

Campherchinoniminliganden und ihr Elektronentransferverhalten unter Metallkoordination an Rhenium und Mangan

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

Vorgelegt von
Svenja Maria Blickle
aus Rottweil

Hauptberichter: Prof. Dr. Wolfgang Kaim
Mitberichter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar
Vorsitzende: Prof. Dr. Sabine Ludwigs
Tag der mündlichen Prüfung: 12. April 2021

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2021

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2017 bis Februar 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim für die sehr gute Betreuung, sein wissenschaftliches Interesse an meiner Arbeit, die Unterstützung und die interessanten Diskussionen während meiner Zeit am IAC.

Bei Herrn Prof. Dr. Biprajit Sarkar möchte ich mich für die Mitberichtserstattung und bei Frau Prof. Dr. Sabine Ludwigs für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank

- Dr. Wolfgang Frey für sämtliche Einkristallmessungen und seine Unterstützung bei schwer löslichen Datensätzen
- Dr. Christoph Feil für die Strukturlösung eines besonders komplizierten Kristalls, seine hervorragende Einführung in die Strukturaufklärung und seine nie endende Hilfsbereitschaft bei hierbei auftretenden Problemen
- Dr. Mark R. Ringenberg für einige Tieftemperatur-EPR-Messungen, das Lösen von beiden Mangan-Kristallstrukturen, die Durchführung einiger DFT-Rechnungen, die Einweisung in den Gebrauch der Tieftemperaturspektroelektrode und sein offenes Ohr bei Problemen jeder Art
- Dr. Brigitte Schwederski für weitere Tieftemperatur-EPR-Messungen
- Dr. Jan Fiedler für einige IR- und UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Messungen
- Dr. Stanislav Zálaiš für weitere DFT-Rechnungen
- Herrn Benjamin Rau und Frau Barbara Förtsch für die NMR-Messungen und Elementaranalysen
- Kevin Hildebrandt für die Synthese einer in Kapitel 5 diskutierten Verbindung
- Dr. Vasileios Filippou für die Durchsicht und Korrektur der Arbeit sowie seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bei allen möglichen Fragen, die mir während den Arbeiten für meine Dissertation eingefallen sind

Außerdem möchte ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitskreise Kaim, Ringenberg, Gudat und Sarkar für die gute Arbeitsatmosphäre und das freundschaftliche Verhältnis bedanken. Die vielen lustigen Kaffeerunden, Mittagspausen und „Weinproble“ haben meine Zeit am IAC zu etwas ganz Besonderem gemacht.

Last but not least danke ich meiner Familie, ohne deren Unterstützung ich heute nicht hier wäre.

Inhalt

| | |
|---|----|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Organische Gemischtvalenz: Substituenteneffekte untersucht an neuen dinuklearen Komplexen der Form $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ mit X = NO ₂ , CF ₃ , CH ₃ , OMe..... | 8 |
| 2.1 Einleitung..... | 8 |
| 2.2 Die Liganden dccb _x | 11 |
| 2.2.1 Synthese und NMR-Spektroskopie..... | 11 |
| 2.2.2 Molekülstruktur von dccb _{OMe} | 17 |
| 2.2.3 Weitere Molekülstrukturen | 20 |
| 2.2.4 IR-Spektroskopie | 23 |
| 2.2.5 Elektrochemisches Verhalten der Liganden..... | 25 |
| 2.2.6 EPR-Spektroskopie | 31 |
| 2.3 Dinukleare Komplexe der Form $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ mit X = CF ₃ (1), NO ₂ (2), CH ₃ (3), OMe (4) | 33 |
| 2.3.1 Komplexsynthese und NMR-Spektroskopie..... | 33 |
| 2.3.2 Molekülstruktur von $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CH}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (3) | 35 |
| 2.3.3 Cyclovoltammetrie | 39 |
| 2.3.4 IR-Spektroelektrochemie | 44 |
| 2.3.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie | 50 |
| 2.3.6 EPR-Spektroskopie | 58 |
| 2.4 Zusammenfassung..... | 60 |
| 3. Strukturelle und elektrochemische Untersuchungen neuer O,N-chelatisierter mononuklearer Komplexe der Form $[(\text{cci}_{o-/m-x})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ mit X = CF ₃ , CH ₃ , OMe | 62 |
| 3.1 Einleitung..... | 62 |
| 3.2 Synthese und NMR-Spektroskopie..... | 63 |
| 3.2.1 Die Liganden | 63 |
| 3.2.3 Die Komplexe..... | 67 |
| 3.3 Molekülstrukturen | 70 |
| 3.3.1 Die Liganden | 70 |
| 3.3.2 Die Komplexe..... | 72 |
| 3.4 Cyclovoltammetrie | 79 |
| 3.5 IR-Spektroelektrochemie | 83 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.6 | UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie | 87 |
| 3.7 | EPR-Spektroskopie | 92 |
| 3.8 | Zusammenfassung..... | 95 |
| 4. | Von Phenylen zu Naphthylen: Einfluss einer vergrößerten verbrückenden Einheit am Beispiel des neuen Zweikernkomplexes $\{(\mu\text{-dccn})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ | 98 |
| 4.1 | Einleitung..... | 98 |
| 4.2 | Synthese und NMR-Spektroskopie..... | 100 |
| 4.2.1 | Der Ligand dccn | 100 |
| 4.2.2 | Der Komplex $\{(\mu\text{-dccn})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (11) | 102 |
| 4.3 | Molekülstrukturen | 104 |
| 4.3.1 | Der Ligand dccn | 104 |
| 4.3.2 | Der Komplex $\{(\mu\text{-dccn})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (11) | 106 |
| 4.4 | Cyclovoltammetrie | 109 |
| 4.5 | IR-Spektroelektrochemie | 111 |
| 4.6 | UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie | 115 |
| 4.7 | EPR-Spektroskopie | 120 |
| 4.8 | Zusammenfassung..... | 122 |
| 5. | Neue mono- und dinukleare O,N-chelatisierte Mn(I)-Komplexe mit Campherchinoniminliganden | 126 |
| 5.1 | Einleitung..... | 126 |
| 5.2 | Synthese und NMR-Spektroskopie..... | 128 |
| 5.2.1 | Der Einkernkomplex $[(\text{cci})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ | 128 |
| 5.2.2 | Der Zweikernkomplex $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ | 130 |
| 5.3 | Molekülstrukturen | 132 |
| 5.4 | Cyclovoltammetrie | 135 |
| 5.5 | IR-Spektroelektrochemie | 137 |
| 5.6 | UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie + TDDFT..... | 142 |
| 5.7 | EPR-Spektroskopie | 149 |
| 5.8 | Zusammenfassung..... | 152 |
| 6. | Zusammenfassung | 156 |
| 7. | Summary | 166 |
| 8. | Experimenteller Teil..... | 176 |

| | | |
|--------|---|------------|
| 8.1 | Methoden und Geräte | 176 |
| 8.2 | Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien | 177 |
| 8.3 | Synthesen | 178 |
| 8.3.1 | dccb _{CF3} | 178 |
| 8.3.2 | dccb _{NO2} | 179 |
| 8.3.3 | dccb _{CH3} | 179 |
| 8.3.4 | dccb _{OMe} | 180 |
| 8.3.5 | dccn | 181 |
| 8.3.6 | cci _o -CF ₃ / cci _m -CF ₃ | 182 |
| 8.3.7 | cci _o -CH ₃ / cci _m -CH ₄ | 183 |
| 8.3.8 | cci _o -OMe / cci _m -OMe | 184 |
| 8.3.9 | {(μ-dccb _{CF3})[Re(CO) ₃ Cl] ₂ } (1) | 186 |
| 8.3.10 | {(μ-dccb _{NO2})[Re(CO) ₃ Cl] ₂ } (2) | 186 |
| 8.3.11 | {(μ-dccb _{CH3})[Re(CO) ₃ Cl] ₂ } (3) | 187 |
| 8.3.12 | {(μ-dccb _{OMe})[Re(CO) ₃ Cl] ₂ } (4) | 187 |
| 8.3.13 | [(cci _o -CF ₃)Re(CO) ₃ Cl] (5) / [(cci _m -CF ₃)Re(CO) ₃ Cl] (6) / [(cci _o -CH ₃)Re(CO) ₃ Cl] (7) / [(cci _m -CH ₃)Re(CO) ₃ Cl] (8) | 188 |
| 8.3.14 | [(cci _o -OMe)Re(CO) ₃ Cl] (9) / [(cci _m -OMe)Re(CO) ₃ Cl] (10) | 190 |
| 8.3.15 | {(μ-dccn)[Re(CO) ₃ Cl] ₂ } (11) | 191 |
| 8.3.16 | [(cci)Mn(CO) ₃ Cl] (12) | 192 |
| 8.3.17 | {(μ-dccb)[Mn(CO) ₃ Cl] ₂ } (13) | 192 |
| 9. | Anhang | 194 |
| 9.1 | Kristalldaten | 194 |
| 9.2 | Abkürzungsverzeichnis | 200 |
| 10. | Literatur | 201 |
| | Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation | 207 |

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Koordinations- und Redoxverhalten von Campherchinonimin-Liganden. Mit dem Strukturmotiv der 1,4-Dihetero-1,3-diene^[1-4] lässt sich diese Verbindungsklasse strukturell zwischen α -Diketonen^[5-7] und *o*-Iminochinonen^[8,9] einordnen. Das bicyclische Camphergerüst führt zu einer präformierten *s-cis*-Konformation des O=C-C=N-Fragmentes, da hier keine freie Rotation um die C-C-Bindungsachse möglich ist. Dieses Redox-System ist allerdings im Gegensatz zu den Iminochinonen nur einmal reversibel reduzierbar^[10], da hier keine Stabilisation durch Aromatisierung der zweifach reduzierten Spezies möglich ist^[11].

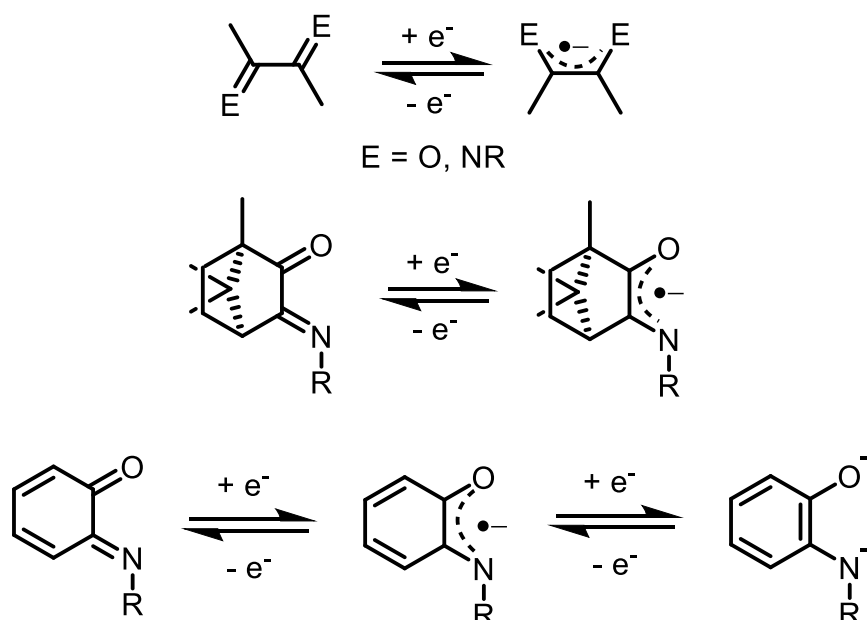


Abbildung 1: Redoxsysteme von drei ausgewählten 1,4-Dihetero-1,3-dienen. Oben: α -Diketone, α -Diimine, Mitte: Campherchinonimine, Unten: *o*-Iminochinone.

Campherchinonimine gehören zu den redoxaktiven Liganden und können daher potentiell nicht-unschuldiges Verhalten zeigen. 1966 wurde der Begriff der unschuldigen Liganden von C. Klixbüll Jørgensen eingeführt^[12]. Demnach verhalten sich Liganden unschuldig, wenn die Oxidationsstufe des Zentralatoms eines Komplexes eindeutig bestimmbar ist. Bei redoxaktiven Liganden ist allerdings die Oxidationsstufe des Zentralatoms nicht immer eindeutig vorhersagbar, da diese Liganden reduziert bzw. oxidiert werden können und somit ein Elektronentransfer zwischen Ligand und Metallzentrum stattfinden kann^[13]. Auch

Campherchinonimine können sich nicht-unschuldig verhalten, wie Dr. Vasileios Filippou in seiner Dissertation zeigen konnte^[10]. Die Koordination an elektronenreiches $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ führt beispielsweise zur Bildung eines Chelatkomplexes mit der elektronischen Struktur $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cci})^{\bullet-}(\text{acac})_2]^{\text{[10]}}$.

Bei einem Großteil der hier vorgestellten Verbindungen (Kap 2, 4 und 5) handelt es sich um dinukleare Komplexe, bei denen zwei Metallzentren über einen cci-Bischelatliganden verbrückt sind. Im vorliegenden Fall sind zwei Campherchinonimineinheiten über eine aromatische Brücke miteinander verbunden.

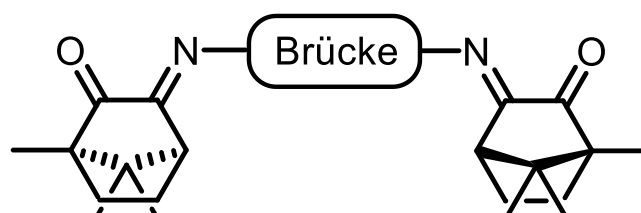


Abbildung 2: Schematische Darstellung der cci-Bischelatliganden (cci = CampherChinonImin).

Je nach Metallkomplexfragment sind so gemischtvalente Systeme zugänglich. Nach Robin und Day können gemischtvalente Verbindungen in drei Klassen unterteilt werden^[14].

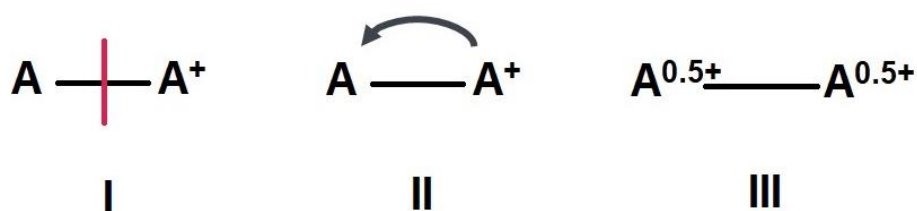


Abbildung 3: Schematische Darstellung der drei Klassen gemischtvalenter Systeme nach Robin und Day.

Zur Klasse I gehören Verbindungen mit zwei redoxaktiven Zentren, die in unterschiedlicher Oxidationsstufe vorliegen und bei denen keine Metall-Metall-Wechselwirkung stattfindet. Es handelt sich hier um eine lokalisierte Ladungsverteilung. Demgegenüber stehen Verbindungen, die der Klasse III angehören. Hier kann ein aktivierungsloser Elektronentransfer stattfinden und somit ist die Ladung über beide Metallzentren delokalisiert. Die Formulierung gebrochener Oxidationsstufen ist hier denkbar. Dazwischen liegen Verbindungen der Klasse II.

Diese weisen eine kleine, aber vorhandene Aktivierungsbarriere für den Ladungstransfer auf. Somit ist ein intramolekularer Elektronentransfer möglich, der sich typischerweise durch eine IVCT-Absorption (Intervalence charge transfer) im Nahinfrarotbereich anregen lässt^[15,16].

Neben den metallbasierten gemischtvalenten Systemen finden sich auch zahlreiche organische Verbindungen mit zwei oder mehr redoxaktiven Einheiten, die somit auch zu den gemischtvalenten Verbindungen zählen^[17–19]. Dies sind entweder offenschalige radikalische Verbindungen (MV) oder im Grundzustand geschlossenschalige Verbindungen, die eine Elektronendonator- sowie Elektronenakzeptoreinheit enthalten. Bei beiden Arten kann ein Elektronentransfer durch optische Anregung stattfinden^[20]. Die in dieser Arbeit verwendeten Liganden (Abbildung 2) können nach einer Einelektronenreduktion zu den organischen gemischtvalenten Verbindungen (MV) gezählt werden.

Durch Metallkoordination wird die Reversibilität der Elektronentransferprozesse oft stabilisiert, und bei Verwendung von Metallkomplexfragmenten der Form $[M(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ist es möglich, unter anderem die Verbindungen mittels Infrarotspektroskopie zu untersuchen und somit Aussagen über die elektronische Symmetrie zu treffen.

In seiner Dissertation hat Dr. Vasileios Filippou das Koordinations- und Redoxverhalten von dccb (Di-CampherChinoniminBenzol) untersucht^[10]. Seine Ergebnisse zu den dinuklearen *fac*-Rheniumtricarbonyl-Komplexen lieferten bezüglich der elektronischen Struktur der einfach reduzierten Spezies interessante Einblicke. So konnte er zeigen, dass auf der Zeitskala von IR-Experimenten (10^{-12} s) eine asymmetrische Ladungsverteilung vorliegt. Dagegen wiesen EPR-Experimente (10^{-8} s) auf eine symmetrische Ladungsverteilung über den Bischelatliganden hin^[10].

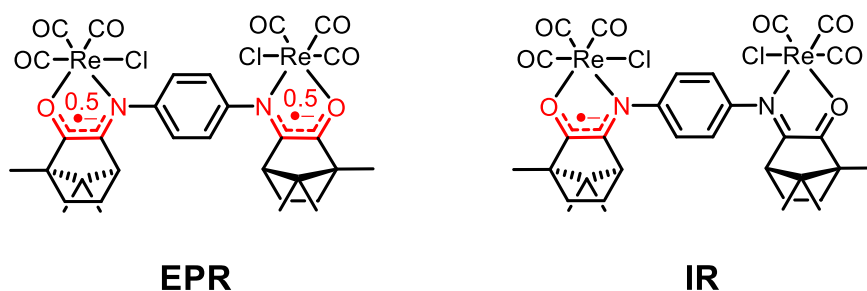


Abbildung 4: Darstellung der Ladungsverteilungen über den Bischelatliganden dccb innerhalb der Verbindung $[(\mu\text{-dccb})(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})_2]^{*+}$.

Diese Ergebnisse warfen die Frage auf, ob und wenn ja, wie sich die elektronische Struktur bei Variation der verbrückenden Einheit ändert.

Durch Einführung eines Substituenten an der Phenylenbrücke wird die Symmetrie des Systems gestört. Der Einfluss von vier verschiedenen Substituenten mit variablem Donor/Akzeptor-Effekt wird in Kapitel 2 dieser Arbeit vorgestellt.

Auch die Vergrößerung der verbrückenden Einheit kann eine Änderung der Ladungsverteilung nach sich ziehen. Daher wurde ein analoger Bichelatligand mit einer Naphthalin-Brücke synthetisiert, um den Einfluss der Brückenvergrößerung zu untersuchen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 dieser Arbeit diskutiert.

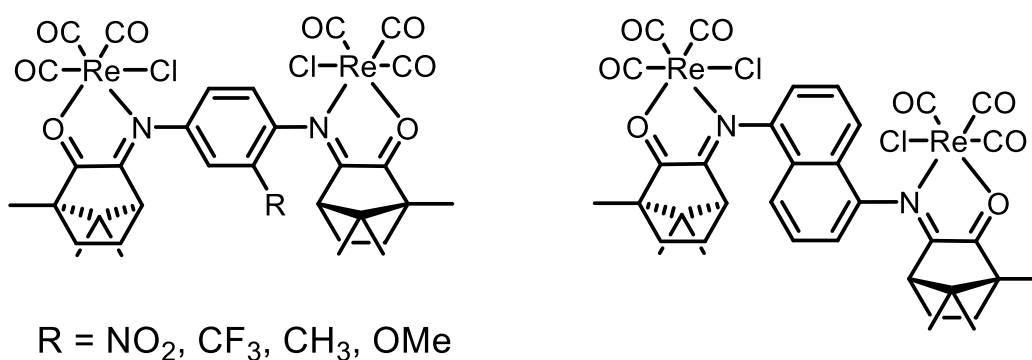


Abbildung 5: Dinukleare Zielverbindungen dieser Arbeit.

Um die Eigenschaften der dinuklearen Komplexe mit denen mononuklearer Verbindungen zu vergleichen, wurden die zugehörigen Monochelatliganden synthetisiert und die entsprechende *fac*-Re(CO)₃Cl-Komplexe dargestellt. Auch diese wurden auf ihre koordinativen, elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften untersucht (Kapitel 3). Eine Übersicht aller Liganden ist in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt.

Weitere Einblicke in das Koordinationsverhalten von Campherchinonimininen konnten erhalten werden, indem das Metallkomplexfragment [Mn(CO)₃Cl] zur Komplexbildung verwendet wurde. Die Vergleichbarkeit mit den homologen Re-Verbindungen ist hier durch die isoelektronische Struktur gegeben.

Elektronische Strukturen von Metallkomplexen können mittels diversen absorptionsspektroskopischen Methoden untersucht werden. Dazu zählen vor allem die UV/Vis/NIR^[21,22], IR^[22,23], und EPR^[22]-Spektroskopie. Weiterhin zählen zu den

Strukturaufklärungsmethoden die Kristallstrukturanalyse und die NMR-Spektroskopie. Die elektrochemischen Prozesse lassen sich mittels Cyclovoltammetrie^[24] erforschen.

Unter Anwendung der aufgezählten Methoden wurden in dieser Arbeit neue Campherchinonimin-Übergangsmetallkomplexe mit den Liganden aus den Abbildung 6 und Abbildung 7 synthetisiert und strukturell sowie spektroelektrochemisch charakterisiert.

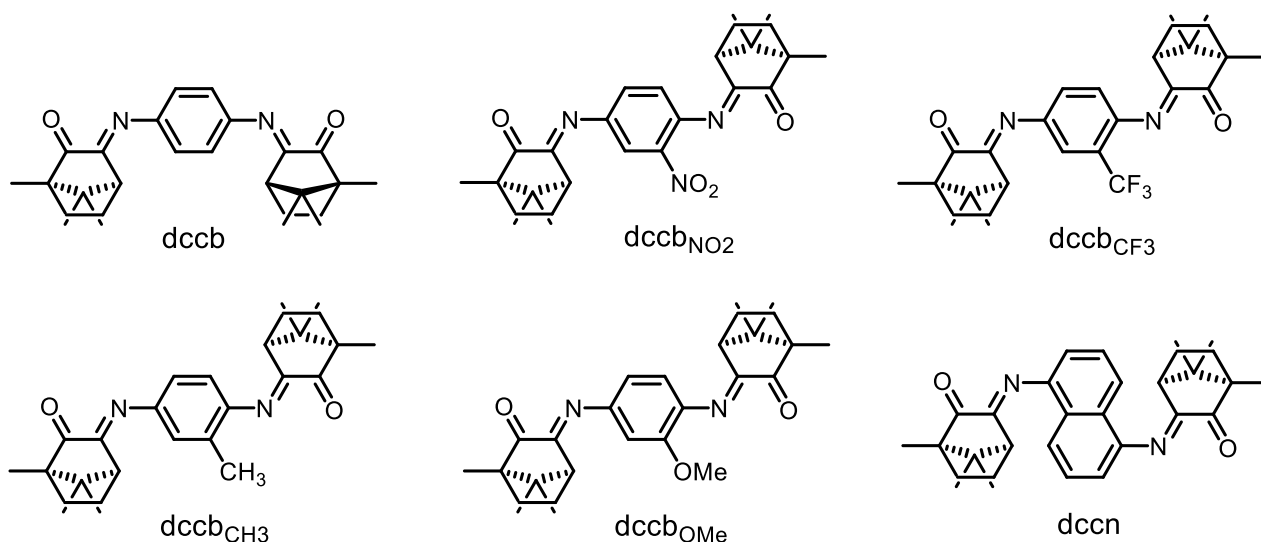


Abbildung 6: Strukturformeln und Abkürzungen der Bischelatliganden.

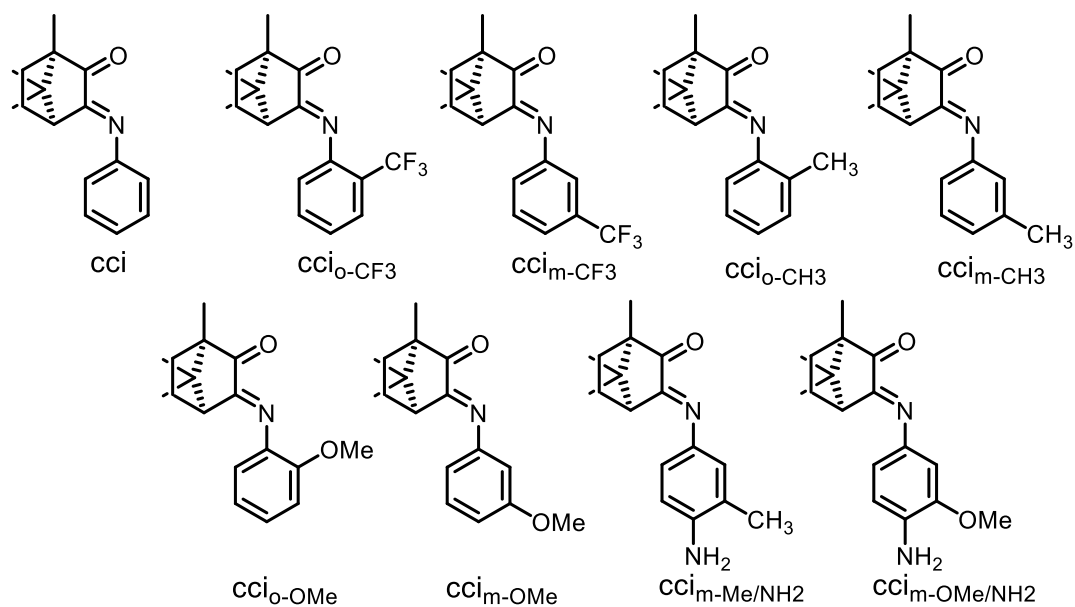


Abbildung 7: Strukturformeln und Abkürzungen der Chelatliganden.

Durch **Kristallstrukturanalyse** ist es prinzipiell möglich, Oxidationsstufen zuzuordnen, da Bindungslängen innerhalb der Liganden oder zwischen Metall und Liganden Informationen zur elektronischen Struktur liefern^[25,26].

UV/Vis/NIR- und **IR-Spektroskopie** können bei nahezu allen Verbindungen angewendet werden, da hier Elektronenübergänge bzw. Schwingungsübergänge angeregt werden. Durch elektronische Übergänge können Aussagen über die Lokalisation der Charge-transferprozesse getroffen werden (z.B. MLCT, LMCT, LLCT, IVCT, d-d Übergänge, π - π^* -Übergänge). Mit Hilfe der IR-Spektroskopie können unter anderem Aussagen zur Struktur getroffen werden, da die Schwingungsanregungsenergie je nach Bindungsordnung unterschiedlich ist. Dagegen sind für die **EPR-Spektroskopie** nur paramagnetische Spezies von Bedeutung. Diese können mit dem B-Feld von Mikrowellenstrahlung in Resonanz treten, wenn sie dabei in einem äußeren Magnetfeld platziert sind^[27]. Von Interesse sind hier die g-Werte und Kopplungskonstanten, welche direkten Einfluss auf das Aussehen der Spektren haben. Bei organischen Radikalen findet man häufig isotrope Signale und der g-Wert liegt nahe dem des freien Elektrons von 2.0023^[28]. Je nach chemischer Umgebung kann der ungepaarte Spin mit Atomen koppeln, die einen Kernspin ungleich 0 besitzen^[27,29]. Liegt der ungepaarte Spin allerdings hauptsächlich auf einem Metallzentrum zeigen sich anisotrope Signale, die g-Werte werden bei Immobilisierung in drei deutlich unterschiedliche Werte aufgespalten ($g_1 \neq g_2 \neq g_3$). Außerdem weichen diese meist stark vom g-Wert des freien Elektrons ab. Diese Abweichung ist auf starke Spin-Bahn-Kopplungseffekte der schwereren Übergangsmetalle zurückzuführen^[27].

Die Verknüpfung von Spektroskopie und Cyclovoltammetrie führt zur **Spektroelektrochemie (SEC)**. Dabei werden die spektralen Veränderungen von Verbindungen während eines Redoxprozesses beobachtet. So können in situ erzeugte reduzierte oder oxidierte Spezies spektroskopisch charakterisiert werden und es können Rückschlüsse auf die Reversibilität der Redoxprozesse geschlossen werden^[30].

Mithilfe von DFT-Geometrie-Optimierung und TD(time dependant)-DFT-Rechnungen ist es unter anderem möglich Strukturoptimierungen, Molekülorbitalenergien und Spindichteverteilungen zu berechnen^[31-33]. Somit können experimentelle Daten mit berechneten verglichen und beispielsweise elektronische oder vibronische Übergänge zugeordnet werden.

Ziel dieser Arbeit war es neue Campherchinonimin-Liganden mit verschiedenen Substituenten bzw. verbrückender Einheit und die entsprechenden Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren. Deren Einfluss auf die elektronische Symmetrie der radikal-anionischen Verbindungen sollte mithilfe der oben genannten Methoden untersucht werden.

2. Organische Gemischtvalenz: Substituenteneffekte untersucht an neuen dinuklearen Komplexen der Form $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ mit $X = \text{NO}_2, \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{OMe}$

2.1 Einleitung

Gemischtvalente (mixed-valent, MV) Verbindungen sind in der Chemie bereits seit langer Zeit von großem Interesse. Die Entdeckung des Creutz-Taube-Ions^[34] eröffnete den systematischen Zugang zur Welt der gemischtvalenten Metallkomplexe. Die Untersuchung von gemischtvalenten Verbindungen hat dabei bedeutenden Einfluss auf unser Verständnis von Elektronentransferprozessen und auf das Konzept der Oxidationsstufen^[13]. Dinukleare Metallkomplexe, die über einen Brückenliganden (BL) miteinander verknüpft sind, können nach Einelektronenreduktion oder -oxidation potenziell gemischtvalente Eigenschaften aufweisen. Dabei sind zwei verschiedene Arten für die elektronische Struktur in der Literatur bereits etabliert. Zum einen Verbindungen mit gemischtvalenten Metallfragmenten, die über einen neutralen organischen Brückenliganden verbrückt sind ($\text{M}^k(\mu\text{-BL})\text{M}^{k+1}$)^[35–38], und zum anderen zwei homovalente Metallkomplexfragmente, die über eine symmetrische radikalische Brücke verknüpft sind ($\text{M}^k(\mu\text{-BL}^{\bullet-})\text{M}^k$)^[39,40], wobei es sich hierbei nicht um eine gemischtvalente Verbindung handelt.

Gemischtvalente Intermediate zeigen vor allem zwei charakteristische Eigenschaften: Die Komproportionierungskonstante K_c ^[41] innerhalb der Redoxreihe, welche die thermodynamische Stabilität des MV-Intermediates misst. Außerdem zeigen MV-Verbindungen meist einen Intervallenzladungstransfer (IVCT)^[42] im NIR-Bereich, bei dem ein intramolekularer Ladungsübergang vom elektronenreichen zum elektronenarmen Fragment stattfindet.

Auch die Frage über Lokalisierung und Delokalisierung der Ladungsverteilung wird im obengenannten ersten Fall kontrovers diskutiert^[15,16,39,43–45]. Hier spielt die Zeitskala der jeweiligen Übergänge der Experimente eine wichtige Rolle. Schwingungsübergänge sind beispielsweise schneller als die Relaxation bei paramagnetischer Elektronenresonanz (EPR).

So konnte für zwei ähnliche anthracenartig verbrückte Ruthenium-Zweikernkomplexe eine unterschiedliche Ladungsverteilung je nach Experiment (IR vs. EPR) gezeigt werden^[46]. Es ist also möglich auf der Zeitskala der IR-Spektroskopie (10^{-13} s) eine lokalisierte Ladungsverteilung aufgrund asymmetrischer elektronischer Struktur zu messen, wogegen während des EPR-Experiments (10^{-8} s) aufgrund der gemessenen Kopplungen eine delokalisierte Ladungsverteilung zu beobachten ist. Mit einer voreiligen Klassifizierung einer gemischtvalenten Verbindung nach Robin und Day^[14] sollte daher immer vorsichtig umgegangen werden. Viel wichtiger scheint es, diese auch mit dem jeweiligen Experiment und dessen Zeitskala zu verknüpfen, um eine angemessene Beschreibung der gemischtvalenten Verbindung zu geben.

Neben der klassischen anorganischen Gemischtvalenz sind inzwischen auch zahlreiche organische gemischtvalente Verbindungen etabliert^[20]. Die Verknüpfung von organischer Gemischtvalenz mit homovalenten Metallkomplexfragmenten stellt allerdings eher eine Ausnahme dar. Dies ist auf die Art der organischen MV-Verbindungen zurückzuführen (z.B. Bis(triarylamine) oder Dinitro-Aromaten), welche oft keine Möglichkeit für eine Metallbindung bieten. Dr. Vasileios Filippou ist es gelungen, im Rahmen seiner Dissertation ein Beispiel für eine organische Gemischtvalenz unter dem Einfluss von homovalenter Metallkoordination zu charakterisieren. Dabei synthetisierte er den Bichelatliganden Dicumpherchinoniminbenzol^[10], welcher über die beiden Cumpherchinonimineinheiten in der Lage ist dinukleare Metallkomplexe zu bilden, die über eine *p*-Phenylenbrücke miteinander verknüpft sind (Abbildung 8).

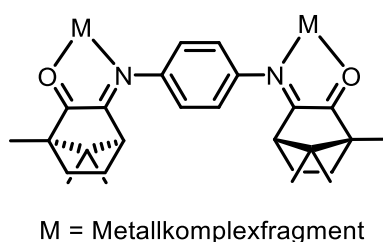


Abbildung 8: Allgemeine Darstellung eines dinuklearen dccb-verbrückten Metallkomplexes.

Der Ligand dccb bildet mit seinen beiden reduzierbaren Cumpherchinonimineinheiten nach Einelektronenreduktion eine potenziell gemischtvalente organische Verbindung, die zusätzlich noch unter homovalenter Metallkoordination untersucht werden kann. Dabei stellt

sich die Frage nach Lokalisation der Ladungsverteilung, welche entweder auf nur einem der beiden OCCN-Fragmente liegen kann oder gleichmäßig über beide OCCN-Fragmente delokalisiert ist. Dabei kann sich auch hier die Relevanz der Zeitskala der jeweiligen Spektroskopie zeigen, was verwendet werden kann, um dieser Frage auf den Grund zu gehen. Unter Verwendung des Metallkomplexfragments *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ konnte von Dr. Filippou mittels IR-Spektroelektrochemie eine asymmetrische Ladungsverteilung des gemischtvalenten Intermediates festgestellt werden (vgl. Abbildung 4). Hier waren 5 Metallcarbonyl-Streckschwingungsbanden vorhanden. Dagegen konnte im EPR-Experiment ein organisches Radikal detektiert werden, bei welchem der Spin zu zwei äquivalenten Rheniumatomen koppelt und somit die Ladungsverteilung auf der EPR-Zeitskala als symmetrisch bezeichnet werden muss (vgl. Abbildung 4).

Motiviert von diesen Ergebnissen stellte ich mir die Frage, ob die Aufhebung der Symmetrie des Brückenliganden einen Einfluss auf die Ladungsverteilung des radikal-anionischen Intermediates hat. Dazu wurden verschiedene Substituenten an der Phenylenbrücke eingeführt, welche unterschiedliche elektronische Eigenschaften haben. Trifluoromethyl- bzw. Nitro-Substituenten wirken elektronenziehend, wogegen Methyl- und Methoxy-Substituenten einen elektronenschiebenden Effekt haben. Die Synthese der Liganden und der jeweiligen *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -Komplexe sowie deren strukturelle und elektrochemische Charakterisierung wird in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert.

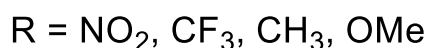
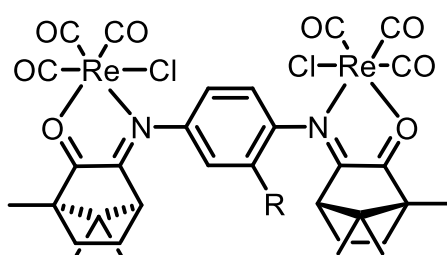


Abbildung 9: Zielverbindungen des nachfolgenden Kapitels.

2.2 Die Liganden dccb_x

2.2.1 Synthese und NMR-Spektroskopie

Die Ligandensynthese erfolgte nach Vorschrift von Jurij Svete^[47], allerdings mit Abänderung der Stöchiometrie (2 eq. Campherchinon) und Reaktionszeit analog zu den Vorarbeiten von Dr. Vasileios Filippou^[10]. Es handelt sich hierbei um eine Kondensationsreaktion zwischen zwei Campherchinonmolekülen und dem jeweiligen *p*-Phenylendiaminderivat. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wurde mittels eines Wasserabscheiders aus der Reaktionslösung entfernt. Es wurde stets enantiomerenreines (1*R*)-(-)-Campherchinon verwendet, um Produktgemische soweit möglich zu vermeiden.

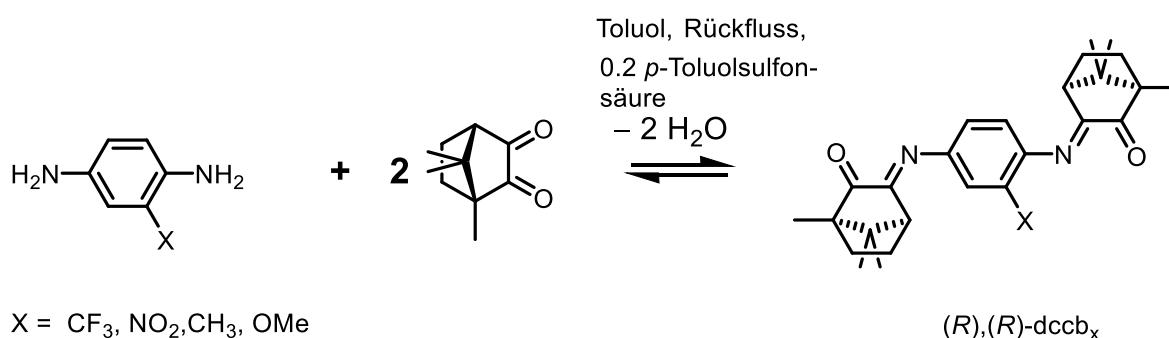


Abbildung 10: Synthese der Liganden dccb_x .

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung auf Kieselgel konnten die gewünschten Liganden in Ausbeuten zwischen 5 und 60 % erhalten werden je nach Substituent. Die Ausbeuten sind zum Teil gering, da die *p*-Phenylendiaminderivate aufgrund besserer Stabilität als Sulfat- beziehungsweise Chloridsalze kommerziell erworben wurden und somit die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln schlecht ist. Die Liganden konnten alle mittels Massenspektrometrie identifiziert werden, eine hohe Reinheit der Verbindungen wurde mittels CHN-Elementaranalysen sichergestellt. Die Verbindungen sind sich farblich sehr ähnlich (gelb bis hellorange) und an Luft stabil. Das ¹H-NMR-Spektrum des $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$ -Liganden (Abbildung 11) zeigt den Einfluss des CF_3 -Substituenten verglichen mit dem unsubstituierten symmetrischen dccb -Liganden^[10].

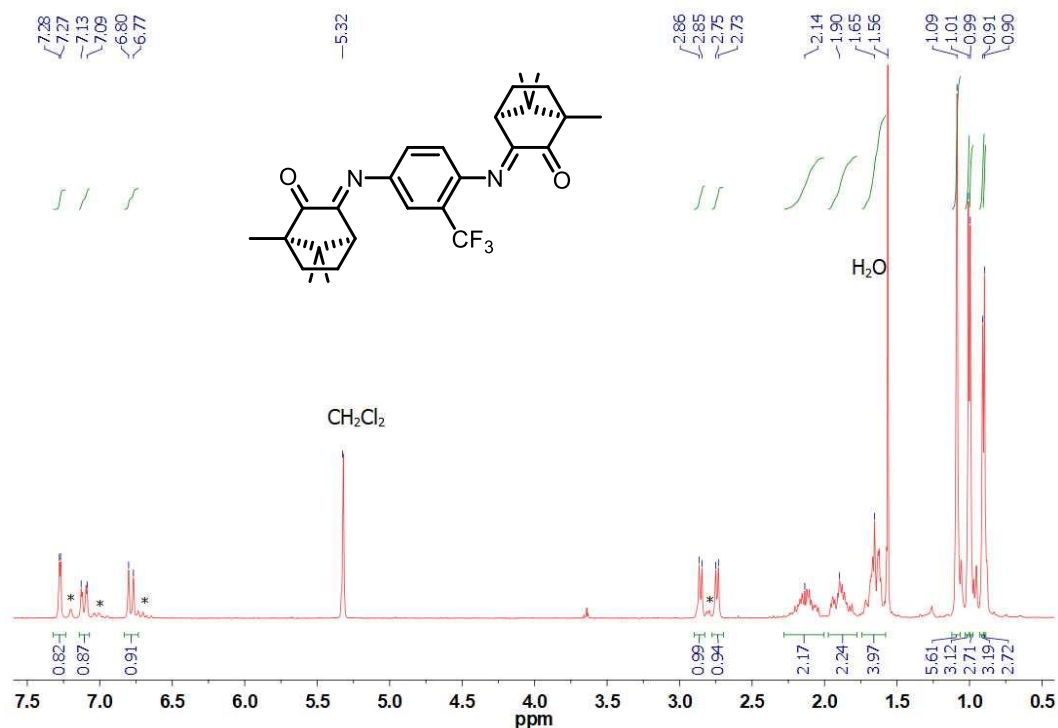


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$ in CD_2Cl_2 , 250 MHz. * E/Z-Gemische^[47] (Abbildung 12).

Die für diese Verbindungen charakteristischen Brückenkopfprotonen spalten hier in zwei einzelne Dubletts bei $\delta = 2.74$ und 2.84 ppm auf, da diese nicht mehr chemisch äquivalent sind. Außerdem zeigen die sechs Methylgruppen fünf Singulettssignale bei 0.90 , 0.91 , 0.99 , 1.01 und 1.09 ppm. Das Singulett bei 1.09 ppm, welches insgesamt sechs Protonen aufweist, ist bei näherem Betrachten leicht verbreitert und zeigt eine leichte Schulter. Es handelt sich daher möglicherweise um zwei Singulettssignale, die sehr nah beieinander liegen. Außerdem sind die Phenylprotonen in drei einzelne Signale aufgespalten: ein Dublett bei 6.79 ppm, ein Dublett von Dubletts bei 7.11 ppm und ein weiteres Dublett bei 7.28 ppm. Die CH_2 -Gruppen spalten in Multipletts im Bereich zwischen 1.65 bis 2.14 ppm auf. Der CF_3 -Substituent hat einen deutlichen Einfluss auf die Verschiebung der Protonensignale im Vergleich zum symmetrischen dccb -Liganden (drei Singulettssignale der 6 Methylgruppen, ein Dublett der beiden Brückenkopfprotonen sowie ein Singulett der 4 Phenylprotonen)^[10].

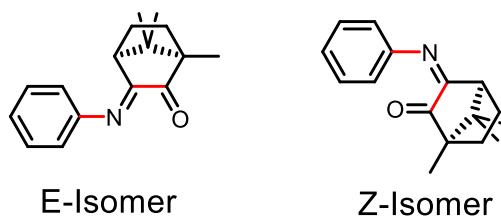


Abbildung 12: E/Z-Isomerie der Campherchinonimineinheiten.

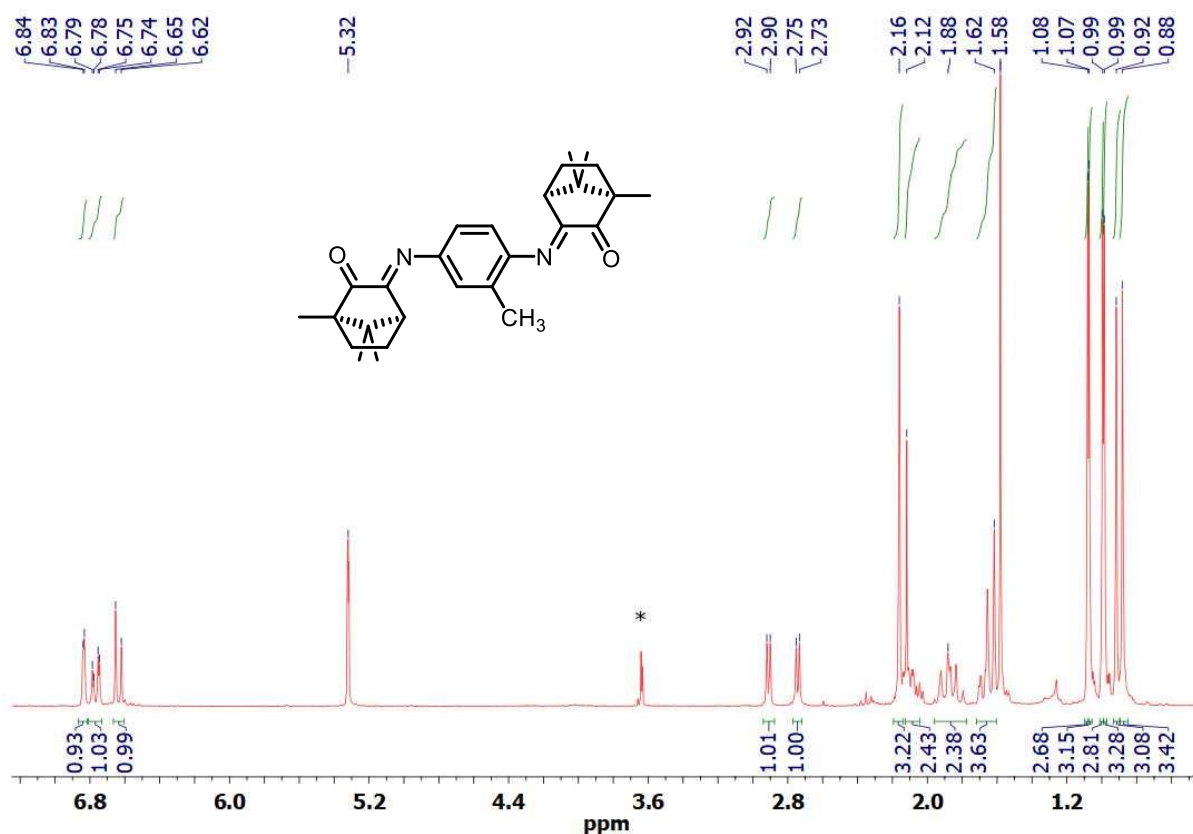


Abbildung 13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$ in CD_2Cl_2 , 250 MHz. *Verunreinigung im Lösungsmittel.

Das Spektrum des CH_3 -substituierten Liganden zeigt ein ähnliches Aufspaltungsmuster und ähnliche chemische Verschiebungen (Abbildung 13). Allerdings spalten hier sowie im methoxysubstituierten Analogon (Abbildung 14) die sechs Methylgruppen des Camphergerüsts in sechs einzelne Singulets auf. Durch die Asymmetrie sind nun die Protonen der Methylgruppen nicht mehr chemisch äquivalent. Dies führt zu jeweils einem Signal pro Methylgruppe. Die Methylgruppe an der Phenylenbrücke zeigt ein Singulett bei 2.16 ppm.

Auch das Spektrum des OMe-substituierten Liganden weist ein ähnliches Aufspaltungsmuster und ähnliche chemische Verschiebungen auf. Die Methylgruppe des Methoxysubstituenten liegt bei 3.79 ppm als Singulett vor. Durch den Einfluss des elektronegativeren Sauerstoffatoms der Methoxygruppe erfahren die Protonen eine stärkere Entschirmung, was zu einer Tieffeldverschiebung im Vergleich zur Methylgruppe führt.

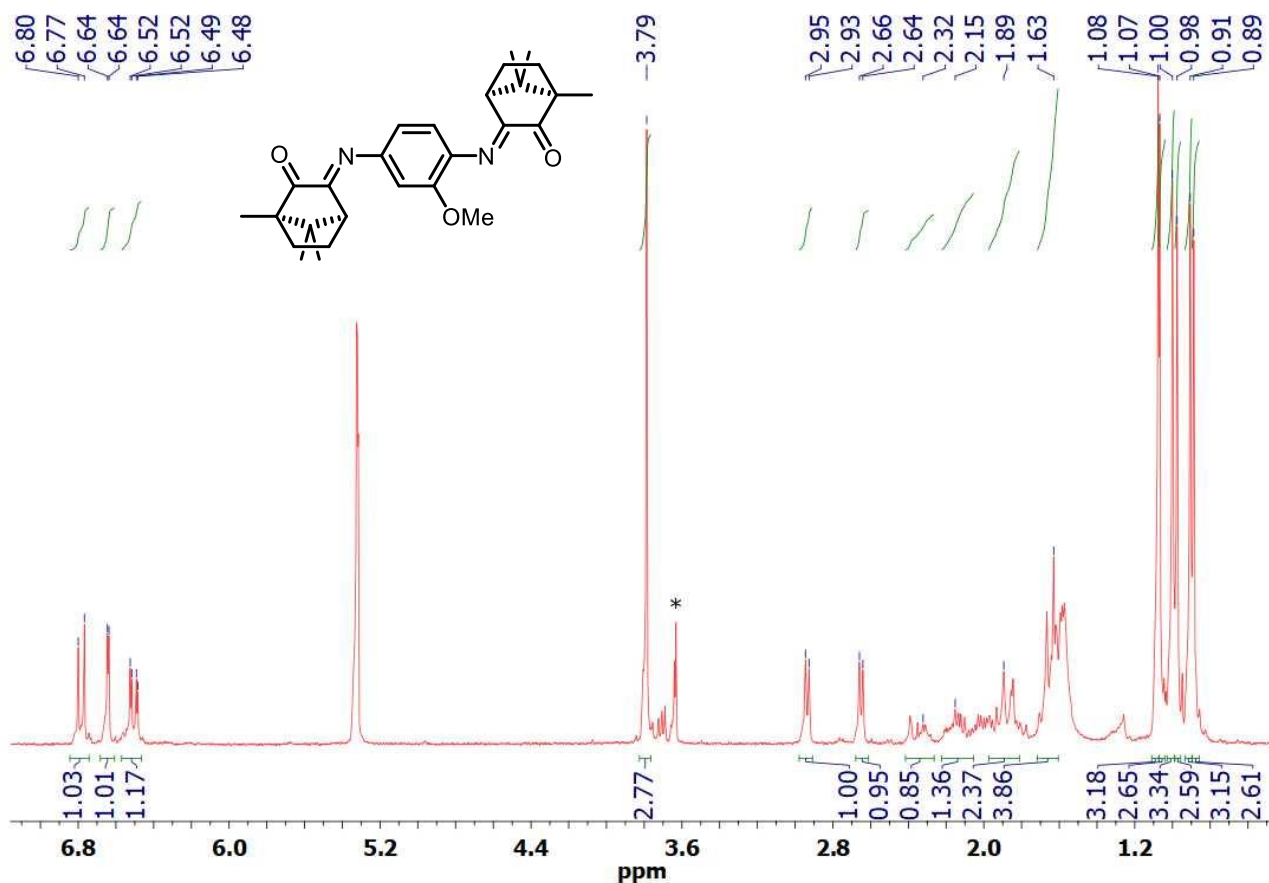


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von dccb_{OMe} in CD_2Cl_2 , 250 MHz * Verunreinigung im Lösungsmittel.

Bei allen drei Verbindungen zeigt sich also die Asymmetrie aufgrund der Substitution an der Phenylenbrücke deutlich in den NMR-Spektren.

Obwohl alle drei Spektren sehr ähnlich sind, können doch Unterschiede festgestellt werden. Am deutlichsten ist die unterschiedliche chemische Verschiebung der charakteristischen Brückenkopfprotonen. Diese sind in Tabelle 1 gemeinsam mit den Daten des symmetrischen dccb -Liganden^[10] zusammengefasst.

Tabelle 1: Chemische Verschiebung der Brückenkopfprotonen.

| | δ /ppm | $\Delta\delta$ / ppm |
|---------------------------|---------------|----------------------|
| dccb | 2.90 | |
| dccb_{CF3} | 2.86, 2.74 | 0.12 |
| dccb_{CH3} | 2.91, 2.74 | 0,17 |
| dccb_{OMe} | 2.94, 2.65 | 0.29 |

Obwohl man für den elektronenziehenden Trifluoromethyl-Substituenten (-I-Effekt) eher eine Entschirmung erwarten würde, sind die beiden Dublettsignale verglichen mit dem symmetrischen Liganden hochfeldverschoben.

Als leicht elektronenschiebender Substituent (+I-Effekt) verschiebt die Methylgruppe das Brückenkopfproton an der ortho-Position (**H**) leicht in Richtung Hochfeld zu 2.74 ppm. Dagegen erfährt das Proton an der meta-Position (**H**) fast keine Änderung (2.91 ppm).

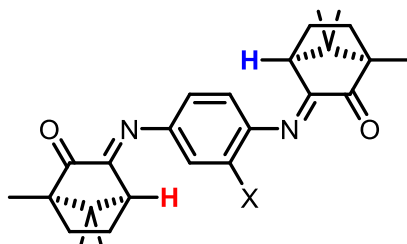


Abbildung 15: Veranschaulichung der Positionen der Brückenkopfprotonen.

Der stärker elektronenschiebende Methoxysubstituent (+M-Effekt) zeigt ähnliche Verschiebungen der Brückenkopfprotonen, allerdings ist der Betrag der Verschiebung größer. So wird das ortho-**H** stärker hochfeldverschoben (2.65 ppm), allerdings wird das meta-**H** leicht in Richtung Tieffeld zu 2.94 ppm verschoben.

Insgesamt nimmt die Aufspaltung ($\Delta\delta$) der Dublettsignale der Brückenkopfprotonen von CF_3 über CH_3 nach OMe zu (Tabelle 1).

Dagegen tanzt das ^1H -Spektrum des $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ -Liganden aus der Reihe (Abbildung 17). Der erste auffallende Unterschied: Die Brückenkopfprotonen spalten nicht mehr beide in ein Dublett auf, sondern eines davon zeigt sich als verbreitertes Signal bei 2.71 ppm. Dies könnte aufgrund von H-Brückenwechselwirkungen mit dem NO_2 -Substituenten hervorgerufen werden, wie in Abbildung 16 dargestellt ist.

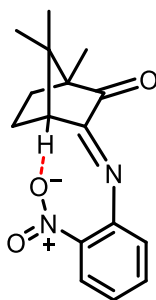


Abbildung 16: Mögliche Wasserstoffbrückenwechselwirkung zwischen dem Brückenkopfproton der zur Nitrogruppe ortho-ständigen Camphereinheit und einem Sauerstoffatom der Nitrogruppe.

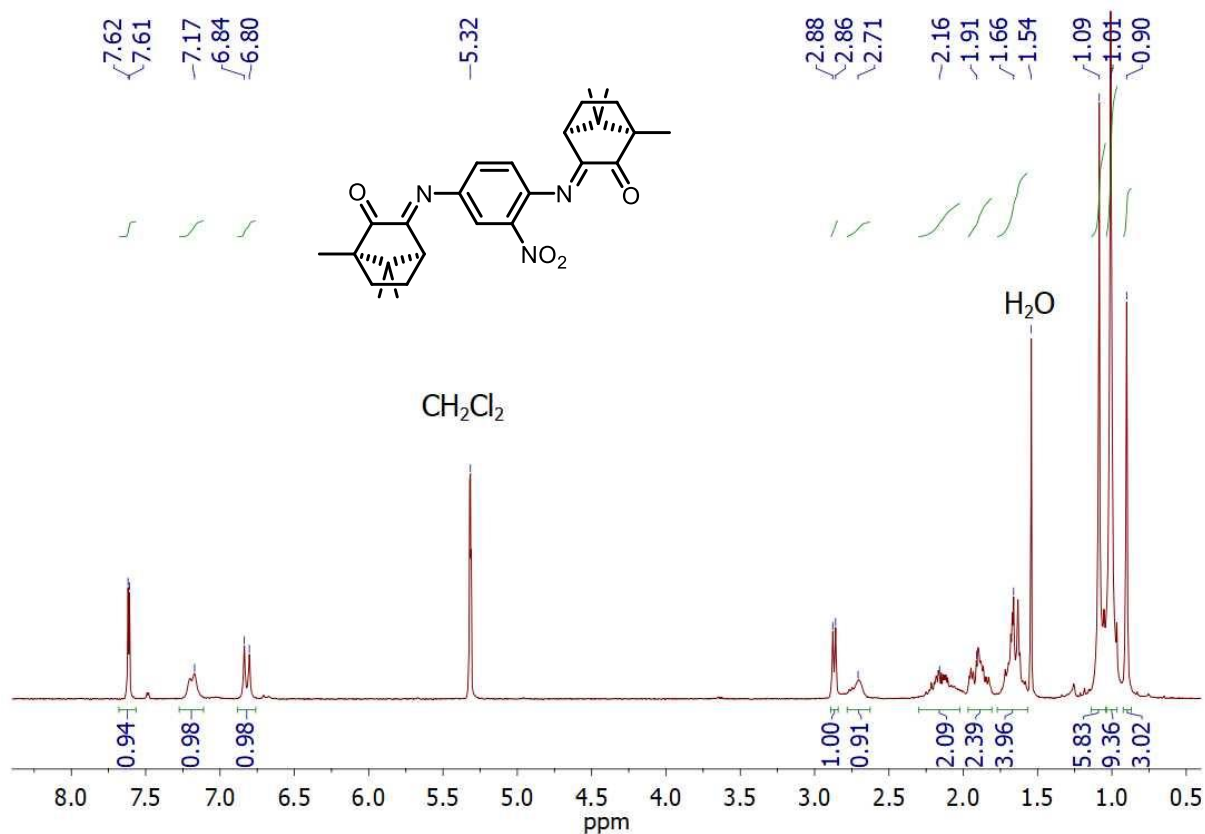


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von dccbNO_2 in CD_2Cl_2 .

Außerdem spalten die 18 Methylprotonen nicht mehr in sechs einzelne Singulets auf, sondern im Verhältnis 6:9:3. Dies ist auf dynamische Prozesse in Lösung zurückzuführen. Die Rotation um die $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{-N}_{\text{imin}}$ -Einfachbindungen könnte dazu führen, dass zwei bzw. drei der Methylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment nicht mehr unterscheidbar sind, wodurch sich das oben gezeigte Aufspaltungsmuster mit den zugehörigen Intensitäten ergibt.

2.2.2 Molekülstruktur von dccb_{OMe}

Für die Röntgenbeugung geeignete Kristalle des Liganden dccb_{OMe} konnten aus Toluol durch Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Toluolmolekül. Außerdem weist der Kristall sowohl für das Toluolmolekül als auch für den Liganden eine Fehlordnung auf. Dabei zeigen die Methylgruppen des Methoxysubstituenten und des Toluolmoleküls entweder voneinander weg (Abbildung 18) oder zueinander hin.

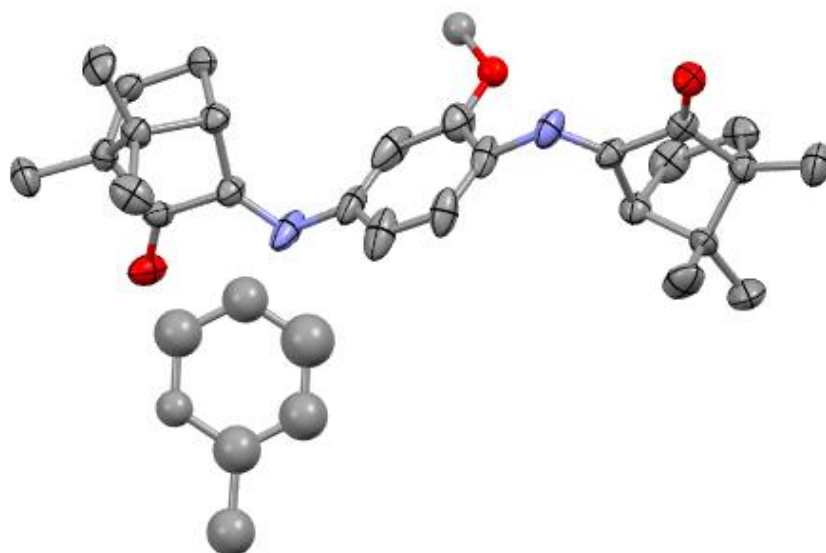


Abbildung 18: Molekülstruktur von dccb_{OMe} mit kokristallisiertem Toluolmolekül. Protonen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit 50 %.

Die abgebildete Struktur liegt zu 55.8 % im Einkristall vor. Der Einkristall wurde von Dr. Wolfgang Frey gemessen und die Daten von Christoph Feil, M. Sc., verfeinert. Eine Tabelle mit kristallographischen Daten befindet sich im Anhang.

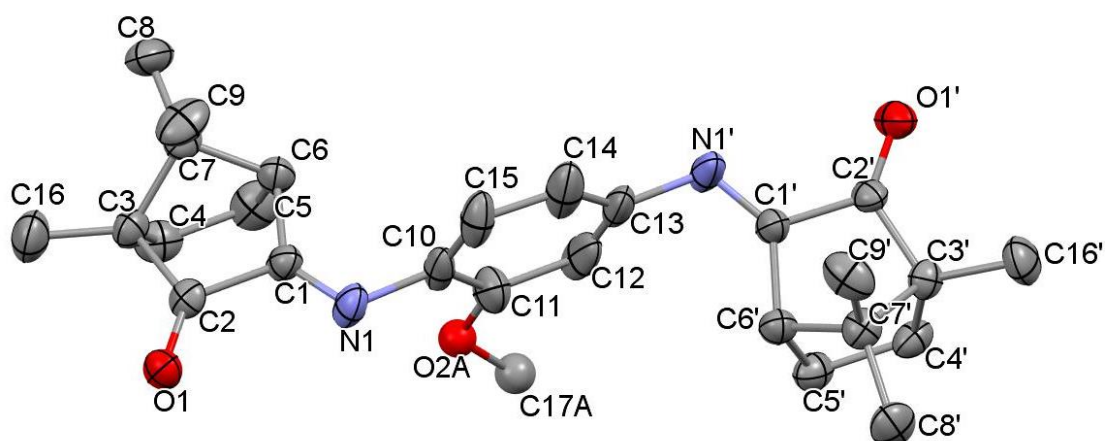


Abbildung 19: Molekülstruktur von dccb_{OMe} ohne Lösungsmittelmolekül. Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit 50 %.

Tabelle 2: Ausgewählte Torsionswinkel von dccb_{OMe} in $^\circ$.

| | |
|-----------------|----------|
| O1-C2-C1-N1 | 1(1) |
| O1'-C2'-C1'-N1' | 2(1) |
| C1-N1-C10-C15 | 96.2(8) |
| C1'-N1'-C13-C14 | 108.8(9) |
| C1-N1-N1'-C1' | 158.8(6) |

In Tabelle 2 sind ausgewählte Torsionswinkel des Liganden zusammengefasst. Die OCCN-Fragmente sind nahezu planar, der erste Hinweis auf ein konjugiertes 1,4-Dihetero-1,3-dien. Durch das starre Camphergerüst ist eine freie Drehung um die C1-C2- bzw. C1'-C2'-Achse nicht möglich und beide OCCN-Fragmente liegen in *s-cis*-Konformation vor, wodurch sie für eine Koordination an ein Metallkomplexfragment präformiert sind.

Bei den N1-C10- bzw. N1'-C13-Bindungen handelt es sich um Einfachbindungen mit jeweils 1.429(8) bzw. 1.411(9) Å. Es bestünde somit die Möglichkeit einer Konjugation des π -Systems über die volle Länge des Moleküls. Allerdings beweisen die Torsionswinkel C1-N1-C10-C15 und C1'-N1'-C13-C14 (Tabelle 2) im Kristall das Gegenteil. Die OCCN-Fragmente sind beide annähernd rechtwinklig gegen die Ebene der Phenylenbrücke verdrillt. Somit kann ein

konjugiertes π -System über des gesamte Molekül von der Konformation im Kristall her ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zum symmetrischen dccb-Liganden^[10] im Kristall weisen hier die beiden OCCN-Chelate eine *anti*-Stellung auf, was deutlich an dem Diederwinkel C1-N1-N1'-C1' von $158.8(6)^\circ$ zu erkennen ist. Sterische oder Packungs-Effekte könnten hierfür verantwortlich sein. Die zum Methoxysubstituenten ortho-ständige Campherchinonimineinheit ist so gegen die Phenylenbrücke verdreht, dass sich das Camphergerüst und die Methoxygruppe möglichst aus dem Weg gehen.

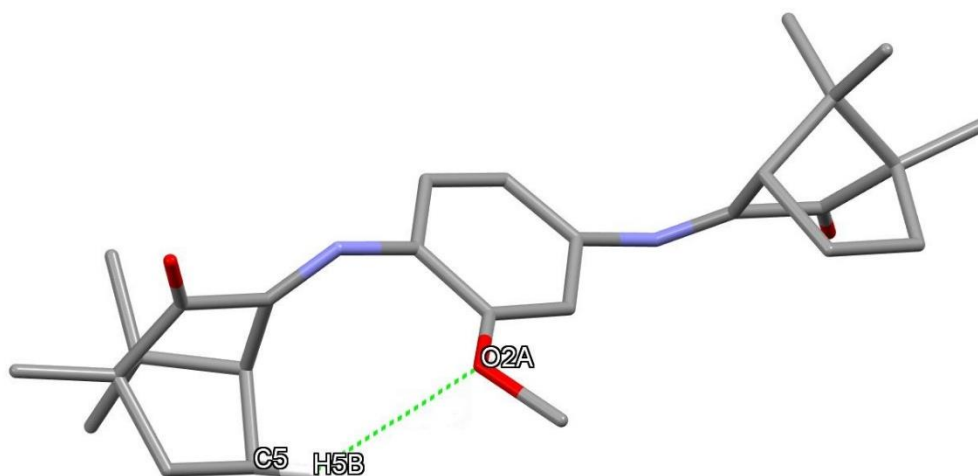


Abbildung 20: Mögliche Wasserstoffbrückenwechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom des Methoxysubstituenten und einem Proton des Camphergerüsts. Restlichen Protonen wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Außerdem könnte sich eine schwache Wasserstoffbrückenwechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom der Methoxygruppe und einem Proton an der C5-Position des Campherbackbones ausgebildet haben. Der O2A-H5B-Abstand beträgt ungefähr 2.84 \AA und der C5-H5B-O2A-Winkel circa 138° . Nach der aktualisierten Definition von Wasserstoffbrückenbindungen^[48] nach Desiraju von 2011 sollte der Winkel X-H---Y tendenziell gestreckt sein und je näher dieser an den 180° ist, desto stärker ist die Wasserstoffbrückenbindung. Außerdem rufen Wasserstoffbrückenbindungen eine Entschirmung des Wasserstoffatoms hervor, was also durch eine Tieffeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum zusehen sein sollte. Die Wechselwirkung im dccb_{OMe}-Molekül ist eher gering, lässt sich aber dennoch durch eine leichte Tieffeldverschiebung im Bereich der Methylen-Protonen erkennen. Die Multiplettaufspaltung reicht hier bis 2.32 ppm (Abbildung 14) wohin

gegen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$ -Liganden dieselbe nur bis 2.12 ppm verschoben ist (Abbildung 13).

In der folgenden Tabelle sind einige ausgewählte Bindungslängen zusammengestellt.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen von dccb_{OMe} in Å.

| | |
|---------|----------|
| N1-C1 | 1.260(8) |
| C1-C2 | 1.528(8) |
| C2-O1 | 1.213(7) |
| N1'-C1' | 1.260(8) |
| C1'-C2' | 1.506(8) |
| C2'-O1' | 1.207(7) |

Die Bindungslängen der OCCN-Fragmente zeigen, dass jeweils zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatom und zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom eine Doppelbindung vorliegt und dass die Kohlenstoffatome über eine Einfachbindung miteinander verbunden sind. Diese alternierenden Bindungslängen der (O=C-C=N)-Fragmente bilden den zweiten Beweis für ein konjugiertes π -System des neutralen 1,4-Dihetero-1,3-diens. Eine Überlappung mit dem π -System des Phenylenrings ist durch die Verdrillung des Moleküls im Kristall auszuschließen.

2.2.3 Weitere Molekülstrukturen

Die Synthese der Liganden verläuft über eine zweistufige Kondensationsreaktion, bei der sukzessiv die beiden Aminogruppen substituiert werden. Dabei stellt sich die Frage, ob zuerst die **meta**- oder die **ortho**-Position reagiert.

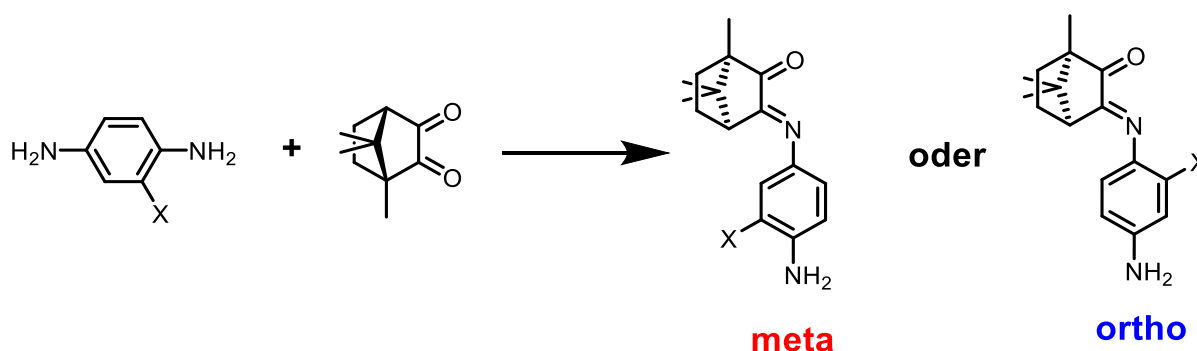


Abbildung 21: Mögliche monokondensierte Produkte, die bei der Synthese der Liganden auftreten können.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden mehrere Fraktionen erhalten. Unter anderem konnten so auch die monokondensierten Verbindungen analysenrein erhalten werden.

Die Molekülstrukturen der Verbindungen $\text{cci}_{m\text{-OMe}/\text{NH}_2}$ bzw. $\text{cci}_{m\text{-Me}/\text{NH}_2}$ sind im Folgenden dargestellt.

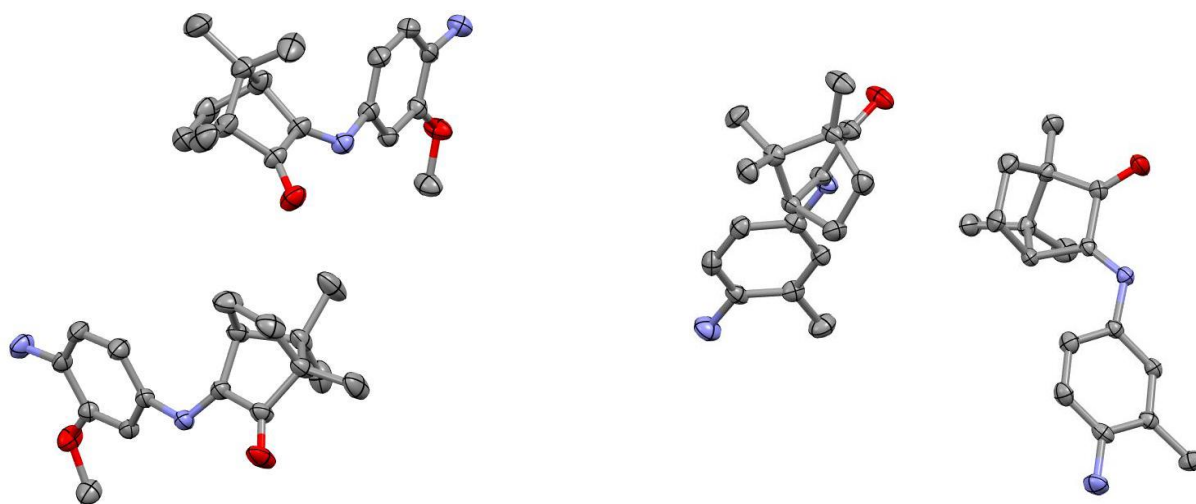


Abbildung 22: Molekülstrukturen der monokondensierten Verbindungen $\text{cci}_{m\text{-OMe}/\text{NH}_2}$ (links) und $\text{cci}_{m\text{-Me}/\text{NH}_2}$ (rechts).

Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle konnten jeweils aus einer gesättigten Toluollösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindungen kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit jeweils zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Gemessen wurden die Einkristalle von Dr. Wolfgang Frey und die Daten wurden von mir selbst verfeinert.

Wie man an der Struktur sehr schön erkennen kann, reagiert zuerst die Aminogruppe, die in meta-Position zu dem jeweiligen Substituenten steht, mit dem Campherchinon. Dies hat vermutlich sterische Gründe, da in meta-Position einfach mehr Raum für die recht sperrige Campherchinonkomponente zur Verfügung steht. Auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen sind jeweils verbreiterte Signale der beiden Protonen der Aminogruppe bei 3.75 ppm bzw. 3.91 ppm zu sehen (Abbildung 23 und Abbildung 24).

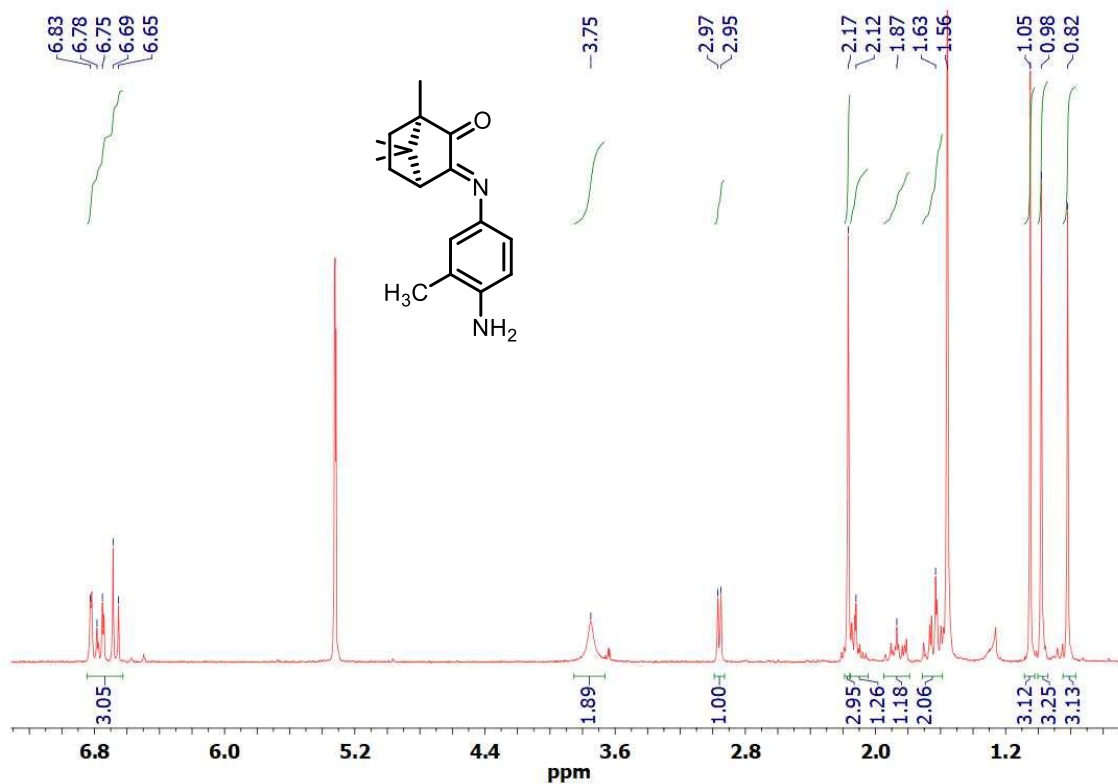


Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{cci}_{\text{m-Me}}/\text{NH}_2$ in CD_2Cl_2 .

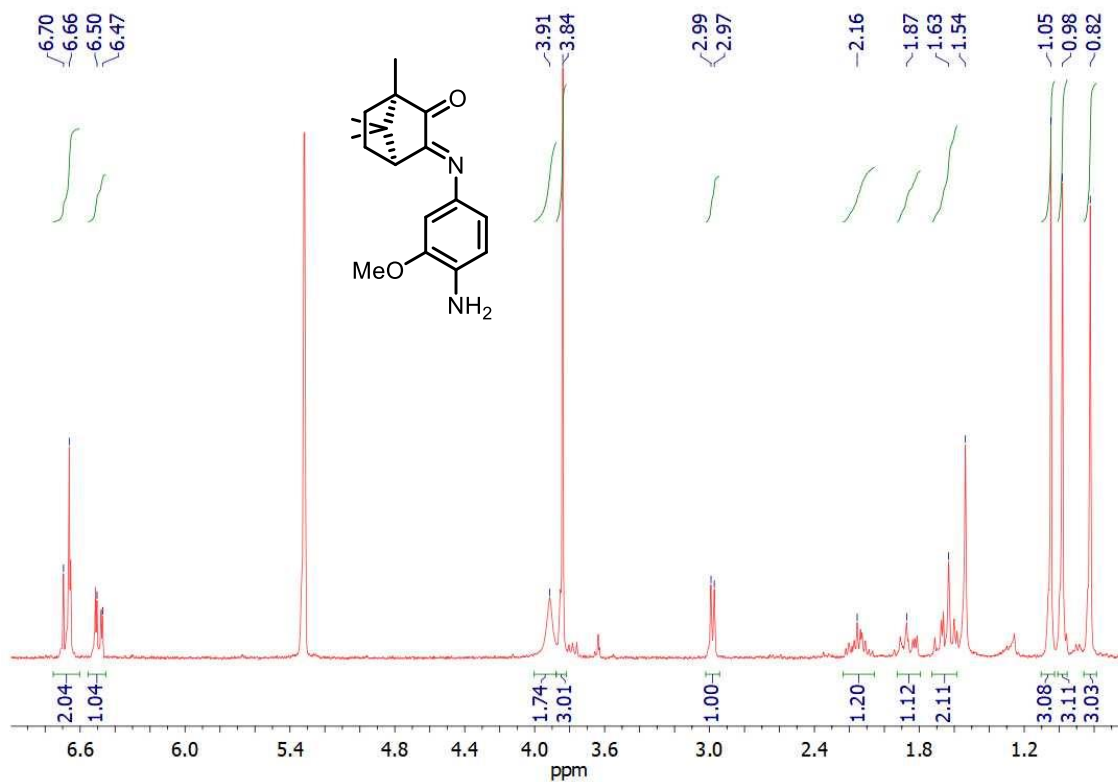


Abbildung 24: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{cci}_{\text{m-OMe}}/\text{NH}_2$ in CD_2Cl_2 .

2.2.4 IR-Spektroskopie

Die Carbonylgruppen der Liganden lassen IR-spektroskopische Messungen zu, mithilfe derer die Einflüsse der Substituenten auf die Schwingungsanregungsenergien derselben untersucht werden können. In Abbildung 25 sind die IR-Streckschwingungsbanden dargestellt. Eine Zusammenstellung der Wellenzahlen findet sich in Tabelle 4.

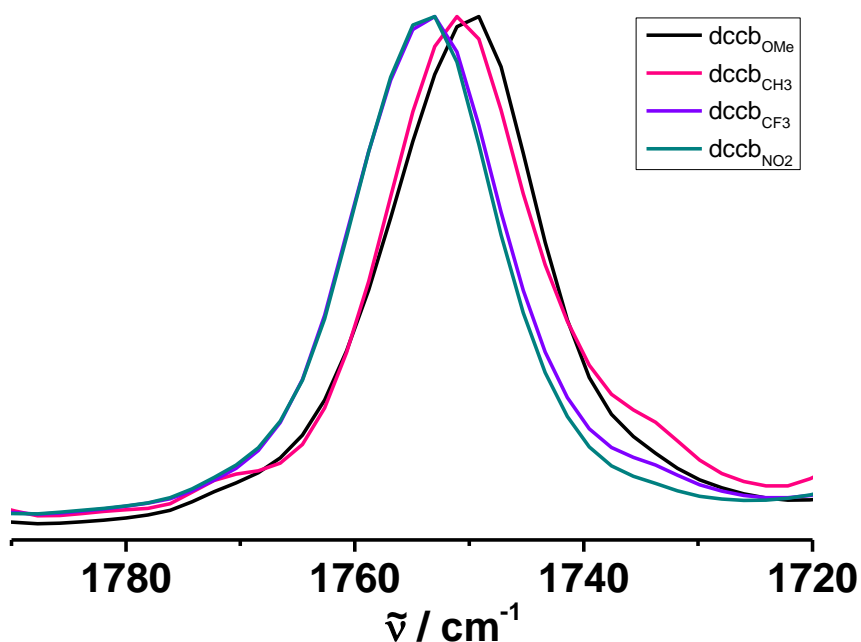


Abbildung 25: Vergleich der CO-Streckschwingungsbanden der vier dccb_x -Liganden. Gemessen in CH_2Cl_2 bei RT.

Tabelle 4: IR-Streckschwingungsbanden der Carbonylgruppen der dccb_x -Liganden

| | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ |
|---|--------------------------------|
| $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ | 1753 |
| $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$ | 1753 |
| $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$ | 1751 |
| dccb_{OMe} | 1749 |

Die Einführung des Methylsubstituenten hat keine Auswirkung auf die Anregungsenergie der Carbonylstreckschwingung, da diese gleich ist wie die des symmetrischen dccb-Liganden (1751 cm^{-1})^[10]. Die beiden elektronenziehenden NO_2 - und CF_3 -Substituenten verschieben die Anregungsenergie leicht zu höheren Wellenzahlen (1753 cm^{-1}). Die Schwingungsanregung benötigt also etwas mehr Energie als im methylsubstituierten Fall. Der elektronenschiebende Methoxysubstituent dagegen verschiebt die Streckschwingungsbande zu einer etwas geringeren Wellenzahl von 1749 cm^{-1} . Die leicht unterschiedlichen Elektronendichten machen sich also bemerkbar, was die Empfindlichkeit der C=O-Streckschwingung unterstreicht. Durch die Erhöhung der Elektronendichte wird die C=O-Doppelbindung also eher geschwächt, da die Anregung der Streckschwingung weniger Energie benötigt. Andersherum wird die C=O-Doppelbindung eher gestärkt, wenn die Elektronendichte durch die ziehenden Nitro- bzw. Trifluoromethyl-Substituenten erniedrigt wird.

