UNTERSUCHUNGEN VON KOMPLEXEN MIT HEMILABILEN LIGANDEN IN UNTERSCHIEDLICHEN OXIDATIONSSTUFEN

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

Vorgelegt von

MARTINA BUBRIN
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. Wolfgang Kaim
Mitberichter:	Prof. Dr. René Peters
Prüfungsvorsitzender	Prof. Dr. Thomas Schleid
Tag der mündlichen Prüfung:	17.04.2014

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT STUTTGART

2014

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis Februar 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, das große wissenschaftliche Interesse an der Arbeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen danken.

Mein Dank gilt ferner

Dr. Wolfgang Frey (Institut für Organische Chemie) für die Durchführung der Röntgendiffraktometrie und für Tipps beim Lösen von Strukturen

Dr. Ing. Jan Fiedler (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Department of Molecular Electrochemistry, Prag) für UV-Vis-spektroelektrochemische Messungen

Dr. Ing. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilova (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Department of Electrocatalysis, Prag) für DFT-Rechnungen

Dipl. Chem. Fabian Ehret und Dr. David Schweinfurth für ESR-Messungen und deren Simulation

Prof. Dr. František Hartl und Dr. Qiang Zheng für die Unterstützung und die Möglichkeit Tieftemperatur spektroelektrochemischer Messungen (University of Reading)

Dipl. Chem. Alexa Paretzki für die SQUID -Messungen

Dr. Brigitte Schwederski für die Durchsicht des Manuskripts

Dipl. Chem. Anita Grupp, Dr. Michael Krafft und Dr. Mark Ringenberg für viele Diskussionen und Tipps

Meinem Bruder Dipl. Chem. Denis Bubrin für die anfängliche Hilfe beim Lösen der Kristallstrukturen und bei chemischen Fragestellungen

Barbara Förtsch für die Messung von Elementaranalysen und Katharina Török und Michaela Benzinger für (NMR-Messungen)

Meinen Laborpartnern Dr. David Schweinfurth, Dipl. Chem. Michael Sommer, Dipl. Chem. „Willi“ Filippou und Svenja Blickle für die schöne Zeit

Dem ganzen Arbeitskreis Kaim und Sarkar für die nette Atmosphäre

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der European Cooperation of Science and Technology; Projekt: Supramolecular photocatalytic water splitting (PERSPECT-H_2O) und beim DAAD.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und den Rückhalt bedanken

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 5

2 Kupfer-, Zink- und Silberkomplexe mit vierzähnigen 1,4-Diaza-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-Liganden 9

2.1 Einleitung 9

2.2 Synthese der Komplexe und Liganden 12

2.2.1 Liganden 12

2.2.2 Komplexe des Liganden DAB_{OMe} 12

2.2.3 Komplexe des Liganden DAB_{SMe} 14

2.2.4 Komplexe des Liganden DAB_{SeMe} 16

2.3 Molekülstrukturanalyse 18

2.3.1 Struktur der Liganden 18

2.3.2 Molekülstrukturen der DAB-Komplexe 4-11 20

2.4 Elektronentransferverhalten der Kupferkomplexe mit vierzähnigen-DAB-Liganden 42

2.4.1 Aufklärung des Redoxmechanismus anhand der Cyclovoltammetrie 42

2.4.2 Spektroskopische und spektroelektrochemische Methoden 51

2.5 Zusammenfassung 58

3 Cobaltchloridkomplexe mit vierzähnigen 1,4-Diaza-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-Liganden 61

3.1 Einleitung 61

3.2 Synthese und Charakterisierung der $CoDAB_{EMe}$-Komplexe 62

3.3 Kristallstrukturanalytische Untersuchungen der Cobaltkomplexe 63

3.4 Aufklärung des Redoxmechanismus 72

3.4.1 Cyclovoltammetrie 72

3.4.2 UV-Vis-Spektroskopie und Spektroelektrochemie 79

3.5 ESR-Spektroskopie und Magnetismus 84

3.6 Zusammenfassung 85

4 Arenruthenium und –osmium-Komplexe mit potentiell hemilabilen Amidophenolat-Liganden 87

4.1 Einleitung 87
4.2 Synthese und Charakterisierung 89
4.3 Kristallstrukturanalyse 92
4.4 Elektronentransferverhalten 103
4.4.1 Cyclovoltammetrie 103
4.4.2 UV-Vis-Spektroelektrochemie 110
4.4.3 ESR-Spektroskopie 116
4.5 Wasserstoffaktivierung 119
4.6 Zusammenfassung 120

5 Experimenteller Teil 123

5.1 Methoden und Geräte 123
5.2 Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien 124
5.3 Synthese des Methylselenoanilin[189] 125
5.4 DAB-Liganden Synthese[190] 125
5.4.1 DAB_{OMe} (1) 126
5.4.2 DAB_{sMe} (2) 126
5.4.3 DAB_{SeMe} (3) 127
5.5 Synthese der DAB-Komplexe 127
5.5.1 $[Cu(DAB_{OMe})_2]BF_4$ (4)BF_4 127
5.5.2 $[Cu(DAB_{OMe})_2](BF_4)_2$ (4)$(BF_4)_2$ 128
5.5.3 $[Ag(DAB_{OMe})_2]BF_4$ (5)BF_4 129
5.5.4 $[Zn(DAB_{OMe})_2](OTf)_2$ (6)$(OTf)_2$ 129
5.5.5 $[CuDAB_{SMe}]BF_4$ (7)BF_4 130
5.5.6 $[CuDAB_{SMe}](OTf)_2$ (7)$(OTf)_2$ 130
5.5.7 $[AgDAB_{SMe}]BF_4$ (8)BF_4 131
5.5.8 $[ZnDAB_{SMe}](OTf)_2$ (9) 131
5.5.9 $[CuDAB_{SeMe}]ClO_4$ (10)ClO_4 132
5.5.10 $[CuDAB_{SeMe}](OTf)_2$ (10)$(OTf)_2$ 132
5.5.11 $[AgDAB_{SeMe}]PF_6$ (11)PF_6 133
5.6 Synthese der Cobalt-DAB_{EMe} Komplexe 133
5.6.1 $[CoDAB_{OMe}Cl_2]$ (12) 133
5.6.2 $[CoDAB_{SMe}Cl_2]$ (13) 134

5.6.3 [$CoDAB_{SeMe}Cl_2$] (14) 134
5.6.4 [$CoDAB_{SMe}Cl_2$]BAr^F (13)BAr^F 135
5.6.5 [$CoDAB_{SeMe}Cl_2$]BAr^F (14)BAr^F 135

5.7 Synthese von neuen H_2Q-Liganden 136
5.7.1 H_2Q_{SeMe} (15_{Se}) 136
5.7.2 H_2Q_{Et} (15_{Et}) 137

5.8 Synthese der neutralen Halbsandwichkomplexe 138
5.8.1 [$RuCymQ_{SMe}$] (16) 138
5.8.2 [$RuCymQ_{SeMe}$] (17) 139
5.8.3 [$RuCymQ_{OMe}$] (18) 139
5.8.4 [$RuCymQ_{H}$] (19) 140
5.8.5 [$RuCymQ_{Et}$] (20) 141
5.8.6 [$RuCymQ_{3\text{-}CF3}$] (21) 141
5.8.7 [$OsCymQ_{SMe}$] (22) 142
5.8.8 [$OsCymQ_{SeMe}$] (23) 142
5.8.9 [$OsCymQ_{OMe}$] (24) 143

5.9 Synthese der monokationischen Halbsandwichkomplexe 144
5.9.1 [$RuCymQ_{SMe}$]BAr^F (16)BAr^F 144
5.9.2 [$RuCymQ_{SeMe}$]BAr^F (17)(BAr^F) 144

6 Zusammenfassung 147

7 Summary 156

8 Literatur 164

9 Anhang 174

9.1 Kristallstruktur Parameter 174

9.2 Anhang zu Kapitel 4 200

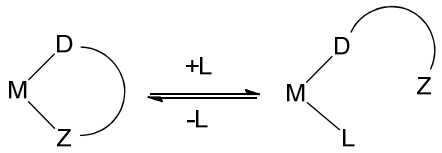
9.3 Abkürzungsverzeichnis 203

Erklärung zur Eigenständigkeit der Dissertation 205

Lebenslauf 206

1 Einleitung

Der Begriff des „*hemilabilen Liganden*“ wurde vor 25 Jahren von John C. Jeffrey und Thomas B. Rauchfuss geprägt und bezeichnet einen multidentaten Liganden, der mit mindestens einem Donor fest an das Metall bindet. Er muss außerdem eine labile Donorfunktion besitzen, die einerseits an das Metall binden und andererseits aber von anderen Liganden leicht verdrängt werden kann (Schema 1)[1-4].

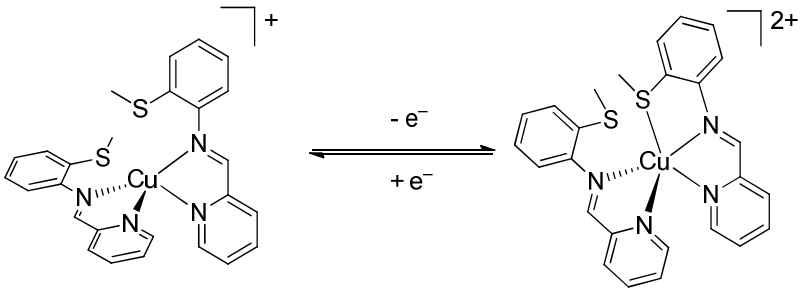


Schema 1: Modell eines Komplexes mit einem hemilabilen Liganden[2, 4].

Metallkomplexe mit hemilabilen Liganden können zahlreiche Reaktionen katalysieren, unter anderem Hydrogenierungen[5, 6], Hydroformylierungen[7], Olefin-Copolymerisationen[8] und Ringöffnungs-Metathese[2, 9]. Auch in der Natur finden sich Komplexe mit hemilabilen Liganden. So ist z.B. das Nickel-(II)-ion der Superoxodismutase von *Streptomyces seoulensis* im „ruhenden Zustand“ von fünf Liganden koordiniert, während im „aktiven Zustand“ die Koordinationszahl vier vorliegt[10]. Hemilabile Liganden enthalten „maskierte“ freie Koordinationsstellen, sie können somit Komplexe oder reaktive Intermediate stabilisieren[2].

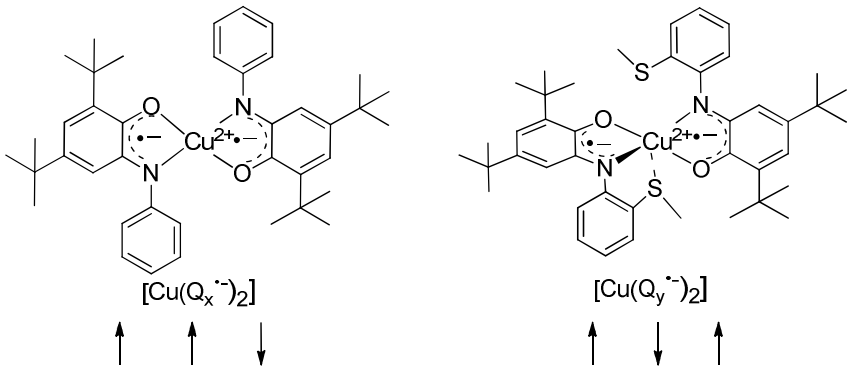
Die Kontrolle der Hemilabilität ist wichtig für die Optimierung von Katalysen[2, 3, 11, 12]. Eine Möglichkeit, die Bindungssituation von Komplexen mit hemilabilen Liganden zu kontrollieren, besteht in der Variation der Oxidationsstufe des Metalls; hierfür eignet sich besonders das Kupfer in seinen Oxidationsstufen +I und +II. Während Cu^{+} in den meisten Fällen eine Koordinationszahl von drei oder vier aufweist, sind die häufigsten Koordinationszahlen von Cu^{2+} fünf und sechs[13, 14]. Außerdem ist die Ligandenfeld-aufspaltung unterschiedlich: Während Cu^{+} auf Grund der d^{10}-Konfiguration eher die tetraedrische Konfiguration bevorzugt, favorisiert Cu^{2+} als d^{9}-Metall über den Jahn-Teller-Effekt eine tetragonal verzerrte „okatedrische“ Anordnung. Aus diesem Grund finden während des Cu^{+}/Cu^{2+}-Redoxprozesses signifikante Konversionen statt. Schnödt et al. zeigten, dass bei der Oxidation eines Cu^{+}-Komplexes mit zwei α-Diiminliganden mit jeweils einer Thioetherfunktion (2-Pyridyl-N-(2´-methylthiophenyl)-methylenimin) der Diederwinkel zwischen N-Cu-N und N-Cu-N nach der Oxidation verringert wird

(θ_{Cu+} = 85°, θ_{Cu2+} = 64°) und dass eine Thioetherfunktion an das Kupferzentrum koordiniert (Schema 2)[15, 16].



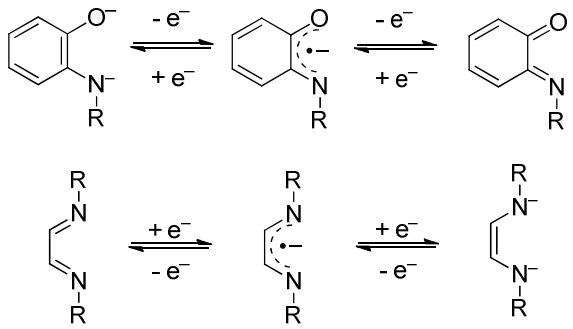
Schema 2: Mechanismus des elektrochemischen Prozesses beim Cu^{+}/Cu^{2+}- Übergang mit einem hemilabilen Liganden[15, 16].

Ebenfalls am Beispiel eines Kupferkomplexes fanden Ye et al., dass durch die zusätzliche Koordination eines labilen s-Donors ($[Cu(Q_y)_2]$; Q_y = 4,6-Di-*tert*-butyl-2-(2-methylthio)-amidophenolat) die planare Konfiguration aufgehoben werden kann und dadurch Spinzustände verändert werden können (Schema 3). Dabei zeigte sich, dass ohne die zusätzliche Koordination ($[Cu(Q_x)_2]$; Q_x = 4,6-Di-*tert*-butyl-2-amidophenolat) des Thioethers ein Dreispinsystem mit zwei antiferromagnetisch gekoppelten Radikalliganden vorliegt, wohingegen der Komplex mit den hemilabilen Liganden durch die „*twist*“ Konfiguration eine antiferromagnetische Metall-Ligand-Wechselwirkung aufzeigt[17, 18].



Schema 3: Unterschiedliche Spinkopplungen in $[Cu(Q^{\bullet-})_2]$ Links: antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei Radikalliganden.[18] Rechts: antiferromagnetische Metall-Ligand-Wechselwirkung[19].

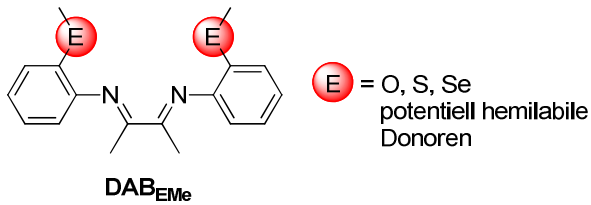
An diesem Beispiel ist zu sehen, dass hemilabile Liganden auch redoxaktiv sein können und somit „*non-innocent*“-Charakter in Komplexen zeigen können[19-21]. Dies bedeutet, dass die Oxidationsstufe des Metalls bzw. des Liganden nicht ohne weiteres vorher gesagt werden kann[22]. Typische Beispiele für „*non-innocent*“-Liganden sind oxidierbare Catecholate/Amidophenolate oder reduzierbare 1,4-Diazabutadiene (Schema 4)[23-27].



Schema 4: Potentiell redoxaktive Liganden: Amidophenolate (oben) und 1,4-Diazabutadiene (unten).

Mit dem von Ye erstmals hergestellten Liganden H_2Q_y (Schema 3), synthetisierten Hübner et al. den Iridium(III)-Pentamethylcyclopentadien-Amidophenolat-Komplex [$IrCp^*Q_y$], welcher redoxinduziertes, hemilabiles Verhalten zeigt. Während die Thioetherfunktion in der Semichinonform [$Ir^{III}Cp^*Q_y^{\cdot -}$] an das Iridiumion koordiniert, liegt sie in der komplett reduzierten Form [$Ir^{III}Cp^*Q_y^{2-}$] unkoordiniert vor[21, 28, 29]. Ohne den zusätzlichen Thioether, also mit freier Koordinationsstelle, zeigen Iridium-Amidophenolat-Komplexe Hydrogenaseaktivität[30, 31].

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollten neue hemilabile 1,4-Diaza-2,3-methylbuta-1,3-dien-Liganden der Form DAB_{EMe} (E = O, S, Se) mit der potentiell koordinierenden Struktureinheit ENNE dargestellt und mit Kupfer umgesetzt werden. Je nach verwendetem Liganden entstanden dabei 1:1 oder 2:1-Komplexe. Diese Komplexe sollten strukturell untersucht und ihr elektrochemisches Verhalten charakterisiert werden. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Einfluss der Ether-, Thioether und Selenoetherfunktion auf den Cu^+/Cu^{2+}-Redoxprozess gelegt. Weiterhin wurden Komplexe mit d^{10}-Metallionen (Ag^+, Zn^{2+}) dargestellt um sie in Bezug auf ihre Struktur mit den entsprechenden Kupferkomplexen zu vergleichen.

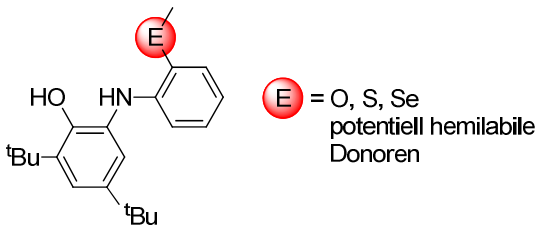


Schema 5: In der vorliegenden Arbeit neu synthetisierte DAB-Liganden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Co^{2+}- und Co^{3+}-Komplexen mit den vorher beschriebenen DAB_{EMe}-Liganden. Im ersten Teil der Arbeit zeigte sich, dass durch die zusätzliche Koordination eine reversible Cu^+/Cu^{2+}-Oxidation

ermöglicht wird. Von den literaturbekannten Co^{2+}-Komplexen mit DAB-Liganden wurde in der Literatur noch keine Oxidation beschrieben, da diese vermutlich aus strukturellen Gründen behindert ist[32-34]. Mit den neuen hemilabilen Liganden und deren potentiell zusätzlichen Donoren sollten auch Co^{2+}-Komplexe oxidiert werden können. Deshalb sollten diese Komplexe dargestellt werden und hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens in Verbindung mit den strukturellen Eigenschaften untersucht werden. Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit auf den Co^{2+}/Co^{3+}-Redoxprozess gelegt.

Die Untersuchung von Ruthenium- bzw. Osmium-Aren-Amidophenolat-Komplexen steht im Zentrum des dritten Teils der Arbeit. Diese Komplexe sollten in Anlehnung an die erwähnte Arbeit von Hübner et al. untersucht werden[21, 29]. Hierbei wurden Amidophenolate wie z.B. das von Ye synthetisierte H_2Q_y[19] mit Ruthenium- und Osmiumaren-Präkursoren umgesetzt. Nach systematischer Substitution der Thioetherfunktion durch Ether- oder Selenoetherfunktionen (Schema 6) bzw. durch keine zusätzlichen Donoratome sollte der Einfluss der verschiedenen Liganden auf das elektrochemische Verhalten untersucht und die entsprechenden Ruthenium- und Osmium-Komplexe miteinander verglichen werden. Interessant war dabei vor allem, ob bei der Oxidation, analog zum Komplex $[IrCp^*Q_y]$[21, 28], redoxinduziertes, hemilabiles Verhalten beobachtet werden kann. Außerdem wurden zwei Rutheniumkomplexe auf ihre Katalyseaktivität hinsichtlich der Wasserstoffspaltung untersucht.



Schema 6: In der vorliegenden Arbeit verwendete hemilabile Aminophenol-Liganden.

Insgesamt sollte diese Arbeit dazu beitragen, durch geeignete Untersuchungen strukturelle Änderungen während des Redoxprozesses verschiedener Metallkomplexe mit hemilabilen Liganden zu verstehen. Neben den üblichen Methoden der Strukturbestimmung (Röntgenbeugung, NMR-Spektroskopie) und des elektrochemischen Verhaltens (Cyclovoltammetrie und UV-Vis-NIR-Spektroelektrochemie) wurden die Cyclovoltammogramme simuliert, um die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Konversionen bzw. Anlagerungen zu bestimmen.

2 Kupfer-, Zink- und Silberkomplexe mit vierzähnigen 1,4-Diaza-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-Liganden

2.1 Einleitung

Kupfer-Bisimin-Komplexe sind Bestandteil vieler Proteine und Enzyme, z.B. in den blauen Kupferproteinen[35-37] oder in Amyloid-β, welches in unlöslicher, aggregierter Form im Amyloidbelag vorkommt[38, 39]. Außerdem können Kupfer-Bisimin-Komplexe als Katalysatoren in „Click"-Reaktionen[40] oder als Catecholasen oder Alkoholoxidasen in nicht biochemischen Prozessen[41, 42] wirken oder sogar als Sensibilisatoren in Farbstoffsolarzellen (Grätzel-Zellen)[43-45].

In Metallo-Proteinen und Metallo-Enzymen ist das Kupferzentrum meistens von Histidin, oft auch von Cystein oder Methionin umgeben[46], daher sind Kupfer-Komplexe mit S,N-Donorliganden bei der Entwicklung von Modellverbindungen der Kupferproteine von großer Bedeutung[46-48]. Dabei spielt die verzerrte Koordination der Kupferzentren, z.B. in blauen Kupferproteinen[37] eine wichtige Rolle, diese liegt vermutlich zwischen der planaren bzw. trigonal bipyramidalen Koordination von Cu(II)-Zentren (d^9) und der tetraedrischen Koordination von Cu(I)-Zentren. Dieser Zustand wird als „entatischer Zustand" bezeichnet[13] und erleichtert den Elektronentransfer. Abbildung 2-1 zeigt, dass das Kupfer im aktiven Zentrum von Plastocyanin von zwei Histidin-Liganden, einem Cystein und einem Methionin koordiniert wird.