Die Asymmetrie der Verbindungen hat keine messbare Auswirkung auf die Carbonylstreckschwingungen in den Spektren. Die Molekülstrukturanalyse von dccb_{OMe} ergibt Bindungslängen von $1.213(7) \text{ \AA}$ für die C=O-Bindung der ortho-ständigen Campherchinonimineinheit und $1.207(7) \text{ \AA}$ für dieselbe der meta-ständigen Campherchinonimineinheit. Die Unterschiede liegen also innerhalb der Standardabweichung. Auch in der IR-Spektroskopie zeigt sich nur eine Bande und somit sind die beiden Carbonyleinheiten nicht durch zwei einzelne Schwingungsbanden im IR-Spektrum zu unterscheiden.

2.2.5 Elektrochemisches Verhalten der Liganden

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Liganden wurden alle in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M}$ Bu_4NPF_6 -Lösung mit einer Pt-Arbeits Elektrode durchgeführt. Dies sollte die spätere Vergleichbarkeit mit den Re-Komplexen gewährleisten (Kapitel 2.3).

Die Liganden verhalten sich elektrochemisch ähnlich bezüglich der Reversibilität der Redoxprozesse. Allerdings zeigen sich auch Unterschiede je nach elektronenziehenden oder -schiebenden Eigenschaften der Substituenten. Im Folgenden werde ich daher zuerst die donorbasierten Verbindungen vorstellen und anschließend die akzeptorbasierten Verbindungen vergleichend besprechen.

Folgende Cyclovoltammogramme konnten vom symmetrischen dccb -Liganden und von den asymmetrischen $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$ - bzw. dccb_{OMe} -Liganden aufgenommen werden.

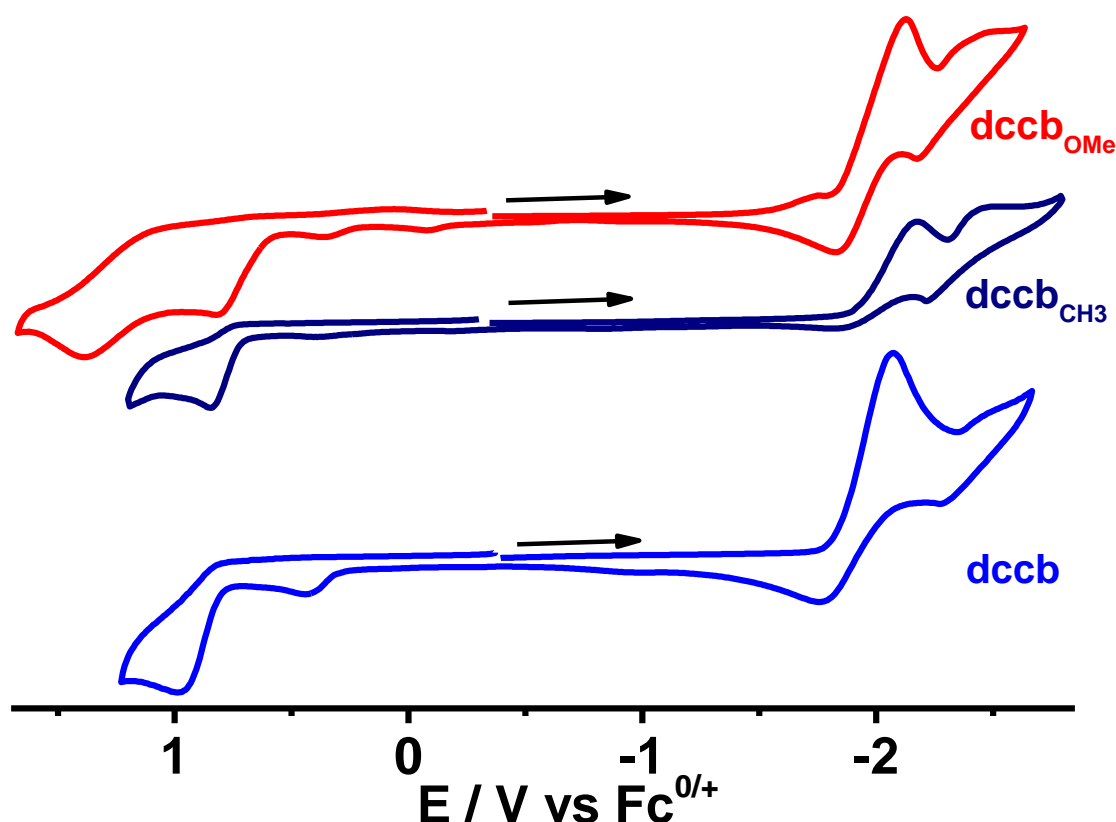


Abbildung 26: Cyclovoltammogramme der Liganden jeweils gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M}$ Bu_4NPF_6 , bei 100 mV s^{-1} und RT mit einer Pt-Arbeits Elektrode. Unten: dccb (gemessen von V. Filippou), Mitte: $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$, Oben: dccb_{OMe} .

Tabelle 5: Übersicht der Redoxpeakpotentiale (in V vs. $\text{Fc}^{0/+}$) der Verbindungen dccb , $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$ und dccb_{OMe} .

| | Oxidation | Reduktion | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| | E_{pa} | E_{pc} | E_{pa} |
| dccb | 0.98 | -2.07 | -1.76, 0.43 |
| $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$ | 0.85 | -2.17 | -1.84, 0.38 |
| dccb_{OMe} | 0.82, 1.47 | -2.13 | -1.83, -0.09, 0.36 |

Die Oxidation verläuft für alle Verbindungen irreversibel. Zu beobachten ist hier eine deutliche kathodische Verschiebung der Peakpotentiale durch die Substitution der Phenylenbrücke mit den elektronenschiebenden Methyl- bzw. Methoxygruppen.

Das Oxidationspeakpotential der methylsubstituierten Verbindung ist im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung um 130 mV kathodisch verschoben. Durch die elektronenschiebende Wirkung des Methylsubstituenten ist die Oxidation also leichter zugänglich und findet bei geringerem Potential statt, was auf eine Anhebung des HOMOs hinweist.

Der methoxysubstituierte Ligand verhält sich ähnlich. Auch hier ist das Oxidationspeakpotential im Vergleich zum unsubstituierten Liganden um 160 mV kathodisch verschoben. Außerdem ist hier durch die elektronenschiebende Wirkung noch eine zweite Oxidation bei 1.47 V im Lösungsmittelfenster beobachtbar. Auch diese verläuft irreversibel.

Der Oxidationspeakpotentialunterschied der beiden asymmetrischen Liganden beträgt 30 mV. Durch die stärker elektronenschiebende Wirkung der Methoxygruppe (+M- und +I-Effekt) wird die Oxidation noch leichter zugänglich als durch die Substitution mit einer Methylgruppe^[49].

Auch die Reduktionen der Verbindungen verlaufen irreversibel. Allerdings lassen sich hier im symmetrischen und methoxysubstituierten Fall Rückwellen erkennen. Im methylsubstituierten Fall sind diese nur schwach vorhanden. Dr. Vasileios Filippou konnte im Rahmen seiner Doktorarbeit zeigen, dass bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel die Reduktionen der beiden OCCN-Fragmente getrennt werden können und auch UV/Vis/NIR-spektroelektrochemisch quasi-reversibel verlaufen^[10]. Bei der Verwendung des weniger polaren Lösungsmittels Dichlormethan ist nur noch eine irreversible Reduktionswelle zu

erkennen. Die Reduktion der beiden OCCN-Fragmente findet hier also bei gleichem Potential statt. Dass es sich hierbei um eine Zweielektronen-Reduktion handeln könnte, zeigt der spätere Vergleich mit den asymmetrischen Liganden mit elektronenziehenden Substituenten.

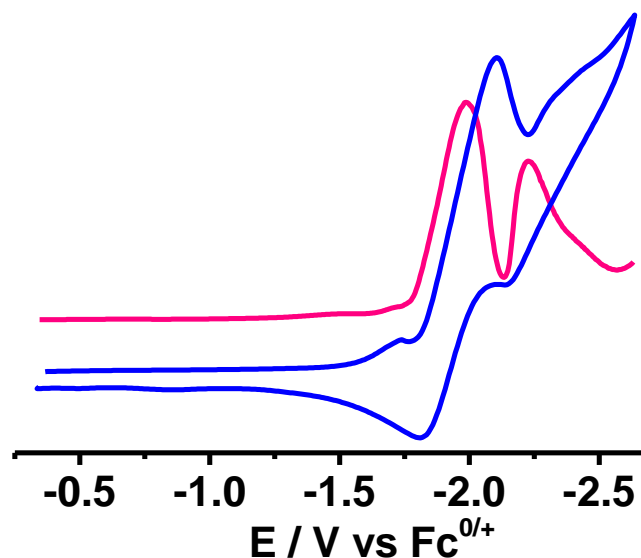


Abbildung 27: Cyclovoltammogramm (blau) der Reduktion von dccb_{OMe} mit DPV-Messung (pink). Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei RT an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Wie in Abbildung 27 zu sehen ist, konnten für die erste Reduktionswelle des dccb_{OMe} Liganden auch in der DPV-Messung keine zwei getrennten Reduktionspeakpotentiale beobachtet werden.

Auch hier sind die kathodischen Peakpotentiale der beiden asymmetrischen Verbindungen im Vergleich zur symmetrischen kathodisch verschoben (Tabelle 5). Die Reduktion findet also bei etwa 100 mV ($\text{dccb}_{\text{CH}_3}$) und etwa 60 mV (dccb_{OMe}) niedrigerem Potential statt. Durch die Substitution mit elektronenschiebenden Gruppen wird das LUMO energetisch angehoben. Dies macht sich in einer betragsmäßigen Erhöhung des Reduktionspeakpotentials bemerkbar.

Bei genauerer Betrachtung fällt hier allerdings eine Unregelmäßigkeit auf. Obwohl die Methoxygruppe der stärker elektronenschiebende Substituent ist (+M-Effekt), findet die Reduktion bei einem um 40 mV höheren Potential als bei $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$ statt. Theoretisch sollte der stärkere Donoreffekt der Methoxygruppe zu einer Anhebung des LUMOs im Vergleich zum schwächeren Elektronendonoreffekt der Methylgruppe führen. Es wäre also zu erwarten, dass die Reduktionswelle der Methoxy-Verbindung dccb_{OMe} bei einem negativeren Potential auftritt als bei $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$. Bei anderen Verbindungen wie beispielsweise substituierten

Benzochinonderivaten lässt sich dieser Trend bestätigen^[49]. Die hier diskutierte methoxysubstituierte Verbindung stellt also eine Ausnahme von dieser Regel dar.

Im Folgenden sind die Cyclovoltammogramme des symmetrischen dccb -Liganden mit denen der asymmetrischen akzeptorbasierten $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$ - und $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ -Liganden abgebildet.

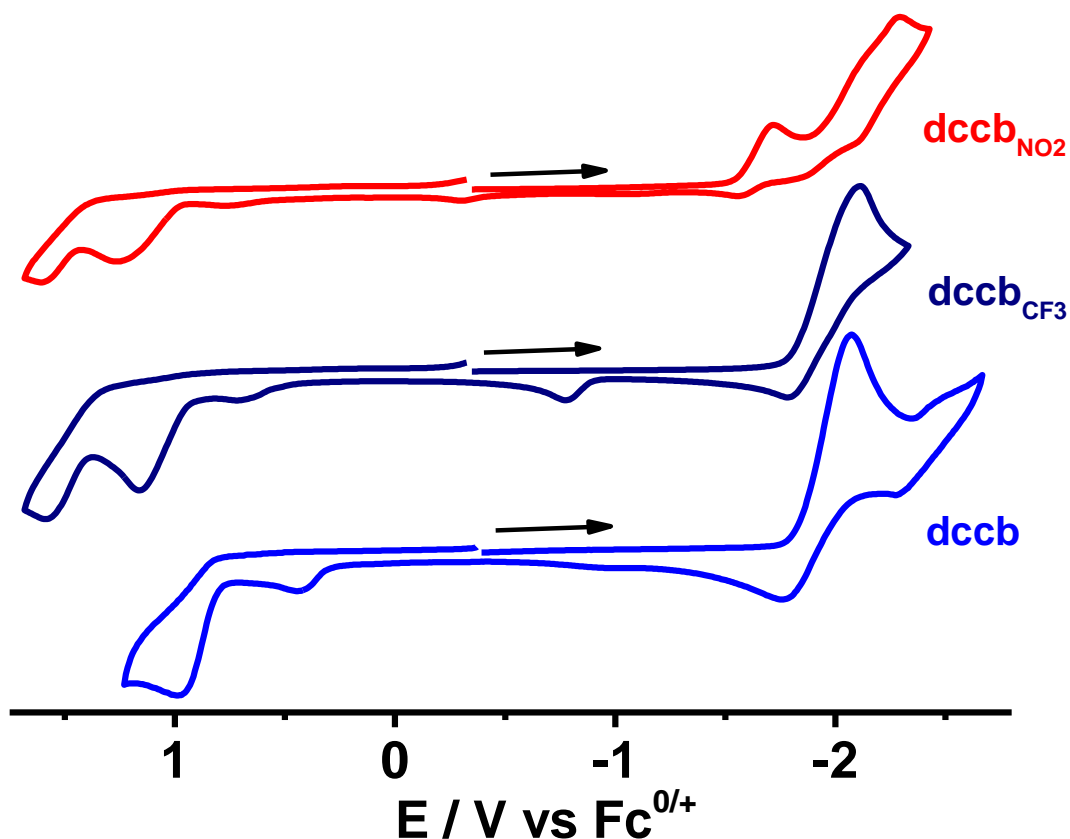


Abbildung 28: Cyclovoltammogramme der Liganden jeweils gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, bei 100 mV s^{-1} und RT an einer Pt-Arbeits Elektrode. Unten: dccb (gemessen von V. Filippou), Mitte: $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$, Oben: $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$.

Die Oxidationen verlaufen auch für die CF_3 - bzw. NO_2 -substituierten Verbindungen irreversibel. Zu beobachten ist hier eine eindeutige anodische Verschiebung der Peakpotentiale. Die Stärke der elektronenziehenden Substituenten korreliert eindeutig mit der Verschiebung der Oxidationspeakpotentiale. Die erste Oxidation ist von der symmetrischen dccb -Verbindung zur asymmetrischen $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$ -Verbindung um 180 mV anodisch verschoben. Darauf folgt eine noch stärkere anodische Verschiebung zwischen $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$ und $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ von 90 mV (Tabelle 6). Die Einführung der elektronenziehenden Gruppen an der Phenylenbrücke weist also auf eine Absenkung des jeweiligen HOMO hin. Der -I-Effekt der CF_3 -Gruppe hat eine geringere Absenkung zur Folge als der stärkere -M- und -I-Effekt der Nitrogruppe. Dies zeigt sich auch am höheren Oxidationspotential der $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ -Verbindung.

Tabelle 6: Redoxpeakpotentiale aller dccb_x-Liganden in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$. Potentiale in [V].

| | Oxidation | Reduktion | |
|--------------------------------|-----------------|--|---------------------|
| | E_{pa} | E_{pc} | E_{pa} |
| dccb | 0.98 | -2.07 | -1.76, 0.43 |
| dccb _{CH₃} | 0.85 | -2.17 | -1.84, 0.38 |
| dccb _{OMe} | 0.82, 1.47 | -2.13 | -1.83, -0.09, 0.36 |
| dccb _{CF₃} | 1.16, 1.59 | -1.91 ^a , -2.01 ^a | -1.79, -0.78, 0.71 |
| dccb _{NO₂} | 1.25, 1.6 | -1.63 ^a , -2.07 ^a , -2.19 ^a | -2.09, -1.85, -1.52 |

^a Peakpotentiale aus DPV-Messung abgelesen.

Auch hier verlaufen die Reduktionen irreversibel und die Auswirkung der elektronenziehenden Substituenten macht sich bemerkbar. So finden die Reduktionen der CF_3 -Verbindung bei -1.91 und -2.01 V statt. Dies entspricht einer anodischen Verschiebung gegenüber dem symmetrischen dccb-Liganden um 160 bzw. 60 mV.

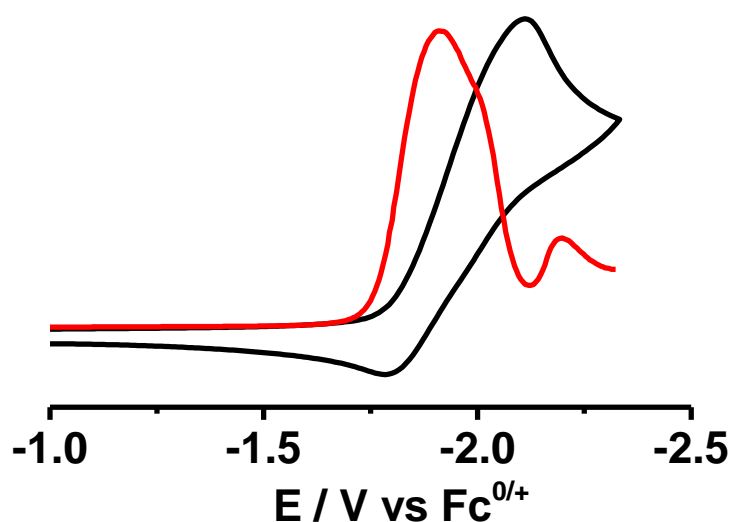


Abbildung 29: CV-(schwarz) und DPV-Messungen (rot) von dccb_{CF₃} in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei RT und an einer Pt-Arbeits Elektrode.

In Abbildung 29 ist die cyclovoltammetrische Messung der Reduktion vergrößert dargestellt. Im DPV-Experiment zeigen sich hier zwei Reduktionsprozesse. Diese liegen recht nah beieinander, so dass die zweite Reduktion als Schulter erkennbar ist. ΔE_{pc} liegt hier bei 100 mV. Die CF_3 -Gruppe führt also neben den insgesamt leichter zugänglichen Reduktionsprozessen zu einer Trennung der beiden Reduktionen trotz der Verwendung des weniger polaren Lösungsmittels Dichlormethan.

Die dccb_{NO₂}-Verbindung fällt hier wieder aus der Reihe. Die Reduktionen verlaufen auch hier irreversibel, allerdings sind drei Reduktionsprozesse zu verzeichnen.

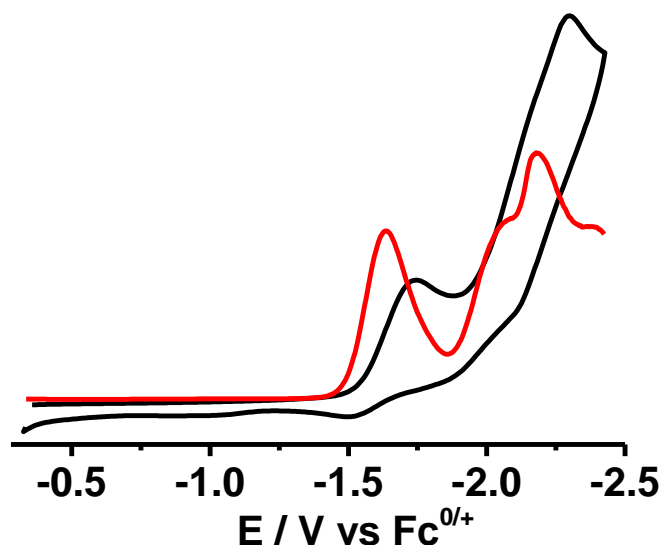


Abbildung 30: CV-(schwarz) und DPV-Messungen (rot) von $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei RT und an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Der erste Reduktionsprozess findet bei einem deutlich höheren Potential statt im Gegensatz zu den anderen hier vorgestellten Verbindungen (-1.63 V vs $\approx -2 \text{ V}$). Die zweite und dritte Reduktionen sind dann weiter kathodisch verschoben und liegen recht nah beieinander (-2.07 und -2.19 V). Dies weist darauf hin, dass die erste Reduktion nicht an einem der OCCN-Fragmente stattfindet. Mit der Nitrogruppe besitzt diese Verbindung ein weiteres Redoxzentrum. Wie B. Jenson und V. Parker bereits 1974 veröffentlichten, wird Nitrobenzol bei einem Potential von -1.54 V vs $\text{Fc}^{0/+}$ reduziert^[50]. Die Gruppe von T. Ziegler konnte 2002 durch DFT-Untersuchungen zeigen, dass das LUMO der neutralen Form von Nitrobenzol hauptsächlich auf dem NO_2 -Fragment lokalisiert ist^[51]. Der Vergleich der Reduktionspotentiale von Nitrobenzol und dem ersten Reduktionsprozess von $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ (-1.54 und 1.63 V) weist auf eine NO_2 -basierte erste Reduktion von $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ hin.

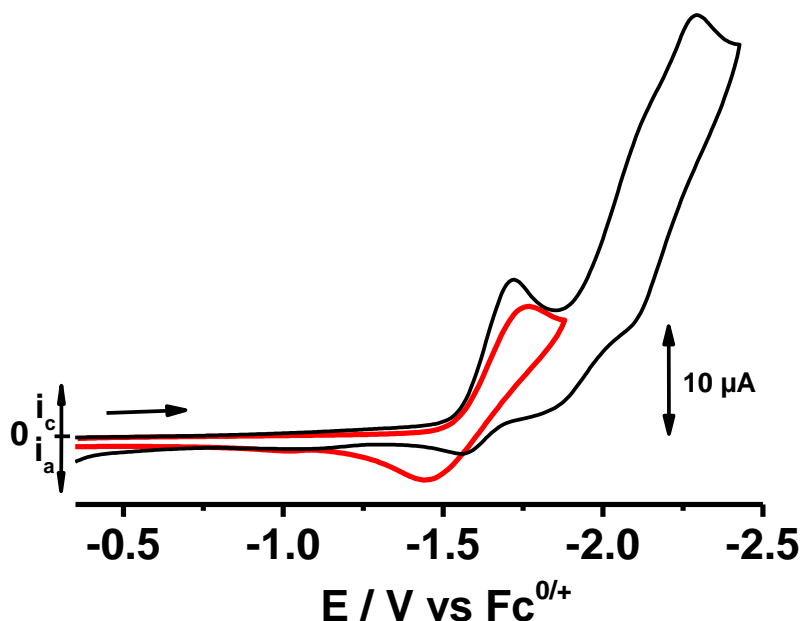


Abbildung 31: CV-Messung der Reduktionen von $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$. Rot: nur die erste Reduktion, schwarz: alle drei Reduktionen. Gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, bei 100 mV s^{-1} und RT an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Wird nur die erste Reduktion dieser Verbindung vermessen, zeigt sich eine deutlich intensivere Reoxidationswelle (Abbildung 31). Mit einer Peak-Potential-Differenz ΔE_p von 320 mV lässt sich hier allerdings lediglich von einem quasi-reversiblen Prozess sprechen.

Die darauffolgenden Reduktionen der beiden OCCN-Fragmente sind bei dieser Verbindung am weitesten voneinander getrennt. ΔE_{pc} liegt hier bei 120 mV. Die beiden Reduktionsprozesse sind in der DPV-Messung deutlich zu erkennen. Die Reduktionspotentiale liegen hier im Bereich derer der symmetrischen dccb-Verbindung. Durch die vorangegangene NO_2 -basierte Reduktion können die Potentiale nicht mehr mit denen von dccb und $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$ verglichen werden, da eine andere elektronische Struktur zugrunde liegt, die eine radikal-anionische Spezies beinhaltet.

2.2.6 EPR-Spektroskopie

Aufgrund der Quasireversibilität der ersten Reduktion des $\text{dccb}_{\text{NO}_2}$ -Liganden wurden an der radikal-anionischen Spezies $\text{dccb}_{\text{NO}_2}^{\bullet-}$ EPR-spektroskopische Experimente (X-Band) durchgeführt. Alle anderen Verbindungen wurden nicht EPR-spektroskopisch untersucht, da Dr. V. Filippou in seiner Dissertation bereits erfolglos versucht hat ein EPR-Signal von $\text{dccb}^{\bullet-}$ zu

erhalten^[10]. Da auch bei den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen die Reduktionen auf den OCCN-Fragmenten stattfinden, ist auch hier das Ausbleiben eines EPR-Signals zu erwarten.

Die Erzeugung von $\text{dccbNO}_2^{\bullet-}$ erfolgte durch elektrochemische in situ Reduktion der Neutralverbindung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$. Die Spannung wurde dabei vorsichtig erhöht, bis ein Signal zu erkennen war. Dieses Potential wurde dann über die gesamte Messung gehalten.

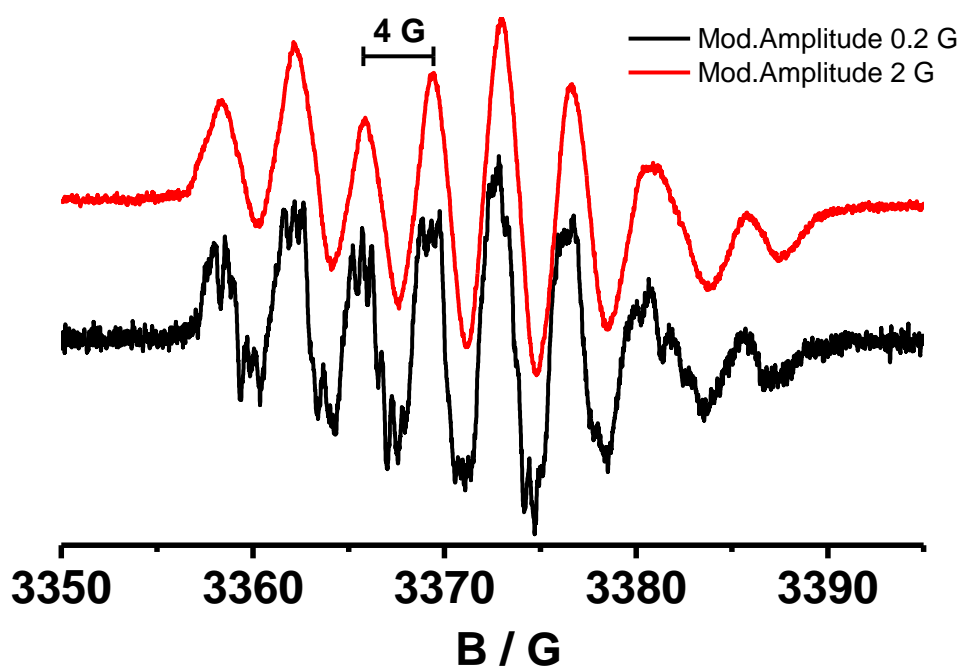


Abbildung 32: EPR-Spektren des Radikalanions $(\text{dccbNO}_2)^{\bullet-}$ bei RT mit unterschiedlichen Modulationsamplituden. Erzeugt durch elektrochemische in situ Reduktion in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$.

Die in Abbildung 32 dargestellten Signale wurden erhalten. Durch die asymmetrische Form des Signals ist zu erkennen, dass es sich hierbei um mehrere Radikale handeln muss. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Quasireversibilität der ersten Reduktion. Die Kopplungen sind mit 4 G halb so groß wie die Stickstoffkopplungen von Nitrobenzolderivaten^[52–54]. Wird die Messung mit zehnfach kleinerer Modulationsamplitude (rot) durchgeführt, zeigt das Signal eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur mit Kopplungen im Bereich von ungefähr 1 G.

2.3 Dinukleare Komplexe der Form $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ mit $X = \text{CF}_3$ (**1**), NO_2 (**2**), CH_3 (**3**), OMe (**4**)

2.3.1 Komplexsynthese und NMR-Spektroskopie

Die Verbindungen **1** – **4** wurden über eine Ligandenaustauschreaktion zwischen $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ und den jeweiligen Liganden synthetisiert. Dabei wurde ein Äquivalent Ligand $(R),(R)\text{-dccb}_x$ mit zwei Äquivalenten des Metallprecursors in Toluol refluxiert. Bei Raumtemperatur löst sich nur der Ligand in Toluol, was eine Gelbfärbung der Lösung zur Folge hat. Farbloses Pentacarbonylrheniumchlorid ist bei RT allerdings nicht löslich in Toluol. Ab einer Temperatur von ungefähr 70°C geht der Feststoff in Lösung und die Farbe ändert sich von gelb über orange nach tiefrot. Außerdem ist eine Gasentwicklung durch ausgasendes CO zu beobachten. Mittels IR-Reaktionskontrolle konnte die Reaktion nach 6 bis 10 h (genaue Reaktionszeiten siehe Experimentalteil) für beendet erklärt werden.

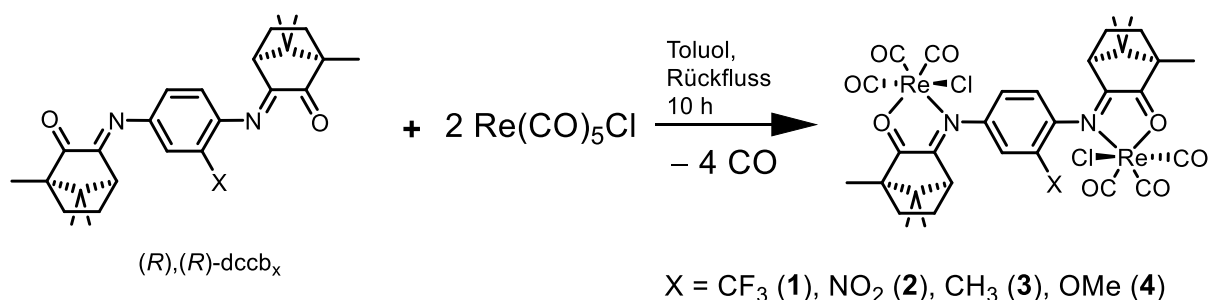


Abbildung 33: Synthese der Komplexe **1** – **4**.

Die Komplexe **3** und **4** fallen nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur als rote Feststoffe aus und können somit filtriert werden. Bei den Verbindungen **1** und **2** bleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls ein roter Feststoff zurück. Nachdem entweder aus einer mit n-Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung (**1** und **2**) umkristallisiert bzw. mit n-Hexan gewaschen (**3** und **4**) wurde, konnten die gewünschten Verbindungen analysenrein in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Komplexe sind als Feststoffe alle an Luft stabil und haben eine gute Löslichkeit in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Aceton. In koordinierenden

Lösungsmitteln wie zum Beispiel Acetonitril oder THF findet dagegen eine schnelle Dissoziation der Liganden statt, was als erstes Indiz an einer Gelbfärbung der zuvor roten Lösung festgestellt werden kann. Dies kann durch IR-Spektroskopie bestätigt werden, da die Bande der Carbonylschwingung der freien Liganden zu sehen ist ($\tilde{\nu} = 1749 - 1752 \text{ cm}^{-1}$ je nach verbrückendem Ligand).

Die Bildung der Komplexverbindungen konnte unter anderem mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 34).

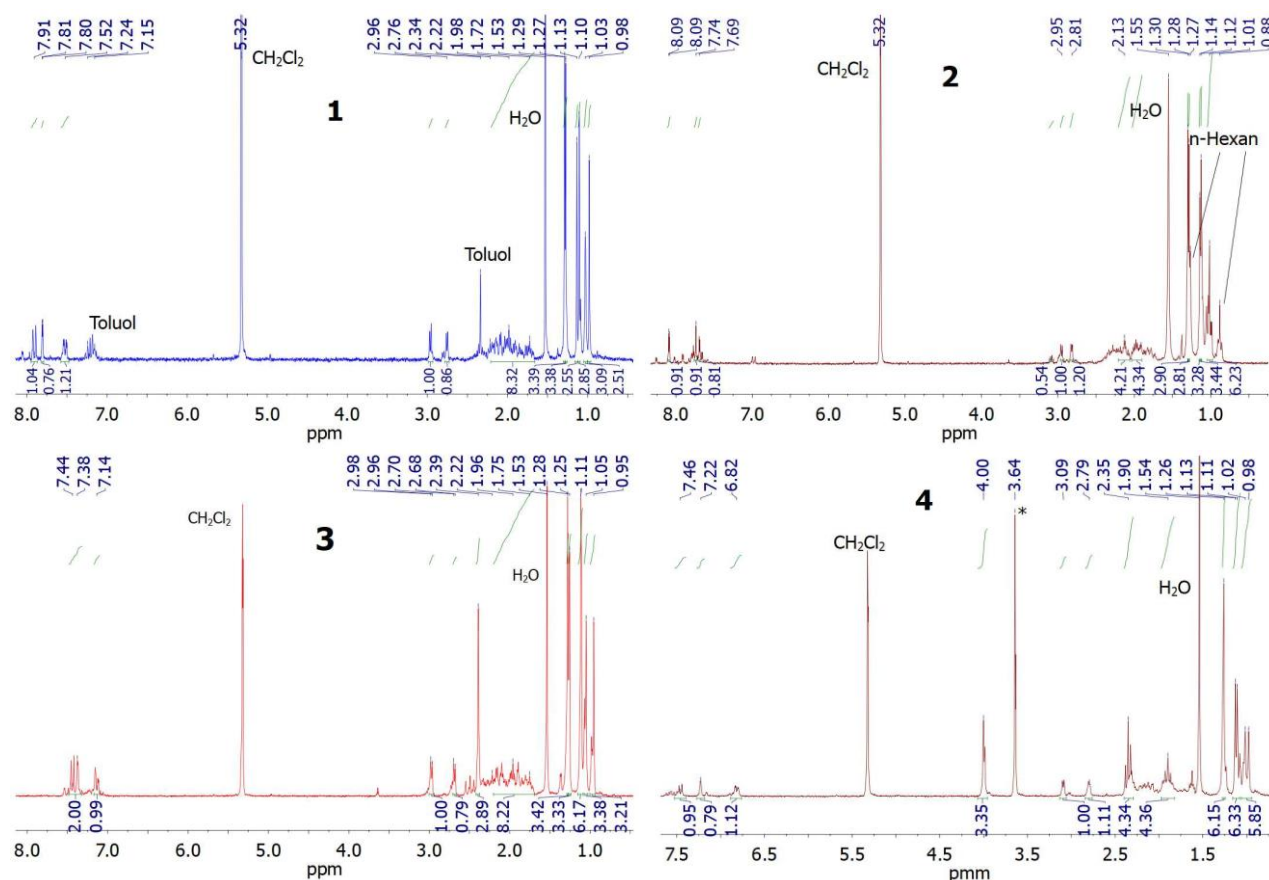


Abbildung 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen 1 – 4. Gemessen in CD_2Cl_2 . *Verunreinigung im Lösungsmittel.

Auch in den Komplexen zeigt sich die Asymmetrie der Bischelatliganden in den NMR-Spektren. Insgesamt sind die Aufspaltungsmuster sehr ähnlich zu denen der Liganden (Kapitel 2.2.1), wobei die Signale eine etwas andere chemische Verschiebung erfahren (Tabelle 7).

Tabelle 7: Übersicht der Änderungen von ausgewählten chemischen Verschiebungen zwischen Ligand und Komplex. δ in ppm.

| X | Ligand | | Komplex | |
|-----------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| | Brückenkopf- protonen | Phenylprotonen | Brückenkopf- protonen | Phenylprotonen |
| CF ₃ | 2.74, 2.86 | 6.79, 7.11, 7.28 | 2.76, 2.96 | 7.52, 7.80, 7.91 |
| NO ₂ | 2.71, 2.87 | 6.83, 7.20, 7.62 | 2.81, 2.95 | 7.96, 7.74, 8.09 |
| CH ₃ | 2.74, 2.91 | 6.64, 6.77, 6.84 | 2.69, 2.97 | 7.14, 7.38, 7.44 |
| OMe | 2.65, 2.94 | 6.51, 6.64, 6.79 | 3.09, 2.79 | 6.82, 7.22, 7.46 |

2.3.2 Molekülstruktur von $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CH}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**3**)

Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von Verbindung **3** konnten aus einer gesättigten d_2 -Dichlormethan-Lösung (CD_2Cl_2) durch Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit insgesamt fünf Dichlormethan-Molekülen und drei unabhängigen Molekülen (**3A**, **3B**, **3C**) in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 35).

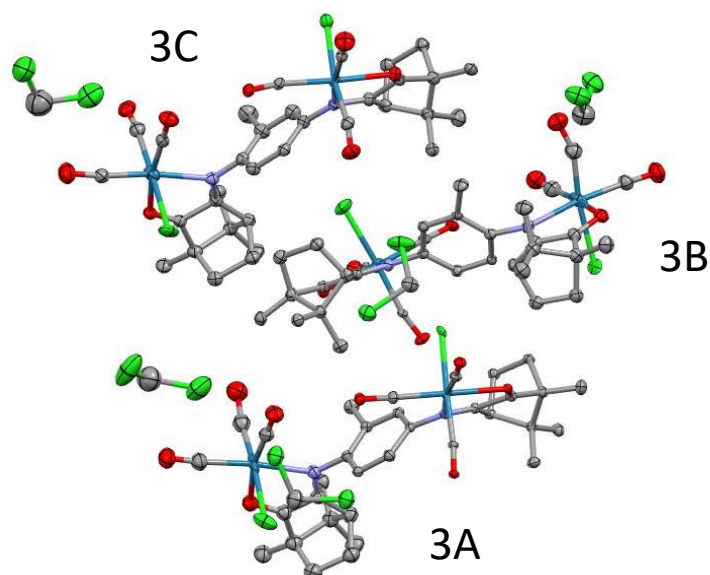


Abbildung 35: Darstellung der drei unabhängigen Moleküle von Verbindung **3** x 5 CD_2Cl_2 in der asymmetrischen Einheit. Dargestellt mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50 %.

Der Einkristall wurde von Dr. Wolfgang Frey gemessen und die Datenverfeinerung wurde von Christoph Feil, M. Sc., durchgeführt. Eine Tabelle mit kristallographischen Daten befindet sich

im Anhang. Die Qualität der Daten ist allerdings relativ schlecht (R-Wert 12.4 %), sodass im Folgenden keine experimentellen Bindungslängen diskutiert werden können. Als Strukturbeweis können die Daten dennoch erhalten.

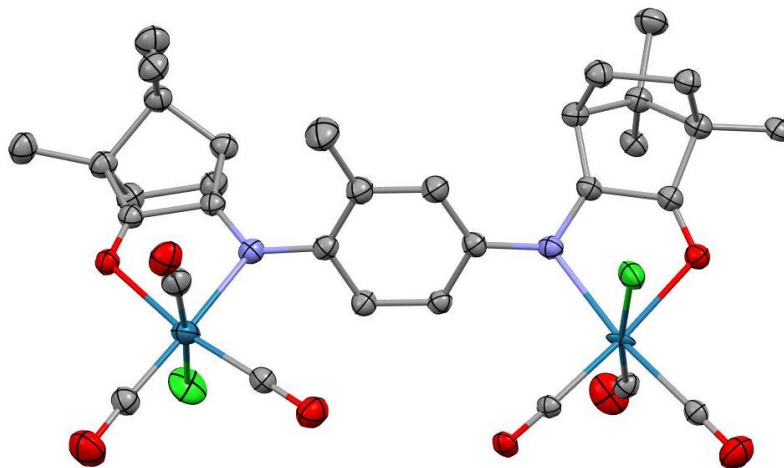


Abbildung 36: Molekülstruktur von **3** (3C) mit Blick auf die *syn*-Stellung der beiden Re-Zentren.
Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Die Rheniumatome weisen eine *syn*-Stellung auf (Abbildung 36), was an einem spitzen Torsionswinkel durch die Atome Re-N-N-Re erkennbar ist. Sie betragen 17° (3A), 12° (3B) bzw. 20° (3C). Eine Rotation um die N-C_{Phenyl}-Einfachbindung sollte eine relativ geringe Aktivierungsenergie haben, sodass hier auch eine *anti*-Stellung denkbar wäre, wie sie bei dem dccb_{OMe}-Liganden vorliegt (siehe Kapitel 2.2.2). Die Struktur gleicht allerdings stärker der symmetrisch-verbrückten Verbindung $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10]. Auch hier weisen die Rheniumatome eine *syn*-Stellung auf. Der Einfluss der Methylgruppe auf die Struktur des Komplexes hält sich also eher in Grenzen.

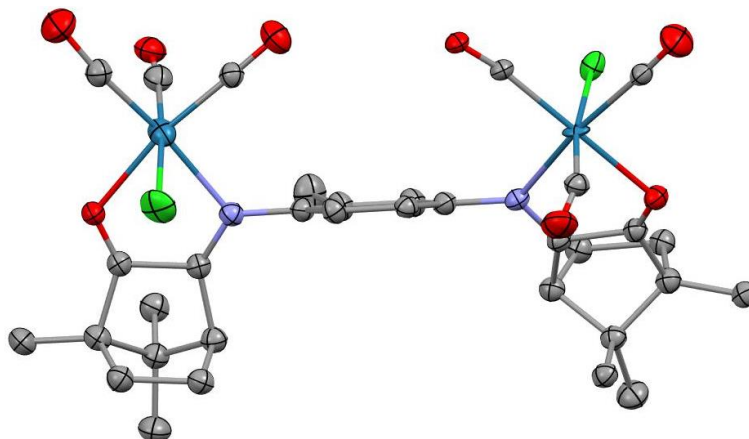


Abbildung 37: Molekülstruktur von **3** (3C) mit Blickrichtung parallel zur Phenylenebene.
Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Die OCCN-Fragmente sind stark gegen die Phenylenebene verdrillt wie in Abbildung 37 zu erkennen ist. Die Torsionswinkel zwischen den Atomen $\text{C}_{\text{Campher-N-C}_{\text{Ph-C}_{\text{Ph}}}}$ betragen 115° bzw. 134° (3C). Somit findet in der isolierten Form der Verbindung keine π -Konjugation der beiden OCCN-Fragmente über die Phenylenbrücke statt.

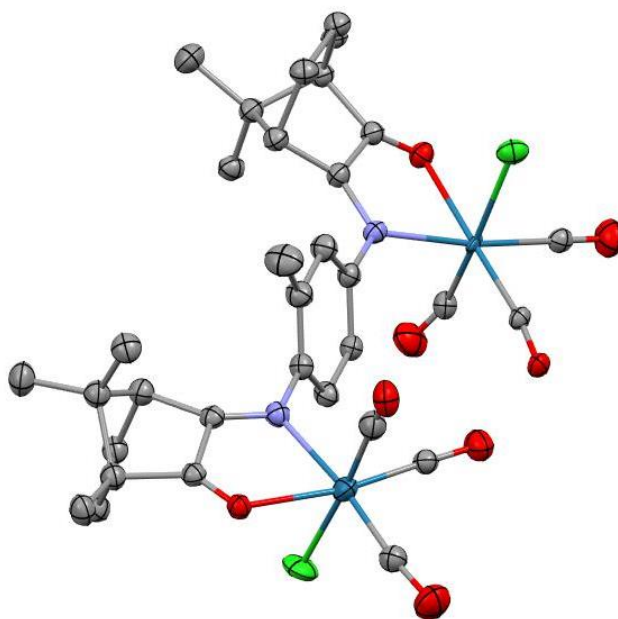


Abbildung 38: Molekülstruktur von **3** (3C) mit Blick auf die *anti*-Stellung der beiden Chlorid-Liganden. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Betrachtet man die beiden Rheniumzentren einzeln, fällt folgendes auf: Die Chlorid-Liganden sind gegenüber der CMe_2 -Brücke koordiniert. Dies hat eine *anti*-Stellung der beiden Chlorid-Liganden zur Folge, da beide Campher-Fragmente in R-Konfiguration vorliegen. Quantitativ lässt sich dies in einem gestreckten Torsionswinkel von 180° (3A), 174° (3B) bzw. 175° (3C) durch die Atome Cl-Re-Re-Cl ausdrücken (Abbildung 38).

Tabelle 8 zeigt ausgewählte, DFT-relaxierte Bindungslängen von **3**. Der Ligand kann hiermit eindeutig in seiner neutralen Oxidationsstufe identifiziert werden, sodass für den Grundzustand von Komplex **3** gilt: $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CH}_3})^0[\text{Re}^I(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$. Weiterhin fällt die relativ kurze Re-O-Bindung mit 2.218 bzw. 2.230 Å auf, die nicht wesentlich länger ausfällt als die Re-N-Bindungen (2.204 bzw. 2.197 Å). Dies ist auf die Oxophilie des Rheniums zurückzuführen. Der basischere Imin-Donor führt mit anderen Metallen (beispielsweise Ruthenium) oft zu geringeren Metall-Stickstoff-Abständen^[55].

Tabelle 8: Ausgewählte experimentelle und DFT-berechnete Bindungslängen von Komplex **3** in Å. Berechnet von Dr. Stanislav Záliš.

| Bindung | Exp | Calc | Bindung | Exp | Calc |
|---------|-----------|-------|---------|-----------|-------|
| Re1-N1 | 2.20(4) | 2.204 | Re2-N2 | 2.22(4) | 2.197 |
| Re1-O4 | 2.25(3) | 2.218 | Re2-O8 | 2.23(4) | 2.230 |
| Re1-Cl1 | 2.436(11) | 2.473 | Re2-Cl2 | 2.382(16) | 2.476 |
| Re1-C1 | 1.92(5) | 1.915 | Re2-C4 | 1.82(6) | 1.916 |
| Re1-C2 | 1.84(5) | 1.934 | Re1-C5 | 1.85(6) | 1.935 |
| Re1-C3 | 1.95(4) | 1.916 | Re2-C6 | 1.97(6) | 1.936 |
| N1-C7 | 1.42(6) | 1.415 | N2-C24 | 1.25(7) | 1.415 |
| N1-C14 | 1.26(6) | 1.284 | N2-C10 | 1.43(6) | 1.280 |
| O4-C15 | 1.25(5) | 1.227 | O8-C25 | 1.28(7) | 1.226 |
| C14-C15 | 1.53(6) | 1.477 | C24-C25 | 1.42(8) | 1.479 |
| C1-O | 1.16(6) | 1.148 | C4-O | 1.26(7) | 1.154 |
| C2-O | 1.19(6) | 1.146 | C5-O | 1.16(6) | 1.148 |
| C3-O | 1.13(4) | 1.154 | C6-O | 1.15(7) | 1.146 |

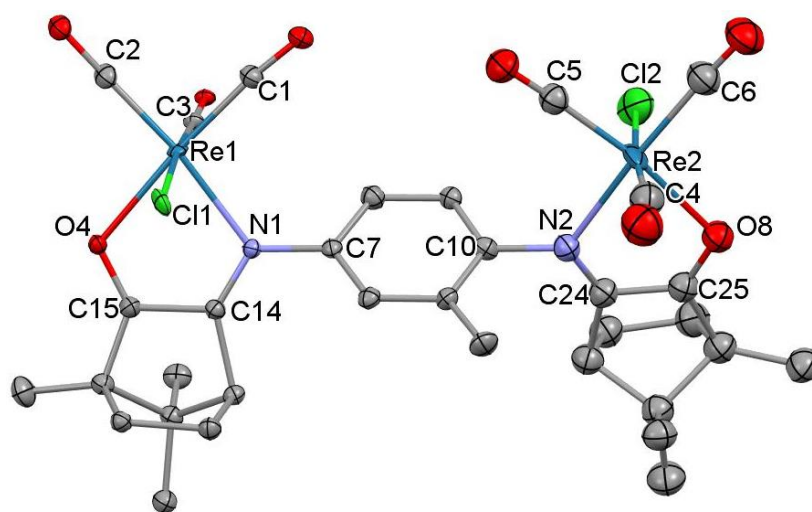


Abbildung 39: Molekülstruktur von **3** mit Beschriftung ausgewählter Atome.

2.3.3 Cyclovoltammetrie

Um das elektrochemische Verhalten der Verbindungen **1** – **4** zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen in 0.1 molaren Bu_4NPF_6 -Lösungen in Dichlormethan an einer Pt-Arbeits Elektrode durchgeführt. Die Verbindungen verhalten sich sehr ähnlich. Beispielhaft ist in Abbildung 40 das Cyclovoltammogramm des gesamten Messbereichs von **2** dargestellt. Die Komplexe zeigen alle zwei reversible Reduktionen und eine irreversible Oxidation und Reduktion. Die entsprechenden Potentiale sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

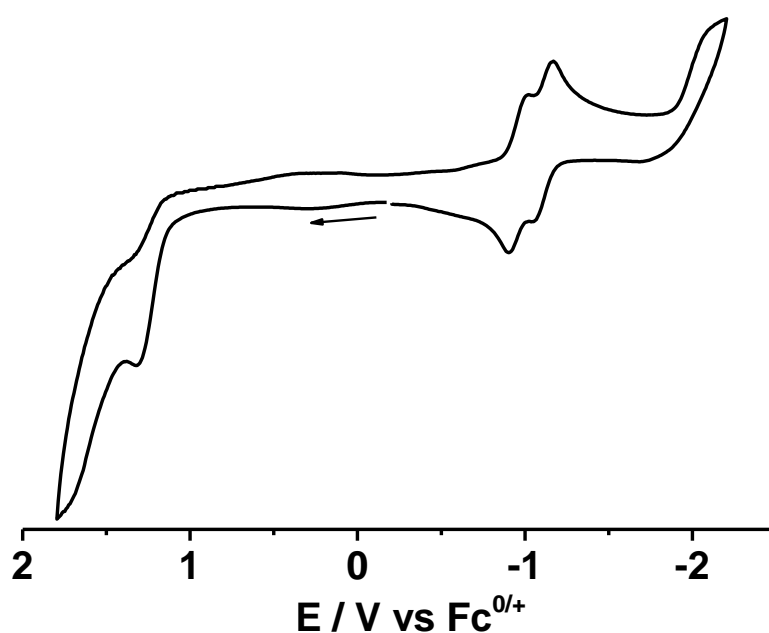


Abbildung 40: Cyclovoltammogramm von $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CH}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 , bei 100 mV s^{-1} und RT an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Tabelle 9: Redoxpotentiale in V ($\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ in mV) der Komplexe **1 – 4**, der jeweiligen freien Liganden sowie des symmetrischen Analogon.

| | Red1 | Red2 | Red3 | Ox | $\Delta E(E_{\text{Red1}} - E_{\text{Red2}})$ [mV] | ^b K _c |
|--------------------------------|---|--------------------|--------------------|-------------------|--|-----------------------------|
| dccb _{CF₃} | -1.91 ^a | -2.01 ^a | - | 1.16 ^a | - | - |
| 1 | -1.0 (110) | -1.19 (110) | -2.07 ^a | 1.41 ^a | 190 | 1661 |
| dccb _{NO₂} | -1.63 ^a , -2.07 ^a | -2.19 ^a | - | 1.25 ^a | - | - |
| 2 | -1.0 (140) | -1.16 (190) | -1.88 ^a | 1.34 ^a | 160 | 515 |
| dccb _{CH₃} | -2.17 ^a | - | - | 0.85 ^a | - | - |
| 3 | -0.95 (100) | -1.11 (100) | -2.1 ^a | 1.32 ^a | 160 | 515 |
| dccb _{OMe} | -2.13 ^a | - | - | 0.82 ^a | - | - |
| 4 | -0.9 (80) | -1.10 (90) | -2.06 ^a | 1.28 ^a | 200 | 2454 |
| dccb | -1.84 ^a | -2.11 ^a | - | - | - | - |
| A | -0.78 (77) | -0.94 (77) | -2.00 ^a | 1.4 ^a | 160 | 515 |

^a E_{pa} oder E_{pc} bei irreversiblen Prozessen, sonst Halbstufenpotentiale, ^b $K_c = \frac{[Int]^2}{[Red][Ox]} = 10^{\frac{\Delta E}{59mV}}$,
A Symmetrischer Komplex $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10]

Der Oxidationsprozess verläuft im Gegensatz zu ähnlichen α -Diimin-chelatisierten *fac*-[Re(CO)₃Cl] Derivaten^[5,56,57] irreversibel. Möglicherweise sind die Oxidationen von **1 – 4** metallbasiert, wie es für die obengenannten Verbindungen gezeigt werden konnte. Die Basizität des O-Donors reicht allerdings nicht aus, um das oxidierte Re(II)-Zentrum zu stabilisieren. Dies könnte einen Zerfall des Komplexes zur Folge haben.

Im Gegensatz zu den freien Liganden laufen die ersten beiden Reduktion bei allen Komplexen reversibel ab. Die Reduktionspotentiale sind um ungefähr 1 V anodisch verschoben. Durch die Metallkoordination sind die Reduktionen wie erwartet^[58,59] leichter zugänglich und die reduzierten Formen werden demnach stabilisiert.

Die Reduktionspotentiale der asymmetrischen Komplexe sind im Vergleich zu denen des symmetrischen Komplexes alle kathodisch verschoben und damit schwerer zugänglich. Durch das Einführen eines Substituenten beziehungsweise der Aufhebung der Symmetrie des Systems wird also das LUMO bei allen Komplexen energetisch angehoben. Elektronische Effekte können also hierfür nicht verantwortlich sein, vielmehr zeigt sich hier der Einfluss sterischer bzw. struktureller Effekte. EPR-Messungen sowie DFT-Rechnungen des

symmetrischen radikal-anionischen Komplexes $\{(\mu\text{-dccb})^{\bullet-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10] haben eine gewisse Delokalisierung des Spins über beide OCCN-Fragmente gezeigt. Es findet also eine Stabilisierung des Radikal-anions durch die Delokalisierung des ungepaarten Spins statt (Abbildung 41). Dies erfordert eine gewisse π -Konjugation.

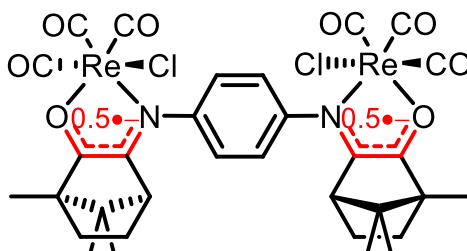


Abbildung 41: Delokalisierte Ladungsverteilung des Radikal-anions $\{(\mu\text{-dccb})^{\bullet-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$.

Die negativeren Reduktionspotentiale der asymmetrischen Komplexe sind ein erster Hinweis darauf, dass durch die Einführung der Substituenten diese Delokalisierung nicht mehr stattfindet und somit eine Strukturveränderung der asymmetrischen Radikal-anionen nicht mehr so einfach abläuft verglichen mit dem symmetrischen Analogon.

In Abbildung 42 sind die ersten beiden Reduktionen von **1** – **4** dargestellt. Der Einfluss auf die Reduktionspotentiale von elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten wurde in zahlreichen Studien untersucht^[57,60,61]. Metallkomplexe, die Liganden mit elektronenziehenden Substituenten wie $-\text{CF}_3$ oder $-\text{NO}_2$ enthalten, haben positivere Reduktionspotentiale als Metallkomplexe, die Liganden mit elektronenschiebenden Substituenten wie $-\text{CH}_3$ oder $-\text{OMe}$ besitzen. Im Fall der Verbindungen **1** – **4** ist der Trend allerdings genau umgekehrt (vgl Tabelle 9).

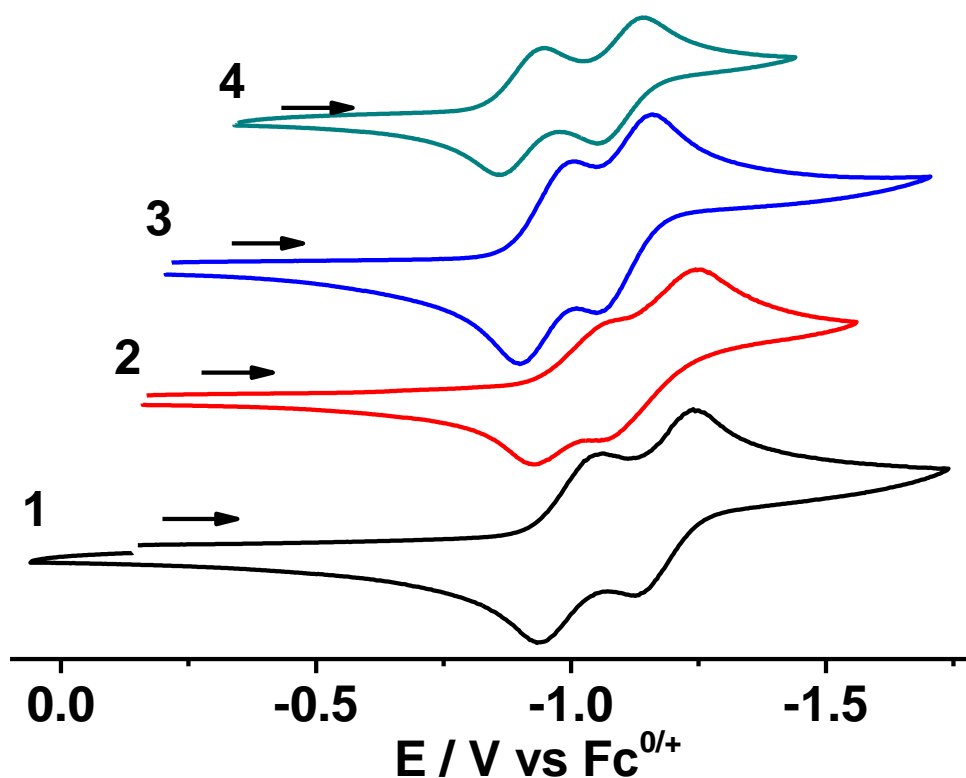


Abbildung 42: Vergleich der ersten und zweiten Reduktion der Komplexe **1** – **4**. Gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, bei 100 mV s^{-1} und RT an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Während die erste Reduktion für die Verbindungen **1** und **2** bei -1.0 V stattfindet, werden **3** und **4** bereits bei einem Potential von -0.95 bzw. -0.9 V reduziert. Die zweite Reduktion liegt dann jeweils bei $-1.19, -1.16, -1.11$ bzw. -1.10 V . Die Fähigkeit zur energetischen Absenkung des LUMOs von elektronenziehenden Substituenten kommt in dieser Reihe nicht zum Tragen. Womöglich überwiegen hier sterische Effekte der Substituenten, sodass eine Interaktion der beiden OCCN-Fragmente erschwert wird.

Die CV-Experimente zeigen, dass die Komplexe **1** – **4** in drei unterschiedlichen Redoxzuständen $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{0/\bullet-/2-}$ zugänglich sind und stabil vorliegen können.

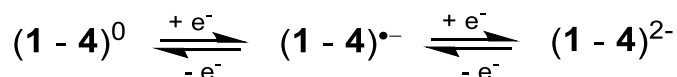


Abbildung 43: Redoxschema der ersten beiden reversiblen Reduktionen für die Komplexe **1** – **4**.

Vergleicht man die Komproportionierungskonstanten K_c für alle Komplexe, so findet man keine Änderung zwischen dem symmetrisch verbrückten Komplex und den nitro- bzw. methylsubstituierten Komplexen ($K_c = 515$). Die Stabilität des radikal-anionischen Intermediates ist für den methoxysubstituierten Komplex $4^{\bullet-}$ mit $K_c = 2450$ am größten. Dieser hat auch die am stärksten anodisch verschobenen Reduktionspotentiale.



Abbildung 44: Disproportionierung des radikalischen Intermediats.

Die Komproportionierungskonstante des trifluoromethylsubstituierten Komplexes liegt mit $K_c = 1660$ in der Mitte. Das Intermediat wird also durch die elektronenziehenden Eigenschaften des Substituenten leicht stabilisiert. Die relativ kleinen Komproportionierungskonstanten sprechen gegen eine delokalisierte Ladungsverteilung aller Radikal-anionen und daher eher für eine gemischtvalente Situation der Klasse II^[14].

2.3.4 IR-Spektroelektrochemie

Das Metallkomplexfragment $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ermöglicht die IR-spektroskopische Verfolgung der Metallcarbonylstreckschwingungen während der ersten beiden reversiblen Reduktionen für die Verbindungen **1** – **4**. Dafür wurden diese in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung gelöst und die spektroelektrochemischen Untersuchungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[62] durchgeführt. In Abbildung 45 und Abbildung 46 sind die Ergebnisse dargestellt. Tabelle 10 gibt eine Zusammenfassung der Schwingungsfrequenzen an.

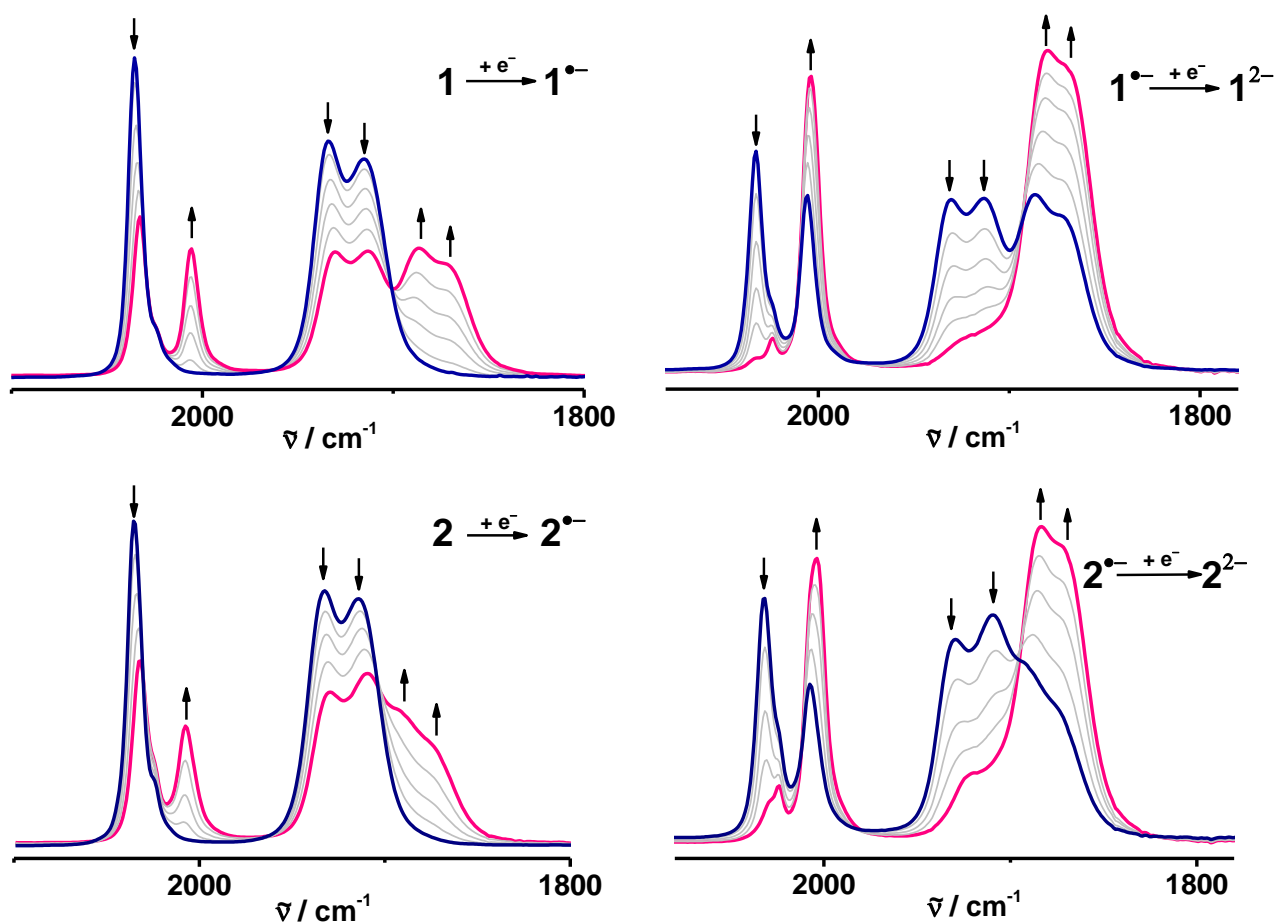


Abbildung 45: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten und zweiten Reduktion von Verbindungen **1** und **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei RT. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

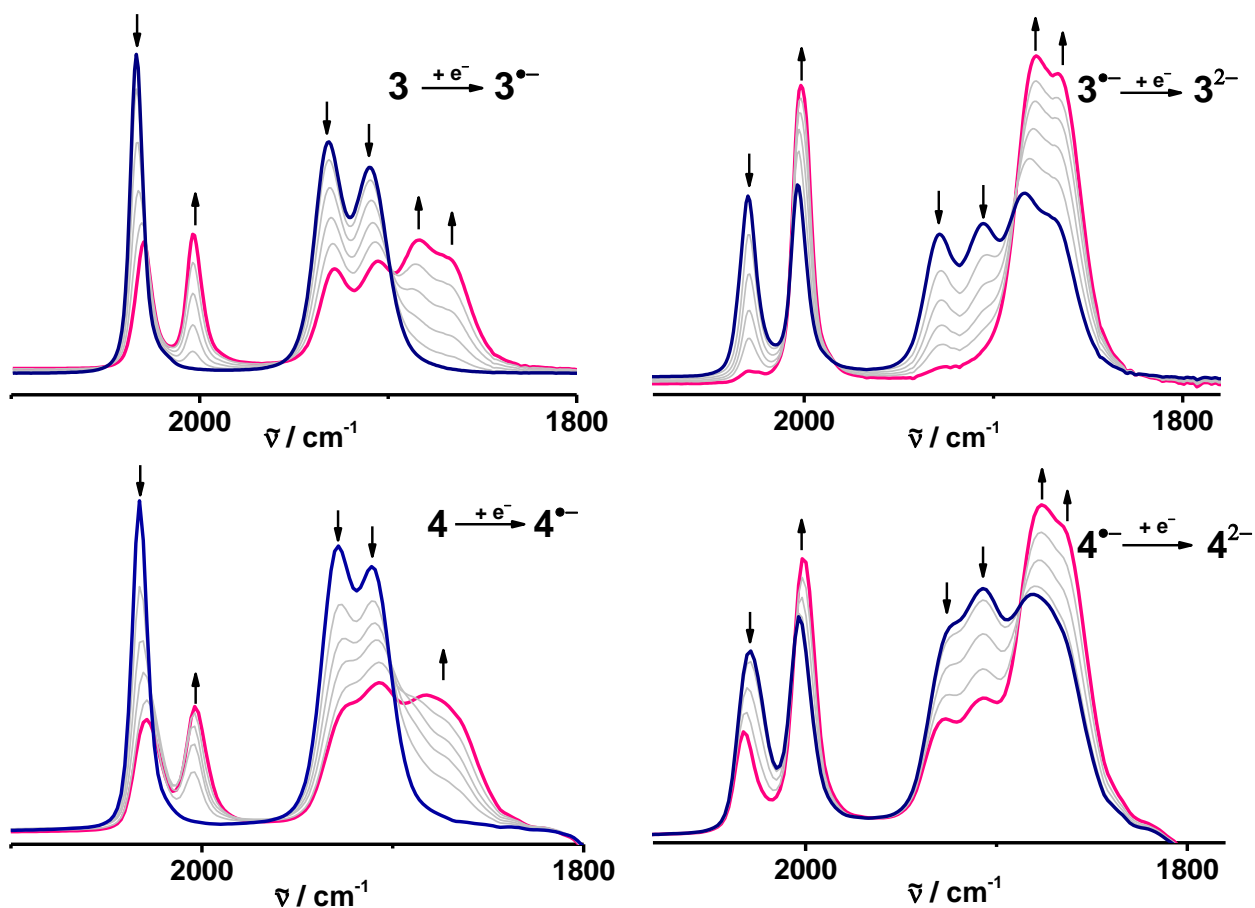


Abbildung 46: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten und zweiten Reduktion von Verbindungen **3** und **4** in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei RT. Verbindung **3** wurde von Dr. Jan Fiedler gemessen.

Tabelle 10: IR Streckschwingungsbanden der Metallcarbonyle von $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^n$ für $n = 0, \bullet-, 2-$ und deren jeweilige Änderung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$.

| Verbindung | $\tilde{\nu}_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------|--|--|
| 1 | 2035, 1934, 1915 | |
| 1^{•-} | 2032, 2006, 1930, 1913, 1887, 1872sh | 29, 47, 43 |
| 1²⁻ | 2004, 1880, 1870sh | 31, 54, 45 |
| 2 | 2036, 1932, 1914 | |
| 2^{•-} | 2033, 2008, 1930, 1909, 1890sh, 1875sh | 28, 42, 39 |
| 2²⁻ | 2004, 1884, 1872sh | 32, 48, 42 |
| 3 | 2034, 1931, 1910 | |
| 3^{•-} | 230, 2004, 1928, 1905, 1884, 1868sh | 30, 47, 42 |
| 3²⁻ | 2002, 1877, 1866 | 32, 54, 44 |
| 4 | 2033, 1928, 1911 | |
| 4^{•-} | 2029, 2004, 1922sh, 1907, 1882, 1870sh | 29, 46, 41 |
| 4²⁻ | 2002, 1876, 1865sh | 31, 52, 46 |

Die isolierten neutralen Formen **1**⁰, **2**⁰, **3**⁰ und **4**⁰ zeigen drei Streckschwingungsbanden wie sie für *fac*-[Re(CO)₃Cl(π -Akzeptorchelat)]-Komplexe üblich sind^[5,63–67]. Dabei liegen zwei der Schwingungsbanden energetisch recht nah beieinander ($\approx 1910 - 1934 \text{ cm}^{-1}$) und die dritte ist zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben ($\approx 2034 \text{ cm}^{-1}$). Ein Einfluss der Substituenten auf die Schwingungsanregungsenergie ist hier nicht eindeutig zu erkennen. Zwar sind die Schwingungsenergien für die beiden Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben, die Differenz beträgt allerdings maximal 6 cm^{-1} . Auch die Asymmetrie der Brückenliganden zeigt sich nicht in den IR-Spektren der Verbindungen, sodass für die beiden Re^I-Zentren eine symmetrische Ladungsverteilung und somit identische Koordinationsumgebungen für alle Neutralverbindungen bestätigt werden kann.

Dies ändert sich allerdings drastisch nach der ersten Reduktion. Die ursprünglichen Banden gehen auf ungefähr die Hälfte ihrer Intensität zurück und verschieben sich dabei nicht wesentlich. Die größte Verschiebung liegt bei $\Delta\tilde{\nu} = 6 \text{ cm}^{-1}$. Dafür erscheinen bei allen Verbindungen drei neue Banden, die zu maximal 47 cm^{-1} geringeren Wellenzahlen verschoben sind (Tabelle 10) und deren Intensitäten ähnlich zu den zurückgegangenen Banden ist. Für die radikal-anionischen Intermediate (**1** – **4**)^{•-} sind die beiden Rheniumzentren nun also nicht mehr identisch. Vielmehr sieht man die ursprüngliche Metallcarbonylstreckschwingungen mit der Hälfte an Intensität und gleichzeitig drei neue Metallcarbonylstreckschwingungen. Diese weisen darauf hin, dass nur eines der beiden Rheniumzentren eine Änderung der Ladungssituation erfährt. Dieses Verhalten zeigt starke Ähnlichkeiten mit den von Clifford P. Kubiak untersuchten verbrückten Ru₃^{III,III,II}-Clusterkomplexen der Form $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{CO})(\text{L})_2\text{BL}]^-\}$, wobei L = Pyridylligand und BL = Pyrazin oder Bipyridin sind^[45]. Die Verbindungen sind ebenfalls zweifach reversibel reduzierbar und die IR-spektroskopische Verfolgung der Carbonylstreckschwingungsbande für die neutrale, die einfach reduzierte und zweifach reduzierte Spezies lassen Rückschlüsse über die Lokalisierung bzw. Delokalisierung der Ladungsverteilung auf der IR-Zeitskala zu. Führt die Einelektronenreduktion zu einer lokalisierten (nur eines der beiden Ru₃-Cluster liegt in reduzierter Form vor) Ladungsverteilung (BL = 4,4'-Bipyridin), sind auch hier zwei unterschiedliche Carbonylstreckschwingungsbanden mit gleicher Intensität sichtbar, deren Wellenzahlen ähnlich wie die der neutralen und zweifach reduzierten Spezies sind. Dieses Verhalten lässt sich auf die insgesamt sechs Metallcarbonylstreckschwingungsbanden der hier vorgestellten Komplexe übertragen. Die

relativ geringe Verschiebung der Banden um maximal 50 cm^{-1} deutet auf eine ligandenzentrierte Reduktion hin^[68,69]. Im Fall der Radikalanionen $\mathbf{1}^{\bullet-}$, $\mathbf{2}^{\bullet-}$, $\mathbf{3}^{\bullet-}$ und $\mathbf{4}^{\bullet-}$ liegt also auf der Zeitskala der IR-Spektroskopie ($\approx 10^{-12} \text{ s}$) eine asymmetrische Ladungsverteilung vor, bei welcher der Spin auf genau einem der OCCN-Fragmente lokalisiert ist und somit nur eines der beiden Re-Atome eine Änderung der Ladungssituation erfährt. Auch im symmetrisch verbrückten Fall $\{(\mu\text{-dccb})^{\bullet-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ konnte eine asymmetrische Ladungsverteilung im IR-Experiment nachgewiesen werden^[10]. Hier wurden allerdings nur fünf Metallcarbonylstreckschwingungsbanden beobachtet, wodurch eine gewisse Delokalisierung der Ladungsverteilung auf der IR-Zeitskala angenommen werden muss. Die klare Trennung der beiden OCCN-Fragmente in reduzierte und neutrale Form durch jeweils drei Metallcarbonylstreckschwingungen in den asymmetrisch verbrückten Komplexen ist allerdings neu.

Nach Aufnahme eines zweiten Elektrons entstehen die Verbindungen $\mathbf{1}^{2-}$, $\mathbf{2}^{2-}$, $\mathbf{3}^{2-}$ und $\mathbf{4}^{2-}$, die ursprünglichen Banden gehen komplett zurück und die neu gebildeten Banden nehmen an Intensität zu. Außerdem ist eine leichte Verschiebung der beiden sehr nahe beieinander liegenden Banden zu erkennen. Nach der zweiten Reduktion sind also wieder nur noch drei Metallcarbonylstreckschwingungen vorhanden. Diese sind um ungefähr $30\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigen Energien verschoben und somit wird die Symmetrie der Ladungsverteilung wiederhergestellt. Beide OCCN-Fragmente liegen nun in einfach reduzierter Form vor und die Koordinationsumgebungen der beiden Re^{I} -Zentren ist wieder identisch.

DFT-Rechnungen, die für den methylsubstituierten Komplex $\mathbf{3}^{0/\bullet-/2-}$ durchgeführt wurden, geben die experimentellen IR-Spektren gut wieder (Abbildung 47). Die Aufspaltung der CO-Streckschwingungsfrequenzen sowie deren verminderte Intensität im Fall von $\mathbf{3}^{\bullet-}$ wird durch die asymmetrische Ladungsverteilung verursacht und bestätigt somit die experimentellen Befunde.

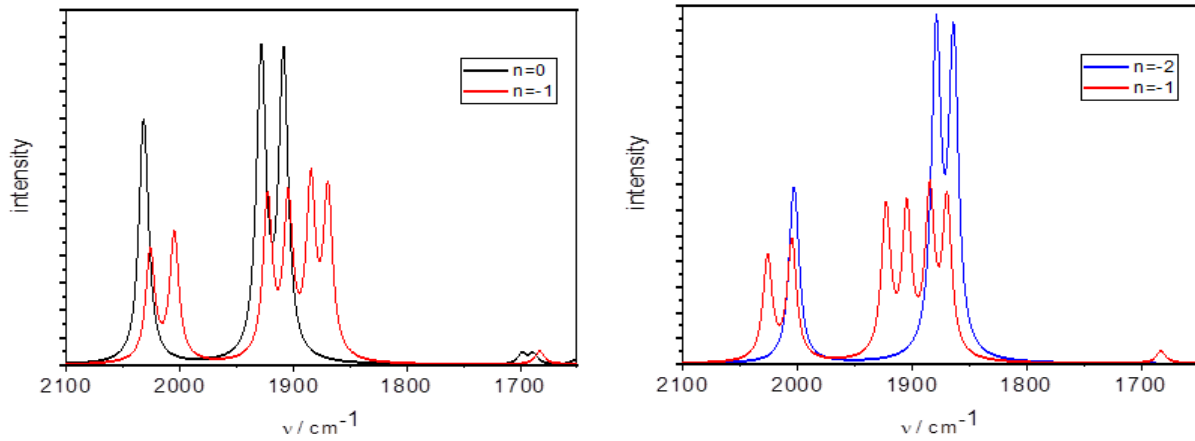


Abbildung 47: DFT-berechnete IR-Spektren der Redoxserie 3^n , $n = 0, -1, -2$. Berechnet von Dr. Stanislav Zális. G16 / PBE0 / PCM- CH_2Cl_2 .

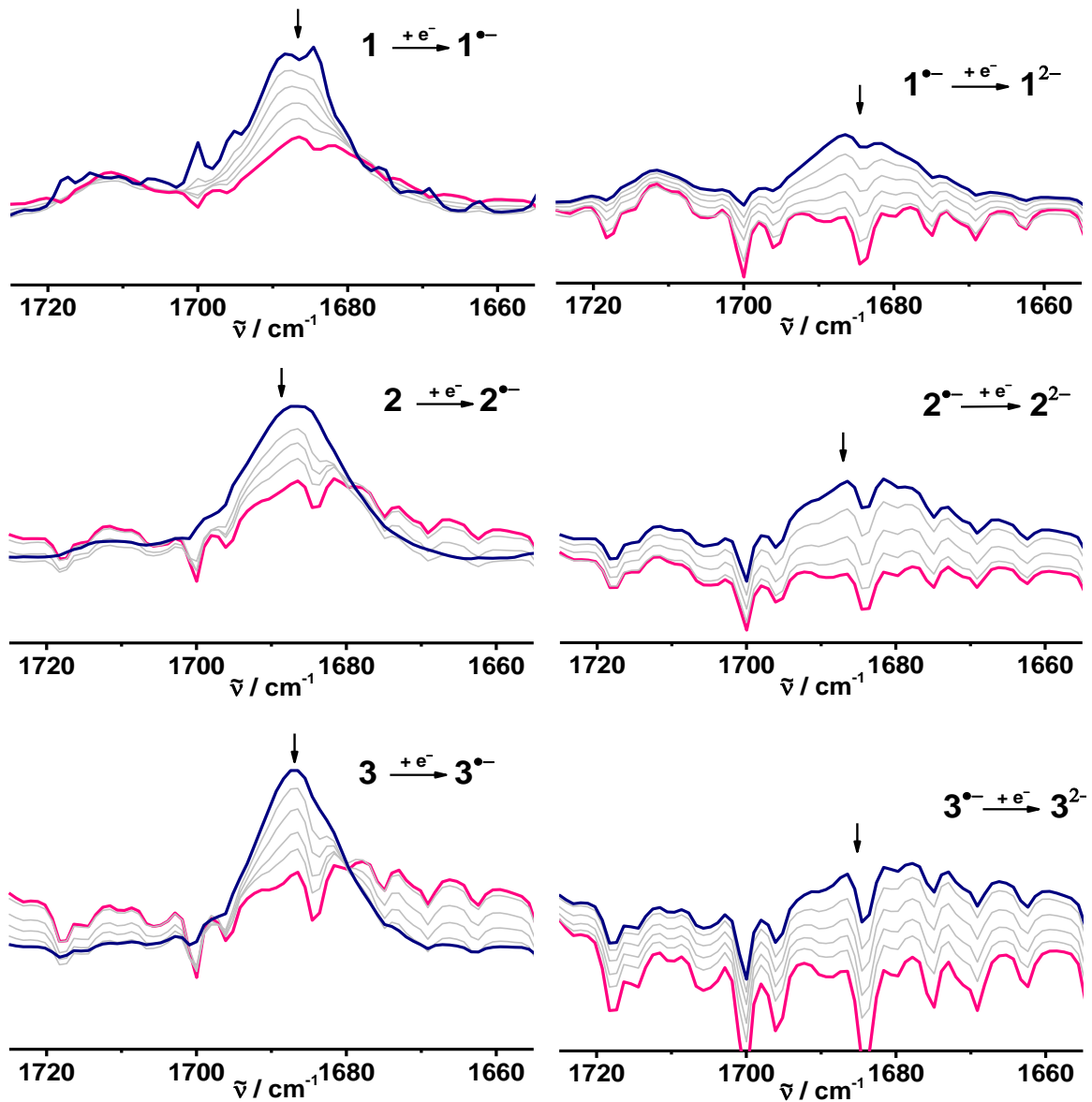


Abbildung 48: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der cci-Carbonylstreckschwingung von **1**, **2** und **3**. Gemessen von Dr. Jan Fiedler in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei RT.

Für die Verbindungen **1 – 3** konnte auch die Carbonyl-Funktion der Campher-Einheit durch IR-SEC-Messungen verfolgt werden (Abbildung 48). Diese sind jeweils durch eine schwache Bande bei 1688 (**1**), 1686 (**2**) bzw. 1687 (**3**) cm^{-1} gekennzeichnet. Nach der ersten Reduktion gehen auch die Intensitäten dieser Banden auf die Hälfte zurück und sie verschwinden nach der zweiten Reduktion vollständig. Auch hier kann man also feststellen, dass während der ersten Reduktion nur eines der beiden OCCN-Fragmente reduziert wird und die Carbonyl-Funktion des nicht-reduzierten OCCN-Fragments noch weiterhin bestehen bleibt.

Aus dem IR-Experiment kann man hier also auf eine organische Gemischtvalenz schließen, da die Verschiebung der Metallcarbonylstreckschwingungen maximal ungefähr 50 cm^{-1} beträgt. Eine Änderung der Ladung der Metallzentren hätte eine deutlich stärkere Verschiebung von mehr als 100 cm^{-1} zur Folge^[5,56,66]. Die Verschiebung der Banden zu niedrigeren Wellenzahlen stimmt mit einer Schwächung der CO-Dreifachbindungen überein. Die zusätzliche Elektronendichte am Chelatligand (Besetzung des π^* -Orbitals) führt zu einer Schwächung der π -Rückbindung zwischen demselben und dem Rheniumzentrum. Dies wiederum führt zur Stärkung der π -Rückbindung zwischen besetzten d-Orbitalen des Rheniums und den antibindenden π^* -Orbitalen der Carbonyl-Liganden, woraus eine Schwächung der CO-Dreifachbindung resultiert^[68].

Abbildung 49 stellt die Redoxchemie der ersten und zweiten Reduktion der Komplexe **1 – 4** nach den bisherigen Ergebnissen von Cyclovoltammetrie und IR-Spektroelektrochemie zusammenfassend dar.

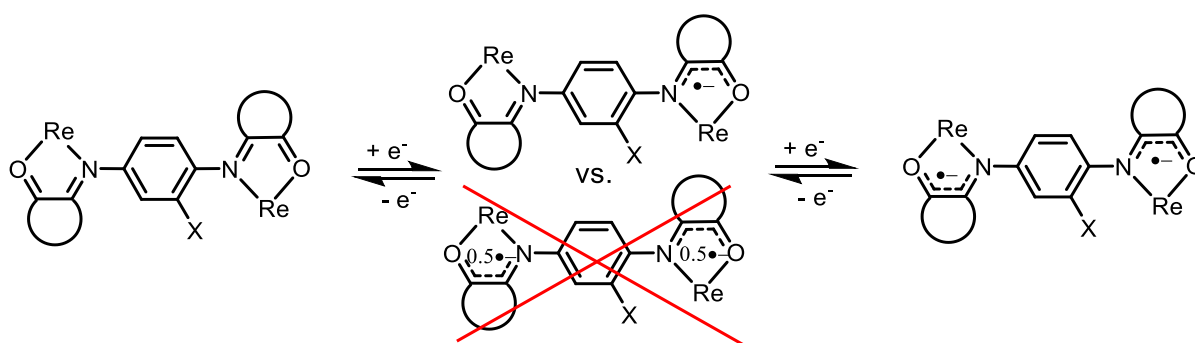


Abbildung 49: Redoxschema der ersten und zweiten Reduktion mit Darstellung der jeweiligen Ladungsverteilung für die Komplexe **1 – 4**.

2.3.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Messungen für die ersten beiden Reduktionen von **1** – **4** konnten ebenfalls in einer OTTLE-Zelle^[62] in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellt und deren Daten in Tabelle 11 zusammengefasst.

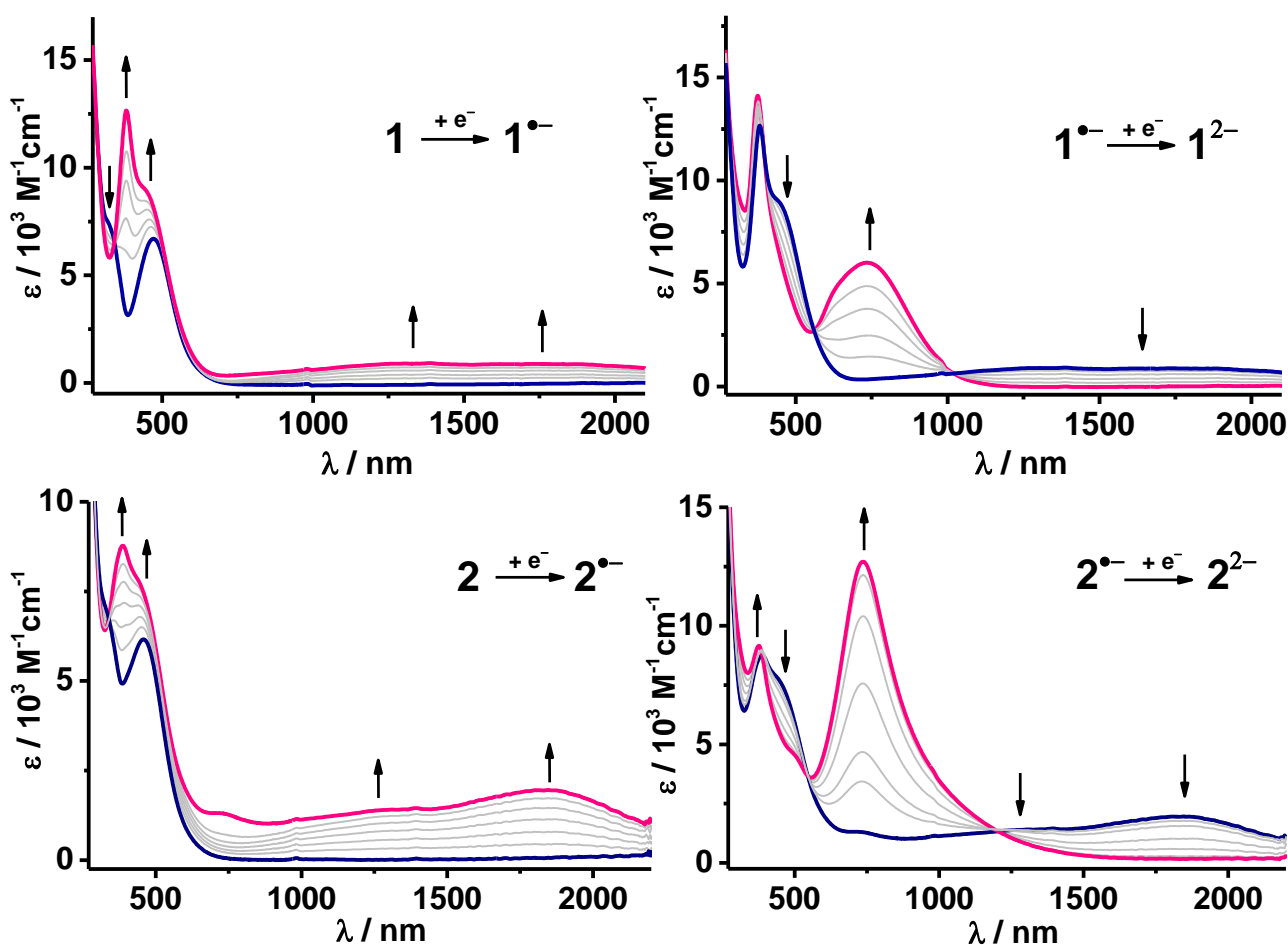


Abbildung 50: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten und zweiten Reduktionen der Komplexe **1** und **2**. Gemessen wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung bei RT von Jan Fiedler.

Die Spektren der isolierten Formen **1**⁰ und **2**⁰ sind sehr ähnlich. Beide zeigen einen für diese Art von Verbindungen typischen^[66] MLCT-Übergang bei 471 bzw. 459 nm mit typischen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 6700$ bzw. $6100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Außerdem zeigen beide einen weiteren Übergang, der jeweils als Schulter bei 326 und 330 nm erkennbar ist.

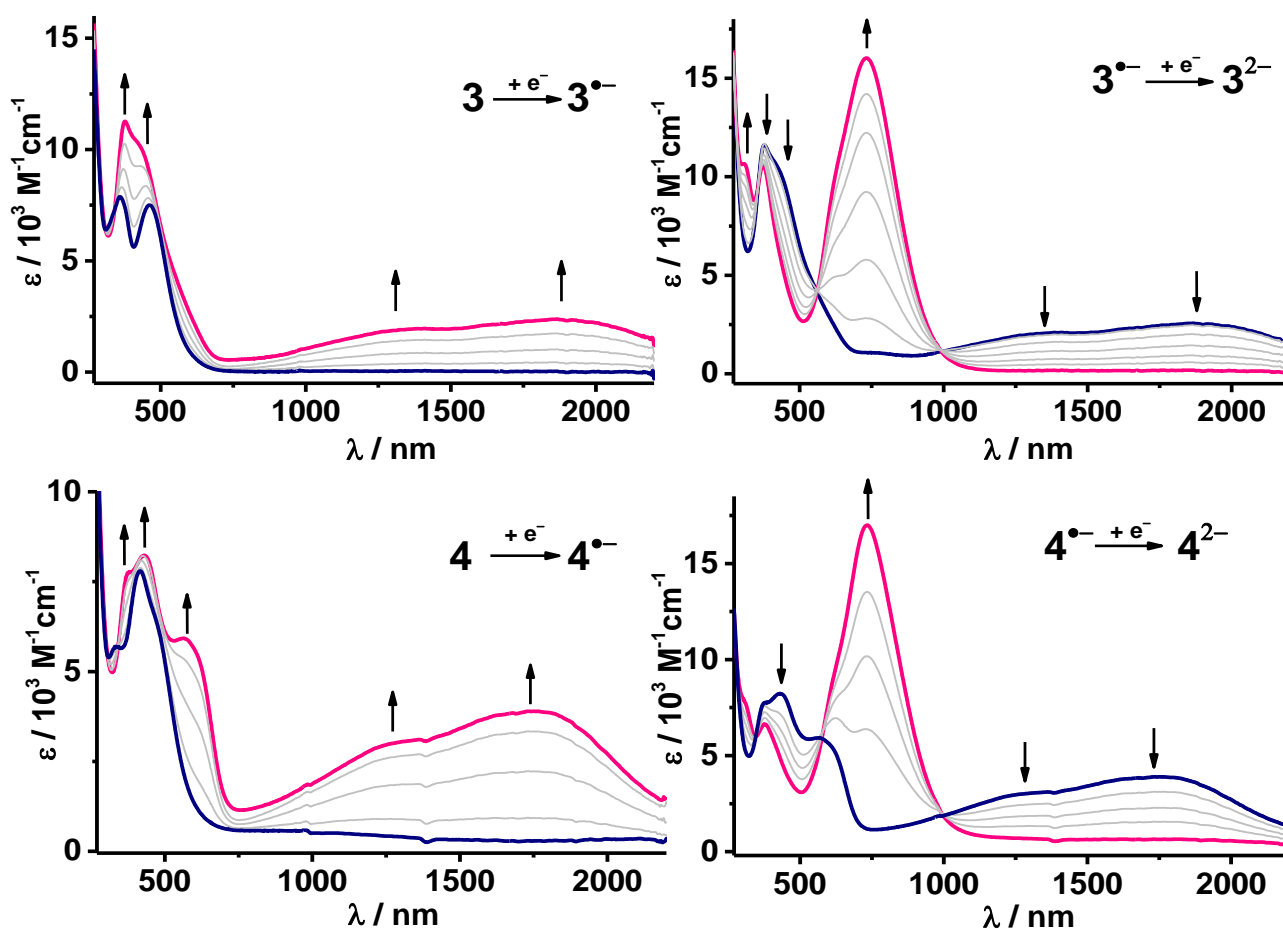


Abbildung 51: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten und zweiten Reduktionen der Komplexe **3** und **4**. Gemessen wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung bei RT.

Tabelle 11: Daten der UV/Vis/NIR-SEC Messungen von **1** – **4** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung bei RT.

| | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}) / \text{nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ |
|-----------------------|---|
| 1 | 471 (6 700), 326 (sh) |
| 1^{•-} | 1853 (800), 1268 (sh), 452 (sh), 380 (12 700) |
| 1²⁻ | 734 (6 000), 375 (14 100) |
| 2 | 459 (6 100), 330 (sh) |
| 2^{•-} | 1869 (1 700), 1328 (sh), 447 (sh), 387 (8 800) |
| 2²⁻ | 738 (12 700), 375 (9 200) |
| 3 | 461 (7 500), 360 (7 900) |
| 3^{•-} | 1912 (2 300), 1293 (sh), 434 (sh), 377 (11 300) |
| 3²⁻ | 732 (16 000), 374 (10 600), 308 (10 700) |
| 4 | 418 (7 800), 336 (5 600) |
| 4^{•-} | 1793 (3 600), 1281 (sh), 570 (sh), 429 (8 200), 378 (sh) |
| 4²⁻ | 734 (17 000), 375 (6 600), 309 (sh) |

Das Spektrum der isolierten Form $\mathbf{3}^0$ zeigt ebenfalls einen typischen MLCT-Übergang bei 461 nm mit $\epsilon = 7500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und einen zweiten Übergang bei 360 nm, welcher im Vergleich zu $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ eine bathochrome Verschiebung zeigt. Der MLCT von Verbindung $\mathbf{4}^0$ zeigt gegenüber allen anderen eine hypsochrome Verschiebung und liegt bei 418 nm. Der Übergang vom Metallfragment in das am Liganden lokalisierte LUMO benötigt hier also die höchste Energie. Dies spricht hier also für eine Anhebung desselben bei Einführung eines elektronenschiebenden Substituenten.

Für den CH_3 -substituierten Komplex $\mathbf{3}$ konnten TD-DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Die berechneten UV/Vis/NIR-Spektren der Redoxserie $\mathbf{3}^{0/\bullet-/-2-}$ geben den Verlauf der experimentellen Spektren qualitativ gut wieder und sind in Abbildung 52 dargestellt.

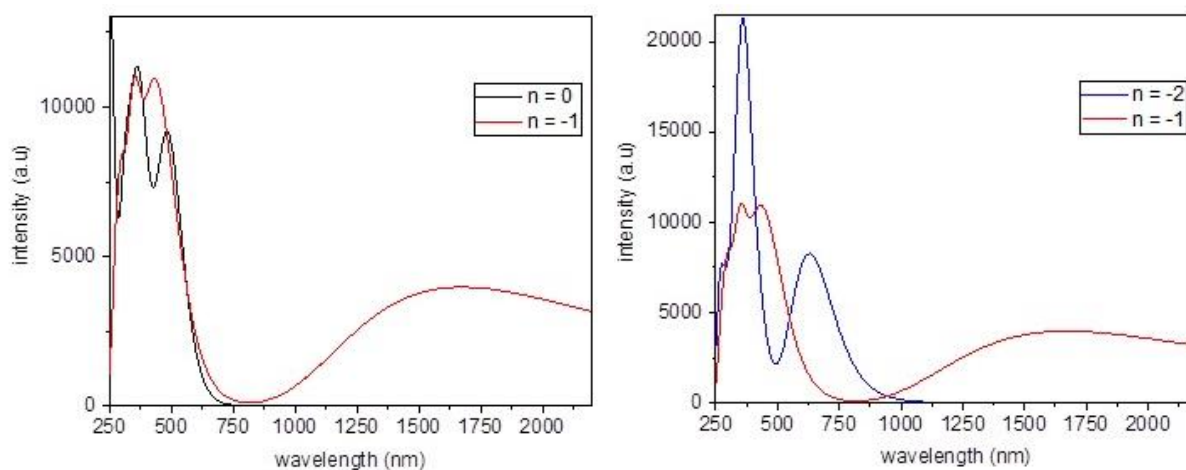


Abbildung 52: TD-DFT-berechnete UV/Vis/NIR-Spektren der Redoxserie $\mathbf{3}^{0/\bullet-/-2-}$. Berechnet von Dr. Stanislav Záliš. G16 / PBE0 / PCM- CH_2Cl_2 .

So wurden für $\mathbf{3}^0$ die experimentellen Übergänge bei 461 und 360 nm beide als überwiegende MLCT-Übergänge berechnet. Die energetisch tiefer liegende Absorption wurde als Übergang von HOMO-2 und HOMO-3 nach LUMO und LUMO+1 bei 487 nm berechnet. Die kurzwelligere Absorption wurde als Übergang von HOMO-5 nach LUMO bei 380 nm berechnet. Die Grenzorbitale von $\mathbf{3}^0$ sind in Abbildung 53 dargestellt. Die energetisch sehr nahebeieinander liegenden Orbitale HOMO bis HOMO-5 sind alle überwiegend metallbasiert mit zusätzlichen Carbonyl- bzw. Chloridanteilen. LUMO und LUMO+1 bestehen aus π^* -Orbitale der Campherchinonimineinheiten. Es kann hier also für beide Übergänge ein MLCT-Charakter bestätigt werden.

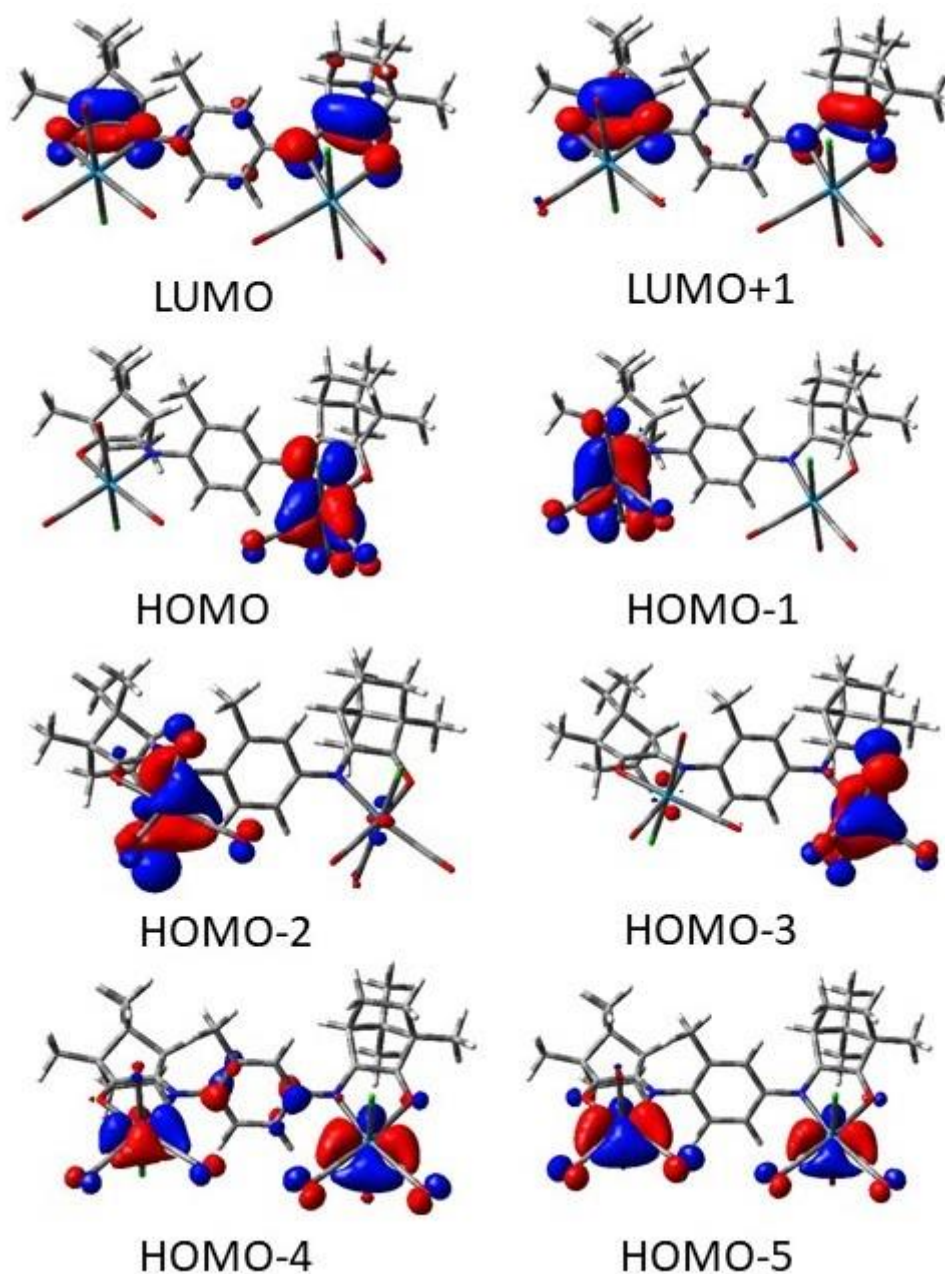


Abbildung 53: Darstellung der Grenzorbitale von 3^0 . Berechnet von Dr. Stanislav Záliš. G16 / PBE0 / PCM- CH_2Cl_2 .

Die Intensitäten aller MLCT-Übergänge sind bei den dinuklearen Verbindungen etwa doppelt so groß wie in den mononuklearen Analoga (vergleiche Kapitel 3.6). Es kann daher angenommen werden, dass beide Metallkomplexzentren gleichzeitig in den angeregten Zustand übergehen können (Abbildung 54) und sich hier wie solvensgetrennte Einheiten verhalten.

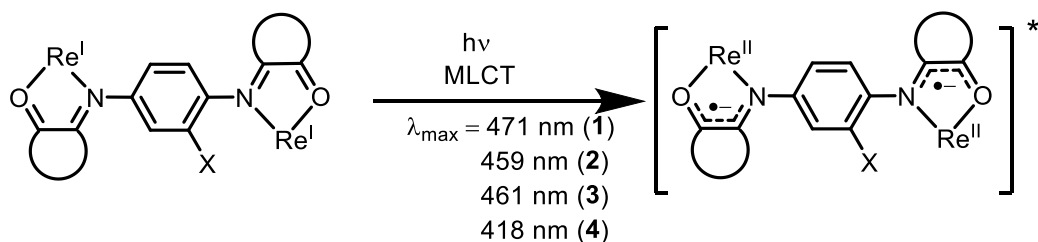


Abbildung 54: MLCT-Übergänge der Komplexe **1 – 4**.

Nach der ersten Reduktion ändern sich die Spektren deutlich. Alle vier Radikalanion (**1 – 4**)^{•-} zeigen eine NIR-Absorption. Dabei steigt die Intensität der Absorptionen der jeweiligen substituierten Verbindungen wie folgt an: $\text{CF}_3 < \text{NO}_2 < \text{CH}_3 < \text{OMe}$. Entsprechend den Ergebnissen der IR-Spektroskopie, die eine lokalisierte Ladungsverteilung der Radikalanionen im Zeitfenster von ca. 10^{-13}s bestätigt, kann für die NIR-Absorption ein IVCT-Übergang angenommen werden. Hierbei findet ein intramolekularer Elektronentransfer von dem reduzierten $(\text{OCCN})^{\bullet-}$ - zum neutralen $(\text{OCCN})^0$ -Chelatfragment statt. Dieser Übergang ist wahrscheinlicher, wenn die Elektronendichte auf der Phenylenbrücke erhöht wird.

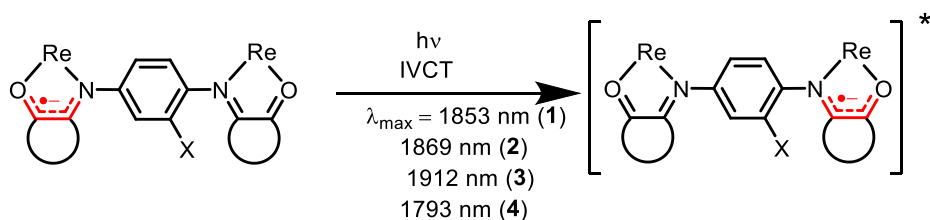


Abbildung 55: Möglicher IVCT-Übergang der Komplexe (**1 – 4**)^{•-}.

Alternativ wäre für die NIR-Absorption auch ein Intraligandübergang ($\pi \rightarrow \pi^*$) denkbar. Dies konnte allerdings für das Radikalanion **3**^{•-} mittels TD-DFT-Rechnungen nicht bestätigt werden. Die Geometrieoptimierung der reduzierten Spezies zeigt zwei energetisch gleiche Konformationen mit cis- oder trans-Orientierung der Chlorid-Liganden, wie es in Abbildung 56 dargestellt ist. Die NIR-Absorption wurde als Übergang αHOMO nach αLUMO bei 1672 nm berechnet (Abbildung 52, Abbildung 56), was den IVCT-Charakter des Übergangs bestätigt.

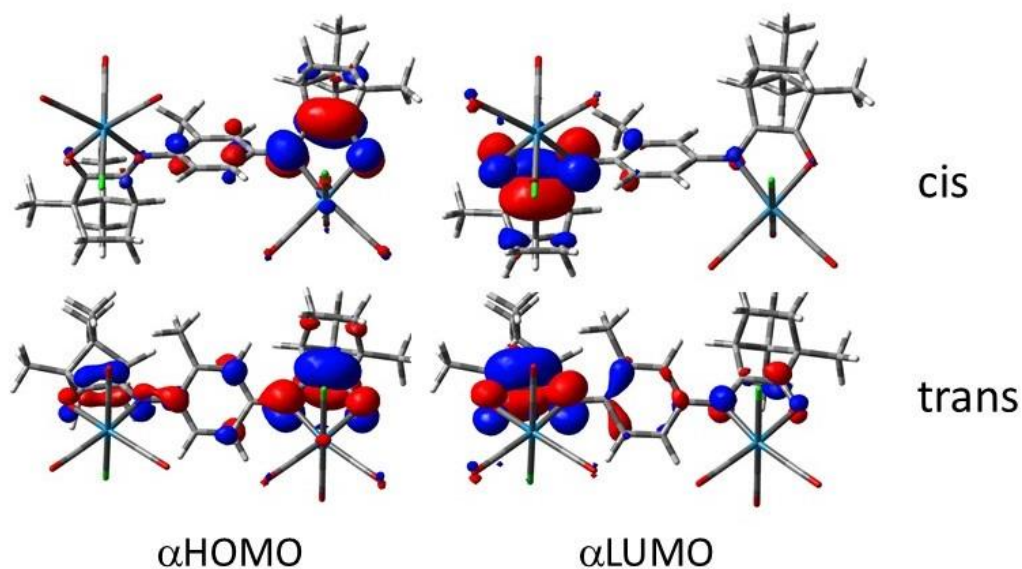


Abbildung 56: Darstellung der Grenzorbitale von $3^{\bullet-}$, welche am IVCT beteiligt sind. Die cis- und trans-Orientierung der Chloridliganden wurde dabei als energetisch gleich berechnet. Berechnet von Dr. Stanislav Záliš. G16 / PBE0 / PCM- CH_2Cl_2 .

Die sehr breiten NIR-Absorptionen zeigen alle eine Schulter im etwas kurzwelligerem Bereich zwischen 1268 und 1398 nm und können als Überlagerung zweier Gauss-Kurven beschrieben werden.

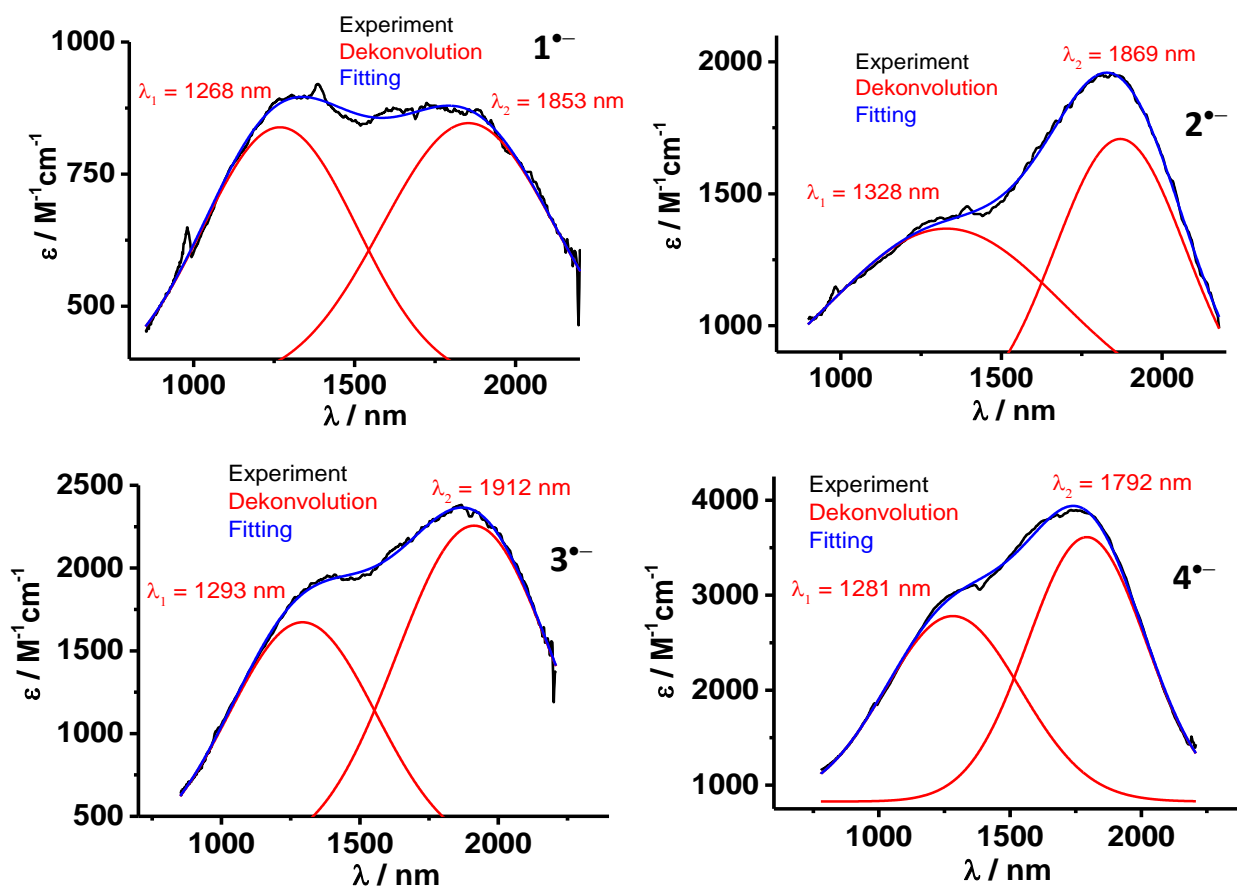


Abbildung 57: Dekonvolution der experimentellen NIR-Absorptionen der Radikalanionen.

Dr. Vasileios Filippou konnte in seiner Doktorarbeit bei Arbeiten mit dem symmetrisch-verbrückten Analogon $\{(\mu\text{-dccb})^{\bullet-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ mit Hilfe von DFT-Berechnungen einen möglichen Zusammenhang zwischen der kurzwelligeren NIR-Absorption und Rotationsisomeren der Verbindung feststellen. Die beiden Chelatfragmente können um die $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{-N}_{\text{OCCN}}$ -Einfachbindungen rotieren und dabei ergab sich ein Zusammenhang zwischen dem Winkel der Verdrillung und der Energie des IVCTs^[10].

Es wäre allerdings auch möglich, dass es sich hierbei um eine sogenannte „bridge band“ nach C. Lambert handelt^[70]. Dieser konnte die Schulter für organisch gemischt-valente Verbindungen einem Elektronentransfer von der ladungstragenden zur verbrückenden Einheit zuordnen. So könnte es sich auch bei den hier gezeigten Verbindungen um einen Übergang $\pi(\text{OCCN})^{\bullet-} \rightarrow \pi^*(\text{phenylen})$ handeln.

Nach der Aufnahme eines zweiten Elektrons verschwindet die NIR-Absorption wieder. Dies ist im Einklang mit dem Verlust der Gemischtvalenz nach der zweiten Reduktion für die dianionischen Komplexe $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{2-}$ wie auch schon im IR-SEC-Experiment festgestellt. Dagegen weisen alle Komplexe eine mäßig bis intensive Absorption im sichtbaren Bereich bei ungefähr 730 nm auf. Auch der symmetrische Komplex $\{(\mu\text{-dccb})^{2-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ zeigt diese intensive Absorption bei 718 nm^[10]. Durch DFT-Rechnungen konnte dieser einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb des zweifach reduzierten Liganden zugeordnet werden. Die Struktur wurde hier als konjugiertes chinoides π -System wie in Abbildung 58 dargestellt berechnet^[10].

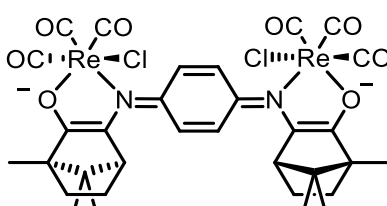


Abbildung 58: Konjugiertes π -System des symmetrisch verbrückten Komplexes $\{(\mu\text{-dccb})^{2-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10].

Auch bei den hier vorgestellten asymmetrischen Verbindungen könnten die zweifach reduzierten Formen eine ähnliche Struktur aufweisen. Die Intensität der Absorption nimmt hier folgendermaßen zu: CF_3 ($\epsilon = 6\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) < NO_2 ($12\,700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) < CH_3 ($16\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) < OMe ($17\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Somit ist der Übergang wahrscheinlicher, je mehr Elektronendichte auf dem Brückenligand liegt.

Für den methylysubstituierten dianionischen Komplex 3^{2-} wurden TD-DFT-Rechnungen angefertigt. Für den Singulettzustand ($\uparrow\downarrow$) konnte die Absorption bei 629 nm berechnet werden (Experiment: 732 nm). Die an diesem Übergang beteiligten Grenzorbitale (αHOMO , $\beta\text{HOMO} \rightarrow \alpha\text{LUMO}$, βLUMO) sind in Abbildung 59 dargestellt und bestätigen auch für 3^{2-} den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang innerhalb des konjugierten Liganden.

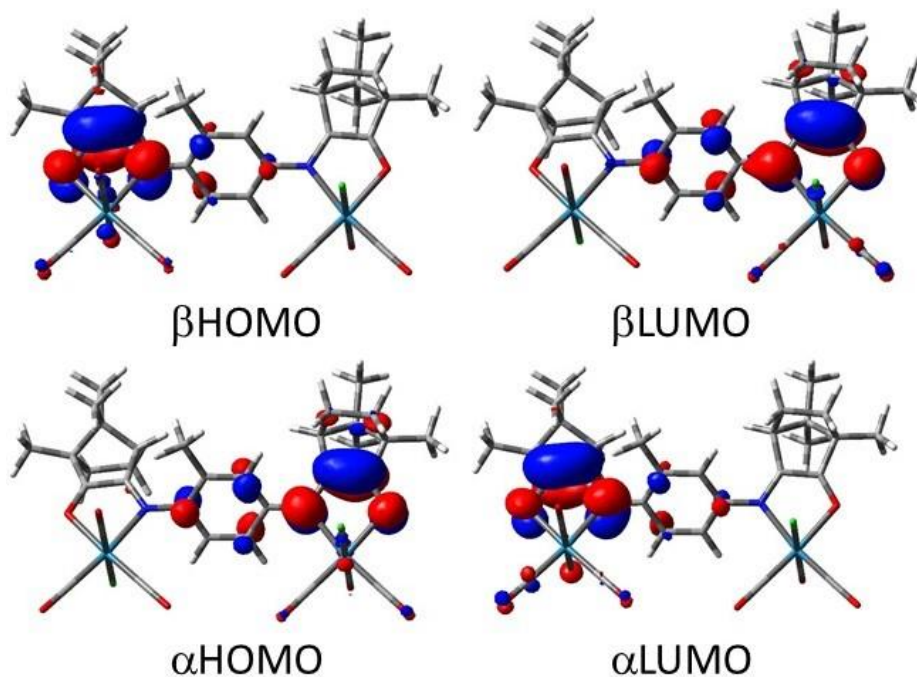


Abbildung 59: Darstellung der Grenzorbitale von 3^{2-} , welche am $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang innerhalb des konjugierten Liganden beteiligt sind.

2.3.6 EPR-Spektroskopie

Die radikal-anionischen Komplexe (**1** – **4**)^{•-} konnten alle EPR-spektroskopisch (X-Band) bei Raumtemperatur untersucht werden. Dabei konnte die Einelektronenreduktion entweder chemisch durch Zugabe von Cobaltocen in Dichlormethan oder elektrochemisch durch in situ Reduktion in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung stattfinden.

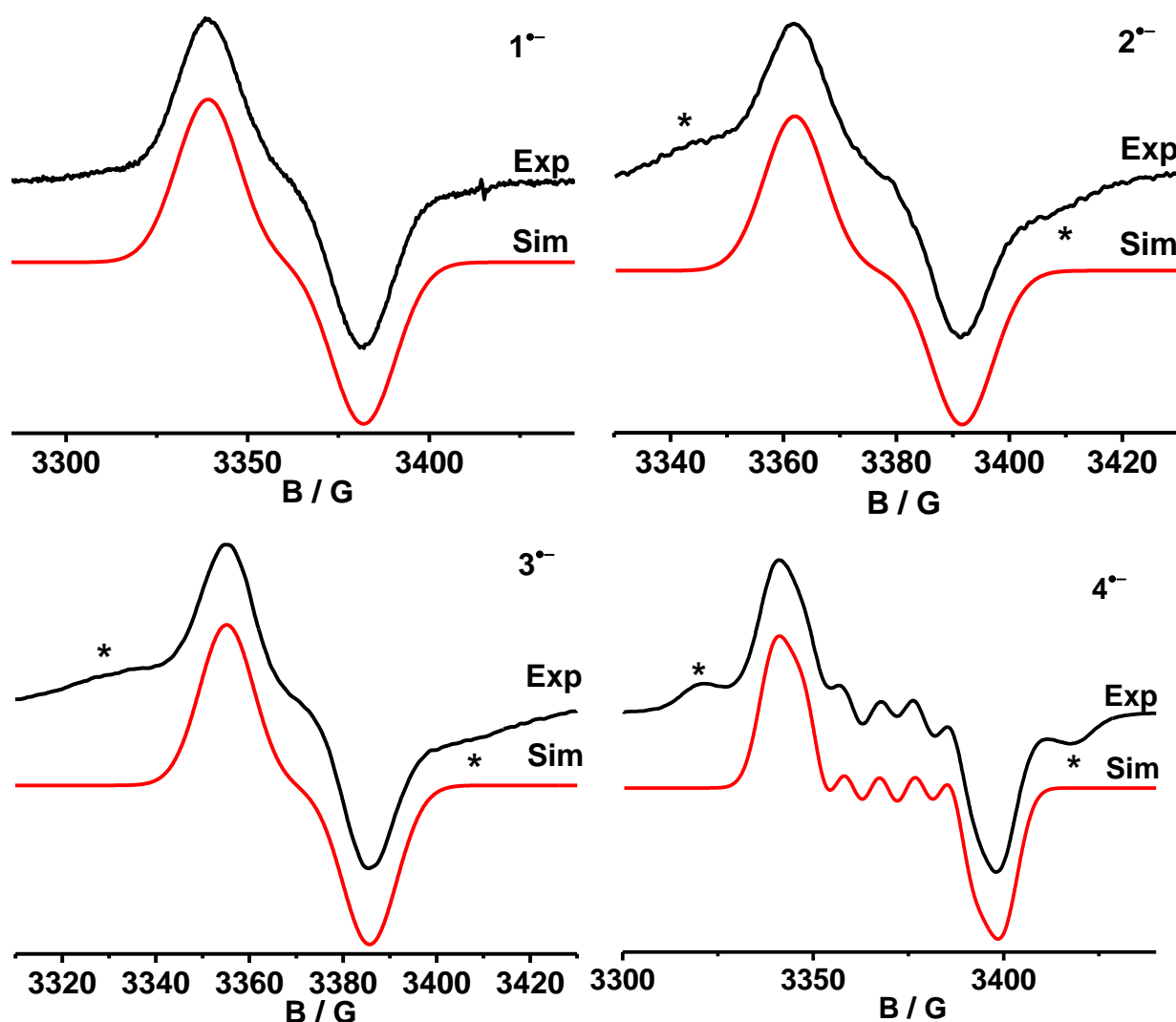


Abbildung 60: EPR-Spektren der Radikalanionen bei RT. **1**^{•-}, **3**^{•-} und **4**^{•-} wurden durch Cp_2Co in CH_2Cl_2 erzeugt. **2**^{•-} wurde elektrochemisch durch in situ Reduktion in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ erzeugt. * Signal aufgrund von Chloriddissoziation^[63,71].

Tabelle 12: Simulationsparameter der EPR-Spektren. Hyperfeinkopplungskonstanten und Linienbreiten in G.

| | g_{iso} | $a(^{185,187}\text{Re})$ | $a(^{35,37}\text{Cl})$ | Linienbreite _{Gauß} |
|-----------------------|------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|
| 1^{•-} | 2.0031 | 7.2 | - | 21 |
| 2^{•-} | 2.0038 | 5.0 | - | 13 |
| 3^{•-} | 2.0038 | 5.1 | - | 14 |
| 4^{•-} | 2.0042 | 9.3 | 3.5 | 10 |

Alle EPR-Spektren zeigen ein isotropes Signal mit g -Werten nahe dem des freien Elektrons (2.0023). Dies weist auf ein organisches Radikal hin und bestätigt somit eine ligandzentrierte Reduktion (Abbildung 60). Die für $[(\alpha\text{-Diimin})(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})]$ -Komplexe typische „Zwei-Linien-Form“^[63,65,66,71–73] zeigt eindeutig eine Kopplung zu nur einem Re-Atom (^{185,187}Re, zusammen 100% natürliche Häufigkeit, Kernspin jeweils $I = 5/2$). In Tabelle 12 sind alle Simulationsparameter für die Spektren zusammengefasst. Koppelt ein Elektronenspin zu einem Rheniumatom, sollten nach der Beziehung $2n+1$ ein Sechs-Linien-Spektrum zu erwarten sein. Die Präsenz des axialen Chloridliganden (^{35,37}Cl, zusammen 100% natürliche Häufigkeit, Kernspin jeweils $I = 3/2$) führt allerdings zu großen Linienbreiten (hier 10 – 19 G), sodass hier keine aufgelösten Spektren zu beobachten sind. Die Verbreiterung der Linien führt zur typischen „Zwei-Linien-Form“.

Das Spektrum von **4^{•-}** hat mit 10 G die geringste Linienbreite und zeigt somit die am besten aufgelösten Hyperfeinkopplungen. Für die Simulation muss eine ^{185,187}Re-Kopplung von 9.3 G und eine ^{35,37}Cl-Kopplung von 3.5 G angenommen werden. Diese liegen im ähnlichen Größenbereich der Linienbreite und somit sind diese deutlicher aufgelöst als in den anderen drei Spektren, bei denen die Linienbreiten deutlich größer als die Hyperfeinkopplungen sind (Tabelle 12).

Allgemein lässt sich also auch auf der Zeitskala des EPR-Experiments ($\approx 10^{-8}$ s) auf eine asymmetrische Ladungsverteilung für die Radikalanionen (**1 – 4**)^{•-} schließen. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu dem symmetrisch-verbrückten Analogon $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$, bei welchem das EPR-Spektrum eine Kopplung zu zwei äquivalenten Re-Atomen nahelegt und somit eine symmetrische Spinverteilung während des EPR-Experiments zu erkennen ist^[10]. Durch die Aufhebung der Symmetrie ist also mit allen Untersuchungsmethoden (UV/Vis/NIR-,

IR- und EPR-Spektroskopie) eine asymmetrisch lokalisierte Ladungsverteilung auf einem der beiden OCCN-Fragmenten bestätigt.

Auch DFT-Rechnungen für das Radikalanion $\mathbf{3}^{\bullet-}$ bestätigen die asymmetrische, ligandzentrierte Spinverteilung auf einem der OCCN-Fragmente (Abbildung 61). Der Spin ist hierbei größtenteils auf dem zum Methylsubstituenten meta-ständigen OCCN-Fragment lokalisiert.

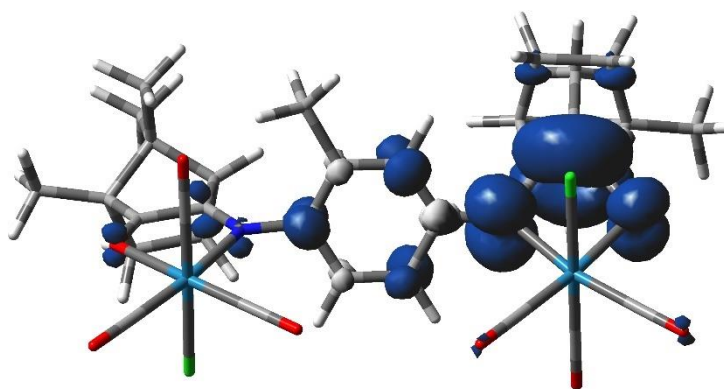


Abbildung 61: Spindichteverteilung von $\mathbf{3}^{\bullet-}$. G19 / PBE0/PCM- CH_2Cl_2 . Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

2.4 Zusammenfassung

Die Bischelatliganden dccb_x sowie die dinuklearen Komplexe der Form $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ mit $X = \text{CF}_3$ (**1**), NO_2 (**2**), CH_3 (**3**) und OMe (**4**) konnten isoliert und cyclovoltammetrisch, EPR-, IR-, UV/Vis/NIR-spektroelektrochemisch und teilweise strukturell sowie mittels DFT-Rechnungen charakterisiert werden. Die Reversibilität der ersten und zweiten Reduktion für die Redoxreihen $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{0/\bullet-/2-}$ konnte gezeigt werden.

Die Reduktionen finden jeweils an den OCCN-Fragmenten des verbrückenden Liganden statt, sodass es sich hierbei um organische ligandenzentrierte Gemischtvalenz bzw. Dianionen unter Metallkoordination handelt.

Die jeweiligen homovalenten Paare $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{0/2-}$ besitzen eine symmetrische Ladungsverteilung, was vor allem anhand der IR-Spektren deutlich wird. Diese zeigen jeweils nur drei

Metallcarbonyl-Streckschwingungsbanden, was auf eine Symmetrie der OCCN-Chelatfragmente hinweist (je zweimal OCCN^0 bzw. OCCN^-). Die gemischtvalenten Intermediate (**1** – **4**) $^{\bullet-}$ dagegen zeigen sechs Metallcarbonyl-Streckschwingungsbanden mit ähnlichen Intensitäten. Deren Wellenzahlen sind jeweils vergleichbar mit den neutralen bzw. dianionischen Verbindungen (Abbildung 62). Die EPR-Spektren der gemischtvalenten Intermediate zeigen alle ein isotropes Signal mit g-Werten nahe dem des freien Elektrons und Hyperfeinkopplungen zu nur einem Re-Atom, so dass hier von einer asymmetrischen und auf einem OCCN-Fragment lokalisierten Ladungsverteilung ausgegangen werden kann.

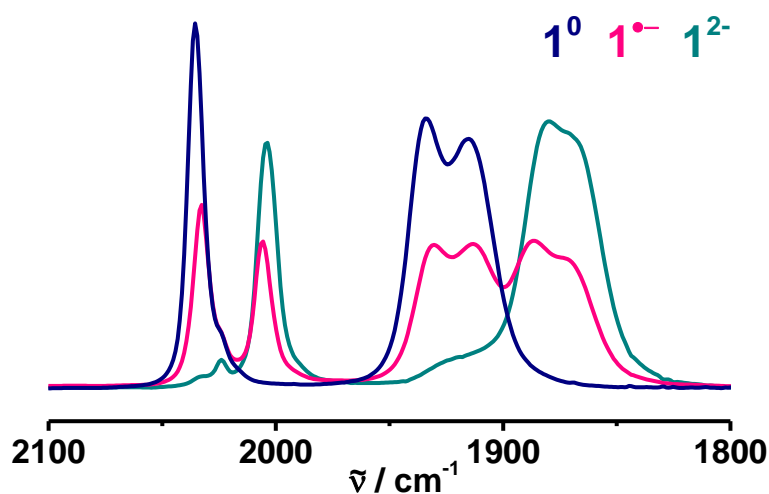


Abbildung 62: Vergleich der IR-Spektren während des IR-SEC-Experiments von $1^{0/\bullet-/2-}$.

Die UV/Vis/NIR-Spektren aller gemischtvalenten Intermediate zeigen leichte bis intensive Absorptionen im NIR-Bereich (1793 bis 1912 nm), deren Intensitäten mit steigender elektronenschiebender Kraft der Substituenten zunehmen. Diese können IVCT-Übergängen zugeordnet werden, bei welchen ein intramolekularer Ladungstransfer von dem reduzierten zum neutralen OCCN-Fragment stattfindet.

Die Aufhebung der Symmetrie durch Einführung unterschiedlicher Substituenten an der Phenylenbrücke des Bichelatliganden führt in allen Fällen zu ähnlichen Ergebnissen. Die negative Ladung der gemischtvalenten Intermediate ist auf nur einem der beiden OCCN-Fragmente lokalisiert, die aber durch eine NIR-Anregung auf das andere OCCN-Fragment übergehen kann. Es handelt sich hier also nach Robin-Day^[14] um gemischtvalente Verbindungen der Klasse II.

3. Strukturelle und elektrochemische Untersuchungen neuer O,N-chelatisierter mononuklearer Komplexe der Form $[(\text{cci}_{o-/m-x})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ mit $X = \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{OMe}$

3.1 Einleitung

Die asymmetrischen zweikernigen Komplexverbindungen aus Kapitel 2 werfen bezüglich ihrer jeweils sukzessiven reversiblen Reduktionen die Frage auf, welches der beiden OCCN-Fragmente als erstes reduziert wird. Durch die Einführung der Substituenten ergeben sich jeweils zwei Valenzisomere für die Radikalanionen. Die Reduktion des OCCN-Fragmentes, welches in ortho-Position zum Substituenten steht, führt zu Valenzisomer A; die Reduktion des OCCN-Fragmentes in meta-Position zum Substituenten zu Valenzisomer B (Abbildung 63).

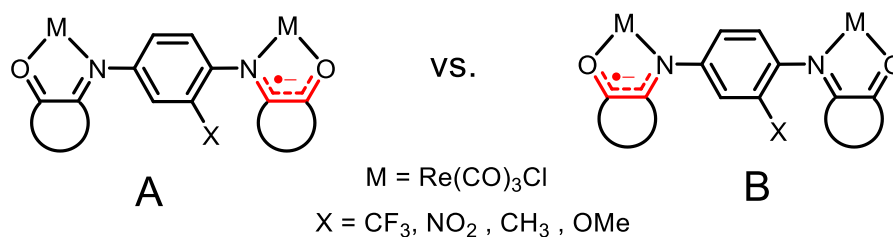


Abbildung 63: Schematische Darstellung der möglichen Valenzisomere A und B.

Diese Frage kann bezüglich $\mathbf{3}^{\bullet-}$ ($\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CH}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$) mittels DFT-Rechnungen (Kapitel 2.3.6) angegangen werden. Der Spin liegt demnach überwiegend auf dem meta-ständigen OCCN-Fragment, sodass hier Isomer B vorliegt. Der elektronenschiebende Effekt der Methylgruppe ($X = \text{CH}_3$) sorgt also für eine Reduktion des weiter entfernten OCCN-Fragments. Ob sich dieser Effekt auch für die Methoxygruppe zeigt, bzw. für elektronenziehende Substituenten umkehrt (A) konnte bisher nicht abschließend geklärt werden.

Daher synthetisierte ich die entsprechenden einkernigen Chelatkomplexe, um deren Eigenschaften und Reduktionspotentiale mit denen der Bichelatkomplexe vergleichen zu

können und möglicherweise eine Zuordnung der unterschiedlichen Valenzisomere zu erhalten.

Des Weiteren lassen sich hiermit Einblicke in das Koordinations- und Redoxverhalten der bisher relativ wenig erforschten Campherchinonimin-Komplexe erhalten^[74–76]. Wie wirken sich die Substituenten in ortho- bzw. meta-Position auf die Streckenschwingungen der Metallcarbonyle aus? Welchen Einfluss haben diese auf die Elektronenspektren und speziell auf die Lage der MLCT-Absorption im Vergleich zu den dinuklearen Komplexen sowie dem unsubstituierten Pendant^[10]? Auch die Auswirkung der Substituenten auf die EPR-Spektren der radikal-anionischen Komplexe sowie deren Vergleich mit den Zweikernkomplexen liefert Einblicke in die elektronischen Strukturen.

Die erweiterte Untersuchung von Rheniumtricarbonylchloridverbindungen ist durchaus auch von wissenschaftlichem Interesse. Erst kürzlich wurden Rheniumtricarbonyl-Komplexe der Form $[\text{Re}(2,2'\text{-bipyridin})(\text{CO})_3\text{X}]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$ von der Gruppe um Seth Cohen als anorganische Inhibitoren der Hauptprotease 3CL^{pro} des Coronavirus SARS-CoV-2 getestet und zeigen zum Teil beachtliches Potential^[77].

3.2 Synthese und NMR-Spektroskopie

3.2.1 Die Liganden

Die Ligandensynthese erfolgte auch hier nach Literaturvorschrift^[47]. Es handelt sich ebenfalls um eine Kondensationsreaktion zwischen Campherchinon und dem jeweiligen ortho- bzw. meta-substituierten Anilinderivat in 1:1-Verhältnis.

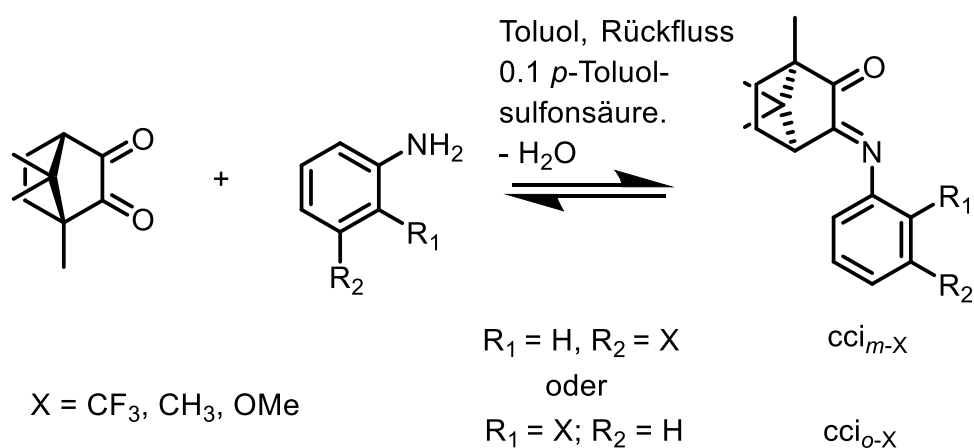


Abbildung 64: Synthese der Liganden cci_{m-x} bzw. cci_{o-x} .

Auch hier wurde stets enantiomerenreines (1*R*)-(-)-Campherchinon verwendet, um Produktgemische zu vermeiden. Nach organischer Aufarbeitung und Umkristallisation aus Ethanol bzw. n-Hexan (siehe Experimentalteil) konnten die Liganden in Ausbeuten zwischen 40 – 60 % erhalten werden. Ihre Identifikation erfolgte unter anderem mittels Massenspektrometrie, und eine hohe Reinheit konnte durch CHN-Analysen bestätigt werden (siehe Experimentalteil). Die Liganden haben alle eine gelbe Farbe und sind an Luft über mehrere Monate stabil.

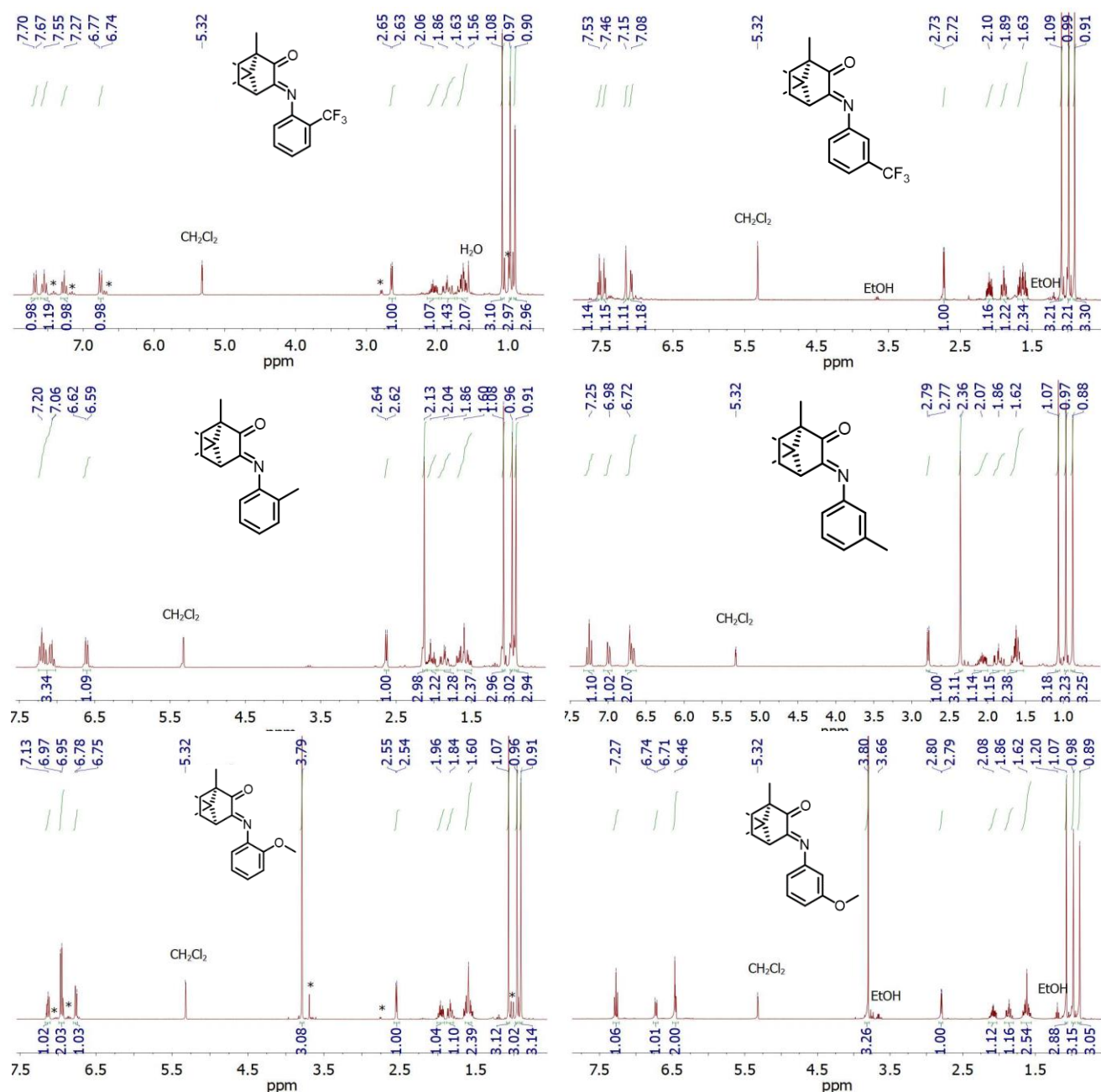


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektren aller *c**c**i*-Liganden. Gemessen in CD_2Cl_2 , 250 MHz. *E/Z-Gemische^[47](siehe auch Abbildung 12).

Die ^1H -NMR-Spektren der unterschiedlich substituierten Liganden zeigen ein vergleichbares Aufspaltungsmuster. Die Protonen der drei Methylgruppen des Camphergerüsts zeigen drei einzelne Singulettssignale im aliphatischen Bereich zwischen 0.88 – 1.09 ppm. Die jeweils insgesamt vier Methylenprotonen spalten bei 1.60 – 2.10 ppm in drei Multipletts mit einer Intensität von 2:1:1 auf. Charakteristisch für diese Verbindungen ist das Brückenkopfproton bei 2.55 – 2.80 ppm, welches eine Dublettaufspaltung durch Kopplung zu einem der beiden benachbarten Methylenprotonen zeigt. Die Phenylprotonen zeigen je nach Substituent drei oder vier Multipletts im aromatischen Bereich zwischen 6.46 – 7.70 ppm. Die Methylprotonen

der methylsubstituierten Liganden zeigen ein Singulett bei 2.13 ppm (*cci*_{o-CH₃}) bzw. 2.36 ppm (*cci*_{m-CH₃}). Diese sind verglichen mit den anderen Methylprotonen tieffeldverschoben, da sie durch die Nähe zum Phenylring entschirmt werden. Die CH₃-Protonen der methoxysubstituierten Liganden zeigen ein Singulett bei 3.79 ppm (*cci*_{o-OMe}) bzw. 3.80 ppm (*cci*_{m-OMe}). Durch die Entschirmung durch das elektronegative Sauerstoffatom sind diese noch weiter tieffeldverschoben.

In Tabelle 13 sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen der unterschiedlichen Liganden zusammengefasst.

Tabelle 13: Chemische Verschiebung der Brückenkopfprotonen der ortho- bzw. meta-substituierten Liganden und des unsubstituierten Analogon *cci*^[10].

| X | δ / ppm (<i>cci</i> _{o-x}) | δ / ppm (<i>cci</i> _{m-x}) |
|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| - | 2.82 ^[10] | |
| CF ₃ | 2.64 | 2.72 |
| CH ₃ | 2.63 | 2.78 |
| OMe | 2.53 | 2.79 |

Die Substitution in ortho-Position hat eine deutlich größere Auswirkung auf die chemische Verschiebung der entsprechenden Verbindungen als die Substitution in meta-Position. Der Methyl- bzw. Methoxysubstituent führt durch +I- bzw. +M-Effekte zu einer Abschirmung des Protons, was zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung von bis zu 0.29 ppm führt. Der elektronenziehende CF₃-Substituent führt ebenfalls zu einer Hochfeldverschiebung, obwohl hier eher eine Entschirmung zu erwarten wäre. Es handelt sich also hier möglicherweise nicht um elektronische Effekte, sondern um strukturelle (Verdrillung). Die Substitution in meta-Position hat dagegen nur sehr geringe Auswirkung auf die chemische Verschiebung des Brückenkopfprotons im Vergleich mit der unsubstituierten *cci*-Verbindung, was möglicherweise auf eine geringere Abstoßung und somit geringere Verdrillung des Phenylrings gegen die OCCN-Ebene im Vergleich mit den ortho-substituierten Liganden zurückzuführen ist.

3.2.3 Die Komplexe

Die Komplexe **5** – **10** wurden über eine Ligandenaustauschreaktion zwischen dem Metallprecursor Rheniumpentacarbonylchlorid und dem jeweiligen Chelatliganden dargestellt. Dabei wurde je ein Äquivalent (1*R*)-*c*_{o-/m-x} mit einem Äquivalent $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ in Toluol für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt (Abbildung 66). Die gelbe Lösung färbt sich ab ca. 70°C von orange nach weinrot, wobei gleichzeitig eine beginnende Gasentwicklung zu beobachten ist.

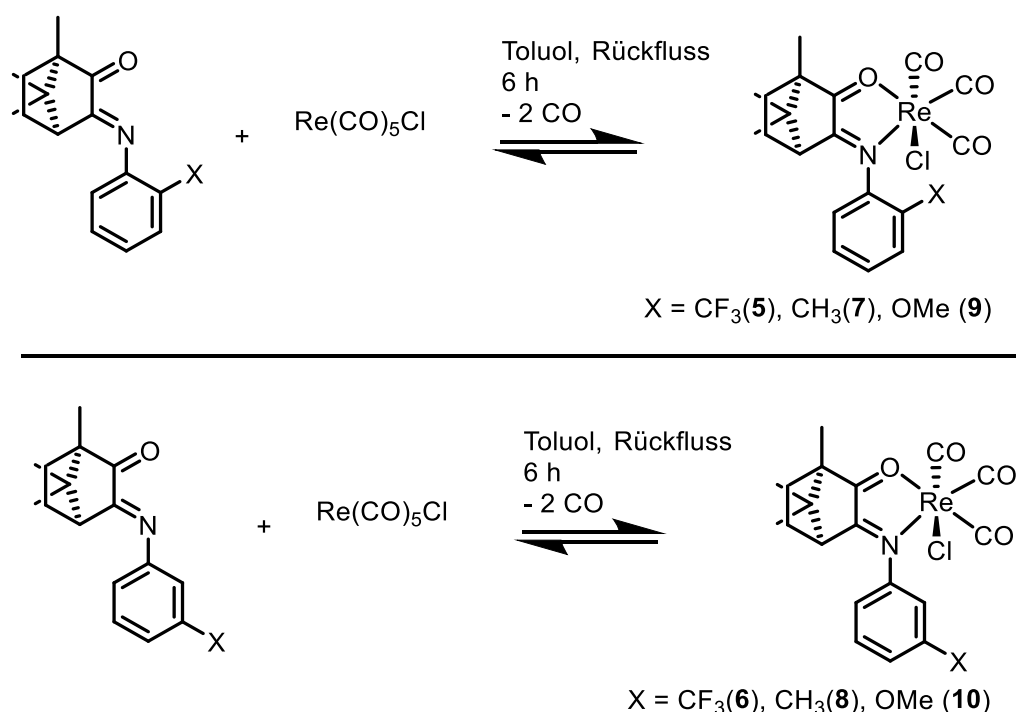


Abbildung 66: Synthese der Komplexe **5** – **10**.

Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, konnten die Zielkomplexe durch Umkristallisation aus (**5** – **8**) bzw. Waschen mit (**9** und **10**) Diethylether in analysenreiner Form als weinrote Feststoffe erhalten werden. Diese sind an Luft über Monate stabil und zeigen eine gute Löslichkeit in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Toluol. In koordinierenden Lösungsmitteln, wie Acetonitril und THF, zeigt sich eine rasche Verfärbung von rot nach gelb was für eine schnelle Dissoziation der Liganden spricht.

Die Komplexe konnten auch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden. Abbildung 67 zeigt die Spektren.

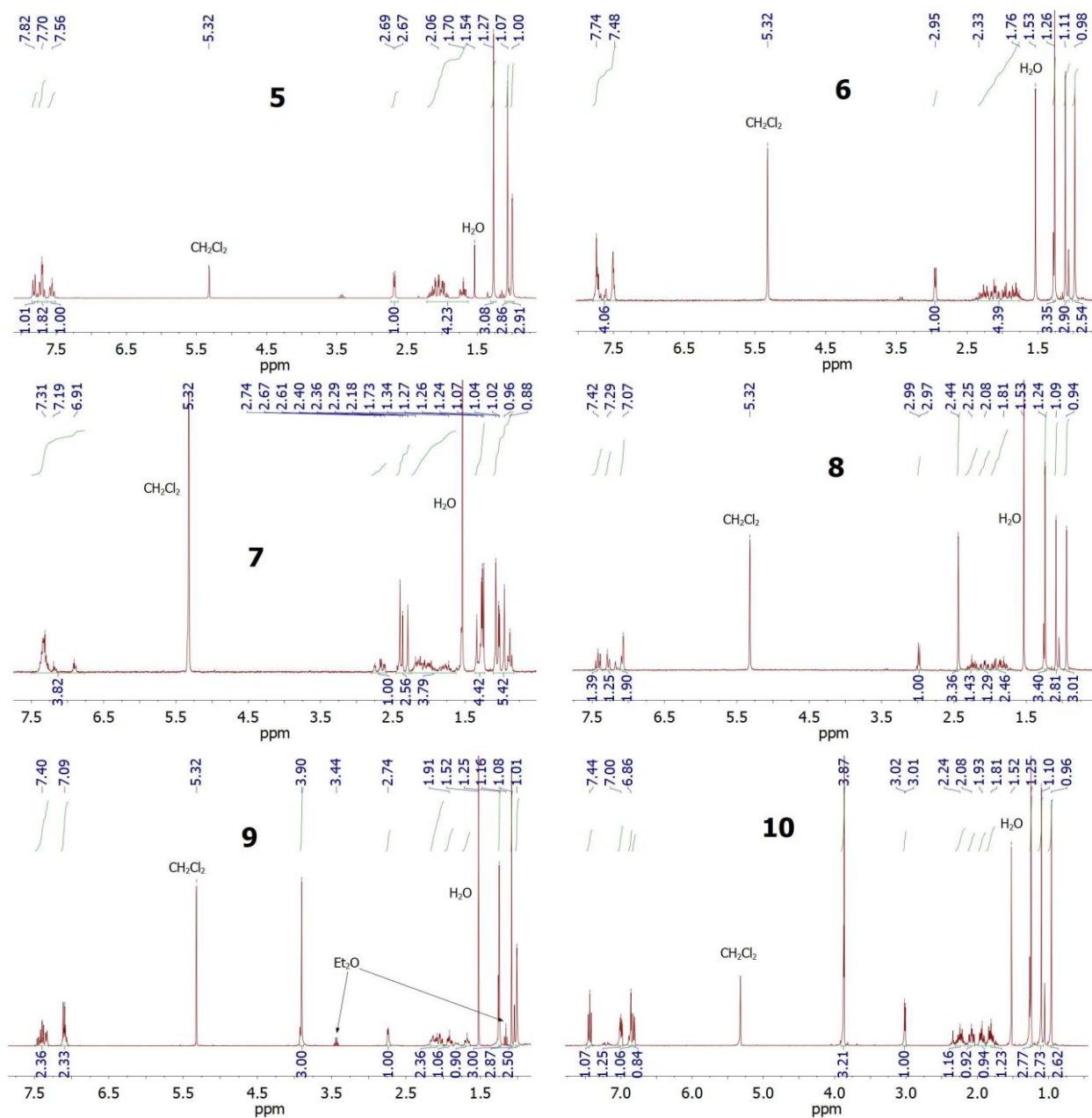


Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe 5 – 10. Gemessen in CD_2Cl_2 , 250 MHz.

Außer Komplex 7 haben die Komplexverbindungen ein sehr ähnliches Aufspaltungsmuster wie die Liganden. Wie zu erwarten führt die Komplexierung zu etwas anderen chemischen Verschiebungen.

Eine Ausnahme stellt jedoch der ortho-methylsustituierte Komplex 7 dar. Die CHN-Analyse bestätigt eine hohe Reinheit der Verbindung ($\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClNO}_4\text{Re}$ berechnet: C 42.82, H 3.77, N 2.50, gefunden: C 42.78, H 3.85, N 2.54). Allerdings sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei

verschiedene Isomere zu erkennen. Diese zeigen sich vor allem durch drei unterschiedliche Dublettsignale des jeweiligen Brückenkopfprotons bei 2.71, 2.67 und 2.61 ppm. Auch die Protonen des Methylsubstituenten zeigen drei verschiedene Singulett bei 2.40, 2.36 und 2.29 ppm. Außerdem zeigen die drei Methylgruppen des Camphergerüsts insgesamt neun Signale im aliphatischen Bereich. Werden alle drei Brückenkopfprotonensignale mit der Intensität von einem Proton zusammengefasst, stimmt die Anzahl der restlichen Protonen mit den erwarteten insgesamt 21 Protonen der Verbindung überein (Abbildung 67).

Es könnte sich hier um unterschiedliche Konfigurationsisomere bezüglich der Koordination um das Rheniumatom handeln. Hierbei ist es möglich, dass der Chloridligand gegenüber der CMe_2 -Brücke koordiniert. Dies wäre das *anti*-Isomer (Abbildung 68). Eine Koordination des Chloridliganden in gleicher Richtung wie die CMe_2 -Brücke führt zum *syn*-Isomer.

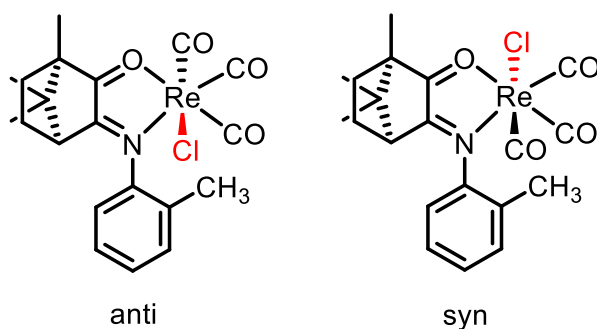


Abbildung 68: Darstellung zweier möglicher Konfigurationsisomere für Komplex 7.

In Kapitel 3.3.2 wird die kristallographisch bestimmte Molekülstruktur von Komplex 7 diskutiert. Diese zeigt die Koordination des Chloridliganden in *syn*-Stellung. Alle anderen Molekülstrukturen, egal ob Einkern- oder Zweikernkomplexe (Kapitel 2.3.2, 3.3.2 bzw. Dissertation Filippou^[10]), zeigen im Kristall eine Koordination des Chloridliganden in *anti*-Stellung zur CMe_2 -Brücke. Es liegt also die Vermutung nahe, dass in Lösung beide Konfigurationsisomere vorliegen. Die Struktur des dritten im ^1H -NMR-Spektrum sichtbaren Isomers konnte hier nicht abschließend geklärt werden.

3.3 Molekülstrukturen

3.3.1 Die Liganden

Die Liganden $\text{cci}_{o-\text{CF}_3}$ und $\text{cci}_{o-\text{CH}_3}$ konnten im Festkörper kristallographisch untersucht werden. Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle konnten im Falle von $\text{cci}_{o-\text{CF}_3}$ aus einer gesättigten n-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur durch Abdampfen des Lösungsmittels bzw. im Falle von $\text{cci}_{o-\text{CH}_3}$ aus einer gesättigten Ethanol-Lösung bei -20°C gewonnen werden.

Beide Verbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ohne Einbau von Lösungsmittelmolekülen.

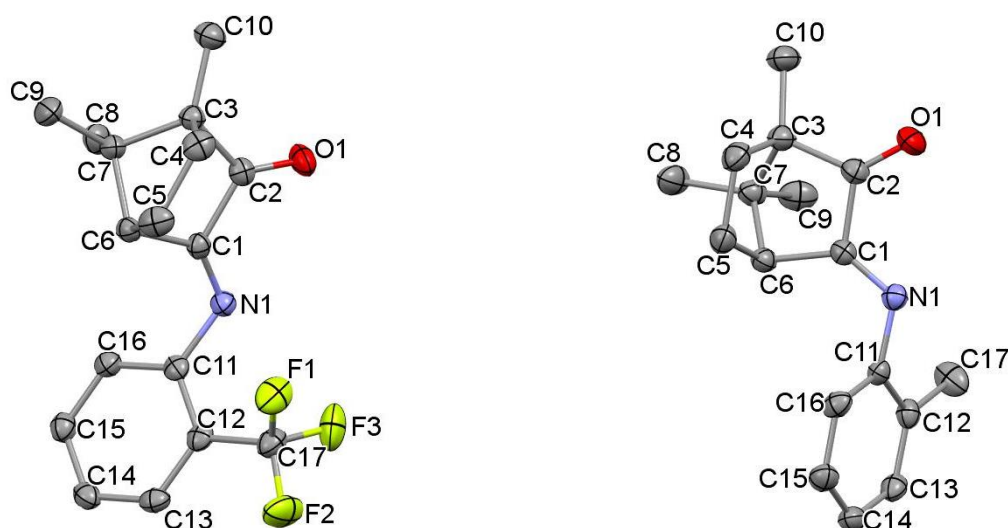


Abbildung 69: Molekülstrukturen von $\text{cci}_{o-\text{CF}_3}$ (links) und $\text{cci}_{o-\text{CH}_3}$ (rechts). Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit 50 %.

Die Einkristalle wurden von Dr. Wolfgang Frey gemessen und die Daten wurden von mir selbst verfeinert. Eine Tabelle mit kristallographischen Daten befindet sich im Anhang.

In der folgenden Tabelle sind ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel für die beiden in Abbildung 69 dargestellten Liganden zusammengestellt.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°] der beiden Liganden cci_{o-CF₃} und cci_{o-CH₃}.

| | cci _{o-CF₃} | cci _{o-CH₃} |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|
| N1-C1 | 1.271(2) | 1.268(2) |
| C1-C2 | 1.526(2) | 1.525(3) |
| C2-O1 | 1.208(2) | 1.209(2) |
| N1-C11 | 1.420(2) | 1.427(2) |
| N1-C1-C2-O1 | 2.3(3) | 3.3(3) |
| C1-N1-C11-C12 | 121.1(2) | 116.7(2) |

Die zwischen Doppel- und Einfachbindungen alternierenden Bindungslängen der O=C-C=N-Fragmente (Tabelle 14) weisen für beide Verbindungen auf ein konjugiertes π -System des 1,4-Dihetero-1,3-diens hin. Zusammen mit den Torsionswinkeln von 2.3(3)° bzw. 3.3(3)° geht eine praktisch planare Geometrie für die O=C-C=N-Fragmente hervor, womit das konjugierte π -System bestätigt wird. Durch das starre bicyclische Campher-Rückgrat ist eine freie Rotation um die C1-C2-Einfachbindung nicht möglich, sodass die OCCN-Chelatfragmente in *s-cis*-Konformation vorliegen und somit für die Metallkoordination präformiert sind. Die Bindungslängen sind für beide Verbindungen innerhalb des Fehlers identisch, sodass sich hier keine Auswirkung zwischen elektronenziehendem CF₃-Substituent und elektronenschiebenden CH₃-Substituent erkennen lässt.

Die N1-C11-Bindungslängen von 1.420(2) bzw. 1.427(2) bestätigen eine Einfachbindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Phenylring. Es sollte also eine freie Rotation des Phenylrings um die N1-C11-Bindungsachse mit geringer Energiebarriere möglich sein. Die Torsionswinkel zwischen C1-N1-C11-C12 betragen im Kristall 121.1(2)° bzw. 116.7(2)°. Die Phenylebene liegt also nicht in einer Ebene mit dem OCCN-Fragment, sodass hier eine Konjugation der beiden π -Systeme vernachlässigbar gering erscheint.

3.3.2 Die Komplexe

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Molekülstrukturen der in **ortho**-Position substituierten Komplexe **5**, **7**, und **9** besprochen. Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von den Komplexen **5** und **7** konnten aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei -34°C gewonnen werden. Einkristalle von Komplex **9** konnten aus einer mit n-Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung bei -20°C erhalten werden. Die Verbindungen **5** und **9** kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ ohne Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen mit jeweils zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Komplex **7** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ebenfalls ohne Einbau von Lösungsmittelmolekülen. Die Einkristalle wurden von Dr. Wolfgang Frey gemessen, die Daten wurden von mir selbst verfeinert. Abbildung 70 zeigt die jeweils zwei unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit von **5** und **9** und ihr Lage zueinander im Kristall.

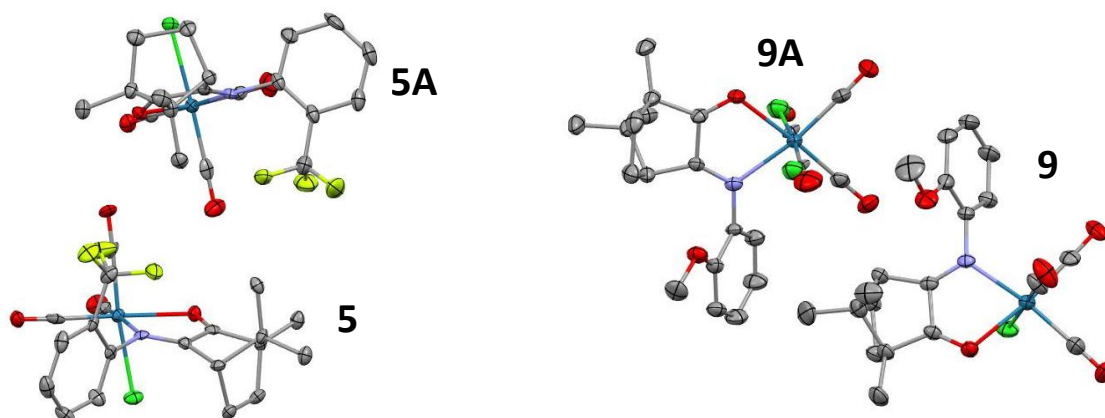


Abbildung 70: Die beiden unabhängigen Moleküle von Komplex **5** und **9** mit Darstellungen der Lage, wie sie in der asymmetrischen Einheit zueinander liegen. Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Das Molekül **9A** weist eine Fehlordnung bezüglich der Stellung des Chloridliganden auf. Dieser koordiniert hier entweder in *syn*-Position zur CMe_2 -Brücke des Camphergerüsts oder in *anti*-Position. Die in Abbildung 71 gezeigte Struktur liegt zu 85 % im Kristall vor. Der Diederwinkel $\text{C}2'-\text{O}1'-\text{Re}'-\text{Cl}1'$ beträgt hier $88.2(4)^\circ$, wogegen für die zu 15 % im Kristall vorliegende Struktur der Diederwinkel $\text{C}2'-\text{O}1'-\text{Re}'-\text{Cl}19$ $-84.1(9)^\circ$ beträgt. Das Chloridatom liegt also auf der gegenüberliegenden Seite.

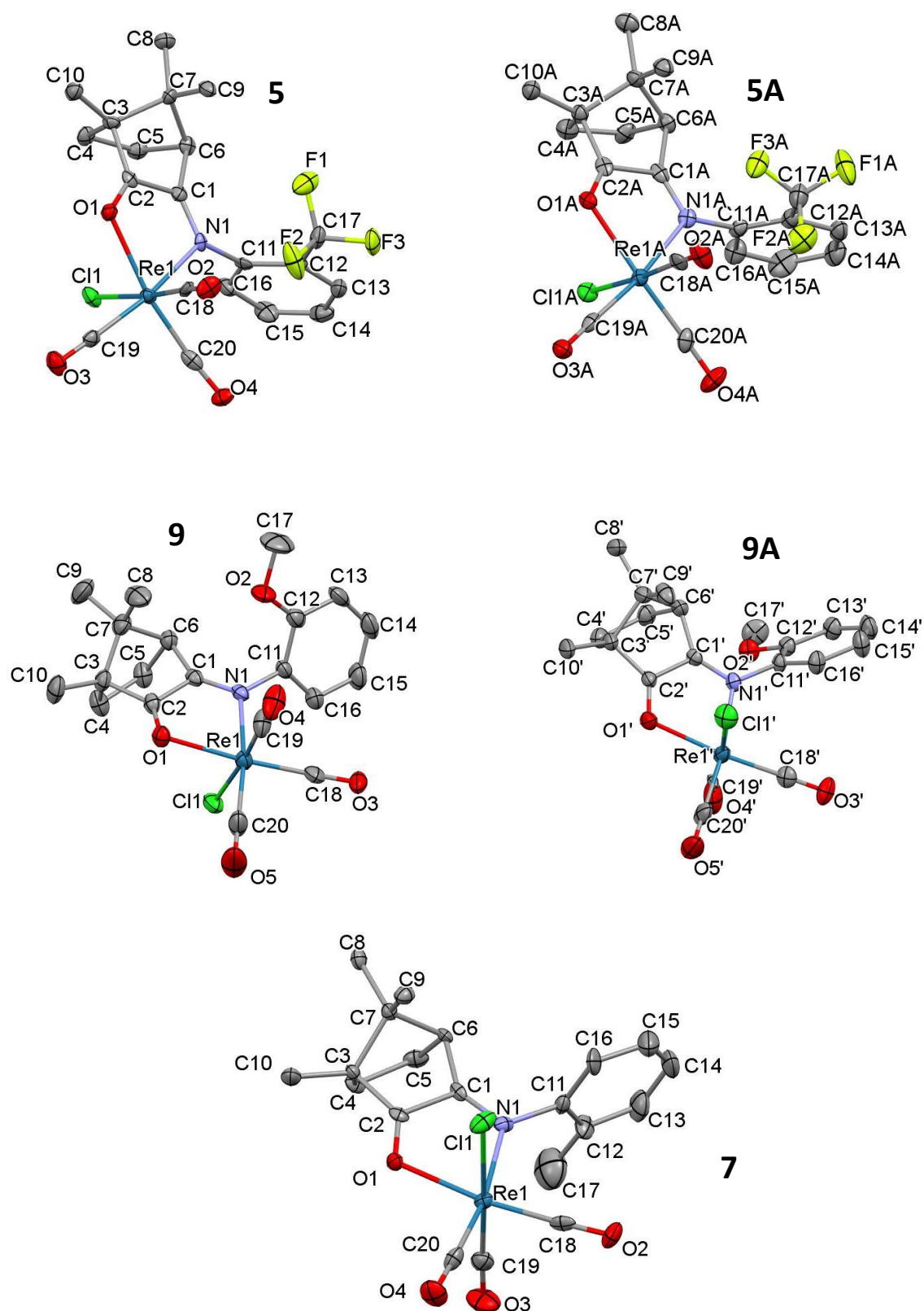


Abbildung 71: Molekülstrukturen der jeweils zwei unabhängigen Moleküle von **5** und **9** und von **7**. Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Die Molekülstrukturen der Komplexe **5**, **7** und **9** zeigen Gemeinsamkeiten. Die Torsionswinkel der OCCN-Fragmente verändern sich nicht wesentlich im Vergleich zu den freien Liganden und bleiben für alle drei Komplexe bei annähernd 0° . Tabelle 15 listet die Torsionswinkel aller gefundenen Strukturen auf. Die vier Atome des OCCN-Fragmentes liegen also annähernd in einer Ebene.