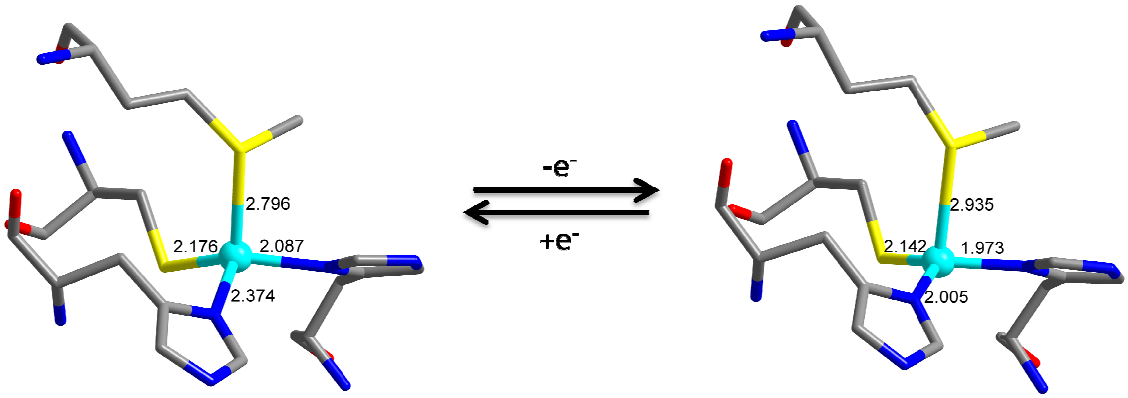
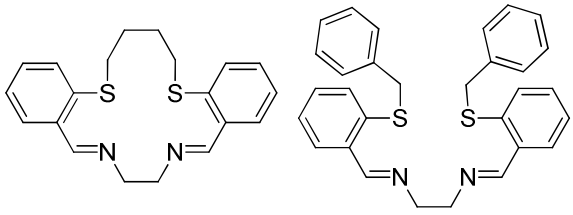


Abbildung 2-1: Koordinationssphäre des Cu^+ (links) und Cu^{2+} (rechts) in den aktiven Zentren blauer Kupfer-Proteine am Beispiel von Plastocyanin[49]

Hier wird deutlich, dass die Bindung zum „weichen“ Schwefel des Methioninrestes in der reduzierten Form kürzer und damit fester ist als im oxidierten Zustand, die Bindungen der „harten“ Stickstoffatome sind dagegen länger, also weniger stark sind als zum „harten“ Cu(II)-Zentrum[49]. In anderen Aspekten unterscheiden sich die Koordinationsgeometrien nicht wesentlich voneinander was für einen schnellen Elektronentransfer unabdingbar ist. Auf der einen Seite sollte die d^{10}-Konfiguration von Cu^{+} eigentlich keine besondere Geometrie bevorzugen, auf der anderen Seite ist die Jahn-Teller-Verzerrung von $Cu^{2+}(d^9)$ ein dynamischer Prozess. Dies spiegelt die Verzerrbarkeit der Cu-Komplexe wider[13, 14]. In den Proteinen gibt das Ligandensystem somit die mehr oder weniger verzerrte Koordinationssphäre vor, diese ist dann entscheidend für die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung, d.h. je geringer die erforderliche Reorganisationsenergie zwischen den Redoxzuständen, desto schneller läuft der Elektronentransferprozess ab[35, 50]. Wie bereits erwähnt ist das Metallion in den blauen Kupferproteinen meist von zwei schwefelhaltigen Liganden umgeben. Die Koordination des Cysteins führt durch einen LMCT vom Thiolat zum Kupfer zur blauen Farbe der Proteine[51], dagegen wirkt sich die Koordination das Methionin auf das Redoxpotential aus [36, 52].

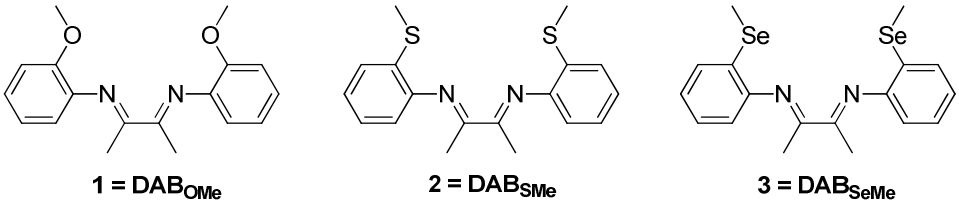
Die Cu-Thioetherbindung ist auffällig variabel, sie deckt Bindungslängen für Cu^{+}-Thioether-Bindungen von 2.17 bis 2.68 Å[52-54] und von 2.40-3.26 Å[51, 52, 54] für Cu^{2+}-Thioetherbindungen ab[55]. Auffallend ist, dass in Cu(II)-Komplexen axial gebundener Thioether einen größeren Abstand zum Kupfer aufweist (>2.6 Å) als äquatorial gebundener (≤2.5 Å)[52]. Neben den unterschiedlichen Bindungslängen in den verschiedenen Oxidationsstufen ist erwähnenswert, dass das Zn^{2+}, obwohl es isoelektronisch zu Cu^{+} ist, meistens nur sehr schwache Bindungen zu Thioethern ausbildet[56], was an der zweifach positiven Ladung des Zn^{2+} liegt.

Es gibt einige Arbeiten in denen „kleine“ Modellsysteme der blauen Kupferproteine mit zwei Imin- und zwei Thioetherfunktionen untersucht wurden. Hierfür wurden meistens Liganden verwendet, in denen der Iminstickstoff entweder in Heterozyklen eingebunden ist (z.B. Imidazol, Benzimidazol, Pyridine oder Pyrazole) oder die einfache, nicht zyklische Imingruppen besitzen (z.B. Salenliganden)[48, 52, 57-60]. Diese Salenliganden liegen entweder offenkettig oder als Makrozyklen vor (Schema 7). Die in der Arbeitsgruppe von Prof. Kaim vielfach untersuchten Diazabutadiene (DAB) wurden dagegen nur in einer Arbeit in Kombination mit Thioethern als Modellsysteme für blaue Kupferproteine verwendet. Hier wurde das DAB-System in einen Makrozyklus integriert; es konnte nur das Cu(II)-System untersucht werden und es wurden keine Kristallstrukturen erhalten [61].



Schema 7: Makrozyklische[62] und offenkettige Thioether-Salenliganden[63].

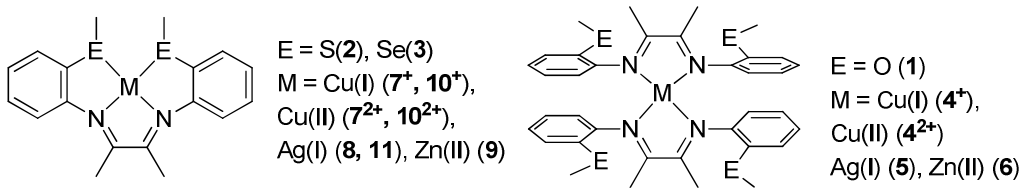
Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollte ein neues, vierzähniges Ligandensystem (ENNE, E=O, S, Se) auf der Basis des „nicht-unschuldigen" Liganden 1,4-Diaza-2,3-dimethylbuta-1,3-dien (DAB) synthetisiert und die Bildung der entsprechenden Kupferkomplexe getestet werden.



Schema 8: Synthetisierte neue DAB_{EMe} Liganden

Diese Chelatliganden sind offenkettig und deshalb strukturell deutlich flexibler als Markozyklen. Daher sollten Metalle bzw. Oxidationszustände mit unterschiedlichen Koordinationspräferenzen gut stabilisiert werden können. Im Gegensatz zu den in der Literatur verwendeten Salenliganden haben diese Liganden einen relativ kleinen Abstand zwischen den Heteroatomen. Außerdem unterscheiden sie sich in der Größe der Chelatringe, während Salenliganden sowohl Fünf- als auch Sechsringe bilden, bilden die neu synthetisierten Liganden **1**-**3** nur Fünfringe aus. Wie oben erwähnt ist das Kupferatom flexibel in seiner Koordinationsumgebung, die vierzähnigen DAB-Liganden würden hierbei die Koordinationsgeometrie des Metalls steuern. Aufgrund der relativ geringen, jedoch ausreichenden Flexibilität, bedingt durch die „offene Seite", könnte dieser Ligand helfen, die Reorganisationsenergie bei der Cu(I)/Cu(II)- Konversion, abzusenken. Da die Thioether-Kupfer-Bindung variabel in der Länge ist, wurden in dieser Arbeit Liganden mit einer Sauerstoffether, Thioether- oder einer Selenoetherfunktion synthetisiert. Während die Selenoetherfunktion das Cu(I)-Zentrum zusätzlich stabilisieren sollte, sollte der Ether eher das Cu(II)-Zentrum bevorzugen. Es wurden die Kupferkomplexe $[Cu(DAB_{OMe})]^{+/2+}$, $[Cu(DAB_{SMe})]^{+/2+}$ und $[Cu(DAB_{SeMe})]^{+/2+}$ synthetisiert und der Einfluss der Substitution in der Etherposition in Bezug auf Koordination, Stabilisierung und elektrochemisches

Verhalten analysiert. Außerdem wurden die Liganden mit anderen d^{10}-Metallen, Ag^+ und Zn^{2+}, umgesetzt, um den Metalleinfluss zu untersuchen (Schema 9).

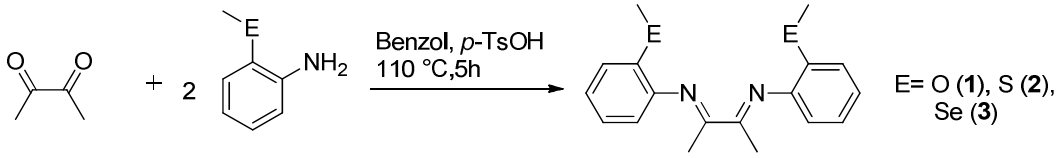


Schema 9: Synthetisierte DAB_{EMe} Komplexe.

2.2 Synthese der Komplexe und Liganden

2.2.1 Liganden

Die neuen DAB-Liganden **1**, **2** und **3** wurden in Anlehnung an die Synthese sterisch anspruchsvoller DAB-Liganden hergestellt[64]. Dazu wurde 2,3-Butadion mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Anilinderivats in Benzol mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure 5 h unter Rückfluss mit Wasserabscheider erhitzt (Schema 10). Nach Entfernen des Lösungsmittels und nach Umkristallisieren aus Ethanol konnten die Verbindungen als gelbe Feststoffe analysenrein erhalten werden. Mittels ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Kristallstrukturanalyse wurden diese charakterisiert. Anhand der Verschiebung der Signale der Methylgruppen der Ether-, Thioether- und Selenoetherfunktion im ^{1}H-NMR-Spektrum sowie der Signale der Methylgruppen am Iminkohlenstoff kann eine Komplexierung der Liganden nachvollzogen werden. Bei Ligand **3** kann die Methylgruppe des Selenoethergruppe durch ^{77}Se-Satelliten einfach zugeordnet werden, außerdem kann eine Komplexierung mittels ^{77}Se-NMR-Spektroskopie gezeigt werden.

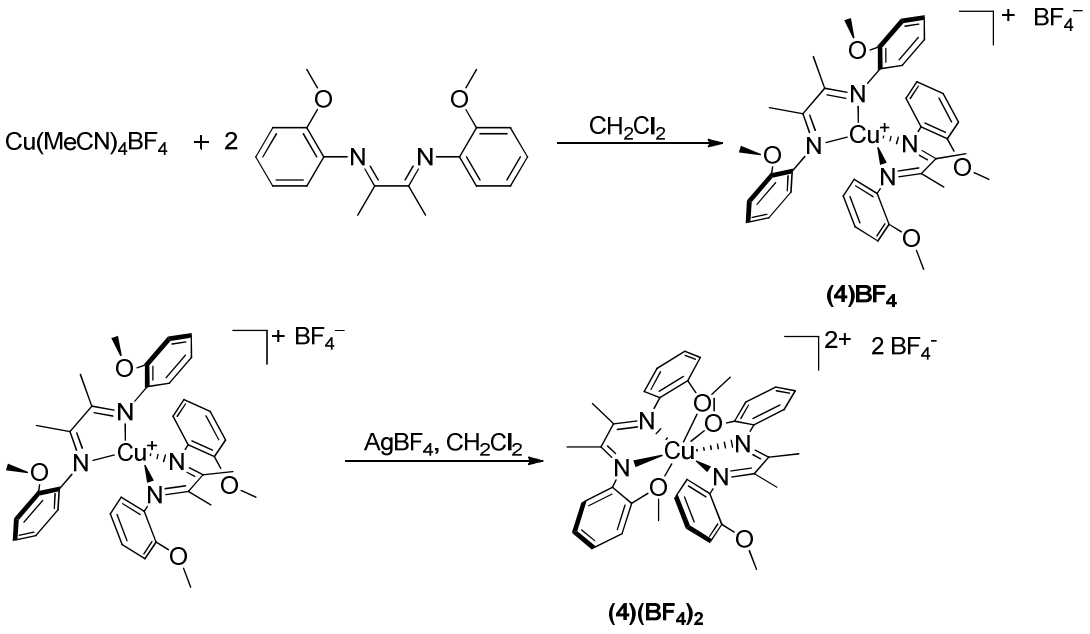


Schema 10: Synthese der Liganden DAB_{OMe} **1**, DAB_{SMe} **2** und DAB_{SeMe} **3**.

2.2.2 Komplexe des Liganden DAB_{OMe}

$[Cu(MeCN)_4]BF_4$ wurde mit zwei Äquivalenten DAB_{OMe} in einem Schlenkkolben in Dichlormethan unter Argonatmosphäre zusammengegeben. Schon dabei verfärbt sich die Lösung von gelb nach dunkel-violett. Nach einer weiteren Stunde rühren wurde bei Raumtemperatur Diethylether, zugegeben um den Komplex auszufällen. Der dunkelviolette

Feststoff wurde abfiltriert, dieser wurde wiederrum in Dichlormethan gelöst und ein weiteres Mal filtriert, da noch unlösliche nicht charakterisierte Kupferverunreinigungen vorhanden waren. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Komplex in 90%-iger Ausbeute analysenrein erhalten. Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, dass zwei Liganden am Kupferzentrum koordiniert sind. Auch bei der Reaktion mit nur einem Äquivalent Ligand wurde dieses Ergebnis erhalten, jedoch mit wesentlich geringeren Ausbeuten.

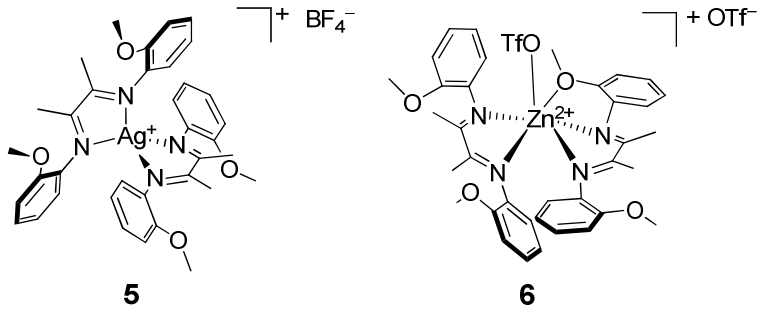


Schema 11: Darstellung der Cu-DAB$_{OMe}$-Komplexe **(4)$^{n+}$** (n = 1, 2). Abgebbildete Strukturen sind aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse abgeleitet.

Die geringe Anzahl von Peaks ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt, dass es sich um eine symmetrische Koordination handelt (Tabelle 1). Der entsprechende Cu^{2+}-Komplex konnte durch Oxidation mit einem Äquivalent $AgBF_4$ in Dichlormethan erhalten werden. Diese Verbindung zeigt den gleichen Molpeak im Massenspektrum, dies ist daher ungewöhnlich, da eigentlich das Verhältnis m/z angegeben wird, jedoch kann bei der Ionisierung eine Änderung der Ladung erfolgen. Außerdem konnten beide Oxidationsformen mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Kapitel 2.3.2, Abbildung 2-5 bis Abbildung 2-7).

Zur Herstellung von Komplex **5** wurde ein Äquivalent $AgBF_4$ mit zwei Äquivalenten Ligand **1** in Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt. Der orangefarbige Komplex wurde nach Kristallisation aus Acetonitril bei -18 °C analysenrein erhalten. Bei Syntheseversuchen in Dichlormethan oder mit nur einem Äquivalent Ligand **1** fiel nach wenigen Minuten elementares Silber aus. Der Komplex **5** wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie,

Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse untersucht. Komplex **6** wurde aus $Zn(OTf)_2$ mit zwei Äquivalenten Ligand **1** in Dichlormethan hergestellt. Nach Kristallisation aus Dichlormethan mittels Diffusion von Diethylether konnte die luftstabile Verbindung analysenrein erhalten werden. Auch hier konnte die Komplexierung mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. In allen Komplexen untermauert eine deutliche Verschiebung der Signale der Methylgruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum, dass es sich nach der Umsetzung nicht mehr um den freien Liganden handelt (Tabelle 1). Alle Verbindungen konnten mit über 80%-iger Ausbeute dargestellt werden und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.



5 **6**

Schema 12: Die Komplexe $[Ag(DAB_{OMe})_2]BF_4$ **5** und $[Zn(DAB_{OMe})](OTf)_2$ **6**. Abgebildete Strukturen aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse abgeleitet.

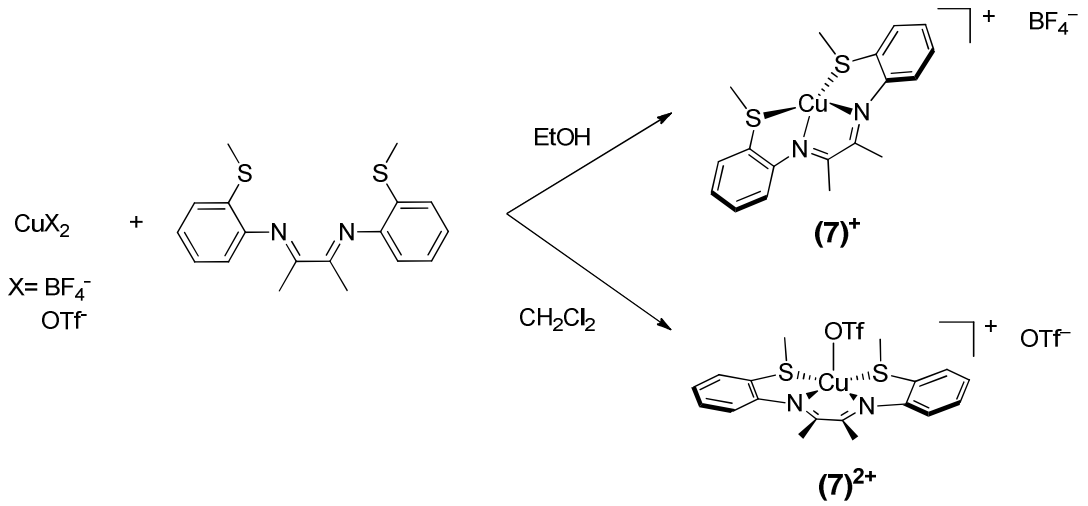
Tabelle 1: ^{1}H-NMR-Verschiebungen von DAB_{OMe} **1** und dessen Komplexen **4-6**.

	C-CH$_3$	**O-CH$_3$**	**Ar-CH**	**Ar-CH**	**Ar-CH**
Ligand	2.10 (s, 6H)	3.86 (s, 6H)	6.77 (dd, 2H)	7.06- 6.97 (m, 4H)	7.19- 7.10 (m, 2H)
$[Cu(DAB_{OMe})_2]BF_4$	1.96 (s, 6H)	3.69 (s, 6H)	6.69 (dd, 2H)	7.05- 6.88 (m, 4H)	7.35- 7.17 (m, 2H)
$[Ag(DAB_{OMe})_2]BF_4$	2.20 (s, 6H)	3.73 (s, 6H)	6.61 (dd, 2H)	7.04-6.88 (m, 4H)	7.25 (ddd, 2H)
$[Zn(DAB_{OMe})_2]OTf_2$	2.48 (s, 6H)	3.77 (s, 6H)	6.45 (dd, 2H)	6.87 (dd, 4H)	7.32-7.21 (m, 2H)

2.2.3 Komplexe des Liganden DAB_{SMe}

$[CuDAB_{SMe}]BF_4$ **(7)BF$_4$** wurde durch die Reaktion mit $Cu(BF_4)_2*H_2O$ und ca. einem Äquivalent DAB_{SMe} in Ethanol gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss unter Argonatmosphäre erhitzt. Der Komplex fiel beim Abkühlen analysenrein aus der Lösung aus. Die Elementaranalyse und die Massenspektrometrie zeigen, dass im Gegensatz zu Verbindung **4** ein Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1 vorliegt. Dies liegt vermutlich daran, dass der Schwefel ein stärkerer Donor ist als der Sauerstoff und der Ligand somit mit allen vier Heteroatomen koordinieren kann. Außerdem ist nur ein BF_4^- pro Komplex vorhanden.

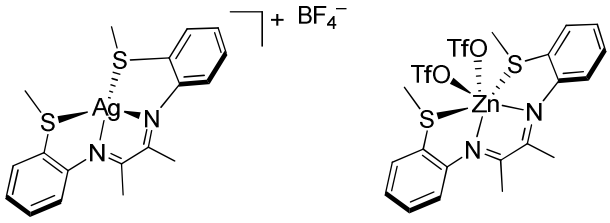
Da die Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum sehr gut aufgelöst sind und bei der ESR-Spektroskopie kein Signal detektiert wurde, kann von einer diamagnetischen Verbindung ausgegangen werden. Somit findet während der Reaktion eine Reduktion statt, die sowohl metall- als auch ligandenbasiert sein könnte. In letzterem Fall lägen zwei ungepaarte Spins vor, die dann antiferromagnetisch gekoppelt wären. In Kapitel 2.3.2 wird darauf näher eingegangen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind die Signale aller Methylgruppen ins Tieffeld verschoben, dies spricht für eine Koordination des Liganden **2** am Metall. (Tabelle 2).



Schema 13: Synthese von $[CuDAB_{SMe}]^{n+}$ (n=1, 2). Abgebildete Strukturen sind aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse abgeleitet.

Der zweifach geladene Komplex **(7)(OTf)$_2$** wurde durch Reaktion des $Cu(OTf)_2$-Salzes mit DAB_{SMe} in Dichlormethan unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur hergestellt. Nach Waschen mit Pentan und der Kristallisation aus Dichlormethan konnten 80% des grünen Feststoffs analysenrein erhalten werden. Beide Oxidationsstufen sind luftstabil und konnten mittels Röntgenstrukturanalyse untersuch werden. Jedoch konnte die reduzierte Form nicht durch Reaktion des Triflatsalzes in Ethanol erhalten werden. Das könnte an der höheren Basizität des Triflations gegenüber dem BF_4^- liegen und der damit größeren Ligandenstärke, sodass die Cu(II)-Oxidationsstufe durch einen weiteren Liganden stabilisiert wird (Kapitel 2.3.2.). Die Darstellung der Komplexe **8** und **9** erfolgte analog zur Synthese von **(7)(OTf)$_2$** aus $AgBF_4$ bzw. $Zn(OTf)_2$ (Schema 14). Die Komplexe wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Bei beiden Komplexen konnte der Molpeak nicht mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden, jedoch findet sich der Peak des ionisierten Liganden mit der Summenformel $C_{18}H_{20}N_2S_2Na^+$ bei 351.10 g/mol, was eine Dissoziation des Komplexes während der Ionisierung bestätigt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind die Protonen der Methylgruppen im Vergleich zum freien Liganden ins Tieffeld verschoben (Tabelle 2).