Tabelle 15: OCCN-Torsionswinkel der Moleküle von **5**, **7** und **9** in $^\circ$.

| 5 | 5A | 7 | 9 | 9A |
|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 4(1) | 4(1) | 2(1) | 2.6(8) | 5.3(8) |

Die Koordination des Chelatfragments an das Rheniumatom zeigt für alle Komplexe Ähnlichkeiten. Der Re-O=C-C=N -Fünfring liegt annähernd in einer Ebene, was durch den spitzen Diederwinkel C2-O-Re-N wiedergegeben werden kann. Dies entspricht einer „geöffneten-Briefumschlag-Struktur“, welche für alle drei Komplexe gefunden werden kann. In Tabelle 16 sind die C2-O-Re-N -Diederwinkel aufgelistet.

Tabelle 16: C2-O-Re-N -Torsionswinkel der Moleküle **5**, **7** und **9** in $^\circ$.

| 5 | 5A | 7 | 9 | 9A |
|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 9.0(5) | 11.7(5) | 6.9(5) | 10.8(4) | -0.9(4) |

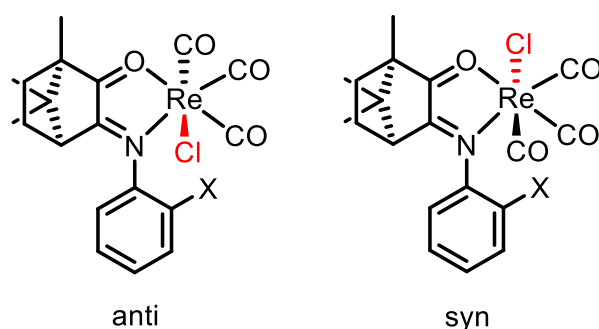
Die Rheniumatome sind in allen Molekülen verzerrt oktaedrisch koordiniert und weisen eine faciale Tricarbonylkoordination auf. Die Abstände zwischen Re- und N-Atomen sind etwas kürzer als die Re-O-Abstände. So betragen die Re-N-Abstände zwischen 2.176(4) und 2.204(6) Å und die Re-O-Abstände zwischen 2.218(4) und 2.231(4) Å. Die etwas kürzeren Re-N-Abstände sind auf den stärker basischen Charakter des Iminstickstoffs im Vergleich mit dem Carbonylsauerstoff zurückzuführen. In Tabelle 17 sind ausgewählte Bindungslängen der Komplexe zusammengefasst.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **5**, **7** und **9** in Å.

| 5 | | 5A | | 7 | | 9 | | 9A | |
|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| Re1-O1 | 2.218(4) | Re1A-O1A | 2.225(4) | Re1-O1 | 2.224(5) | Re1-O1 | 2.231(4) | Re1'-O1' | 2.227(4) |
| Re1-N1 | 2.201(6) | Re1A-N1a | 2.204(6) | Re1-N1 | 2.202(7) | Re1-N1 | 2.176(4) | Re1'-N1' | 2.203(4) |
| N1-C1 | 1.285(9) | N1A-C1A | 1.28(1) | N1-C1 | 1.27(1) | N1-C1 | 1.275(7) | N1'-C1' | 1.285(7) |
| C1-C2 | 1.48(1) | C1A-C2A | 1.504(9) | C1-C2 | 1.49(1) | C1-C2 | 1.496(8) | C1'-C2' | 1.485(7) |
| C2-O1 | 1.225(9) | C2A-O2A | 1.233(8) | C2-O1 | 1.23(1) | C2-O1 | 1.231(7) | C2'-O1' | 1.234(7) |

Durch die Metallkoordination verlängern sich die N=C- und O=C-Bindungen leicht, die C-C-Bindungen verkürzen sich minimal im Vergleich zu den Bindungen der freien Liganden. Dies ist auf die π -Rückbindung von Metall zu Chelatfragment zurückzuführen. Dabei wird Elektronendichte vom Metall in das antibindende π^* -Orbital des OCCN-Fragmentes übertragen. Eine Zuordnung der Oxidationsstufen der Liganden kann aufgrund der Daten erfolgen. So weisen die OCCN-Fragmente für alle Komplexe einen chinonartige^[78,79] Struktur auf, sodass die Liganden eindeutig in der Oxidationsstufe $(\text{cci}_{o-x})^0$ identifiziert werden können. Für die Grundzustände von **5**, **7** und **9** folgt daher $[(\text{cci}_{o-x})^0\text{Re}^I(\text{CO})_3\text{Cl}]$ mit der stabilen Elektronenkonfiguration $5d^6$ für die Re(I)-Zentren.

Die Strukturen der ortho-substituierten Komplexe zeigen hingegen deutliche Unterschiede. Vor allem die Koordination des axialen Chloridliganden verhält sich in allen drei Molekülstrukturen unterschiedlich. Für Verbindung **5** findet man in beiden Molekülen eine Chloridkoordination in *anti*-Stellung zur CMe₂-Brücke des Camphergerüsts (Abbildung 70). Es findet sich hier also nur das in Abbildung 72 gezeigte *anti*-Isomer in der Molekülstruktur. Auch das ¹H-NMR-Spektrum zeigt keine weiteren Isomere, dieses Verhalten lässt sich also auch in Lösung für die Verbindung vermuten.


Abbildung 72: Mögliche Konfigurationsisomere bezüglich der Koordination des Chloridliganden.

Auch Komplex **9** kristallisiert in zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Hier finden sich allerdings beide oben dargestellten Isomere: das Molekül **9** zeigt die Koordination des Chloridliganden gegenüber der CMe_2 -Brücke (*anti*) und Molekül **9A** zeigt dessen Koordination in *syn*-Stellung zur CMe_2 -Brücke. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 -Lösung ist allerdings nur ein Isomer zu erkennen. Die unterschiedliche Stellung des Chloridliganden könnte durch Dissoziation und Rekoordination in Lösung während des Kristallisationsversuchs zu erklären sein.

Für Komplex **7** konnte nur die in Abbildung 71 gezeigte Struktur gefunden werden. Diese zeigt die *syn*-Stellung des Chloridliganden zur CMe_2 -Brücke. Das ansonsten übliche *anti*-Isomer scheint hier nicht auskristallisiert zu sein. Allerdings sind bei Komplex **7** als einziger Verbindung von **5**, **7** und **9** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum insgesamt drei unterschiedliche Isomere zu erkennen (Kapitel 3.2.3). Es ist also davon auszugehen, dass in Lösung auch das in Abbildung 72 gezeigte *anti*-Isomer vorliegt.

Somit sind die Komplexe **7** und **9** die ersten Beispiele, bei denen die *syn*-Stellung des axialen Chloridliganden zur CMe_2 -Brücke gefunden werden konnten. Alle anderen hier gezeigten bzw. von Dr. Filippou untersuchten unsubstituierten Analoga^[10] zeigen ausschließlich die Bildung des *anti*-Isomers.

Auch die in *meta*-Position substituierten Komplexe **6** und **10** konnten strukturell untersucht werden. Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **6** und **10** konnten aus einer gesättigten Diethylether-Lösung bei -35°C bzw. aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung bei -20°C erhalten werden. Komplex **6** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit drei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit ohne Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen. Komplex **10** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ebenfalls ohne Einbau von Lösungsmittelmolekülen. Die Einkristalle wurden von Dr. Wolfgang Frey gemessen, die Daten wurden von mir selbst verfeinert. Abbildung 73 zeigt die von Komplex **6** drei unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle in ihrer Lage zueinander im Kristall.

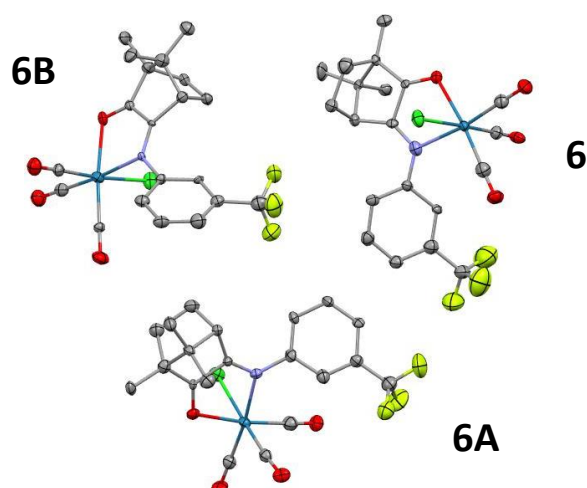


Abbildung 73: Die drei unabhängigen Moleküle von **6** mit Darstellung der Lage, wie sie in der Elementarzelle zueinander liegen. Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

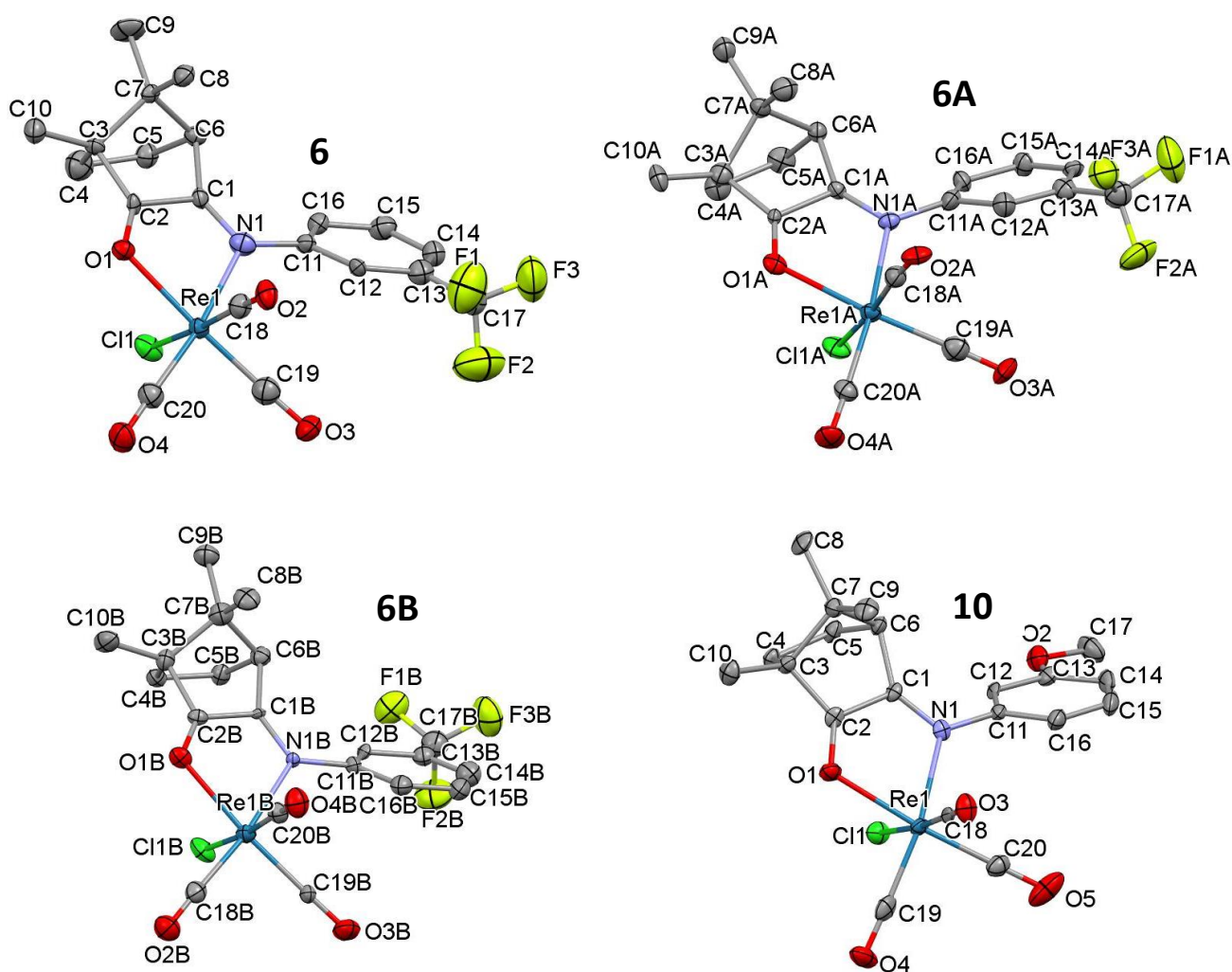


Abbildung 74: Molekülstrukturen der drei unabhängigen Moleküle von **6** und von **10**. Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit 50 %.

Die Molekülstrukturen zeigen auch für die in meta-Position substituierten Komplexe **6** und **10** sehr kleine Torsionswinkel für das jeweilige OCCN-Fragment. Die vier Atome liegen also auch hier annähernd in einer Ebene. In Tabelle 18 sind die OCCN-Torsionswinkel aufgelistet.

Tabelle 18: OCCN-Torsionswinkel der Moleküle **6** und **10** in °.

| 6 | 6A | 6B | 10 |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 1(3) | 3(3) | 4(3) | -1.7(9) |

Die Koordination des Chelatfragmentes an das Rheniumatom kann als „geöffnete-Briefumschlag-Struktur“ bezeichnet werden. Der Re-O=C-C=N-Fünfring liegt auch hier annähernd in einer Ebene. Die spitzen Diederwinkel C2-O-Re-N sind in Tabelle 19 zusammengefasst und bestätigen dies.

Tabelle 19: C2-O-Re-N-Torsionswinkel der Moleküle **6** und **10** in °.

| 6 | 6A | 6B | 10 |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 13(2) | 10(1) | 10(2) | 4.6(4) |

Auch hier sind die Re-Atome verzerrt oktaedrisch koordiniert und weisen eine faciale Tricarbonylkoordination auf. Die Qualität der Daten von **6** lässt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen zu. Es zeigen sich allerdings verglichen mit den Daten von den bisher diskutierten Strukturen und von **10** keine signifikanten Unterschiede. Auch für Komplex **10** ist der Abstand zwischen Re- und N-Atom mit 2.194(4) Å etwas kürzer also der Re-O-Abstand mit 2.233(5) Å, was dem basischeren Charakter des Iminstickstoffs zuzuschreiben ist.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **6** und **10** in Å.

| 6 | | 6A | | 6B | | 10 | |
|----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|----------|
| Re1-O1 | 2.20(2) | Re1A-O1A | 2.21(2) | Re1B-O1B | 2.20(2) | Re1-O1 | 2.233(5) |
| Re1-N1 | 2.22(2) | Re1A-N1a | 2.22(2) | Re1B-N1B | 2.20(1) | Re1-N1 | 2.194(4) |
| N1-C1 | 1.29(3) | N1A-C1A | 1.29(3) | N1B-C1B | 1.29(3) | N1-C1 | 1.29(1) |
| C1-C2 | 1.51(3) | C1A-C2A | 1.52(3) | C1B-C2B | 1.45(3) | C1-C2 | 1.488(9) |
| C2-O1 | 1.23(3) | C2A-O2A | 1.23(3) | C2B-O1B | 1.21(3) | C2-O1 | 1.228(7) |

Auch für die Komplexe **6** und **10** zeigen die Bindungslängen der OCCN-Fragmente typische Längen für O=C- bzw. N=C-Doppelbindungen und einer C-C-Einfachbindung, was den „chinonartigen^[78,79]“ Charakter des Chelatfragmentes unterstreicht. Somit folgt auch für die beiden meta-substituierten Komplexe ein Grundzustand von $[(cci_{m-x})^0Re^I(CO)_3Cl]$ mit der stabilen Elektronenkonfiguration 5d⁶ der Re(I)-Zentren.

Bezüglich der Koordination des axialen Chloridliganden zeigt sich für die in meta-Position substituierten Komplexe in allen Strukturen nur das in Abbildung 72 dargestellte *anti*-Isomer. Der Chloridligand ist also in allen Fällen gegenüber der CMe₂-Brücke koordiniert (Abbildung 74). Auch in den ¹H-NMR-Spektren von **6** und **10** ist jeweils nur ein Isomer zu erkennen (Abbildung 67). Die *anti*-Stellung des Chloridliganden liegt also auch in Lösung vor. Dies entspricht der Analogen unsubstituierten Verbindung $[(cci)Re(CO)_3Cl]$ ^[10]. Die *syn*-Position des Chloridliganden kommt nur bei einigen der ortho-substituierten Verbindungen vor.

3.4 Cyclovoltammetrie

Zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens wurden die Cyclovoltammogramme der Komplexe **5** – **10** in 0.1 molaren Bu₄NPF₆-Lösungen in Dichlormethan an einer Pt-Arbeits Elektrode aufgenommen. Die jeweiligen Liganden wurden ebenfalls untersucht, allerdings war die Reduktion nur für die CF₃-substituierten Verbindungen reversibel (Abbildung 76). Da sich alle Komplexe ähnlich verhalten ist in Abbildung 75 beispielhaft das Cyclovoltammogramm von Komplex **6** dargestellt. Die Komplexe zeigen eine reversible erste Reduktion sowie eine irreversible Oxidation und zweite Reduktion.

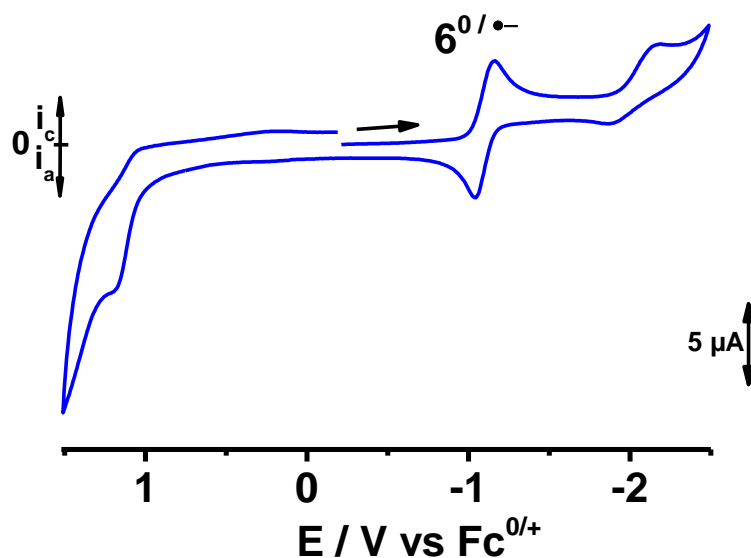


Abbildung 75: Cyclovoltammogramm von $[(\text{cci}_{\text{m-CF}_3})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 100 mV s^{-1} bei RT an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Die entsprechenden Potentiale sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Redoxpotentiale der Komplexe **5 – 10** sowie der Liganden $\text{cci}_{\text{o-CF}_3}$ und $\text{cci}_{\text{m-CF}_3}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ in V ($\Delta E / \text{mV}$).

| | $E_{1/2}$ (Red1) | E_{pc} (Red) | E_{pa} (Ox) |
|------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|
| $\text{cci}_{\text{o-CF}_3}$ | -2.0 (220) | - | - |
| 5 | -1.05 (120) | - | 1.3 |
| $\text{cci}_{\text{m-CF}_3}$ | -1.97 (210) | - | - |
| 6 | -1.13 (110) | -2.19 | 1.19 |
| 7 | -1.11 (160) | -2.31 | 1.3 |
| 8 | -1.09 (90) | -1.96 | 1.21 |
| 9 | -1.08 (120) | -1.86 | 1.47 |
| 10 | -1.11 (140) | -2.01 | 1.29 |

In Abbildung 76 ist jeweils die erste Reduktion der Komplexe **5** und **6** im Vergleich mit den entsprechenden Liganden dargestellt.

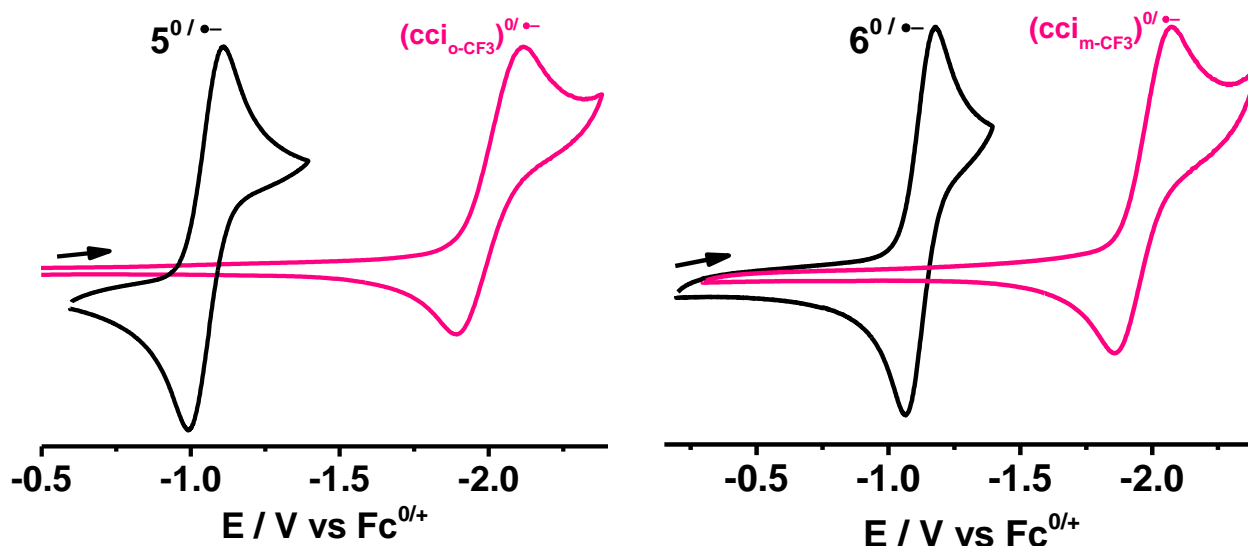


Abbildung 76: Vergleich der ersten reversiblen Reduktion der CF_3 -substituierten Komplexe **5** und **6** mit den Voltammogrammen der entsprechenden Liganden. Gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ jeweils bei 100 mV s^{-1} , RT an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Wie erwartet^[80] führt die Metallkoordination zu einer leichter zugänglichen Reduktion verglichen mit den freien Liganden. Die Reduktionen verschieben sich anodisch von Ligand zu Komplex um 0.95 V (**5**) bzw. 0.84 V (**6**). Außerdem verläuft die Reduktion der Komplexe reversibler. Dies ist auf eine deutliche energetische Absenkung des π^* -LUMOs durch die Metallkoordination zurückzuführen^[80].

Vergleicht man die Reduktionspotentiale der beiden Komplexe, so fällt auf, dass die Reduktion des ortho-substituierten Komplexes **5** leicht anodischen verschoben ist und somit leichter zugänglich ist als die Reduktion des meta-substituierten Komplexes **6** (-1.05 V vs. -1.13 V). Die etwas stärkere Wirkung des in ortho-Position liegenden CF_3 -Substituenten spiegelt sich also auch in den Reduktionspotentialen der beiden Komplexe.

Ähnliches Verhalten zeigen auch die beiden methylsubstituierten Komplexe **7** und **8** (Abbildung 77). Die Reduktion des ortho-substituierten Komplexes **7** ist leicht kathodisch verschoben, also schwerer zugänglich als die Reduktion des meta-substituierten Komplexes **8** (-1.11 V vs. -1.09 V). Der in ortho-Position näherliegende Methylsubstituent zeigt hier die zu erwartende^[60,61] energetisch anhebende Wirkung.

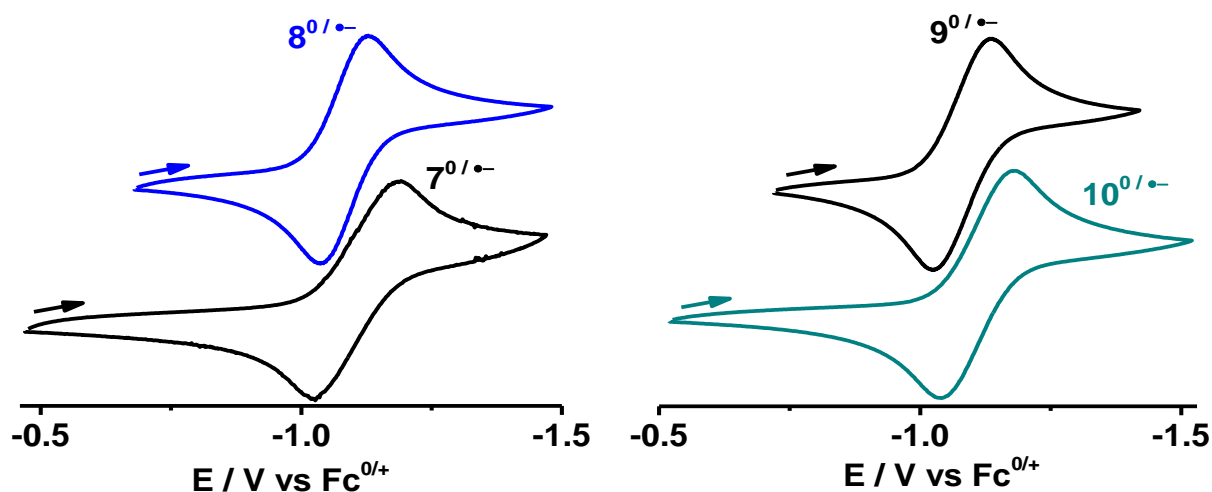


Abbildung 77: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion der CH_3 -substituierten Komplexe **7** und **8** (links) sowie der OMe -substituierten Komplexe **9** und **10**. Gemessen in CH_2Cl_2 / $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ jeweils bei 100 mV s^{-1} , RT an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Dieser Trend setzt sich allerdings für die Komplexe **9** und **10** mit stärker elektronenschiebenden Methoxysubstituenten nicht fort (1.08 vs. 1.11 V). Hier ist die Reduktion des in meta-Position substituierten Komplexes **10** stärker kathodisch verschoben, obwohl diese räumlich weiter entfernt liegt. Offenbar tragen hierbei auch die durch das elektroneivere Sauerstoffatom hervorgerufene $-I$ -Effekte zur energetischen Lage des LUMOs bei.

Das unsubstituierte Pendant $[(\text{c}i)\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ wird bei einem Potential von -1.08 V reduziert^[10]. Die hier vorgestellten Komplexe haben Reduktionspotentiale von -1.05 bis -1.13 V . Insgesamt wirken sich die unterschiedlich positionierten Substituenten also relativ wenig auf die Lage der Reduktionspotentiale aus.

Möglicherweise können mit Hilfe des Vergleichs der Reduktionspotentiale der Einkernkomplexe mit denen der Zweikernkomplexe aus Kapitel 2 Rückschlüsse darüber erhalten werden, welches der in Abbildung 78 gezeigten Valenzisomere nach Einelektronenreduktion vorliegen.

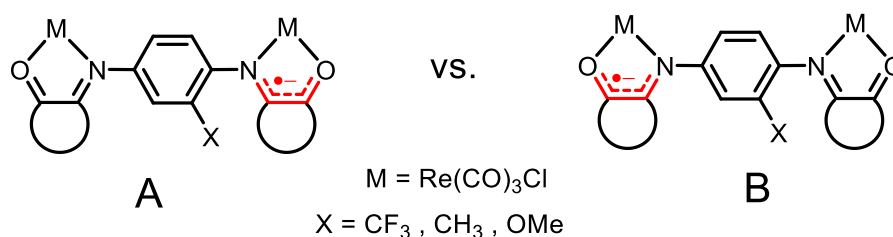


Abbildung 78: Valenzisomere **A** und **B** nach Einelektronenreduktion der Komplexe **1**, **3** und **4**.

Spindichteberechnungen des methylsubstituierten Radikalanions $\mathbf{3}^{\bullet-}$ zeigen die Bevorzugung von Valenzisomer B (Kapitel 2.3.6). Es wird also zuerst das OCCN-Fragment, welches in meta-Position zum Methylsubstituenten steht, reduziert. Wie oben gezeigt gilt dies auch für die Einkernkomplexe, bei welchen die meta-substituierte Verbindung ein positiveres Reduktionspotential hat und somit leichter reduzierbar ist.

In Analogie dazu können Rückschlüsse über die Valenzisomere von $\mathbf{1}^{\bullet-}$ und $\mathbf{4}^{\bullet-}$ gezogen werden. Im Fall der Einkernkomplexe mit elektronenziehendem CF_3 -Substituenten ist der ortho-substituierte Komplex **5**, wie oben besprochen, leichter reduzierbar. Somit ist es denkbar, dass auch im dinuklearen Komplex **1** das OCCN-Fragment, welches in ortho-Position zum Substituenten steht, leichter reduzierbar ist als das in meta-Position. Für das Radikalanion $\mathbf{1}^{\bullet-}$ liegt also wahrscheinlich Valenzisomer A vor, bei dem die Spindichte auf dem OCCN-Fragment in ortho-Position lokalisiert ist. Im Fall der Einkernkomplexe mit elektronenschiebendem Methoxysubstituenten ist ebenfalls der ortho-substituierte Komplex **9** leichter reduzierbar. Auch im dinuklearen Komplex **4** ist also das ortho-stehende OCCN-Fragment leichter reduzierbar als das in meta-Position. Somit liegt auch für das Radikalanion $\mathbf{4}^{\bullet-}$ Valenzisomer A vor.

3.5 IR-Spektroelektrochemie

Für die Komplexe **5** – **10** konnten die Metallcarbonylstreckschwingungsbanden während der Reduktion verfolgt werden. Die Messungen wurden in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 Lösungen des jeweiligen Komplexes in einer OTTLE-Zelle^[62] durchgeführt. In Abbildung 79 sind die Ergebnisse dargestellt, die entsprechenden Streckschwingungswellenzahlen der Komplexe sind gemeinsam mit denen der zweikernigen Komplexe **1**, **3** und **4** in Tabelle 22 zusammengefasst.

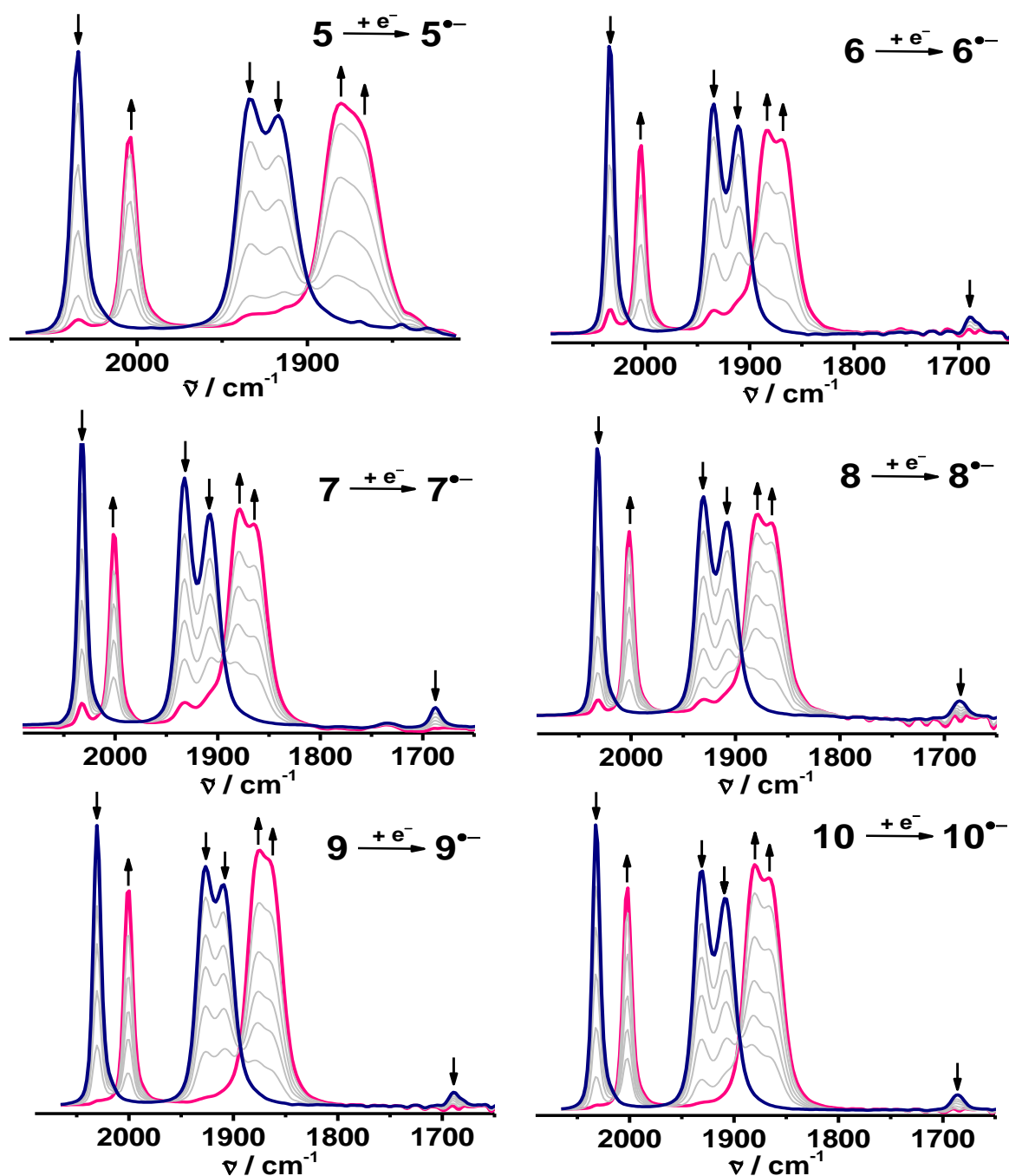


Abbildung 79: IR-spektroelektrochemische Untersuchungen der ersten Reduktion von Verbindung 5 bis 10. Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei RT.

Die Verbindungen 5 – 10 zeigen IR-Spektren, wie sie für *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\pi\text{-Akzeptorchelat})]$ -Komplexe üblich sind^[5,63,64,66,69]. Der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Schwingungsanregungsenergien der Metallcarbonyle hält sich stark in Grenzen. Die jeweils drei Banden der Komplexe liegen bei sehr ähnlichen Wellenzahlen, die sich um maximal 10 cm^{-1} unterscheiden. Vergleicht man jeweils zwei Komplexe mit demselben Substituenten an ortho-

bzw. meta-Position, findet man sogar noch geringere Unterschiede in den Wellenzahlen der Schwingungsanregung (max. 6 cm⁻¹). Da sich die Substituenten nicht in der direkten Peripherie der Rheniumzentren befinden, ist deren geringe Auswirkung auf die Metallcarbonylstreckschwingungsbanden nicht unerwartet.

Tabelle 22: Wellenzahlen der IR-Streckschwingungsbanden der Metallcarbonyle von (**5 – 10**)^{0/+} verglichen mit denen der zweikernigen Analoga (**1,3, 4**)^{0/+2-} in cm⁻¹.

| 5 | 5⁺ | Δ^b | 6 | 6⁺ | Δ^b | 1 | 1⁺ | 1²⁻ | Δ^c |
|--------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 2035(2033 ^d) | 2004(2007 ^d) | 31(26 ^d) | 2035 | 2004 | 31 | 2035 | 2032,2006 | 2004 | 31 |
| 1934(1927 ^d) | 1880(1881 ^d) | 54(47 ^d) | 1934 | 1884 | 50 | 1934 | 1930, 1887 | 1880 | 54 |
| 1917(1915 ^d) | 1869sh (1873 ^d) | 48(42 ^d) | 1911 | 1869 | 42 | 1915 | 1913, 1872sh | 1870sh | 45 |
| | | | 1689 ^a | | | 1688 ^a | | | |
| 7 | 7⁺ | Δ^b | 8 | 8⁺ | Δ^b | 3 | 3⁺ | 3²⁻ | Δ^c |
| 2033(2031 ^d) | 2002(2004 ^d) | 31(27 ^d) | 2033 | 2002 | 31 | 2034 | 2030, 2004 | 2002 | 32 |
| 1932(1935 ^d) | 1878(1879 ^d) | 54(46 ^d) | 1930 | 1878 | 52 | 1931 | 1928, 1884 | 1877 | 54 |
| 1907(1907 ^d) | 1865(1865 ^d) | 42(42 ^d) | 1907 | 1865 | 42 | 1910 | 1905, 1868sh | 1866 | 44 |
| 1687 ^a | 1579 ^d | 119 | 1686 ^a | | | 1687 ^a | | | |
| 9 | 9⁺ | Δ^b | 10 | 10⁺ | Δ^b | 4 | 4⁺ | 4²⁻ | Δ^c |
| 2031 | 2000 | 31 | 2033 | 2002 | 31 | 2033 | 2029, 2004 | 2002 | 31 |
| 1927 | 1874 | 53 | 1930 | 1880 | 50 | 1928 | 1922sh, 1882 | 1876 | 52 |
| 1909 | 1865sh | 44 | 1909 | 1867 | 42 | 1911 | 1907, 1870sh | 1865sh | 46 |
| 1689 ^a | | | 1685 ^a | | | | | | |

^a Carbonylfunktion des Campherchinonimins, ^b Differenz der Wellenzahlen zwischen isolierter und reduzierter Verbindung, ^c Differenz der Wellenzahlen zwischen isolierter und zweifach reduzierter Verbindung, ^d DFT-berechnete Streckschwingungsenergien

Für die Verbindungen **6 – 10** konnten auch die Schwingungsbanden der Carbonylfunktion des Campherchinonimins bei ungefähr 1690 cm⁻¹ zugeordnet werden.

Nach Einelektronenreduktion am Akzeptor erfahren die Metallcarbonylstreckschwingungsbanden eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen (Tabelle 22) um 31 – 54 cm⁻¹. Dies geht mit einer Schwächung der CO-Dreifachbindung einher, wobei die betragsmäßig relativ geringe Verschiebung auf eine ligandenzentrierte Reduktion des OCCN-Fragmentes hinweist^[66]. Auch hier verhalten sich alle Komplexe sehr ähnlich. Zwischen den Verbindungen mit jeweils gleichem Substituenten zeigen sich kaum Unterschiede, da sich die Verschiebungen der entsprechenden

Banden um maximal 6 cm^{-1} unterscheiden. Das IR-spektroskopische Verhalten während der Reduktion ist also für alle Verbindungen nahezu identisch.

Vergleicht man die Ein- und Zweikernkomplexe mit jeweils gleichem Substituenten, das heißt $(5,6)^n$ und 1^m , $(7,8)^n$ und 3^m bzw. $(9,10)^n$ und 4^m , so fällt die fast perfekte Übereinstimmung der Streckschwingungsbanden für die isolierten ($n, m = 0$) und reduzierten ($n = \bullet-, m = 2-$) Formen der Verbindungen auf. Die $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte unterscheiden sich um maximal 4 cm^{-1} . Die strukturelle und elektronische Umgebung der Re-Atome scheint sowohl in den einkernigen als auch den zweikernigen Komplexen nahezu identisch zu sein. Die zweikernigen Komplexe verhalten sich für die Oxidationsstufen $m = 0, 2-$ wie zwei einzelne, voneinander unabhängige Einheiten, deren elektronische Struktur sehr ähnlich zur elektronischen Struktur der einkernigen Komplexe beschrieben werden kann.

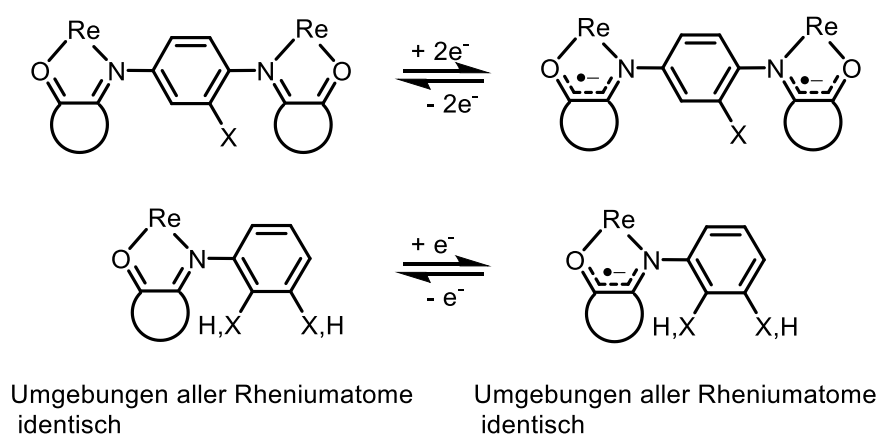


Abbildung 80: Schematischer Zusammenhang der elektronischen Umgebung der Re-Atome von Ein- und Zweikernkomplexen jeweils in neutraler und den beiden reduzierten Formen, basierend auf den Energien der Metallcarbonylstreckschwingungen.

3.6 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messungen der ersten Reduktion der Komplexe **5** – **10** wurden in einer OTTE-Zelle^[62] in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 81 dargestellt, eine Zusammenfassung der Daten findet sich in Tabelle 23.

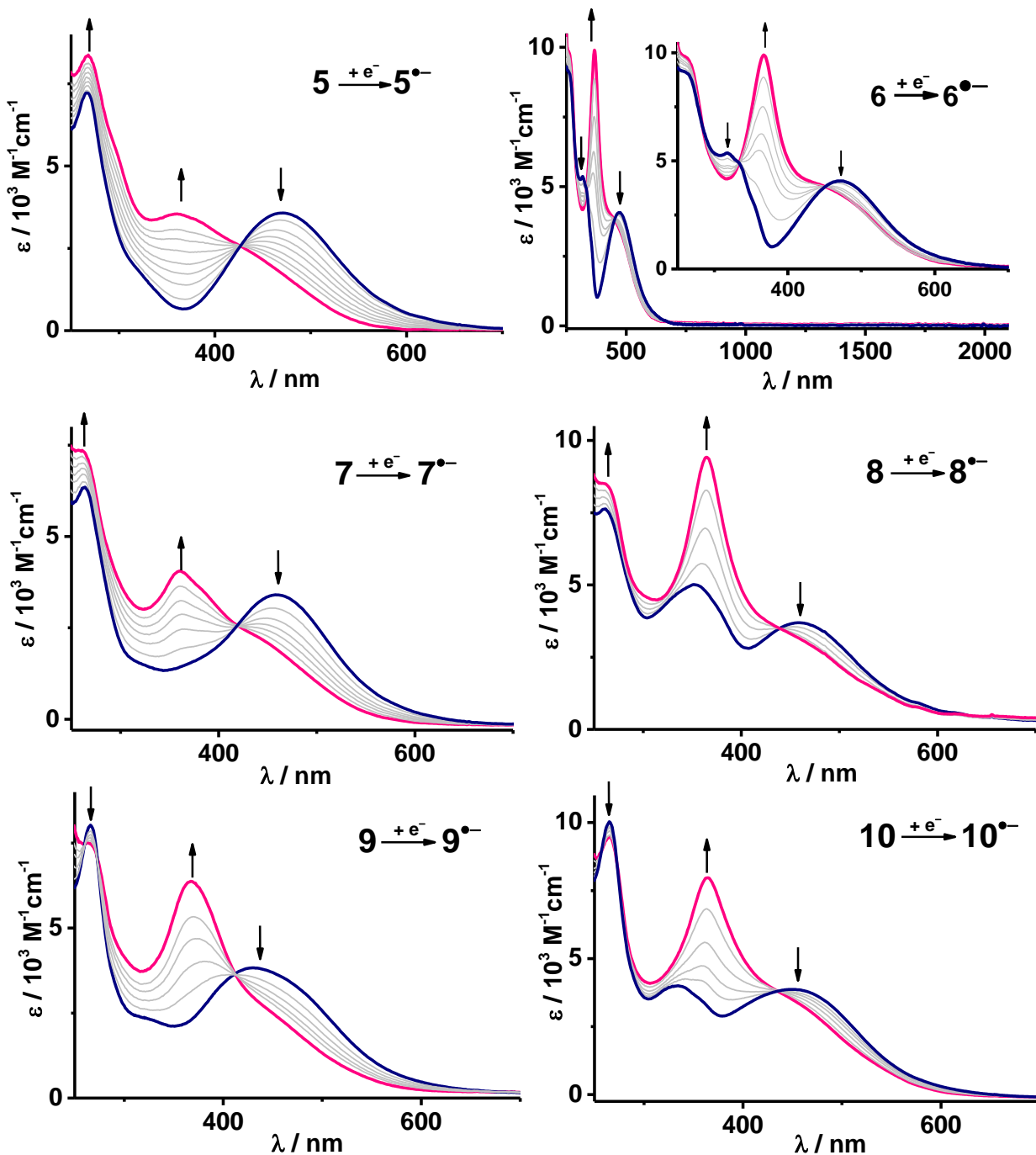
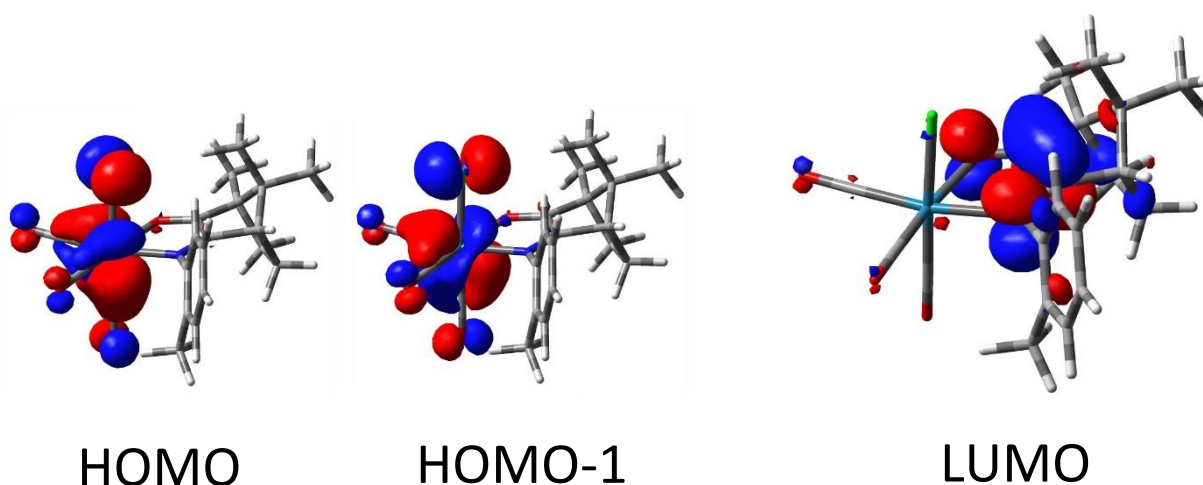


Abbildung 81: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Reduktion der Komplexe **5** – **10**. Exemplarische Abbildung des gesamten Messbereichs für Komplex **6** oben rechts. Gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei RT.

Tabelle 23: Daten der UV/Vis/NIR-SEC Messungen der Einkernkomplexe (**5** – **10**)^{0/+} mit Vergleich zu den Daten der zweikernigen Analoga **1**, **3** und **4**. Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei RT.

| | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ | | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ | | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ |
|----------------------|---|-----------------------|---|----------|---|
| 5 | 470 (3 600) | 6 | 472 (4 100), 317 (5 400) | 1 | 471 (6 700), 326 (sh) |
| 5⁺ | 440 (sh), 360 (3 500) | 6⁺ | 450 (sh), 367 (9900) | | |
| 7 | 459 (3 400) | 8 | 460 (3700), 352 (5000) | 3 | 461 (7500), 360 (7900) |
| 7⁺ | 440 (sh), 360 (4100) | 8⁺ | 455 (sh), 364 (9400) | | |
| 9 | 430 (3800), 321 (2300) | 10 | 450 (3900), 334 (4000) | 4 | 418 (7800), 336 (5600) |
| 9⁺ | 450 (sh), 367 (6400) | 10⁺ | 455 (sh), 364 (8000) | | |

Die Spektren aller isolierten Komplexe zeigen eine für diese Art von Verbindung (elektronenreiches Metallfragment an π -Akzeptorchelat) typische^[56,63,66,68,81,82] Absorption bei ungefähr 430 – 470 nm mit Extinktionskoeffizienten zwischen $\epsilon = 3400 - 4100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Für Komplex **7** ($[(\text{cci}_{\text{o-CH}_3})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$) wurden mittels DFT-Rechnungen die in Abbildung 82 gezeigten Grenzorbitale berechnet. Das LUMO liegt zu 93 % auf der Campherchinonimin-Einheit mit geringen d_{xz} -Metallorbitalanteilen (3 %). Die energetisch sehr nah beieinanderliegenden Orbitale HOMO und HOMO-1 bestehen hauptsächlich aus Anteilen mit Re d_{π} -Orbitalen (50 %), Cl (23 %) und CO (24 %). Der Übergang bei 470 nm konnte mittels DFT-Rechnungen zu 92 % durch einen Übergang von HOMO-1 zu LUMO berechnet werden, was den MLCT-Charakter dieses Übergangs bestätigt.


Abbildung 82: Darstellung der Molekülorbitale, die an dem MLCT-Übergang von **7** beteiligt sind. G16/PBE0/PCM- CH_2Cl_2 . Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Die Absorptionsspektren der meta- bzw. ortho-methoxy-substituierten Komplexe zeigen alle noch eine weitere Absorption zwischen 317 – 352 nm mit Intensitäten $\epsilon = 2300 - 5400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Auch das unsubstituierte Analogon $[(\text{cci})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ zeigt einen solchen kurzwelligeren Übergang bei 346 nm^[10]. Dieser konnte durch TD-DFT-Rechnungen einem Intraligandübergang (Phenyl \rightarrow OCCN) zugeordnet werden. Für die Komplexe **6**, **9** und **10** konnten ebenfalls TD-DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Die berechneten diskreten Übergänge sind in Abbildung 83 dargestellt und geben die experimentellen Daten qualitativ zufriedenstellend wieder. Es werden ähnlich zu den experimentellen Daten zwei starke Übergänge berechnet (**6**: 349 und 501 nm, **9**: 391 und 522 nm, **10**: 380 und 502 nm).

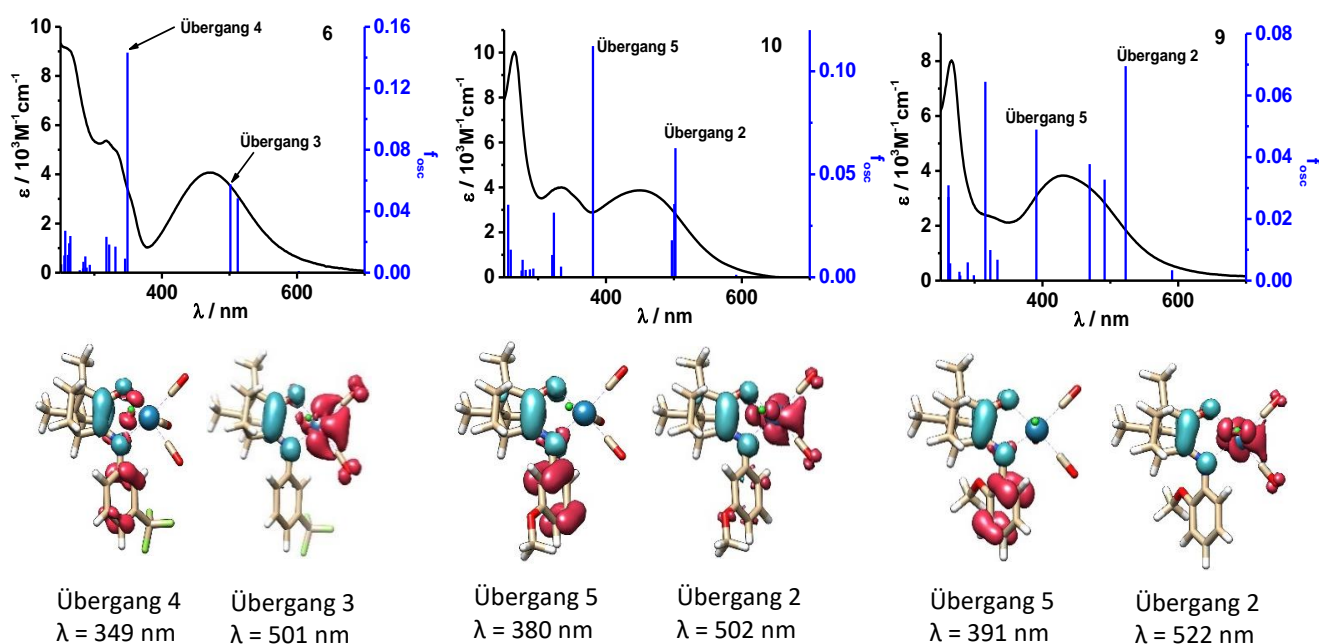


Abbildung 83: TD-DFT berechnete diskrete Übergänge (blaue senkrechte Linien) von **6**, **9** und **10** im Vergleich mit den entsprechenden experimentellen UV/Vis-Spektren. Unten gezeigt sind die Änderungen der Elektronendichten für ausgewählte Übergänge. Rot: abnehmende Elektronendichte, türkis: zunehmende Elektronendichte. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg. ORCA/PBE0/CPCM-CH₂Cl₂.

Die experimentellen Übergänge von **6**, **9** und **10** bei $\lambda_{\text{max}} = 472, 430$ und 450 nm (DFT 501, 522 und 502 nm) können also mithilfe der TD-DFT-Rechnungen größtenteils als MLCT und XLCT Übergänge beschrieben werden ($d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ bzw. $\text{Cl} \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$). Die kurzwelligeren Absorptionen von **6**, **9** und **10** bei $\lambda_{\text{max}} = 367, 321$ und 334 nm (DFT 349, 391 und 380 nm) können als Intraligandübergänge $\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ aufgefasst werden.

Die an meta-Position substituierten Neutralkomplexe verhalten sich in Bezug auf die elektronische Absorptionsspektroskopie sehr ähnlich zu den unsubstituierten bzw. dinuklearen Pendants. Die räumlich gesehen zum OCCN-Fragment nähere Substitution in

ortho-Position scheint den Intraligandübergang $\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ zu stören. Dabei spielen die elektronischen Eigenschaften der Substituenten keine signifikante Rolle, sodass es sich hier möglicherweise um strukturelle Effekte handelt.

Insgesamt stimmen auch hier bei allen Einkernkomplexen die Energien der MLCT-Übergänge mit denen der Zweikernkomplexe überein (Tabelle 23) mit dem Unterschied, dass die MLCTs der Zweikernkomplexe eine ungefähr doppelt so starke Intensität zeigen. Die Metallchelate der dinuklearen Komplexe verhalten sich also bezüglich des MLCTs wie zwei solvensgetrennte mononukleare Komplexe (\rightarrow schwache intramolekulare Kopplung).

Die Ähnlichkeit der UV/Vis/NIR-Spektren von Ein- und Zweikernkomplexen geht allerdings nach Aufnahme eines Elektrons völlig verloren. Die einfach reduzierten Komplexe (**5** – **10**) $^{\bullet-}$ zeigen alle einen starken Übergang bei $\lambda_{\text{max}} = 360 - 367 \text{ nm}$, bei welchem sich die Intensitäten signifikant unterscheiden ($\epsilon = 3500 - 9900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie eine Schulter bei ungefähr 450 nm (siehe Tabelle 23). Ähnliche Absorptionen konnten für das unsubstituierte Analogon $[(\text{cci})^{\bullet-}\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ beobachtet und mit Hilfe von DFT wiedergegeben werden ($\lambda_{\text{max}} = 363$ bzw. 450 (sh) nm)^[10]. Für die reduzierten Komplexe **6** $^{\bullet-}$, **9** $^{\bullet-}$ und **10** $^{\bullet-}$ wurden ebenfalls mittels TD-DFT-Rechnungen diskrete Übergänge, wie sie in Abbildung 84 dargestellt sind, berechnet.

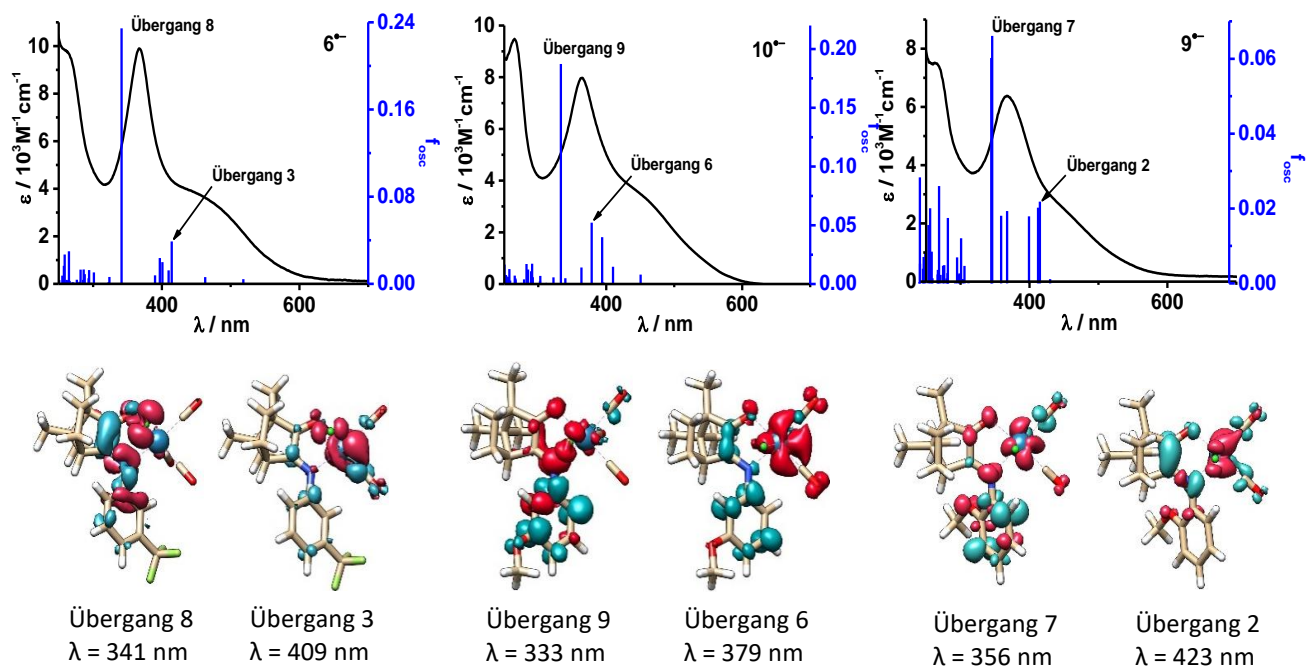


Abbildung 84: TD-DFT berechnete diskrete Übergänge (blaue senkrechte Linien) von **6** $^{\bullet-}$, **9** $^{\bullet-}$ und **10** $^{\bullet-}$ im Vergleich mit den entsprechenden experimentellen UV/Vis-Spektren. Unten gezeigt sind die Änderungen der Elektronendichten für ausgewählte Übergänge. Rot: abnehmende Elektronendichte, türkis: zunehmende Elektronendichte. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg. ORCA/PBE0/CPCM-CH₂Cl₂.

Qualitativ zeigen auch diese berechneten Übergänge eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Es werden jeweils ein starker Übergang im energetisch höher liegenden Bereich und schwächere Übergänge im längerwelligeren Bereich, die sich als Schultern in den Spektren zeigen, berechnet. So können die Absorptionen der Radikalanionen $6^{\bullet-}$, $9^{\bullet-}$ und $10^{\bullet-}$ bei $\lambda_{max} = 367, 367$ und 364 nm (DFT 341, 356 und 333 nm) als Mischungen von Intraligand- und $[Re/Cl \rightarrow (cci_x)^{\bullet-}]$ -Übergänge beschrieben werden. Die experimentellen Schultern bei ungefähr 450 nm (DFT 409, 423 und 379 nm) werden gemischten Übergängen zugeschrieben gemäß $(Re/Cl \rightarrow (cci_x)^{\bullet-})$ bzw. $(Re/Cl \rightarrow CO)$ (Vergleiche Elektronendichtedifferenzen in Abbildung 84).

Die bei den zweikernigen Analoga vorhandenen NIR-Absorptionen (1793 – 1912 nm, Kapitel 2.3.5) der radikanionischen Komplexe fehlen in den elektronischen Absorptionsspektren der radikanionischen Einkernkomplexe gänzlich. Diese zeigen keinerlei NIR-Absorptionsbanden. Beispielhaft ist in Abbildung 81 oben rechts die UV/Vis/NIR-SEC-Messung der Reduktion von Komplex **6** im gesamten Messbereich von 250 bis 2100 nm abgebildet. Die Einkernkomplexe lassen keinen intramolekularen Elektronentransfer zu, da das Elektron hier nicht zu einem zweiten OCCN-Fragment übergehen kann. Abbildung 85 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

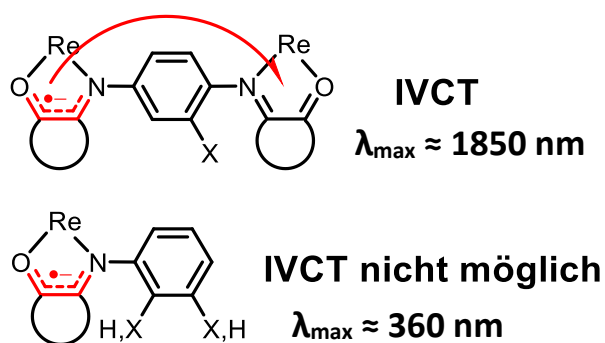


Abbildung 85: Darstellung der radikanionischen Ein- und Zweikernkomplexe.

3.7 EPR-Spektroskopie

Die radikal-anionischen Komplexe $(5 - 10)^{\bullet-}$ konnten alle EPR-spektroskopisch im X-Band (9.5 GHz) untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 86 dargestellt.

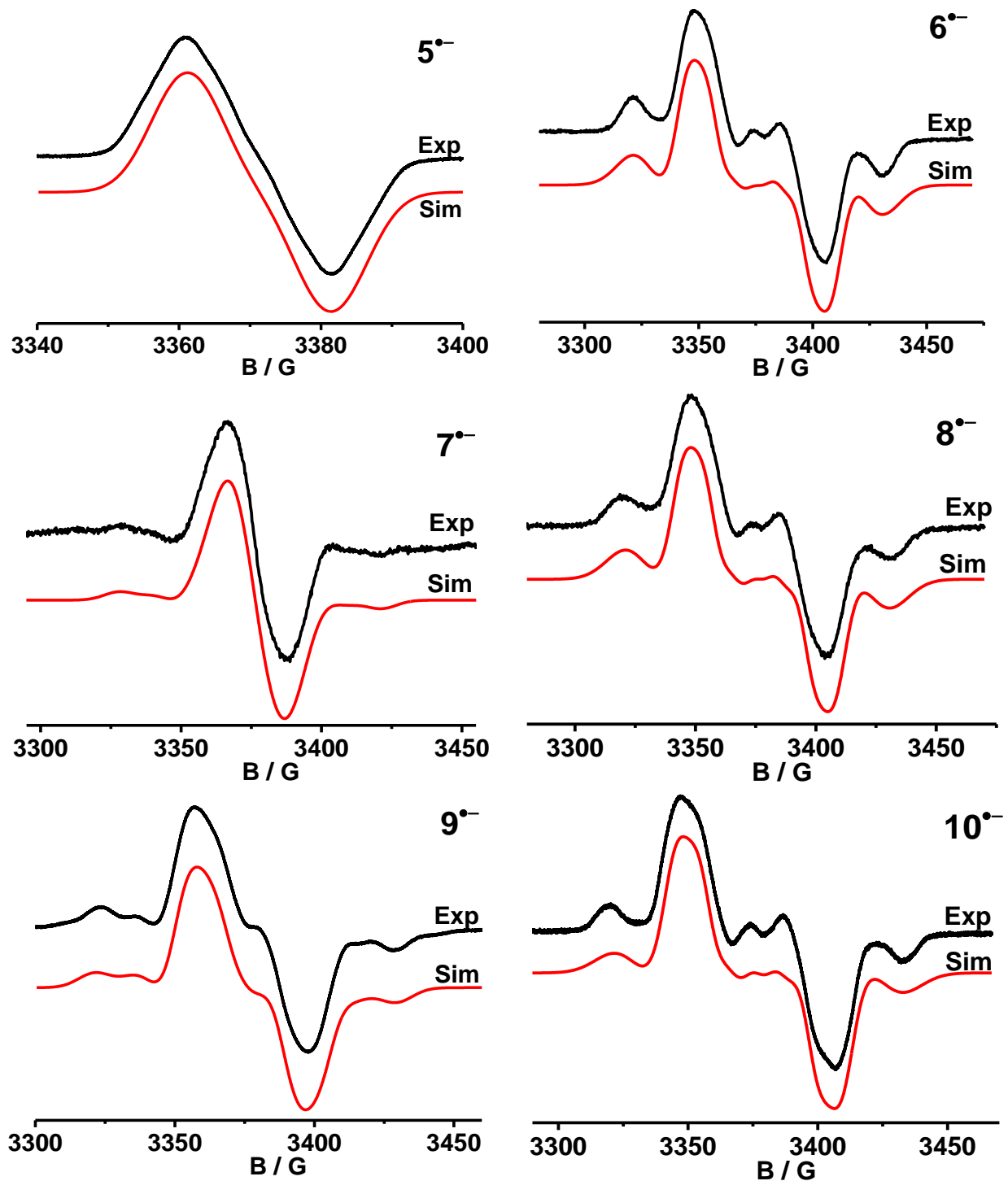


Abbildung 86: EPR-Spektren von $(5-10)^{\bullet-}$. $5^{\bullet-}$ wurde chemisch reduziert mit Cp_2Co und gemessen bei RT. Alle anderen Radikale wurden durch in situ Elektrolyse in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ erzeugt. $9^{\bullet-}$ und $10^{\bullet-}$ gemessen und erzeugt bei Raumtemperatur. $7^{\bullet-}$ gemessen und erzeugt bei 270K. $8^{\bullet-}$ gemessen und erzeugt bei 240K. $6^{\bullet-}$ gemessen und erzeugt bei 260K.

Die Erzeugung der Radikale erfolgte unter unterschiedlichen Bedingungen: $5^{\bullet-}$ wurde chemisch reduziert mit Cobaltocen und gemessen bei RT. Alle anderen Radikale wurden durch in situ Elektrolyse in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ erzeugt. $9^{\bullet-}$ und $10^{\bullet-}$ gemessen und erzeugt bei Raumtemperatur. $7^{\bullet-}$ gemessen und erzeugt bei 270 K. $8^{\bullet-}$ gemessen und erzeugt bei 240 K. $6^{\bullet-}$ gemessen und erzeugt bei 260 K.

Alle EPR-Spektren zeigen isotrope Signale mit g-Werten nahe dem des freien Elektrons (2.0023) zwischen 2.0031 – 2.0038. Außer $5^{\bullet-}$ zeigen alle anderen Spektren ein kleines weiteres Signal bei $g \approx 2.004$, welches als Schulter zu erkennen ist und möglicherweise auf Chlorid-Dissoziation zurückzuführen ist^[63,71]. Für dessen Simulation mussten deutlich höhere Rhenium-Kopplungen im Vergleich mit den Hauptsignalen angenommen werden. Die unterschiedlichen Intensitäten der beiden Signale wurden mit den in Tabelle 24 angegebenen Gewichtungen simuliert. In Tabelle 24 sind auch die Simulationsparameter für die in Abbildung 86 dargestellten simulierten Spektren zusammengefasst. Dabei wird auf die Angabe der $^{35,37}\text{Cl}$ -Hyperfeinkopplungen verzichtet, da diese stark unterhalb der Linienbreite liegen.

Tabelle 24: Simulationsparameter der EPR-Spektren von $(5-10)^{\bullet-}$. Hyperfeinkopplungen und Linienbreiten in G.

| | g_{iso} | $a(^{185,187}\text{Re})$ | Linienbreite _{Gauß} | Gewichtung |
|-----------------|------------------|--------------------------|------------------------------|------------|
| $5^{\bullet-}$ | 2.0034 | 3.4 | 10 | |
| $6^{\bullet-}$ | 2.0038 | 9.3 | 11.9 | 0.67 |
| | 2.0042 | 18.6 | 22 | 0.33 |
| $7^{\bullet-}$ | 2.0033 | 3.3 | 17 | 0.77 |
| | 2.0043 | 14.9 | 13 | 0.23 |
| $8^{\bullet-}$ | 2.0038 | 9.3 | 11.8 | 0.67 |
| | 2.0042 | 18.6 | 23 | 0.33 |
| $9^{\bullet-}$ | 2.0034 | 6.4 | 11 | 0.72 |
| | 2.0043 | 16.5 | 14.5 | 0.28 |
| $10^{\bullet-}$ | 2.0031 | 9.3 | 11.5 | 0.77 |
| | 2.0031 | 19 | 22 | 0.23 |

Die isotropen Signale der Radikalanionen mit den entsprechenden g-Werten weisen alle auf ein organisches Radikal und somit auf eine ligandenzentrierte Reduktion hin. Die für $[(\alpha\text{-Diimin})\text{Re}(\text{CO})\text{Cl}]^{\bullet-}$ typische^[63,65,66] „Zwei-Linien-Form“ ist auch bei den hier gezeigten Radikalkomplexen zu erkennen. Die hier besprochenen Einkernkomplexe verhalten sich im

EPR-Experiment sehr ähnlich zu den in Kapitel 2.3.6 vorgestellten Zweikernkomplexen. Dies legt eine asymmetrische Ladungsverteilung der einfach reduzierten radikal-anionischen dinuklearen Komplexe nahe.

Ein detaillierter Vergleich der aus Simulation erhaltener Rhenium-Kopplungen der verschieden substituierten Einkernkomplexe übersteigt hier die Aussagefähigkeit der Spektren. Durch die Anwesenheit des axialen Chloridliganden werden die Linien zusätzlich verbreitert (unaufgelöste Hyperfeinkopplung mit ^{35}Cl und ^{37}Cl , Details Kap.2.3.6), so dass hier keine klare Aussage über die unterschiedlichen Kopplungen getroffen werden kann. Die Spektren der meta-substituierten Komplexe sind sich sehr ähnlich und zeigen im Vergleich zu den ortho-substituierten Komplexen eine etwas größere Rheniumkopplung. Die Breite des gesamten Signals ist bei diesen Verbindungen sehr ähnlich und am größten (ungefähr 60 G vs. 20 G ($5^{\bullet-}$)).

Der Radikalcharakter der einfach reduzierten Komplexe konnte auch mittels DFT-Rechnungen bestätigt werden. Die Spindichteverteilungen sind in Abbildung 87 dargestellt. Die Spindichten liegen zu ca. 90 % auf den jeweiligen OCCN-Fragmenten. Die Spindichten am Rheniumzentrum werden zu jeweils ungefähr 2 % berechnet, wobei der ortho-methylsubstituierte Komplex ($7^{\bullet-}$) eine Spindichte von nur 1 % anzeigt. Dies ist im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, da hier die Rheniumkopplung ebenfalls geringer ist als bei den anderen Komplexen.

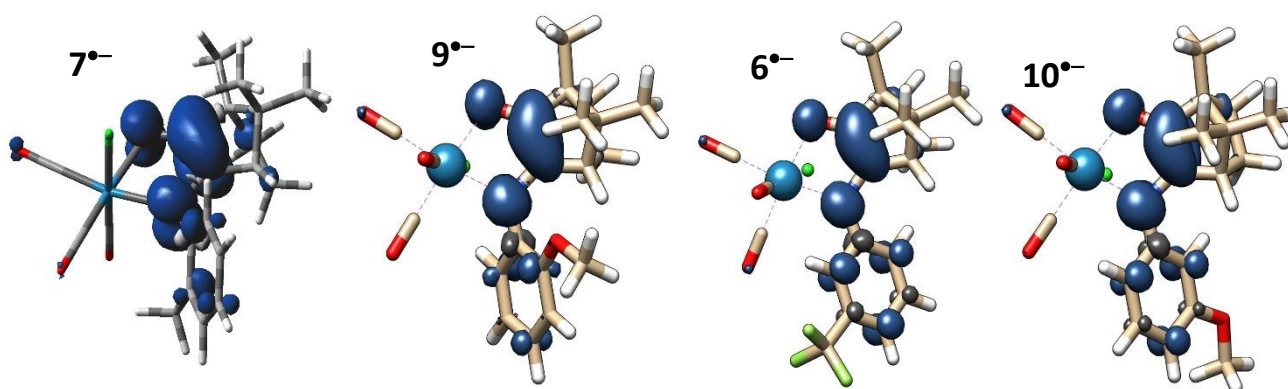


Abbildung 87: DFT-berechnete Spindichteverteilungen von $7^{\bullet-}$ (links außen, berechnet von Dr. Stanislav Zálíš, PBE0/PCM- CH_2Cl_2), $9^{\bullet-}$, $6^{\bullet-}$ und $10^{\bullet-}$ (berechnet von Dr. Mark Ringenberg, PBE0/CPCM- CH_2Cl_2).

Tabelle 25: DFT-berechnete Spinanteile für OCCN-Fragmente und Re- und Cl-Atome in % von $\mathbf{7}^{\bullet-}$ (berechnet von Dr. Stanislav Zálíš, PBE0/PCM- CH_2Cl_2), $\mathbf{9}^{\bullet-}$, $\mathbf{6}^{\bullet-}$ und $\mathbf{10}^{\bullet-}$ (berechnet von Dr. Mark Ringenber, PBE0/CPCM- CH_2Cl_2).

| | OCCN | Re | Cl |
|--------------------------|-------|------|------|
| $\mathbf{6}^{\bullet-}$ | 90.75 | 1.92 | 0.7 |
| $\mathbf{7}^{\bullet-}$ | | 1 | |
| $\mathbf{9}^{\bullet-}$ | 92.59 | 1.67 | 0.73 |
| $\mathbf{10}^{\bullet-}$ | 90.79 | 1.67 | 0.8 |

3.8 Zusammenfassung

Die Chelatliganden $cci_{o-/m-x}$ sowie die entsprechenden Komplexe $[(cci_{o-/m-x})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ für $X = \text{CF}_3$ (**5**, **6**), CH_3 (**7**, **8**) und OMe (**9**, **10**) konnten synthetisiert und analysenrein isoliert werden. Es erfolgten cyclovoltammetrische, IR-, UV/Vis/NIR- und EPR-spektroelektrochemische Messungen aller Komplexe sowie teilweise strukturelle Untersuchungen und entsprechende DFT-Berechnungen. Die Reversibilität der ersten Reduktionen zu $(\mathbf{5-10})^{0/\bullet-}$ konnte mithilfe der Messungen gezeigt und etabliert werden. Außerdem dienten die Verbindungen vor allem dem Vergleich mit den Zweikernanaloga aus Kapitel 2, wodurch Rückschlüsse auf deren elektronische Strukturen möglich sind.

In der Cyclovoltammetrie war der Einfluss der Substituenten in ortho- oder meta-Position erkennbar. Ein Vergleich der beiden Komplexe mit elektronenziehendem CF_3 -Substituenten zeigt die leichtere Reduzierbarkeit von **5** (ortho, -1.05 V) gegenüber **6** (meta, -1.13 V). Möglicherweise findet also die erste Reduktion des zweikernigen Pendants **1** ($\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CF}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$) ebenfalls auf dem OCCN-Fragment, welches in ortho-Position zum Substituenten steht, statt (Abbildung 88, links). Beim Vergleich der beiden Komplexe mit elektronenschiebendem CH_3 -Substituenten stellt sich das geringfügig höhere Reduktionspotential von **8** (meta, -1.09 V) gegenüber **7** (ortho, -1.11 V) heraus. Für das zweikernige Analogon **3** ($\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CH}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$) konnte aus DFT-Rechnungen vermutet werden, dass der Spin des $1e$ -reduzierten Radikalanions $\mathbf{3}^{\bullet-}$ auf dem OCCN-Fragment in meta-Position lokalisiert ist (Abbildung 88, Mitte). Die Ergebnisse der Einkernkomplexe decken sich mit diesen Rechnungen. Für die methoxy-substituierten Komplexe stellte sich ein höheres Reduktionspotential und somit eine leichtere Reduzierbarkeit für **9** (ortho, -1.08 V) im

Gegensatz zu **10** (meta, -1.11 V) heraus. Das dinukleare Pendant **4** ($\{(\mu\text{-dccb}_{\text{OMe}})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$) könnte also ebenfalls zuerst auf dem OCCN-Fragment in ortho-Position zum Substituenten reduziert werden (Abbildung 88, rechts).

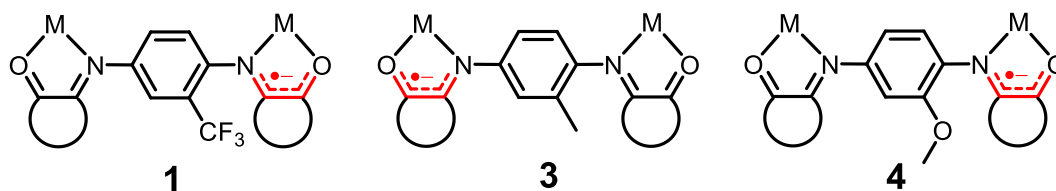


Abbildung 88: Darstellung der nach Vergleich mit den Reduktionspotentialen der Einkernkomplexe möglicherweise vorliegenden radikal-anionischen Komplexe **1^{•-}**, **3^{•-}** und **4^{•-}**.

In der IR-Spektroelektrochemie der Komplexe **5 – 10** zeigt sich der Substituenteneinfluss als sehr gering. Die Wellenzahlen der Metallcarbonylstreckschwingungen unterscheiden sich um maximal 10 cm^{-1} . Da die Substituenten nicht in der direkten Peripherie des Metallkomplexfragments $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$, sondern am Phenylring des Chelatliganden lokalisiert sind, ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Die Metallcarbonylstreckschwingungen der neutralen und einfach reduzierten Einkernkomplexe sind sehr ähnlich zu denen der neutralen und zweifach reduzierten Zweikernkomplexe (Abbildung 89). Die elektronische Umgebung der Re^I -Zentren ist also sehr ähnlich, wenn die Metallchelate in neutraler und reduzierter Form vorliegen, egal ob es sich um Einkern- oder Zweikernkomplexe handelt. Daher lassen sich synergetische Effekte der beiden Metallzentren in den dinuklearen Verbindungen ausschließen.

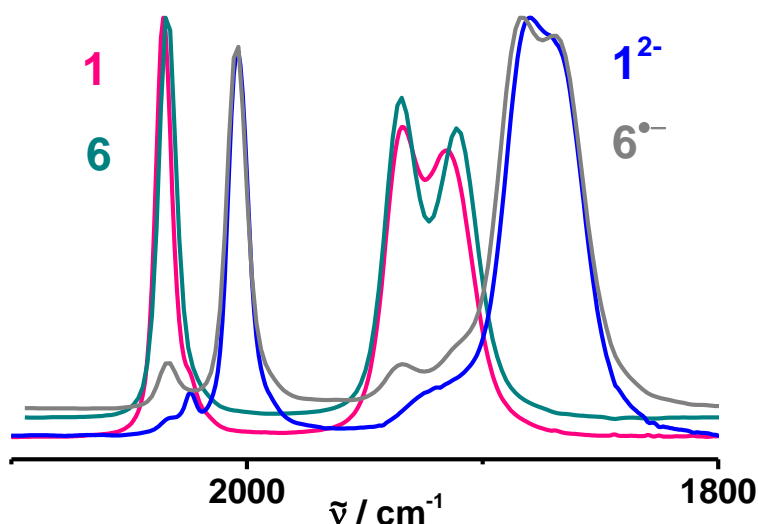


Abbildung 89: Vergleich der Metallcarbonylstreckschwingungen der neutralen und einfach (mononuklear) bzw. zweifach (dinuklear) reduzierten Komplexe $6^{0/-}$ und $1^{0/2-}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$.

Bezüglich des MLCT-Übergangs in der Elektronenabsorptionsspektroskopie zeigen sich außer in den methoxysubstituierten Verbindungen keine signifikanten Substituenteneinflüsse. $\lambda_{\text{max}}(\text{MLCT})$ der jeweiligen Paare **5/6** bzw. **7/8** unterscheidet sich um maximal 2 nm. Für **9/10** beträgt der Unterschied allerdings 20 nm. Der MLCT von **9** ist hier deutlich zu kleineren Wellenlängen und damit höheren Energien verschoben. Dies ist ähnlich zum dinuklearen Pendant **4**. Auch für die anderen Paare zeigt sich kein relevanter Unterschied in der Lage der MLCT-Übergänge gegenüber den zweikernigen Analoga **1** und **3**. Allerdings unterscheiden sich diese in den Intensitäten. Diese sind für die zweikernigen Komplexe ungefähr doppelt so hoch. Die reduzierten Einkernkomplexe zeigen im Gegensatz zu den Zweikernkomplexen keinerlei NIR-Absorption. Ist für das zusätzliche Elektron also nur eine Aufenthaltsmöglichkeit innerhalb eines OCCN-Fragments vorhanden, findet keine Absorption im NIR-Bereich statt. Dies bestätigt den IVCT-Charakter der NIR-Absorption der reduzierten dinuklearen Komplexe, da hier das Elektron durch Photoanregung zum zweiten OCCN-Fragment übergehen kann.

Die Radikanionen (**5 – 10**) $^{\bullet-}$ zeigen im EPR-Experiment isotrope Signale als nicht-aufgelöste „Zwei-Linien-Spektren“ mit g-Werten nahe dem des freien Elektrons (2.0023). Diese zeigen, dass es sich hierbei um organische Radikale mit geringen Kopplungen zum Metallzentrum handelt und bestätigen somit eine ligandenzentrierte Reduktion der Komplexe. Auch diese zeigen eine große Ähnlichkeit zu den EPR-Spektren der radikal-anionischen dinuklearen Komplexe. Die asymmetrische Ladungsverteilung der einfach reduzierten Zweikernkomplexe auf der Zeitskala der EPR-Spektroskopie wird also durch die Ähnlichkeit zu den reduzierten Einkernkomplex-Spektren bestätigt.

4. Von Phenylen zu Naphthylen: Einfluss einer vergrößerten verbrückenden Einheit am Beispiel des neuen Zweikernkomplexes $\{(\mu\text{-dccn})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$

4.1 Einleitung

Die bisherigen Kapitel dieser Arbeit beschreiben das Koordinations- und Redoxverhalten von Campherchinoniminliganden, welche über eine substituierte *p*-Phenylenbrücke zwei Campherchinoniminchelateinheiten miteinander verknüpfen und so asymmetrische Bichelatliganden (dccb_x) und dinukleare Komplexe zugänglich machen (Kapitel 2) und die analogen Chelatliganden mit den entsprechenden mononuklearen Komplexen (Kapitel 3). Der unsubstituierte und symmetrisch *p*-phenylenverbrückende Bichelatligand und dessen Metallkomplexverbindungen wurden bereits von Dr. Vasileios Filippou im Rahmen seiner Dissertation untersucht^[10]. Vor allem die dinuklearen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ -Komplexe zeigen bezüglich ihres Reduktionsverhaltens präzedenzlose Eigenschaften. Sie gehen zwei sukzessive, reversible Einelektronenreduktionen ein, welche ligandzentriert ablaufen. Die Einelektronenreduzierten Radikalanionen sind als organisch-gemischtvalente Verbindungen zu beschreiben, die unter dem Einfluss von zwei $\text{Re}(\text{I})$ -Zentren stehen. Bezüglich der Ladungsverteilung zeigt sich folgendes Verhalten: Bei dem symmetrisch verbrückten Komplex muss die Lokalisation bzw. Delokalisation der Ladung im Zusammenhang mit der jeweiligen Spektroskopie und ihrer Zeitskala angegeben werden (IR: lokalisiert, EPR: delokalisiert). Dagegen lässt sich bei den asymmetrisch verbrückten Radikalanionen für IR- **und** EPR-Spektroskopie eine lokalisierte Ladungsverteilung nachweisen, sodass der Elektronentransfer vom reduzierten zum neutralen OCCN-Fragment durch die Asymmetrie eine höhere Energiebarriere hat. Alle *p*-phenylenverbrückten Radikalanionen zeigen allerdings eine NIR-Absorption, welche einem Intervallenz-Charge-Transfer Übergang zugeordnet werden kann, sodass es sich hierbei um gemischtvalente Verbindungen der Klasse $\text{II}^{[14]}$ nach Robin und Day handelt. Nachdem die Eigenschaften dieser Verbindungen etabliert waren, stellte sich die Frage, welche Auswirkungen eine Vergrößerung der Brückeneinheit auf das gemischtvalente System hat. Dabei wurde die *p*-Phenylenbrücke durch eine 1,5-Naphthylenbrücke ersetzt (Abbildung 90).

Wie wirkt sich die elektronenreiche Brücke auf die Redoxpotentiale aus? Spiegelt sich der größere Abstand der OCCN-Fragmente und der chelatisierten Re-Zentren im K_c -Wert wider, d.h. welche Auswirkung hat diese Änderung des Abstands und der elektronischen Struktur auf die Stabilität des gemischtvalenten Intermediates? Welche spektroskopischen Unterschiede hat dieses System, verglichen mit den vorher besprochenen Verbindungen? Gibt es signifikante strukturelle Veränderungen? Kann die negative Ladung nach Einelektronenreduktion über die Naphthylenbrücke delokalisiert werden? Diese Fragen werden in diesem Kapitel behandelt.

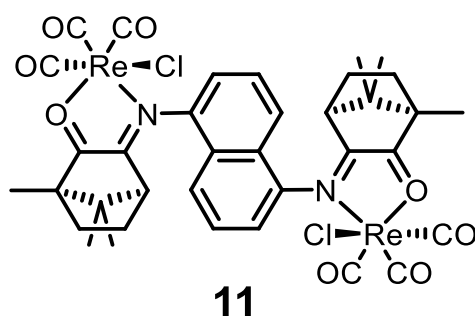


Abbildung 90: Zielverbindung **11** des nachfolgenden Kapitels.

Organisch-gemischtvalente Verbindungen mit aromatischer Brücke zeigen oft eine eher delokalisierte Ladungsverteilung^[20,83,84]. Bei zweifach triarylaminsubstituierten Naphthalinderivaten wird nach Einelektronenoxidation mittels DFT-Rechnungen eine beide Redoxzentren und die Brücke umspannende delokalisierte Spindichte berechnet^[85]. Zweifach ferrocenylsubstituierte Naphthalinderivate zeigen nach Einelektronenoxidation spektroskopische Eigenschaften (IVCT im NIR-Bereich), die darauf schließen lassen, dass es sich hierbei um schwach gekoppelte MV-Verbindungen der Klasse II nach Robin und Day^[14] handelt^[86]. Durch die Untersuchung des oben gezeigten Komplexes **11**ⁿ kann das Elektronentransferverständnis von naphthylenverbrückten Verbindungen erweitert werden. Naphthalinderivate finden Anwendungen beispielsweise als Elektronendonoren in Untersuchungen zum photoinduzierten Elektronentransfer in DNA^[87], als leitfähige Polymere (Poly(1,5-diaminonaphthalin))^[88] sowie in der organischen Elektronik und Photovoltaik in Form von Naphthalindiimiden^[89–91].

4.2 Synthese und NMR-Spektroskopie

4.2.1 Der Ligand dccn

Die Synthese des Liganden **Di(campherchinonimino)naphthalin (dccn)** erfolgte analog zu den in Kapitel 2 beschriebenen dccb_x -Liganden nach abgeänderter Literaturvorschrift^[47] in Stöchiometrie und Reaktionszeit. Dabei handelt es sich um eine Kondensationsreaktion zwischen Campherchinon und 1,5-Diaminonaphthalin im Verhältnis 2:1. Entstehendes Reaktionswasser wurde mittels Wasserabscheider aus der Reaktionslösung entfernt. Auch hier wurde stets enantiomerenreines (1*R*)-(-)-Campherchinon verwendet, um Produktgemische möglichst zu vermeiden.

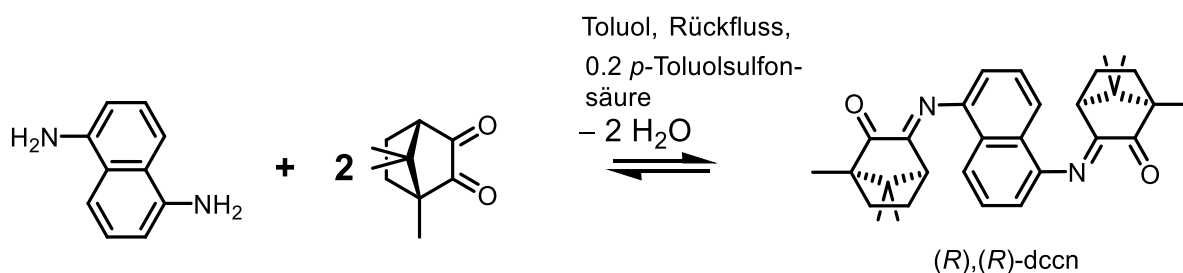


Abbildung 91: Synthese des Liganden dccn.

Die Zielverbindung fiel nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -20°C aus der Reaktionslösung aus. Nach anschließendem Waschen des gelben Feststoffes mit Ethanol und Umkristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur konnte die Verbindung in analysenreiner Form erhalten werden. Der Ligand wurde mittels Massenspektrometrie identifiziert und die Reinheit der Verbindung wurde mittels CHN-Analyse bestätigt (siehe Experimentalteil). Auch dieser Ligand ist an Luft über mehrere Monate stabil. Er zeigt gute Löslichkeit in polaren oder chlorierten Lösungsmitteln wie beispielsweise Acetonitril, Dichlormethan oder Chloroform.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden ist in Abbildung 92 dargestellt. Im Einklang mit der hohen Symmetrie des Liganden dccn werden die Signale der einzelnen Campherchinoniminfragmente im Gegensatz zu denen der dccb_x -Liganden nicht mehr einzeln

aufgespalten. So zeigen beispielsweise die beiden charakteristischen Brückenkopfprotonen ein Dublett bei 2.72 ppm. Die insgesamt sechs CH_3 -Gruppen des Camphergerüsts spalten in drei Singulets bei 1.11 und zwei sehr naheliegende bei 0.95 (0.946 und 0.953) ppm auf. Die Integrale ergeben jeweils sechs Protonen pro Singulett, was darauf hindeutet, dass die entsprechenden Methylprotonen der beiden Camphergerüste sowie die Brückenkopfprotonen in Lösung äquivalent sind. Die acht Methylenprotonen spalten in Multipletts im Bereich zwischen 1.65 bis 2.06 ppm auf. Außerdem sind für die insgesamt sechs aromatischen Protonen insgesamt drei Multipletts (zwei Dubletts, ein Triplet) im Bereich zwischen 6.79 bis 7.68 ppm zu sehen. Aufgrund der Symmetrie sind auch hier immer jeweils zwei Protonen äquivalent wie in Abbildung 92 dargestellt.

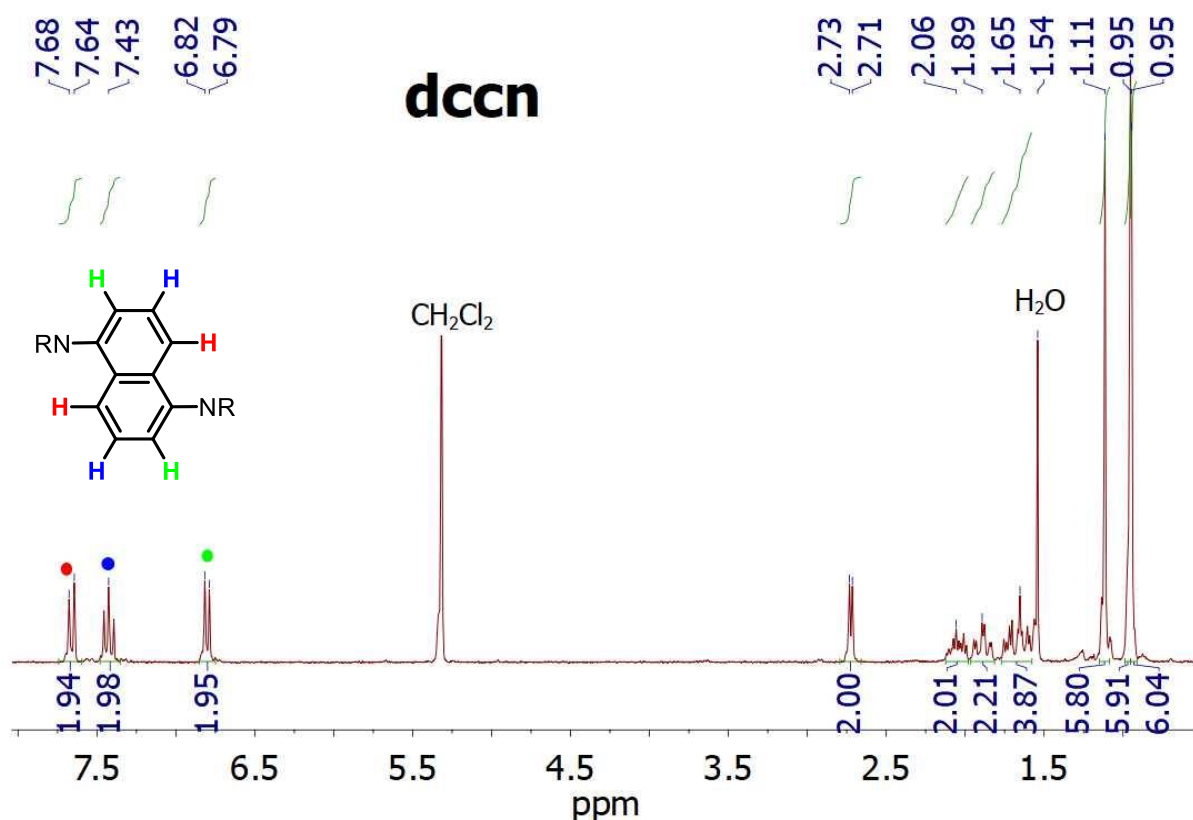


Abbildung 92: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden dccn in CD_2Cl_2 (250 MHz).

4.2.2 Der Komplex $\{(\mu\text{-dccn})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**11**)

Die Synthese des Zweikernkomplexes $\{(\mu\text{-dccn})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**11**) erfolgte über eine Ligandenaustauschreaktion zwischen dem Bischelatliganden (*R,R*)-dccn und dem Metallprecursor $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ im Verhältnis 1:2. Die beiden Feststoffe werden in Toluol suspendiert und anschließend unter Rückfluss gerührt. Dabei gehen die Feststoffe ab ungefähr 70°C in Lösung. Diese färbt sich von gelb über orange nach tiefrot wobei gleichzeitig eine Gasentwicklung durch freiwerdendes Kohlenstoffmonoxid zu beobachten ist.

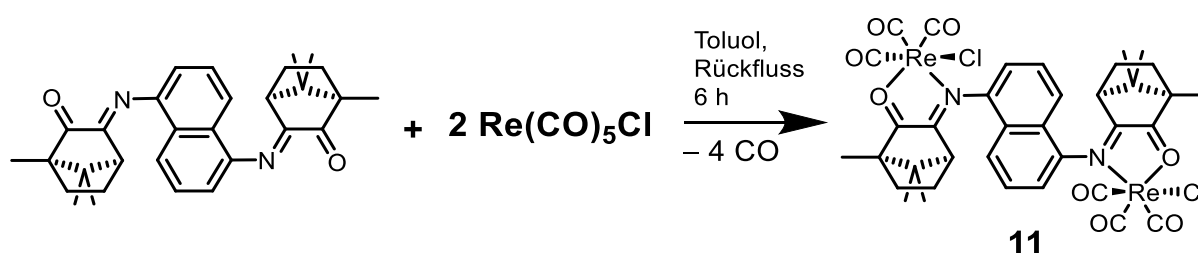


Abbildung 93: Synthese von Komplex **11**.

Der Komplex **11** fällt nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur als roter Feststoff aus. Nach Filtration und Waschen mit Diethylether konnte die gewünschte Verbindung in analysenreiner Form erhalten werden. Auch dieser Komplex ist über Monate an Luft stabil und zeigt gute Löslichkeit in Dichlormethan.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** ist in Abbildung 94 dargestellt. Insgesamt zeigt sich ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie beim freien Liganden. Allerdings sind die dort äquivalenten Protonen jetzt nicht mehr äquivalent. So sieht man beispielsweise für die beiden Brückenkopfprotonen jeweils zwei einzelne Signale bei 2.57 und 2.65 ppm. Die Methylgruppen spalten in sechs einzelne Singulets mit Integralen von insgesamt 18 Protonen auf. Außerdem spalten vier von sechs aromatischen Protonen in einzelne Multipletts mit einem Integral von jeweils einem Proton auf. Die restlichen beiden erscheinen als ein Multiplett mit einem Integral von zwei Protonen.

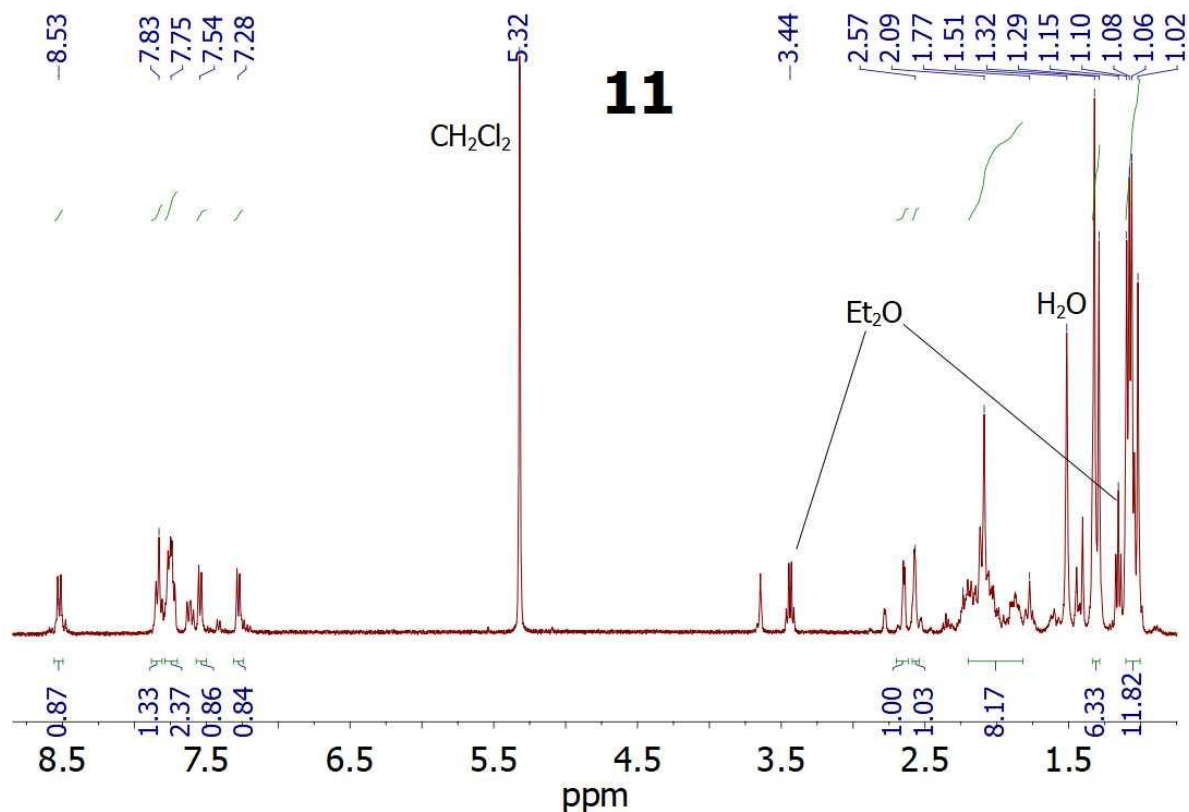


Abbildung 94: ^1H -NMR-Spektrum von **11** in CD_2Cl_2 (250 MHz).

Die Molekülstrukturdaten von Komplex **11** in kristalliner Form (Kapitel 4.3.2) zeigen, dass in der Koordination des Metallkomplexfragmentes ein Unterschied bezüglich der Stellung der Chloridliganden vorliegen kann. Auf der einen Seite ist Cl in *syn*-Stellung zur CMe_2 -Brücke koordiniert und auf der anderen Seite in *anti*-Stellung zu CMe_2 (Abbildung 95). Dies führt zur Aufhebung der Äquivalenz der beiden Campherchinonimin-Fragmente, sodass im ^1H -NMR-Spektrum von **11** mehr Signale wie für den freien Liganden zu sehen sind.

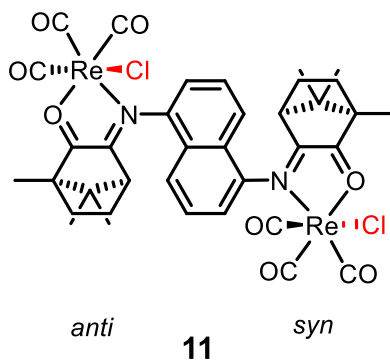


Abbildung 95: Darstellung der unterschiedlichen Position der Chloridliganden in **11**, siehe Molekülstruktur im Kristall.

4.3 Molekülstrukturen

4.3.1 Der Ligand dccc

Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von dccc konnten aus einer gesättigten d_2 -Dichlormethanolösung (CD_2Cl_2) bei Raumtemperatur durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Lösungsmittelmolekül.

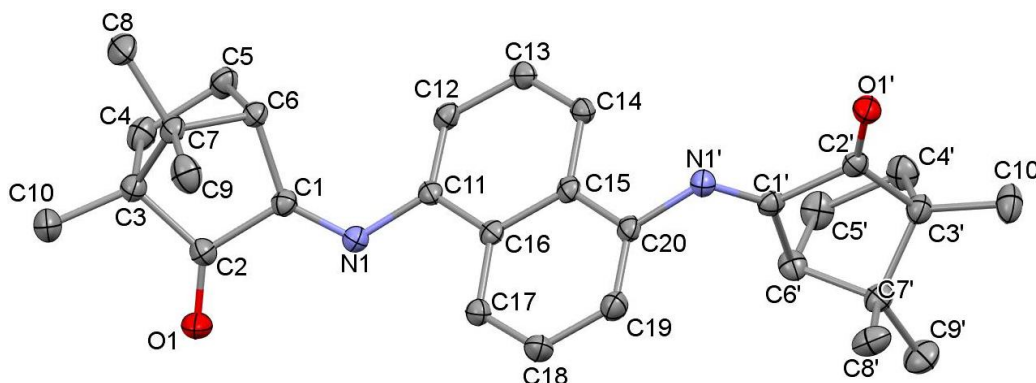


Abbildung 96: Molekülstruktur von dccc im Kristall des CD_2Cl_2 -Solvats. Protonen und Lösungsmittelmolekül werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Der Einkristall wurde von Dr. Wolfgang Frey gemessen und die Daten wurden von mir selbst verfeinert. Eine Tabelle mit kristallographischen Daten befindet sich im Anhang.

In Tabelle 26 sind ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel des Liganden aufgelistet. Auch hier bestätigen die alternierenden Doppel- und Einfachbindungen der beiden $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ -Fragmente das konjugierte π -System eines 1,4-Dihetero-1,3-diens. Die Planarität der beiden OCCN-Fragmente wird quantitativ durch die Torsionswinkel von $2.3(4)^\circ$ bzw. $3.2(4)^\circ$ beschrieben. Durch das starre bicyclische Camphergerüst liegen die beiden Donoratome O, N in einer für die Metallkoordination präformierten *s-cis*-Konformation vor.

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°] des Liganden dccc.

| | | | | | |
|---------|----------|---------|----------|-----------------|----------|
| N1-C1 | 1.277(3) | C11-C12 | 1.370(4) | C18-C19 | 1.409(4) |
| C1-C2 | 1.528(4) | C12-C13 | 1.410(4) | C19-C20 | 1.360(4) |
| C2-O1 | 1.277(3) | C13-C14 | 1.364(3) | C20-C15 | 1.432(3) |
| N1-C11 | 1.424(3) | C14-C15 | 1.412(4) | O1-C2-C1-N1 | 2.3(4) |
| N1'-C1' | 1.268(3) | C15-C16 | 1.428(4) | O1'-C2'-C1'-N1' | 3.2(4) |
| C1'-C2' | 1.534(4) | C16-C11 | 1.430(3) | C1-N1-C11-C12 | 44.2(4) |
| C2'-O1' | 1.206(3) | C16-C17 | 1.411(4) | C1'-N1'-C20-C19 | 78.9(3) |
| N1'-C20 | 1.432(3) | C17-C18 | 1.372(3) | C1-N1-N1'-C1' | 147.1(3) |

Die Bindungslängen N1-C11 bzw. N1'-C20 (1.424(3) und 1.432(3) Å) zeigen das Vorliegen einer Einfachbindung zwischen den Campherchinoniminfragmenten und der 1,5-Naphthylenbrücke. Eine freie Rotation der Campherchinoniminfragmente um die N1-C11- bzw. N1'-C20-Bindungsachsen sollte also mit einer relativ geringen Energiebarriere möglich sein. Die Stellung zwischen den OCCN-Fragmenten und der Naphthalin-Ebene kann durch die Torsionswinkel C1-N1-C11-C12 und C1'-N1'-C20-C19 beschrieben werden. Diese betragen im Kristall 44.2(4) und 78.9(3)°. Eine Konjugation zwischen den drei π -Systemen scheint also kaum vorhanden zu sein. Diese Daten stehen im Einklang mit der gelben Farbe des Liganden. Würde eine Konjugation vorliegen, dann wäre ein Übergang $\pi(\text{HOMO}, \text{Naphthalin}) \rightarrow \pi^*(\text{LUMO}, \text{OCCN})$ relativ wahrscheinlich, der zu einer längerwelligeren Absorption im Vis-Bereich führen würde.

Die OCCN-Fragmente weisen eine *anti*-Stellung im Kristall auf. Dies wird quantitativ durch den Torsionswinkel C1-N1-N1'-C1' von 147.1(3)° beschrieben. Abbildung 97 verdeutlicht dies zusätzlich. Aufgrund der N1-C11- bzw. N1'-C20-Einfachbindungen wäre hier auch eine *syn*-Stellung der beiden OCCN-Fragmente denkbar, wie sie im *p*-phenylenverbrückten dccb-Liganden^[10] zu finden ist.

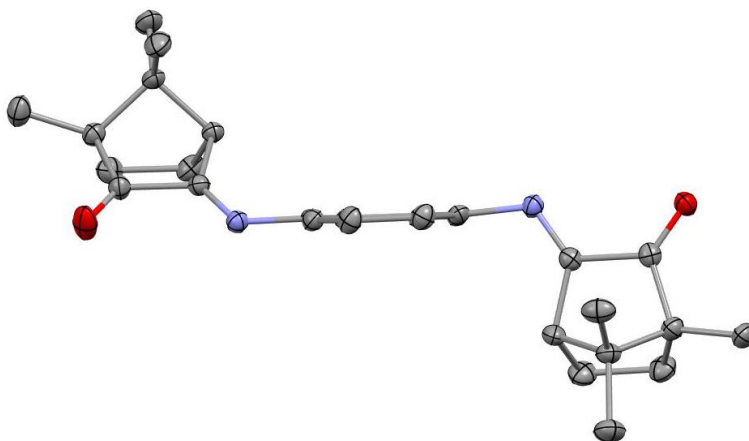


Abbildung 97: Molekülstruktur von dccn mit Blickrichtung parallel zur Naphthylenebene zur Verdeutlichung der *anti*-Stellung der OCCN-Fragmente. Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Die C-C-Abstände innerhalb der Naphthylenbrücke zeigen die für Naphthalin typischen^[92,93] schwach alternierenden Bindungslängen, welche leicht von den „aromatischen“ 1.4 Å abweichen.

4.3.2 Der Komplex $\{(\mu\text{-dccn})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**11**)

Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **11** konnten aus einer Toluollösung bei -20°C gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Lösungsmittelmolekülen. Der Einkristall wurde von Dr. Wolfgang Frey gemessen und die Daten wurden von mir selbst verfeinert. Eine Tabelle mit kristallographischen Daten befindet sich im Anhang.

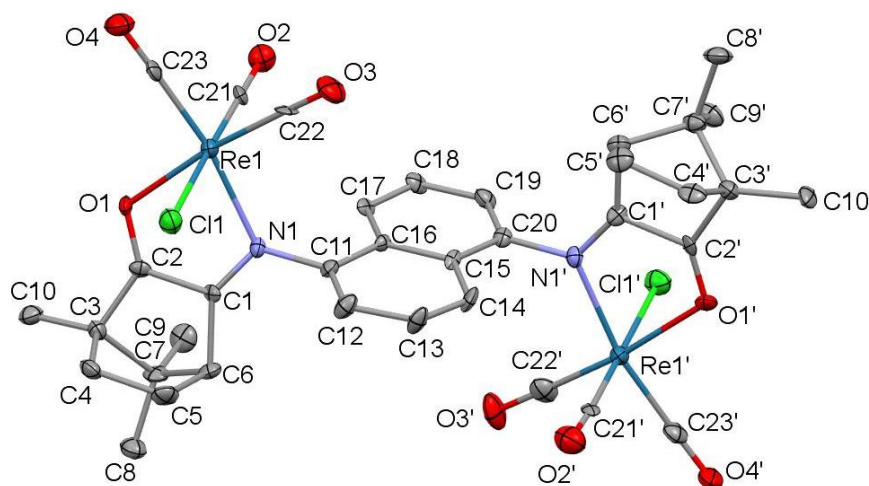


Abbildung 98: Molekülstruktur von **11** im Kristall des Bis(toluol)-Solvats. Protonen und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Auch nach der Metallkoordination liegen die Atome des OCCN-Fragmentes annähernd in einer Ebene, die Torsionswinkel der $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ -Chelate sind nahe 0° (Tabelle 27).

Tabelle 27: Torsionswinkel der beiden OCCN-Fragmente von **11** in $^\circ$.

| | |
|-----------------|---|
| O1-C2-C1-N1 | 5 |
| O1'-C2'-C1'-N1' | 3 |

Die Koordination der Chelatfragmente an die Rheniumatome weist keine besonderen Unterschiede zu den bisher diskutierten Verbindungen auf. Auch hier liegen die $\text{Re}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Fünfringe annähernd in einer Ebene, was durch den spitzen Torsionswinkel durch die $\text{C2}-\text{O}-\text{Re}-\text{N}$ -Atome wiedergegeben werden kann (Tabelle 28). Die OCCN-Chelatfragmente koordinieren also als „geöffnete-Briefumschlag-Struktur“ an die Re-Zentren.

Tabelle 28: $\text{C2}-\text{O}-\text{Re}-\text{N}$ -Torsionswinkel von **11** in $^\circ$.

| | |
|------------------|----|
| C2-O1-Re1-N1 | 15 |
| C2'-O1'-Re1'-N1' | 5 |

Die Rheniumatome weisen im kristallisierten Komplex **11** eine *anti*-Stellung im Kristall auf (Abbildung 98, Abbildung 100) und die Re-Re-Abstand beträgt 9.124(1) Å. Dies lässt sich durch den gestreckten Torsionswinkel N1-Re1-Re1'-N1' von 176.3(8)° quantifizieren. Die OCCN-Fragmente des freien Liganden liegen im Kristall auch in *anti*-Stellung vor. Trotz der Möglichkeit der Rotation um die N_{imin}-C_{Naphthyl}-Einfachbindungen scheint die *anti*-Stellung bezüglich der OCCN-Fragmente in diesen beiden Verbindungen bevorzugt zu sein. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den phenylenverbrückten Analoga, bei welchen sowohl die OCCN-Fragmente des freien Liganden dccb als auch die Rheniumatome des Komplexes $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10] in *syn*-Stellung zueinander vorliegen.

Auch die Chloridliganden sind in **11** in *anti*-Stellung zueinander koordiniert, was sich durch den gestreckten Torsionswinkel Cl1-Re1-Re1'-Cl1' von 179.8(2) beschreiben lässt. Da auch die beiden Rheniumatome in *anti*-Stellung zueinander vorliegen und beide Campherchinoniminfragmente (*R*)-konfiguriert sind, hat dies zur Folge, dass die beiden Metallkomplexfragmente bezüglich der Stellung des Chloridliganden unterschiedlich koordiniert sind (Abbildung 99). Auf der eine Seite ist der Chloridligand in *anti*-Position zur CMe₂-Brücke koordiniert (Cl1), die andere Seite weist eine *syn*-Stellung des Chloridliganden bezüglich der CMe₂-Brücke auf (Cl1'). Die unterschiedliche Chloridkoordination wirkt sich auf die Signale der ¹H-NMR-Spektroskopie aus. Sowohl die Protonen der beiden Campherchinoniminfragmente als auch die aromatischen Protonen sind nach der Metallkoordination nicht mehr chemisch äquivalent (siehe Kapitel 4.2.2).

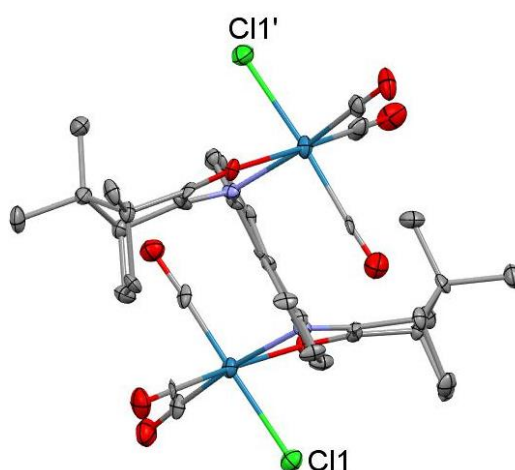


Abbildung 99: Darstellung der *anti*-Stellung der Chloridliganden von Komplex **11**.

Die beiden OCCN-Fragmente sind gegenüber der Naphthalinebene nahezu rechtwinklig verdrillt, was durch die Torsionswinkel $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Imin}}\text{-C}_{\text{Naphthylen}}\text{-C}_{\text{Naphthylen}}$ ausgedrückt werden kann (Tabelle 29). Abbildung 100 stellt dies ebenfalls dar. Eine Konjugation der drei π -Systeme scheint in der isolierten Form also nicht vorzuliegen.

Tabelle 29: $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Imin}}\text{-C}_{\text{Naphthylen}}\text{-C}_{\text{Naphthylen}}$ -Torsionswinkel von **11** in $^\circ$.

| | |
|-----------------|-------|
| C1-N1-C11-C12 | 70(3) |
| C1'-N1'-C20-C19 | 83(3) |

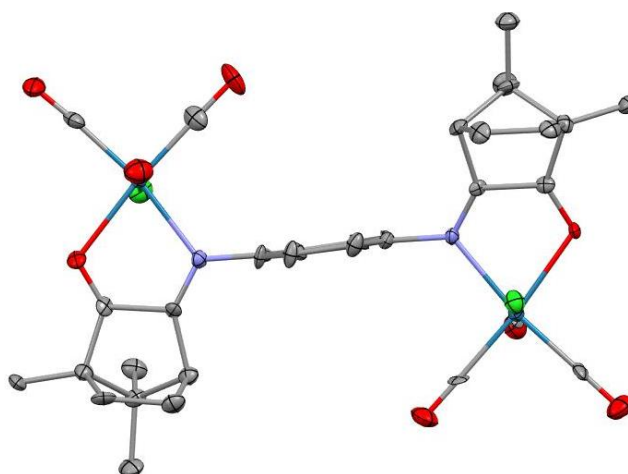


Abbildung 100: Darstellung der Verdrillung der OCCN-Ebenen gegen die Naphthalin-Ebene von **11**.

Die beiden Rheniumatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei in beiden Fällen eine faciale Tricarbonylkoordination vorliegt. Die Bindungslängen zwischen dem Re-Zentrum und den beiden O- und N-Chelatdonoren sind innerhalb des Fehlers identisch. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 30 zusammengefasst. Die Qualität der experimentellen Daten allein lässt keine völlig eindeutige Zuordnung der Oxidationsstufen zu. Doch mithilfe der DFT-relaxierten Bindungslängen kann der Ligand in seiner neutralen Form identifiziert werden und somit gilt für den Grundzustand von **11** $\{(\mu\text{-dccn})^0[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$.

Tabelle 30: Ausgewählte experimentelle und DFT-berechnete Bindungslängen des Komplexes **11** in Å.

| | Exp | Calc | | Exp | Calc |
|---------|----------|-------|-----------|----------|-------|
| Re1-O1 | 2.22(2) | 2.235 | Re1'-O1' | 2.23(2) | 2.227 |
| Re1-N1 | 2.20(2) | 2.225 | Re1'-N1' | 2.20(2) | 2.225 |
| Re1-Cl1 | 2.455(5) | 2.491 | Re1'-Cl1' | 2.444(5) | 2.491 |
| O1-C2 | 1.25(3) | 1.226 | O1'-C2' | 1.20(3) | 1.226 |
| C1-C2 | 1.48(3) | 1.487 | C1'-C2' | 1.51(3) | 1.487 |
| N1-C1 | 1.28(3) | 1.426 | N1'-C1' | 1.26(3) | 1.278 |

4.4 Cyclovoltammetrie

Von Komplex **11** sowie dem freien Liganden dccn wurden Cyclovoltammogramme zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens aufgenommen. Die Messungen fanden in 0.1 molaren Bu_4NPF_6 -Lösungen in Dichlormethan an einer Pt-Arbeits Elektrode bei Raumtemperatur statt. Der Komplex **11** zeigt zwei reversible Reduktionen, sowie eine irreversible Oxidation und eine weitere, irreversible Reduktion (Abbildung 101).

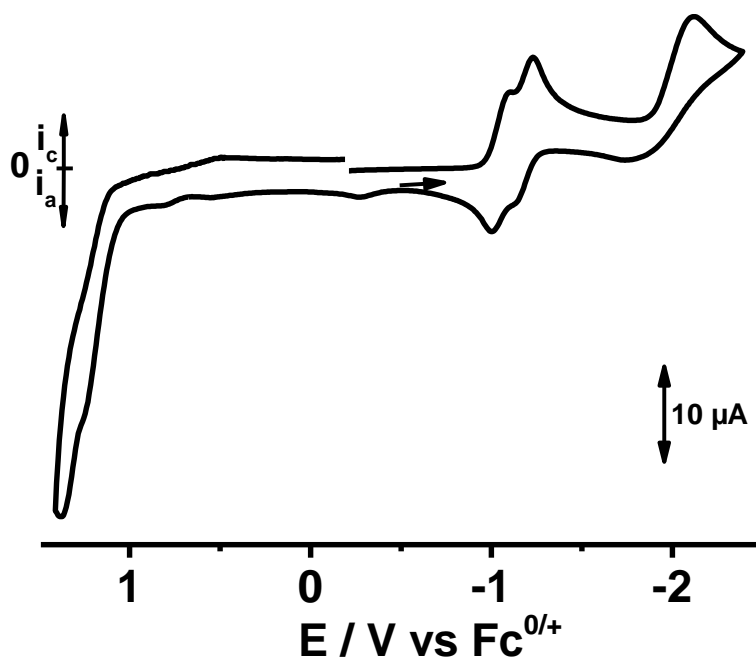


Abbildung 101: Cyclovoltammogramm von **11** gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 100 mV s^{-1} und RT an einer Pt-Arbeits Elektrode.

Auch der Ligand selbst zeigt zwei Reduktionen, die allerdings beide irreversibel verlaufen. Die Metallkoordination führt auch in diesem Beispiel zu einer deutlichen anodischen Verschiebung der Reduktionspotentiale (Abbildung 102, Tabelle 31), welche auf eine energetische Absenkung des π^* -LUMOs zurückzuführen ist^[80]. Außerdem verlaufen die Reduktionen des Metallkomplexes im Gegensatz zum freien Liganden reversibel, was ebenfalls auf eine Stabilisierung der π^* -LUMOs hindeutet.

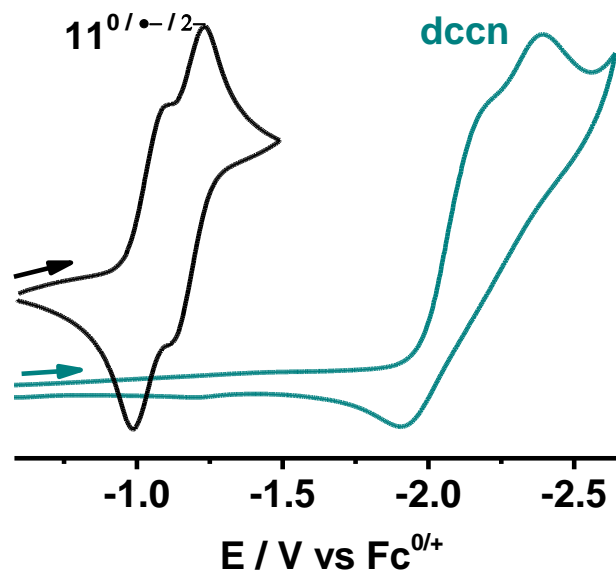


Abbildung 102: Vergleich der ersten und zweiten reversiblen Reduktion von **11** mit der ersten und zweiten irreversiblen Reduktion des freien Liganden dccn. Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 100 mV s^{-1} und RT an einer Pt-Arbeitsselektrode.

Die Potentiale der Redoxprozesse von **11** und des freien dccn-Liganden sind zusammen mit den Potentialen der *p*-phenylenverbrückten Analoga dccb und $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**A**) in Tabelle 31 aufgelistet. Es findet eine deutliche kathodische Verschiebung der Reduktionspotentiale ($\Delta E_{1/2}$: 260 und 240 mV) beim Übergang von den *p*-phenylenverbrückten (**A**) zu den 1,5-naphthylenverbrückten (**11**) Systemen statt. Die Naphthylenbrücke führt also zu einer energetischen Anhebung des π^* -LUMOs und somit sind die Reduktionen insgesamt schwerer zugänglich, was sich durch deutlich negativere Reduktionspotentiale bemerkbar macht.

Tabelle 31: Redoxpotentiale in V ($\Delta E = E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$ in mV) von Komplex **11** und dem freien Liganden dccn im Vergleich mit den phenylenverbrückten Analoga^[10].

| | Red 1 | Red 2 | Red 3 | Ox | $\Delta E(E_{\text{Red1}} - E_{\text{Red2}})$ [mV] | K_c |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|---|-------|
| dccn | -2.2 ^a | -2.39 ^a | - | - | - | - |
| 11 | -1.04 (110) | -1.18 (110) | -2.12 ^a | 1.38 ^a | 140 | 236 |
| dccb ^[10] | -1.84 ^a | -2.11 ^a | - | - | - | - |
| A ^[10] | -0.78 (77) | -0.94 (77) | -2.00 ^a | 1.4 ^a | 160 | 515 |

^a E_{pa} oder E_{pc} bei irreversiblen Prozessen, sonst Halbstufenpotentiale, ^b $K_c = \frac{[Int]^2}{[Red][Ox]} = 10^{\frac{\Delta E}{59 \text{ mV}}}$

Die Cyclovoltammetrie von Komplex **11** bestätigt dessen Zugänglichkeit in drei unterschiedlichen Redoxzuständen $\mathbf{11}^{0/+/-/2-}$.



Abbildung 103: Redoxschema der ersten beiden reversiblen Reduktionen von Komplexen $\mathbf{11}^{0/\bullet-/-2-}$.

Die Komproportionierungskonstante K_c von $\mathbf{11}$ fällt mit 236 relativ gering aus. Sie ist ungefähr halb so groß wie K_c des *p*-phenylenverbrückten Komplexes **A** (515). Die Stabilität gegenüber Disproportionierung der radikal-anionischen Zwischenstufe ist also beim naphthylenverbrückten Komplex $\mathbf{11}$ geringer.



Abbildung 104: Disproportionierung des radikal-anionischen Intermediats $\mathbf{11}^{\bullet-}$.

Außerdem spricht der geringe K_c -Wert eher für eine lokalisierte Ladungsverteilung (Klasse I oder II)^[14] des gemischtvalenten Intermediats.

4.5 IR-Spektroelektrochemie

Die Verfolgung der Metallcarbonylstreckschwingungsbanden während der ersten und zweiten Reduktion konnte für die Redoxserie $\mathbf{11}^{0/\bullet-/-2-}$ in einer OTTE-Zelle^[62] bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Dichlormethanolösung durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 105 dargestellt, die entsprechenden Streckschwingungswellenzahlen sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

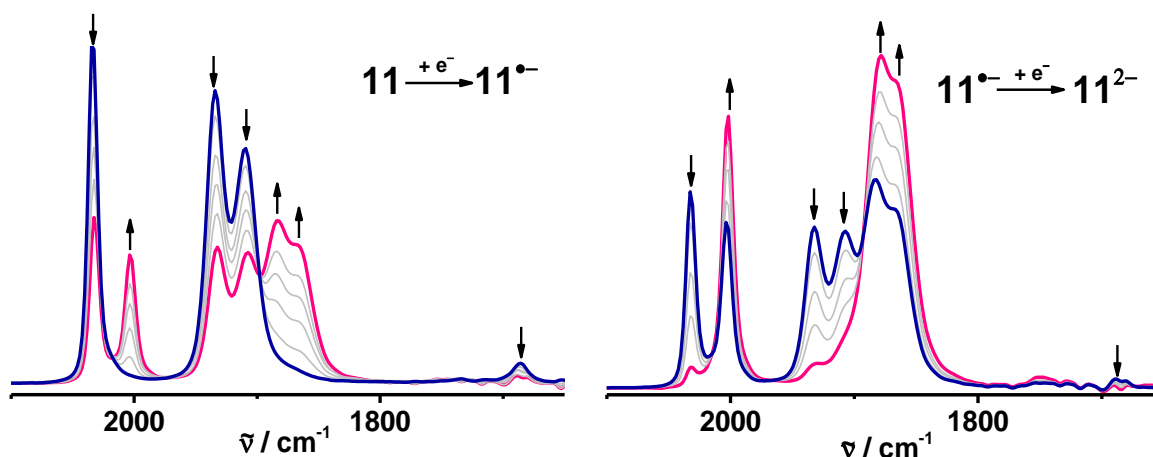


Abbildung 105: IR-Spektroelektrochemische Untersuchung der ersten (links) und zweiten (rechts) Reduktion von Komplex $\mathbf{11}$. Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei Raumtemperatur.

Das IR-Spektrum der isolierten neutralen Form **11**⁰ zeigt drei Metallcarbonylstreckschwingungsbanden, wie sie auch schon für die anderen hier vorgestellten Neutralverbindungen (Kapitel 2 und 3) nachgewiesen werden konnten. Diese sind für *fac*-[Re(CO)₃Cl(π -Akzeptorchelat)]-Komplexe aus Symmetriegründen üblich^[5,63–67]. Im Gegensatz zur ¹H-NMR-Spektroskopie (Kapitel 4.2.2) wirkt sich die unterschiedliche Chlorid-Koordination der beiden Metallkomplexfragmente (*syn*-/*anti*-Stellung zur CMe₂-Brücke) nicht merkbar auf die IR-spektroskopischen Ergebnisse aus. Vergleicht man außerdem die Streckschwingungsanregungsenergien des naphthylenverbrückten Komplexes **11** mit denen des phenylenverbrückten Pendants **A** ($\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$), stellt man nur sehr geringe Unterschiede fest (Tabelle 32). Die Auswirkungen der 1,5-Naphthylenbrücke auf die Streckschwingungsenergien hält sich also in Grenzen. Somit kann auch in dieser Verbindung eine symmetrische Ladungsverteilung für die beiden Re^I-Zentren und eine identische Koordinationsumgebung der neutralen Spezies bestätigt werden.

Tabelle 32: Wellenzahlen der IR-Streckschwingungsbanden der Metallcarbonyle von **11**^{0/•-/2-} verglichen mit denen des phenylenverbrückten Analogons **A**^[10].

| 11 | 11 ^{•-} | 11 ²⁻ | $\Delta\tilde{\nu}^a$ | A ^b | A ^{•-} | A ²⁻ | $\Delta\tilde{\nu}^a$ | |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|----|
| 2035 | 2033 | 2004 | 2002 | 33 | 2034 | 2025, 2005 | 2000 | 34 |
| 1934 | 1932 | 1882 | 1878 | 56 | 1930 | 1920sh, 1897 | 1880 | 50 |
| 1909 | 1907 | 1867sh | 1866sh | 43 | 1910 | 1873sh | 1866 | 44 |
| 1686 ^c | 1686 ^d | | | | | | | |

^aDifferenz der Wellenzahlen zwischen isolierter und zweifach reduzierter Verbindung,

^bPhenylenverbrückter Komplex $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10], ^cCarbonylfunktion des Campherchinonimins,

^dIntensität der Bande halb so groß wie im neutralen Zustand

Nach der ersten Reduktion verändert sich das IR-Spektrum sehr ähnlich zu den in Kapitel 2 dieser Arbeit vorgestellten asymmetrisch verbrückten Verbindungen $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$. Die ursprünglichen Banden verlieren ungefähr die Hälfte ihrer Intensität, verschieben sich aber nicht wesentlich (max. 2 cm⁻¹). Gleichzeitig erscheinen drei neue Banden mit ähnlicher Intensität wie die Zurückgegangenen, diese sind um 33 - 52 cm⁻¹ zu niedrigeren Energien verschoben. Auch hier sind die beiden Rheniumzentren nicht mehr identisch. Eines der beiden OCCN-Fragmente liegt nun in reduzierter Form vor, was an der Verschiebung der drei Metallcarbonylstreckschwingungsbanden und der damit einhergehenden Änderung der Ladungssituation am Rheniumzentrum zu erkennen ist. Dagegen liegt das andere OCCN-

Fragment noch in neutraler Form vor, da sich hier keine Änderung der Ladungssituation am Metallzentrum aufgrund der noch vorhandenen ursprünglichen Streckschwingungsbanden feststellen lässt. Auf der Zeitskala der IR-Spektroskopie ($\approx 10^{-12}$ s) findet also im 1,5-naphthylenverbrückten radikal-anionischen Komplex $\mathbf{11}^{\bullet-}$ kein intramolekularer Elektronentransfer statt und es liegt eine asymmetrische Ladungsverteilung gemäß $(\text{OCCN})^0$ -Naphthylen- $(\text{OCCN})^{\bullet-}$ mit sechs Metallcarbonylstreckschwingungsbanden vor. Dabei liegt die negative Ladung auf nur einem der beiden OCCN-Fragmente.

Dies ist ein wesentlicher Unterschied zum IR-SEC-Verhalten des *p*-phenylenverbrückten Komplex **A**. Dieser zeigt im radikal-anionischen Intermediat $\mathbf{A}^{\bullet-}$ nur fünf Metallcarbonylstreckschwingungsbanden statt sechs, die im Vergleich zu denen der Neutralverbindung \mathbf{A}^0 zusätzlich deutlich verschoben sind (Tabelle 32). Diese Verschmelzung der Carbonylstreckschwingungsbanden der radikal-anionischen Zwischenstufe spricht für einen gewissen intramolekularen Ladungstransfer^[45] auf der IR-Zeitskala ($\approx 10^{-12}$ s) im Fall von $\mathbf{A}^{\bullet-}$.

Die geringe Verschiebung der Streckschwingungsbanden von maximal 50 cm^{-1} für $\mathbf{11}^{\bullet-}$ bestätigt die ligandenzentrierte Reduktion^[68,69], eine metallbasierte Reduktion hätte deutlich größere Verschiebungen zur Folge^[5].

Nach Aufnahme eines zweiten Elektrons gehen die drei ursprünglichen Streckschwingungsbanden komplett zurück und die drei neu entstandenen verdoppeln ihre Intensität, ohne sich dabei wesentlich zu verschieben (maximal 4 cm^{-1}). Auch dieses Verhalten ist sehr ähnlich zu den asymmetrisch verbrückten Verbindungen aus Kapitel 2. Es sind also nach der zweiten Reduktion nur noch drei Metallcarbonylstreckschwingungsbanden vorhanden, wodurch die Wiederherstellung der Symmetrie der Ladungsverteilung bestätigt wird. Beide OCCN-Fragmente liegen nun in einfach reduzierter Form vor und die Koordinationsumgebung der beiden Re^{I} -Zentren ist wieder annähernd identisch. Die Lage der Streckschwingungsbanden von $\mathbf{11}^{2-}$ ist sehr ähnlich zu denen des *p*-phenylenverbrückten Dianions \mathbf{A}^{2-} ($\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{2-}$) (Tabelle 32). In Bezug auf die dianionischen Spezies verhalten sich die naphthylen- bzw phenylenverbrückten Verbindungen IR-spektroskopisch sehr ähnlich.

DFT-Rechnungen, die für den naphthylen-verbrückten Komplex $\mathbf{11}^{0/\bullet-}/2-$ durchgeführt wurden, geben die experimentellen IR-Spektren gut wieder (Abbildung 106). Die Aufspaltung der CO-Streckschwingungsfrequenzen sowie deren verminderte Intensität im Fall von $\mathbf{11}^{\bullet-}$ wird durch die asymmetrische Ladungsverteilung verursacht und bestätigt somit die experimentellen Befunde.

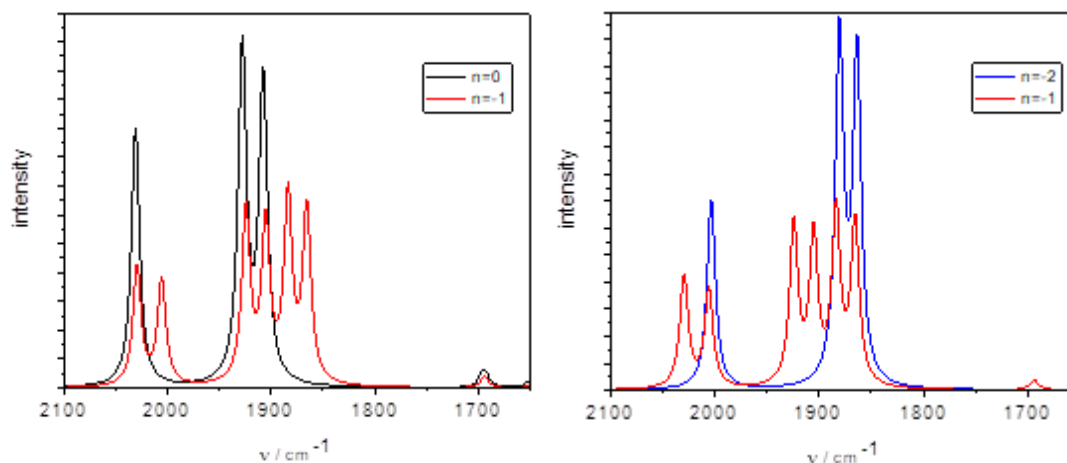


Abbildung 106: DFT-berechnete IR-Spektren der Redoxserie $\mathbf{11}^n$, $n = 0, \bullet-, 2-$. Berechnet von Dr. Stanislav Zális. G16 / PBE0 / PCM- CH_2Cl_2 .

Auch für den radikal-anionischen Komplex $\mathbf{11}^{\bullet-}$ geht also aus dem IR-Experiment eine organische Gemischtvalenz hervor. Die Reduktionen der OCCN-Fragmente gehen mit einer Schwächung der CO-Dreifachbindung einher, was an der Rotverschiebung der Schwingungsenergien zu erkennen ist^[68]. In Abbildung 107 sind die bisherigen Ergebnisse zur Redoxchemie der Serie $\mathbf{11}^{0/\bullet-}/2-$ aus CV- und IR-Experimenten zusammenfassend dargestellt.

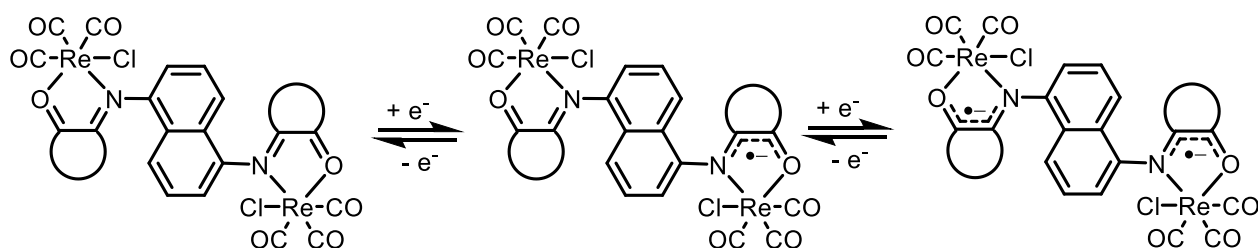


Abbildung 107: Redoxschema der ersten und zweiten Reduktion von $\mathbf{11}$ mit Darstellung der Ladungsverteilung.

4.6 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messungen der ersten und zweiten Reduktion des Komplexes **11** wurden in einer OTTLE-Zelle^[62] in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 108 dargestellt, eine Zusammenfassung der Daten findet sich in Tabelle 33.

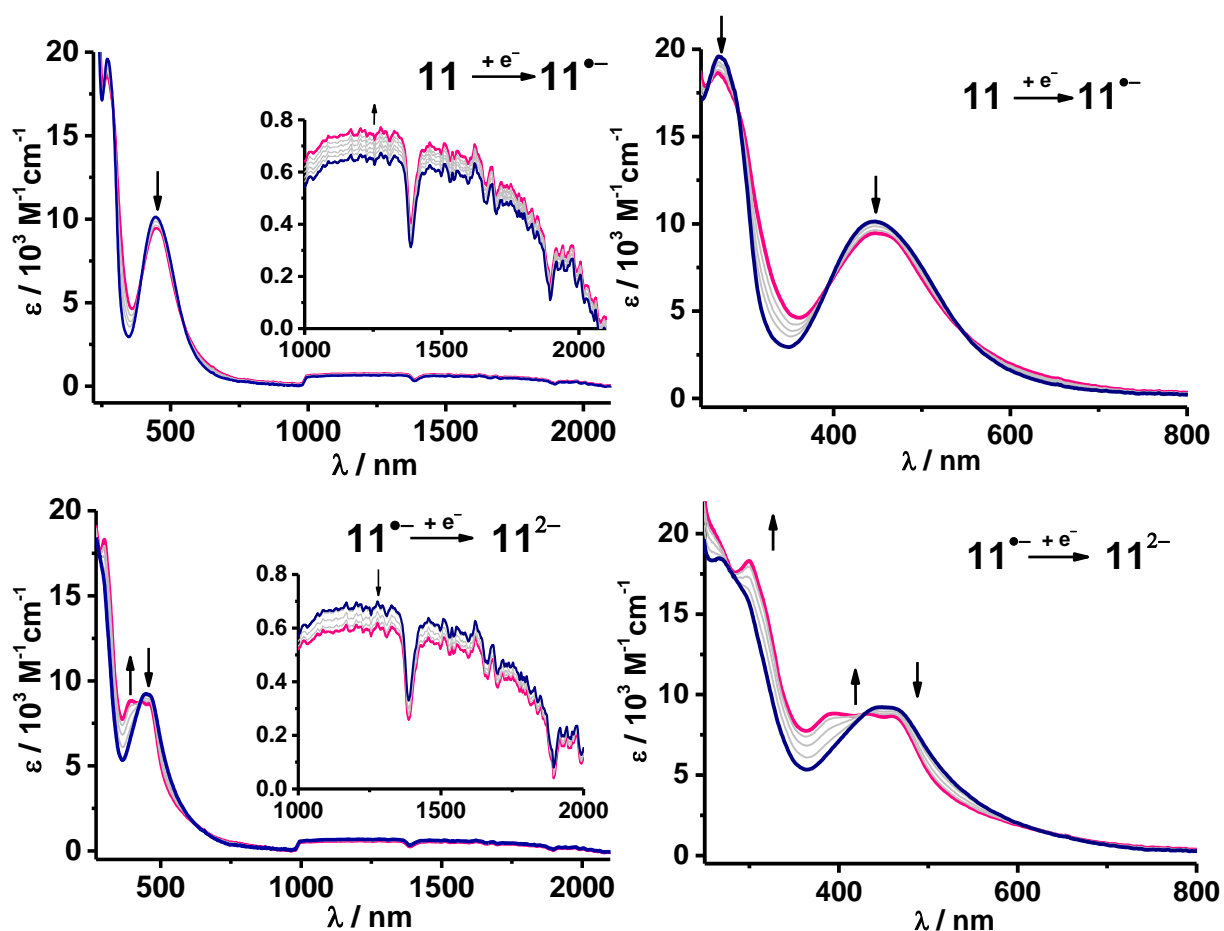


Abbildung 108: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten und zweiten Reduktion von **11**. Links: Darstellung des gesamten Messbereichs mit Vergrößerung des NIR-Bereichs, rechts: Darstellung des UV-Vis-Bereichs. Gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei RT.

Das UV/Vis/NIR-Spektrum des isolierten neutralen Komplexes **11** zeigt zwei Absorptionsbanden im sichtbaren bzw. UV-Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 446$ und 270 nm mit starken molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 10\,100$ und $19\,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diese sind vergleichbar mit den Absorptionsbanden des phenylenverbrückten Pendants **A** $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10] (Tabelle 33), allerdings sind die ϵ -Werte von **11** ungefähr doppelt so hoch. Die Übergänge von **11** sind im Vergleich zu **A** hypsochrom verschoben. Die typische MLCT-Anregung bei $\lambda_{\text{max}} =$

446 nm benötigt im naphthylenverbrückten Komplex höhere Energien, was mit einem vergrößerten HOMO-LUMO-Abstand einher geht. Der MLCT-Charakter konnte auch mittels DFT-Rechnungen bestätigt werden. In Abbildung 109 sind die Grenzorbitale von **11**⁰ dargestellt. Die energetisch nahe beieinander liegenden Grenzorbitale HOMO bis HOMO-5 sind alle überwiegend Metallkomplexfragment basiert. Die ebenso energetisch naheliegenden LUMO und LUMO+1 sind mit einem jeweiligen $\pi^*(\text{OCCN})$ -Anteil von 87 % ligandenbasiert. Die experimentelle Absorption bei 446 nm wurde als Übergang von HOMO-2 und HOMO-3 nach LUMO und LUMO+1 bei 500 nm berechnet, wodurch der MLCT-Charakter bestätigt wird.

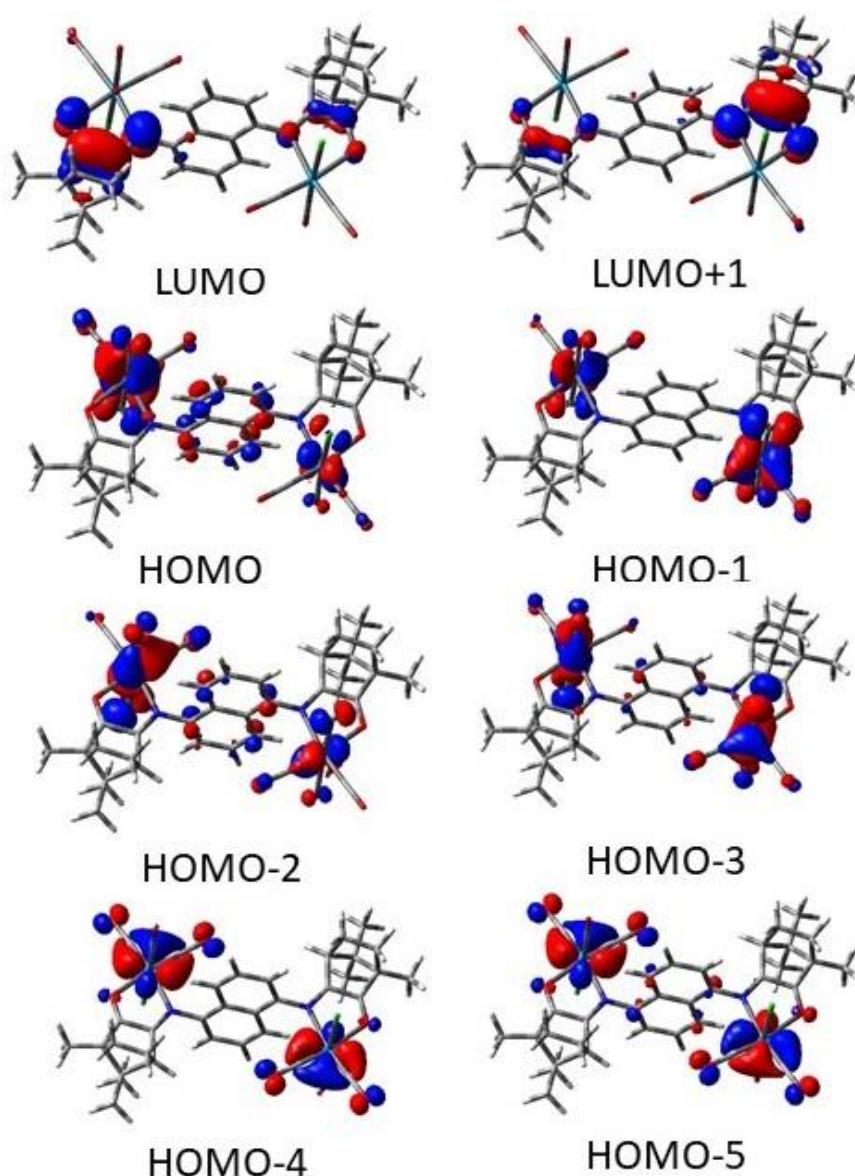


Abbildung 109: Darstellung der Grenzorbitale von **11**. G19 / PBE0 / PCM-CH₂Cl₂. Berechnet von Dr. Stanislav Zális.

In Analogie zu **A** handelt es sich möglicherweise bei dem kurzwelligeren Übergang von **11** bei $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ um einen Übergang $\pi(\text{Naphthylen}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$.

Tabelle 33: Daten der UV/Vis/NIR-SEC-Messung der ersten und zweiten Reduktion von **11** verglichen mit den Daten des phenylenverbrückten Pendant (**A**) $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10].

| | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ | | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ |
|------------------------|--|-----------------------|--|
| 11 | 446 (10 100), 270 (19 600) | A | 468 (5 700), 358 (9 000) |
| 11^{•-} | 453 (9 200), 300 (sh), 267 (18 400) | A^{•-} | 1738 (7 700), 1260 (sh), 577 (6 000), 437 (7 000), 376 (6 500) |
| 11²⁻ | 460 (8 700), 423 (8 800), 396 (8 800), 300 (18 300) | A²⁻ | 718 (30 200); 375 (5 300) |

Nach der ersten Reduktion verändert sich das Absorptionsspektrum von **11** nicht wesentlich, Der MLCT verschiebt sich bathochrom um 7 nm mit einem geringen Intensitätsverlust. Laut IR-SEC-Messungen wird nur ein OCCN-Fragment reduziert, die andere Seite liegt also noch in ihrer Ursprungsform vor, so dass der MLCT hier noch stattfinden kann. Auch die kurzwelligere Absorptionsbande verschiebt sich nicht wesentlich, die Intensität nimmt allerdings ab. Wie in Abbildung 110 dargestellt ist, konnte der Verlauf der UV/Vis/NIR- Spektren der Komplexe **11ⁿ** ($n = 0, \bullet-, 2-$) mittels TD-DFT-Rechnungen qualitativ gut wiedergegeben werden.

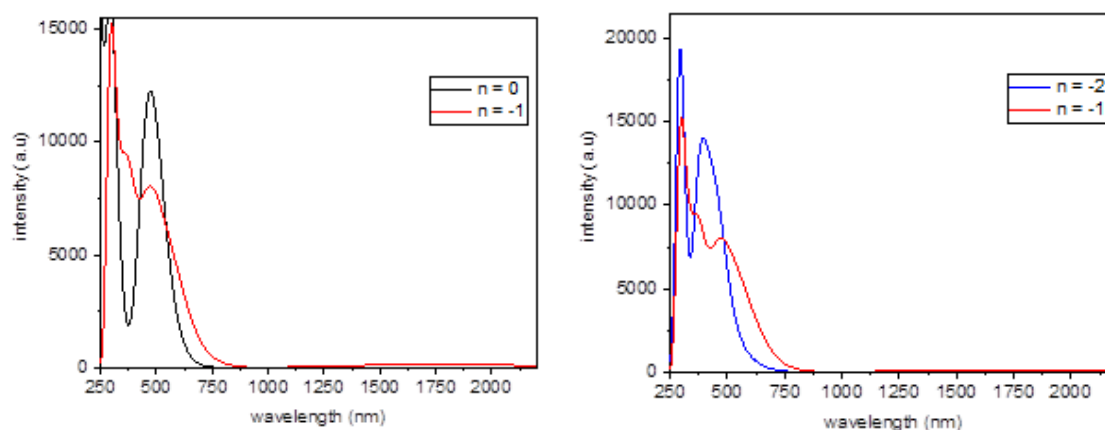


Abbildung 110: TD-DFT-berechnete UV/Vis/NIR-Spektren der Redoxserie **11^{0/•-/2-}**. Berechnet von Stanislav Záliš. G16 / PBE0 / PCM-CH₂Cl₂.

Im Gegensatz zu den bisher in dieser Arbeit vorgestellten asymmetrischen zweikernigen Komplexen (Kapitel 2) und dem *p*-phenylenverbrückten Komplex **A^{•-}** zeigt **11^{•-}** nur eine minimale NIR-Absorption. Eine Vergrößerung des NIR-Bereichs ist in Abbildung 108 dargestellt. Die Änderung der ϵ -Werte betragen hier etwa $100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und liegen im Bereich von Laporte-verbotenen d-d-Übergängen^[94]. Damit sind diese um zwei Größenordnungen

kleiner als die anderen Absorptionsbanden bzw. die NIR-Absorptionen des phenylenverbrückten Komplexes \mathbf{A}^{2-} und können somit als vernachlässigbar gering eingeschätzt werden. In $\mathbf{11}^{\bullet-}$ findet also kein Intervalence-Charge-Transfer vom reduzierten zum neutralen OCCN-Fragment statt (Abbildung 111). Der Elektronentransfer ist gänzlich unterbunden, sodass das radikal-anionische Intermediat $\mathbf{11}^{\bullet-}$ laut den Ergebnissen der UV/Vis/NIR-Spektroskopie zusammen mit den IR-spektroskopischen Ergebnissen als eine gemischt-valente Verbindung der Klasse I nach Robin und Day bezeichnet werden kann.

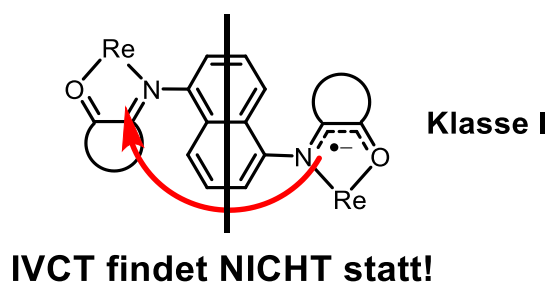


Abbildung 111: Schematische Darstellung des nicht vorhandenen IVCTs von $\mathbf{11}^{\bullet-}$.

Nach der Aufnahme eines zweiten Elektrons verändert sich das UV/Vis/NIR-Spektrum nur wenig. Im sichtbaren Bereich zeigt das Spektrum von $\mathbf{11}^{2-}$ drei nah beieinanderliegende Absorptionsmaxima mit gleicher Intensität ($\epsilon \approx 8\,800\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) bei 460, 423 und 396 nm. Dies ist möglicherweise auf eine hypsochrome Verschiebung des MLCT mit einer leichten Intensitätsverminderung zurückzuführen. Beide OCCN-Fragmente liegen nun in reduzierter Form vor, die $\pi^*(\text{OCCN})$ -Orbitale sind jeweils halb besetzt. Dadurch findet der MLCT-Übergang bei höheren Energien und mit verminderter Intensität statt als im neutralen Zustand^[61]. Außerdem intensiviert sich die Absorptionsbande im UV-Bereich bei 300 nm ($18\,300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Das Absorptionsspektrum von $\mathbf{11}^{2-}$ zeigt deutliche Unterschiede zu dem des phenylenverbrückten Analogons $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{2-}$ (\mathbf{A}^{2-})^[10] (Tabelle 33). Dieses zeigt eine intensive Absorption bei 718 nm, welche mittels DFT-Rechnungen einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb des konjugierten Systems des zweifach reduzierten Liganden gemäß Abbildung 112 zugeordnet werden konnte. Das völlige Ausbleiben einer solchen Absorption im hier vorgestellten naphthylenverbrückten dianionischen Komplex $\mathbf{11}^{2-}$ zeigt, dass die Ausdehnung des π -Systems über den Brückenliganden in diesem Fall nicht stattfindet.

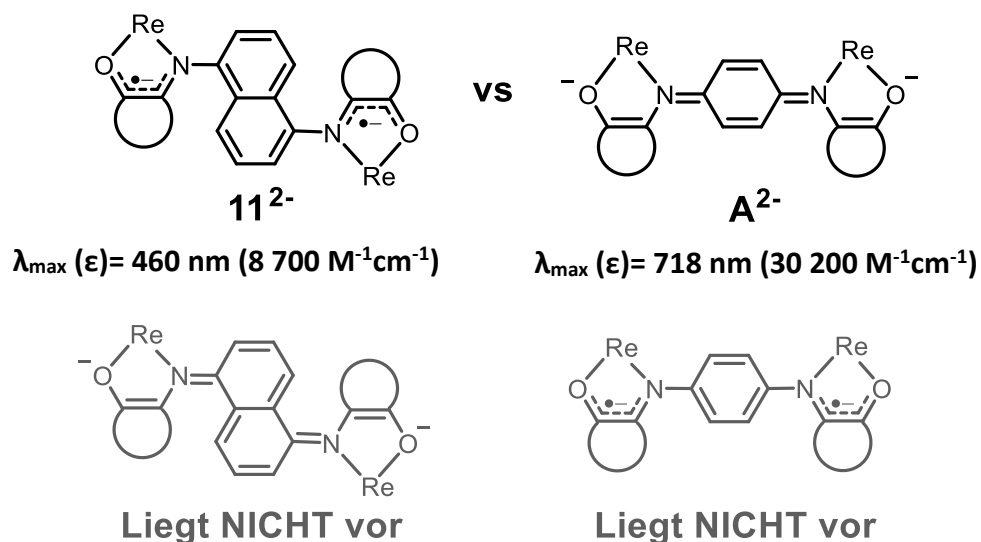


Abbildung 112: Strukturelle Gegenüberstellung der naphthylen- und phenylenverbrückten dianionischen Komplexe.

TD-DFT-Rechnungen ergaben energetisch naheliegende UKS ^1A (Singulett)- bzw. ^3A (Triplet)-Zustände für die zweifach reduzierten Spezies 11^{2-} . In beiden Fällen ist die Spindichteverteilung an den beiden OCCN-Fragmenten lokalisiert und wenig bis gar nicht über die Naphthylenbrücke verteilt (Abbildung 113). Dies unterstützt die Annahme, dass die Ausdehnung des π -Systems über den gesamten Brückenliganden für 11^{2-} nicht stattfindet.

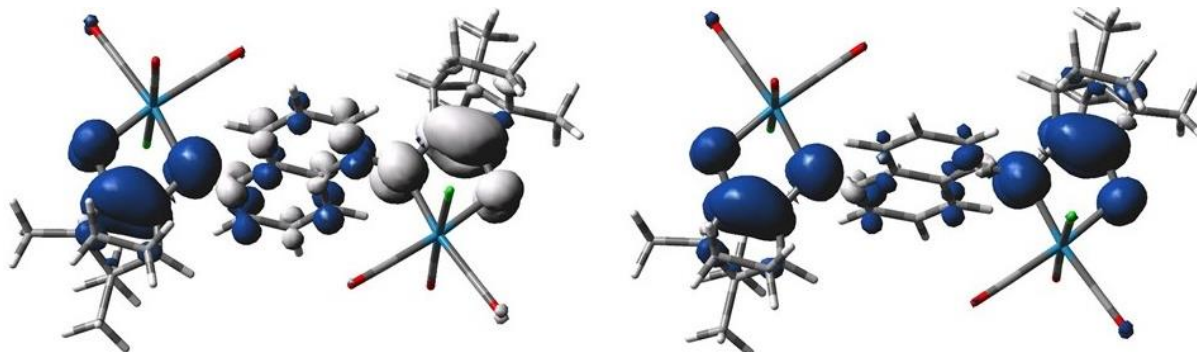


Abbildung 113: Darstellung der DFT-berechneten Spindichteverteilung von 11^{2-} . Links: UKS ^1A (Singulett)-Zustand, rechts: ^3A (Triplet)-Zustand. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš. G16 / PBE0/PCM- CH_2Cl_2 .

4.7 EPR-Spektroskopie

Die radikal-anionische Spezies $\mathbf{11}^{\bullet-}$ konnte EPR-spektroskopisch im X-Band (9.5 GHz) untersucht werden. Das erhaltene Signal ist zusammen mit dem simulierten Spektrum in Abbildung 114 dargestellt. Das abgebildete Signal wurde durch in situ Elektrolyse in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei RT erhalten. $\mathbf{11}^{\bullet-}$ konnte auch durch chemische Reduktion mit Cobaltocen erhalten werden, das resultierende EPR-Spektrum war identisch mit dem hier gezeigten.

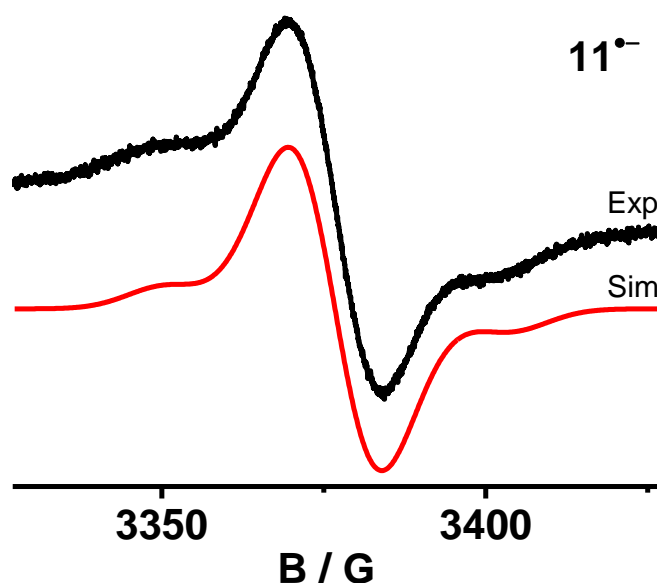


Abbildung 114: EPR-Spektrum von $\mathbf{11}^{\bullet-}$, erzeugt durch in situ Elektrolyse in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei RT.

Das Spektrum zeigt ein isotropes Signal mit einem g -Wert von 2.0037 nahe dem des freien Elektrons (2.0023). Dies weist auf ein organisches Radikal hin, wodurch die ligandzentrierte Reduktion bestätigt wird. Es sind keine Hyperfeinkopplungen zu erkennen, die Verbreiterung des Signals (Gauß'sche Linienbreite 18 G) kommt möglicherweise durch nicht aufgelöste ^{14}N -, ^1H - und $^{185,187}\text{Re}$ -Hyperfeinkopplungen zustande. Außerdem ist, wie auch schon bei den einkernigen Radikalanionen ($\mathbf{6} - \mathbf{10}^{\bullet-}$) (Kapitel 3.7), ein weiteres kleines Signal bei $g = 2.0035$ als Schulter zu erkennen. Dieses kommt vermutlich durch eine Chlorid-Dissoziation^[63,71] zustande und kann durch Annahme einer $^{185,187}\text{Re}$ -Hyperfeinkopplungen von 8.9 G simuliert werden. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Simulationsparameter des EPR-Spektrums von $\mathbf{11}^{\bullet-}$. Hyperfeinkopplung und Linienbreiten in G.

| | g_{iso} | $a(^{185,187}\text{Re})$ | Linienbreite / G | Gewichtung |
|--------------------------|------------------|--------------------------|--------------------|------------|
| $\mathbf{11}^{\bullet-}$ | 2.0037 | - | 18 _{Gauß} | 0.67 |
| | 2.0035 | 8.9 | 15 _{Gauß} | 0.33 |

Das EPR-Spektrum von $\mathbf{11}^{\bullet-}$ stellt keinen aussagekräftige Hinweis zur Spinlokalisation oder -delokalisation auf der Zeitskala der EPR-Spektroskopie ($\approx 10^{-8}$ s) dar. Im Gegensatz zu den symmetrisch^[10] und asymmetrisch-verbrückten (Kapitel 2.3.6) Zweikernkomplexen lässt sich hier aufgrund der fehlenden ^{185,187}Re-Hyperfeinkopplungen keine Aussage formulieren, die herausstellt ob der Spin mit einem oder zwei Re^I-Zentren koppelt. DFT-Rechnungen lassen eine lokalisierte Ladungsverteilung vermuten (Abbildung 115). Der Spin ist vor allem auf einem der beiden OCCN-Fragmenten und teilweise auf der einen Hälfte der Naphthylenbrücke lokalisiert. Im Gegensatz dazu zeigten DFT-Rechnung des radikal-anionischen phenylenverbrückten Analogons $\mathbf{A}^{\bullet-}$ ($\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$ ^[10]) eine symmetrische Spindichteverteilung, die sich über beide OCCN-Fragmente erstreckt (Abbildung 115). Die EPR-Spektren der phenylenverbrückten Verbindung $\mathbf{A}^{\bullet-}$ ($\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$ ^[10]) zeigten eine Kopplung mit zwei äquivalenten Re-Atomen, sodass hier von einer delokalisierten Ladungsverteilung auf der EPR-Zeitskala ausgegangen werden muss.