8 **9**

Schema 14: $[AgDAB_{SMe}]^+$ **8** und $[ZnDAB_{SMe}]^{2+}$ **12**. Abgebildete Strukturen sind aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse abgeleitet.

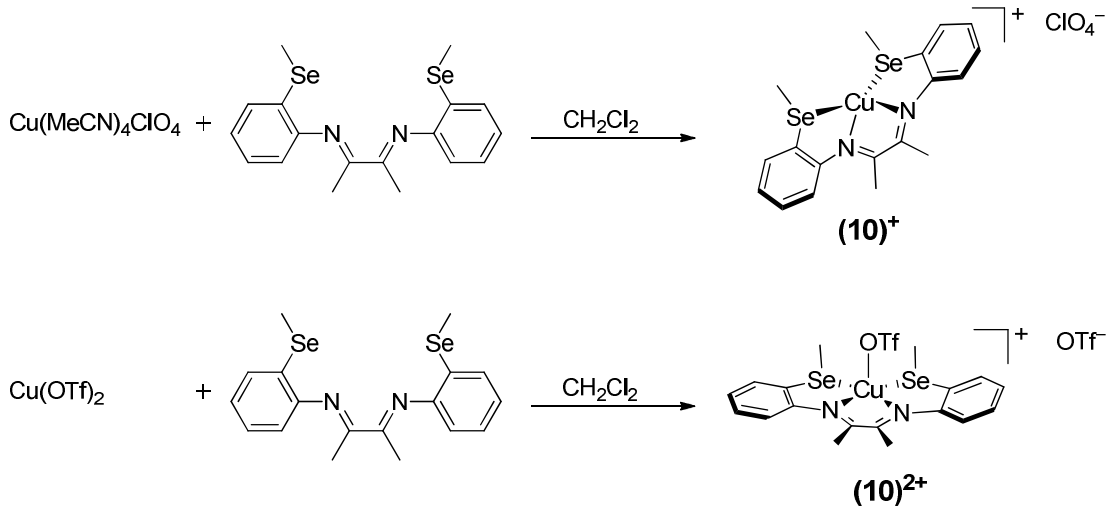
Tabelle 2: ^{1}H-NMR-Verschiebungen von DAB_{SMe} **2** und der Komplexe **7-9** in CD_2Cl_2

	C-CH$_3$	**S-CH$_3$**	**Ar-CH**	**Ar-CH**	**Ar-CH**	**Ar-CH**
Ligand	2.19 (s, 6H)	2.47 (s, 6H)	6.75- 6.69 (m, 2H)	7.25- 7.13 (m, 4H)	7.33- 7.27 (m, 2H)	
[CuDAB$_{SMe}$]BF$_4$	2.60 (s, 6H)	2.87 (s, 6H)	7.62-7.47 (m, 6H)	7.74 (dd, 2H)		
[AgDAB$_{SMe}$]BF$_4$	2.55 (s, 6H)	2.74 (s, 6H)	7.25 (dd, 2H)	7.43 (td, 2H)	7.54 (td, 2H)	7.69 (dd, 2H)
[ZnDAB$_{SMe}$]OTf$_2$	2.62 (s, 6H)	2.72 (s, 6H)	7.33- 7.21 (m, 2H)	7.58- 7.44 (m, 4H)	7.66- 7.59 (m, 2H)	

Überraschenderweise ist Komplex **8** mehrere Tage an Luft bei Licht in einer Dichlormethanlösung stabil und erst nach ca. zwei Wochen tritt eine Zersetzung ein und die gelbe Lösung wird braun und trüb. Dagegen geht zersetzt sich Komplex **9** nach wenigen Minuten an Luft. Somit bestätigen alle Elementaranalyen, dass jeweils ein Äquivalent Ligand mit einem Äquivalent Metallsalz reagiert, dies wird auch in den nachfolgenden Kapiteln durch die Einkristallstrukturanalyse bekräftigt (Abbildung 2-9, Abbildung 2-13, Abbildung 2-18).

2.2.4 Komplexe des Liganden DAB_{SeMe}

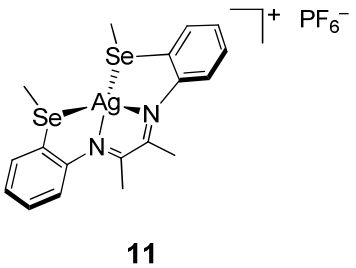
$[CuDAB_{SeMe}]ClO_4$ **(10)ClO$_4$** wurde durch Reaktion von $Cu(MeCN)_4ClO_4$ mit **3** in Dichlormethan dargestellt; **(10)(OTf)$_2$** durch die entsprechende Reaktion von $Cu(OTf)_2$ (Schema 15). Beide Komplexe konnten nach Fällung mit Diethylether und zweimaligem Filtrieren analysenrein erhalten werden. Die Elementaranalyse und die Massenspektrometrie zeigen hier ebenfalls somit, dass in Verbindung **7** ein Metall-Liganden-Verhältnis von 1:1 vorliegt.



Schema 15: Synthese von $\mathbf{10}^{+}$ und $\mathbf{10}^{2+}$: Abgebbildete Strukturen sind aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse abgeleitet.

Die Komplexierung konnte bei **(10)ClO$_4$** auch mittels ^{1}H- und ^{77}Se-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Alle Signale sind im ^{1}H-NMR-Spektrum im Komplex tieffeldverschoben, das ^{77}Se-Signal dagegen ins Hochfeld (Tabelle 3). Außerdem sind beide Komplexe luftstabil, und es konnte von beiden Komplexen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

Verbindung **11** (Schema 16) konnte durch Reaktion von $AgPF_6$ mit Ligand **3** in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden. Auch hier zeigt die Verschiebung der ^{1}H- und ^{77}Se-NMR Signale, dass eine Komplexierung stattgefunden hat. Dieser Komplex ist analog zu Komplex **9** ebenfalls längere Zeit an Licht in einer Dichlormethanlösung stabil. Die Darstellung der Verbindung [ZnDAB$_{SeMe}$] gelang nicht. Dies liegt vermutlich daran, dass die "weiche" Selenoetherfunktionen zu schwach an das "harte" Zn^{2+}-Ion koordinieren.



11

Schema 16: Vermutete Struktur von [AgDAB$_{SeMe}$]$^{+}$ (**11**).

Tabelle 3: ^{1}H-und ^{77}Se-NMR-Verschiebungen von DAB_{SeMe} **3** und der Komplexe **10,11** in CD_2Cl_2.

	C-CH_3	**S-CH_3**	**Ar-CH**	**Ar-CH**	**Ar-CH**	**Ar-CH**	**Se**
Ligand	2.10 (s, 6H)	2.20 (s, 6H)	6.61 (dd, 2H)	7.05-6.97 (m, 2H)	7.13 (td, 2H)	7.28 (dd, 2H)	159.71
[CuDAB$_{SeMe}$]BF_4	2.57 (s, 12H)		7.43 (dd, 4H)	7.61 (t, 2H)	7.80 (d, 2H)		69.27
[AgDAB$_{SeMe}$]BF_4	1.52 (s, 3H)	1.53 (s, 3H)	6.23 (dd, 2H)	6.37 (td, 2H)	6.55 (td, 2H)	6.79 (dd, 2H)	70.50

2.3 Molekülstrukturanalyse

Sämtliche Kristalle wurden von Dr. Wolfgang Frey an einem Apex II duo der Firma Bruker bei -163 °C oder -173 °C gemessen. Anschließend wurde eine semi-empirische oder numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (siehe Anhang). Die Strukturen wurden mittels Patterson-Methoden (Komplexe) oder direkter Methode (Liganden) gelöst und bis zur Konvergenz durch Verwendung der Kleinsten-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch das *riding-model* an geometrisch sinnvolle Positionen gesetzt.

2.3.1 Struktur der Liganden

Für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle konnten aus einer ethanolischen Lösung des jeweiligen Liganden bei -18 °C erhalten werden. Die Liganden **2** und **3** kristallisieren isostrukturell lösungsmittelfrei in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4 zeigen, dass zwei halbe unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Das Inversionszentrum liegt in der zentralen C-C-Bindung. Der Ligand **1** kristallisiert ebenfalls in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe, jedoch in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*. Hier liegt nur ein halbes Molekül je asymmetrischer Einheit vor.

Die N-C-C-N-Bindungen liegen in der *s*-trans-Konfiguration vor, da dies die energetisch günstigste Konformation ist. Die Bindungslängen der N1-C1 (bzw. N2-C3)-Bindungen entsprechen C=N-Doppelbindungen mit Werten von 1.274-1.282 Å und die Bindungslängen der C2-C2 (bzw. C3-C3)-Bindungen C-C-Einfachbindungen mit Werten von 1.482-1.501 Å (Tabelle 4). Somit liegen die Liganden als nicht reduzierten 1,4-Diaza-2,3-dimethylbuta-1,3-diene vor.

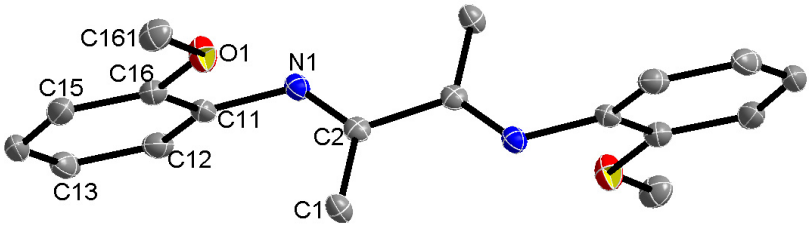


Abbildung 2-2: Molekülstruktur von DAB_{OMe} ($C_{18}H_{20}O_2N_2$) **1** im Kristall. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

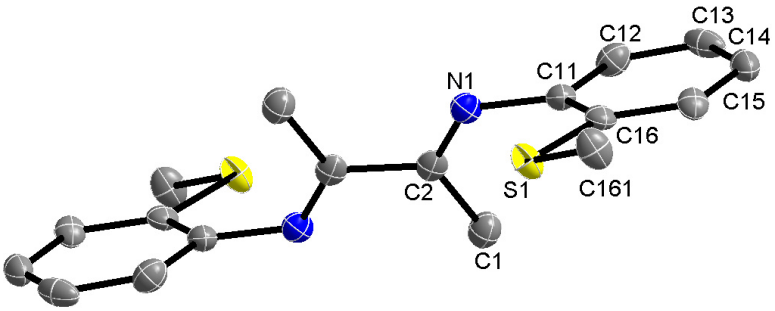


Abbildung 2-3: Molekülstruktur eines der zwei unabhängigen Moleküle von DAB_{SMe} ($C_{18}H_{20}S_2N_2$) **2** im Kristall. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

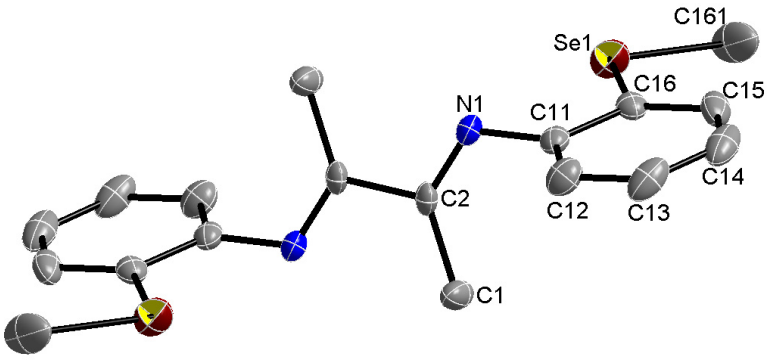


Abbildung 2-4: Molekülstruktur eines der zwei unabhängigen Moleküle von DAB_{SeMe} ($C_{18}H_{20}Se_2N_2$) **3** im Kristall. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 4: Bindungslängen der Liganden **1-3**.

	DAB_{OMe}(1)	DAB_{SMe}(2)	DAB_{SeMe}(3)
N1-C2	1.280(2)	1.282(5)	1.275(6)
N1-C11	1.422(2)	1.412(5)	1.424(6)
C1-C2	1.502(2)	1.511(6)	1.490(6)
C2-C2#1	1.501(3)	1.482(8)	1.512(9)
C14-C13	1.379(2)	1.381(6)	1.377(7)
C14-C15	1.389(2)	1.390(5)	1.379(8)
C11-C12	1.391(2)	1.390(5)	1.387(7)
C11-C16	1.404(2)	1.395(6)	1.406(6)
C13-C12	1.389(2)	1.374(6)	1.379(7)
C16-C15	1.390(2)	1.384(5)	1.386(7)
E1-C16[a)]	1.373(2)	1.770(4)	1.912(5)
E1-C161[a)]	1.424(2)	1.798(4)	1.950(5)

a) E = O, S, Se

2.3.2 Molekülstrukturen der DAB-Komplexe 4-11

Geeignete Einkristalle von **(4)BF_4** wurden durch Kristallisation aus Dichlormethan erhalten. Einkristalle von **(4)$(BF_4)_2$** wurden aus Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan durch Diffusion von Diethylether erhalten. Komplex **(4)BF_4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* in guter Qualität (R_1 = 0.06, wR_2 = 0.14). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Das BF_4^--Anion weist eine Fehlordnung mit 50% Besetzung entlang der F1-B1-Achse auf. Von Komplex **(4)$(BF_4)_2$** wurden zwei unterschiedliche Strukturen in unterschiedlichen Raumgruppen erhalten. Der aus Dichlormethan erhaltene Kristall kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2/*c* in schlechter Qualität (R_1 = 0.15, wR_2 = 0.38) mit zwei unabhängigen Molekülen und einem Dichlormethanmolekül in der asymmetrischen Einheit. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, aber mit ISOR-Restraints auf Grund von nicht positiv definierten oder annähernd nicht-positiv-definierten anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Ein ISOR-Restraint begrenzt dir Auslenkung der anistropen Auslenkungsparameter. Das Lösungsmittelmolekül wurde wegen der hohen Fehlordnung mittels SQUEEZE-Befehl entfernt[65]. Die aus 1,2-Dichlorethan erhaltenen Kristalle kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Von diesen Kristallen konnte eine Strukturanalyse von sehr guter Qualität erhalten werden (R_1 = 0.03, wR_2 = 0.08) mit einem Molekül Dichlorethan pro asymmetrischer Einheit. Auch hier wurden alle Atome anisotrop verfeinert und das BF_4^--Anion weist keine Fehlordnung auf. Die Strukturen wurden mittels DFT-Rechnung (PBE0/PCM-CH_2Cl_2) von Dipl. Ing. Hana Kvapilova berechnet.

Die Kristallstruktur (Abbildung 2-5) zeigt, dass bei **(4)**$^+$ am Cu^+-Ion im Gegensatz zu **(7)**$^+$ und **(10)**$^+$ (Abbildung 2-9) zwei DAB_{OMe}-Liganden **(1)** koordinieren. Dies liegt daran, dass der Sauerstoff verglichen zum Schwefel „hart" ist, das Cu^+-Ion dagegen weich und somit die Koordination zu einem zweiten Diimin gegenüber der O-Koordination bevorzugt wird[66]. In der asymmetrischen Einheit ist ein halbes Molekül vorhanden, die eine Hälfte des Moleküls wird durch Drehung (C_2) in die andere Hälfte überführt.

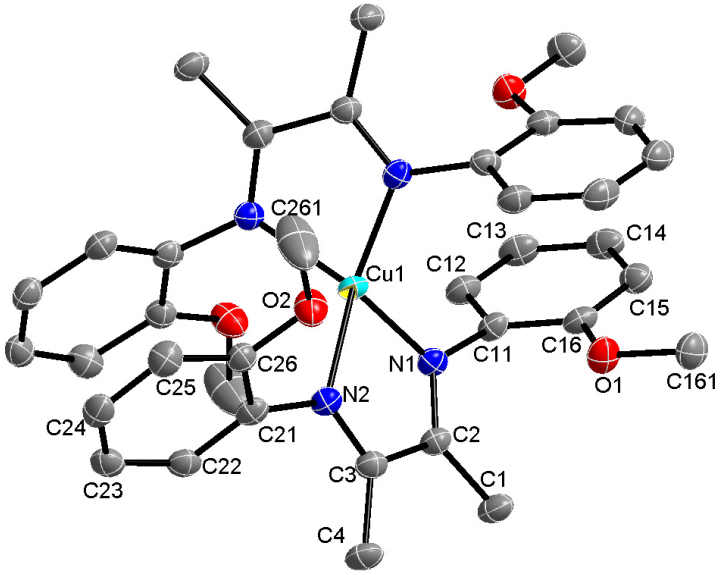


Abbildung 2-5: Molekülstruktur von **(4)**$^+$ ($C_{36}H_{40}CuN_4O_4$, BF_4). Abgebildet mit einer Ellipsoid-wahrscheinlichkeit von 50%. Das Gegenion und die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Koordinationssphäre um das Cu^+ kann als verzerrter Tetraeder beschrieben werden. Der Diederwinkel zwischen N1-Cu-N2 und N1#-Cu-N2# beträgt $\theta = 67.44°$ und liegt damit zwischen denen der aus der Literatur bekannten Verbindungen $[Cu(t\text{-Bu-N=C-C=N-}t\text{-Bu})_2]^+$ ($\theta = 81.89°$) und $[Cu(Mes\text{-N=C-C=N-Mes})_2]^+$ ($\theta = 51.1°$): $\theta = 90°$ wäre bei einer Tetraeder- und $\theta = 0°$ bei einer quadratisch planaren Koordination ideal. Bei zuletzt genanntem Komplex sind π-π-Wechselwirkungen zwischen den Mesitylresten vorhanden, welche zu der starken Verzerrung führen[67, 68]. In der Struktur von **(4)**$^+$ weist ebenfalls zwei intramolekulare π-π-Wechselwirkungen auf. Die Zentroide der Flächen C21-C26 und C11-C16 haben einen Abstand von 3.7 Å und der Diederwinkel zwischen diesen beiden Flächen beträgt nur 3.49°. Die Bindungslängen zwischen N1-C2 und N2-C3 betragen 1.294 bzw. 1.295 Å und sind damit nur 0.01 Å länger als die N=C-Doppelbindungen im freien Liganden, die Länge der Bindung C2-C3 mit 1.502 Å entspricht einer Einfachbindung. Dies zeigt wiederum, dass der Ligand in nicht reduzierter Form vorliegt. Die Cu-N-Abstände

sind mit 1.976 bzw. 2.002 Å im Bereich der erwarteten Bindungslängen für Cu^{+}-Imin-Bindungen und stimmen mit den DFT-berechneten Werten gut überein (Tabelle 5)[58, 63, 67-70].

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel (experimentell und DFT-berechnet (PBE0/PCM-CH_2Cl_2)) von **(4)**$^{+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

	Exp.	Ber.
Bindungslängen		
Cu1–N1	1.977(2)	1.987
Cu1–N2	2.002(2)	1.996
N1–C2	1.297(4)	1.295
N1–C11	1.434(4)	1.402
N2–C3	1.297(4)	1.294
N2–C21	1.414(4)	1.402
C1–C2	1.502(4)	1.495
C3–C4	1.502(4)	1.491
C11–C16	1.399(4)	1.393
C11–C12	1.395(4)	1.411
O1–C16	1.368(4)	1.349
O1–C161	1.424(4)	1.414
C21–C26	1.407(4)	1.411
C21–C22	1.390(4)	1.393
O2–C26	1.362(4)	1.351
O2–C261	1.432(4)	1.413
Bindungswinkel		
N1–Cu1–N2	80.33(10)	80.4
N1–Cu1–N1#[a)]	116.56(15)	113.2
N2–Cu1–N2#[a)]	113.66(15)	114.0

Symmetrieoperation zur Erzeugung der äquivalenten Atome: #1 -x,y,-z+1/2 #2 -1,y,-z+1/2.

Wie erwähnt, konnten von der oxidierten Form des Komplexes **(4)**$^{2+}$ zwei unterschiedliche Kristallstrukturen erhalten werden. Diese unterscheiden sich nicht nur in der Qualität und im cokristallisierten Lösungsmittel, sondern auch in den Koordinationssphären um das Cu^{2+}-Ion. Während im monoklinen Kristall eine achtfach Koordination vorliegt, liegt im orthorhombischen Kristall siebenfach-Koordiniert vor (Abbildung 2-6, Abbildung 2-7), d.h., dass neben den vier Imin-N-Atomen auch noch 3 bzw. 4 Methoxy-O-Atome mit Cu-O-Abständen von 2.655-2.961 Å an das Cu(II)-Zentrum koordinieren. Das liegt dran an der erhöhten „Härte“ des Cu^{2+}-Ion gegenüber dem Cu^{+}-Ion, was wiederum eine Bindung zum „harten“ Sauerstoff begünstigt[66]. Die Bindungsabstände zwischen Cu^{2+} und den N-Atomen sind länger als in der reduzierten Form; hier zeigt sich, dass Iminstickstoffatome sowohl σ-Donoren als auch π-Akzeptoren sind. Aufgrund der π-Rückbindung von dem

elektronenreicheren Cu(I)-Zentrum zu den Imin-Stickstoffen ist die Cu^{+}-N-Bindung kürzer bzw. stärker (Tabelle 6).

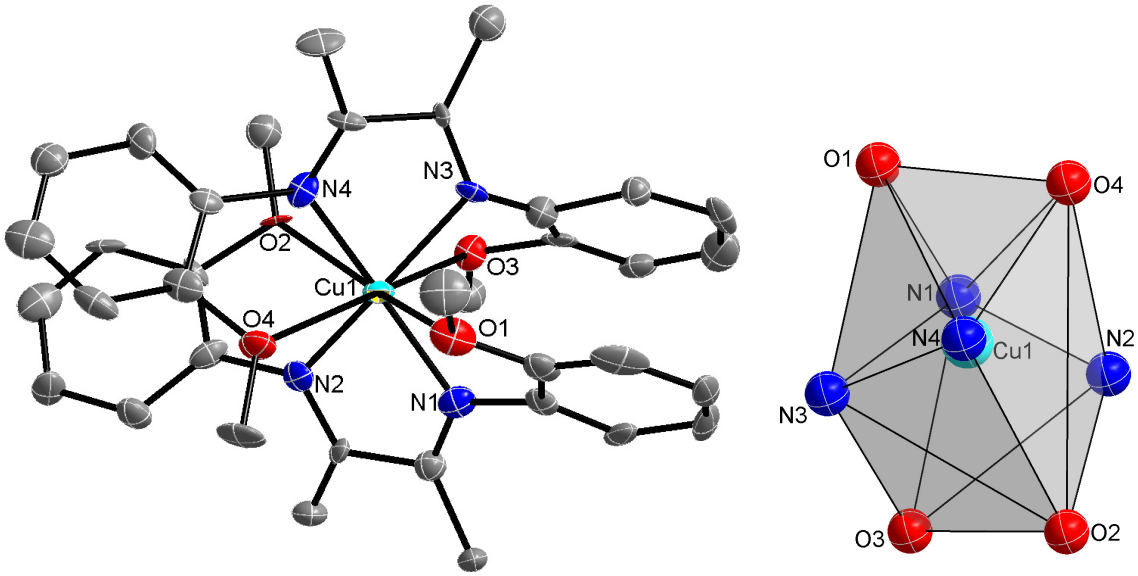


Abbildung 2-6: Molekülstruktur eines der zwei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit von $(\mathbf{4})^{2+}$ ($C_{36}H_{40}CuN_4O_4$, $2(BF_4)$, links) im Kristall der Raumgruppe $P2_c$ Gegenionen und Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 30% und Koordinationssphäre abgebildet als Polyeder (rechts).