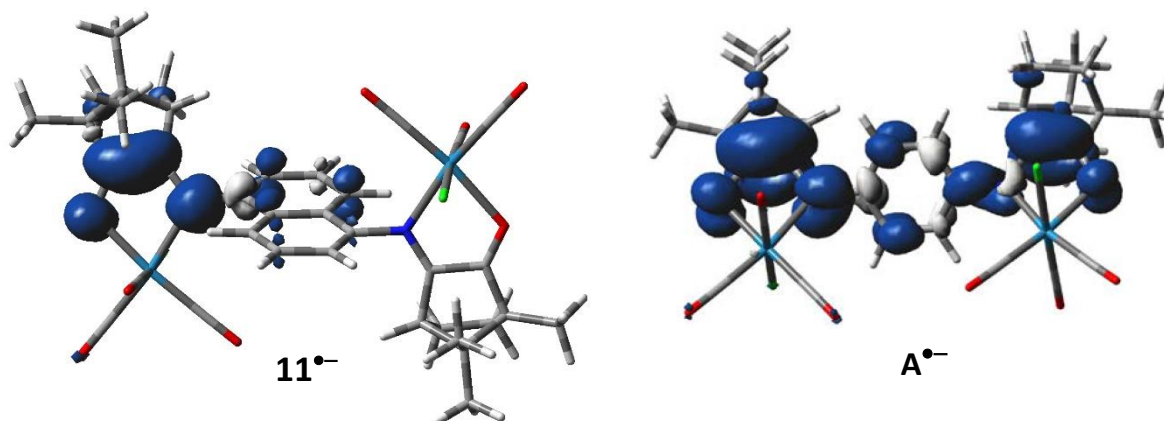


Abbildung 115: Spindichteverteilung von $\mathbf{11}^{\bullet-}$ im Vergleich mit der Spindichteverteilung des phenylenverbrückten radikal-anionischen Intermediats $\mathbf{A}^{\bullet-}$ ($\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$ ^[10]). G16/ PBE0 / PCM-CH₂Cl₂. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Die radikal-anionische naphthylenverbrückte Verbindung $\mathbf{11}^{\bullet-}$ verhält sich also in Bezug auf die Ladungsverteilung in allen verwendeten Spektroskopie-Methoden gegensätzlich zur phenylenverbrückten Verbindung $\mathbf{A}^{\bullet-}$. Laut IR- und EPR-Spektroskopie liegt im Fall von $\mathbf{11}^{\bullet-}$ eine asymmetrische Ladungsverteilung vor, die auf einem der beiden OCCN-Fragmente lokalisiert ist. Das ungepaarte Elektron kann im naphthylenverbrückten Fall auch nicht durch Photoanregung zum zweiten neutralen OCCN-Fragment übergehen, so dass es sich hier um eine organisch-gemischtvalente Verbindung der Klasse I^[14] nach Robin und Day handelt.

4.8 Zusammenfassung

Der Bichelatligand dccn sowie der zugehörige dinukleare Rheniumtricarbonylchlorid-Komplex $\{(\mu\text{-dccn})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**11**) konnten analysenrein isoliert und strukturell, cyclovoltammetrisch, EPR-, IR- und UV/Vis/NIR-spektroelektrochemisch sowie mittels DFT-Rechnungen untersucht und charakterisiert werden.

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse von **11** konnte ein Unterschied bezüglich der Metallkoordination zu den bisher untersuchten dinuklearen Komplexen (asymmetrisch und symmetrisch) etabliert werden. Im naphthylenverbrückten Komplex **11** ist der Chloridligand auf der einen Seite in *anti*-Position zur CMe_2 -Brücke des Camphergerüsts koordiniert und auf der anderen in *syn*-Position (Abbildung 116). Alle bisher untersuchten zweikernigen Komplexe zeigen nur die *anti*-Position des Chloridliganden (Dissertation Filippou bzw. Kapitel 2 dieser Arbeit). Die Existenz der beiden Konfigurationsisomere mit den Rheniumatomen als Zentren hat auch Auswirkungen auf das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung. Obwohl der Ligand für sich betrachtet ein symmetrisches Molekül darstellt, zeigen die Protonen der unterschiedlichen Campherchinonimineinheiten im Zweikernkomplex jeweils unterschiedliche Verschiebungen. Selbst die Symmetrie der aromatischen Protonen wird aufgehoben. So sind im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum des freien Liganden dccn mehr Signale im ^1H -NMR Spektrum des Komplexes **11** zu sehen.

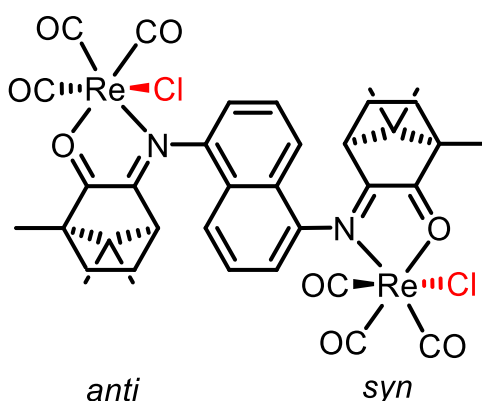


Abbildung 116: Hervorhebung der *syn*-/*anti*-Stellung der beiden Chloridliganden bezüglich der CMe_2 -Brücken.

Die IR- und EPR-Untersuchungen von $\mathbf{11}^{0/+/-2-}$ konnten die ligandzentrierte Reduktionen bestätigen. Das EPR-Spektrum von $\mathbf{11}^{\bullet-}$ zeigt ein isotropes Signal mit einem g-Wert von 2.0037 nahe dem des freien Elektrons sowie nicht aufgelöste Metallkopplungen, was auf ein

organisches Radikal und somit eine ligandzentrierte Reduktion hinweist. Die Konfigurationsisomerie der beiden Rheniumzentren hat im Gegensatz zur $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Auswirkung auf das Aussehen der IR-Spektren. Die isolierte neutrale Verbindung **11** zeigt analog zu den bisher vorgestellten Komplexen die für faciale Tricarbonylrheniumkomplexe üblichen drei Metallcarbonylstreckschwingungsbanden. Die beiden Metallcarbonylzentren sind also in der IR-Spektroskopie von **11** nicht unterscheidbar. Während der ersten Reduktion verlieren die ursprünglichen Streckschwingungsbanden die Hälfte ihrer Intensität während gleichzeitig drei neue Banden mit einer Rotverschiebung von ungefähr 50 cm^{-1} erscheinen. Die Intensitäten der sechs Banden sind ähnlich, außerdem unterscheidet sich ihre Lage nicht wesentlich von den Banden der neutralen bzw. dianionischen Spezies (Abbildung 117). Dieses Verhalten ist analog zu den in Kapitel 2 dieser Arbeit vorgestellten radikal-anionischen asymmetrischen Zweikernkomplexen $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$ ($X = \text{CF}_3, \text{NO}_2, \text{CH}_3, \text{OMe}$). Es kann also auch für **11** $^{\bullet-}$ davon ausgegangen werden, dass nur eines der beiden OCCN-Fragmente reduziert wird, ein Elektronentransfer auf der Zeitskala der IR-Spektroskopie (10^{-12} s) ausgeschlossen werden kann und folglich eine asymmetrische Ladungsverteilung vorliegt. Die Ergebnisse der DFT-berechneten Spindichtevertellung unterstreichen diese Annahme.

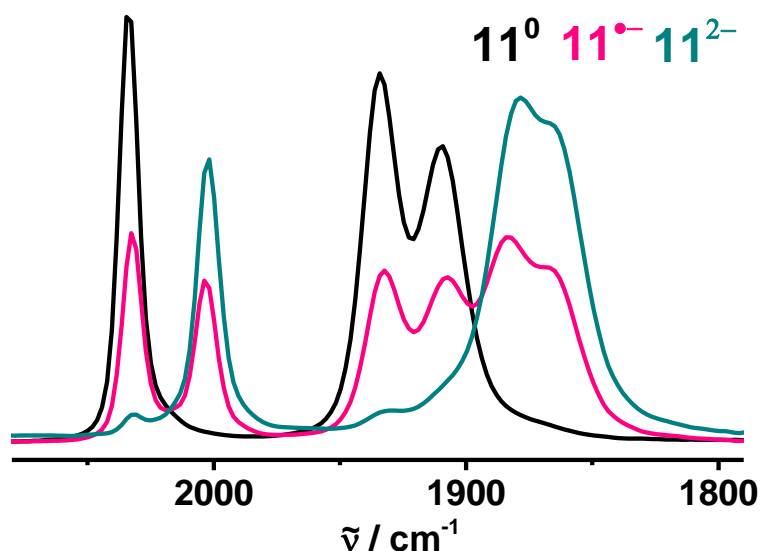


Abbildung 117: Vergleich der IR-Spektren während des SEC-Experimentes von **11**^{0/•-/2-}.

Die Ergebnisse der UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Untersuchungen der Redoxserie $\mathbf{11}^{0/\bullet-/-2-}$ unterscheiden sich deutlich zu den bisher in dieser Arbeit vorgestellten Zweikernkomplexen. Das Radikalanion $\mathbf{11}^{\bullet-}$ zeigt keinerlei NIR-Absorption (Abbildung 118), wodurch ein theoretisch möglicher Intervallenz-Ladungstransfer von dem reduzierten zum neutralen OCCN-Fragment ausgeschlossen werden kann. Es handelt sich hierbei also um eine organisch-gemischtvalente Verbindung der Klasse I nach Robin und Day^[14] unter Metallkoordination ohne Metallbeteiligung am Reduktionsprozess.

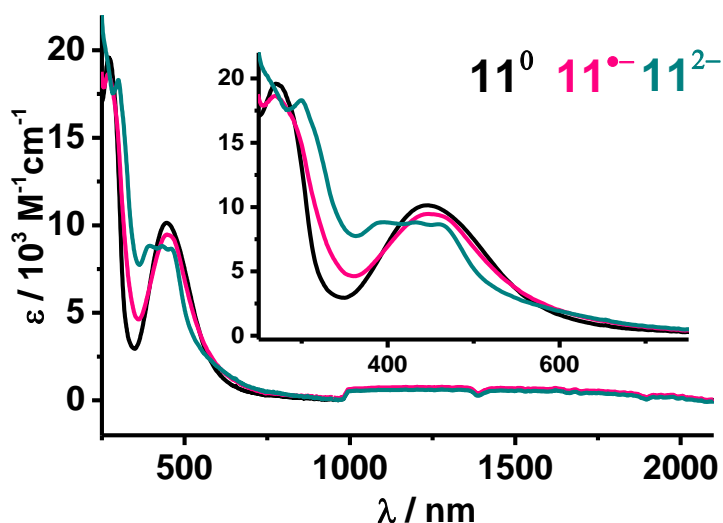


Abbildung 118: Vergleich der UV/Vis/NIR-Spektren während des UV/Vis/NIR-SEC-Experiments von $\mathbf{11}^{0/\bullet-/-2-}$.

Die dianionische Spezies $\mathbf{11}^{2-}$ unterscheidet sich ebenfalls wesentlich von den symmetrisch und asymmetrisch phenylenverbrückten Analoga $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{2-}$ ($X = \text{H}, \text{CF}_3, \text{NO}_2, \text{CH}_3, \text{OMe}$). Das Ausbleiben der intensiven Absorptionsbande bei ungefähr 700 nm (Abbildung 118) lässt darauf schließen, dass sich die Strukturen der vergleichbaren Dianionen unterscheiden. Während es bei den phenylenverbrückten Komplexen zur Ausbildung eines konjugierten π -Systems kommt, welches sich über den gesamten Bichelatliganden ausdehnt, ist eine Konjugation der π -Systeme im naphthylenverbrückten Fall nicht möglich. Abbildung 119 stellt die Ergebnisse der Redoxchemie der *p*-phenylen- und 1,5-naphthylenverbrückten Zweikernkomplexe zusammenfassend dar.

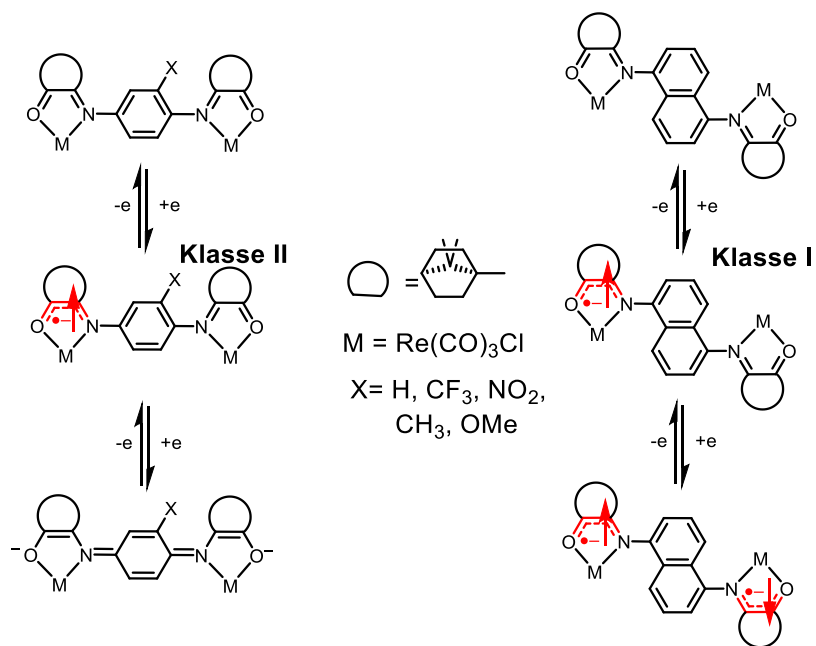


Abbildung 119: Redoxschemata der phenylen- und naphthylenverbrückten Zweikernkomplexe.

5. Neue mono- und dinukleare O,N-chelatisierte Mn(I)-Komplexe mit Campherchinoniminliganden

5.1 Einleitung

Nachdem die Synthese, Stabilität und redox-chemischen Eigenschaften der Rhenium-Komplexe mit den in dieser Arbeit vorgestellten Campherchinoniminliganden untersucht und etabliert war, stellte sich die Frage, ob mit diesem Ligandensystem auch stabile Komplexe des leichteren Homologen Mangan in der Form $[(\text{cci})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ als einkernige bzw. $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ als zweikernige Komplexe zugänglich sind. Außerdem stand die Frage nach dem elektrochemischen Verhalten solcher Mn(I)-Komplexe im Raum. Für erste Untersuchungen fiel die Wahl auf die bereits etablierten unsubstituierten Chelat- und Bischelatliganden (Abbildung 120), um die grundsätzliche Zugänglichkeit derartiger Verbindungen zu untersuchen.

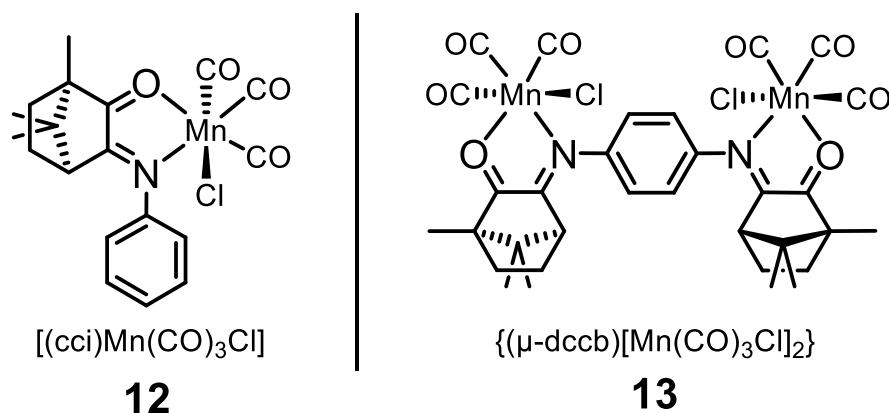


Abbildung 120: Zielkomplexe **12** und **13** des vorliegenden Kapitels.

Koordinationsverbindungen der Form $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\pi\text{-Akzeptorchelat})]$ mit $\text{X} = \text{Halogenid}, \text{C}\equiv\text{C-Ph}, \text{CO}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ sind seit den letzten zehn Jahren Gegenstand der Forschung aufgrund ihrer Eigenschaften als CO-Releasing-Molecules (CORMs)^[95–100]. Das in größeren Mengen toxische Gas^[101] CO hat in sehr kleinen biosynthetisierten Mengen durchaus heilsame Eigenschaften^[102]. Es wird im Körper beim Abbaustoffwechsel von Häm durch die Hämoxygenase produziert^[103]. Unter anderem zeigt CO in geringen Konzentrationen

entzündungshemmende und antiapoptotische Wirkung^[104] und kann beispielsweise vor Herzinfarkten schützen^[105]. Um die starke Toxizität bei höherer Konzentration unter Kontrolle zu halten, wurden Übergangsmetallcarbonylkomplexe als CORMs untersucht^[106]. Mangancarbonylkomplexe der Form $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\pi\text{-Akzeptorchelat})]$ finden Anwendung als sogenannte photoCORMs (photo-induced CO releasing molecules)^[98], welche in der Lage sind, CO nach Bestrahlung freizusetzen^[106–109]. Dabei besteht ein Zusammenhang zwischen der Wellenlänge, welche die CO-Abspaltung induziert, und der Wellenlänge des MLCT-Übergangs. Durch den Elektronenübergang vom Metall zum π^* -Orbital des Chelatliganden wird die Metall-CO-Bindung geschwächt, so dass eine CO-Abspaltung ermöglicht wird^[98]. Eine Verschiebung dieses Übergangs vom UV- in den sichtbaren oder NIR-Bereich ist durch energetisch tieferliegende π^* -Orbitale erreichbar^[98,99]. Vor allem in der therapeutischen Anwendung ist dies von großem Interesse, um die Bestrahlung mit UV-Licht möglichst zu umgehen.

$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\pi\text{-Akzeptorchelat})]$ -Komplexe zeigen außerdem ähnlich wie die $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -Analoge Aktivitäten als Katalysatoren in der CO_2 -Reduktion^[110]. Daher ist die elektrochemische Untersuchung dieser Verbindungen ebenfalls von Interesse. Die elektrochemische Reduktion derartiger Verbindungen erweist sich in vielen Fällen als irreversibel, was auf einen ECE(C)-Mechanismus in Verbindung mit einer Halogenideliminierung und einer Dimerisierung zurückzuführen ist^[111,112]. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 121 aufgeführt.

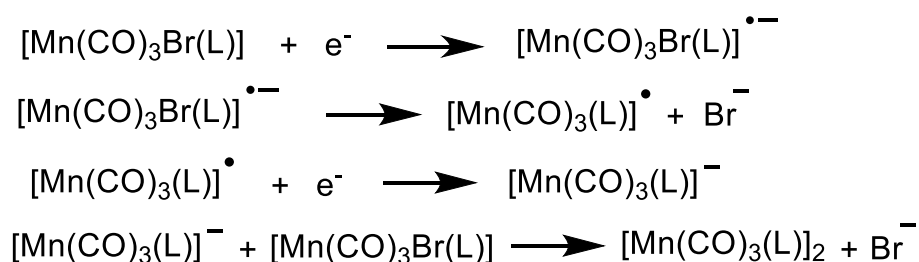


Abbildung 121: ECEC-Mechanismus der Dimerisierung nach Reduktion von $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{L})]$ -Komplexen nach Hartl^[111,112] (L = π -Akzeptorchelatligand).

$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\pi\text{-Akzeptorchelat})]$ -Komplexe weisen außerdem weitere photochemische Eigenschaften auf: In schwach-kordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder Acetonitril findet nach UV-Bestrahlung eine photo-induzierte *fac* \rightarrow *mer* Isomerisierung statt^[113–115].

Nach dem UV-induzierten CO-Verlust verläuft diese über eine lösungsmittelkoordinierte Spezies mit anschließender Rekoordination des freien CO.

All diese faszinierenden Eigenschaften stellen eine Herausforderung bei der Synthese und der Charakterisierung solcher $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -Verbindungen dar. So muss insgesamt unter Lichtausschluss gearbeitet werden, ebenso muss die Lagerung der Zielverbindungen unter Lichtausschluss erfolgen. Mit der Synthese des in Abbildung 120 gezeigten einkernigen Komplexes $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{cci})]$ sollte die grundsätzliche Zugänglichkeit und Stabilität dieser Verbindungsklasse untersucht werden. Spektroelektrochemische Untersuchungen sollten Einblicke in das elektrochemische Verhalten erlauben. Die Darstellung und Untersuchung des zweikernigen Analogons $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ erweitert einerseits das Potential für die Zugänglichkeit organisch-gemischtvalenter Spezies unter dem Einfluss von Metallkoordination. Andererseits stellte sich die Frage, ob sich das Reduktionsverhalten aufgrund der Stabilisierung durch eine gewisse Spindelokalisation über den gesamten Bichelatliganden^[10] im Vergleich mit den einkernigen Pendants beeinflussen lässt.

5.2 Synthese und NMR-Spektroskopie

5.2.1 Der Einkernkomplex $[(\text{cci})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]$

Die Synthese des mononuklearen Komplexes $[(\text{cci})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**12**) wurde von Kevin Hildebrandt im Rahmen seiner Zulassungsarbeit unter meiner Betreuung durchgeführt. Auch alle elektrochemischen und spektroelektrochemischen Messungen wurden unter meiner Anleitung bzw. Aufsicht durchgeführt.

Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift^[100] für ähnliche Komplexe der Form *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{iPr}_2\text{Ph-DAB})]$ mit Anpassung der Aufarbeitung über eine Ligandenaustauschreaktion. Dazu wurden der Chelatligand (1*R*)-cci mit dem Metallprecursor $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ im 1:1 Verhältnis in Diethylether unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die zu Beginn der Reaktion gelbe Lösung verfärbte sich nach wenigen Stunden violett. Nach 24 h war die Reaktion beendet, was durch IR-Kontrolle bestätigt werden konnte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des violetten Rückstands mit n-Hexan, um

überschüssiges $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ zu entfernen, wurde der gewünschte Komplex in analysenreiner Form und guter Ausbeute von 83 % erhalten. Dieser ist als Feststoff an Luft unter Lichtausschluss für einige Tage stabil. Allerdings wurde der Feststoff zur Sicherheit unter Argonatmosphäre gelagert. Die Löslichkeit ist gut in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol und auch in Dichlormethan. In Lösung ist der Komplex unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für einige Stunden stabil. Bei Lagerung an Tageslicht erfolgt eine Gelbfärbung der Lösung, was auf eine Dissoziation des Liganden hinweist.

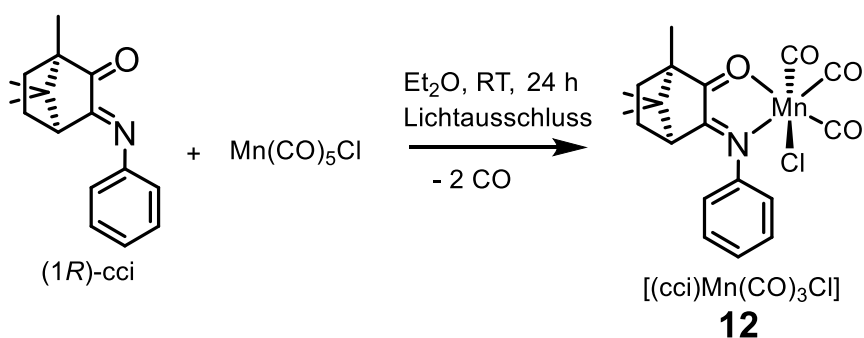


Abbildung 122: Synthese des Komplexes 12.

Eine hohe Reinheit der Verbindung konnte mittels CHN-Elementaranalyse bestätigt werden (Experimenteller Teil). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 zeigt scharfe Signale, was auf eine diamagnetische Verbindung schließen lässt (Mn^{I} , low-spin d^6). Das Aufspaltungsmuster zeigt große Ähnlichkeiten mit dem des analogen Re-kordinierten Komplexes^[10] sowie des freien Liganden^[47]. Die drei Methylgruppen des Camphergerüsts spalten in drei Singulets mit Integralen von jeweils drei Protonen bei 0.92, 1.05 und 1.19 ppm auf. Im Bereich zwischen 1.72 bis 2.18 ppm liegen die Multiplettsignale der vier Methylenprotonen des Camphergerüsts mit einer Intensitätsverteilung von 2:1:1. Das charakteristische Brückenkopfproton spaltet auch für die Manganverbindung in ein Dublett bei 2.89 ppm auf. Die fünf aromatischen Protonen des Phenylrings zeigen eine Multiplettaufspaltung im Bereich zwischen 7.29 bis 7.54 ppm mit einer Intensitätsverteilung von 2:1:2.

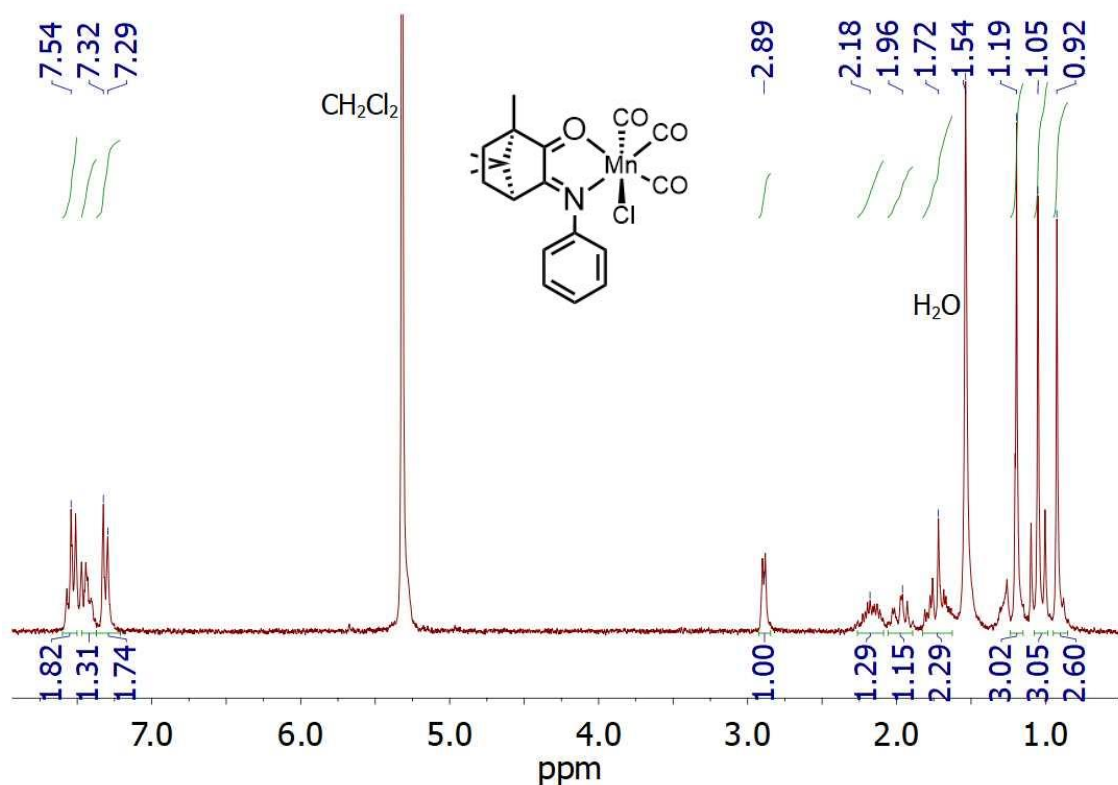


Abbildung 123: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **12** gemessen in CD_2Cl_2 , 250 MHz.

5.2.2 Der Zweikernkomplex $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$

Die Synthese des dinuklearen Komplexes $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**13**) erfolgte analog zu den hier vorgestellten dinuklearen Re-Komplexen, allerdings wurde auf Dichlormethan anstatt Toluol als Lösungsmittel zurückgegriffen. Aufgrund der unbekannt thermischen Stabilität von **13** sollte auf Rückfluss verzichtet werden, und da sich beide Edukte bei Raumtemperatur gut in Dichlormethan lösen, war dieses das Lösungsmittel der Wahl. Der Bichelatligand (*R,R*)-(dccb) wurde zusammen mit dem Metallprecursor $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ im 1:2 Verhältnis unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss in Dichlormethan gerührt.

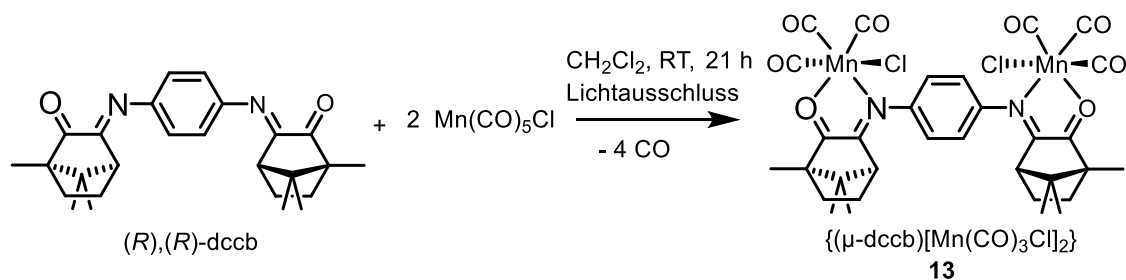


Abbildung 124: Synthese des Komplexes **13**.

Die zu Beginn gelbe Lösung färbte sich nach ungefähr einer Stunde violett. Zur Reaktionsverfolgung wurden nach zwei bzw. 21 Stunden IR-Spektren der Reaktionslösung aufgenommen, diese zeigten den Fortschritt der Reaktion an (Abbildung 125). Nach zwei Stunden sind sowohl Carbonylstreckschwingungsbanden der Edukte $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ bzw. des freien Liganden dccb als auch des Produktes **13** zu erkennen. Nach 21 Stunden sind die Carbonylstreckschwingungsbanden der Edukte deutlich zurückgegangen, wodurch das Ende der Reaktion verfolgt werden kann.

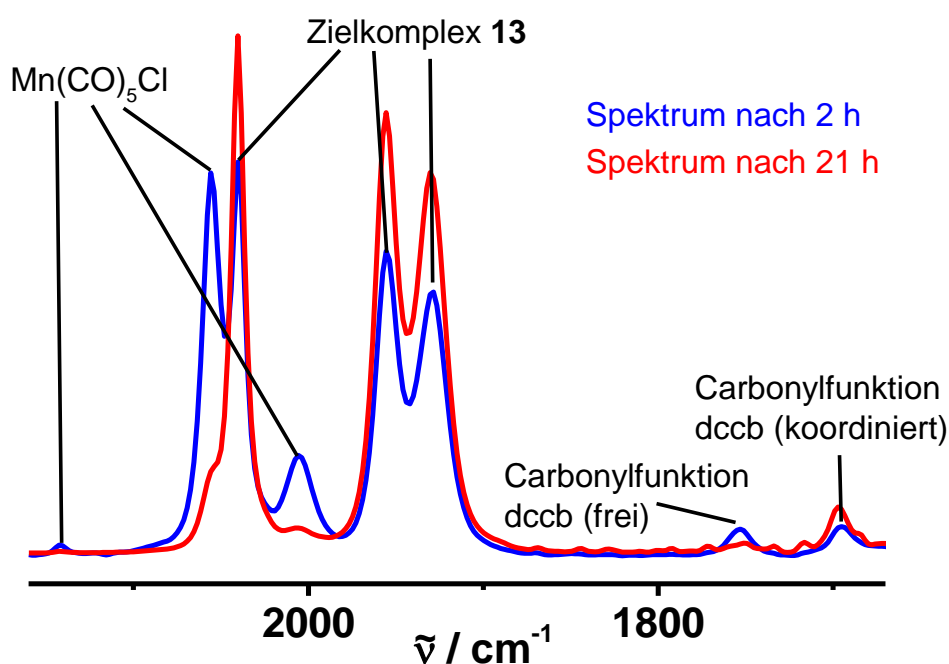


Abbildung 125: Zeitlicher Vergleich von IR-Spektren der Reaktionslösung bei der Synthese von **13**.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen des violetten Rückstands mit n-Hexan wurde Komplex **13** in analysenreiner Form und guter Ausbeute (80 %) erhalten. CHN-Analysen bestätigten eine hohe Reinheit.

Bezüglich der Stabilität zeigt Komplex **13** große Ähnlichkeit zum einkernigen Komplex **12**. Als Feststoff ist **13** unter Lichtausschluss mehrere Tage stabil, die Lagerung erfolgte allerdings zur Sicherheit unter Argonatmosphäre bei -20°C . In Lösung ist **13** unter Lichtausschluss ebenfalls für mehrere Stunden stabil, bei Lagerung an Tageslicht erfolgt allerdings eine Gelbfärbung, was auf eine Dissoziation hinweist.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **13** weist auf eine hohe Symmetrie der Verbindung in Lösung hin (Abbildung 126). Die Signale zeigen ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie der Ligand bzw. die analogen Re-Komplexe^[10]. Die sechs Methylgruppen zeigen drei Singulettensignale mit

Intensitäten von je sechs Protonen bei 0.94, 1.08 und 1.21 ppm. Die acht Methylenprotonen zeigen eine Multiplettaufspaltung im Bereich zwischen 1.74 bis 2.26 ppm. Die beiden Brückenkopfprotonen sind als Dublett bei 2.96 ppm zu sehen. Außerdem zeigen die vier aromatischen Protonen ein Singulett bei 7.48 ppm, was auf eine rasche Rotation um die C_{phenyl}-N-Einfachbindungen zurückzuführen ist.

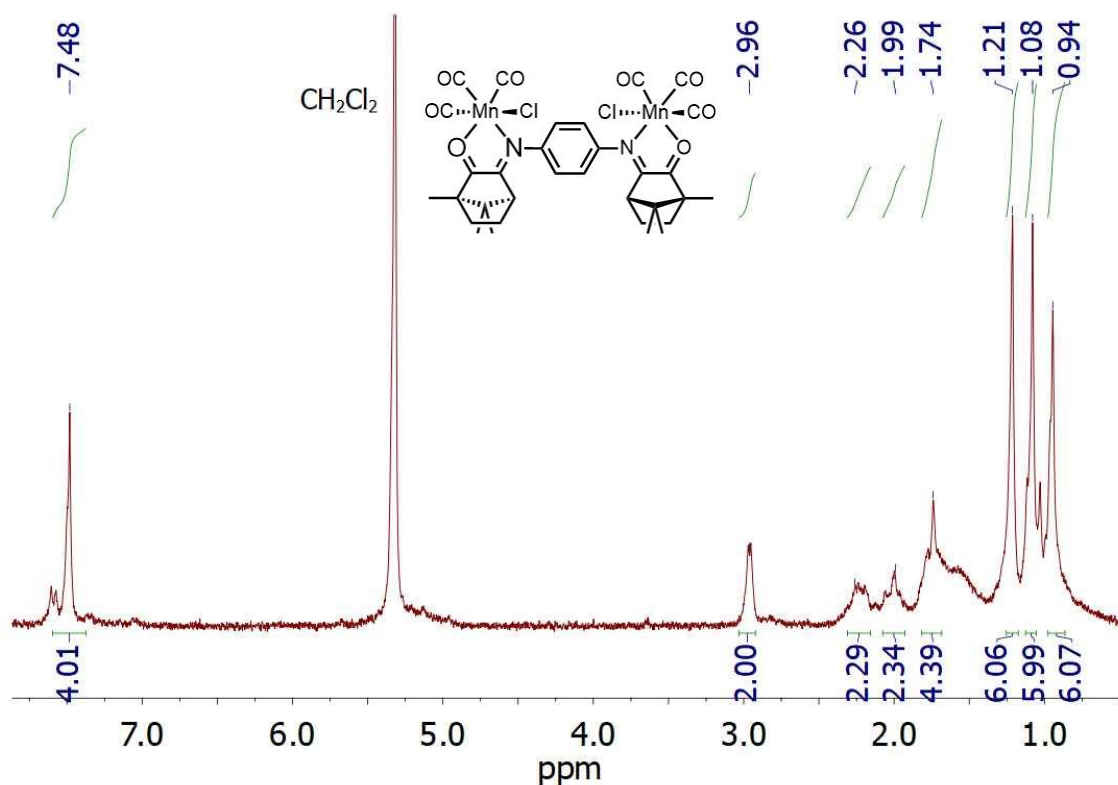


Abbildung 126: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **13** in CD₂Cl₂, 250 MHz.

5.3 Molekülstrukturen

Ein für die Röntgenbeugung geeigneter Einkristall von Komplex **12** ($[(\text{cc})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]$) konnte von Kevin Hildebrandt im Rahmen seiner Zulassungsarbeit aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei -16°C durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ ohne Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen. Der Einkristall wurde von Dr. Wolfgang Frey gemessen und die Daten wurden von Dr. Mark Ringenberg verfeinert. Die Qualität der Daten ist mäßig ($R = 8.5\%$). Eine Tabelle mit kristallographischen Daten befindet sich im Anhang. Abbildung 127 zeigt die Molekülstruktur von **12**.

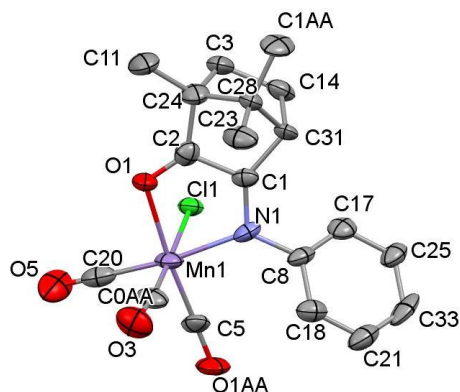


Abbildung 127: Molekülstruktur von Komplex **12** im Kristall. Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Das Manganzentrum ist in Komplex **12** verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei eine faciale Tricarbonylkoordination vorliegt. Der Chlorid-Ligand koordiniert im Kristall in *anti*-Position zur CMe₂-Brücke, analog zum Re-Pendant^[10]. Da im ¹H-NMR-Spektrum von **12** keine weiteren Signale zu erkennen sind (Abbildung 123), kann davon ausgegangen werden, dass auch in Lösung keine weiteren Isomere bezüglich der Chlorid-Position vorliegen. Außerdem liegt der Mn-O=C-C=N-Fünfring annähernd in einer Ebene (spitzer Torsionswinkel C2-O1-Mn1-N1 von 7°), was einer „geöffneten-Briefumschlag-Struktur“ entspricht. Diese konnte sowohl für alle in dieser Arbeit vorgestellten substituierten Re-Verbindungen als auch für den analogen unsubstituierten Re-Komplex^[10] verifiziert werden. Insgesamt ist die Molekülstruktur von **12** also sehr ähnlich zum analogen Re-Komplex [(cci)Re(CO)₃Cl]. Außerdem sind die Kristalle isostrukturell zueinander, was durch deren Kristalldaten belegen wird.

Für eine eingehende Diskussion der Bindungslängen sind die Strukturdaten leider nicht ausreichend (R = 8.5 %), allerdings wurden von Dr. Mark Ringenberg zusätzlich DFT-Rechnungen der Verbindung durchgeführt. Ausgewählte DFT-berechnete Bindungslängen sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Der Mangankomplex zeigt nahezu identische Mn-O- bzw. Mn-N-Bindungslängen von 2.077 und 2.098 Å. Die Oxidationsstufe des Liganden kann über die Bindungszuordnung O=C, C-C und C=N als neutral eingestuft werden und somit folgt für den Grundzustand von **12**: [(cci⁰)Mn^I(CO)₃Cl].

Tabelle 35: Ausgewählte DFT-relaxierten Bindungslängen von **12** in Å. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg.

| | |
|---------|-------|
| Mn1-N1 | 2.098 |
| Mn1-O1 | 2.077 |
| Mn1-Cl1 | 2.387 |
| O1-C2 | 1.222 |
| C1-C2 | 1.481 |
| N1-C1 | 1.276 |

Ein für die Röntgenbeugung geeigneter Einkristall vom Zweikernkomplex **13** ($\{(\mu\text{-dccb})[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$) konnte aus einer mit n-Hexan überschichteten Dichlormethanlösung bei -20°C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ohne Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen. Der Einkristall wurde von Dr. Wolfgang Frey gemessen und die Daten wurden von Dr. Mark Ringenberg verfeinert. Eine Tabelle mit kristallographischen Daten befindet sich im Anhang. Abbildung 128 zeigt die Molekülstruktur von **13**.

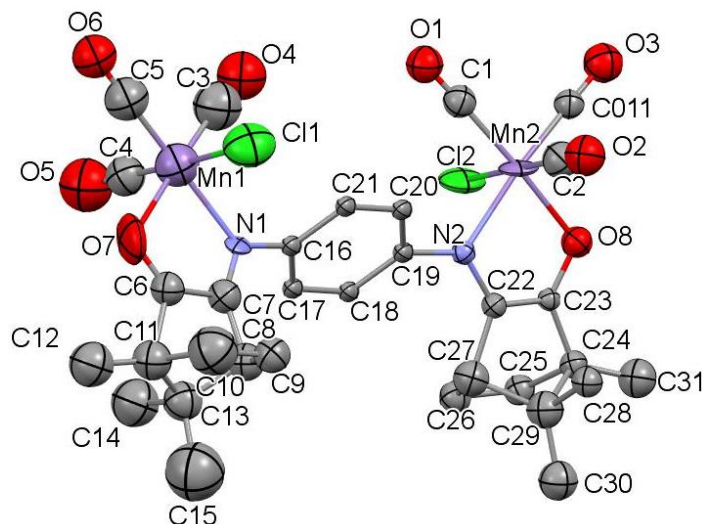


Abbildung 128: Molekülstruktur von Komplex **13** im Kristall. Protonen werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Ellipsoidwahrscheinlichkeit: 50 %.

Bei der Entnahme der Kristalle aus dem Kristallisationsröhrchen unter dem Mikroskop wurde eine Gasentwicklung beobachtet, was möglicherweise auf eine CO-Abspaltung zurückzuführen ist^[98,109,116]. Die Strukturdaten sind daher von niedriger Qualität ($R = 17\%$). Als Strukturbeweis können die Daten dennoch dienen. Die beiden Manganzentren sind auch hier oktaedrisch koordiniert, wobei jeweils eine faciale Tricarbonylkoordination vorliegt. Außerdem weisen die Manganatome eine *syn*-Position auf, was durch den Torsionswinkel Mn1-N1-N2-Mn2 von 11° quantifiziert wird. Die Chloridliganden liegen im Kristall in *anti*-Position zueinander vor (Torsionswinkel Cl1-Mn1-Mn2-Cl2 176.4°). Da beide Camphergerüste R-Konfigurationsisomere sind, stehen außerdem die Chloridliganden jeweils in *anti*-Position zur CMe_2 -Brücke des Camphergerüsts. Die Struktur von **13** ist also sehr ähnlich zu der analogen dinuklearen Re-Verbindung $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ ^[10].

5.4 Cyclovoltammetrie

Zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens wurden von den Komplexen **12** und **13** Cyclovoltammogramme aufgenommen. Die Messungen fanden dabei jeweils in 0.1 molaren Bu_4NPF_6 -Lösungen in Dichlormethan an einer Pt-Arbeits Elektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s statt. Beide Komplexe wurden bei Raumtemperatur vermessen. Im Fall von **13** wurde eine weitere Messung bei -40°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 129 gezeigt. In Tabelle 36 sind die Redoxpotentiale zusammengefasst.

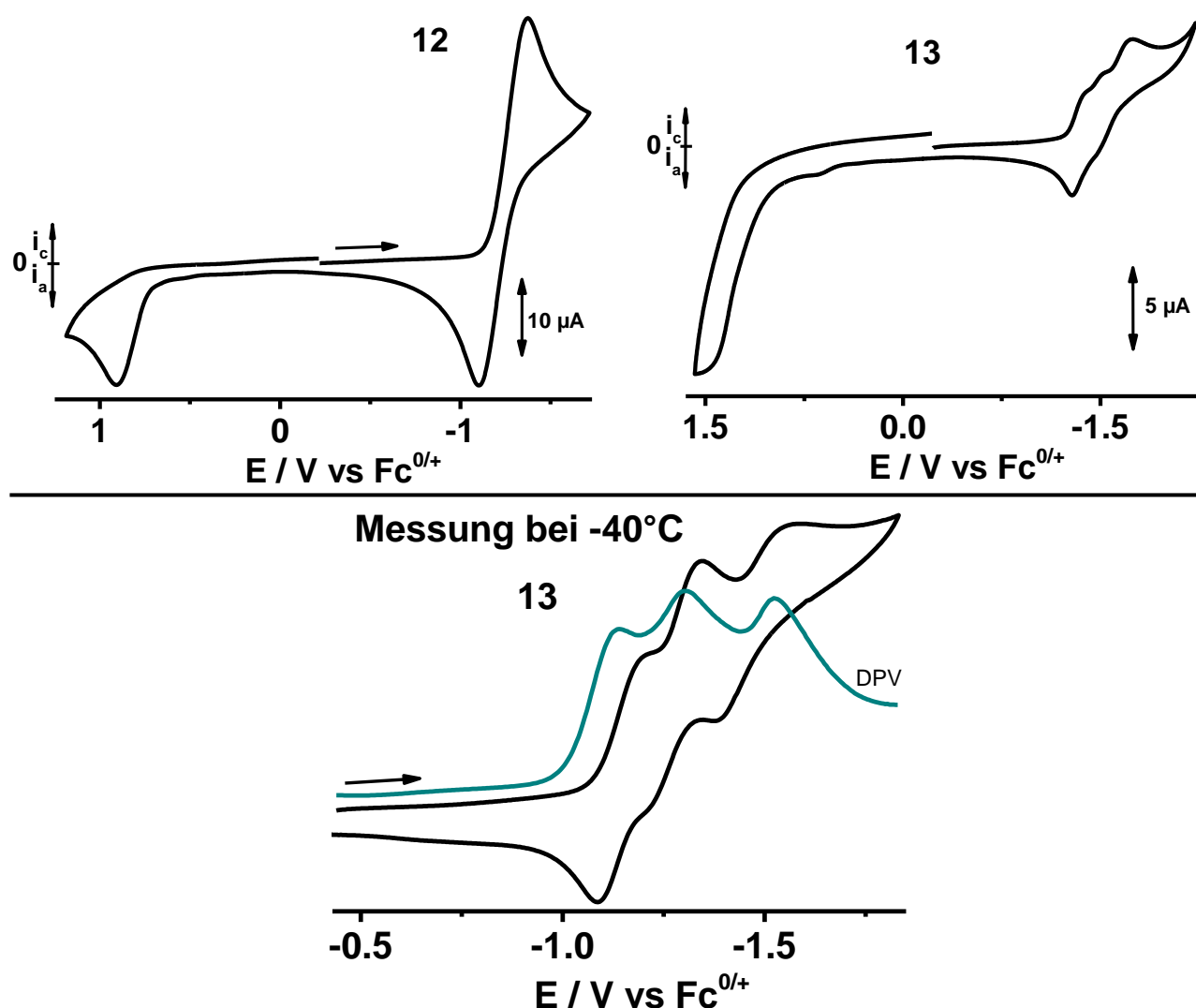


Abbildung 129: Cyclovoltammogramme der Komplexe **12** und **13**, jeweils gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 100 mV/s an einer Pt-Arbeits Elektrode. Oben: Gemessen bei Raumtemperatur, unten: gemessen bei -40°C .

Das Cyclovoltammogramm des einkernigen Mangankomplexes **12** zeigt zwei Redoxprozesse im Lösungsmittelfenster: eine irreversible Oxidation und eine quasi-reversible Reduktion, bei

welcher die Peakpotentialdifferenz $\Delta E = E_{pc} - E_{pa}$ mit 270 mV recht groß ist. Laut IR-SEC-Messungen der Reduktion entstehen mehrere Reduktionsprodukte, welche allerdings nach Reoxidation wieder zur isolierten Verbindung **12** zurückreagieren (vgl Kapitel 5.5). Ein Vergleich der Reduktionspotentiale von **12** und der analogen Rheniumverbindung $[(cci)Re(CO)_3Cl]^{[10]}$ (**B**) (Tabelle 36) ergibt eine deutliche kathodische Verschiebung von 160 mV beim Übergang zum isoelektronischen leichteren Metallkomplexfragment $Mn(CO)_3Cl$. Die Reduktion von **12** (Mn) ist also schwerer zugänglich als die von **B** (Re). Eine geringere energetische Absenkung des OCCN-basierten π^* -Orbitals durch die Mangankoordination im Gegensatz zur Rheniumkoordination ist eine plausible Erklärung. Dies ist auf eine schlechtere Orbitalüberlappung zwischen π -Akzeptorligand und den Metall-d-Orbitalen für Übergangmetalle der ersten Reihe (Mn) verglichen mit denen der dritten Reihe (Re) zurückzuführen^[117]. Das Oxidationspotential von **12** ist im Vergleich zu dem von **B** ebenfalls kathodisch verschoben (um 290 mV). Die Oxidation von **12** ist also leichter zugänglich als diejenige von **B**. Diese ist vermutlich in beiden Fällen metallbasiert ($M(I) \rightarrow M(II)$), wobei die Manganoxidation bei geringeren Potentialen stattfindet als die Rheniumoxidation^[117,118].

Tabelle 36: Redoxpotentiale in V ($\Delta E = E_{pc} - E_{pa}$ in mV) der Komplexe **12** und **13** verglichen mit denen der Re-Analoga $[(cci)Re(CO)_3Cl]$ (**B**) und $\{(\mu-dccb)[Re(CO)_3Cl]_2\}$ (**A**)^[10].

| | Red 1 | Red 2 | Red 3 | Ox | $\Delta E(E_{Red1} - E_{Red2})$ [mV] | K_c |
|--------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------|---|------------------|
| 12 | -1.24 (270) | - | - | 0.91 ^a | - | - |
| B ^[10] | -1.08 (78) | -2.1 ^a | - | 1.2 | - | - |
| 13 | -1.14 ^b | -1.31 ^b | -1.53 ^{b,a} | 1.50 ^{a,c} | 170 | 761 ^d |
| A ^[10] | -0.78 (77) | -0.94 (77) | -2.00 ^a | 1.4 ^a | 160 | 515 ^d |

^a E_{pa} oder E_{pc} bei irreversiblen Prozessen, sonst Halbstufenpotentiale; ^baus DPV-Messung bei $-40^\circ C$ abgelesen; ^caus CV-Messung bei RT abgelesen, da Oxidation nicht im Lösungsmittelfenster bei $-40^\circ C$;

$${}^d K_c = \frac{[Int]^2}{[Red][Ox]} = 10^{\frac{\Delta E}{59mV}}$$

Die Raumtemperaturmessung des Zweikernkomplexes **13** ergab drei schlecht separierte irreversible Reduktionswellen und eine ebenfalls irreversible Oxidation im Lösungsmittelfenster (Abbildung 129 oben rechts). Daher wurde die Messung bei tiefen Temperaturen ($-40^\circ C$) wiederholt. Die ersten beiden Reduktionen zeigen ein eher reversibles Verhalten bei $-40^\circ C$ und die DPV-Messung derselben Lösung ergab drei getrennte Reduktionen zwischen -1.14 bis -1.53 V (Abbildung 129 unten, Tabelle 36). Daher wurden alle folgenden SEC-Messungen von **13** bei $-40^\circ C$ durchgeführt. Im Vergleich zum einkernigen

Komplex **12** ist die erste Reduktion von **13** um 100 mV anodisch verschoben, also leichter zugänglich (Tabelle 36). Dies ist ein erster Hinweis auf eine Stabilisierung des radikal-anionischen Intermediats **13^{•-}** durch eine gewisse Delokalisation der Elektronendichte über den Bichelatliganden, wie es auch schon für das rheniumkoordinierte Analog $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{[10]}$ (**A**) gezeigt werden konnte. Im Vergleich mit diesem sind die ersten beiden Reduktionen von **13** deutlich kathodisch verschoben und damit schwerer zugänglich. Die für den Mangankomplex schlechtere Orbitalüberlappung zwischen den π^* -Orbitalen des OCCN- π -Akzeptorligand und den Metall-($3d^6$)-Orbitalen führt zu einer energetischen Anhebung des π^* -LUMO von **13** im Vergleich zur Rheniumverbindung **A**. Dies konnte, wie oben beschrieben, bereits für die Einkernkomplexe **12** und **B** beobachtet werden.

5.5 IR-Spektroelektrochemie

Die Verfolgung der Metallcarbonylstreckschwingungsbanden konnte für die Reduktion des einkernigen Mangankomplexes **12^{0/•-}** in einer OTTLE-Zelle^[62] bei -50°C in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Dichlormethanlösung durchgeführt werden. Die Messung wurde ebenfalls bei Raumtemperatur und bei -30°C durchgeführt, allerdings verhielt sich die Verbindung bei diesen Temperaturen spektroelektrochemisch irreversibel. Die Ergebnisse der Messung bei -50°C sind in Abbildung 130 dargestellt, die entsprechenden Streckschwingungswellenzahlen sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

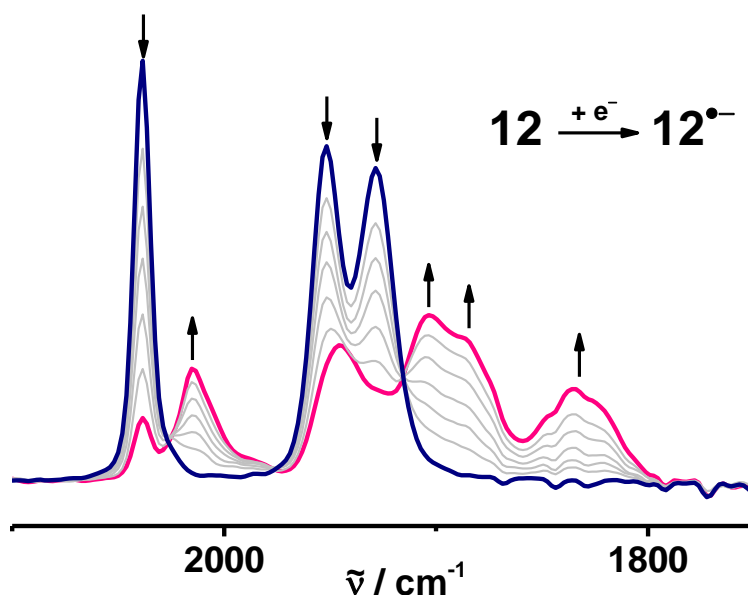


Abbildung 130: IR-spektroelektrochemische Messung der Reduktion von Komplex **12**. Gemessen in CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei -50°C.

Das IR-Spektrum des neutralen isolierten Komplexes **12**⁰ zeigt drei Metallcarbonylstreckschwingungsbanden wie sie für *fac*-Tricarbonylmangankomplexe mit π -Akzeptorchelatliganden aus Symmetriegründen üblich sind^[106,111,112,119]. Insgesamt sind die Wellenzahlen des Mangankomplexes **12** gegenüber den Wellenzahlen des Rheniumkomplexes **B** zu höheren Energien verschoben (Tabelle 37). Die C-O-Schwingungsanregung der Carbonylliganden benötigt für den Mangankomplex **12** also mehr Energie, woraus eine größere Kraftkonstante der C≡O-Dreifachbindungen resultiert. Dies ist auf eine schwächere π -Rückbindung zwischen dem Manganzentrum und den π^* -Orbitalen der CO-Liganden als im analogen Re-Komplex zurückzuführen.

Tabelle 37: Wellenzahlen der IR-Streckschwingungsbanden der Metallcarbonyle von **12**^{0/e-} (T=-50°C) verglichen mit denen des analogen Rheniumkomplexes [(*cc*i)Re(CO)₃Cl]^[10] (**B**^{0/e-}) (Raumtemperatur).

| 12 | 12 ^{•-} | Δ^a | Unbekannte Spezies | B | B ^{•-} | Δ^a |
|-----------|-------------------------|------------|--------------------|----------|------------------------|------------|
| 2038 | 2015 | 23 | 1946 | 2033 | 2002 | 31 |
| 1952 | 1903 | 49 | 1848sh | 1932 | 1881 | 51 |
| 1928 | 1886sh | 42 | 1835 | 1908 | 1867 | 41 |
| | | | 1824sh | | | |

^aDifferenz der Wellenzahlen zwischen isolierter und einfach reduzierter Verbindung.

Das IR-Spektrum zeigt nach der Reduktion insgesamt sieben Schwingungsübergänge zwischen 2015 bis 1820 cm⁻¹. Dies deutet auf die Entstehung mehrerer Reduktionsprodukte hin. Im spektroelektrochemischen Verlauf zeigen sich außerdem zwei isosbestische Punkte. Mit Verschiebungen von 23, 49 und 42 cm⁻¹ sind diese ähnlich zu den Verschiebungen der

Metallcarbonylstreckschwingungen des rheniumkoordinierten Redoxpaares **B/B^{•-}** (Tabelle 37). Dadurch können die drei Banden bei 2015, 1903 und 1886sh cm^{-1} der radikal-anionischen einfach reduzierten Spezies $[(\text{cci}^{\bullet-})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**12^{•-}**) zugeordnet werden. Es findet hier also eine ligandzentrierte Reduktion des OCCN-Chelatfragmentes analog zur Re-Verbindung **B^{•-}** statt. EPR-Messungen der elektrolytisch in situ erzeugten radikalischen Spezies (Kapitel 5.7) weisen ebenfalls auf eine ligandenzentrierte Reduktion von **12^{•-}** hin. Die nur halb so große Intensität dieser drei Banden, verglichen mit den ursprünglichen, deutet auf eine unvollständige Umsetzung von Neutralkomplex **12** zu Radikalanion **12^{•-}** und damit auf die Entstehung weiterer Reduktionsprodukte hin (Tabelle 37).

Von der Gruppe um František Hartl konnte für andere faciale Tricarbonylmanganchlorid-Komplexe mit π -Akzeptorchelatliganden L wie zum Beispiel L = iPr-DAB (= 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadiene)^[112], tmbp (= 4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-biphosphinine)^[111] oder bpy^[119] gezeigt werden, dass bei der Reduktion solcher Verbindungen eine Dimerisierung zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ als Folge einer Halogenidabstraktion verbunden mit einem ECEC-Mechanismus (Abbildung 121) stattfindet und gleichzeitig das fünffach koordinierte Anion $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}]^-$ gebildet wird. Die C-O-Schwingungsenergien dieser Spezies konnten für die oben genannten Verbindungen IR-spektroskopisch identifiziert werden. Ein Vergleich der Absorptionsbanden zwischen den oben genannten Verbindungen und dem hier vermessenen Campherchinonimin-Komplex deutet auf ein ähnliches Verhalten von **12** nach Reduktion hin. So kann die Absorptionsbande bei 1946 cm^{-1} möglicherweise einer dimeren Spezies $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{cci})]_2$ zugeordnet werden und die Absorptionen bei 1848sh, 1835 und 1824sh weisen auf ein fünffach koordiniertes Anion der Form $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{cci})]^-$ hin.

Das Reduktionsverhalten des zweikernigen Mangankomplexes **13** konnte ebenfalls IR-spektroelektrochemisch untersucht werden. Die Messungen fanden in 0.1 molaren Bu_4NPF_6 -Dichlormethanolösungen bei -40°C in einer OTTLE-Zelle^[62] statt. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 131 dargestellt, die entsprechenden Streckschwingungsenergien sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

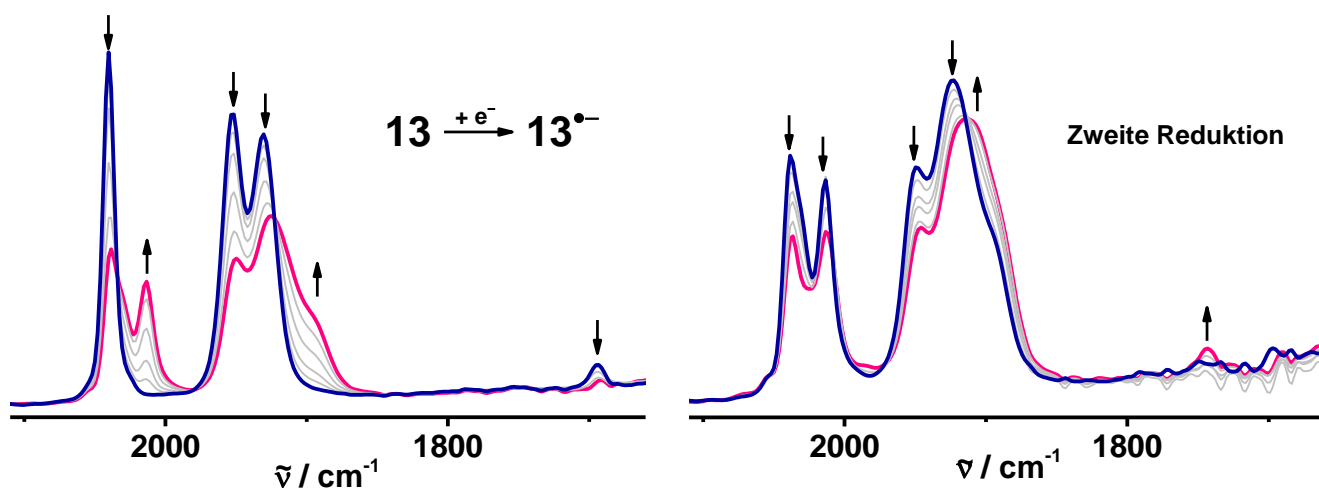


Abbildung 131: IR-spektroelektrochemische Messung der ersten (links) und zweiten (rechts) Reduktion von Komplex **13**. Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei -40°C .

Auch der dinukleare Komplex $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**13**) zeigt in der isolierten Form die drei üblichen Metallcarbonylstreckschwingungsbanden für Komplexe der Form *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\pi\text{-Akzeptorchelat})]$ ^[111,112,119]. Die Carbonylstreckschwingungsenergien der mono- bzw. dinuklearen Komplexe **12**⁰ bzw. **13**⁰ sind nahezu identisch (Tabelle 37 bzw. Tabelle 38). Dies lässt darauf schließen, dass die elektronische Umgebung der Mn^{I} -Zentren in beiden Komplexen sehr ähnlich ist. Für **13** konnte außerdem die Streckschwingung der koordinierenden Carbonylfunktion der Campherchinonimineinheit bei 1694 cm^{-1} identifiziert werden. Dies entspricht einer Rotverschiebung gegenüber der des freien Liganden (unkoordinierte Carbonylfunktion) von ungefähr 50 cm^{-1} ($\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{dccb, frei}}) \approx 1750\text{ cm}^{-1}$). Die damit einhergehende Schwächung der C=O-Doppelbindung kommt durch die Mn^{I} -Koordination durch Ausbildung einer π -Rückbindung zum OCCN-Chelatfragment zustande.

Beim Vergleich von **13**⁰ mit dem analogen Re-Komplex $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**A**⁰) fällt genau wie bei den einkernigen Pendants die Verschiebung der Metallcarbonylstreckschwingungswellenzahlen zu höheren Energien auf (Tabelle 38).

Tabelle 38: Wellenzahlen der IR-Streckschwingungsbanden der Metallcarbonyle von $\mathbf{13}^{0/\bullet-/2-}$ ($T=-40^\circ\text{C}$) verglichen mit denen des analogen Rheniumkomplexes $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{10}$ ($\mathbf{A}^{0/\bullet-/2-}$) (RT).

| 13 | 13^{•-} | Nach Red 2 | A | A^{•-} | A²⁻ |
|-------------------|------------------------|-------------------|----------|-----------------------|-----------------------|
| 2040 | 2038 | 2036 | 2034 | 2024 | 2000 |
| 1952 | 2013 | 2013 | 1930 | 2005 | 1880 |
| 1930 | 1950 | 1946 | 1910 | 1921sh | 1866 |
| | 1925 | 1913 | | 1897 | |
| | 1896sh | | | 1873sh | |
| 1694 ^a | 1694 ^a | 1745 ^b | | | |

^aCarbonylfunktion von koordiniertem dccb; ^bCarbonylfunktion von freiem dccb.

Nach der ersten Einelektronenreduktion nehmen die drei Banden an Intensität ab. Die radikal-anionische Verbindung $\mathbf{13}^{\bullet-}$ zeigt insgesamt fünf Streckschwingungsbanden im Bereich zwischen 2038 – 1896 cm^{-1} . Der radikal-anionische, dinukleare Mangankomplex verhält sich damit sehr ähnlich zu dem entsprechenden Rheniumkomplex $\mathbf{A}^{\bullet-}$. Auch dieser zeigt insgesamt fünf Streckschwingungsbanden (Tabelle 38). Dies spricht für eine eher asymmetrische Ladungsverteilung des phenylenverbrückten radikalischen Dimangankomplexes. Die elektronische Umgebung der einzelnen Manganzentren ist nicht mehr identisch, was an den insgesamt fünf anstatt drei Metallcarbonylstreckschwingungsbanden für zu erkennen ist. Ein intramolekularer Ladungstransfer auf der IR-Zeitskala (10^{-12} s) kann dennoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Für asymmetrisch verbrückte Dirheniumkomplexe ($\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$, X = CF₃, NO₂, CH₃, OMe) konnte gezeigt werden (Kapitel 2), dass bei Vorliegen eines reduzierten und eines neutralen OCCN-Fragmentes insgesamt sechs Metallcarbonylstreckschwingungsbanden in den IR-Spektren zu sehen sind. Durch die Überlagerung der sechs getrennten Banden zu insgesamt nur fünf Banden kann nach Arbeiten von Clifford P. Kubiak^[45,120] auch für den symmetrisch verbrückten zweikernigen Mangankomplex $\mathbf{13}^{\bullet-}$ von einem Elektronentransfer auf der Infrarotzeitskala ausgegangen werden.

Wird die Spannung weiter erniedrigt, um die zweifach reduzierte Spezies zu erhalten, nehmen die Carbonylstreckschwingungsbanden an Intensität ab (Abbildung 131), was auf einen Zerfall der Verbindung hindeutet. Außerdem erscheint bei 1745 cm^{-1} die Streckschwingung der Campherchinonimin-Carbonylfunktion des freien Liganden, was für eine (teilweise) Dissoziation des Metallkomplexes spricht. Im Gegensatz zum analogen dianionischen Re-

Komplex \mathbf{A}^{2-} ist also der dianionische Mangankomplex $\mathbf{13}^{2-}$ unter diesen Bedingungen nicht zugänglich.

Abbildung 132 stellt die Ergebnisse der IR-spektroelektrochemischen Untersuchungen zusammenfassend dar.

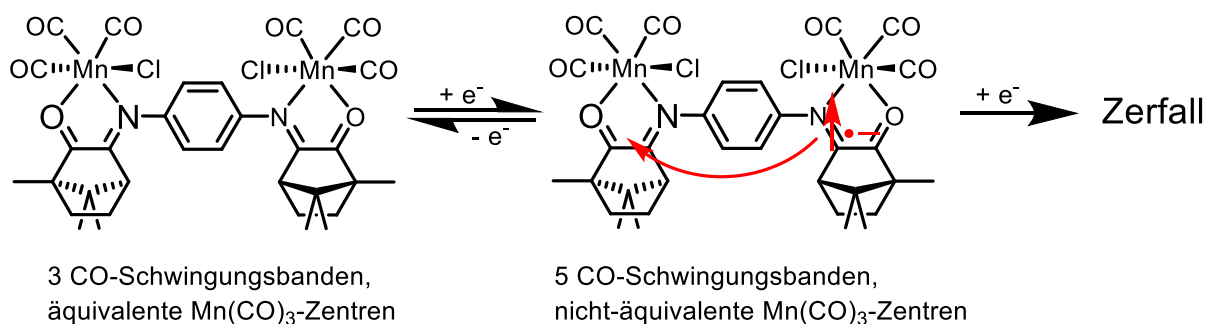


Abbildung 132: Interpretation der IR-spektroelektrochemischen Messungen der Reduktion des dinuklearen Mangankomplexes **13**.

5.6 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie + TDDFT

Die UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messung der ersten Reduktion von Komplex **12** wurde in einer OTTE-Zelle^[62] in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 Dichlormethan-Lösung bei -50°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 133 dargestellt, eine Zusammenfassung der Daten findet sich in Tabelle 39. Aufgrund der Instabilität gegenüber sichtbarem und UV-Licht beider Mangankomplexe (**12** und **13**) musste darauf geachtet werden, dass die Messungen in einem abgedunkelten Raum stattfanden. Außerdem wurde keine Dauerbestrahlung der Probe durchgeführt, sondern einzelne Scans während der Messung gemacht.

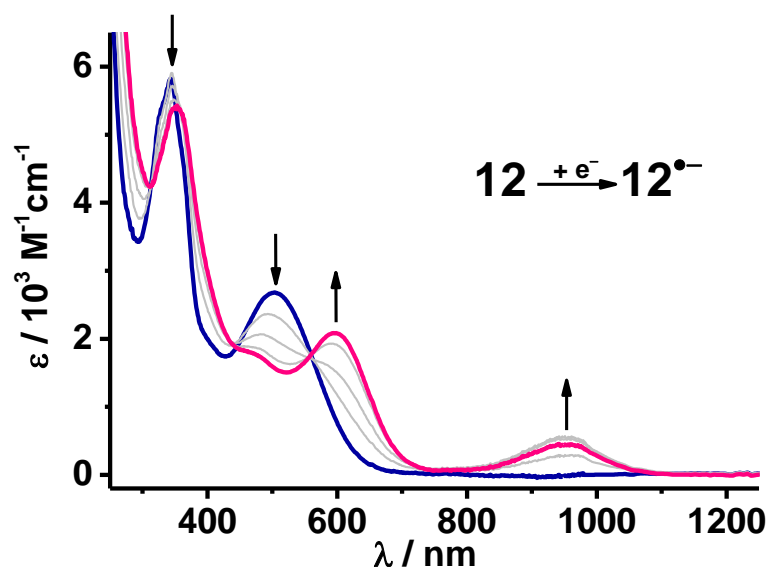


Abbildung 133: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messung der Reduktion von Komplex **12**. Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei -50°C .

Das UV/Vis/NIR-Spektrum des isolierten, neutralen Komplexes **12**⁰ zeigt zwei Absorptionsmaxima im UV- bzw. sichtbaren Bereich. Der energetisch tieferliegende Übergang bei 504 nm kann in Analogie zu anderen $[\text{MnX}(\text{CO})_3(\alpha\text{-Diimin})]$ -Komplexen^[112] einem MLCT-Übergang zugeordnet werden. Der Übergang im kurzwelligeren Bereich bei 344 nm kann einem für diesen Liganden typischen^[10] Intraligandübergang gemäß $\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ zugeordnet werden.

Tabelle 39: Daten der UV/Vis/NIR-SEC Messung für die Reduktion von Komplex **12** mit Vergleich zum analogen $[(\text{cci})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}](\text{B})$, Raumtemperatur). Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei -50°C .

| | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ | | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ |
|-------------------------|--|------------------------|--|
| 12 | 504 (2 700), 344 (5 800) | B | 463 (3 400); 346 (4 600) |
| 12 ^{•-} | 952 (400), 596 (2 100), 470 (sh), 353 (5 400) | B ^{•-} | 450 (sh); 363 (10 200) |

Für Komplex **12** konnten TD-DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Die berechneten diskreten Übergänge sind in Abbildung 134 dargestellt und geben die experimentellen Daten qualitativ gut wieder. Es werden ähnlich zu den experimentellen Daten zwei starke Übergänge bei 494 und 348 nm berechnet. Der experimentelle Übergang von **12** bei $\lambda_{\text{max}} = 504$ nm (DFT 494 nm) kann also mithilfe der TD-DFT-Rechnungen größtenteils als MLCT und XLCT Übergang beschrieben werden ($d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ bzw. $\text{Cl} \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$). Die kurzwelligere Absorption von **12** bei $\lambda_{\text{max}} = 344$ nm (DFT 348 nm) ist als Intraligandübergang $\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ und XLCT ($\text{Cl} \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$) aufzufassen.

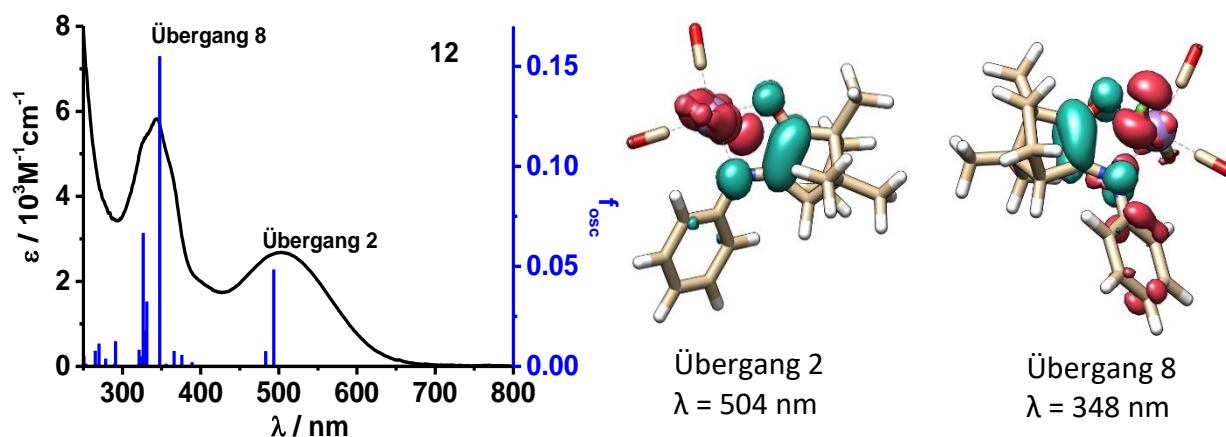


Abbildung 134: TD-DFT berechnete diskrete Übergänge (blaue senkrechte Linien) von **12** im Vergleich mit dem experimentellen UV-Vis-Spektrum ($T=-50^\circ\text{C}$). Rechts gezeigt sind die Änderungen der Elektronendichten für ausgewählte Übergänge. Rot: abnehmende Elektronendichte, türkis: zunehmende Elektronendichte. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg, PBE0/CPCM- CH_2Cl_2

Durch die Reduktion nimmt die MLCT-Bande an Intensität ab und verschiebt sich um ungefähr 30 nm zu 470 nm. Auch der Intraligandübergang nimmt an Intensität ab und verschiebt sich leicht um 9 nm zu 353 nm. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der einfach reduzierten Form $[(\text{cci}^{\bullet-})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**12** $^{\bullet-}$), da diese Verschiebungen ähnlich zum einfach reduzierten Pendant **B** $^{\bullet-}$ sind (Tabelle 39).

Für das Radikalanion **12** $^{\bullet-}$ konnten ebenfalls TD-DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Die berechneten diskreten Übergänge sind in Abbildung 135 dargestellt. Diese geben das experimentelle Spektrum bis ca. 500 nm gut wieder. Es wird ähnlich zum experimentellen Spektrum ein starker Übergang bei $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ (DFT 424 nm) kann mithilfe der TD-DFT-Rechnungen als Mischung aus LLCT ($\pi^*(\text{OCCN}) \rightarrow \text{Cl}, \pi^*(\text{CO})$), LMCT ($\pi^*(\text{OCCN}) \rightarrow d(\text{Mn})$) und MLCT ($d(\text{Mn}) \rightarrow \text{Cl}, \pi^*(\text{CO})$) beschrieben werden. Der kurzwelligere Übergang bei $\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ nm}$ (DFT 335 nm) kann als Mischung aus LLCT ($\text{Cl} \rightarrow \pi^*(\text{OCCN}), \pi^*(\text{Phenyl})$) und MLCT ($d(\text{Mn}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN}), \pi^*(\text{Phenyl})$) aufgefasst werden.

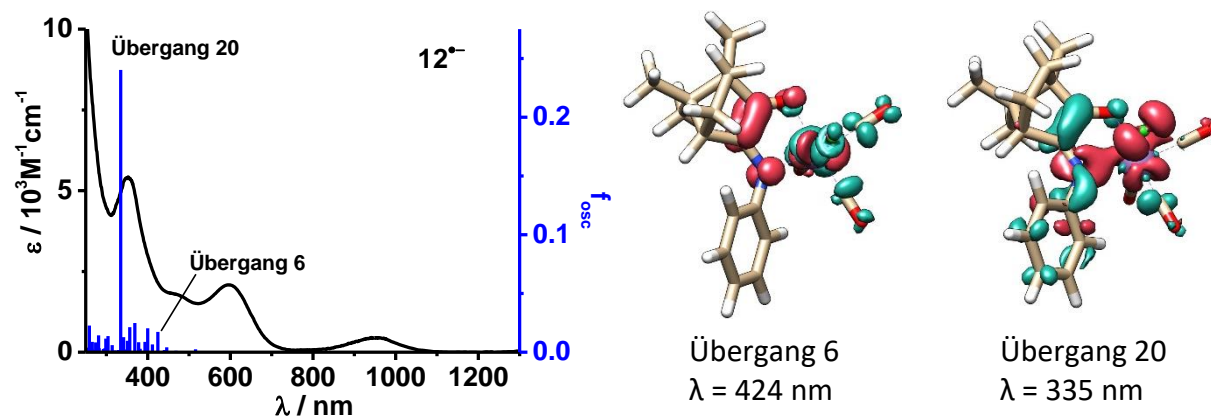


Abbildung 135: TD-DFT berechnete diskrete Übergänge (blaue senkrechte Linien) von $12^{\bullet-}$ im Vergleich mit dem experimentellen UV-Vis-Spektrum ($T = -50^\circ\text{C}$). Rechts gezeigt sind die Änderungen der Elektronendichten für ausgewählte Übergänge. Rot: abnehmende Elektronendichte, türkis: zunehmende Elektronendichte. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg. ORCA/PBE0/CPCM- CH_2Cl_2 .

Außerdem erscheinen durch die Reduktion zwei neue Banden im NIR- und sichtbaren Bereich bei 952 und 596 nm, welche durch TD-DFT-Rechnungen des radikal-anionischen Komplexes $12^{\bullet-}$ nicht reproduziert werden konnten. Durch IR-SEC-Messungen konnte bereits gezeigt werden, dass während der Reduktion mehrere Spezies entstehen. Typisch für $[\text{MnX}(\text{CO})_3(\text{L})]$ -Komplexe ($\text{L} = \pi$ -Akzeptorchelatligand)^[111,112,119] ist die Entstehung eines Dimers ($[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}]_2$) sowie eines fünffach koordinierten Anions der Form $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}]^-$. Für beide Spezies konnten im IR-SEC-Experiment für $\text{L} = \text{cci}$ entsprechende Übergänge identifiziert werden. Ein Vergleich der UV/Vis/NIR-Spektren mit den etablierten Verbindungen^[111,119] lässt eine Zuordnung der Banden vermuten. So könnte der langwelligere Übergang im NIR-Bereich (952 nm) einer Absorption der dimeren Spezies $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{cci})]_2$ und der Übergang im sichtbaren Bereich (596 nm) dem fünffach koordinierten Anion $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{cci})]^-$ zugeordnet werden.

Auch für die erste und zweite Reduktion von Komplex **13** konnten UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messungen in einer OTTLE-Zelle^[62] in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 Dichlormethan-Lösung bei -40°C durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 136 dargestellt, eine Zusammenfassung der Daten findet sich in Tabelle 40.

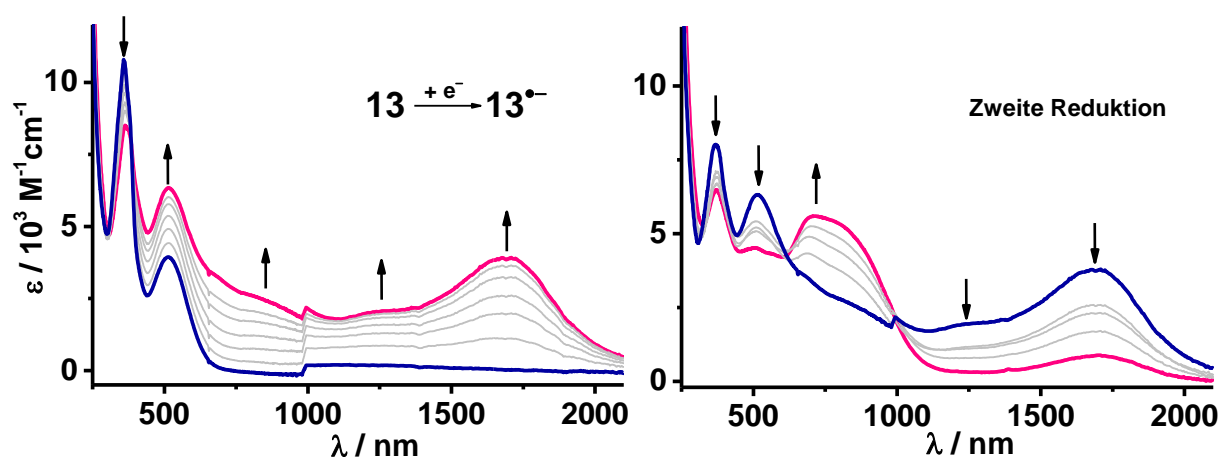


Abbildung 136: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messung der ersten und zweiten Reduktion von Komplex **13**. Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei -40°C .

Das UV/Vis/NIR-Spektrum des isolierten, neutralen Komplexes **13**⁰ zeigt im sichtbaren und UV-Bereich zwei Absorptionsmaxima. Diese sind mit $\lambda_{\text{max}} = 513$ bzw. 360 nm sehr ähnlich zu den Übergängen des einkernigen Analogons **12**⁰ (Tabelle 39) und können daher einem MLCT- bzw. einem Intraligand-Übergang (513 bzw. 360 nm) zugeordnet werden. Die Intensitäten sind ungefähr doppelt so groß, was darauf schließen lässt, dass die Metallchelate Mn-OCCN keine Kopplung zeigen und gleichzeitig in den angeregten Zustand übergehen können (Abbildung 137).

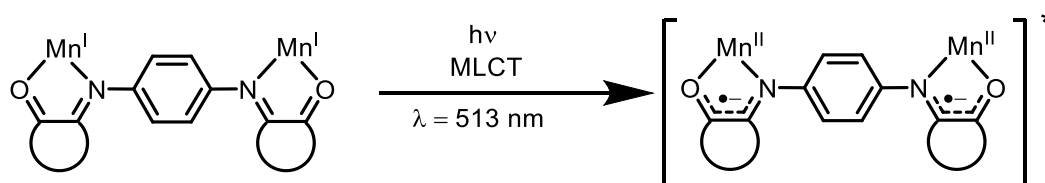


Abbildung 137: MLCT-Übergang von Komplex **13**.

Der Vergleich mit den UV-Vis-Absorptionen des Re-kordinierten Pendants $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{[10]}$ (**A**⁰) bestätigt ebenfalls den Intraligand-Charakter des kurzwelligeren Übergangs bei 360 nm (vgl **A**⁰: 358 nm) gemäß $\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$.

Tabelle 40: Daten der UV/Vis/NIR-SEC Messung für die erste und zweite Reduktion von Komplex **13** mit Vergleich zum analogen Komplex $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{[10]}$ (**A**, Raumtemperatur). Gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei -40°C .

| | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ | | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) / \text{nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ |
|-------------------------|--|------------------------|--|
| 13 | 513 (3 900), 360 (10 700) | A | 468 (5 700), 358 (9 000) |
| 13 ^{•-} | 1690 (3 900), 1260 (2 100), 840 (sh), 516 (6 300), 363 (8 500) | A ^{•-} | 1738 (7 700), 1260 (sh), 577 (6 000), 437 (7 000), 376 (6 500) |
| Red 2 | 825 (sh), 712 (5 600), 510 (4 500), 369 (6 500)) | A ²⁻ | 718 (30 200); 375 (5 300) |

Für Komplex **13** konnten zusätzlich TD-DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Die berechneten diskreten Übergänge sind in Abbildung 138 dargestellt und geben die experimentellen Daten gut wieder. Es werden ähnlich zu den experimentellen Daten starke Übergänge bei 486, 478 und 359 nm berechnet. Der experimentelle Übergang von **13** bei $\lambda_{\max} = 513$ nm (DFT 486, 478 nm) kann also mithilfe der TD-DFT-Rechnungen größtenteils als MLCT und XLCT Übergang beschrieben werden ($d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ bzw. $\text{Cl} \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$). Die kurzwelligere Absorption von **12** bei $\lambda_{\max} = 360$ nm (DFT 359 nm) kann als Intraligandübergang $\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ und XLCT/MLCT ($d(\text{Re}), \text{Cl} \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$) aufgefasst werden.

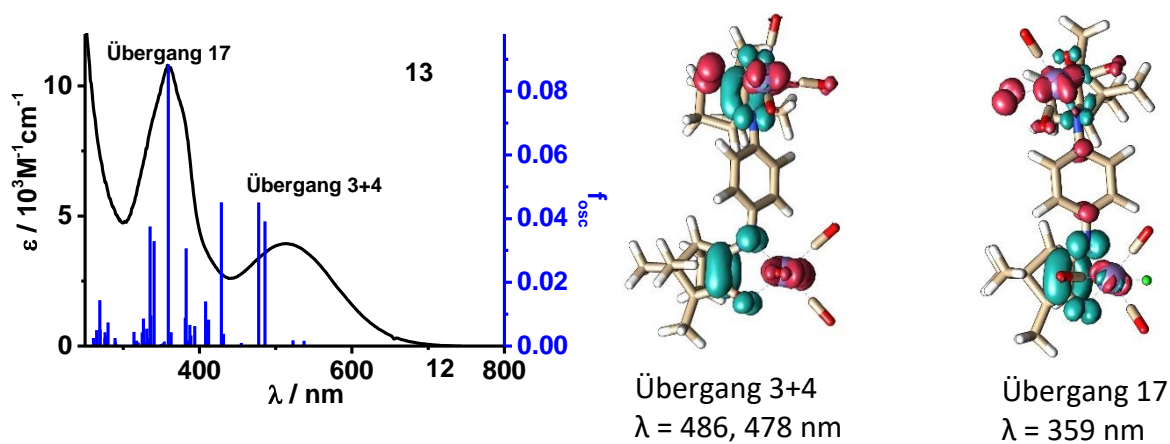


Abbildung 138: TD-DFT berechnete diskrete Übergänge (blaue senkrechte Linien) von **13** im Vergleich mit dem experimentellen UV-Vis-Spektrum ($T = -40^\circ\text{C}$). Rechts gezeigt sind die Änderungen der Elektronendichten für ausgewählte Übergänge. Rot: abnehmende Elektronendichte, türkis: zunehmende Elektronendichte. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg. ORCA/PBE0/CPCM- CH_2Cl_2 .

Nach der ersten Reduktion ändert sich das Elektronenabsorptionsspektrum signifikant. Das Spektrum von **13**^{•-} zeigt eine NIR-Absorption bei $\lambda_{\max} = 1690$ nm mit einer Intensität von $3900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zusammen mit den IR-SEC-Ergebnissen, welche auf eine eher asymmetrische, ligandzentrierte Ladungsverteilung hindeuten, kann dieser Übergang einem Intervalence-Charge-Transfer vom reduzierten zum neutralen OCCN-Fragment zugeordnet werden (Abbildung 139). Dieses Verhalten konnte auch schon für das Re-koordinierte Pendant^[10] **A**^{•-} und für die asymmetrisch verbrückten dinuklearen Re-Komplexe (**1 – 4**)^{•-} (Kapitel 2) bestätigt werden.

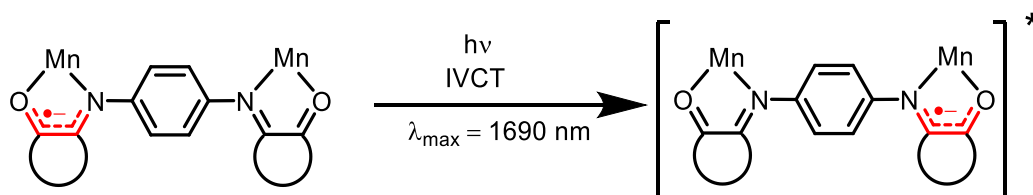


Abbildung 139: IVCT-Übergang des Komplexes $13^{\bullet-}$.

Auch für das Radikalanion $13^{\bullet-}$ konnten TD-DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Die berechneten diskreten Übergänge sind in Abbildung 140 dargestellt. Diese geben das experimentelle Spektrum qualitativ gut wieder. Es wird ähnlich zum experimentellen Spektrum ein Übergang im NIR-Bereich bei 1262 nm berechnet. Der experimentelle Übergang bei $\lambda_{\max} = 1690$ nm kann also mithilfe der TD-DFT-Rechnungen ebenfalls als IVCT innerhalb des einfach reduzierten Liganden beschrieben werden. Die in Abbildung 140 dargestellte Elektronendichtedifferenzkarten verdeutlichen dies zusätzlich.

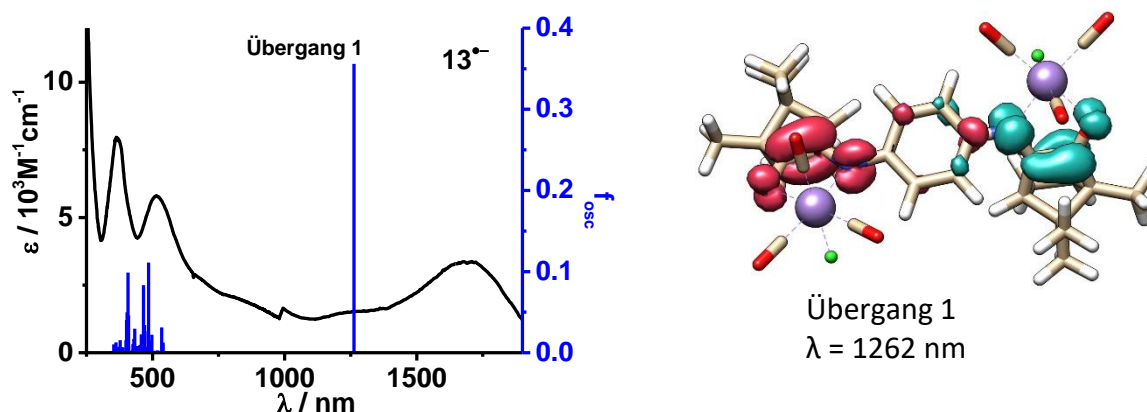


Abbildung 140: TD-DFT berechnete diskrete Übergänge (blaue senkrechte Linien) von $13^{\bullet-}$ im Vergleich mit dem experimentellen UV-Vis-Spektrum ($T = -40^\circ\text{C}$). Rechts gezeigt sind die Änderungen der Elektronendichten für ausgewählte Übergänge. Rot: abnehmende Elektronendichte, türkis: zunehmende Elektronendichte. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg. ORCA/PBE0/CPCM- CH_2Cl_2 .

Der Intraligand-Übergang bei 360 nm wird für das Radikalanion $13^{\bullet-}$ schwächer. Dies ist im Einklang mit einer OCCN-zentrierten Reduktion. Dadurch kann nur noch eine Seite den Übergang gemäß $\pi(\text{Phenyl}) \rightarrow \pi^*(\text{OCCN})$ eingehen, sodass die Intensität abnimmt.

Wird die Spannung weiter erniedrigt, nimmt die NIR-Absorption zusammen mit den UV- und Vis-Absorptionen ab. Gleichzeitig erscheint eine breite Absorptionsbande zwischen 815 bis 712 nm. Im IR-SEC-Experiment konnte bereits gezeigt werden, dass die zweite Reduktion für Komplex **13** spektroelektrochemisch irreversibel verläuft und unter anderem eine Dissoziation des Bichelatliganden zu beobachten ist. Auch im UV/Vis/NIR-SEC-Experiment wird der Zerfall der Verbindung beobachtet.

5.7 EPR-Spektroskopie

Nachdem durch IR- und UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messungen die Erzeugung und Stabilität der radikal-anionischen Spezies $12^{\bullet-}$ und $13^{\bullet-}$ bei tieferen Temperaturen nachgewiesen werden konnte, wurden diese auch EPR-spektroskopisch im X-Band (9.5 GHz) untersucht. Beide Radikale wurden durch in situ Elektrolyse in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei -50°C ($12^{\bullet-}$) bzw. -40°C ($13^{\bullet-}$) erzeugt und auch bei diesen Temperaturen vermessen.

Das für den mononuklearen Mangankomplex $12^{\bullet-}$ erhaltene Signal ist zusammen mit dem simulierten Spektrum in Abbildung 141 dargestellt und die entsprechenden Simulationsparameter sind in Tabelle 41 zusammengefasst. Die Messungen wurden von Kevin Hildebrandt im Rahmen seiner Zulassungsarbeit zusammen mit Dr. Mark Ringenberg durchgeführt.

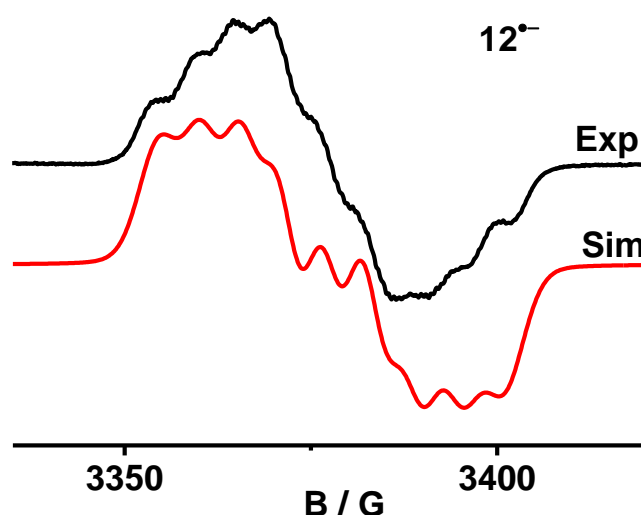


Abbildung 141: EPR-Spektrum von $12^{\bullet-}$ erzeugt durch in situ Elektrolyse in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei -50°C . Gemessen von Dr. Mark Ringenberg mit Modulationsamplitude von 2 G.

Das EPR-Spektrum zeigt ein isotropes Signal mit einem g-Wert von 2.003 nahe dem des freien Elektrons (2.0023). Dies weist auf ein organisches Radikal hin, wodurch die ligandzentrierte Reduktion des OCCCN-Fragmentes bestätigt wird und demnach für $12^{\bullet-}$ der Grundzustand $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{cci})^{\bullet-}]$ folgt. Der Komplex zeigt bei der Messung mit einer Modulationsamplitude von 2 G eine 9-Linien-Spektrum, welches durch unaufgelöste ^{55}Mn (100 % Häufigkeit, $I = 5/2$)- bzw. $^{35,37}\text{Cl}$ (zusammen 100 % Häufigkeit, jeweils $I = 3/2$)-Hyperfeinkopplungen von 5.5 bzw. 5 G bei einer Linienbreite von 6 G simuliert werden konnte (Tabelle 41). Das Metallkomplexfragment weist also auch geringe Spinanteile auf. Die relativ kleine ^{55}Mn -

Hyperfeinkopplungskonstante von 5.5 G weist auf Mangan in der Oxidationsstufe +1 hin, da für Mn(II) deutlich höhere Kopplungskonstanten zu erwarten wären^[121,122].

Tabelle 41: Simulationsparameter des EPR-Spektrums von **12^{•-}**. Hyperfeinkopplungen und Linienbreiten in G.

| | g_{iso} | $a(^{55}\text{Mn})$ | $a(^{35,37}\text{Cl})$ | Linienbreite |
|------------------------|------------------|---------------------|------------------------|--------------|
| 12^{•-} | 2.003 | 5.5 | 5 | 6 |

Der Radikalcharakter des einfach reduzierten Komplexes **12^{•-}** konnte auch mittels DFT-Rechnungen bestätigt werden. Die Spindichteverteilung ist in Abbildung 142 dargestellt. Die Spindichte liegt zu ca. 87 % auf dem OCCN-Fragment. Die Spindichte am Manganzentrum wird zu ungefähr 2 % berechnet, der Chloridligand hat einen Spinanteil von ca. 1 %.

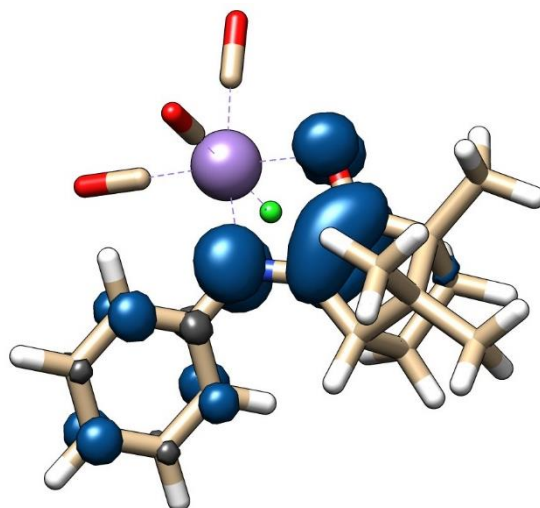


Abbildung 142: DFT-berechnete Spindichteverteilung von **12^{•-}**. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg, PBE0/CPCM-CH₂Cl₂.

Wird die Messung bei einer geringeren Modulationsamplitude von 0.3 G durchgeführt, zeigt sich das in Abbildung 143 dargestellte Spektrum. Es werden zusätzliche Hyperfeinkopplungsmuster offengelegt, welche vermutlich durch ¹⁴N(99.6 %, $I = 1$)- und ¹H(99.99 %, $I = 1/2$)-Kopplungen zustande kommen.

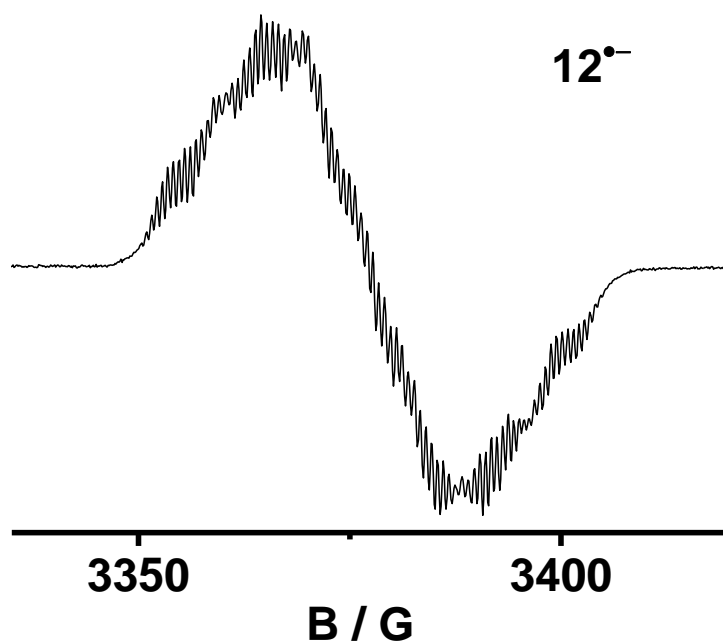


Abbildung 143: EPR-Spektrum von 12•⁻ erzeugt durch in situ Elektrolyse in CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei -50°C. Gemessen von Dr. Mark Ringenberg mit Modulationsamplitude von 0.3 G

Das für den dinuklearen Mangankomplex 13•⁻ erhaltene Signal ist zusammen mit dem simulierten Spektrum in Abbildung 144 dargestellt und die entsprechenden Simulationsparameter sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

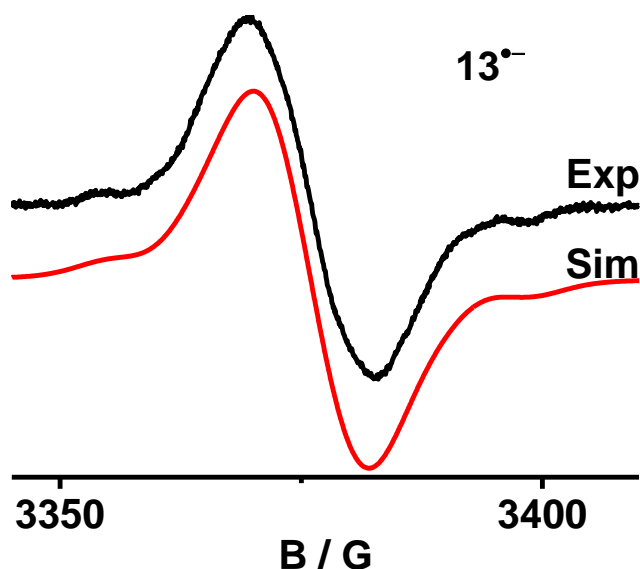


Abbildung 144: EPR-Spektrum von 13•⁻ erzeugt durch in situ Elektrolyse in CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei -40°C. Gemessen von Dr. Brigitte Schwederski mit Modulationsamplitude von 0.5 G.

Auch hier zeigt das EPR-Spektrum ein isotropes Signal mit einem g-Wert von 2.0036 nahe dem des freien Elektrons (2.0023), was auf ein organisches Radikal hinweist und somit die ligandzentrierte Reduktion bestätigt. Allerdings sind hier im Gegensatz zum einkernigen

Pendant **12^{•-}** keinerlei Hyperfeinkopplungen zu erkennen. Die Verbreiterung des Signals kommt vermutlich durch nicht aufgelöste ¹⁴N-, ¹H- und ⁵⁵Mn-Hyperfeinkopplungen zustande. Außerdem ist ein weiteres kleines Signal (9 %) bei g = 2.003 als Schulter zu erkennen. Dieses kommt vermutlich wie schon bei den in dieser Arbeit vorgestellten analogen Re(CO)₃Cl-Komplexen durch eine Chloriddissoziation zustande. Es konnte durch Annahme einer ⁵⁵Mn-Hyperfeinkopplung von 7.6 G und einer Linienbreite von 9 G simuliert werden.

Tabelle 42: Simulationsparameter des EPR-Spektrums von **13^{•-}**. Hyperfeinkopplungen und Linienbreiten in G.

| | g_{iso} | a(⁵⁵Mn) | Linienbreite | Gewichtung |
|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|
| 13^{•-} | 2.0036 | - | 13.2 | 0.91 |
| | 2.0030 | 7.6 | 9 | 0.09 |

Aufgrund fehlender ⁵⁵Mn-Hyperfeinkopplungen lässt sich im Fall von **13^{•-}** aus dem EPR-Spektrum keine Aussage über die Lokalisation oder Delokalisation der Ladung auf der EPR-Zeitskala ($\approx 10^{-8}$ s) treffen. Es konnten allerdings DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Diese lassen eine delokalisierte Ladungsverteilung vermuten (Abbildung 145). Der Spin ist über beide OCCN-Fragmente und die Phenylenbrücke delokalisiert.

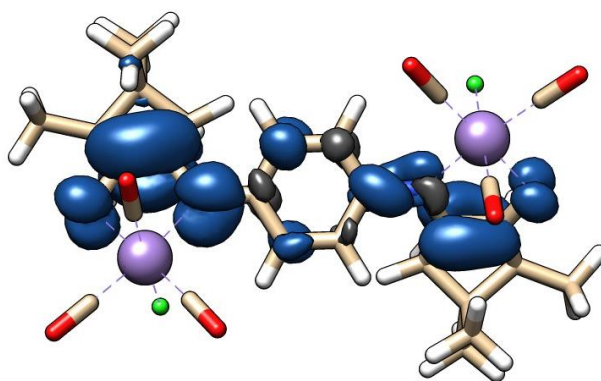


Abbildung 145: DFT-berechnete Spindichteverteilung von **13^{•-}**. Berechnet von Dr. Mark Ringenberg, PBE0/CPCM-CH₂Cl₂.

5.8 Zusammenfassung

Die Synthese und Stabilität von neuen Tricarbonylmanganchlorid-Komplexen mit Campherchinonimineliganden konnte in diesem Kapitel etabliert werden. Dabei wurden sowohl der einkernige Komplex [(cci)Mn(CO)₃Cl] (**12**) also auch der zweikernige Komplex

{{ μ -dccb}[Mn(CO)₃Cl]₂} (**13**) analysenrein hergestellt und strukturell, elektrochemisch sowie spektroelektrochemisch untersucht. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit von Mangancarbonylkomplexen musste stets in abgedunkelten Räumen gearbeitet werden und die Lagerung der Lösungen und Feststoffe unter Lichtausschluss stattfinden.

Die elektrochemische Untersuchung des Einkernkomplexes [(cci)Mn(CO)₃Cl] (**12**) weist auf Grund einer hohen Peakpotentialdifferenz (270 mV) auf ein quasi-reversibles Reduktionsverhalten hin. IR- und UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchungen zeigen entsprechende Übergänge, die auf die Entstehung von insgesamt drei Reduktionsprodukten hinweisen: der einfach reduzierte radikal-anionische Komplex [(cci)^{•-}Mn(CO)₃Cl] (**12^{•-}**), ein Dimer der Form [Mn(CO)₃(cci)]₂ sowie ein fünffach koordiniertes Anion der Form [Mn(CO)₃(cci)]⁻.

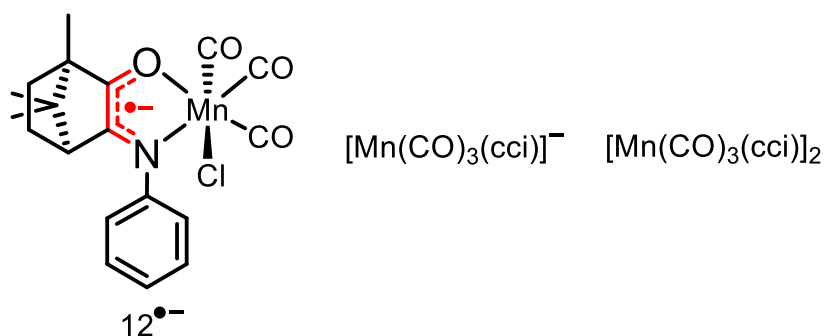


Abbildung 146: Spektroskopisch nachgewiesene Spezies, welche bei der Reduktion von Komplex **12** entstehen.

Die Formation des radikal-anionischen Komplexes **12^{•-}** lässt EPR-spektroskopische Untersuchungen dieser Spezies zu, welche durch Elektrolyse und Messung bei -50°C durchgeführt werden konnten. Das Spektrum zeigt ein isotropes Signal mit einem g-Wert von 2.003 mit gering aufgelösten ⁵⁵Mn- bzw. ^{35,37}Cl-Hyperfeinkopplungen. Dies bestätigt die ligandenzentrierte Reduktion der Verbindung. Wird die Messung mit geringerer Modulationsamplitude durchgeführt, werden weitere Hyperfeinkopplungen offengelegt. Diese sind vermutlich auf unaufgelöste ¹⁴N- und ¹H-Kopplungen zurückzuführen.

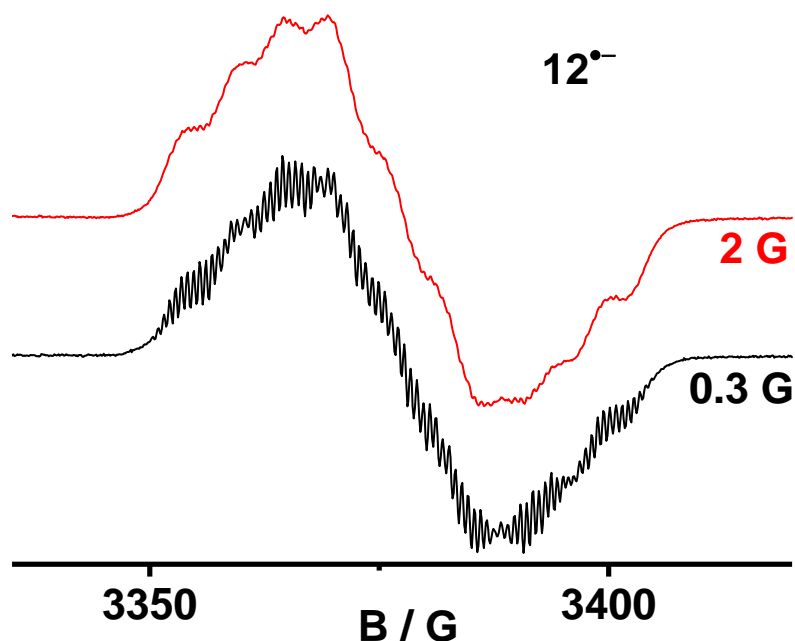


Abbildung 147: Vergleich der mit unterschiedlicher Modulationsamplitude (2 G bzw. 0.3 G) gemessenen EPR-Spektren von $12^{\bullet-}$.

Die elektrochemische Untersuchung des Zweikernkomplexes $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**13**) ergab ein irreversibles Reduktionsverhalten bei Raumtemperatur. Bei -40°C werden die Reduktionsprozesse deutlich reversibler, sodass auch hier spektroelektrochemische Untersuchungen möglich sind. Allerdings zeigen die IR- und UV/Vis/NIR-SEC-Messungen den Zerfall der Verbindung nach der zweiten Reduktion an. Die dianionische Spezies 13^{2-} ist also mit diesen Methoden nicht zugänglich und konnte auch nicht spektroskopisch charakterisiert werden.

Die radikal-anionische Spezies $13^{\bullet-}$ ließ sich dagegen spektroelektrochemisch untersuchen. Sie zeigt ein sehr ähnliches spektroskopisches Verhalten wie der analoge symmetrisch-verbrückte Re-Komplex $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$ ^[10]. Das IR-Spektrum von $13^{\bullet-}$ zeigt insgesamt **fünf** Metallcarbonylstreckschwingungsbanden, was auf eine asymmetrische Ladungsverteilung auf der Zeitskala der IR-Spektroskopie ($\approx 10^{-12}$ s) hindeutet. Allerdings liegt die Ladung nicht vollständig auf einem der beiden OCCN-Fragmente lokalisiert vor, da ansonsten **sechs** Metallcarbonylstreckschwingungsbanden zu erwarten wären. Dieses Verhalten konnte für die in Kapitel 2 dieser Arbeit vorgestellten asymmetrisch-verbrückten Re-Komplexe gezeigt werden. Die fünf Metallcarbonylstreckschwingungsbanden von $13^{\bullet-}$ deuten also auf eine asymmetrische Ladungsverteilung hin, wobei dennoch ein gewisser Ladungstransfer auf der

IR-Zeitskala stattfindet. Abbildung 148 vergleicht die IR-Spektren der radikal-anionischen Komplexe $\mathbf{13}^{\bullet-}$ und $\mathbf{1}^{\bullet-}$ ($\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CF}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$).

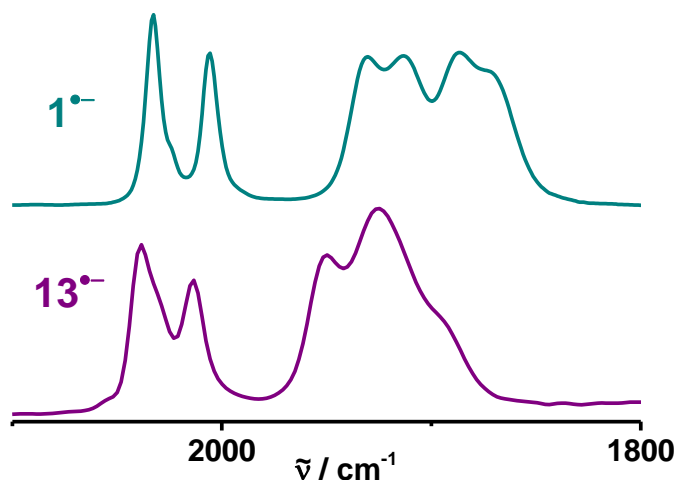


Abbildung 148: IR-Spektren-Vergleich der radikal-anionischen Komplexe $\mathbf{13}^{\bullet-}$ und $\mathbf{1}^{\bullet-}$ ($\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CF}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$).

Mittels UV/Vis/NIR-SEC-Messungen konnte eine NIR-Absorption bei 1690 nm für das radikal-anionische Intermediat $\mathbf{13}^{\bullet-}$ nachgewiesen werden. Zusammen mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie kann diese einem intramolekularen Ladungstransfer vom reduzierten zum neutralen OCCN-Fragment zugeordnet werden. Es handelt sich hier also um eine weitere organisch-gemischvalente Verbindung unter dem Einfluss einer Metallkoordination. Eine anorganische Gemischvalenz kann hier ausgeschlossen werden, da durch die EPR-Spektroskopie nur sehr geringe Metallkopplungen nachgewiesen werden konnten und damit der Metallanteil des Spins sehr klein ist.

Die Einelektronenreduktion des zweikernigen Mangankomplexes $\mathbf{13}$ lässt sich also als reversibel beschreiben, wobei der radikal-anionische Komplex $\mathbf{13}^{\bullet-}$ als organisch-gemischvalente Verbindung an der Grenze zwischen Klasse II und III nach Robin und Day^[14] eingeordnet werden kann.

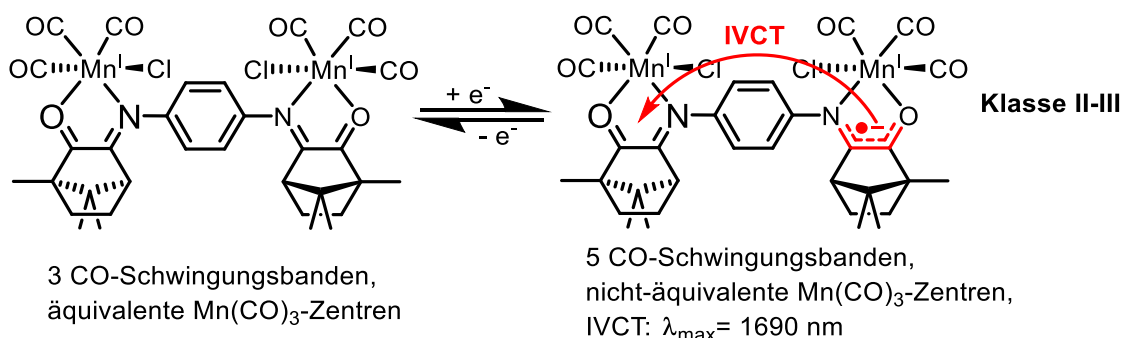


Abbildung 149: Reduktionsschema der Redoxserie $\mathbf{13}^{0/\bullet-}$.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Koordinations- und Redoxverhalten von Campherchinoniminliganden mit Tricarbonylchlororhenium(I)- und Tricarbonylchloromangan(I)-Metallkomplexfragmenten. Die Verwendung des Campherchinonimino-Chelatliganden stellt die Stabilität des π -Akzeptorfragments $O=C-C=N$ sicher. Durch das starre bicyclische Camphergerüst ist eine freie Rotation um die C-C-Einfachbindung nicht möglich, wodurch der OCCN-Ligand in *s-cis*-Konfiguration vorliegt und somit stabile Metallkomplexe zugänglich sind.

Es konnte gezeigt werden^[10], dass das OCCN-Fragment des *N*-Phenylcampherchinonimin-Liganden (*cci*) unter Metallkoordination eine reversible Einelektronenreduktion eingehen kann. Durch Verknüpfung zweier Campherchinonimin-Fragmente über eine *para*-Phenylenbrücke ((*cci*)-C₆H₄-(*cci*)) sind nach Einelektronenreduktion organisch-gemischvalente Verbindungen unter homovalenter Metallkoordination zugänglich. Ziel dieser Arbeit war es, durch Änderungen der verbrückenden Einheit weitere Einblicke in die elektronische Struktur der Komplexe und deren Reduktionsprodukte zu erhalten.

In Kapitel 2 dieser Arbeit wurden daher die asymmetrischen Bischelatliganden $dccb_X$ ($X = CF_3, NO_2, CH_3, OMe$) der Form (*cci*)-C₆H₃X-(*cci*) synthetisiert. Diese verknüpfen zwei reduzierbare Campherchinonimineinheiten über eine substituierte *p*-Phenylenbrücke, woraus eine Asymmetrie des Bischelatliganden resultiert und folglich auch die entsprechenden Metallkomplexe ihre Symmetrie verlieren. Als Metallkomplexfragment wurde *fac*-Tricarbonylchlororhenium(I) gewählt und damit die dinuklearen Komplexe **1** – **4** (Abbildung 150) dargestellt.

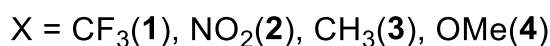
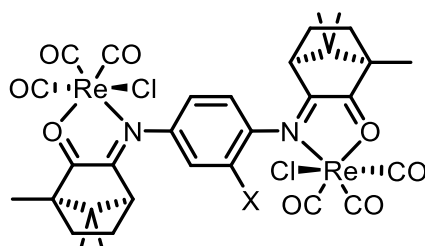


Abbildung 150: Strukturformel der dargestellten Komplexe $\{(\mu-dccb_X)[Re(CO)_3Cl]_2\}$ mit $X = CF_3$ (**1**), NO_2 (**2**), CH_3 (**3**) und OMe (**4**).

Durch Einkristallstrukturanalyse, elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen sowie DFT-Rechnungen der Komplexe **1** – **4** konnte die Reversibilität der Redoxserien $\{(\mu\text{-dccb}_x)^{0/\bullet-/2-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ gezeigt werden. Es handelt sich hierbei um ligandenzentrierte Reduktionen, während die Oxidationsstufe des Rheniums stets +I bleibt. Die Ladungsverteilung der radikal-anionischen Intermediate (lokalisiert vs. delokalisiert) unter Einbeziehung der jeweiligen Zeitskala der verwendeten Spektroskopie (EPR $\approx 10^{-8}$ s, IR $\approx 10^{-12}$ s, UV/Vis/NIR $\approx 10^{-16}$ s) war hier von besonderem Interesse.

In den IR-spektroelektrochemischen Untersuchungen zeigen die homovalenten Paare $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{0/2-}$ jeweils **drei** Metallcarbonylstreckschwingungsbanden. Dies deutet auf eine Symmetrie der OCCN-Chelatfragmente bzw. der Ladungsverteilung hin (je zweimal OCCN^0 bzw. OCCN^-). Die Substituenten der Phenylenbrücke haben hier also nur einen sehr geringen Einfluss auf die elektronische Umgebung der Rheniumzentren. Die gemischtvalenten, radikal-anionischen Intermediate $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{\bullet-}$ zeigen insgesamt **sechs** Metallcarbonylstreckschwingungsbanden mit ähnlichen Intensitäten. Deren Wellenzahlen sind vergleichbar mit denen der neutralen bzw. dianionischen Spezies (Abbildung 151). Dies deutet auf eine asymmetrische Ladungsverteilung auf der IR-Zeitskala (10^{-12} s) hin. Es liegt also ein OCCN-Fragment in reduzierter (OCCN^-) und eines in neutraler (OCCN^0) Form vor.

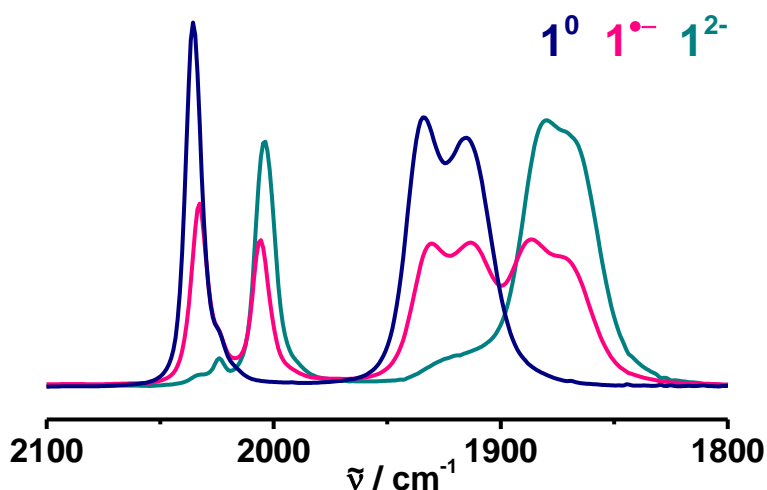


Abbildung 151: Vergleich der IR-Spektren der Redoxserie $\mathbf{1}^{0/\bullet-/2-}$.

Mittels UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Messungen konnten die Redoxserien ebenfalls untersucht werden. Diese geben Einblicke in die elektronischen Strukturen, welche für alle Komplexe ähnlich sind. Die energetisch niedrigsten Übergänge der isolierten, neutralen

Formen $(1-4)^0$ bei ungefähr 460 nm konnten MLCT-Übergängen zugeordnet werden. Die Radikalkomplexe $(1-4)^{\bullet-}$ zeigen dagegen NIR-Absorptionen bei ungefähr 1900 nm, welche einem Intraligand-Übergang vom reduzierten zum neutralen OCCN-Fragment zugeordnet werden können und somit einen organischen Intervallenz-Charge-Transfer (IVCT) darstellen. Die Intensität des IVCTs steigt mit zunehmendem elektronenschiebenden Charakter des Substituenten.

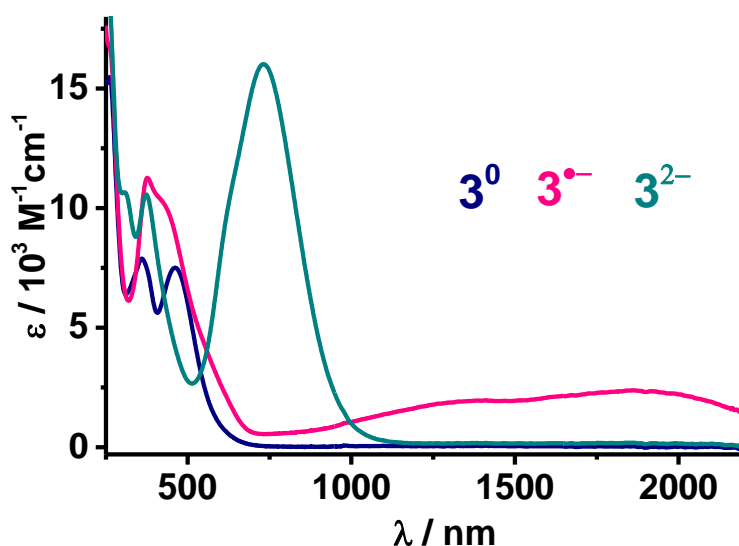


Abbildung 152: Vergleich der UV/Vis/NIR-Spektren während des SEC-Experiments von $3^{0/\bullet-/2-}$.

Die dianionischen Komplexe $(1-4)^{2-}$ zeigen mäßige bis intensive ($\epsilon \approx 15\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) Übergänge bei ungefähr 730 nm, welche sich einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb des zweifach reduzierten Liganden zuordnen lassen. Mittels TD-DFT-Rechnungen, welche an der Redoxserie $3^{0/\bullet-/2-}$ durchgeführt wurden, konnte die Art der elektronischen Übergänge bestätigt werden.

Die radikal-anionischen Komplexe $(1-4)^{\bullet-}$ wurden zusätzlich EPR-spektroskopisch untersucht (X-Band, Raumtemperatur) und sie alle zeigen isotrope Signale mit g-Werten von 2.0031 ($1^{\bullet-}$), 2.0038 ($2^{\bullet-}$), 2.0038 ($3^{\bullet-}$), 2.0042 ($4^{\bullet-}$), was eine ligandzentrierte Reduktion bestätigt. Außerdem zeigen alle Radikalkomplexe die für $[(\alpha\text{-Diimin})(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})]$ -Komplexe typische „Zwei-Linien-Form“^[63,65,66,71–73], welche eindeutig eine Kopplung zu nur *einem* Rheniumatom bestätigt (Abbildung 153). Es kann also auch auf der relativ langsamen EPR-Zeitskala (10^{-8} s) von einer asymmetrischen Ladungsverteilung ausgegangen werden, bei welcher die Ladung auf einem der beiden OCCN-Fragmente lokalisiert vorliegt. DFT berechnete Spindichteverteilungen bestätigen eine asymmetrische Ladungsverteilung.

Die asymmetrisch verbrückten, radikal-anionischen Intermediate (**1**–**4**)^{•-} können also als organisch-gemischtvalente Verbindungen der **Klasse II** nach Robin und Day^[14] unter homovalenter Metallkoordination eingestuft werden.

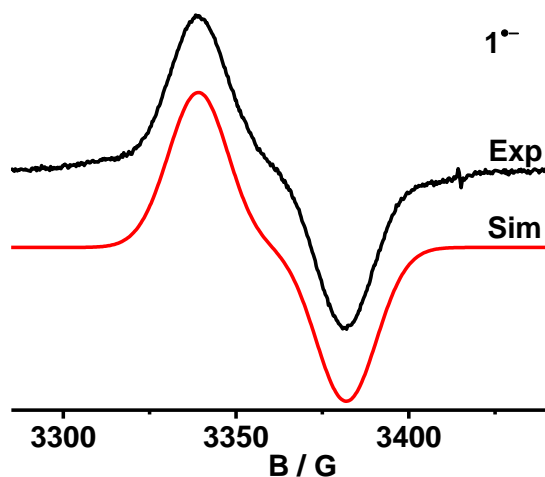


Abbildung 153: EPR-Spektrum des Radikal-anions **1**^{•-} bei RT. Chemisch reduziert durch Cobaltocen in CH₂Cl₂.

Abbildung 154 stellt die Ergebnisse der spektroelektrochemischen Untersuchungen der asymmetrisch verbrückten Komplexe **1**–**4** zusammenfassend dar.

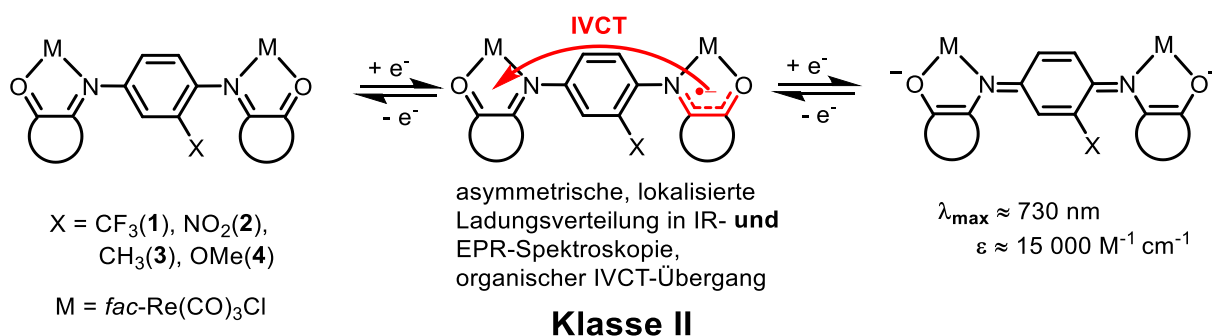


Abbildung 154: Zusammenfassung der in Kapitel 2 untersuchten Komplexe.

Kapitel 3 dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung der einkernigen Pendants [(*cc*_{o-/m-x})Re(CO)₃Cl], X = CF₃(**5**, **6**), CH₃(**7**, **8**), OMe (**9**, **10**) der Komplexe **1**, **3** und **4**. Die Chelatliganden sind hier also ebenfalls am Phenylring substituiert, wobei sich die Substitution entweder an *ortho*- oder *meta*-Position zum Campherchinonimin-Fragment befindet (Abbildung 156). Die Motivation zur Untersuchung dieser Einkernkomplexe bestand zum einen darin, deren elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften mit denen der Zweikernkomplexe zu vergleichen. Zum anderen sollte der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften

untersucht werden. Die Chelatliganden und Komplexe **5** – **10** konnten erfolgreich synthetisiert und teilweise mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Bezüglich der Koordination des Chloridliganden ergaben sich zum Teil Unterschiede. Dieser kann in *syn*- oder *anti*-Position zur CMe₂-Brücke des Camphergerüsts koordinieren (*syn*: **7** und **9**, *anti*: **5**, **6** und **10**). Mittels Cyclovoltammetrie konnte die Reversibilität der ersten Reduktion für alle Komplexe (**5** – **10**)^{0/•-} etabliert werden. Die IR-Spektren der neutralen und reduzierten Einkernkomplexe weisen jeweils drei typische Metallcarbonylstreckschwingungsbanden^[5,63,64,66,69] auf, welche vergleichbar mit denen der entsprechenden neutralen und dianionischen Zweikernkomplexen (**1**, **3**, **4**)^{0/2-} sind. Die EPR-Spektren der radikal-anionischen Einkernkomplexe (**5** – **10**)^{•-} zeigen alle die für [(α -Diimin)Re(CO)₃Cl]-Komplexe typische „Zwei-Linien-Form“^[63,65,66,71–73] (Abbildung 155). Die Ähnlichkeit der EPR-Spektren von radikal-anionischen Einkern- und Zweikernkomplexen bestätigt deren auf einem OCCN-Fragment lokalisierte asymmetrische Ladungsverteilung.

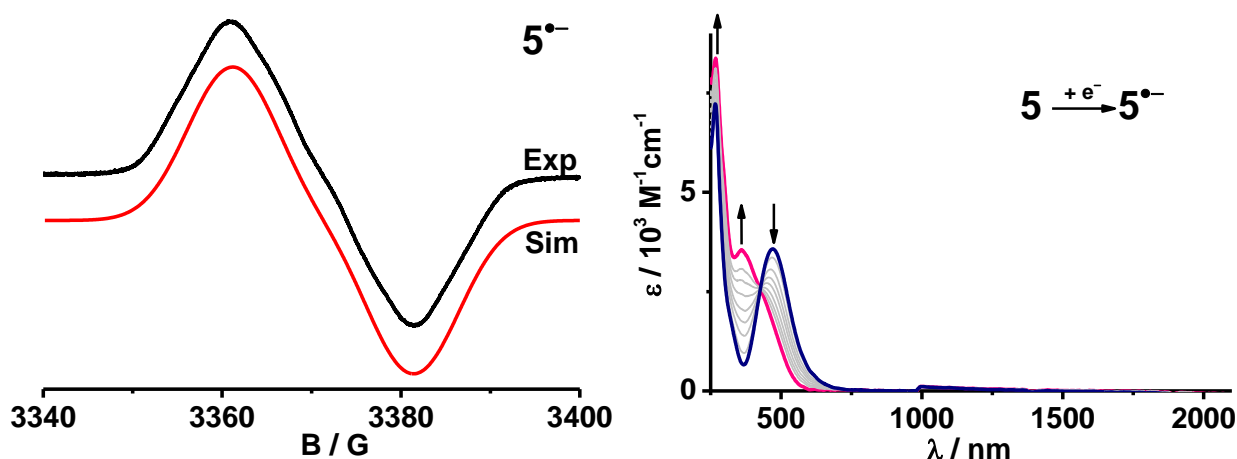


Abbildung 155: EPR-Spektrum von **5**^{•-} (rechts) und UV/Vis/NIR-SEC-Messung des Redoxpaares **5**^{0/•-}. Gemessen in CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei Raumtemperatur.

Die UV/Vis/NIR-Spektren der einkernigen Radikal-anionen zeigen keinerlei NIR-Absorption (Abbildung 155). Die Ladung kann hier *nicht* durch Photoanregung zu einem zweiten OCCN-Fragment übergehen, sodass hiermit der organische IVCT-Übergang im dinuklearen Fall bestätigt werden kann.

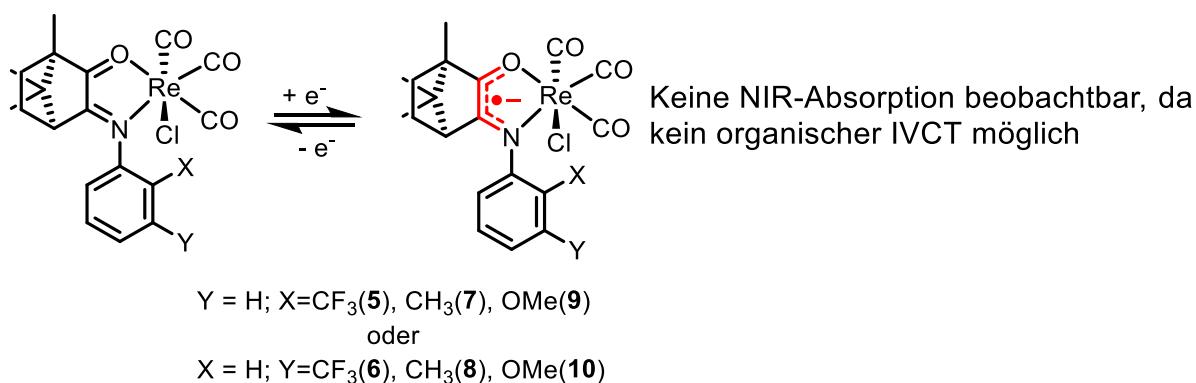


Abbildung 156: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 3.

Kapitel 4 stellt die Synthese und die Untersuchung des neuen dcn-Liganden vor, bei dem zwei Campherchinonimineinheiten über eine 1,5-Naphthylenbrücke miteinander verknüpft sind. Durch Komplexbildung mit dem Metallkomplexfragment *fac*-Re(CO)₃Cl ist die dinukleare Koordinationsverbindung {(μ-dcn)[Re(CO)₃Cl]₂} (**11**) zugänglich, deren elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchung gestützt durch DFT-Rechnungen weitere Einblicke in das Elektronentransferverhalten von Campherchinoniminliganden geben kann. Strukturell ergab sich bei Komplex **11** eine Besonderheit: mittels Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass ein Chloridligand in *syn*-Stellung zur CMe₂-Brücke koordiniert und der andere in *anti*-Stellung. Die elektrochemische Untersuchung etablierte die reversibel zugängliche Redoxserie **11**^{0/•-/2-}. Bei den IR-spektroelektrochemischen Messungen verhält sich der naphthylenverbrückte Komplex sehr ähnlich zu den in Kapitel 2 dieser Arbeit vorgestellten phenylenverbrückten Zweikernkomplexen. Das radikal-anionische Intermediat **11**^{•-} zeigt ebenfalls **sechs** Metallcarbonyl-streckschwingungsbanden, was auf eine asymmetrische Ladungsverteilung hindeutet. Im Gegensatz zu den phenylenverbrückten Zweikernkomplexen zeigt das gemischtvalente Intermediat allerdings keine NIR-Absorption, sodass hier **kein** intramolekularer IVCT beobachtet werden kann. Der naphthylenverbrückte radikal-anionische Komplex **11**^{•-} kann also als organisch-gemischtvalente Verbindungen der **Klasse I** nach Robin und Day^[14] unter homovalenter Metallkoordination eingestuft werden.

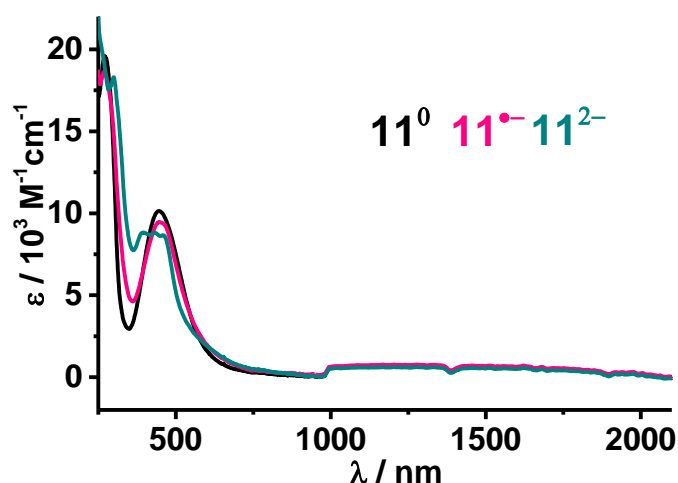


Abbildung 157: Vergleich der UV/Vis/NIR-Spektren während des UV/Vis/NIR-SEC-Experiments von $11^{0/\bullet-/2-}$.

Die dianionische Verbindung 11^{2-} zeigt keine Absorption im langwelligen sichtbaren Bereich, was darauf schließen lässt, dass hier, im Gegensatz zu $(1 - 4)^{2-}$, kein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb des zweifach reduzierten Liganden stattfindet. Es kommt hier also **nicht** zu einer Ausdehnung des π -Systems über die Naphthylenbrücke.

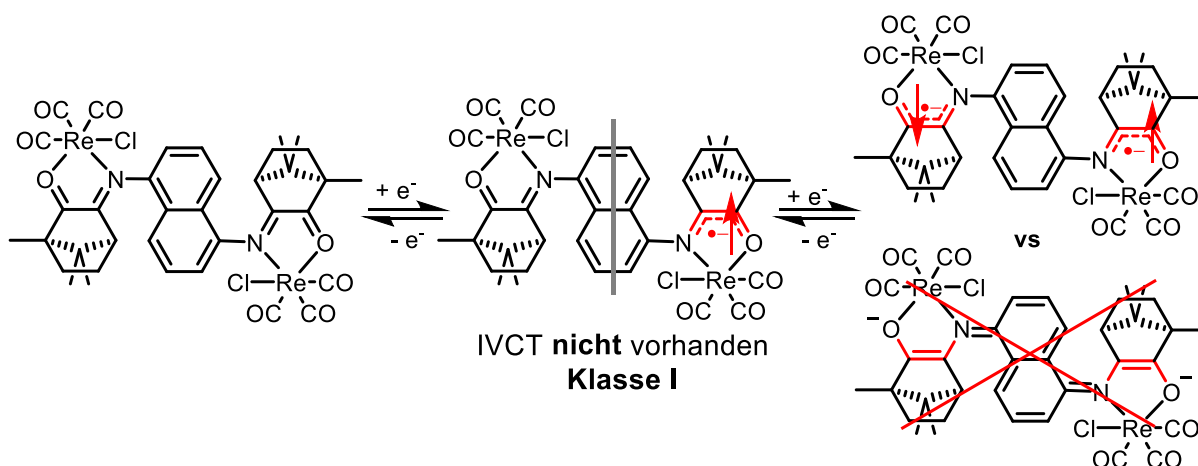


Abbildung 158: Zusammenfassung der Ergebnisse des naphthylenverbrückten Komplexes **11** aus Kapitel 4.

Kapitel 5 stellt die Synthese und redoxchemischen Eigenschaften zweier Tricarbonylchloromangan(I)-Komplexe mit Campherchinoniminliganden vor. Die Zugänglichkeit der Verbindungen wurde anhand des einkernigen Komplexes $[(cci)Mn(CO)_3Cl]$ (**12**) gezeigt, die Untersuchung des Zweikernkomplexes $\{(\mu-dccb)[Mn(CO)_3Cl]_2\}$ (**13**) ergab weitere Einblicke in das Elektronentransferverhalten des phenylenverbrückten Bichelatliganden. Einkristallstrukturanalysen, DFT-Rechnungen und elektrochemische Untersuchungen der Komplexe ergaben ein quasireversibles Reduktionsverhalten, welches

anschließend spektroelektrochemisch genauer untersucht wurde. Der Umgang mit den Komplexen **12** und **13** stellt aufgrund der Lichtempfindlichkeit von Tricarbonylchloromangan(I)-Komplexen eine gewisse Herausforderung dar. So musste stets in abgedunkelten Räumen gearbeitet werden und die Synthese und Lagerung der Verbindungen sowie alle elektrochemischen Untersuchungen mussten unter Lichtausschluss stattfinden.

Die isolierten neutralen Formen **12**⁰ und **13**⁰ sind sich spektroskopisch sehr ähnlich. Beide Verbindungen zeigen jeweils drei Metallcarbonylstreckschwingungsbanden bei ähnlichen Energien. Auch die Absorptionen der UV/Vis/NIR-Spektroskopie liegen für beide Verbindungen bei ähnlichen Energien, sodass die elektronische Struktur der Verbindungen als nahezu identisch beschrieben werden kann. TD-DFT-Rechnungen bestätigen den ähnlichen Charakter der elektronischen Übergänge.

Nach der Einelektronenreduktion ändert sich dies. Die IR- und UV/Vis/NIR-Spektren des reduzierten Einkernkomplexes **12** zeigen die Entstehung von mindestens drei Reduktionsprodukten: der radikal-anionische Komplex **12**^{•-} ($[(\text{cci}^{\bullet-})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}]^{\bullet-}$) sowie vermutlich die dimere Verbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{cci})]_2$ und das fünffach-koordinierte Anion $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{cci})]^-$. Mittels TD-DFT-Rechnungen konnten die Übergänge des Radikal-anions **12**^{•-} bestätigt werden. Die EPR-Untersuchungen des Radikal-Komplexes **12**^{•-} bestätigen die ligandzentrierte Reduktion, das Spektrum weist auf ein organisches Radikal mit unaufgelösten ⁵⁵Mn-, ^{35,37}Cl-, ¹⁴N- und ¹H-Hyperfeinkopplungen hin (Abbildung 159).

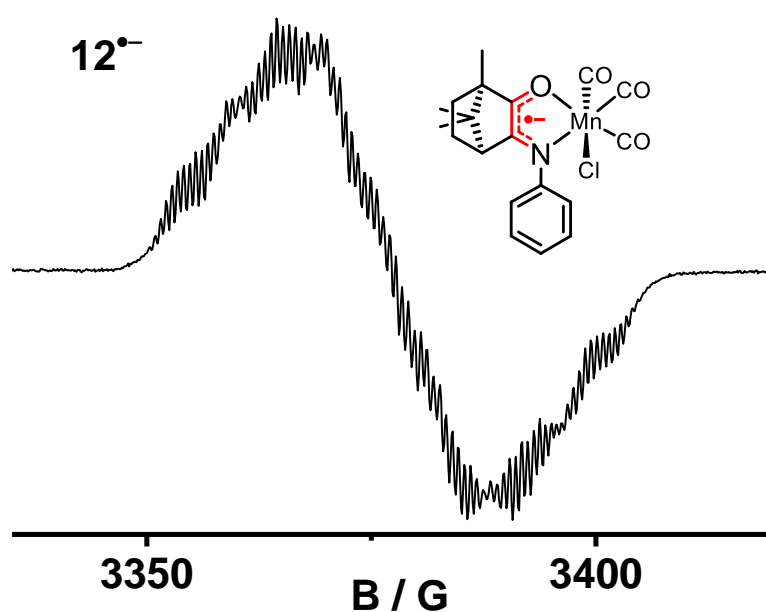


Abbildung 159: EPR-Spektrum von **12**^{•-} in CH₂Cl₂ bei -50°C.

Der reduzierte Zweikernkomplex **13** verhält sich spektroskopisch nicht wie das einkernige Pendant. Das IR-Spektrum des radikal-anionischen Intermediats **13^{•-}** zeigt fünf Metall-carbonylstreckschwingungsbanden ähnlich zum Re-Analogon $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$ ^[10]. Dies lässt eine asymmetrische Ladungsverteilung vermuten, ein Unterschied zu den asymmetrisch *p*-phenylenverbrückten Rheniumkomplexen ist deutlich zu erkennen, da hier insgesamt sechs Carbonylstreckschwingungsbanden zu sehen sind (vgl. **1^{•-}**, Kapitel 2).

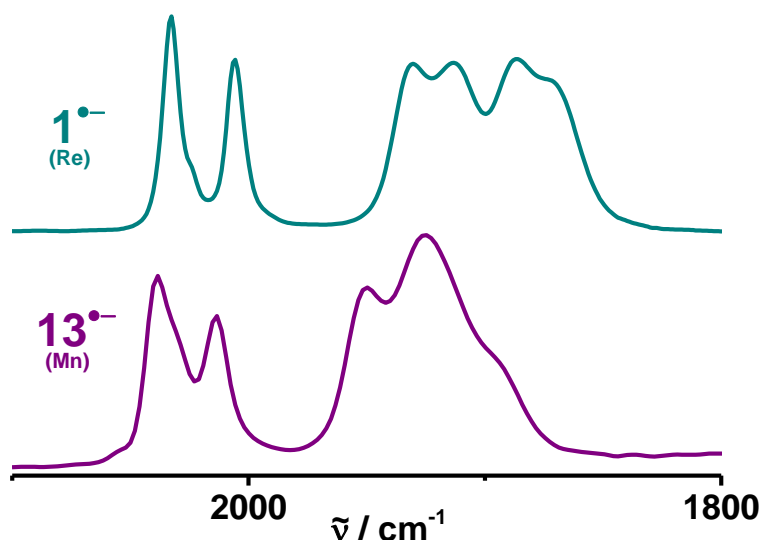


Abbildung 160: IR-Spektren-Vergleich der radikal-anionischen Komplexe **13^{•-}** und **1^{•-}** ($\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CF}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$).

Das UV/Vis/NIR-Spektrum des radikal-anionischen Komplexes **13^{•-}** zeigt eine NIR-Absorption, welche sich zusammen mit den IR-spektroskopischen Ergebnissen einem IVCT-Übergang innerhalb des verbrückenden Liganden zuordnen lässt. TD-DFT-Rechnungen bestätigen den IVCT Charakter der NIR-Absorption. Das radikal-anionische Intermediat lässt sich also als organisch-gemischtvalente Verbindung an der Grenze zwischen Klasse II und III nach Robin und Day^[14] einordnen.

Die zweifach reduzierte, dianionische Verbindung war spektroelektrochemisch nicht zugänglich. Die spektroskopischen Ergebnisse deuten auf einen Zerfall der Verbindung bei negativeren Potentialen hin.

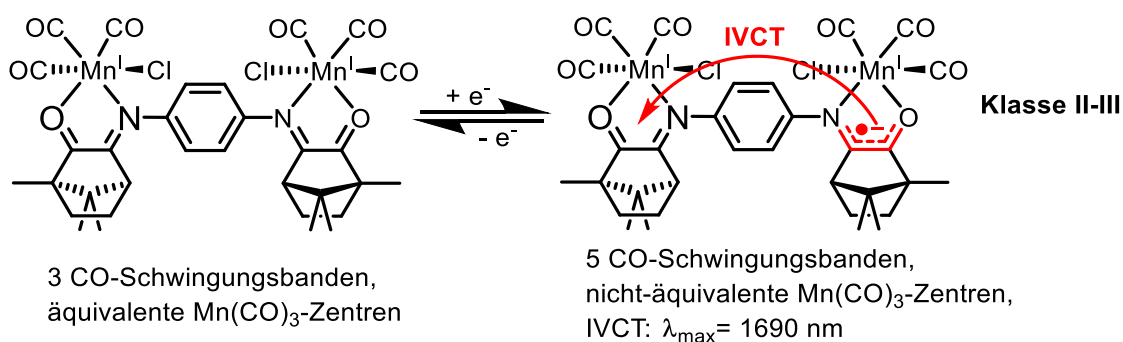


Abbildung 161: Zusammenfassung der Ergebnisse des dinuklearen Mn-Komplexes **13**.

Die Einblicke in das Elektronentransferverhalten der relativ neuen und unerforschten Klasse der Campherchinoniminliganden konnte mit der Untersuchung der vorgestellten neuen Bischelatliganden erweitert werden. Nach elektrochemischer Einelektronenreduktion zählen diese zu den organisch gemischt-valenten Verbindungen, welche über die Koordination an das Metallkomplexfragment $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (IR-Sonde, EPR-aktive Metallkopplungen) unter anderem spektroelektrochemisch untersucht werden können. Im Vergleich mit dem symmetrischen unsubstituierten Liganden $\text{dccb}^{[10]}$ führt die Asymmetrie der *p*-phenylenverbrückten, substituierten Liganden zu einer Störung des Elektronentransfers von dem reduzierten zum neutralen OCCN-Fragment. Dies wird vor allem deutlich in der EPR-Spektroskopie der Radikalanionen (**1 – 4**) $^{\bullet-}$, welche Kopplungen zu nur *einem* der beiden Metallzentren zeigen. Dennoch kann hier ein intramolekularer Ladungstransfer stattfinden, was durch eine mäßig bis intensive NIR-Absorption bestätigt wird.

Der 1,5-naphthylenverbrückte, dinukleare radikanionische Komplex **11** $^{\bullet-}$ verhält sich IR- und EPR-spektroskopisch sehr ähnlich, zeigt allerdings keine NIR-Absorption. Durch die Vergrößerung der verbrückenden Einheit wird also der intramolekulare Elektronentransfer noch stärker gestört, sodass hier trotz der Symmetrie des Liganden von einer asymmetrischen, lokalisierten Ladungsverteilung ausgegangen werden kann.

Durch die Darstellung und elektrochemische Untersuchung weiterer Bischelatliganden mit veränderter Brückeneinheit und entsprechenden Metallkomplexen können tiefere Einblicke in das Elektronentransferverhalten dieser Verbindungen erhalten werden. Interessant wäre möglicherweise eine Verkleinerung beispielsweise zu einer Ethylen- oder Acetylenbrücke.

7. Summary

The coordination and redox chemistry of camphorquinoneimino ligands with tricarbonylchlororhenium(I) and tricarbonylchloromanganese(I) fragments is presented herein. The chelating O=C-C=N-fragment of the camphorquinoneimino ligand shows significant π -accepting abilities, and the rigid bicyclic camphor backbone prevents free rotation of the C-C single bond. This ligand can exist only in *s-cis*-configuration

The reversible reduction of *N*-phenylcamphorquinoneimino ligands (*cci*) at the OCCN-fragment under metal coordination has been established.^[10] The linkage of two camphorquinoneimino units via a phenylene bridge ((*cci*)-C₆H₄-(*cci*)) leads to organic-mixed-valent compounds under homovalent metal coordination. The goal of this work was to study the effects on the electron structure and reduction products of several complexes after modification of the bridging unit.

The work starting in Chapter 2 describes the synthesis of a series of asymmetric bis-chelating ligands *dccb_x* (X = CF₃, NO₂, CH₃, OMe). These ligands allow for the linkage of two camphorquinoneimino units across a substituted phenylene bridge, resulting in asymmetric bischelate ligands and corresponding metal complexes. The transition metal fragment used to coordinate these asymmetric ligands was *fac*-tricarbonylchlororhenium(I) and complexes **1** – **4** were synthesized.

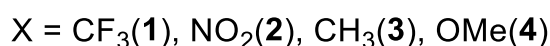
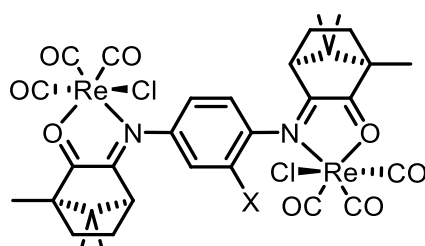


Figure 1: Structural formula of the synthesized complexes $\{(\mu\text{-dccb}_x)[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ mit X = CF₃ (**1**), NO₂ (**2**), CH₃ (**3**) und OMe (**4**).

The reversibility of the redox series $\{(\mu\text{-dccb}_x)^{0/+/-2-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**1** – **4**)^{0/+/-2-} was established through a combination of X-ray crystallography, electrochemical and spectroelectrochemical investigations. The reduction was found to be ligand-based and the rhenium(I) oxidation state

remained unchanged. The charge distribution of the radical anion intermediate, i.e., valence localized vs. valence delocalized, with respect to the timescale of the spectroscopic methods (EPR $\approx 10^{-8}$ s, IR $\approx 10^{-12}$ s, UV/Vis/NIR $\approx 10^{-16}$ s) was of special interest as some species showed a valence localized system by some methods but valence delocalization by other methods.

The complexes $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{0/2-}$ exhibit **three** carbonyl stretching frequencies as shown in the IR-spectroelectrochemical investigations, indicating symmetric OCCN-chelate fragments and charge distribution, found for the neutral (OCCN^0) and dianionic ($2 \times \text{OCCN}^-$) redox states. The influence of the substituents on the phenyl group appeared to have only a small influence on the electronic environment of the rhenium centers. The mixed valent radical anionic intermediates $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{\bullet-}$ exhibit **six** carbonyl stretching bands with comparable intensities. Their wavenumbers are similar to those of the neutral and dianionic species (Figure 2). This indicates an asymmetric charge distribution on the IR-timescale (10^{-12} s). Only one of the OCCN units appears to be reduced (to OCCN^-) and no electron transfer to the second unreduced OCCN^0 -fragment occurs on the IR-timescale.

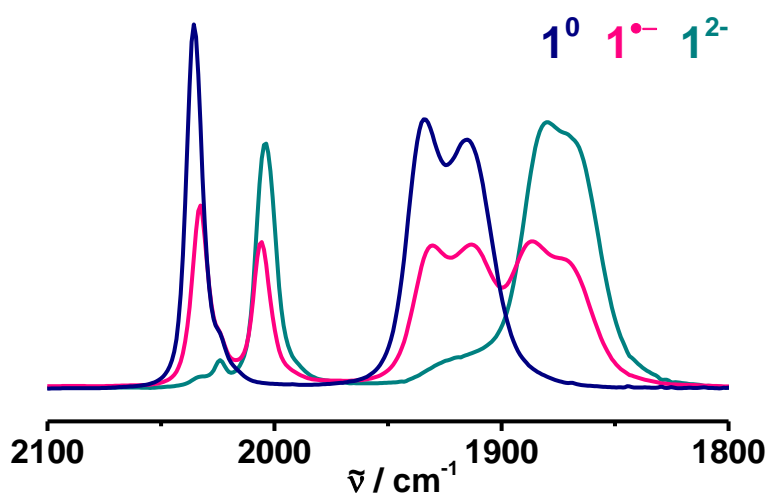


Figure 2: Comparison of the IR-spectra during the IR-SEC-experiment on $\mathbf{1}^{0/\bullet-/2-}$.

The excited-state structure of the series of complexes was studied by means of UV/Vis/NIR-spectroelectrochemistry. The spectra showed a strong similarity in the electronic structures of all four complexes. The isolated, neutral species $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^0$ all exhibit absorptions at about 460 nm, which could be assigned as MLCT-transitions via DFT calculations. The radical complexes $(\mathbf{1} - \mathbf{4})^{\bullet-}$ show characteristic absorptions in the NIR region at ca. 1900 nm, which were assigned as an intra-ligand organic intervalence charge transfer (IVCT) transition from

the reduced to the neutral OCCN-fragment. DFT calculations confirm this assignment. The intensity of the IVCT absorption increases with increasing electron-donating ability of the substituents.

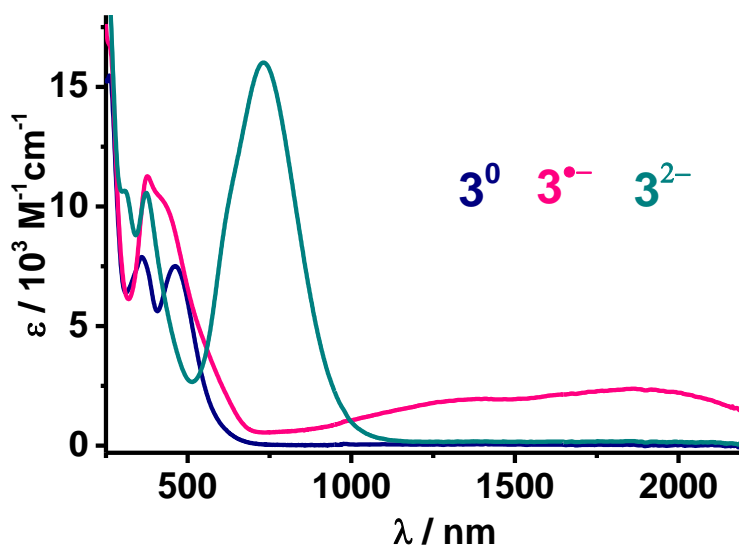


Figure 3: Comparison of the UV/Vis/NIR-spectra during the SEC experiments of $3^{0/\bullet-/2-}$.

The dianionic complexes $(1-4)^{2-}$ showed moderate to intense transitions at ca. 730 nm, which were assigned to a $\pi \rightarrow \pi^*$ -transition of the doubly reduced ligand via DFT calculations.

The radical complexes $(1-4)^{\bullet-}$ were also investigated by EPR-spectroscopy (X-Band, room temperature). The spectra for the radical species all show isotropic signals with g-values of 2.0031 ($1^{\bullet-}$), 2.0038 ($2^{\bullet-}$), 2.0038 ($3^{\bullet-}$) and 2.0042 ($4^{\bullet-}$), confirming the assignment of a ligand-based reduction. Additionally, all the signals show the typical „two-line-form“ of $[(\alpha\text{-diimine})(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})]$ complexes ^[63,65,66,71–73] with broad line-widths due to hyperfine coupling to only *one* rhenium center (Figure 4). So even on the slower EPR-timescale (10^{-8} s) the charge distribution appears asymmetric, with the charge being localized on one OCCN fragment. Spindensity DFT calculations performed for $3^{\bullet-}$ confirmed asymmetric charge distribution localized mainly on one OCCN fragment

The asymmetrically bridged, radical anionic intermediates $(1-4)^{\bullet-}$ can be characterized as **class II** organic mixed-valent compounds according to the Robin and Day Classification^[14], with monovalent metal coordination.

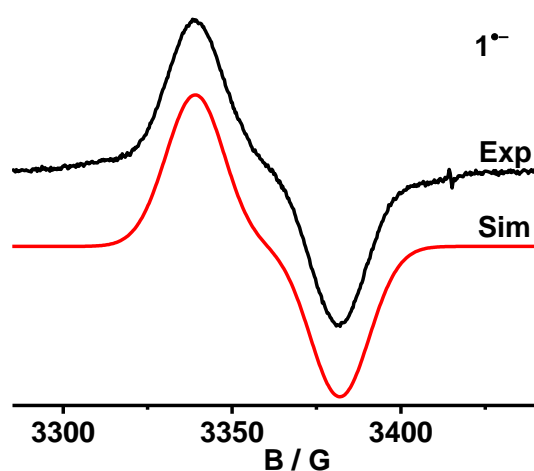


Figure 4: EPR-Spectrum of $1^{\bullet-}$ at room temperature in CH_2Cl_2 .

Figure 5 summarizes the results of spectroelectrochemical investigations on the asymmetrically bridged complexes **1** – **4**.

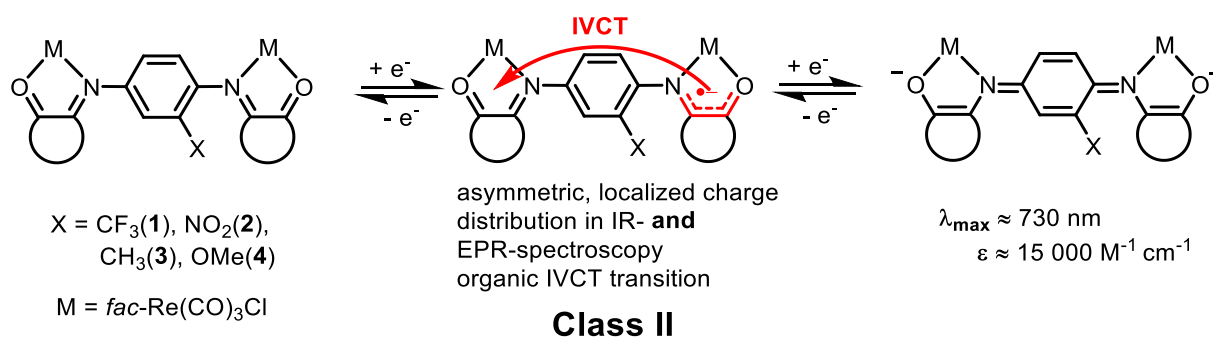


Figure 5: Summary of the complexes presented in Chapter 2.

Chapter 3 presents the synthesis and investigations of the mononuclear complexes $[(\text{c}i_{o-/m-x})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $X = \text{CF}_3$ (**5**, **6**), CH_3 (**7**, **8**), OMe (**9**, **10**), related to the dinuclear complexes **1**, **3** and **4**. The chelating ligands also contain a phenyl group substituted in either *ortho*- or *meta*-position to the N-donor of the camphorquinoneimino unit (Figure 7). X-ray diffraction analysis revealed some differences in the coordination mode of the chloride ligand. Both possible *syn*- and *anti*-positions regarding the CMe_2 -bridge of the camphor backbone were observed (*syn*: **7** and **9**, *anti*: **5**, **6** and **10**). The voltammograms and spectra generated from spectroelectrochemistry revealed several properties of the mononuclear complexes that were then used to better understand the dinuclear complexes as they correlate with the influence of the different substituents. A reversible first reduction was established by cyclic voltammetry for all complexes (**5** – **10**) $^{0/\bullet-}$.

Summary

In IR-spectroelectrochemistry, the neutral and reduced mononuclear complexes show three typical metal carbonyl stretching frequencies^[5,63,64,66,69], which were comparable to those of corresponding neutral and dianionic dinuclear complexes (**1**, **3**, **4**)^{0/2-}. EPR-spectra of the mononuclear radical complexes (**5** – **10**)^{•-} also showed the typical „two-line-form“ of [(α -diimine)Re(CO)₃Cl]-complexes^[63,65,66,71–73] (Figure 6). The similarity in EPR-spectroscopy of the mono- and dinuclear radical complexes confirms asymmetric spin-localization on one OCCN-fragment in the latter case. The mononuclear radical anions did not show any NIR-absorption (Figure 6). Photo-induced charge transfer to a second OCCN-fragment was not possible, confirming the organic IVCT transition in the dinuclear cases.

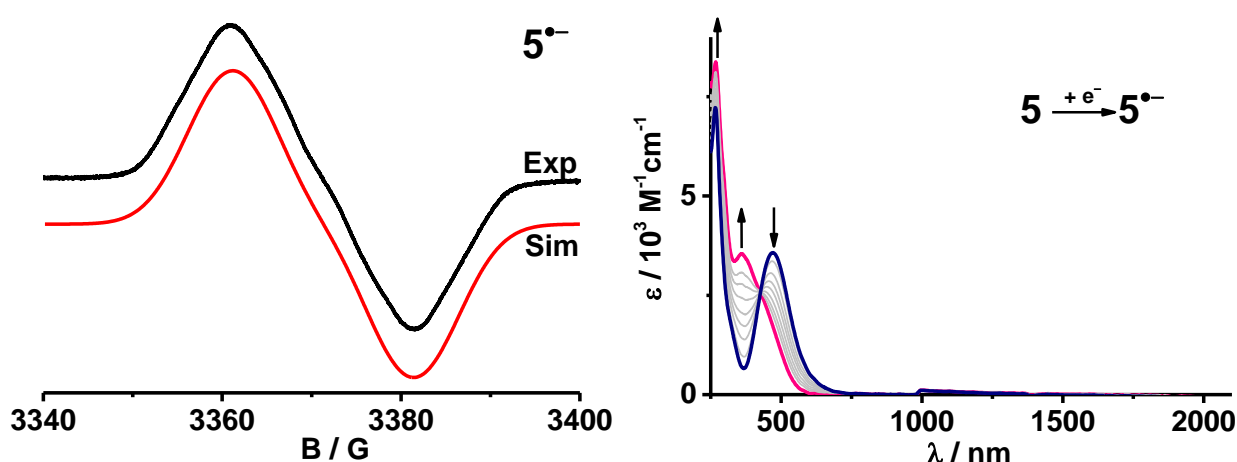


Figure 6: EPR-Spectrum of **5**^{•-} (right) and UV/Vis/NIR-SEC-measurement of redox pair **5**^{0/•-} in CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ at room temperature.

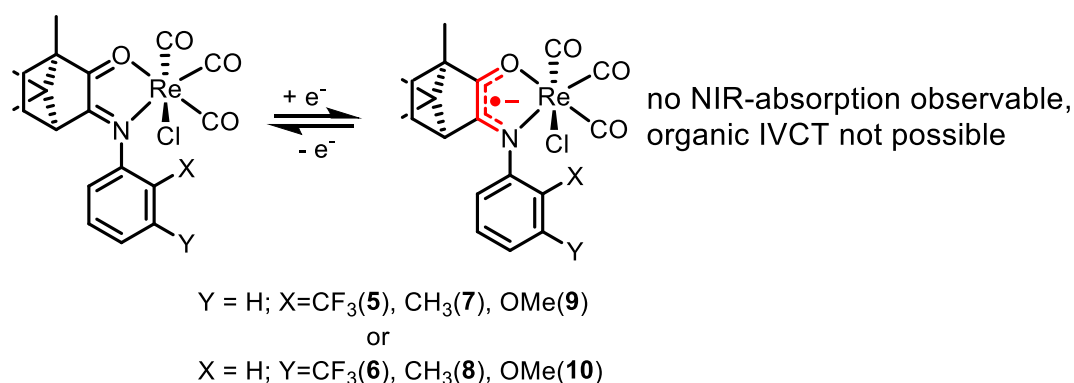


Figure 7: Summary of the complexes presented in Chapter 3.

In Chapter 4, a new dcn ligand was synthesized and investigated. The new dcn ligand was similar to the previous bridging ligands described in Chapter 2 however, the

camphorquinoneimino units were connected via a 1,5-**naphthylene** bridge. After complexation with the fragment *fac*-Re(CO)₃Cl another dinuclear metal coordination compound becomes available for spectroelectrochemical investigations ($\{(\mu\text{-dccc})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**11**)). The changes in the bridge arrangement gave further insights into the electron transfer processes of camphoriminoquinone ligands, which could be investigated by a combination of X-ray diffraction analysis, DFT calculations, electro- and spectroelectrochemical methods. X-ray diffraction analysis revealed a peculiarity in the coordination mode of the chloride ligands: one of them is coordinating in *syn* position with respect to the CMe₂-bridge of the camphorbackbone, the other one in *anti* position. Reversible accessibility of the redox series **11**^{0/+/-2-} was shown by cyclic voltammetry. The naphthylene bridged complex behaves very similar to the dinuclear complexes presented in Chapter 2 of this work, especially in their IR-SEC spectra. The radical anion **11**^{•-} also exhibits **six** metal carbonyl stretching frequencies, indicating an asymmetric charge distribution and, therefore, electron transfer from the reduced to the neutral OCCN-unit was limited on the IR-timescale (10⁻¹² s). In contrast to the phenylene bridged dinuclear complexes, the mixed valent intermediate of the naphthylene bridged species did not show any NIR-absorption bands (Figure 8), hence an intramolecular IVCT was **not** observed. The naphthylene bridged radical complex **11**^{•-} was classified as valence trapped or **class I** organic mixed-valent compound according to the Robin and Day Classification^[14], with homovalent metal coordination.