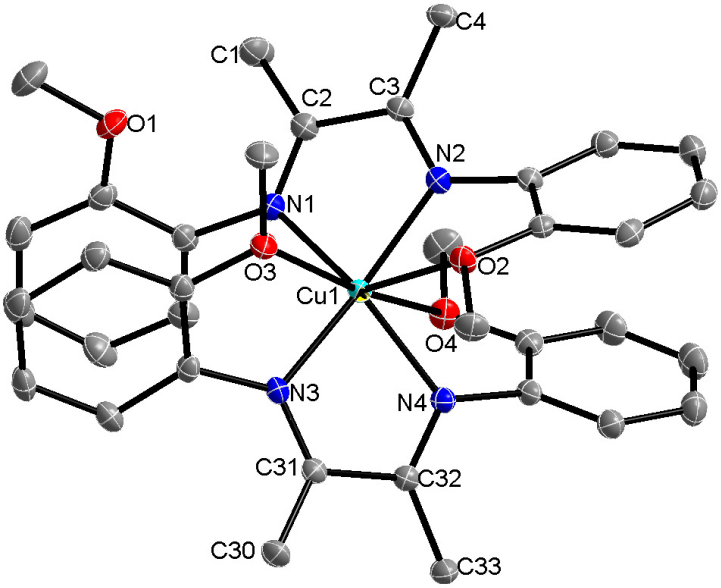


Abbildung 2-7: Molekülstruktur von $(\mathbf{4})^{2+}$ ($CuO_4N_4C_{38}H_{40}$, $2(BF_4)$, $C_2H_4Cl_2$) im Kristall der Raumgruppe $P2_12_12_1$, Gegenionen, Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(\mathbf{4})^{2+}$ (experimentell und DFT-berechnet (PBE0/PCM-CH_2Cl_2)) (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

	P*2/*c **exp.**	$P2_12_12_1$ **exp.**	**ber.**
Bindungslängen			
Cu1–N1	1.982(11)	1.999(1)	2.009
Cu1–N2	2.016(11)	1.986(1)	2.009
Cu1–N3	2.002(9)	1.984(1)	2.009
Cu1–N4	1.991(10)	2.006(1)	2.009
Cu1–O4	2.727(10)	2.636(1)	2.805
Cu1–O1	2.654(11)	2.655(1)	2.804
Cu1-O3	2.869(9)	2.836(1)	2.805
Cu1-O2	2.961(10)	4.332(1)	2.804
N1–C2	1.245(16)	1.281(2)	1.289
N2–C3	1.303(14)	1.296(2)	1.289
N3–C31	1.282(14)	1.285(2)	1.289
N4–C32	1.236(15)	1.285(2)	1.289
C2–C3	1.498(17)	1.494(2)	1.495
Bindungswinkel			
N1–Cu1–N2	80.1(4)	80.38(6)	80.8
N1–Cu1–N3	101.3(5)	103.09(6)	104.9
N2–Cu1–N4	109.3(4)	106.01(5)	105.0
N3–Cu1–N4	80.4(4)	80.11(5)	80.9
N1–Cu1–N4	160.4(4)	143.80(5)	154.2
N2–Cu1–N3	146.8(4)	164.79(6)	154.2
O4–Cu1–O1	65.1(3)		64.4

Die DFT-Berechnung der Strukturen kommt zum Ergebnis, dass die Achtfach-Koordination der Liganden um das Metallatom die energetisch günstigste Anordnung ist. Die Bindungen zu den vier Stickstoffatomen sind ungefähr gleich lang, ebenso wie die Bindungen zu den Methoxygruppen. Diese Cu^{2+}-O-Abstände sind relativ groß können aber dennoch als schwache Wechselwirkungen beschrieben werden, da sich die Abstände im Bereich der Summer der van-der-Waals-Radien befinden[71]. Trotz der schlechten Qualität des monoklinen Kristalls kann auf Grund der DFT-berechneten Strukturoptimierung die Koordinationssphäre als verzerrter Dodekaeder beschrieben werden. Der Dodekaeder ist eine der zwei häufigsten Polyederformen für eine Achtfach-Koordination, auch wenn dieser hier stark verzerrt ist. Ein Dodekaeder besteht aus zwei sich durchdringenden Bisphenoiden, wobei der eine gestaucht tetraedrisch und der andere gestreckt tetraedrisch ist[72-74]. Im Komplexion $\mathbf{4}^{2+}$ bilden die Stickstoffatome das gestauchte Bisphenoid, die Sauerstoffatome das gestreckte. Der Diederwinkel θ zwischen O1-Cu-O4 und O3-Cu-O2 beträgt 14° (Abbildung 2-6). Hervorzuheben ist, dass die achtfach-Koordination für Cu^{2+}-Zentren sehr selten ist. In der CSD-Datenbank sind nur acht weitere derartige Strukturen bekannt, wobei ionische Festkörperstrukturen und Clusterverbindungen nicht berücksichtigt wurden[75, 76].

Der Diederwinkel zwischen N1-Cu-N2 und N4-Cu-N3 beträgt $\theta = 41.8°$, zwischen N13-Cu2-N12 und N10-Cu-N11 $\theta = 39.6°$; er ist damit wesentlich geringer als der Diederwinkel im reduzierten Komplex mit einem Winkel von $\theta = 67.4°$. Die Abstände der Zentroide der gegenüberliegenden Phenylreste liegen zwischen 3.53 und 3.67 Å, somit liegen intramolekulare π-π-Wechselwirkungen vor. In der orthorhombischen Struktur hat das Cu^{2+}-Zentrum eine Koordinationszahl von sieben (Abbildung 2-7). Wahrscheinlich führen Wasserstoffbrückenbindungen, die aufgrund der unterschiedlichen Packungen variieren, zu diesen Unterschiedlichen Koordinationszahlen Dieses Ergebnis bestätigt die schwache Koordination der Sauerstoffatome zum Kupferzentum. Wie auch in der monoklinen Struktur sind zwei der vier Sauerstoffatome mit Bindungslängen von 2.636(1)-2.728(9) Å stärker an das Cu^{2+}-Ion koordiniert als die zwei anderen Sauerstoffatome (2.836(1)- 4.332(1) Å (Tabelle 6). Auch im orthorhombischen Kristall gibt es intramolekulare π-π-Wechselwirkungen. Der Abstand der Zentroide der Phenylgruppen C11- C16 und C41- C46 beträgt 3.53 Å, derjenige der Phenylgruppen C21-C26 und C51-C56 3.68 Å. Der Diederwinkel zwischen N1-Cu-N2 und N4-Cu-N3 beträgt $\theta = 42.487°$ und ist damit ähnlich dem Diederwinkel im monoklinen Kristall. Die Koordination der Sauerstoffatome verhindert, dass der Diederwinkel kleiner wird, somit sind die Strukturen von $\mathbf{(4)^+}$ und $\mathbf{(4)^{2+}}$ ähnlich und die Reorganisationsenergie zwischen dem Cu(I) und Cu(II) verringert. Außerdem zeigen die Strukturen den hemilabilen Charakter des DAB_{OMe}-Liganden, da der Sauerstoff in der oxidierten Form koordiniert, in der reduzierten jedoch nicht.

Wie in Kapitel 3.3.2. beschrieben ist es sinnvoll die Strukturen der Kupferkomplexe mit denen anderer d^{10}- Komplexe zu vergleichen. Hierzu wurden die Komplexe **5** und **6** mit den Zentralatomen Ag^+ und Zn^{2+} synthetisiert und ebenfalls kristallisiert. Geeignete Einkristalle zur Röntgenbeugung von Komplex **5** konnten durch Kristallisation aus einer Lösung aus Acetonitril bei -18°C erhalten werden. Einkristalle von Komplex **6** konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **6** in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden. Komplex **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in sehr guter Qualität (R_1= 0.04, wR_2= 0.08). Das BF_4^-−Anion ist um die Achse B1-F1-fehlgeordnet. Die Fluoratome sind mit Splittpositionen der Besetzung 0.5, 0.25 und 0.125 besetzt. **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*21/*c*. Das nicht gebunden Triflation weist eine sehr hohe Fehlordnung auf, sodass alle Atome des Triflatanions mit Splittpositionen besetzt werden mussten. Da die Packung nicht diskutiert wird und das Zn-Ion keine

Redoxchemie aufweist, wurde das Triflation mittels SQUEEZE-Befehl gelöscht[65]. Die übrigen Reflexe stimmen gut mit dem Strukturvorschlag überein, sodass die Qualität der Kristallstruktur sehr gut ist (R_1= 0.04, wR_2= 0.08).

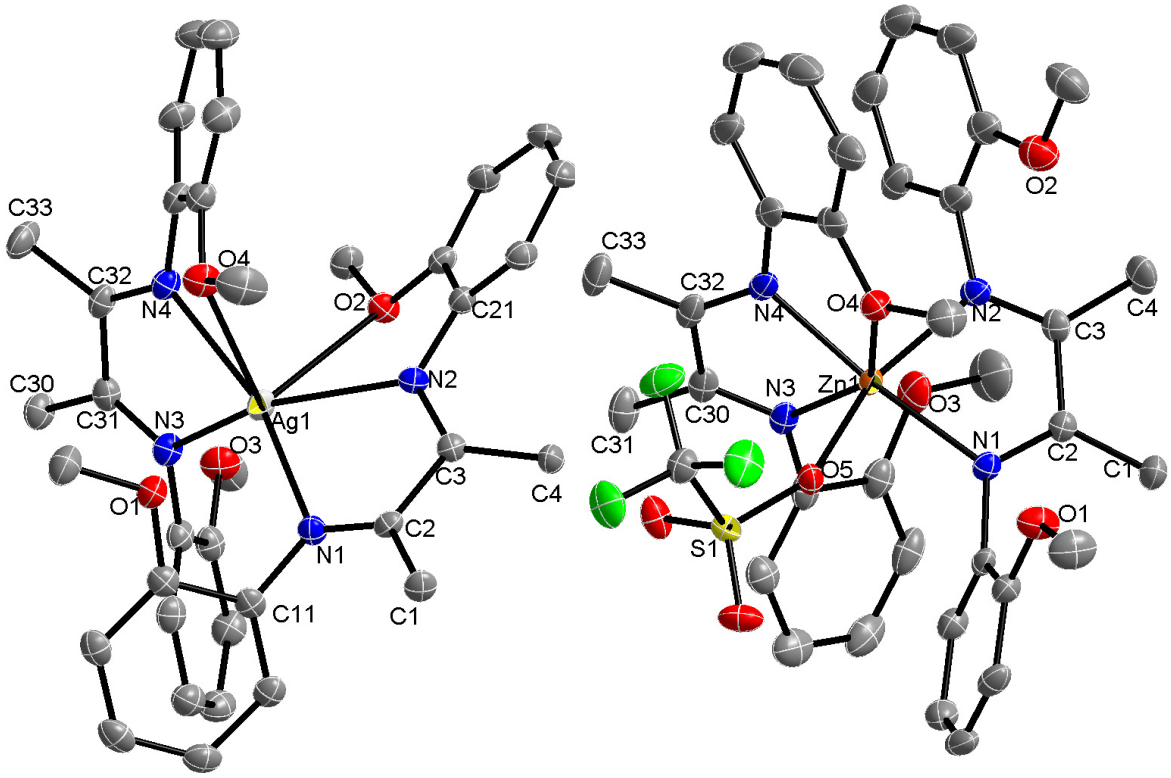


Abbildung 2-8: Molekülstruktur von **5** ($C_{36}H_{40}AgN_4O_4$, BF_4, links) und von **6** ($C_{36}H_{40}N_4O_4Zn$, $2(CF_3SO_3)$, rechts).. Gegenionen und Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

Abbildung 2-8 zeigt, dass in beiden Komplexen zwei Diimin-Liganden an das Metallzentrum gebunden sind. Die Diimine liegen in der nicht reduzierten Form vor, was N-C-Bindungslängen von 1.274-1.286 Å und C2-C3 bzw. C32-C33-Bindungslänen von 1.509-1.524 Å zeigen. In Komplex **5** koordinieren zwei Sauerstoffatome der Methoxygruppen an das Ag^+-Zentrum. Die Bindungen sind mit Längen von 2.782 Å und 2.756 Å sehr schwach. Die Koordination um das Ag^+-Ion kann als zweifach überkappter, verzerrter Tetraeder beschrieben werden, wobei die Imin-N-Atome die Tetraederecken bilden. Der Diederwinkel zwischen N1-Ag-N2 und N3-Ag-N4 beträgt θ=47.6°. Im Gegensatz zum analogen BIAN-Silberkomplex[77] $[Ag(BIAN)_2]BF_4$ gibt es keine intramolekularen π-π-Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen, der kleinste Abstand zwischen den Zentrioden der Phenylringe beträgt 4.72 Å. Dies liegt an den koordinierten Methoxygruppen. In Komplex **6** koordinieren ein Methoxy-O-Atom (O4) und ein

Triflat-O-Atom (O5) an das Zn^{2+}-Zentrum. Die Bindung zu O4 ist wesentlich schwächer (2.420 Å) als zu O5 (2.099 Å), was an der negativen Ladung des Tiflats liegt, da durch diese der Sauerstoff ein wesentlich besserer σ-Donor wird. Die Zn-N-Bindungen sind mit 2.103 Å etwas länger im literaturbekannten Komplex [Zn(*t*-Bu-N=C-C=N-*t*-Bu)](OTf)$_2$[78], in welchem das Triflation nicht koordiniert, da der sterische Anspruch der *t*-Butyl-Reste zu hoch ist[78]. Durch die höhere Koordinationszahl in Komplex **6** wird der Ionenradius größer, weshalb auch die Bindungen zu den Liganden länger werden[71]. Aufgrund der intramolekularen π-π-Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen C21-C26 und C51-C56 beträgt der Diederwinkel zwischen N1-Zn-N2 und N3-Zn-N3 nur θ = 68.7° und ist somit 20° geringer als im Komplex [Zn(*t*-Bu-N=C-C=N-*t*-Bu)](OTf)$_2$[78]. Der Winkel N4-Zn-N1 ist mit 173.73° annähernd linear. Daher bleibt noch genügend Platz für die Koordination eines Triflations und einer Methoxygruppe.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **5** und **6**.

	$[Ag(DAB_{OMe})_2]^+$ (5)	**$[Zn(DAB_{OMe})_2OTf]^+$ (6)**
Bindungslängen		
M-N2	2.415(2)	2.096(2)
M-N3	2.387(2)	2.103(2)
M-N1	2.342(2)	2.108(2)
M-N4	2.372(2)	2.109(2)
M-O2	2.782(2)	
M-O4	2.756(2)	2.420(2)
M-O5		2.099(1)
N1-C2	1.274(3)	1.286(3)
N2-C3	1.282(3)	1.275(3)
C3-C2	1.512(3)	1.509(3)
N3-C31	1.276(3)	1.282(3)
N4-C32	1.272(3)	1.286(3)
C32-C31	1.524(3)	1.510(3)
Bindungswinkel		
N1-M-N4	159.66(6)	173.73(1)
N1-M-N3	112.34(6)	109.92(7)
N4-M-N3	68.23(7)	77.15(7)
N1-M-N2	68.85(6)	77.07(7)
N4-M-N2	122.51(6)	98.75(7)
N3-M-N2	147.28(6)	113.59(7)

Für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle von **(7)BF_4,** **(7)$(OTf)_2$**, **(10)ClO_4** und **(10)$(OTf)_2$** konnten aus Dichlormethan bei -18°C erhalten werden. Die Messungen korrelieren gut mit DFT-Rechnungen von Dipl. Ing. Hana Kvapilova. Abbildung 2-9 und Abbildung 2-11 zeigen, dass die Liganden **2** und **3** in den Verbindungen mit allen vier Heteroatomen an das Zentralatom gebunden sind. Die Bindungslängen zwischen N1-C2 und N2-C3 entsprechen mit Werten zwischen 1.282 Å und 1.305 Å N-C-Doppelbindungen. Die Bindung zwischen C2-C3 entspricht mit einer Länge von 1.484 bzw. 1.504 Å einer Einfachbindung (Tabelle 8). Somit liegt der Ligand in beiden Fällen in der nicht reduzierten neutralen Form vor (Tabelle 4). Bindungslängen dieser Größenordnung finden sich auch in anderen Cu-Diimin-Komplexen[67, 70, 79, 80].

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel (experimentell und DFT-berechnet(TD-DFT)) von den Molekülstrukturen $(7)^+$ und $(7)^{2+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

	(7)BF_4[a]		**(7)$(OTf)_2$**[a]		**(10)ClO_4**[b]		**(10)H_2O $(OTf)_2$**[b]	
	exp	**ber**	**exp**	**ber**	**exp**	**ber**	**exp**	**ber**
Bindungslängen								
Cu–N1	2.058(5)	2.060	1.953(4)	1.967	2.060(2)	2.070	1.984(3)	1.995
Cu–N2	2.068(5)	2.060	1.970(4)	1.986	2.074(2)	2.071	1.984(3)	1.999
Cu–E1	2.270(2)	2.233	2.346(2)	2.375	2.370(0)	2.348	2.430(0)	2.435
Cu–E2	2.235(2)	2.233	2.288(2)	2.311	2.372(0)	2.348	2.433(0)	2.434
Cu–O1			2.172(4)	2.068			2.152(2)	
N1–C2	1.287(8)	1.288	1.290(6)	1.290	1.290(3)	1.291	1.287(4)	1.294
N2–C3	1.305(8)	1.288	1.282(6)	1.294	1.290(3)	1.291	1.290(4)	1.295
C2–C3	1.484(8)	1.483	1.504(7)	1.495	1.495(3)	1.485	1.504(5)	1.503
E1–C16	1.783(6)	1.768	1.785(5)	1.785	1.933(2)	1.917	1.931(4)	1.918
E1–C161	1.806(6)	1.801	1.813(5)	1.814	1.959(2)	1.946	1.956(4)	1.945
E2–C26	1.767(6)	1.768	1.784(5)	1.785	1.922(2)	1.917	1.942(3)	1.919
E2–C261	1.799(6)	1.801	1.815(5)	1.820	1.952(3)	1.946	1.964(4)	1.946
Bindungswinkel								
N1–Cu–N2	78.4(2)	78.6	81.0(2)	81.8	78.66(7)	78.2	80.42(1)	80.5
N2–Cu–E2	83.7(2)	83.5	85.9(1)	86.0	85.48(5)	84.5	85.73(8)	85.1
E2–Cu–E1	133.98(6)	130.9	101.32(5)	103.5	125.35(2)	139.8	100.67(2)	101.6
E1–Cu–N1	82.4(2)	83.5	84.1(1)	82.6	85.95(5)	84.6	85.06(8)	83.9
N1–Cu–E2	137.1(2)	139.2	156.7(1)	163.9	143.78(6)	136.8	156.54(8)	156.2
N2–Cu–E1	136.1(2)	139.2	156.1(1)	150.0	139.20(6)	136.8	155.48(8)	153.2

[a] E = S, [b] E = Se.

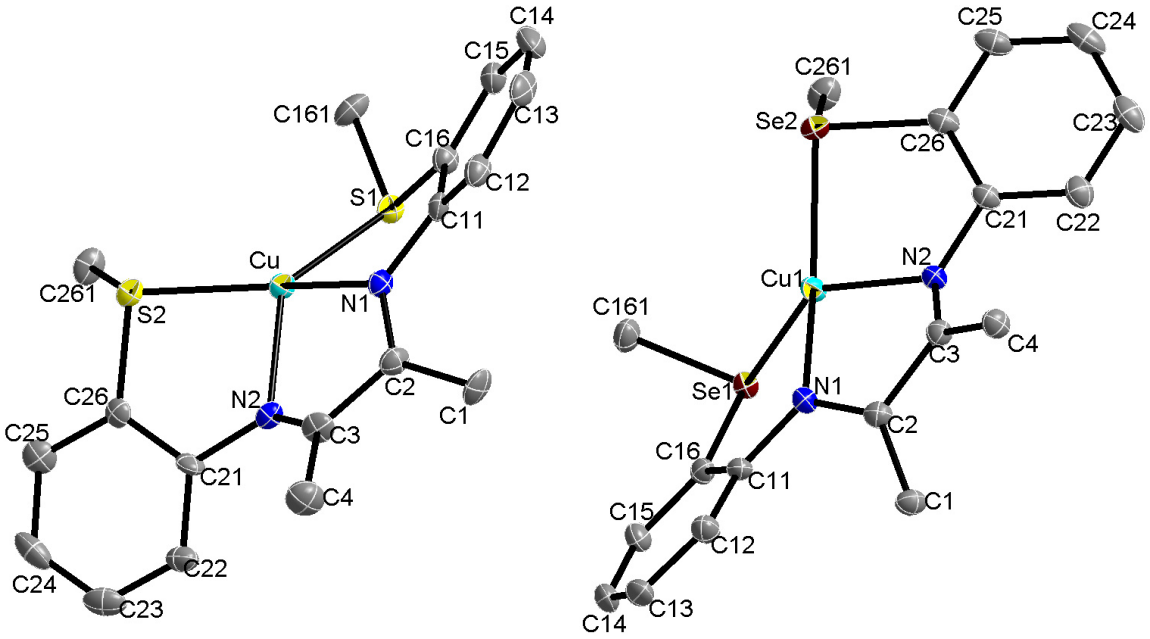


Abbildung 2-9: Molekülstruktur von **(7)BF_4** ($C_{18}H_{20}CuN_2S_2$, BF_4, links) und **(10)ClO_4** ($C_{18}H_{20}CuN_2Se_2$, ClO_4, rechts). Gegenion und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

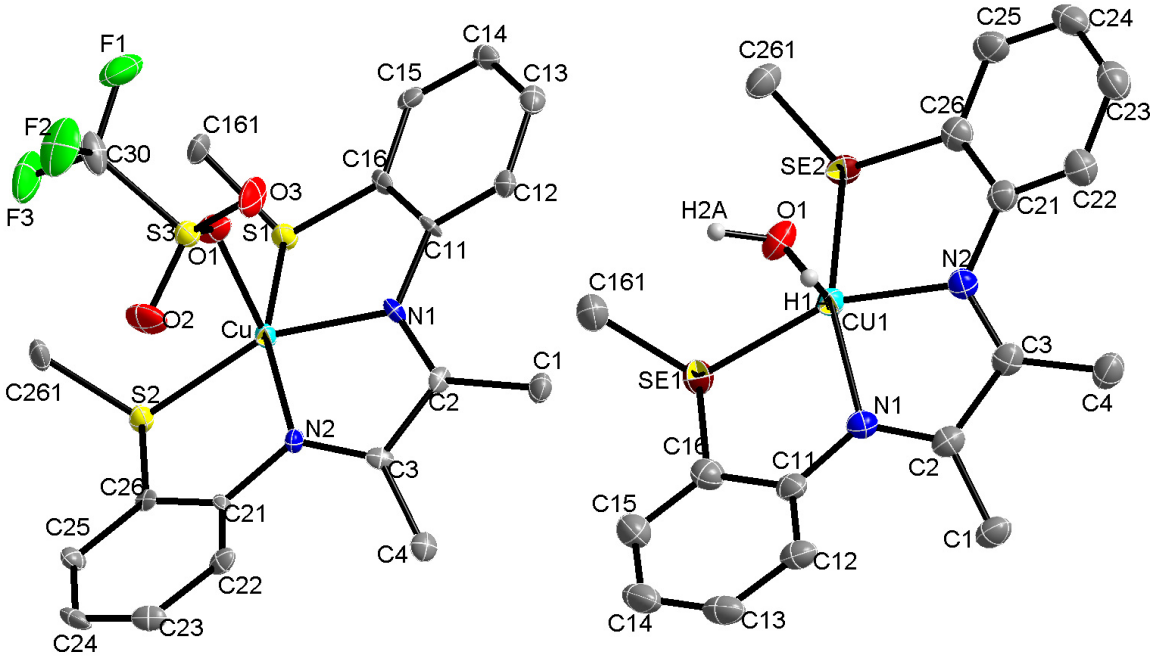


Abbildung 2-10: Molekülstruktur von **(7)$(OTf)_2$** ($C_{19}H_{20}CuF_3N_2O_3S_3$, CF_3O_3S, CH_2Cl_2, links); **(10)$H_2O(OTf)_2$** ($C_{18}H_{20}CuN2Se_2H_2O$, $2(SO_3CF_3)$, rechts); nicht gebundenes Gegenion, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%

Auf Grund der Neutralität des Liganden sitzt die Ladung auf dem Metallatom, also handelt es sich bei $(7)^+$ und $(10)^+$ um Cu^+- und bei $(7)^{2+}$ $(10)^{2+}$ um Cu^{2+}-Zentren. Die Bindungslängen zwischen den Metallzentren und den unterschiedlichen Heteroatomen

geben ebenfalls Hinweise auf die Oxidationstufe, da das Cu^{+}-Zentrum im Gegensatz zum Cu^{2+}-Zentrum weicher ist. Die Bindungen zu den „weichen“ Schwefelatomen bzw. Selenatomen sind in Komplex $\mathbf{(7)^{+}}$ und $\mathbf{(10)^{+}}$ kürzer als in $\mathbf{(7)^{2+}}$ und $\mathbf{(10)^{2+}}$, dagegen sind die Bindungen zu den „harten“ Stickstoffatomen in $\mathbf{(7)^{+}}$ und $\mathbf{(10)^{+}}$ länger. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erwartungen, wenn man das HASB-Konzept zugrunde legt[66], widersprechen sich aber wenn man davon ausgeht, dass Iminstickstoffatome gute π-Akzeptoren sind. In diesem Fall wäre damit zu rechnen, dass die Cu-N-Bindung in den Cu^{+}-Komplexen kürzer ist. Vermutlich ist auf Grund der verzerrten Geometrie die Überlappung der d-Orbitale des Metalls und der π*-Orbitale der Iminfunktion nicht optimal. Die experimentell ermittelten Bindungslängen der Komplexe $\mathbf{7^{+}}$ und $\mathbf{7^{2+}}$ entsprechen weitgehend denen von Dipl. Ing. Hana Kvapilova berechneten Bindungslängen (Tabelle 8). Die Cu-N-Bindungen in $\mathbf{(10)ClO_4}$ haben die gleichen Längen wie die Bindungen im analogen Komplex $\mathbf{(7)^{+}}$ und sind damit länger als in den Cu^{2+}-Komplexen $\mathbf{(7)^{2+}}$ und $\mathbf{(10)^{2+}}$. Die Cu-S-Bindungen sind sowohl in $\mathbf{7^{+}}$(2.235 und 2.270 Å) als auch vor allem in Komplex $\mathbf{7^{2+}}$ (2.346 und 2.288) relativ kurz. Da die Thioetherfunktion im Komplex $\mathbf{7^{2+}}$ an äquatorialen Positionen koordinieren ist das nicht ungewöhnlich[52]. Im Plastocyanin ist der Thioetherrest in axialer Position koordiniert und hat damit eine längere Bindung zum Cu^{2+}-Zentrum (2.9 Å)[81]. Die Bindungen zu den Selenatomen sind etwa 0.1 Å länger als die Cu-S-Bindungen, da auch der Radius des Selens um 0.1 Å größer ist als der Schwefelradius[71].

Das Cu^{2+}-Ion ist in den Komplexen $\mathbf{(7)^{2+}}$ und $\mathbf{(10)^{2+}}$ im Gegensatz zu den Cu^{+}-Zentren fünffach koordiniert. In Komplex $\mathbf{(7)^{2+}}$ ist eines der Trifluormethansulfonat-Ionen im Festkörper mit einem Cu-O-Abstand von 2.172 Å relativ stark gebunden und stabilisiert somit die oxidierte Form. Dagegen konnten keine Kristalle des Cu^{2+}-Komplexes mit BF_4^{-} als Anion erhalten werden, da es sich hierbei um ein sogenanntes „weakly coordinating anion“ handelt, welches vermutlich den oxidierten Komplex nicht genügend stabilisieren kann[82, 83]. In Komplex $\mathbf{(10)^{2+}}$ wurde während des Kristallisierens das Triflation durch ein Wassermolekül ersetzt, da aus nicht getrocknetem Dichlormethan kristallisiert wurde. Das Wasser ist etwas stärker gebunden als das Triflat; der Cu-O-Abstand beträgt 2.152 Å.

Abbildung 2-11 zeigt die Ansicht auf die Koordinationssphären von $\mathbf{(7)^{+}}$ und $\mathbf{(10)^{+}}$**.** Dadurch wird ersichtlich, wie das Metallzentrum (türkis) von vier Heteroatomen in einer stark verzerrten tetraedrischen Koordination umgeben ist. Die Winkel zwischen N1-Cu-N2, N2-Cu-E2 und E1-Cu-N1 sind mit Werten zwischen 78.4° und 85.6° für einen Tetraeder sehr klein. Dies ist der eingeschränkten Biegsamkeit des Liganden geschuldet. Der Winkel in

(7)$^{+}$ zwischen S2-Cu-S1 ist mit 133.1° sehr groß und über 8° größer als der Winkel zwischen Se2-Cu-Se1 in **(10)**$^{+}$ (Tabelle 8). Ligand **3** ist auf Grund des größeren Selens und der dadurch längeren Bindungen auch innerhalb des Liganden zwischen Se1-C16 (Se2-C26) etwas flexibler, was dazu führt, dass der Winkel E-Cu-E kleiner wird. Die Diederwinkel zwischen N1-Cu-N2 und E1-Cu -E2 sind mit θ = 43.2° (E = S) und θ = 40.8° (E=Se) sehr klein, bei einem regulären Tetraeder wäre ein Winkel von θ = 90° zu erwarten. Jedoch zeigen diesem Komplex ähnliche Systeme (CuThiosalen) teilweise ebenfalls stark von θ = 90° abweichende Winkel die aber aufgrund des größeren Abstandes zwischen den Heteroatomen größer (~60°) sind als die der Komplexe **7**$^{+}$ und **10**$^{+}$[57, 63, 69, 84].

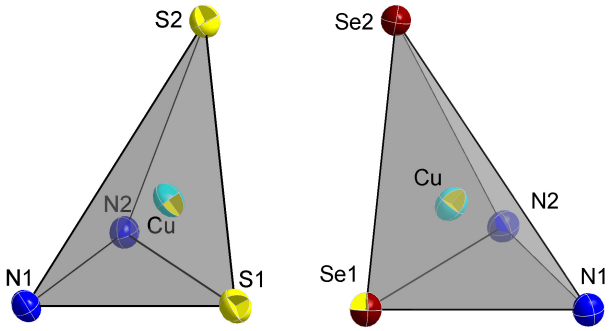


Abbildung 2-11: Koordinationspolyeder von **(7)**$^{+}$ links und **(10)**$^{+}$ rechts. Kupfer (türkis), Stickstoff (blau), Schwefel (gelb), Selen (dunkelrot).

In Abbildung 2-12 sind die Koordinationspolyeder von **(7)**$^{2+}$ und **(10)**$^{2+}$ dargestellt. Das Cu^{2+}-Zentrum ist in beiden Fällen wie erwähnt fünffach koordiniert.

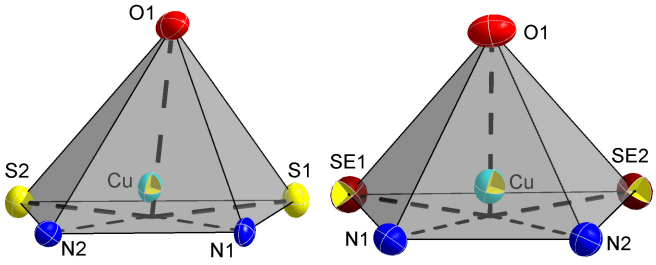


Abbildung 2-12: Koordinationspolyeder von **(7)**$^{2+}$ (links) und **(10)**$^{2+}$ (rechts). Kupfer (türkis), Stickstoff (blau), Schwefel (gelb), Selen (dunkelrot).

Mit Hilfe des τ-Parameters kann das Maß der Verzerrung zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide bestimmt werden[85].

$$(1)\quad \tau = \frac{\beta - \alpha}{60}$$

Bei einer idealen quadratischen Pyramide ist $\tau = 0$, bei einer trigonalen Bipyramide ist $\tau = 1$. Mit α = 156.1° (N2-Cu-S1) für **(7)**$^{2+}$ bzw. 155.48° (N2-Cu-Se1) **(10)**$^{2+}$ und β = 156.7° (N1-Cu-S2) **(7)**$^{2+}$ bzw. 156.5° (N1-Cu-Se2) **(10)**$^{2+}$. In den Komplex **(7)**$^{2+}$ und **(10)**$^{2+}$ beträgt τ =

0.017. Dies zeigt, dass es sich bei den Koordinationssphären um quadratische Pyramiden handelt, mit den Sauerstoffatomen ($CF_3SO_3^-$ $\mathbf{(7)^{2+}}$, H_2O $\mathbf{(10)^{2+}}$) als Spitze. Auf Grund der Verzerrung ist zu vermuten, dass das die e_g-Orbitale nicht entartet sind und eine Jahn-Teller-Verzerrung vorliegt.

Die Winkel zwischen dem Zentralatom und zwei nebeneinanderliegenden äquatorialen Heteroatomen unterscheiden sich mit Werten zwischen 80.0 und 101.3° nur wenig vom üblichen Winkel von 90° bei einem idealen Quadrat. Die zwei Stickstoffatome und die beiden Schwefel- bzw. Selenatome liegen in einer Ebene. Das Cu^{2+}-Ion liegt 0.39 Å $\mathbf{(7)^{2+}}$ bzw. 0.41 Å $\mathbf{(10)^{2+}}$ oberhalb dieser Ebene. Dies liegt daran, dass der Platz zwischen den Heteroatomen und dem Zentralatom in der Ebene etwas zu gering ist. Die Verzerrung des Tetraeders deutet darauf hin, dass bei der Oxidation des Kupferzentrums nur eine geringe Reorganisationsenergie notwendig ist. Dieser Zustand wird auch als „entatischer Zustand" beschrieben[35, 50]. Wie in den blauen Typ 1 Kupferproteinen gibt der Ligand die Koordinationsgeometrie vor, was bei d^{10}-Systemen nicht unüblich ist[13, 14].

Geeignete Kristalle von **8** konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanlösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Dabei wurden Kristalle in zwei unterschiedlichen Morphologien erhalten werden. Einerseits wurden Plättchen und blockartige Kristalle erhalten, welche beide in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P\,2_1/c$ kristallisieren. Jedoch unterscheidet sich das Zellvolumen der beiden Typen um ca. 2000 $Å^3$. Beide Kristallstrukturen sind von guter Qualität (R_1 = 0.03, wR_2 = 0.06 (Plättchen), R_1 = 0.03, wR_2 = 0.06 (Blöcke)), und in beiden ist ein Dichlormethanmolekül je asymmetrischer Einheit cokristallisiert (Tabelle 9). Wie in Abbildung 2-13 zu sehen ist befinden sich in der asymmetrischen Einheit der plättchenförmigen Kristalle zwei unabhängige Moleküle. Bei genauerer Betrachtung ist überraschenderweise zu sehen, dass in diesen Komplexen die Metallatome unterschiedlich koordiniert sind. Die Koordination um das Ag1-Ion ist verzerrt tetraedrisch. Das Ag2-Ion dagegen ist verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, welches die bevorzugte Koordination für Ag^+ mit einer Koordinationszahl von fünf ist[86]. Dabei bilden die Atome des 4-zähnigen Liganden die verzerrt quadratische Fläche. Die Spitze der Pyramide ist das Schwefelatom S4 eines benachbarten Moleküls mit dem Zentralatom Ag2, so dass ein Koordinationspolymer entsteht (Abbildung 2-15). Die blockförmigen Kristalle enthalten anstelle eines Moleküls mit tetraedrischer Koordination zwei dieser Moleküle in der asymmetrischen Einheit und ein Molekül des Koordinationspolymers (Anhang: Abbildung 9-1). Da sich in beiden Kristallen die Bindungswinkel und Bindungslängen der

unterschiedlich koordinierten Moleküle nicht sehr unterscheiden, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Einkristallstrukturanalyse der plättchenförmigen Kristalle diskutiert.

Tabelle 9: Wichtige Kristalldaten der Strukturverfeinerung von **8**.

	Plättchen	**Blöcke**
Summenformel	$2(C_{18}H_{20}AgN_2S_2)$, $2(BF_4)$, CH_2Cl_2	$3(C_{18}H_{20}AgN_2S_2)$, $3(BF_4)$, CH_2Cl_2
Formelgewicht	1131.25	1654.41
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	*P* $2_1/c$	*P* $2_1/c$
Dimensionen der Einheitszelle	a = 26.0676(17) Å	a = 34.6719(18) Å
	b = 7.7502(6) Å	b = 7.8117(4) Å
	c = 23.3010(18) Å	c = 23.2756(12) Å
	α = 90°.	α = 90°.
	β = 115.269(3)°.	β = 95.326(3)°.
	γ = 90°.	γ = 90°.
Volumen	4257.0(5) $Å^3$	6276.9(6) $Å^3$
Z	4	4
Index Bereich	-37≤h≤37, -11≤k≤11, -33≤l≤33	-49≤h≤49, -11≤k≤11, -33≤l≤33
Unabhängige Reflexe	13112 [R(int) = 0.0691]	19315 [R(int) = 0.0624]
Daten / Restraints / Parameters	13112 / 0 / 540	19315 / 0 / 796
GOF bezüglich F^2	1.005	1.003
Endgültige R Werte [I>2sigma(I)]	R_1 = 0.0320, wR_2 = 0.0527	R_1 = 0.0322, wR_2 = 0.0545
R- Werte (sämtliche Daten)	R_1 = 0.0585, wR_2 = 0.0591	R_1 = 0.0581, wR_2 = 0.0613
Größtes Max. und Min.	0.637 und -0.548 e.$Å^{-3}$	0.649 und -0.588 e.$Å^{-3}$

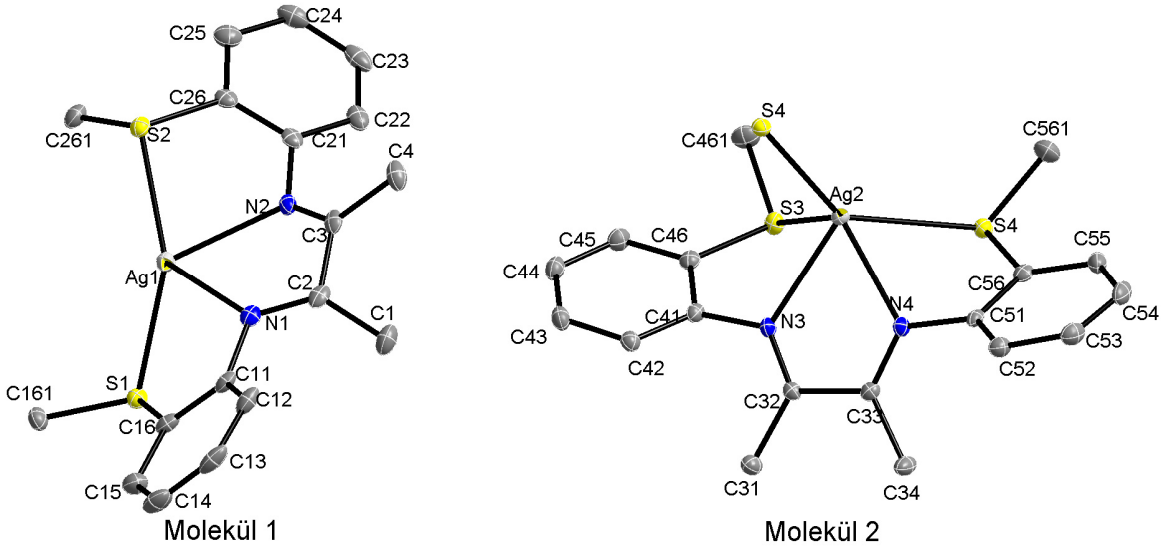


Abbildung 2-13: Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von **8** mit Plättchenmorphologie; Lösungsmittel, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **8**.

Molekül 1		Molekül 2	
Bindungslängen			
Ag1-N1	2.3833(18)	**Ag2-N3**	2.3900(17)
Ag1-N2	2.4029(17)	**Ag2-N4**	2.3935(17)
Ag1-S2	2.4730(6)	**Ag2-S4**	2.4989(6)
Ag1-S1	2.4830(6)	**Ag2-S4#1** [a)]	2.6944(6)
		Ag2-S3	2.7680(6)
		S4-Ag2#2 [a)]	2.6944(6)
N1-C2	1.276(3)	**N3-C32**	1.269(3)
N1-C11	1.408(3)	**N3-C41**	1.408(3)
N2-C3	1.281(3)	**N4-C33**	1.279(3)
N2-C21	1.404(3)	**N4-C51**	1.412(3)
C3-C4	1.493(3)	**C33-C34**	1.489(3)
C3-C2	1.509(3)	**C33-C32**	1.513(3)
C2-C1	1.495(3)	**C32-C31**	1.499(3)
Bindungswinkel			
N1-Ag1-N2	68.63(6)	**N3-Ag2-N4**	66.92(6)
N1-Ag1-S2	127.86(5)	**N3-Ag2-S4**	107.21(4)
N2-Ag1-S2	75.24(5)	**N4-Ag2-S4**	126.91(4)
N1-Ag1-S1	74.91(4)	**N3-Ag2-S4#1**[a)]	113.64(4)
N2-Ag1-S1	127.01(5)	**N4-Ag2-S4#1** [a)]	67.56(4)
S2-Ag1-S1	155.50(2)	**S4-Ag2-S4#1** [a)]	138.696(15)
		N3-Ag2-S3	67.00(4)
		N4-Ag2-S3	117.62(4)
		S4-Ag2-S3	105.377(18)
		S4#1-Ag2-S3 [a)]	96.037(18)

Symmetrieoperation zur Erzeugung der äquivalenten Atome: #1 -x,y-1/2,-z+3/2 #2 -x,y+1/2,-z+3/2.

In beiden Molekülen entsprechen die N-C-Bindungslängen N1-C2, N2-C3, N3-C32, N4-C33 mit Werten zwischen 1.269 und 1.281 Å C=N-Doppelbindungen und die Bindungslängen C2-C3 und C32-C33 C-C-Einfachbindungen mit Werten von 1.509 und 1.513 Å (Tabelle 10). Ähnliche Bindungslängen finden sich auch in den Kristallstrukturen des Liganden **8** und in denen der Kupferkomplexe **(7)BF_4** und **(7)$(OTf)_2$**. Wie schon erwähnt, handelt es sich hierbei um Komplexe des nicht reduzierten Liganden **2**. In der Literatur werden Silberkomplexe gefunden in denen die koordinierte Imin-Einheit Bindungslängen zwischen 1.26- 1.33 Å aufweist[87-90].

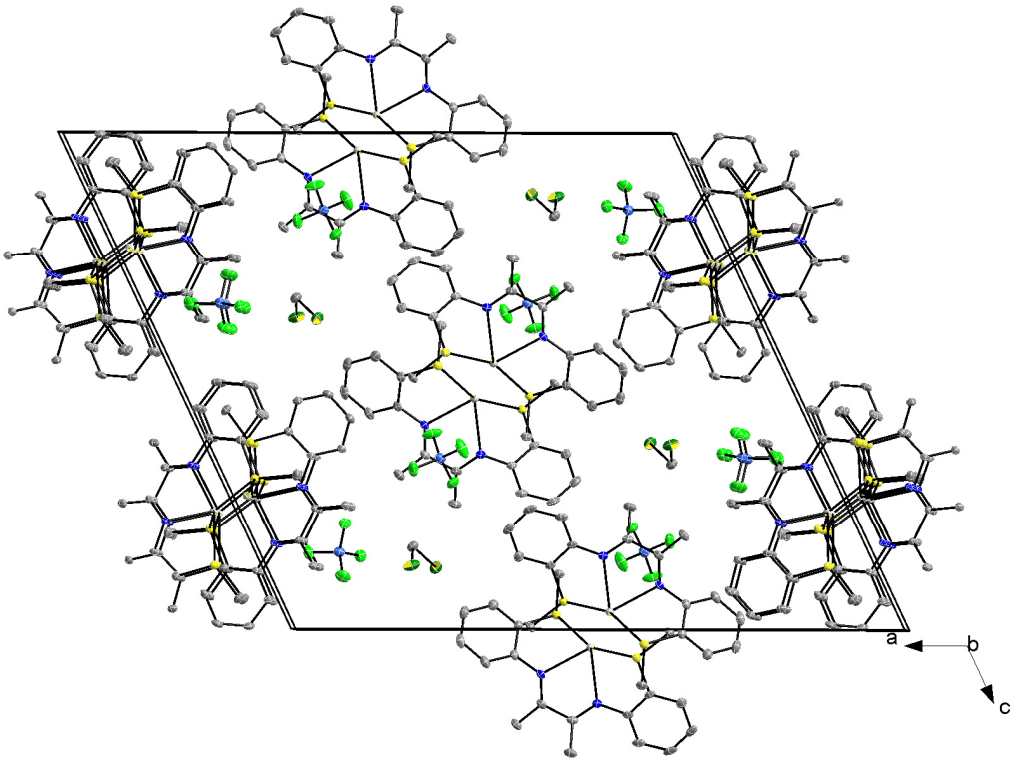


Abbildung 2-14: Elementarzelle von **8** mit Blick entlang der b-Achse.