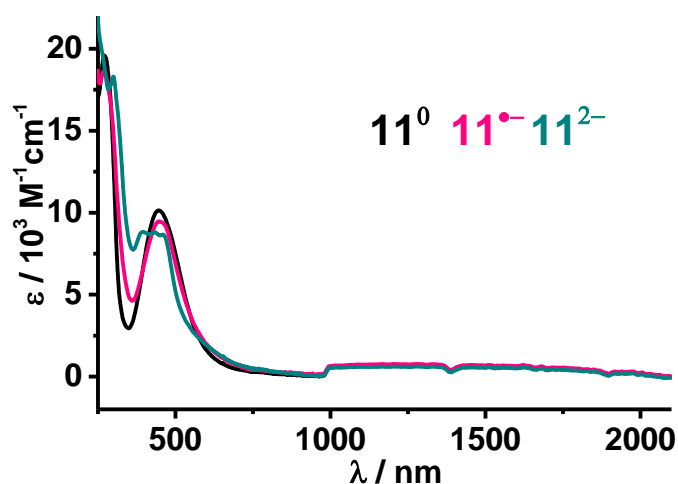


Figure 8: UV/Vis/NIR-Spectra of redoxseries **11**^{0/+/-2-} during SEC-Experiment.

No absorption in the low-energy visible region could be observed for the dianionic species **11**²⁻, indicating that there was no $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the doubly reduced ligand. The conjugated π -system was not expanded over the naphthylene bridge in this case.

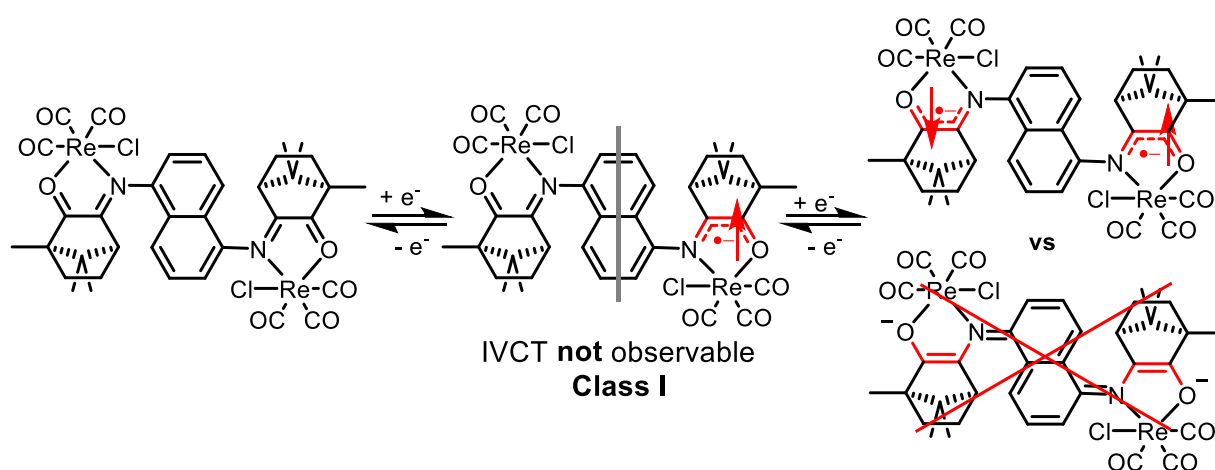


Figure 9: Summary of naphthylene-bridged complex **11** presented in Chapter 4.

In Chapter 5 the synthesis and redox chemistry of two new tricarbonylchloromanganese complexes with camphorquinoneimino ligands is presented. The accessibility of such compounds was proven by synthesizing the mononuclear complex $[(cci)Mn(CO)_3Cl]$ (**12**). The investigation on the dinuclear counterpart $\{(\mu-dccb)[Mn(CO)_3Cl]_2\}$ (**13**) also provided more insight into the electron transfer properties of the phenylene bridged bis-chelating ligand. Electrochemical and spectroelectrochemical studies on the complexes combined with X-ray diffraction analysis and DFT calculations revealed quasi-reversible reduction processes, which could be further investigated by spectroelectrochemistry. The handling of the complexes **12** and **13** was kind of challenging, as tricarbonylchloromanganese(I) complexes show a certain photosensitivity. The synthesis, storage and all electrochemical investigations had to be done under exclusion of light.

The isolated neutral species **12**⁰ and **13**⁰ show very similar spectroscopic behavior. Both compounds exhibit three metal carbonyl stretching frequencies at nearly identical energies. The UV/Vis/NIR spectra showed absorptions at similar energies, indicating comparable electronic structures for both complexes. TD-DFT calculations confirmed the comparable characters of the electronic absorptions.

The similarity between **12**⁰ and **13**⁰, however, changes after one-electron reduction. At least three reduction products appeared in the IR- and UV/Vis/NIR spectra of the reduced mononuclear complex **12**: the radical complex **12**^{•-} ($[(cci^{\bullet-})Mn(CO)_3Cl]^{\bullet-}$) and presumably a dimeric compound $[Mn(CO)_3(cci)]_2$ and the five-coordinated anion $[Mn(CO)_3(cci)]^-$. TD-DFT

calculations confirmed the transitions for the radical complex $12^{\bullet-}$. The EPR measurements of the radical complex $12^{\bullet-}$ confirm a ligand-based reduction, the spectrum showed an organic radical with unresolved ^{55}Mn -, $^{35,37}\text{Cl}$ -, ^{14}N - and ^1H -hyperfine coupling (Figure 10).

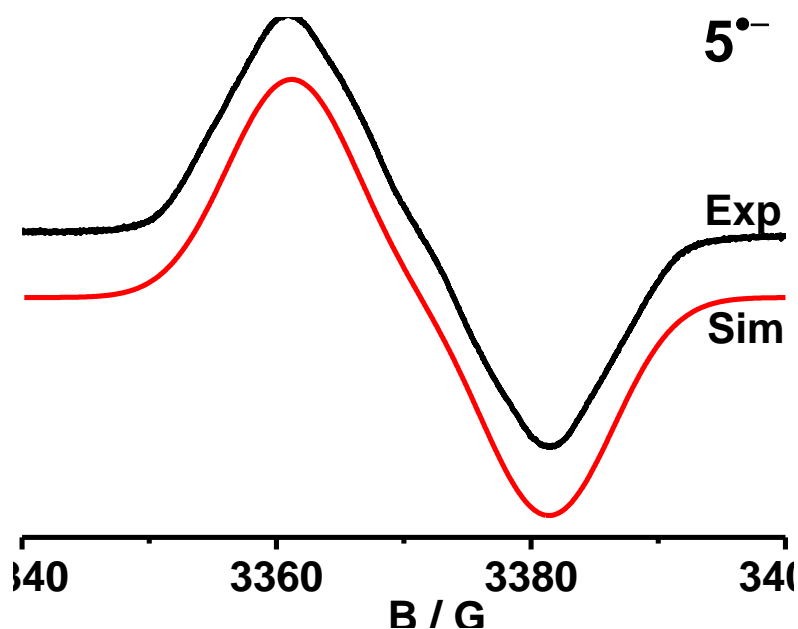


Figure 10: EPR-spektrum of $12^{\bullet-}$ in CH_2Cl_2 at -50°C .

The reduced dinuclear complex **13** showed notably different spectroscopic behavior than the mononuclear counterpart. The radical anion $13^{\bullet-}$ exhibits five metal carbonyl stretching bands in the IR spectrum, similar to the Re analogue $\{(\mu\text{-dccb})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$ ^[10]. This suggested that $13^{\bullet-}$ has an asymmetric charge distribution, a difference to the asymmetrically ρ six metalcarbonyl stretching frequencies observable (see e.g. $1^{\bullet-}$, chapter 2).

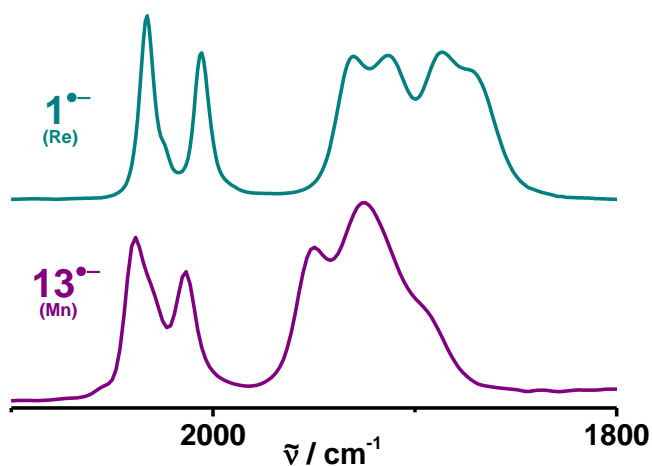


Figure 11: Comparison of IR Spectra of the radical complexes $13^{\bullet-}$ and $1^{\bullet-}$ ($\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CF}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{\bullet-}$).

Summary

The UV/Vis/NIR spectrum of the radical anion $\mathbf{13}^{\bullet-}$ showed an absorption in the NIR region. In combination with the IR spectroscopic results, this can be assigned to an IVCT transition within the anionic radical bridging ligand. In addition TD-DFT calculations confirm the IVCT transition for the NIR absorption. The anionic radical intermediate can be characterized as borderline **class II-III** organic mixed-valent compound according to the Robin and Day classification^[14].

The doubly reduced dianionic species was not accessible via spectroelectrochemistry. When applying more negative potentials, the compound decomposes according to spectroscopic results.

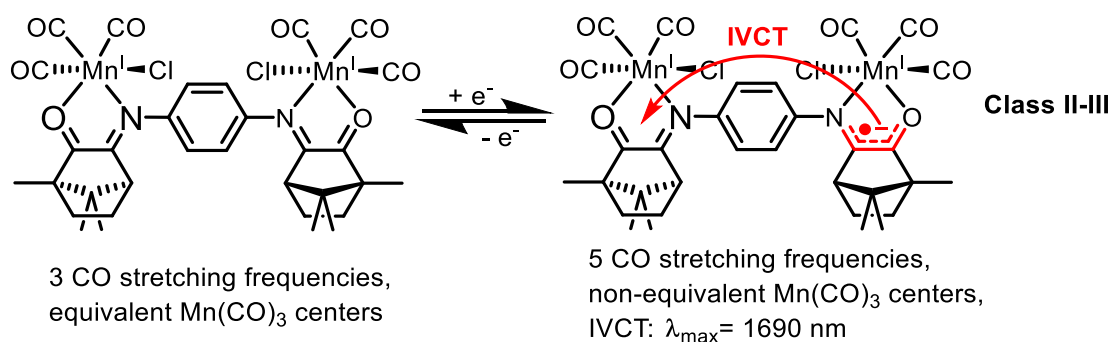


Figure 12: Summary of dinuclear manganese complex $\mathbf{13}$.

The investigation of the described new camphorquinoneimino ligands gave further insights into the electron transfer behaviour of this new class of bischelating ligands. After one electron reduction they can be seen as organic mixed valent compounds, which can be spectroelectrochemically investigated amongst other things after complexation to the $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ fragment (IR sonde, EPR active metal coupling). Compared to the symmetric unsubstituted ligand dccb^[10] the asymmetry of the *p*-phenylenebridged substituted ligands causes a disruption in electron transfer from the reduced to the neutral OCCN unit. Particularly the EPR spectra of the radical anions ($\mathbf{1} - \mathbf{4}$)^{•-} only show hyperfine coupling to *one* metal center. Still an intramolecular charge transfer can take place which was confirmed by moderate to intense NIR absorptions.

Similar behaviour was found for the dinuclear 1,5-naphthylene bridged radical anion $\mathbf{11}^{\bullet-}$ at least in IR- and EPR-spectroscopy. However there was no NIR absorption detectable in this case. The disruption in electron transfer seems to be even more potent despite of the ligand symmetry. An asymmetric, localized charge distribution has to be assumed for $\mathbf{11}^{\bullet-}$.

Summary

The synthesis and electrochemical investigation of additional bischelating ligands with more modifications to the bridging unit and their corresponding metal complexes could give further insights into the electron transfer behaviour of these compounds. Scaling down to for example an ethylene or acetylene bridge could be of interest.

8. Experimenteller Teil

8.1 Methoden und Geräte

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

¹H-NMR-Spektren wurden von Herrn Benjamin Rau und Frau Barbara Förtsch an einem Bruker AV 250 aufgenommen. Die Resonanzfrequenz beträgt 250.1 MHz (¹H-NMR). Als interner Standard diente die Lage des ¹H-Signals des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels^[123].

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

Röntgendiffraktometrie wurde von Dr. Wolfgang Frey an einem Bruker Apex II Duo mit monochromatischer Molybdän-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Monochromator: Graphit) oder Kupfer-K_α-Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) bei 100 K am jeweiligen Gerät durchgeführt. Strukturverfeinerungen wurden von Dr. Christoph Feil, Dr. Mark Ringenberg und der Autorin mit dem Programm SHELX-2016/6^[124] bzw. OLEX2^[125] durchgeführt.

Cyclovoltammogramme und Differential-Puls-Voltammogramme 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 unter Argon-Atmosphäre in einer 0.1 molaren Tetrabutyl-ammoniumhexafluorophosphat-Lösung in trockenem und entgasten Dichlormethan durchgeführt. Als interner Standard diente das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺), gegen welches alle Potentiale angegeben sind^[126].

UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemische Messungen wurden an einem TIDAS Diodenarray der Firma J&M Analytik AG (UV/VIS/NIR) bzw. einem Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer der Firma Thermo Scientific zum Teil von Dr. Ing. Jan Fiedler (J. Heyrovský

Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Department of Molecular Electrochemistry, Prag) mit einer OTTLE-Zelle^[62] (optically transparent thin-layer electrochemical cell) durchgeführt.

EPR-Spektren wurden bei 230 K und 220 K von Dr. Mark Ringenberg oder Dr. Brigitte Schwederski an einem Bruker EMX Spektrometer bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.5 GHz (X-Band) durchgeführt. Weitere Messungen bei Raumtemperatur wurden von der Autorin an einem MiniScope MS 5000 ESR-Spektrometer der Firma magnettech durchgeführt. Die Simulation der experimentellen Spektren erfolgte mit den Programmen MATLAB und easyspin^[127].

DFT-Rechnungen wurden von Dr. Stanislav Zálíš mit dem Programm Gaussian 16^[128] und dem Programmpaket ADF 2020.101^[129] und von Dr. Mark Ringenberg mit der Software ORCA 4.2.1^[130,131] durchgeführt.

8.2 Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

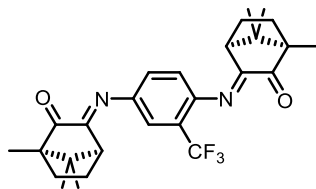
Alle Arbeiten wurden im Abzug und unter Verwendung entsprechender Schutzausrüstung durchgeführt. Die Synthesen wurden mit Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon 5.0 [Air Liquide] ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln^[132] unter Argon-Atmosphäre absolutiert.

Folgende kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet: (1*R*)-(-)-Campherchinon (99 %, Sigma-Aldrich), 2-(Trifluoromethyl)-1,4-phenylenediamine (97%, ABCR), 2-Nitro-p-phenylenediamin (95%, ABCR), 1,5-Diaminotoluol Sulfat (98%, ABCR), 2,5-Diaminoanisol Sulfat (97%, ABCR), 1,5-Diaminonaphthalin (97%, ABCR), 2-(Trifluoromethyl)anilin (Sigma-Aldrich, 99%), 3-(Trifluoromethyl)anilin (Sigma-Aldrich, 99%), 2-Methylanilin (ABCR, 98%), 3-Methylanilin (ABCR, 98%), 2-(Methoxy)anilin (ABCR,99%),3-(Methoxy)anilin (ABCR, 99%), Re(CO)₅Cl (98%, ABCR).

Die Verbindung Mn(CO)₅Cl^[133] sowie der Ligand cci^[47] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. Der Ligand dccb wurde vom Arbeitskreis Kaim zur Verfügung gestellt.

8.3 Synthesen

8.3.1 dccb_{CF₃}



1,4-(Dicampherchinonimin)-2-(Trifluoromethyl)-benzol

450 mg (2.555 mmol) 2-(Trifluoromethyl)-1,4-phenylendiamin, 849.3 mg (5.110 mmol) (1*R*)-(-)-Campherchinon und 97 mg (0.51 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden in trockenem Toluol für 96 Stunden gerührt. Mithilfe eines Wasserabscheiders wurde das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt, in eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und anschließend mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine (gesättigte wässrige NaCl-Lösung) vorgetrocknet, anschließend über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein oranger Rückstand erhalten, welcher säulenchromatographisch aufgereinigt wurde (CH₂Cl₂ /CH₃CN = 5/1, R_f = 0.45). Die Zielverbindung wurde in Form eines orange-gelben Pulvers mit einer Ausbeute von 362.2 mg (30%) erhalten.

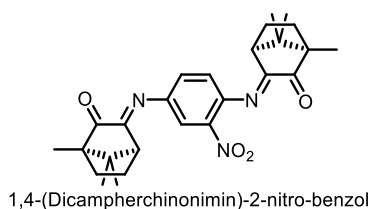
Elementaranalyse für C₂₇H₃₁F₃N₂O₂:

Berechnet C 68.63, H 6.61, N 5.93; gefunden C 68.09, H 6.62, N 5.91

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.90 (3H, s, 1 x CH₃), 0.91 (3H, s, 1 x CH₃), 0.99 (3H, s, 1 x CH₃), 1.01 (3H, s, 1 x CH₃), 1.09 (6H, s, 2 x CH₃), 1.61-1.68 (4H, m, 2 x CH₂), 1.81-1.96 (2H, m, CH₂), 2.04-2.20 (2H, m, CH₂), 2.74 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-C(4)), 2.86 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-C(4)), 6.77-6.80, 7.09-7.13 und 7.27-7.28 (3H, 3m, 1:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₂₇H₃₁F₃N₂O₂+Na⁺: 495.22, gefunden 495.22; berechnet für C₂₇H₃₁F₃N₂O₂+H⁺: 473.24, gefunden 473.24

8.3.2 dccb_{NO₂}



526.3 mg (3.436 mmol) 2-(Nitro)-1,4-phenylendiamin, 1.143 g (6.873 mmol) (1*R*)-(-)-Campherchinon und 129.3 mg (0.68 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden in trockenem Toluol für 72 Stunden gerührt. Mithilfe eines Wasserabscheiders wurde das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt, in eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und anschließend mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine (gesättigte wässrige NaCl-Lösung) vorgetrocknet, anschließend über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein brauner Rückstand erhalten, welcher säulenchromatographisch aufgereinigt wurde (CH₂Cl₂ /CH₃CN = 5/1, R_f = 0.35). Die Zielverbindung wurde in Form eines gelben Pulvers mit einer Ausbeute von 232 mg (15%) erhalten.

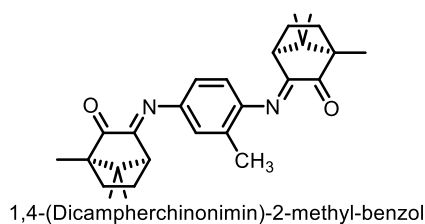
Elementaranalyse für C₂₆H₃₁N₃O₄:

Berechnet C 69.47, H 6.95, N 9.35; gefunden C 69.22, H 7.46, N 9.27

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.90 (3H, s, 1 x CH₃), 1.01 (9H, s, 3 x CH₃), 1.09 (6H, s, 2 x CH₃), 1.66 (4H, m, 2 x CH₂), 1.91 (2H, m, CH₂), 2.16 (2H, m, CH₂), 2.71 (1H, s, H-C(4)), 2.87 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-C(4)), 6.81-6.84, 7.18-7.21 und 7.61-7.62 (3H, 3m, 1:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₂₆H₃₁N₃O₄+Na⁺: 472.22, gefunden 472.22; berechnet für C₂₆H₃₁N₃O₄+H⁺: 450.24, gefunden 450.24

8.3.3 dccb_{CH₃}



1 g (4.54 mmol) 1,5-Diaminotoluol Sulfat, 1.509 g (9.08 mmol) (1*R*)-(-)-Campherchinon und 172.7 mg (0.908 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden in trockenem Toluol für 72

Stunden gerührt. Mithilfe eines Wasserabscheiders wurde das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt, in eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und anschließend mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine (gesättigte wässrige NaCl-Lösung) vorgetrocknet, anschließend über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein gelber Rückstand erhalten, welcher säulenchromatographisch aufgereinigt wurde (CH₂Cl₂ /CH₃CN = 10/1, R_f = 0.45). Die Zielverbindung wurde in Form eines gelben Pulvers mit einer Ausbeute von 190 mg (10%) erhalten.

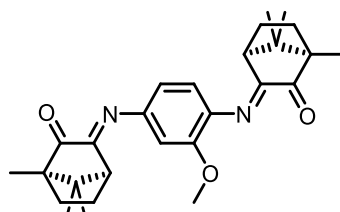
Elementaranalyse für C₂₇H₃₄N₂O₂:

Berechnet C 77.48, H 8.19, N 6.69; gefunden C 77.47, H 8.28, N 6.65

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.88 (3H, s, 1 x CH₃), 0.92 (3H, s, 1 x CH₃), 0.99 (3H, s, 1 x CH₃), 0.99 (3H, s, 1 x CH₃), 1.07 (3H, s, 1 x CH₃), 1.08 (3H, s, 1 x CH₃), 1.62-1.69 (4H, m, 2 x CH₂), 1.79-1.96 (2H, m, CH₂), 2.03-2.14 (2H, m, CH₂), 2.16 (3H, s, 1 x CH₃), 2.74 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-C(4)), 2.91 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-C(4)), 6.62-6.65, 6.74-6.79 und 6.83-6.84 (3H, 3m, 1:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₂₇H₃₄N₂O₂+Na⁺: 441.25, gefunden 441.24; berechnet für C₂₇H₃₄N₂O₂+H⁺: 419.27, gefunden 419.26

8.3.4 dccb_{OMe}



1,4-(Dicampherchinonimin)-2-methoxy-benzol

700 mg (2.963 mmol) 1,5-Diaminoanisol Sulfat, 985 mg (5.926 mmol) (1*R*)-(-)-Campherchinon und 112.7 mg (0.593 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden in trockenem Toluol für 168 Stunden gerührt. Mithilfe eines Wasserabscheiders wurde das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt, in eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und anschließend mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine (gesättigte wässrige NaCl-Lösung) vorgetrocknet, anschließend über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein oranger Rückstand erhalten,

welcher säulenchromatographisch aufgereinigt wurde (CH_2Cl_2 / Ethylacetat = 2/1, $R_f = 0.5$). Die Zielverbindung wurde in Form eines orange-gelben Pulvers mit einer Ausbeute von 290 mg (23%) erhalten.

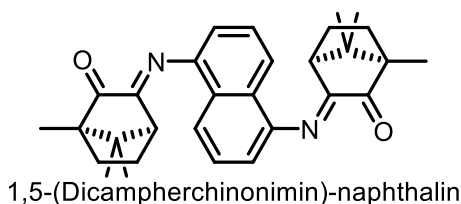
Elementaranalyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$:

Berechnet C 74.62, H 7.89, N 6.45; gefunden C 73.59, H 7.84, N 6.44

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.89 (3H, s, 1 x CH_3), 0.91 (3H, s, 1 x CH_3), 0.98 (3H, s, 1 x CH_3), 1.00 (3H, s, 1 x CH_3), 1.07 (3H, s, 1 x CH_3), 1.08 (3H, s, 1 x CH_3), 1.57-1.70 (4H, m, 2 x CH_2), 1.81-1.97 (2H, m, CH_2), 2.06-2.21 (1H, m, CH_2), 2.28-2.39 (1H, m, CH_2), 2.65 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-C(4)), 2.94 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-C(4)), 3.79 (3H, s, 1 x O- CH_3), 6.48-6.52, 6.64-6.64 und 6.77-6.80 (3H, 3m, 1:1:1, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Na}^+$: 457.24, gefunden 457.24; berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$: 435.26, gefunden 435.26

8.3.5 dccn



700 mg (4.425 mmol) 1,5-Diaminonaphthalin, 1470.8mg (8.85 mmol) (1*R*)-(-)-Campherchinon und 168.3 mg (0.885 mmol) p-Toluolsulfonsäurehydrat wurden in trockenem Toluol (150ml) unter Rückfluss für 72 Stunden gerührt. Das entstehende Reaktionswasser wurde mit Hilfe eines Wasserabscheiders aus der Reaktionslösung entfernt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur fiel ein gelber Feststoff aus. Dieser wurde über eine Glasfritte (Por. 4) abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Feststoff aus Ethanol bei -20 °C umkristallisiert. Die Zielverbindung wurde in Form von gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 390 mg (20%) erhalten.

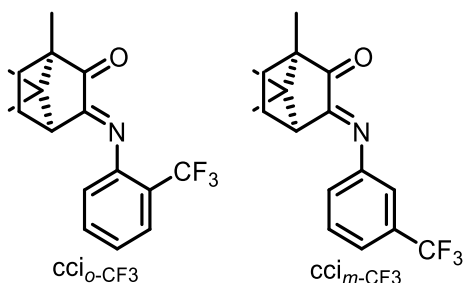
Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$:

Berechnet C 79.26, H 7.54, N 6.16; gefunden C 79.14, H 7.63, N 6.09

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.95 (6H, s, 2 x CH_3), 0.95 (6H, s, 2 x CH_3), 1.11 (6H, s, 2 x CH_3), 1.59-1.76 (4H, m, 2 x CH_2), 1.83-1.94 (2H, m, CH_2), 1.99-2.12 (2H, m, CH_2), 2.72 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-C(4)), 6.80 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, C_{10}H_6), 7.42 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, C_{10}H_6), 7.66 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, C_{10}H_6).

MS (ESI) m/z berechnet für $C_{30}H_{34}N_2O_2+H^+$: 455.27, gefunden 455.27; berechnet für $C_{30}H_{34}N_2O_2+Na^+$: 477.25, gefunden 477.25; berechnet für $C_{30}H_{34}N_2O_2+K^+$: 493.23, gefunden 493.22

8.3.6 $cci_o\text{-CF}_3$ / $cci_m\text{-CF}_3$



$cci_o\text{-CF}_3$

700 mg (4.345 mmol) 2-(Trifluoromethyl)-anilin, 722.16 mg (4.345 mmol) (1*R*)-(-)-Campherchinon und 82.64 mg (0.435 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden in trockenem Toluol für 5.5 Stunden gerührt. Mithilfe eines Wasserabscheiders wurde das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt, in eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und anschließend mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine (gesättigte wässrige NaCl-Lösung) vorgetrocknet, anschließend über wasserfreiem $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein gelber Rückstand erhalten. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur wurde die Zielverbindung als gelbe Kristalle mit einer Ausbeute von 911.1 mg (67.8%) erhalten.

Elementaranalyse für $C_{17}H_{18}F_3NO$:

Berechnet C 66.01, H 5.87, N 4.53; gefunden C 66.19, H 5.88, N 4.55

$^1H\text{-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.90, 0.97 und 1.08 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH_3), 1.59-1.71 (2H, m, CH_2), 1.79-1.92 und 2.00-2.11 (2H, 2m, 1:1, CH_2), 2.64 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-C(4)), 6.74-6.77, 7.24-7.30, 7.52-7.58 und 7.67-7.70 (4H, 4m, 1:1:1:1, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+H^+$: 310.14, gefunden 310.14; berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+Na^+$: 332.12, gefunden 332.12; berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+K^+$: 348.10, gefunden 348.09

cci_m-CF₃

Synthesevorschrift analog zu cci_o-CF₃ unter Verwendung von 3-(Trifluoromethyl)-anilin. Reaktionsdauer: 7 Stunden. Nach Umkristallisation aus Ethanol bei -20°C wurde die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 904 mg (67%) als gelbe Kristalle erhalten.

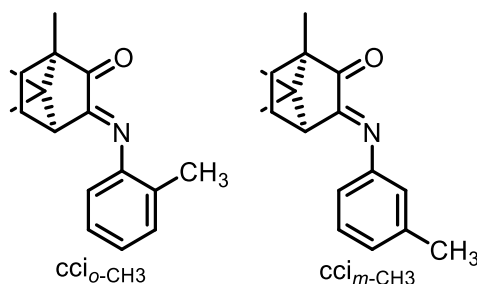
Elementaranalyse für C₁₇H₁₈F₃NO:

Berechnet C 66.01, H 5.87, N 4.53; gefunden C 66.04, H 5.89, N 4.56

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.91, 0.99 und 1.09 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.56-1.70 (2H, m, CH₂), 1.86-1.92 und 2.05-2.14 (2H, 2m, 1:1, CH₂), 2.73 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-C(4)), 7.07-7.09, 7.15-7.16, 7.44-7.46 und 7.51-7.55 (4H, 4m, 1:1:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₁₈F₃NO+H⁺: 310.14, gefunden 310.14; berechnet für C₁₇H₁₈F₃NO+Na⁺: 332.12, gefunden 332.12; berechnet für C₁₇H₁₈F₃NO+K⁺: 348.10, gefunden 348.10

8.3.7 cci_o-CH₃ / cci_m-CH₄



cci_o-CH₃

700 mg (6.533 mmol) 2-Methyl-anilin, 1.086 g (6.533 mmol) (1*R*)-(-)-Campherchinon und 124.3 mg (0.653 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden in trockenem Toluol für 6 Stunden gerührt. Mithilfe eines Wasserabscheiders wurde das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt, in eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und anschließend mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine (gesättigte wässrige NaCl-Lösung) vorgetrocknet, anschließend über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein gelber Rückstand erhalten. Nach Umkristallisation aus Ethanol bei -20°C wurde die Zielverbindung als gelbe Kristalle mit einer Ausbeute von 1.001 g (60%) erhalten.

Elementaranalyse für C₁₇H₂₁NO:

Berechnet C 79.96, H 8.29, N 5.49; gefunden C 79.60, H 8.30, N 5.38

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.91, 0.96 und 1.08 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.50-1.70 (2H, m, CH₂), 1.81-1.92 und 1.98-2.09 (2H, 2m, 1:1, CH₂), 2.13 (3H, s, 1 x CH₃), 2.63 (1H, d, *J* = 4.6 Hz, H-C(4)), 6.59-6.62, 7.04-7.10, 7.14-7.18 und 7.20-7.23 (4H, 4m, 1:1:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₂₁NO+H⁺: 256.17, gefunden 256.17; berechnet für C₁₇H₂₁NO+Na⁺: 278.15, gefunden 278.15

cci_m-CH₃

Synthesevorschrift analog zu cci_o-CH₃ unter Verwendung von 3-Methyl-anilin. Reaktionsdauer: 7 Stunden. Nach Umkristallisation aus Ethanol bei -20°C wurde die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 417.1 mg (25%) als gelbe Kristalle erhalten.

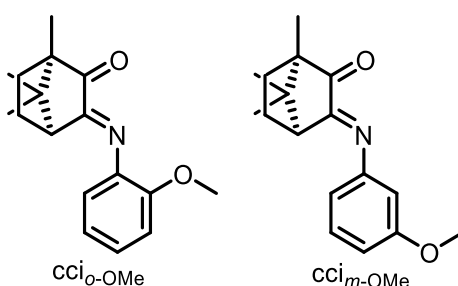
Elementaranalyse für C₁₇H₂₁NO:

Berechnet C 79.96, H 8.29, N 5.49; gefunden C 79.59, H 8.22, N 5.45

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.88, 0.97 und 1.07 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.54-1.68 (2H, m, CH₂), 1.78-1.91 und 2.01-2.16 (2H, 2m, 1:1, CH₂), 2.36 (3H, s, 1 x CH₃), 2.78 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-C(4)), 6.66-6.72, 6.98-7.01 und 7.22-7.28 (4H, 3m, 2:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₂₁NO+H⁺: 256.17, gefunden 256.17; berechnet für C₁₇H₂₁NO+Na⁺: 278.15, gefunden 278.15

8.3.8 cci_o-OMe / cci_m-OMe



cci_o-OMe

550 mg (4.466 mmol) 2-Methoxy-anilin, 742.4 mg (4.466 mmol) (1*R*)-(-)-Campherchinon und 85 mg (0.447 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden in trockenem Toluol für 6 Stunden gerührt. Mithilfe eines Wasserabscheiders wurde das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt, in eine gesättigte

wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und anschließend mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine (gesättigte wässrige NaCl-Lösung) vorgetrocknet, anschließend über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein brauner Rückstand erhalten. Nach erster Umkristallisation aus Ethanol bei -20°C und anschließender zweiter Umkristallisation aus n-Hexan bei -20°C wurde die Zielverbindung als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 643.5 g (53%) erhalten.

Elementaranalyse für C₁₇H₂₁NO₂:

Berechnet C 75.25, H 7.80, N 5.16; gefunden C 75.25, H 7.88, N 5.11

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.91, 0.96 und 1.07 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.54-1.66 (2H, m, CH₂), 1.81-1.87 und 1.92-2.00 (2H, 2m, 1:1, CH₂), 2.54 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-C(4)), 3.79 (3H, s, 1 x O-CH₃), 6.75-6.78, 6.93-6.97 und 7.11-7.15 (4H, 3m, 1:2:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₂₁NO₂+H⁺: 272.17, gefunden 272.16; berechnet für C₁₇H₂₁NO₂+Na⁺: 294.15, gefunden 294.14

cci_m-OMe

Synthesevorschrift analog zu cci_o-OMe unter Verwendung von 3-Methoxy-anilin. Reaktionsdauer: 6 Stunden. Nach Umkristallisation aus Ethanol bei -20°C wurde die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 493.1 mg (41%) als gelbe Kristalle erhalten.

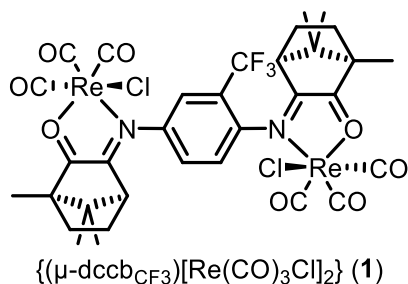
Elementaranalyse für C₁₇H₂₁NO₂:

Berechnet C 75.25, H 7.80, N 5.16; gefunden C 74.91, H 7.84, N 5.20

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.89, 0.98 und 1.07 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.56-1.67 (2H, m, CH₂), 1.82-1.90 und 2.04-2.13 (2H, 2m, 1:1, CH₂), 2.79 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-C(4)), 3.80 (3H, s, 1 x O-CH₃), 6.45-6.46, 6.71-6.74 und 7.25-7.27 (4H, 3m, 2:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₂₁NO₂+H⁺: 272.17, gefunden 272.16; berechnet für C₁₇H₂₁NO₂+Na⁺: 294.15, gefunden 294.14

8.3.9 $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CF}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**1**)



156.9 mg (0.332 mmol) enantiomerenreines (*R,R*)- $\text{dccb}_{\text{CF}_3}$ und 240.2 mg (0.664 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ wurden in Toluol unter Rückfluss für 16 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein weinrotes Pulver erhalten, welches aus Toluol bei -20°C umkristallisiert wurde. Die Zielverbindung wurde als weinrotes Pulver mit einer Ausbeute von 269.9 mg (75%) erhalten.

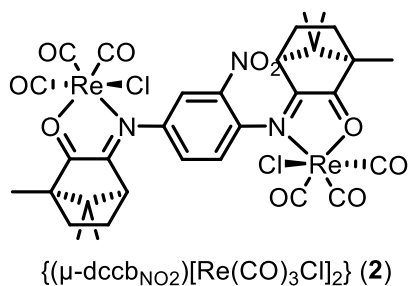
Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2 \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8$:

Berechnet C 38.80, H 3.12, N 2.48; gefunden C 38.61, H 3.24, N 2.67

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.98, 1.03, 1.10, 1.13, 1.27 und 1.29 (18H, 6s, 1:1:1:1:1:1, 6 x CH_3), 1.67-2.22 (8H, m, 4 x CH_2), 2.76 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-C(4)), 2.96 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-C(4)), 7.50-7.54, 7.80-7.81 und 7.89-7.92 (3H, 3m, 1:1:1, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2 + \text{H}^+$: 1085.26, gefunden 1085.26

8.3.10 $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{NO}_2})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**2**)



Die Synthese von $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{NO}_2})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**2**) verlief analog zur Synthese von **1**. Die Reaktionszeit betrug 20 Stunden. Die Umkristallisation erfolgte aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Dichlormethanlösung. Die Zielverbindung wurde als braun-violetter Feststoff mit einer Ausbeute von 178.2 mg (60%) erhalten.

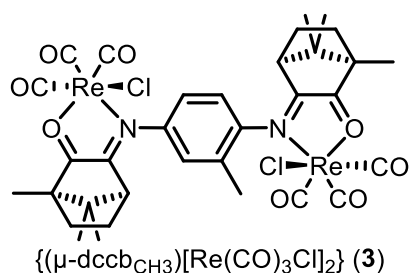
Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Re}_2$

Berechnet C 36.23, H 2.95, N 3.96; gefunden C 37.42, H 3.36, N 4.22

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 1.01 (6H, m, 2 x CH_3), 1.12, 1.14, 1.28 und 1.20 (12H, 4s, 1:1:1:1, 4 x CH_3), 1.91-2.02 (4H, m, 2 x CH_2), 2.06-2.20 (4H, m, 2 x CH_2), 2.82 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-C(4)), 2.95 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-C(4)), 7.69-7.70, 7.74 und 8.09-8.10 (3H, 3m, 1:1:1, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{Cl}_1\text{N}_3\text{O}_7\text{Re}_1+\text{H}^+$: 756.15, gefunden 756.14

8.3.11 $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{CH}_3})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**3**)



80 mg (0.191 mmol) enantiomerenreines (*R,R*)- $\text{dccb}_{\text{CH}_3}$ und 138.2 mg (0.382 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ wurden in Toluol unter Rückfluss für 14 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur fiel ein dunkelroter Feststoff aus, welcher abfiltriert und mit 2 ml Toluol und 2 ml *n*-Hexan gewaschen wurde. Die Zielverbindung wurde als weinrotes Pulver mit einer Ausbeute von 145.4 mg (74%) erhalten.

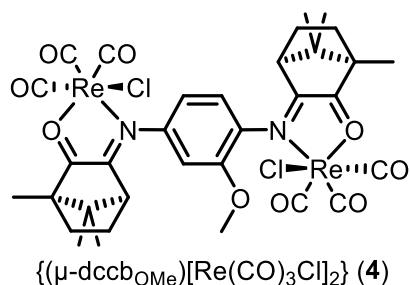
Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$

Berechnet C 38.48, H 3.33, N 2.72; gefunden C 38.17, H 3.25, N 2.70

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.95, 1.05, 1.11, 1.25 und 1.28 (18H, 5s, 1:1:2:1:1, 6 x CH_3), 1.72-2.22 (8H, m, 4 x CH_2), 2.39 (3H, s, 1 x CH_3), 2.69 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-C(4)), 2.97 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-C(4)), 7.11-7.15, 7.37-7.38 und 7.42-7.45 (3H, 3m, 1:1:1, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}_2+\text{H}^+$: 725.18, gefunden 725.18

8.3.12 $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{OMe}})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**4**)



Die Synthese von $\{(\mu\text{-dccb}_{\text{OMe}})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}$ (**4**) verlief analog zur Synthese von **3**. Die Reaktionszeit betrug 6 Stunden. Die Zielverbindung wurde als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 48.1 mg (51%) erhalten.

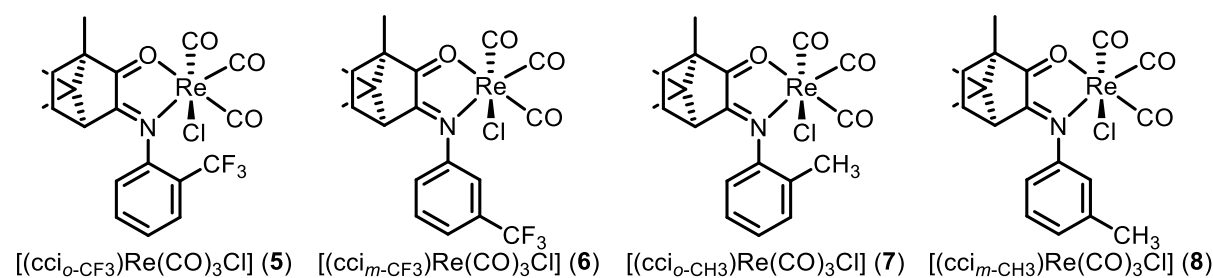
Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_9\text{Re}_2$

Berechnet C 37.89, H 3.28, N 2.68; gefunden C 38.71, H 3.83, N 2.28

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.98, 1.02, 1.11, 1.13 und 1.26 (18H, 5s, 1:1:1:1:2, 6 x CH_3), 1.84-1.96 (4H, m, 2 x CH_2), 2.28-2.38 (4H, m, 2 x CH_2), 2.79 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-C(4)), 3.09 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-C(4)), 4.00 (3H, s, 1 x O- CH_3), 6.80-6.84, 7.22-7.23 und 7.44-7.50 (3H, 3m, 1:1:1, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{Re}+\text{H}^+$: 763.16, gefunden 763.15

8.3.13 $[(\text{cci}_{\text{o-CF}_3})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**5**) / $[(\text{cci}_{\text{m-CF}_3})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**6**) / $[(\text{cci}_{\text{o-CH}_3})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**7**) / $[(\text{cci}_{\text{m-CH}_3})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**8**)



Allgemeine Synthesevorschrift:

$[(\text{cci}_{\text{o-CF}_3})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**5**):

150 mg (0.485 mmol) (*R*)- $\text{cci}_{\text{o-CF}_3}$ und 175 mg (0.485 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ wurden in Toluol unter Rückfluss für 5 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde aus Diethylether bei -20°C umkristallisiert. Die Zielverbindung wurde als rote Kristalle mit einer Ausbeute von 205.2 mg (68.66%) erhalten.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClF}_3\text{NO}_4\text{Re}$:

Berechnet C 39.06, H 2.95, N 2.28; gefunden C 39.33, H 3.04, N 2.28

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 1.00, 1.07 und 1.27 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH_3), 1.66-2.20 (4H, 2m, 1:3, 2 x CH_2), 2.68 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-C(4)), 7.53-7.59, 7.66-7.73 und 7.80-7.83 (4H, 3m, 1:2:1, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+H^+$: 310.14, gefunden 310.14; berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+Na^+$: 332.12, gefunden 332.12; berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+K^+$: 348.10, gefunden 348.09; berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NORe^+$: 580.07, gefunden 580.07

$[(cci_{m-CF_3})Re(CO)_3Cl]$ (**6**):

| | | |
|------------------------|--------|------------|
| (R) - cci_{m-CF_3} | 150 mg | 0.485 mmol |
| $Re(CO)_5Cl$ | 175 mg | 0.485 mmol |

Ausbeute: 194 mg (65%)

Elementaranalyse für $C_{20}H_{18}ClF_3NO_4Re$:

Berechnet C 39.06, H 2.95, N 2.28; gefunden C 39.17, H 3.08, N 2.37

1H -NMR (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.98, 1.11 und 1.26 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH_3), 1.76-2.33 (4H, m, 2 x CH_2), 2.95 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-C(4)), 7.48-7.61 und 7.68-7.74 (4H, 2m, 2:2, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+H^+$: 310.14, gefunden 310.15; berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+Na^+$: 332.12, gefunden 332.13; berechnet für $C_{17}H_{18}F_3NO+K^+$: 348.09, gefunden 348.09

$[(cci_{o-CH_3})Re(CO)_3Cl]$ (**7**):

| | | |
|------------------------|----------|------------|
| (R) - cci_{o-CH_3} | 150 mg | 0.587 mmol |
| $Re(CO)_5Cl$ | 212.5 mg | 0.587 mmol |

Ausbeute: 197.6 mg (60%)

Elementaranalyse für $C_{20}H_{21}ClNO_4Re$:

Berechnet C 42.82, H 3.77, N 2.50; gefunden C 42.78, H 3.85, N 2.54

1H -NMR (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.96, 1.07 und 1.24 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH_3), 1.97-2.18 (4H, m, 2 x CH_2), 2.40 (3H, s, 1 x CH_3), 2.67 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-C(4)), 7.27-7.34 (4H, m, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $C_{17}H_{21}NO+H^+$: 256.17, gefunden 256.17; berechnet für $C_{17}H_{21}NO+Na^+$: 278.15, gefunden 278.15

$[(cci_{m-CH_3})Re(CO)_3Cl]$ (**8**):

| | | |
|------------------------|----------|------------|
| (R) - cci_{m-CH_3} | 150 mg | 0.587 mmol |
| $Re(CO)_5Cl$ | 212.5 mg | 0.587 mmol |

Ausbeute: 192 mg (58%)

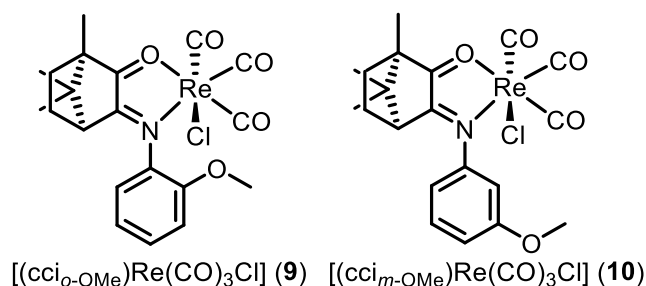
Elementaranalyse für C₂₀H₂₁ClNO₄Re:

Berechnet C 42.82, H 3.77, N 2.50; gefunden C 42.72, H 3.77, N 2.53

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.94, 1.09 und 1.24 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.76-1.98 (2H, m, 1 x CH₂), 2.02-2.13 und 2.19-2.32 (2H, 2m, 1:1, 1 x CH₂), 2.44 (3H, s, 1 x CH₃), 2.98 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-C(4)), 7.07-7.09, 7.26-7.29 und 7.39-7.45 (4H, 3m, 2:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₂₁NO+H⁺: 256.17, gefunden 256.17; berechnet für C₁₇H₂₁NO+Na⁺: 278.15, gefunden 278.15; C₁₇H₂₁NO+K⁺: 294.13, gefunden 294.12

8.3.14 [(*cc*i_o-OMe)Re(CO)₃Cl] (**9**) / [(*cc*i_m-OMe)Re(CO)₃Cl] (**10**)



[(*cc*i_o-OMe)Re(CO)₃Cl] (**9**):

130 mg (0.479 mmol) (*R*)-*cc*i_o-OMe und 173.3 mg (0.479 mmol) Re(CO)₅Cl wurden in Toluol unter Rückfluss für 6 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde mit Diethylether gewaschen. Die Zielverbindung wurde als rotes Pulver mit einer Ausbeute von 236.7 mg (86%) erhalten.

Elementaranalyse für C₂₀H₂₁ClNO₅Re:

Berechnet C 41.63, H 3.67, N 2.43; gefunden C 41.69, H 3.70, N 2.46

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 1.01, 1.08 und 1.25 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.65-1.71 und 1.88-1.95 (2H, 2m, 1:1, 1 x CH₂), 2.01-2.17 (2H, m, 1 x CH₂), 2.74 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-C(4)), 3.90 (3H, s, 1 x O-CH₃), 7.06-7.12 und 7.33-7.47 (4H, 2m, 2:2, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₂₁NO₂+H⁺: 272.17, gefunden 272.17; berechnet für C₁₇H₂₁NO₂+Na⁺: 294.15, gefunden 294.15; berechnet für C₂₀H₂₁NO₅Re⁺: 542.10, gefunden 542.10

[(*cc*i_m-OMe)Re(CO)₃Cl] (**10**):

| | | |
|---|----------|------------|
| (<i>R</i>)- <i>cc</i> i _m -OMe | 130 mg | 0.479 mmol |
| Re(CO) ₅ Cl | 173.3 mg | 0.479 mmol |

Ausbeute: 199.6 mg (72%)

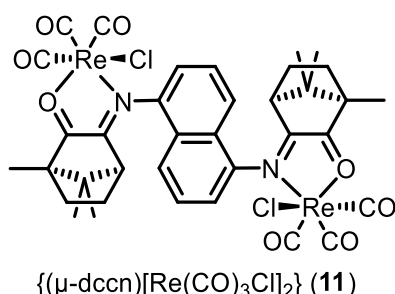
Elementaranalyse für C₂₀H₂₁ClNO₅Re:

Berechnet C 41.63, H 3.67, N 2.43; gefunden C 41.76, H 3.70, N 2.41

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.96, 1.10 und 1.25 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.77-1.84, 1.90-1.97, 2.04-2.11 und 2.18-2.29 (4H, 4m, 1:1:1:1, 2 x CH₂), 3.01 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-C(4)), 3.87 (3H, s, 1 x O-CH₃), 6.80-6.82, 6.85-6.88, 6.98-7.02 und 7.42-7.46 (4H, 4m, 1:1:1:1, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₂₁NO₂+H⁺: 272.17, gefunden 272.16; berechnet für C₁₇H₂₁NO₂+Na⁺: 294.15, gefunden 294.15

8.3.15 {(μ-dccn)[Re(CO)₃Cl]₂} (**11**)



143 mg (0.396 mmol) Re(CO)₅Cl und 90 mg (0.198 mmol) enantiomerenreines (*R,R*)-dccn wurden in 40 ml Toluol für 7 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen des dunkelroten Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur war ein dunkelroter Feststoff ausgefallen. Dieser wurde über eine Glasfritte abfiltriert, anschließend mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Zielverbindung wurde als feinpulvriger roter Feststoff mit einer Ausbeute von 100 mg (50%) erhalten.

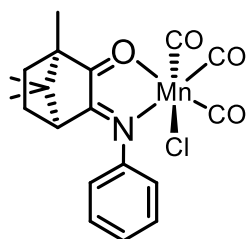
Elementaranalyse für C₃₆H₃₄Cl₂N₂O₈Re₂:

Berechnet C 40.56, H 3.22, N 2.63; gefunden C 40.94, H 3.54, N 2.65

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 1.02, 1.06, 1.08 und 1.10 (12H, 4s, 1:1:1:1, 4 x CH₃), 1.29 und 1.32 (6H, 2s, 1:1, 2 x CH₃), 1.84-2.24 (8H, m, 4 x CH₂), 2.57 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-C(4)), 2.65 (1H, d, *J* = 5.1 Hz, H-C(4)), 7.27-7.29, 7.53-7.55, 7.72-7.78, 7.80-7.85 und 8.51-8.53 (6H, 5m, 1:1:2:1:1, C₁₀H₆).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₃₀H₃₄N₂O₂+Na⁺: 477.25, gefunden 477.25; berechnet für C₃₃H₃₄ClN₂O₅Re+Na⁺: 783.16, gefunden 783.16

8.3.16 [(*cci*)Mn(CO)₃Cl] (**12**)



[(*cci*)Mn(CO)₃Cl] (**12**)

178.6 mg (0.741 mmol) (*R*)-*cci* und 190 mg (0.741 mmol) Mn(CO)₅Cl wurden in Diethylether bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde des Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 40 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Filtration und trocknen des violetten Feststoffes wurde die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 255.2 mg (83%) erhalten.

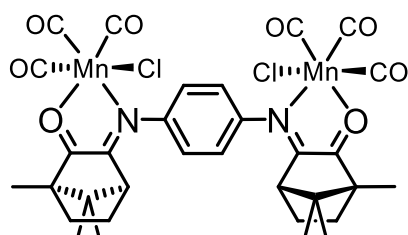
Elementaranalyse für C₁₉H₁₉ClNO₄Mn:

Berechnet C 54.89, H 4.61, N 3.37; gefunden C 54.31, H 4.56, N 3.42

¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ [ppm]: 0.92, 1.06 und 1.19 (9H, 3s, 1:1:1, 3 x CH₃), 1.65-1.81, 1.93-2.03 und 2.09-2.26 (4H, 3m, 2:1:1, 2 x CH₂), 2.89 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-C(4)), 7.29-7.33, 7.40-7.47 und 7.51-7.57 (5H, 3m, 2:1:2, Ph).

MS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₆H₁₉NO+Na⁺: 264.14, gefunden: 264.14

8.3.17 {(μ-*dccb*)[Mn(CO)₃Cl]₂} (**13**)



{(μ-*dccb*)[Mn(CO)₃Cl]₂} (**13**)

80 mg (0.198 mmol) (*R,R*)-*dccb* und 91.1 mg (0.396 mmol) Mn(CO)₅Cl wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss für 22 Stunden gerührt. Anschließend wurde des Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Filtration und trocknen des violetten Feststoffes wurde die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 134.3 mg (90%) erhalten.

Elementaranalyse für $C_{32}H_{32}Cl_2N_2O_8Mn_2$:

Berechnet C 51.02, H 4.28, N 3.73; gefunden C 50.07, H 4.53, N 3.57

1H -NMR (250 MHz, CH_2Cl_2): δ [ppm]: 0.94, 1.08 und 1.21 (18H, 3s, 1:1:1, 6 x CH_3), 1.64-1.82, 1.93-2.07 und 2.18-2.26 (8H, 3m, 2:1:1, 4 x CH_2), 2.96 (1H, d, $J = 4.3$ Hz, H-C(4)), 7.48 (4H, s, Ph).

MS (ESI) m/z berechnet für $C_{26}H_{32}N_2O_2+Na^+$: 427.24, gefunden: 427.25

9. Anhang

9.1 Kristalldaten

Tabelle 43: Kristalldaten der Liganden dccb_{OMe} , $\text{cci}_{m\text{-OMe}/\text{NH}_2}$ und $\text{cci}_{m\text{-Me}/\text{NH}_2}$.

| | dccb_{OMe} | $\text{cci}_{m\text{-OMe}/\text{NH}_2}$ | $\text{cci}_{m\text{-Me}/\text{NH}_2}$ |
|---|--|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ |
| Formelgewicht | 526.69 | 286.36 | 270.36 |
| T (K) | 130(2) | 135(2) | 135(2) |
| Wellenlänge (Å) | 1.54178 | 1.54178 | 1.54178 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1$ | $P2_1$ | $P2_1$ |
| a (Å) | 9.3547(4) | 7.1595(2) | 7.3236(2) |
| b (Å) | 14.3804(6) | 11.7451(3) | 11.3557(3) |
| c (Å) | 11.0833(5) | 18.7305(5) | 17.9971(6) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 92.606(2) | 90.8500(10) | 90.144(2) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 1489.43(11) | 1574.86(7) | 1496.72(8) |
| Z | 2 | 4 | 4 |
| $D_{\text{berechn.}}$ (g cm ⁻³) | 1.174 | 1.208 | 1.200 |
| Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹) | 0.583 | 0.634 | 0.586 |
| F (000) | 568 | 616 | 584 |
| Kristallgröße (mm ³) | 0.336 x 0.224 x 0.174 | 0.171 x 0.146 x 0.055 | 0.172 x 0.111 x 0.021 |
| θ Bereich (°) | 3.993 to 66.743 | 2.359 to 66.567 | 2.455 to 66.404 |
| Indexbereich | -11<=h<=10, -17<=k<=16, -13<=l<=12 | -8<=h<=8, -11<=k<=13, -21<=l<=21 | -8<=h<=8 -10<=k<=13 -20<=l<=20 |
| Gemessene Reflexe | 23564 | 33640 | 20892 |
| Unabhängige Reflexe | 4925 [R(int) = 0.0449] | 4949 [R(int) = 0.0465] | 4675 [R(int) = 0.0630] |
| Vollständigkeit bezgl. Theta = 66.567°, 66.404° | 97.0 % | 97.3 % | 97.6 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.6761 and 0.6150 | 0.7438 and 0.6724 | 0.7438 and 0.6724 |
| 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 | 4925 / 130 / 347 | 4949 / 1 / 391 | 4675 / 13 / 379 |
| GOF | 1.049 | 1.036 | 1.038 |
| R1, wR2 [I > 2 σ (I)] | R1 = 0.0805, wR2 = 0.1989 | R1 = 0.0347, wR2 = 0.0873 | R1 = 0.0446, wR2 = 0.1033 |
| R1, wr2 (alle Daten) | R1 = 0.0848, wR2 = 0.2019 | R1 = 0.0382, wR2 = 0.0899 | R1 = 0.0601, wR2 = 0.1119 |
| Größtes Max. und Min. (e Å ⁻³) | | 0.293 and -0.155 | 0.300 and -0.191 |

Tabelle 44: Kristalldaten von Komplex **3** und den Liganden $\text{cci}_{\text{O-CF}_3}$ und $\text{cci}_{\text{O-CH}_3}$.

| | 3 | $\text{cci}_{\text{O-CF}_3}$ | $\text{cci}_{\text{O-CH}_3}$ |
|--|---|---|---|
| Summenformel | 3 x $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ + 5 x CD_2Cl_2 | $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}$ |
| Formelgewicht | 3514.39 | 309.32 | 255.35 |
| T (K) | 130(2) | 135(2) | 135(2) |
| Wellenlänge (Å) | 0.71073 | 1.54178 Å | 1.54178 Å |
| Kristallsystem | Orthorhombic | Orthorhombic | Orthorhombic |
| Raumgruppe | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ |
| a (Å) | 10.4263(6) | 8.5390(4) Å | 7.4004(2) Å |
| b (Å) | 33.596(2) | 12.9242(5) Å | 7.9662(2) Å |
| c (Å) | 35.044(2) | 13.8391(6) Å | 24.5399(7) Å |
| α (°) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 90 | 90 | 90 |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 12275.3(13) | 1527.28(11) | 1446.70(7) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| $D_{\text{berechn.}}$ (g cm ⁻³) | 1.902 | 1.345 | 1.172 |
| Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹) | 6.309 | 0.920 | 0.558 |
| F (000) | 6768 | 648 | 552 |
| Kristallgröße (mm ³) | 0.274 x 0.084 x 0.045 | 0.390 x 0.330 x 0.243 | 0.140 x 0.080 x 0.044 |
| θ Bereich (°) | 1.311 to 25.094 | 4.681 to 66.552 | 3.602 to 66.571 |
| Indexbereich | -7<=h<=12 -38<=k<=39 -41<=l<=41 | -10<=h<=10 -14<=k<=14 -16<=l<=16 | -8<=h<=8 -9<=k<=9 -28<=l<=28 |
| Gemessene Reflexe | 80943 | 13836 | 10205 |
| Unabhängige Reflexe | 21520 [R(int) = 0.1262] | 2632 [R(int) = 0.0310] | 2487 [R(int) = 0.0349] |
| Vollständigkeit bezgl. Theta = 25.094°, 66.552°, 66.571° | 98.9 % | 98.7 % | 98.5 % |
| Absorption correction | | | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | | | 0.8642 and 0.7980 |
| 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 | 21520 / 2339 / 1409 | 2632 / 0 / 200 | 2487 / 0 / 173 |
| GOF | 1.18 | 1.055 | 1.052 |
| R1, wR2 [I > 2 σ (I)] | R1 = 0.1243, wR2 = 0.2631 | R1 = 0.0237, wR2 = 0.0597 | R1 = 0.0321, wR2 = 0.0766 |
| R1, wr2 (alle Daten) | R1 = 0.1494, wR2 = 0.2747 | R1 = 0.0240, wR2 = 0.0599 | R1 = 0.0358, wR2 = 0.0791 |
| Größtes Max. und Min. (e Å ⁻³) | 9.443 and -5.439 | 0.163 and -0.107 | 0.154 and -0.167 |

Tabelle 45: Kristalldaten der Komplexe 5, 6 und 7.

| | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|
| Summenformel | C ₂₀ H ₁₈ ClF ₃ NO ₄ Re | C ₂₀ H ₁₈ ClF ₃ NO ₄ Re | C ₂₀ H ₂₁ ClNO ₄ Re |
| Formelgewicht | 615.00 | 615.00 | 561.03 |
| T (K) | 135(2) | 135(2) | 135(2) |
| Wellenlänge (Å) | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a (Å) | 9.8574(5) | 7.3083(7) | 9.0539(5) |
| b (Å) | 14.6050(8) | 17.7980(14) Å | 13.3727(7) |
| c (Å) | 15.2267(9) | 24.464(2) Å | 16.6759(10) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 101.874(2) | 92.612(7) | 90 |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 2145.2(2) | 3178.9(5) | 2019.0(2) |
| Z | 4 | 6 | 4 |
| D _{berechn.} (g cm ⁻³) | 1.904 | 1.928 | 1.846 |
| Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹) | 5.841 | 5.912 | 6.175 |
| F (000) | 1184 | 1776 | 1088 |
| Kristallgröße (mm ³) | 0.146 x 0.101 x 0.014 | 0.094 x 0.055 x 0.037 | 0.102 x 0.062 x 0.034 |
| θ Bereich (°) | 1.952 to 26.397 | 1.415 to 25.479 | 1.952 to 28.347 |
| Indexbereich | -12<=h<=12 -18<=k<=18 -19<=l<=19 | -8<=h<=8 -21<=k<=21 -29<=l<=29 | -12<=h<=11 -17<=k<=13 -22<=l<=22 |
| Gemessene Reflexe | 35648 | 58572 | 20842 |
| Unabhängige Reflexe | 8789 [R(int) = 0.0485] | 11672 [R(int) = 0.1491] | 5034 [R(int) = 0.0803] |
| Vollständigkeit bezgl. Theta = 25.242° | 100.0 % | 100.0 % | 100.0 % |
| Absorption correction | Numerical | Numerical | Numerical |
| Max. and min. transmission | 0.8992 and 0.6088 | 0.702 and 0.5624 | 0.7831 and 0.5628 |
| 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 | 8789 / 1 / 541 | 11672 / 547 / 811 | 5034 / 0 / 245 |
| GOF | 0.961 | 0.804 | 0.94 |
| R1, wR2 [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0275, wR2 = 0.0436 | R1 = 0.0578, wR2 = 0.1179 | R1 = 0.0383, wR2 = 0.0505 |
| R1, wr2 (alle Daten) | R1 = 0.0355, wR2 = 0.0454 | R1 = 0.1225, wR2 = 0.1518 | R1 = 0.0617, wR2 = 0.0556 |
| Größtes Max. und Min. (e Å ⁻³) | 1.153 and -0.553 | 1.110 and -0.952 | 1.158 and -0.753 |

Tabelle 46: Kristalldaten der Komplexe **9** und **10**.

| | 9 | 10 |
|---|--|---|
| Summenformel | C ₂₀ H ₂₁ ClNO ₅ Re | C ₂₀ H ₂₁ ClNO ₅ Re |
| Formelgewicht | 577.03 | 577.03 |
| T (K) | 140(2) | 140(2) |
| Wellenlänge (Å) | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a (Å) | 9.7158(6) | 7.2087(4) |
| b (Å) | 10.9848(7) | 11.4525(6) |
| c (Å) | 19.3918(13) | 24.4767(14) |
| α (°) | 90 | 90 |
| β (°) | 91.342(3) | 90 |
| γ (°) | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 2069.0(2) | 2020.74(19) |
| Z | 4 | 4 |
| D _{berechn.} (g cm ⁻³) | 1.852 | 1.897 |
| Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹) | 6.032 | 6.177 |
| F (000) | 1120 | 1120 |
| Kristallgröße (mm ³) | 0.332 x 0.212 x 0.124 | 0.397 x 0.061 x 0.025 |
| θ Bereich (°) | 2.097 to 30.625 | 1.664 to 26.446 |
| Indexbereich | -13<=h<=13 -15<=k<=15 -27<=l<=27 | -8<=h<=8 -14<=k<=14 -30<=l<=30 |
| Gemessene Reflexe | 56838 | 51144 |
| Unabhängige Reflexe | 12661 [R(int) = 0.0328] | 4115 [R(int) = 0.0507] |
| Vollständigkeit bezgl. Theta = 25.242° | 100.0 % | 100.0 % |
| Absorption correction | Numerical | |
| Max. and min. transmission | 0.4909 and 0.1844 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² |
| Daten/restraints/Parameter | 12661 / 38 / 529 | 4115 / 6 / 253 |
| GOF | 1.026 | 1.144 |
| R1, wR2 [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0258, wR2 = 0.0524 | R1 = 0.0267, wR2 = 0.0415 |
| R1, wr2 (alle Daten) | R1 = 0.0364, wR2 = 0.0560 | R1 = 0.0305, wR2 = 0.0420 |
| Größtes Max. und Min. (e Å ⁻³) | 3.291 and -2.599 | 1.097 and -1.460 |

Tabelle 47: Kristalldaten des Liganden **dccn** und des Komplexes **11**.

| | dccn | 11 |
|---|---|---|
| Summenformel | C ₃₁ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ | C ₃₆ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₈ Re ₂ |
| Formelgewicht | 539.52 | 1065.95 |
| T (K) | 135(2) | 135(2) |
| Wellenlänge (Å) | 1.54178 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ |
| a (Å) | 11.7091(5) | 12.6026(6) |
| b (Å) | 7.0625(3) | 15.8567(7) |
| c (Å) | 16.7099(5) | 12.6274(6) |
| α (°) | 90 | 90 |
| β (°) | 90.741(2) | 110.988(3) |
| γ (°) | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 1381.72(9) | 2355.99(19) |
| Z | 2 | 4 |
| D _{berechn.} (g cm ⁻³) | 1.297 | 3.005 |
| Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹) | 2.351 | 10.576 |
| F (000) | 572 | 2048 |
| Kristallgröße (mm ³) | 0.312 x 0.310 x 0.124 | 0.111 x 0.092 x 0.088 |
| θ Bereich (°) | 2.644 to 65.791 | 1.727 to 28.378 |
| Indexbereich | -13<=h<=13 -8<=k<=8 -19<=l<=13 | -16<=h<=16 -21<=k<=21 -16<=l<=16 |
| Gemessene Reflexe | 16806 | 42017 |
| Unabhängige Reflexe | 4490 [R(int) = 0.0320] | 11703 [R(int) = 0.0888] |
| Vollständigkeit bezgl. Theta = 65.791°, 25.242° | 95.7 % | 100.0 % |
| Absorption correction | Semi-empirical | from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7528 and 0.6134 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² |
| Daten/restraints/Parameter | 4490 / 1 / 334 | 11703 / 622 / 579 |
| GOF | 1.021 | 0.983 |
| R1, wR2 [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0321, wR2 = 0.0811 | R1 = 0.0464, wR2 = 0.0619 |
| R1, wr2 (alle Daten) | R1 = 0.0338, wR2 = 0.0825 | R1 = 0.0974, wR2 = 0.0732 |
| Größtes Max. und Min. (e Å ⁻³) | 0.288 and -0.282 | 1.013 and -1.073 |

Tabelle 48: Kristalldaten der Komplexe 12 und 13.

| | 12 | 13 |
|--|--|---|
| Summenformel | C ₁₉ H ₁₉ Cl _{2.11} MnNO ₄ | C ₃₂ H ₃₂ Cl ₂ Mn ₂ N ₂ O ₈ |
| Formelgewicht | 454.91 | 753.37 |
| T (K) | 135(2) | 135.02 |
| Wellenlänge (Å) | 0.71073 | 1.54178 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P2</i> ₁ | <i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁ |
| a (Å) | 11.369(3) | 10.4819(14) |
| b (Å) | 7.201(2) | 11.526(2) |
| c (Å) | 11.729(3) | 33.624(7) |
| α (°) | 90 | 90 |
| β (°) | 95.059(16) | 90 |
| γ (°) | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 956.5(5) | 4062.3(12) |
| Z | 2 | 4 |
| D _{berechn.} (g cm ⁻³) | 1.579 | 1.232 |
| Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹) | 1.009 | 6.632 |
| F (000) | 466 | 1544 |
| Kristallgröße (mm ³) | 0.148 x 0.078 x 0.031 | 0.344 x 0.101 x 0.03 |
| θ Bereich (°) | 1.743 to 26.650 | 5.256 to 128.702 |
| Indexbereich | -13<=h<=14 -8<=k<=8 -14<=l<=14 | -11<=h<=6 -13<=k<=12 -38<=l<=38 |
| Gemessene Reflexe | 12156 | 14045 |
| Unabhängige Reflexe | 3829 [R(int) = 0.1588] | 5755 [Rint = 0.2319, Rsigma = 0.3462] |
| Vollständigkeit bezgl. Theta = 65.791°, 25.242° | 98.5 % | |
| Absorption correction | | |
| Max. and min. transmission | | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten/restraints/Parameter | 3829 / 1 / 227 | 5755/250/367 |
| GOF | 0.95 | 1.277 |
| R1, wR2 [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0854, wR2 = 0.1791 | R1 = 0.1743, wR2 = 0.4106 |
| R1, wr2 (alle Daten) | R1 = 0.1988, wR2 = 0.2300 | R1 = 0.2732, wR2 = 0.4681 |
| Größtes Max. und Min. (e Å ⁻³) | 0.941 and -1.185 | 1.24 and -1.21 |

9.2 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------|---|
| acac | Acetylacetonat |
| BL | Brückenliganden |
| bpy | 2,2'-Bipyridin |
| cci | Campherchinonimin |
| CORMs | CO-releasing molecules |
| dccb | Dicampherchinoniminbenzol |
| CV | Cyclovoltammetrie |
| dccn | Dicampherchinoniminnaphthalin |
| DFT | Dichte-Funktional-Theorie |
| E_{pa} | anodisches Peakpotential |
| E_{pc} | kathodisches Peakpotential |
| $E_{1/2}$ | Halbstufenpotential |
| EPR | Electron Paramagnetic Resonance |
| Et_2O | Diethylether |
| <i>fac</i> | facial |
| $fc^{0/+}$ | Ferrocen/Ferrocenium |
| HOMO | Highest occupied molecular orbital |
| iPr-DAB | 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadiene |
| IR | Infrarot |
| IVCT | Intervalence charge transfer |
| K_c | Komproportionierungskonstante |
| LLCT | Ligand-Ligand charge transfer |
| LMCT | Ligand-Metall charge transfer |
| LUMO | Lowest unoccupied molecular orbital |
| MLCT | Metall-Ligand charge transfer |
| MV | gemischtvalent |
| NIR | Nahinfrarot |
| NMR | Kernspinresonanz |
| OTTLE | <i>Optically Transparent Thin Layer Electrochemical</i> |
| RT | Raumtemperatur |
| SEC | Spektroelektrochemie |
| THF | Tetrahydrofuran |
| tmbp | 4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2'-biphosphine |
| UKS | spin-unrestricted Kohn-Sham |
| UV | Ultraviolett |
| Vis | sichtbare Bereich des Spektrums |
| XLCT | Halogenid-Ligand charge transfer |

10. Literatur

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580.
- [2] S. Roy, B. Sarkar, H.-G. Imrich, J. Fiedler, S. Záliš, R. Jimenez-Aparicio, F. A. Urbanos, S. M. Mobin, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9273.
- [3] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752.
- [4] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9741.
- [5] A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, H. Kvapilová, S. Záliš, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 678.
- [6] A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, Q. Zeng, F. Hartl, H. Kvapilová, S. Záliš, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 110.
- [7] M. M. Khusniyarov, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 1228.
- [8] M. Bubrin, A. Paretzki, R. Hübner, K. Beyer, B. Schwederski, P. Neugebauer, S. Záliš, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1621.
- [9] W. Kaim, M. Bubrin, R. Hübner in *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis* (Ed.: A. J. L. Pombeiro), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2013**, pp. 667–675.
- [10] V. Filippou, *Das Elektronentransferverhalten von Campherchinonimin-Liganden koordiniert an Ruthenium, Rhenium und Kupfer*, Universität Stuttgart, **2017**.
- [11] A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 291.
- [12] C.K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [13] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213.
- [14] M. B. Robin, P. Day in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Elsevier, **1968**, pp. 247–422.
- [15] W. Kaim, G. K. Lahiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778.
- [16] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [17] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10213.
- [18] S. F. Nelsen, A. E. Konradsson, M. N. Weaver, J. P. Telo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12493.
- [19] S. F. Nelsen, M. N. Weaver, A. E. Konradsson, J. P. Telo, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15431.
- [20] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 326.
- [21] R. Holze, *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 982.

- [22]W. Kaim, A. Klein (Eds.) *Spectroelectrochemistry. EPR, NMR, IR, UV/Vis/NIR, XAS*, Royal Soc. of Chemistry RSC, Cambridge, **2008**.
- [23]K. Ashley, S. Pons, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 673.
- [24]P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry. Theory, Practice and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [25]S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6469.
- [26]C. G. Pierpont, H. H. Downs, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4834.
- [27]V. Chechik, *Electron paramagnetic resonance*.
- [28]A. J. Stone, *Molecular Physics* **1964**, *7*, 311.
- [29]K. Hiramoto, N. Ojima, K. Kikugawa, *Free Radical Res.* **1997**, *27*, 45.
- [30]W. Kaim, J. Fiedler, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3373.
- [31]A. Gabrielsson, P. Matousek, M. Towrie, F. Hartl, S. Zalis, A. Vlcek, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6147.
- [32]D. Di Censo, S. Fantacci, F. de Angelis, C. Klein, N. Evans, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 980.
- [33]W. Kaim, M. Sieger, S. Greulich, B. Sarkar, J. Fiedler, S. Záliš, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1052.
- [34]C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
- [35]T. E. Keyes, R. J. Forster, P. M. Jayaweera, C. G. Coates, J. J. McGarvey, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5925.
- [36]K. A. Goldsby, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3002.
- [37]F. Baumann, W. Kaim, M. García Posse, N. E. Katz, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 658.
- [38]W. Kaim, V. Kasack, H. Binder, E. Roth, J. Jordanov, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1229.
- [39]B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, G. K. Lahiri, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3532.
- [40]W. Kaim, R. Reinhardt, J. Fiedler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2493.
- [41]R. F. Winter, *Organometallics* **2014**, *33*, 4517.
- [42]D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2270.
- [43]J. K. Beattie, N. S. Hush, P. R. Taylor, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 992.
- [44]S. Ernst, P. Haenel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1733.
- [45]C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5663.
- [46]A. P. Meacham, K. L. Druce, Z. R. Bell, M. D. Ward, J. B. Keister, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7887.

- [47]U. Grošelj, A. Meden, B. Stanovnik, J. Svete, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2365.
- [48]G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 52.
- [49]W. Flaig, H. Beutelspacher, H. Riemer, E. Kälke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *719*, 96.
- [50]B. S. Jensen, V. D. Parker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *0*, 367.
- [51]M.-H. Baik, C. K. Schauer, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11167.
- [52]D. H. Geske, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2671.
- [53]A. J. Wain, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *587*, 203.
- [54]R. L. Ward, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 852.
- [55]V. Filippou, S. Blickle, M. Bubrin, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**.
- [56]I. Löw, M. Bubrin, A. Paretzki, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *455*, 540.
- [57]S. Bauer, *Elektrochemische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften von Platin- und Rheniumverbindungen mit N-Donor-Liganden*, Universität Stuttgart, **2019**.
- [58]S. Bauer, S. Záliš, J. Fiedler, M. R. Ringenberg, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 2435.
- [59]W. Kaim, M. Moscherosch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 157.
- [60]H. H. Wilson, C. A. Koellner, Z. M. Hannan, C. B. Endy, M. W. Bezpalko, N. A. Piro, W. S. Kassel, M. D. Sonntag, C. R. Graves, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9622.
- [61]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.
- [62]M. Krejčík, M. Daněk, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *317*, 179.
- [63]S. Frantz, J. Fiedler, I. Hartenbach, T. Schleid, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3031.
- [64]H. Hartmann, T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 267.
- [65]A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics* **1996**, *15*, 236.
- [66]A. Drozd, M. Bubrin, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1013.
- [67]J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9283.
- [68]W. Kaim, T. Scheiring, M. Weber, J. Fiedler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1883.
- [69]S. Frantz, M. Sieger, I. Hartenbach, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, C. Duboc, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1122.
- [70]C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 69.
- [71]W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2909.
- [72]W. Kaim, S. Kohlmann, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 365.
- [73]T. Scheiring, A. Klein, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2569.

- [74]M. F. N. N. Carvalho, S. Leite, J. P. Costa, A. M. Galvão, J. H. Leitão, *J. Inorg. Biochem.* **2019**, *199*, 110791.
- [75]M. F. N.N. Carvalho, T. A. Fernandes, A. M. Galvão, H.-A. K. von Nidda, M. A.P. Sampaio, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 71.
- [76]M. Fernanda, N. N. Carvalho, *Port. Electrochim. Acta* **2004**, *22*, 3.
- [77]J. Karges, M. Kalaj, M. Bembicky, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**.
- [78]S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5810.
- [79]G. Speier, J. Csihony, A. M. Whalen, C. G. Pierpont, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *245*, 1.
- [80]W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187.
- [81]W. Kaim, H. E.A. Kramer, C. Vogler, J. Rieker, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 107.
- [82]E. Kianfar, U. Monkowius, E. Portenkirchner, G. Knör, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2014**, *69*, 691.
- [83]C. Risko, S. Barlow, V. Coropceanu, M. Halik, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *Chem. Commun. (Cambridge, England)* **2003**, 194.
- [84]M. M. Hansmann, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2206.
- [85]H. C. Schmidt, M. Spulber, M. Neuburger, C. G. Palivan, M. Meuwly, O. S. Wenger, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 595.
- [86]A. Preuß, M. Korb, D. Miesel, T. Ruffer, A. Hildebrandt, H. Lang, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14418.
- [87]T. Ito, S. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11480.
- [88]S.-Y. Hong, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E360.
- [89]M. A. Kobaisi, S. V. Bhosale, K. Latham, A. M. Raynor, S. V. Bhosale, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11685.
- [90]Z. Liu, G. Zhang, Z. Cai, X. Chen, H. Luo, Y. Li, J. Wang, D. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6965.
- [91]X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.
- [92]J. Oddershede, S. Larsen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1057.
- [93]S. C. Abrahams, J. M. Robertson, J. G. White, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 233.
- [94]P. Petkova, V. Nedkov, *Acta Phys. Pol., A* **2013**, *123*, 207.
- [95]H. Pfeiffer, A. Rojas, J. Niesel, U. Schatzschneider, *Dalton Trans.* **2009**, 4292.
- [96]A. M. Mansour, *J. Photochem. Photobiol., A* **2017**, *335*, 78.
- [97]A. M. Mansour, O. R. Shehab, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *822*, 91.
- [98]I. Chakraborty, S. J. Carrington, P. K. Mascharak, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2603.
- [99]S. J. Carrington, I. Chakraborty, P. K. Mascharak, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13828.

- [100] V. Yempally, S. J. Kyran, R. K. Raju, W. Y. Fan, E. N. Brothers, D. J. Darensbourg, A. A. Bengali, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4081.
- [101] A. S. Almeida, C. Figueiredo-Pereira, H. L. A. Vieira, *Front. Physiol.* **2015**, *6*, 33.
- [102] S. H. Heinemann, T. Hoshi, M. Westerhausen, A. Schiller, *Chem. Commun. (Cambridge, England)* **2014**, *50*, 3644.
- [103] G. Kikuchi, T. Yoshida, M. Noguchi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *338*, 558.
- [104] R. Motterlini, L. E. Otterbein, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2010**, *9*, 728.
- [105] A. B. Stein, R. Bolli, B. Dawn, S. K. Sanganalmath, Y. Zhu, O.-L. Wang, Y. Guo, R. Motterlini, Y.-T. Xuan, *J. Mol. Cell. Cardiol.* **2012**, *52*, 228.
- [106] M. A. Gonzales, P. K. Mascharak, *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *133*, 127.
- [107] Q. Jiang, Y. Xia, J. Barrett, A. Mikhailovsky, G. Wu, D. Wang, P. Shi, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11066.
- [108] R. D. Rimmer, A. E. Pierri, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1509.
- [109] U. Schatzschneider, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 19.
- [110] E. Torralba-Peñalver, Y. Luo, J.-D. Compain, S. Chardon-Noblat, B. Fabre, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6138.
- [111] F. Hartl, T. Mahabiersing, P. Le Floch, F. Mathey, L. Ricard, P. Rosa, S. Zális, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4442.
- [112] B. D. Rossenaar, F. Hartl, D. J. Stufkens, C. Amatore, E. Maisonhaute, J.-N. Verpeaux, *Organometallics* **1997**, *16*, 4675.
- [113] G. J. Stor, S. L. Morrison, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Organometallics* **1994**, *13*, 2641.
- [114] M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, P. D. Vaz, M. J. Calhorda, T. Mahabiersing, F. Hartl, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9213.
- [115] A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, D. J. Stufkens, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15346.
- [116] V. Yempally, S. Moncho, F. Hasanayn, W. Y. Fan, E. N. Brothers, A. A. Bengali, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11244.
- [117] S. A. Moya, R. Pastene, H. Le Bozec, P. J. Baricelli, A. J. Pardey, J. Gimeno, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 7.
- [118] E. Üstün, M. Çol Ayvaz, M. Sönmez Çelebi, G. Aşçı, S. Demir, İ. Özdemir, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *450*, 182.
- [119] F. Hartl, B. D. Rossenaar, G. J. Stor, D. J. Stufkens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 565.
- [120] T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4625.
- [121] G. N. Hemantha Kumar, J. Lakshmana Rao, N. O. Gopal, K. V. Narasimhulu, R.P.S. Chakradhar, A. Varada Rajulu, *Polymer* **2004**, *45*, 5407.

- [122] B. Sudhakar Reddy, N. O. Gopal, K. V. Narasimhulu, C. Linga Raju, J. L. Rao, B.C.V. Reddy, *J. Mol. Struct.* **2005**, 751, 161.
- [123] 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.
- [124] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112.
- [125] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- [126] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- [127] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42.
- [128] 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 et al., *Gaussian 16 Rev. C.01*, Wallingford, CT, **2016**.
- [129] 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.
- [130] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2018**, 8.
- [131] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, 2, 73.
- [132] D. D. Perrin, Armarego W. I. F., D. R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals, by D.D. Perrin. W.L.F. Armarego and Dawn R. Perrin*, Pergamon Press, Oxford, **1966**.
- [133] R. Davis, J. L.A. Durrant, C. C. Rowland, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 119.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Campherchinoniminliganden und ihr Elektronentransferverhalten unter Metallkoordination an Rhenium und Mangan“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

„Campherchinoniminliganden und ihr Elektronentransferverhalten unter Metallkoordination an Rhenium und Mangan“

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: _____

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____