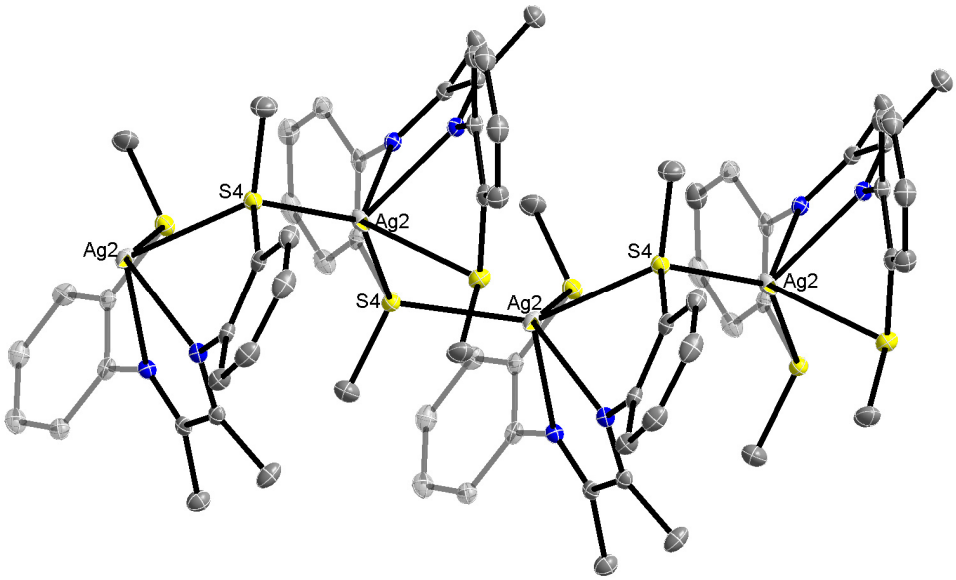


Abbildung 2-15: Molekülstruktur von Molekül 2 des Komplexes **8** mit Ansicht auf das helixförmige Koordinationspolymer.

Die Bindungslängen zwischen dem Ag^+-Ion und den Imin-N-Atomen sind sowohl bei Molekül 1 (Tetraeder; Ag1-N1 bzw. Ag1-N2), als auch bei Molekül 2 (quadratische Pyramide; Ag2-N3 bzw. Ag2-N2) mit 2.383-2.403 Å relativ, jedoch nicht ungewöhnlich,

lang[87, 91]. Das ist ein Merkmal für eine schwache Koordination. Beide Schwefelatome sind in Molekül 1 (Ag1-S1 bzw. Ag1-S2) mit Bindungslängen von 2.473 bzw. 2.483 Å relativ stark gebunden. Dies entspricht dem HSAB-Konzept; das „weiche“, einfach geladene Ag^+-Ion koordiniert stärker an die „weichen“ Schwefelatome als an die „harten“ Stickstoffatome, obwohl diese sowohl σ-Donoren als auch π-Akzeptoren sind[66]. Da in Komplex **8** alle Bindungslängen um das Metallzentrum des Molekül 1 etwa gleich lang sind, liegt das Silber hier in einer Tetraederkoordination und nicht in der üblicherweise linearen Koordination vor. Der Diederwinkel zwischen Ag-N1-N2 und Ag-S1-S2 ist mit 36.2° ähnlich dem entsprechenden Diederwinkel im Cu^+-Komplex mit θ = 43.6°. Auf Grund der Größe des Ag^+-Ions ist der Bindungswinkel S1-Ag1-S2 mit 155.2° sehr groß und damit auch größer als im Cu^+-Komplex **(7)BF$_4$** (133.98 (6)) (Tabelle 8). In Molekül 2 ist die Koordinationssphäre eine verzerrte quadratische Pyramide, wobei Ag2 ca. 1.3 Å oberhalb der Viereckfläche liegt. Somit ragt das Ag^+-Ion wesentlich weiter aus der Fläche heraus als das Cu^{2+}-Ion (0.39 Å) des Komplexes $\mathbf{7}^{2+}$. Dies liegt an der Größe von Ag^+, das mit einem Ionenradius von 1.23 Å ca. 0.44 Å größer ist als das kleine Cu^{2+}-Ion[71]. Interessanterweise ist das Schwefelatom S4, welches am Liganden des benachbarten Moleküls gebunden ist, mit einer Bindungslänge von 2.499 Å am stärksten koordiniert, dieses Verhalten konnte auch schon in weiteren literaturbekannten Ag^+-Komplexen gezeigt werden[92]. Die „eigenen“ Schwefelatome S3 und S4# sind mit Bindungslängen von 2.768 und 2.694 Å wesentlich schwächer gebunden (Abbildung 2-16). Wie oben erwähnt, sind die Bindungen zu den Stickstoffatomen relativ lang. Insgesamt sind alle Bindungen bei einer fünffach Koordination, auf Grund des größeren Ionenradius länger als bei vierfachkoordinierten Ag^+-Ionen.

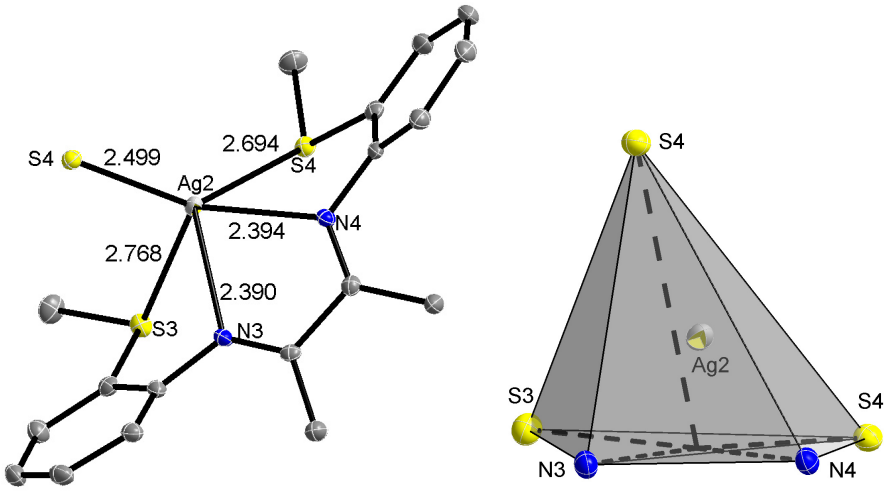


Abbildung 2-16: Koordinationsumgebung von Molekül 2 der Verbindung **8**.

Die Brücke über Schwefel S4 hat zur Folge, dass sich die Moleküle in einer Helix anordnen (Abbildung 2-14 und Abbildung 2-15). Die Anordnung von Molekül 1 in der Elementarzelle ist ebenfalls helixartig (Abbildung 2-14). Der Abstand von Ag1 zu Schwefel S2 eines benachbarten Moleküls ist mit nur 3.4 Å geringer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.5 Å), so dass von einer Wechselwirkung zwischen dem Ag^+-Ion und dem Schwefelatom ausgegangen werden kann. Es sind mehrere Beispiele von Ag(I)-Koordinationspolymeren bekannt, wobei es unterschiedlichste Koordinationsmöglichkeiten gibt, z.B. Ag-Ag-Bindungen, Ag-π-Aren-Wechselwirkungen oder, wie in diesem Fall, ein verbrückender Thioether[91-94]. Die Koordinationspolymere sind wahrscheinlich nur im Festkörper stabil und können nicht gezielt hergestellt werden. Dies zeigen einerseits die unterschiedlichen Elementarzellen, andererseits können die Kristalle wieder gelöst werden, und wie in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, zeigt auch hier das ^{1}H-NMR-Spektrum nur eine Spezies.

Im Gegensatz zu den Kupferverbindungen zeigen die Liganden **2** und **3** in den Strukturen der Silberkomplexe überraschenderweise komplett unterschiedliches Verhalten. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **11** konnten durch Diffusion von Ether in eine Lösung aus Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P\ 2_1/c$ in guter Qualität (R_1 = 0.03, wR_2 = 0.06).

In Abbildung 2-17 ist zu sehen, dass sich bei der Kristallisation ein Dimer bildet. Es kristallisiert nur ein halbes Atom in der asymmetrischen Einheit. Die eine Hälfte kann durch Inversion in die andere Hälfte überführt werden. Dabei koordiniert eine Selenoethergruppe (Se1) nicht wie die die anderen Heteroatome am gleichen Ag^+-Ion, sondern an einem weiteren Ag^+-Ion. Der Abstand zwischen den Ag^+-Ionen beträgt 2.795(0) Å, damit liegt eine Ag-Ag-Wechselwirkung vor. Die Tendenz des Silbers zur Ausbildung von Ag-Ag-Wechselwirkungen nennt man *Argentophilität.* [95-97]. Dies ist analog zur bekanntesten Form der *Metallophilität*, der *Aurophilität*, also einer Wechselwirkung zwischen zwei Au(I)-Zentren[71, 98]. Es gibt einige Beispiele für diese kurzen Ag-Ag-Interaktionen, die häufigste Form kommt durch überbrückenden Liganden zustande, wie es hier der Fall ist[99-102].

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **11**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ag1-N2	2.344(2)	**N2-Ag1-N1**	69.56(7)
Ag1-N1	2.349(2)	**N2-Ag1-Se1**	121.93(5)
Ag1-Se1	2.611(0)	**N1-Ag1-Se1**	145.80(5)
Ag1-Ag1#1[a)]	2.795(0)	**N2-Ag1-Ag1#1**	161.11(5)
Ag1-Se2	2.886(0)	**N1-Ag1-Ag1#1**	100.83(5)
Se1-C16	1.922(2)	**Se1-Ag1-Ag1#1**	75.34(1)
N1-C2	1.283(3)	**N2-Ag1-Se2**	71.65(5)
N2-C3	1.276(3)	**N1-Ag1-Se2**	115.32(5)
C3-C2	1.519(3)	**Se1-Ag1-Se2**	98.72(1)
Se2-C26	1.927(2)	**Ag1#1-Ag1-Se2**	99.74(1)

Symmetrieoperation zur Erzeugung der äquivalenten Atome: #1 -x+1,-y+2,-z+1

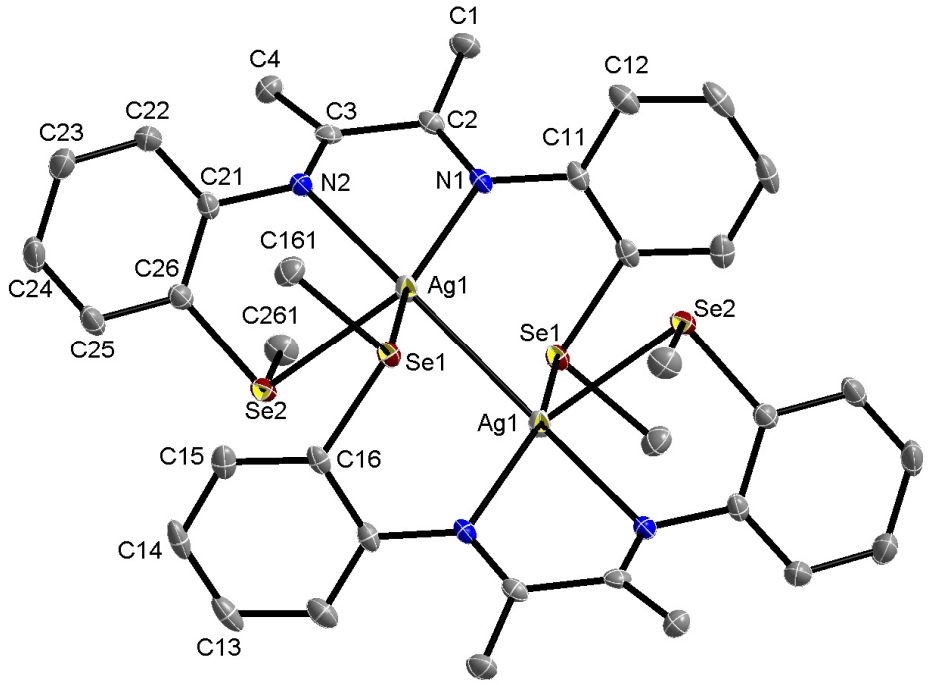


Abbildung 2-17: Molekülstruktur von **11**. Gegenion und Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

Die Bindung zwischen Ag-Se2 ist länger als die Bindung zu Se1, d.h. dass die Bindung zum „eigenen“ Selen länger ist. Die Werte der Ag-N-Bindungslängen sind ähnlich wie bei **8**. Die Koordinationssphäre kann als einfach überkappter verzerrter Tetraeder oder auch als verzerrte quadratische Pyramide beschrieben werden, da der Diederwinkel zwischen Se1-Ag1-Ag1# und N1-Ag1-N2 41.2° beträgt und somit zwischen beiden Koordinationspolyedern liegt. Wie auch in allen vorangegangenen Komplexen liegt der Ligand nicht reduziert vor.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **9** konnten aus einer Dichlormethan-Lösung bei -18°C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P\,2_1\,2_1\,2_1$ ohne Einschluss von Lösungsmittelmolekülen und es konnte eine Kristallstruktur in sehr guter Qualität erhalten werden ($R_1 = 0.025$, $wR_2 = 0.065$).

Die Molekülstruktur von **9** zeigt, dass nur ein DAB_{SMe} Ligand an das Zn^{2+}-ion gebunden ist und zwei weitere Koordinationsstellen von den Trifluormethansulfonatresten besetzt sind (Abbildung 2-18). Die Bindungen im Liganden mit N1-C2(N2-C3)-Bindungslängen von 1.277(3) Å (1.280(3) Å) und einer C2-C3- Bindung von 1.520 (3) Å entsprechen wiederum den Bindungslängen des nicht reduzierten Liganden (Tabelle 12)[78]. Daraus folgt, dass in Summe der Komplex neutral ist. Die Umgebung des Zinkatoms ist stark oktaedrisch verzerrt, wobei die Schwefelatome als axiale Liganden betrachtet werden können, da der Winkel zwischen S1-Zn-S2 mit 165° der größte Winkel am Metallzentrum ist. Der Diederwinkel zwischen N1-Zn-N2 und O1-Zn-O4 beträgt θ = 41.43°; die Koordination des Liganden **2** um das Zn^{2+} liegt damit zwischen einer quadratisch-planaren- und einer Tetraederkoordination.

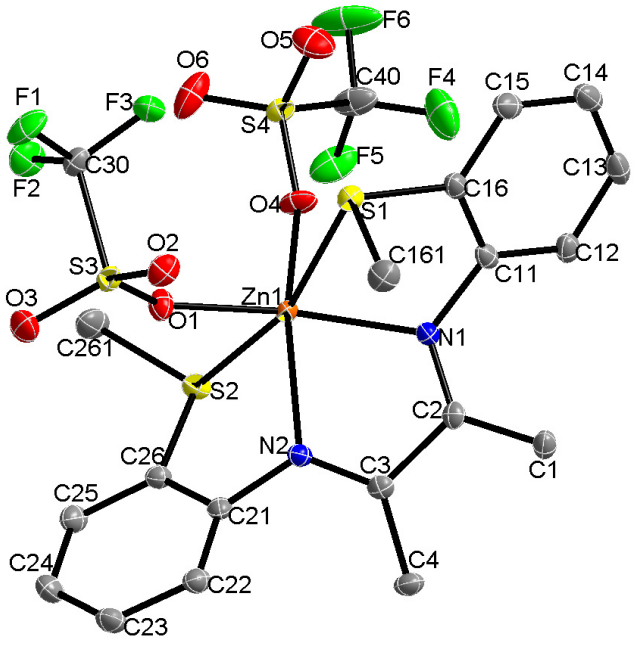


Abbildung 2-18: Molekülstruktur von **9**. Die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Zn1-O1	2.011(1)	**O1-Zn1-O4**	105.83(7)
Zn1-O4	2.018(2)	**O1-Zn1-N1**	151.16(6)
Zn(1)-N1	2.097(2)	**O4-Zn1-N1**	95.69(7)
Zn1-N2	2.123(2)	**O1-Zn1-N2**	96.17(7)
Zn1-S2	2.699(1)	**O4-Zn1-N2**	144.21(7)
Zn1-S1	2.757(1)	**N1-Zn1-N2**	75.85(6)
C3-N2	1.277(3)	**O1-Zn1-S2**	82.43(4)
C3-C2	1.520(3)	**O4-Zn1-S2**	83.93(5)
C1-C2	1.487(3)	**N1-Zn1-S2**	119.40(5)
N1-C2	1.280(3)	**N2-Zn1-S2**	71.19(5)
		O1-Zn1-S1	89.91(4)
		O4-Zn1-S1	86.25(5)
		N1-Zn1-S1	72.30(5)
		N2-Zn1-S1	122.23(5)
		S2-Zn1-S1	165.40(2)

Der Diederwinkel zwischen S1-Zn-S2 und N1-Zn-N2 beträgt θ = 47.90° und ist damit der größte Winkel im Vergleich zu Komplexen desselben Liganden **2** mit anderen Metallen ($Cu^{+/2+}$ **7**, Ag^{+} **8**). Der Zn-S-Abstand ist mit 2.6991(6)°Å bzw. 2.7560(6)°Å signifikant größer als die entsprechenden Cu-S-oder Ag-S-Abstände (vgl. Tabelle 8 und Tabelle 10). Diese Zn-S-Bindungslängen sind 2.699 (1) und 2.757 (1) Å zwar geringer als die Summe der Van-der-Waals Radien mit 3.6 Å (R_{VdWZn} = 1.4 Å, R_{VdWS} = 1.8 Å) jedoch Länger als die Summe des Zn^{2+}-Ionenradius (R_{Zn2+} = 0.74 Å) und des Van-der-Waals Radius des Schwefels (2.54 Å)[71]. Die Bindung kann daher als sehr schwach betrachtet werden. Eine mit 2.59-2.67 Å etwas stärke Zn-S Bindung wurde schon in früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe gefunden[56]. Dagegen sind die Bindungen zu den Imin-Stickstoffen N1 und N2 wesentlich kürzer, jedoch länger als vergleichbare Cu-N-Bindungen, was aber am größeren Ionenradius des Zn^{2+}-Ions liegt. Die Bindungen zu den Sauerstoffatomen der Triflatreste sind mit 2.011 (1) Å bzw. 2.018 (2) Å sehr kurz und im Vergleich zu **(7)(OTf)$_2$** noch kürzer. Für analoge Komplexe wurden ebenfalls die Zn-O-Bindungen als kürzeste Bindungen gefunden. Die Zn-N-Bindung ist in diesen Komplexen um etwa 0.1 Å länger also Zn-O, und Zn-S-Bindungslängen sind die schwächsten Bindungen mit 2.51-2.75 Å[103, 104]. Auch hier entsprechen die Bindungslängen dem HSAB-Konzept, da Zn^{2+} mit seiner zweifachpositiven Ladung ein hartes Ion ist. Die gefundene schwache Koordination zum Thioether ist wahrscheinlich der Grund dafür, dass dieser Komplex äußerst hydrolyseempfindlich ist.

Alle Kristallstrukturen zeigen wie erwartungsgemäß, dass der Sauerstoff der Etherfunktion ein wesentlich schlechterer Donor ist als der Schwefel der Thioetherfunktion oder das Selen

im Selenoether. Schwefel und Selen binden an Cu^{+} und Cu^{2+} mindestens genauso gut wie Imin-N-Atome, obwohl diese sowohl σ-Donoren also auch π-Akzeptoren sind. Durch die starke Koordination des Schwefels bzw. Selens wird die Koordination eines weiteren DAB_{SMe}- bzw. DAB_{SeMe}-Liganden verhindert (Tabelle 13 und Tabelle 14). Im Fall von Cu^{+} zeigen sich die Donoreigenschaften des Schwefels besonders gut, da durch den Liganden **2** Cu^{2+} in Ethanol zu Cu^{+} reduziert werden kann, wenn kein weiterer starker Donor vorhanden ist. Auf Grund der eingeschränkten Kettenlänge im Ligandengerüst und den starken Bindungen zu den Heteroatomen (N,S bzw. N,Se) wird die Koordinationssphäre um das Cu^{+}-Ion in einen verzerrten Tetraeder gezwungen, wodurch die Reorganisationsenergie bei der Oxidation zu Cu^{2+} sehr gering ist. Trotzdem sind beide Oxidationsstufen im Festkörper und in einer Lösung aus Dichlormethan stabil. Außerdem können die Thioether- und Selenoetherfunktion Ag^{+} besonders gut stabilisieren, was dadurch gezeigt wird, dass der Schwefel zwei Silberatome verbrücken kann und eine Lösung des Komplexes in Dichlormethan an Licht mehrere Tage stabil ist.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen der DAB_{OMe}-Komplexe **4**-**6**.

	4^{+}	**4^{2+}**	**5**	**6**
M-N1	1.977(2)	1.999(1)	2.342(2)	2.108(2)
M-N2	2.002(2)	1.986(1)	2.415(2)	2.096(2)
M-N3	1.977(2)	1.984(1)	2.387(2)	2.103(2)
M-N4	2.002(2)	2.006(1)	2.372(2)	2.109(2)
M-O4		2.636(1)	2.782(2)	2.420(2)
M-O1		2.655(1)		
M-O3		2.836(1)		
M-O2		4.332(1)	2.756(2)	

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen der DAB_{SMe}-Komplexe **7**-**9**.

	7^{+}	**7^{2+}**	**8**	**9**
M-N1	2.058(5)	1.953(4)	2.383(2)	2.097(2)
M-N2	2.068(5)	1.970(4)	2.403(2)	2.123(2)
M-S1	2.270(2)	2.346(2)	2.4730(6)	2.699(1)
M-S2	2.235(2)	2.288(2)	2.4830(6)	2.757(1)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen der DAB_{SeMe}-Komplexe **10**, **11**.

	10^{+}	**10^{2+}**	**11**
M-N1	2.060(2)	1.984(3)	2.349(2)
M-N2	2.074(2)	1.984(3)	2.344(2)
M-S1	2.370(0)	2.430(0)	2.611(0)
M-S2	2.372(0)	2.433(0)	2.886(0)

Der Sauerstoff der Etherfunktion ist dagegen in allen Fällen ein schlechterer Ligand als die Imin-N-Atome. Die Bindungen zu Metallatomen, falls vorhanden, sind schwach (Tabelle 13). So konnte kein Komplex des Liganden **1** mit nur einem DAB_{OMe} isoliert werden. Außerdem ist es nicht möglich in der Synthese Cu^{2+}zu Cu^{+} zu reduzieren. Jedoch wird durch die π-π-Wechselwirkungen der Phenylringe in Komplex **4** das Cu^{+}-Ion in eine verzerrte Koordination gezwängt, wodurch die Reorganisationsenergie analog zu den Komplexen **7** und **10** ebenfalls sinkt.

2.4 Elektronentransferverhalten der Kupferkomplexe mit vierzähnigen-DAB-Liganden

2.4.1 Aufklärung des Redoxmechanismus anhand der Cyclovoltammetrie

Alle Cyclovoltammogramme wurden in einer 0.1 M Lösung des jeweiligen Leitsalzes (Bu_4NOTf oder Bu_4NPF_6) in Dichlormethan aufgenommen. Die Cyclovoltammogramme der Komplexe $\mathbf{7^+}$ und $\mathbf{10^+}$ wurden mit Bu_4NOTf als Leitsalz aufgenommen, da das Triflat an das Cu^{2+}-Zentrum koordiniert wie der Kristall von $\mathbf{7^{2+}}$ zeigt und PF_6^- dagegen ein „*weak coordinating anion*“ ist[82, 83]. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode verwendet.

Abbildung 2-19 und Abbildung 2-20 zeigen die Cyclovoltammogramme der Komplexe $\mathbf{7^n}$ und $\mathbf{10^n}$ **(n = +1; +2)**. Neben dem reversiblen Prozess (Oxidation von $\mathbf{7^+}$ und $\mathbf{10^+}$ bzw. Reduktion von $\mathbf{7^{2+}}$ und $\mathbf{10^{2+}}$) sind irreversible Vorgänge bei sehr negativem Potential zu sehen. Angesichts der Ergebnisse im vorangegangenen Kapitel ist davon auszugehen, dass die Oxidation metallzentriert, d.h am Kupfer abläuft, die Reduktionen jedoch ligandenzentriert sind. Im Gegensatz zum freien Liganden liegen diese Reduktion im Komplex im Messbereich und können deshalb beobachtet werden. Da Elektronendichte bei der Komplexierung aus dem Liganden abgezogen wird, ist die Reduktion erleichtert.

Im Gegensatz zur Erwartung zeigen die Komplexe $\mathbf{7^+}$ und $\mathbf{7^{2+}}$ bzw. $\mathbf{10^+}$ und $\mathbf{10^{2+}}$ leicht unterschiedliche Halbstufenpotentiale für den Cu^{+}/Cu^{2+}-Elektronenübertragungsprozess. Für **7** liegen die Halbstufenpotentiale bei $E_{1/2}$ = 0.07 V bzw. $E_{1/2}$ = -0.06 V gegen $Fc^{0/+}$ für Cu^{+}-Oxidation und Cu^{2+}-Reduktion und für **10** betragen die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ = 0.17 V bzw. $E_{1/2}$ = 0.06 V gegen $Fc^{0/+}$ für Cu^{+}-Oxidation und Cu^{2+}-Reduktion (Tabelle 16). Dieser Unterschied in den Potentialen kommt daher, dass bei $\mathbf{7^+}$ bzw. $\mathbf{10^+}$ kein Triflat koordiniert,

in der Cu^{2+}-Verbindung jedoch bindet, bevor der Zyklus gestartet wird. Ein ähnliches Verhalten wurde für das vergleichbare Salen-Kupfer-System [N-N´-Bis[[2-phenylmethylthio) phenyl]methylen]ethan-1,2-diamin-S,S´, N,N]Kupfer$^{+/2+}$ gefunden [63]. Die Potentiale nähern sich aber bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten einander an (Abbildung 2-22). Im Vergleich der Potentiale der Cyclovoltammogramme von $\mathbf{7^+}$ und $\mathbf{10^+}$ ist zu erkennen, dass der Komplex $\mathbf{10^+}$ etwas schwerer zu oxidieren ist als Komplex $\mathbf{7^+}$, dagegen lässt sich die Cu^{2+}-Verbindung $\mathbf{10^{2+}}$ leichter reduzieren als $\mathbf{7^{2+}}$. Dies bedeutet, dass die Selenoetherfunktion die Cu^+-Spezies besser stabilisieren kann als die Thioetherfunktion, was damit mit dem „weicheren" Charakter der Selenoethergruppe gegenüber der Thioethergruppe begründet werden kann, dies entspricht dem HSAB-Konzept[66]. Die Redoxpotentiale sind auf Grund der unterschiedlichen Messbedingungen nicht vergleichbar mit den „blauen" Kupferproteinen, das Redoxpotential des „blauen" Kupferproteinen Plastocyanin.

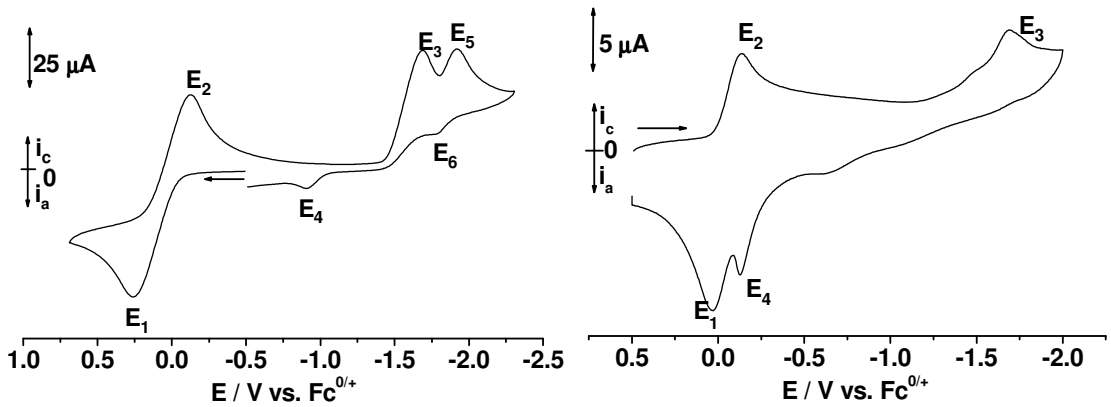


Abbildung 2-19: Cyclovoltammogramme von $\mathbf{7^+}$ (links) und $\mathbf{7^{2+}}$ (rechts) in 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

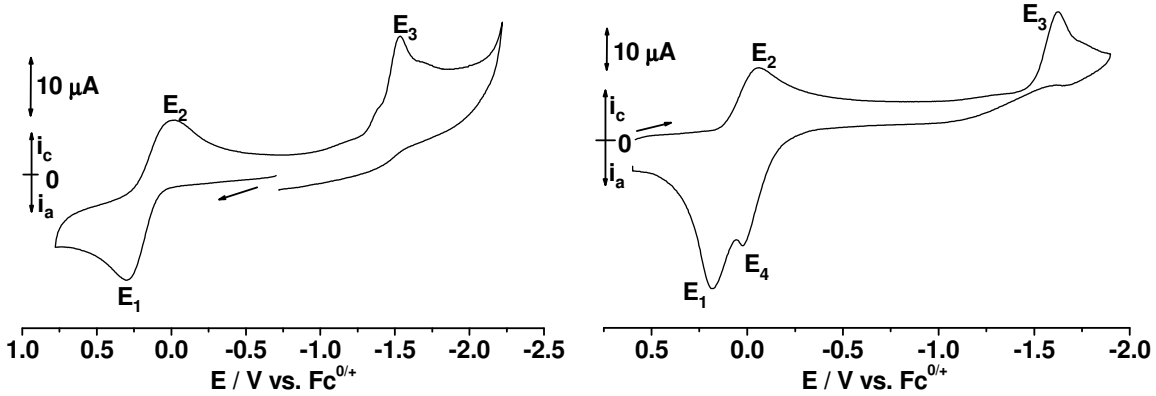


Abbildung 2-20: Cyclovoltammogramme von $\mathbf{10^+}$ (links) und $\mathbf{10^{2+}}$ (rechts) in 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Tabelle 16: Redoxpotentiale von $\mathbf{7^+}$ und $\mathbf{7^{2+}}$ gegen $Fc^{0/+}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

	Cu^+/Cu^{2+} (E1,E2)	**Reduktion (E3,E5)**	**Re-Reduktion (E4,E6)**
$\mathbf{7^+}$	E_1 = 0.26 V E_2 = -0.12 V $E_{1/2}$ = 0.07 V	E_3 = -1.69 V E_5 = -1.92 V	E_4 = -0.9 V E_6 = -1.78 V
$\mathbf{7^{2+}}$	E_1 = 0.03 V E_2 = -0.014 V $E_{1/2}$ = -0.06 V	E_3 = - 1.69 V	E_4 = -0.13 V
$\mathbf{10^+}$	E_1 = 0.31 V E_2 = -0.02 V $E_{1/2}$ = 0.17 V	E_3 = -1.53 V	
$\mathbf{10^{2+}}$	E_1 = 0.18 V E_2 = -0.06 V $E_{1/2}$ = 0.06 V	E_3 = -1.62 V	E_4 = 0.016 V

In Abbildung 2-21 sind die Differentiellen-Puls-Voltammogramme (DPV) von $\mathbf{7^{2+}}$ und $\mathbf{10^{2+}}$ zu sehen. Daraus kann man erkennen, dass es sich für Komplex $\mathbf{7^{2+}}$ bei der zweiten Reduktion um eine Elektronenaufnahme mit nachgelagertem Prozess (1/3 e^-) handelt. Dies kann bei Reaktionen während des Elektronenübertragungsprozesses geschehen[105]. Weshalb diese nachgelagerte Reduktion nur im besser aufgelösten DPV von $\mathbf{7^{2+}}$ und im Cyclovoltammogramm von $\mathbf{7^+}$, nicht aber im Cyclovoltammogramm von $\mathbf{7^{2+}}$ zu sehen ist, liegt an der verminderten Löslichkeit von $\mathbf{7^{2+}}$ in Dichlormethan.

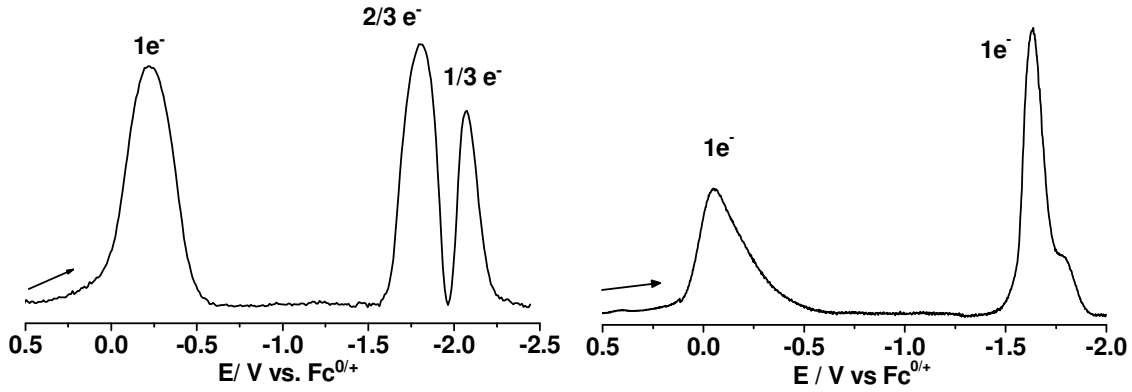


Abbildung 2-21: Differential Puls Voltammogramm von $\mathbf{7^{2+}}$ (links) und $\mathbf{10^{2+}}$ (rechts) in 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2.

Ein ähnliches Verhalten sieht man auch im DPV von $\mathbf{10^{2+}}$. Die dritte Reduktion ist in den Cyclovoltammogrammen nicht zu sehen, aber wohl angedeutet im DPV. Die Re-Reduktion findet bei Potentialen statt die stark zu positiven Werten verschoben sind. Dies untermauert, dass bei der Reduktion eine Konversion stattfindet. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Reduktion von $[Mn(X)(CO)_3{}^iPr\text{-}DAB]^n$ (n = 0, X = Br, Me, Bz; n = +1, X = THF, MeCN, nPr-CN, $P(OMe)_2$) gefunden. Hier konnte eine Dimerisierung der Komplexe während der

Reduktion mittels IR und UV-Vis-spektroelektrochemischen Methoden nachgewiesen werden[105, 106].

Die Cu^{+}/Cu^{2+}-Oxidation der Komplexe **7** und **10** (Abbildung 2-22) wurde bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen. Dabei zeigt sich, dass das Redoxpotential von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig ist. Selbst bei einer geringen Vorschubgeschwindigkeit von 25 mV/s beträgt die Peakpotentialdifferenz in Komplex **7** $\Delta E = 0.19$ V. Für einen elektrochemisch vollständig reversiblen Prozess ist (bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s) $\Delta E = 0.06$ V zu erwarten. Da die Verhältnisse der anodischen und kathodischen Peakströme etwa eins beträgt, kann diese Oxidation als quasireversibel betrachtet werden[107]. Aus den Strukturdaten ist bekannt, dass während der Oxidation von Cu^{+}-Form zur Cu^{2+}-Verbindung eine Geometrieänderung stattfindet, der Prozess kann mit einem EC-Mechanismus beschrieben werden, womit auch die Quasireversibilität erklärt wird.

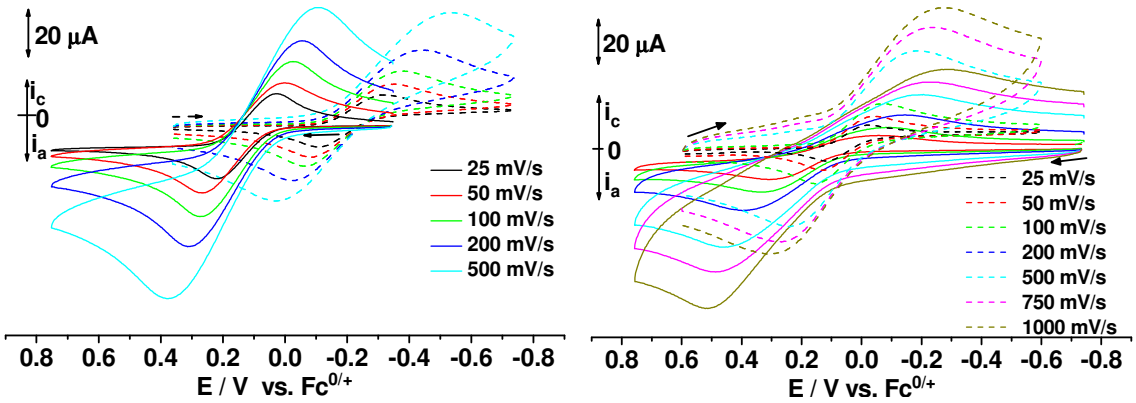


Abbildung 2-22: Cyclovoltammogramme von **7** (links) und **10** (rechts) bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten In 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2. Durchgezogene Linie: Cu^{+}/Cu^{2+}-Oxidation und Cu^{2+}/Cu^{+}-Reduktion.

Die Oxidation und der EC-Mechanismus konnten mit Hilfe des Programms Digi Elch simuliert werden. Hierbei ist es wichtig die Diffusionskoeffizienten zu kennen, da dadurch das Anpassen der Kurven erleichtet wird. Diese Diffusionskoeffizienten werden anhand eines Cottrell-Plots (Abbildung 2-23), in dem die Peakströme gegen die Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeiten aufgetragen, werden, ermittelt[108]:

$$(2) \quad i(t) = \frac{nF\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi t}}$$

I = Peakstrom, *n* = Anzahl der Elektronen, *F* = Faraday Konstante, *D* = Diffusionskoeffizient, *c* = Konzentration, *t* = Zeit, hier: Vorschubgeschwindigkeit

Aus Gleichung (2) ist zu sehen, dass der Betrag der Steigung der Regressionsgeraden den Diffusionskoeffizienten ergibt. Abbildung 2-23 zeigt, dass der Wert für den Diffusionskoeffizient in Komplex **7** zwischen 6.9 und 9.5 x10^{-5} cm^2s^{-1} beträgt, für Komplex **10** findet sich ein Diffusionskoeffizient zwischen 3.5 und 6.6 x10^{-5} cm^2s^{-1}. Die Simulation erfolgte mit dem Mittelwert der beiden Steigungen (8.2 x10^{-5} cm^2s^{-1} für **7** und 3.4 x10^{-5} cm^2s^{-1} für **10**).

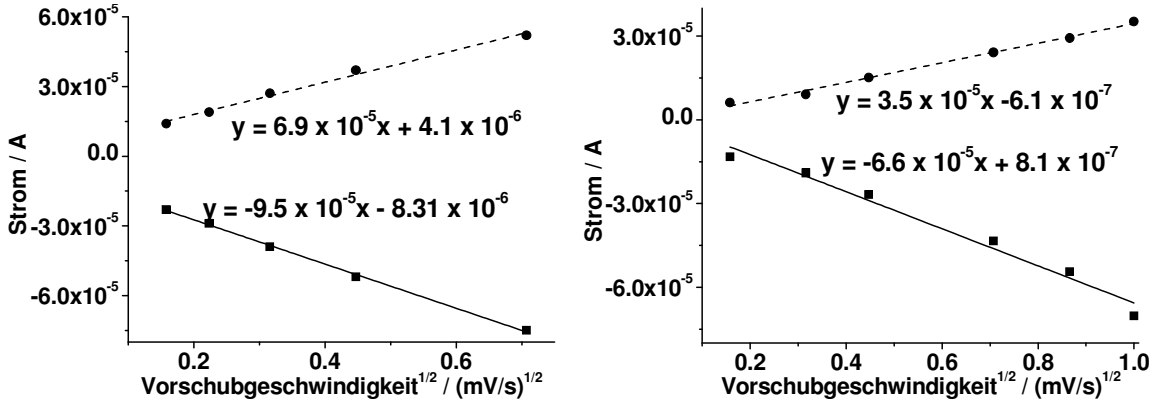


Abbildung 2-23: Cottrell-Plots der Oxidation von $\mathbf{7}^+$ (links) und $\mathbf{10}^+$ (rechts).

Wie Abbildung 2-24 zeigt geben die Simulationen die gemessenen Cyclovoltammogramme gut wieder. Die Geschwindigkeitskonstanten k_f, die Gleichgewichtskonstanten K_{eq} sowie die Geschwindigkeitskonstante der heterogenen Reaktion k_s und die Potentiale wurden bei der Simulation angepasst. Der häufig benutze Wert k_s = 1 cm s^{-1} verändert sich, wenn wie im vorliegenden Fall während der Elektronenübertragung eine chemische Reaktion stattfindet, dann wird $k_s \leq 1$[109], d.h. es wird ein Wert ≤1 für k_s angegeben. Der Transport-Koeffizient α wurde mit 0.5 berücksichtigt. Bei der Simulation der Cyclovoltammogramme muss zu Beginn ein Mechanismus ausformuliert werden, außerdem müssen die Potentiale der der Redoxprozesse angegeben werden. Die Konzentration muss bekannt sein, sowie der Innere Widerstand (Ru). Die elektrische Kapazität wird anhand der Form der Kurve angepasst und befindet sich in einer Größeneinheit von 10^{-5} F. Prinzipiell könne alle Konstanten angepasst werden, jedoch muss darauf geachtet werden, dass durch das anpassen aller Parameter die Werte sinnvoll bleiben, da auch mit nicht sinnvollen Parametern ein guter „Fit“ erhalten werden kann.

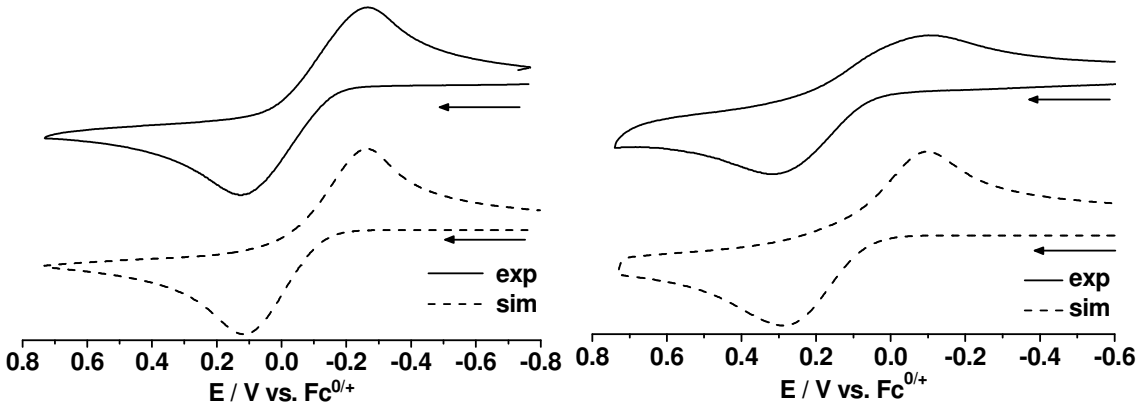
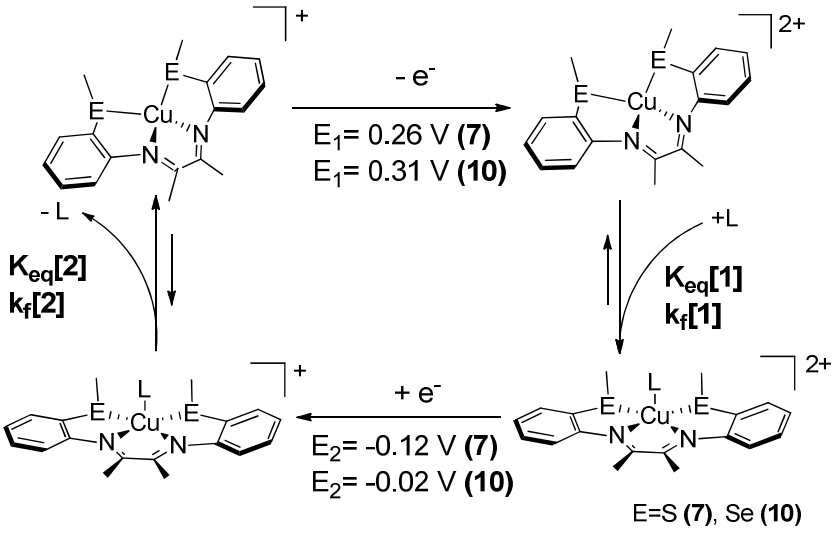


Abbildung 2-24: Cyclovoltammogramm und Simulation der Oxidation von $\mathbf{7}^+$ (links) und $\mathbf{10}^+$ (rechts) bei 100 mV/s in 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2.

Schema 17 zeigt den Mechanismus der Oxidation und Re-Reduktion sowie die durch Simulation ermittelten Werte für k_f und K_{eq}. Während der Oxidation zu Cu^{2+} lagert sich ein weiterer Ligand an, hier das Triflation, welches bei der Cyclovoltammetrie im 1000-fachen Überschuss vorliegt. Die Simulation nach dem in Schema 17 abgebildeten Mechanismus ergibt, dass das Gleichgewicht jeweils auf den zu erwartenden Seiten liegt, dass nämlich bei der Cu^{2+}-Konversion von der Tetraederkoordination zur Pyramidenkoordination das Gleichgewicht mit K_{eq} = 3.8x10^5 (**7**) und K_{eq} = 3.8x10^5 (**10**) auf der Seite der Fünfachkoordination liegt, während für die „Cu^+-Reaktion“ das Gleichgewicht mit K_{eq} = 68 (**7**) K_{eq} = 2.6 (**10**) auf der Seite der Tetraederkoordination liegt. Die Simulation wurde dahingehend vereinfacht, dass nur die Anlagerung des Triflations betrachtet wurde und nicht die Geometrieänderung von Tetraeder zu quadratisch-planar am Kupferzentrum. Da die Anlagerung des Triflations eine intermolekulare Reaktion ist, ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.



Schema 17: Mechanistischer Verlauf der Oxidation von $\mathbf{7}^+$ und $\mathbf{10}^+$.

Da die Reaktion bei der Anlagerung des Triflations eine Kinetik 2. Ordnung aufweist, die Reaktion beim Entfernen des Triflations aber eine Kinetik 1. Ordnung besitzt, können die Geschwindigkeitskonstanten nicht unmittelbar verglichen werden. Durch berechnen der Halbwertszeit ($t_{1/2}$) werden die Geschwindigkeiten vergleichbar.

Für eine Kinetik erster Ordnung gilt:

$$(3)\quad t_{1/2} = \frac{ln2}{k}$$

Für eine Kinetik zweiter Ordnung gilt:

$$(4)\quad t_{1/2} = \frac{1}{[B]_0 \cdot k}$$

Tabelle 17: Gleichgewichtskonstanten, Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten aus der Simulation von $\mathbf{7}^+$ und $\mathbf{10}^+$.

	Cu(II) +L → Cu(II)L	**Cu(I)L→Cu(I)+L**
7	$K_{eq}[1] = 3.8 \times 10^5$ $k_f[1] = 5.7 \times 10^7\ M^{-1}s^{-1}$ $t_{1/2} = 1.7 \times 10^{-7}$ s	$K_{eq}[2] = 68$ $k_f[2] = 1.7 \times 10^6\ s^{-1}$ $t_{1/2} = 4.1 \times 10^{-6}$ s
10	$K_{eq}[1] = 3.2 \times 10^5$ $k_f[1] = 2.0 \times 10^7\ M^{-1}s^{-1}$ $t_{1/2} = 5.0 \times 10^{-7}$ s	$K_{eq}[2] = 2.6$ $k_f[2] = 4.1 \times 10^6\ s^{-1}$ $t_{1/2} = 1.7 \times 10^{-6}$ s

Beim Betrachten der Halbwertszeiten ist zu erkennen, dass beide Reaktionen für beide Komplexe sehr schnell verlaufen. Die Anlagerung des Triflat-Ions ist um eine Größenordnung schneller als die Dissoziation, jedoch laufen beide Reaktionen sehr schnell ab.

Die Cyclovoltammogramme (Abbildung 2-25) von $\mathbf{4}^{\mathbf{n}}$ **(n = +1, +2)** zeigen einen Redoxprozess bei $E_{1/2}$ = -0.07 V ($\mathbf{4}^+$) bzw. $E_{1/2}$ = -0.12 V ($\mathbf{4}^{2+}$) und eine irreversible Reduktion bei sehr niedrigem Potenzial (Tabelle 18). Die Oxidation ist metallzentriert. Wie auch bei den Komplexen $\mathbf{7}^{\mathbf{n}}$ und $\mathbf{10}^{\mathbf{n}}$ ist das Halbstufenpotential des Cu^+/Cu^{2+}-Übergangs leicht unterschiedlich, wenn von den unterschiedlichen Oxidationsstufen aus oxidiert bzw. reduziert wird. Jedoch ist der Unterschied geringer als bei dem Komplexen $\mathbf{7}^{\mathbf{n}}$ und $\mathbf{10}^{\mathbf{n}}$, da der zusätzliche Donor intramolekular koordiniert wird und die neutrale Ethergruppe wesentlich schwächer gebunden ist als das Triflat (Kapitel 2.3.2). Die weitere Diskussion der Cyclovoltammogramme von $\mathbf{4}^{\mathbf{n}}$ wird der Übersichtlichkeit halber für reduzierte Cu^+-

Form durchgeführt. Die Intensitätsverhältnis (Strom) der Elektronenübergänge zwischen der Oxidation und Reduktion beträgt 1:2 (Abbildung 2-26). Da es sich bei der Oxidation um einen Einelektronenübergang handelt, ist die Reduktion ein Zweielektronenübergang, weil beide Liganden **1** gleichzeitig reduziert werden.

Tabelle 18: Redoxpotentiale von **4** bei 100 mV/s in 0.1 M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2.

	$Cu^+/Cu(II)$ E1,E2	**Reduktion E3,E4**
$\mathbf{4^+}$	E_1 = -0.25 V E_2 = 0.12 V $E_{1/2}$ = -0.07 V	E_3 = -1.79 V E_4 = -1.62 V
$\mathbf{4^{2+}}$	E_1 = -0.24 V E_2 = 0.00 V $E_{1/2}$ = -0.12 V	E_3 = -1.79 V E_4 = -1.62 V

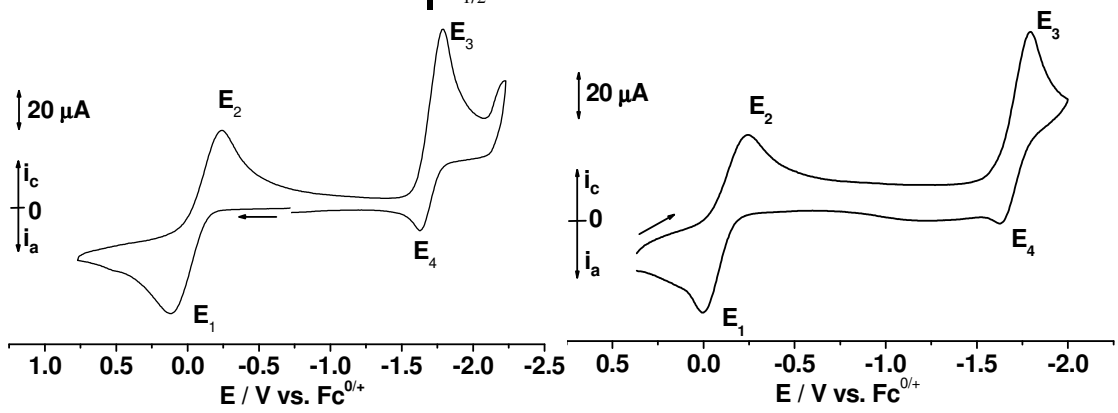


Abbildung 2-25: Cyclovoltammogramme von $\mathbf{4^+}$(links) und $\mathbf{4^{2+}}$(rechts) bei 100 mV/s in 0.1 M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2.

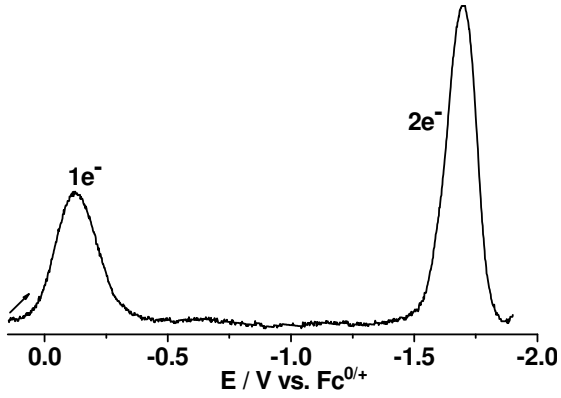


Abbildung 2-26: Differentielles-Puls-Voltammogramm von $\mathbf{4^{2+}}$ bei 25 mV/s in 0.1 M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2.

Aus den Strukturdaten (Kapitel 2.3.2) ist bekannt, dass während der Cu^+/Cu^{2+}-Oxidation eine Geometrieänderung stattfindet. Dies erklärt, warum die anodischen und kathodischen Peakpotentiale stark von der Vorschubgeschwindigkeit abhängen und man lediglich von einem quasireversiblen Vorgang sprechen kann(Abbildung 2-27). Der Mechanismus der

Umlagerung wurde in Analogie zu $\mathbf{7}^{n}$ und $\mathbf{10}^{n}$ simuliert. Als Diffusionskonstante wurde der Mittelwert der Steigungen aus dem Cottrell-Plot benutzt (Abbildung 2-27). Schema 18 und Tabelle 19 zeigen, dass beide Konversionsschritte in etwa die gleiche Geschwindigkeit haben. Die Gleichgewichte liegen auch hier erwartungsgemäß bei den jeweils isolierten Produkten.

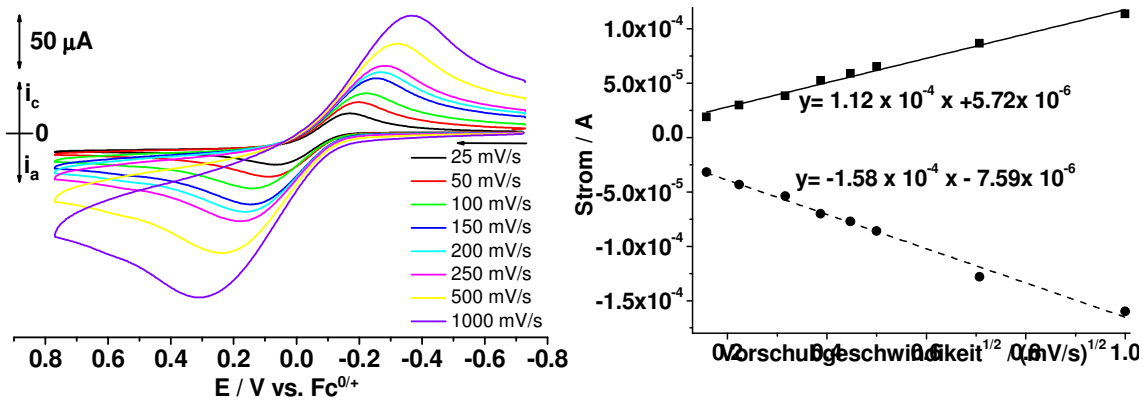
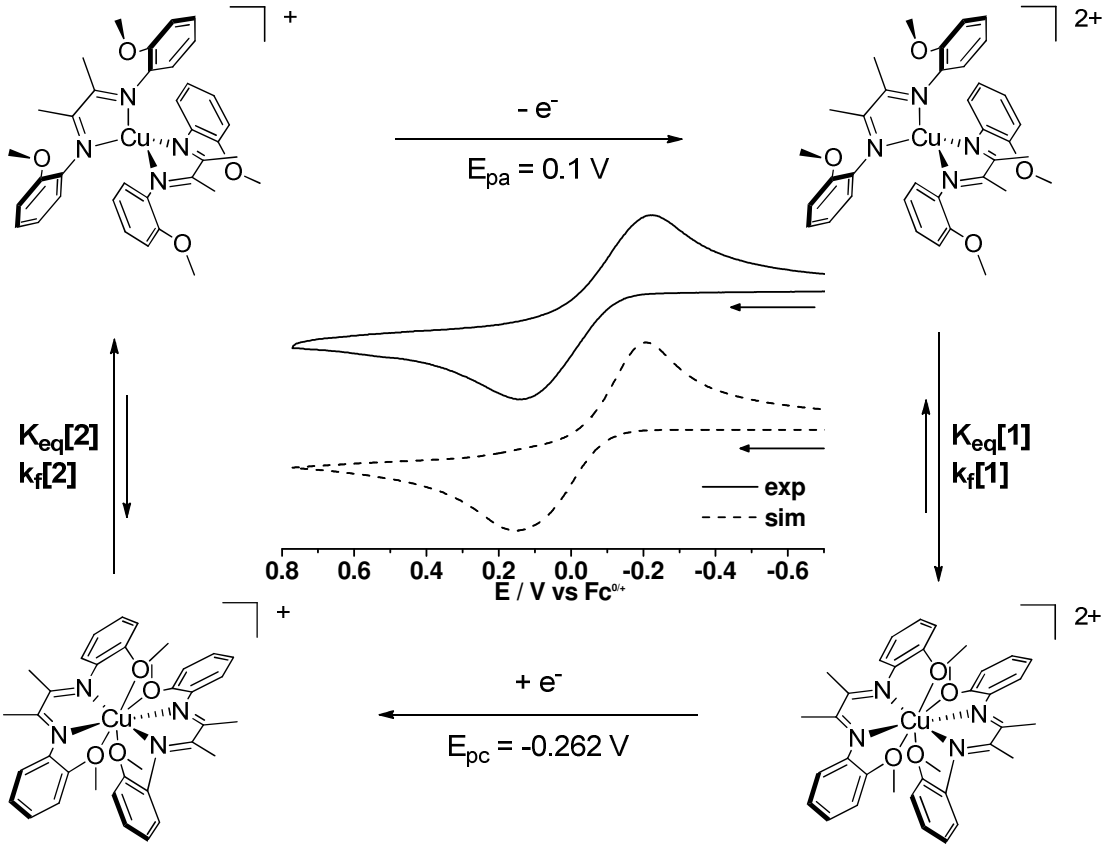


Abbildung 2-27: Cyclovoltammogramme der Oxidation von $\mathbf{4}^{+}$ bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindig-keiten in 0.1 M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 (links) und der Cottrell-Plot von $\mathbf{4}^{+}$ (rechts).



Schema 18: Mechanismus der Umlagerung und die Simulation der Oxidation von $\mathbf{4}^{+}$.

Tabelle 19: Gleichgewichtskonstanten, Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten aus der Simulation von $\mathbf{4^+}$

Cu(II)(CN = 4)→Cu(II)(CN = 8)	**Cu(I)(CN = 8) →Cu(I)(CN = 4)**
$K_{eq}[1] = 2571$	$K_{eq}[2] = 551$
$k_f[1] = 6.4 \times 10^5\ s^{-1}$	$k_f[2] = 6.1 \times 10^5\ s^{-1}$
$t_{1/2} = 1.8 \times 10^{-6}$ s	$t_{1/2} = 1.1 \times 10^{-6}$ s

Mittels Kristallstrukturanalyse, Cyclovoltammetrie und deren Simulation konnte gezeigt werden, dass die Reorganisationsenergie für alle drei Kupferkomplexe $\mathbf{4^n}$, $\mathbf{7^n}$ und $\mathbf{10^n}$ sehr gering ist. In den weiteren Kapiteln werden diese Ergebnisse durch spektroskopische Methoden weiter unterstützt. Die Cyclovoltammogramme der Zn^{2+} und Ag^+-Komplexe **5,6,8,9** und **11** zeigen allesamt irreversibles Verhalten

2.4.2 Spektroskopische und spektroelektrochemische Methoden

Die UV-Vis-spektroelektrochemischen Messungen wurden in einer 0.1 M Leitsalz (Bu_4NOTf, Bu_4NPF_6)/Dichlormethanlösung bei Raumtemperatur in einer OTTLE-Zelle[110] durchgeführt. Die Komplexe $\mathbf{4^n}$ und $\mathbf{7^n}$ wurden von Dr. Jan Fiedler gemessen. Die UV-Vis-Spektren bzw. die Elektronenübergänge wurden von Dipl. Ing. Hana Kvapilova berechnet. Die Aufnahme der ESR-Spektren und deren Simulation erfolgten durch Dipl.-Chem. Fabian Ehret.

Abbildung 2-28 bis Abbildung 2-30 zeigen die UV-Vis-Spektren während des Cu^+/Cu^{2+}-Redoxprozesses sowie während der Reduktion zu **"7"** und **"10"** und die TD-DFT-berechneten UV-Vis-Spektren der Cu^+- und Cu^{2+}-Verbindungen. Beide Redoxprozesse sind chemisch reversibel, obwohl die Reduktion der kationischen Cu^+-Komplexe elektrochemisch irreversibel ist. Die Re-Oxidation der „neutralen Formen“ zu den einfach positiv geladenen Formen der Komplexe ist stark zu positiven Potentialen verschoben. Die UV-Vis-Spektren der beiden Komplexe $\mathbf{7^n}$ und $\mathbf{10^n}$ in den jeweiligen Oxidationsstufen sind sich sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich nur in geringen Wellenlängendifferenzen (Tabelle 20). In beiden Komplexen ist es beliebig, ob von der Cu^{2+}- oder Cu^+-Form gestartet wird. Außerdem gibt es keinen Unterschied bei der Verwendung unterschiedlicher Leitsalze.

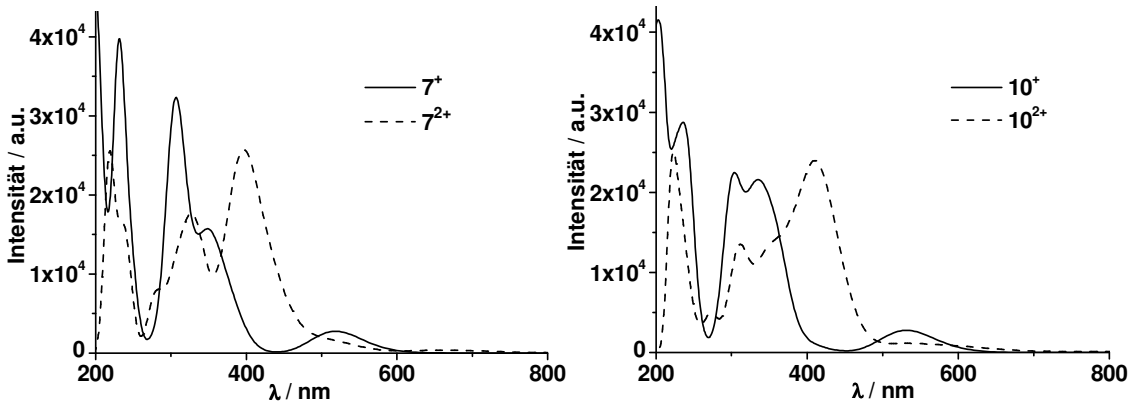


Abbildung 2-28: TD-DFT (PBE0/PCM-CH_2Cl_2) berechnete UV-Vis-Spektren von $\mathbf{7}^+$ und $\mathbf{7}^{2+}$(links) bzw. $\mathbf{10}^+$ und $\mathbf{10}^{2+}$ (rechts) (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

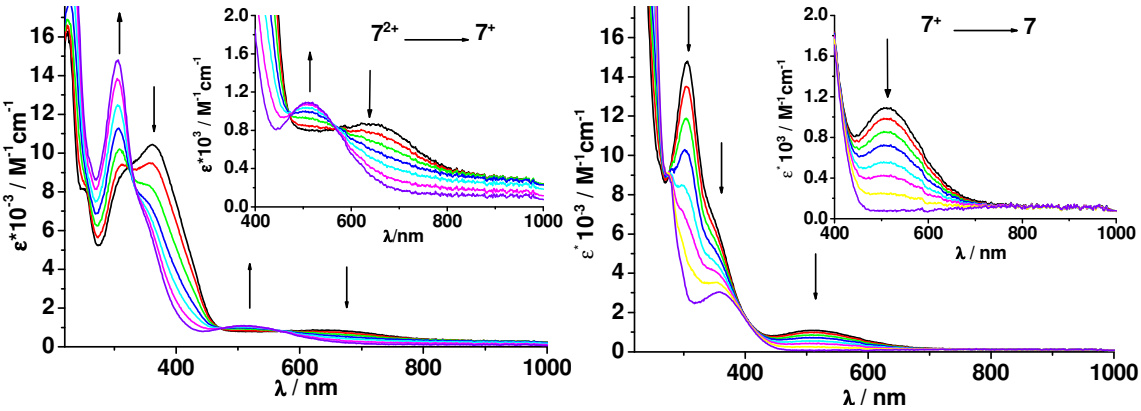


Abbildung 2-29: UV-Vis-spektroelektrochemische Messung des Cu(I)/Cu(II)-Redoxpaares (links) und der Reduktion (rechts) von $\mathbf{7}^+$ in 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. (Gemessen von Dr. Jan Fiedler)

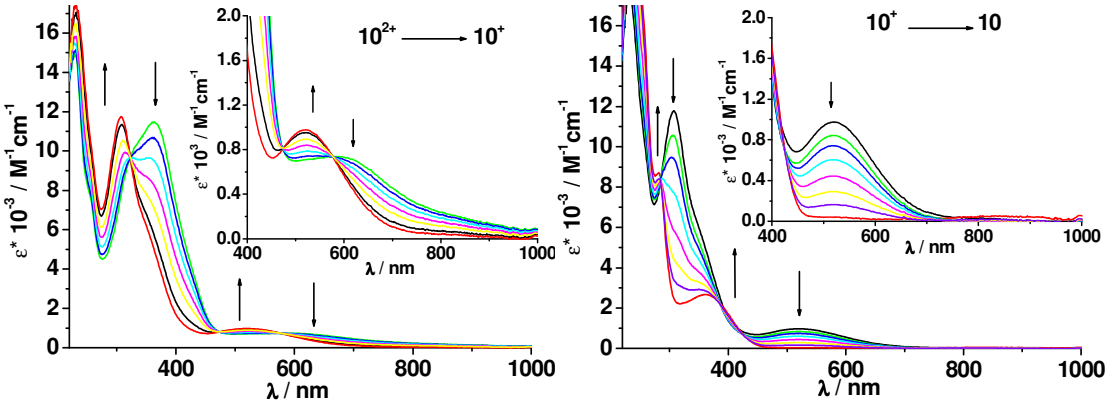


Abbildung 2-30: UV-Vis-spektroelektrochemische Messung des Cu(I)/Cu(II)-Redoxpaares (links) und der Reduktion (rechts) von $\mathbf{10}^+$ in 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

Tabelle 20: Übersicht der UV-Vis-Absorptionsmaxima der unterschiedliche Oxidationstufen von Komplex $\mathbf{7^n}$ und $\mathbf{10^n}$ aus den spektroelektrochemischen Messungen (Angegeben in λ / nm (ε / M^{-1} cm^{-})).

$\mathbf{7^{2+}}$	232 (16170)	248(8173)	319 (9160)	361 (10445)	635 (870)
$\mathbf{7^{+}}$	232 (21760)	306 (14790)	355 (6010)	513 (1090)	
"7"	232 (20210)	275 (8975)	356 (3048)		
$\mathbf{10^{2+}}$	232 (14601)	253 (7653)	320 (9314)	364 (11986)	617 (657)
$\mathbf{10^{+}}$	232 (17478)	307 (11750)	355 (6190)	521 (979)	
"10"	232 (17580)	281 (8697)	362 (2672)		

Mit Hilfe der DFT-Rechnungen von Hana Kvapilova können die Banden der einfach und zweifach positivgeladenen Komplexe zugeordnet werden, die Tabelle der Übergänge und die Abbildungen der Grenzorbitale befinden sich im Anhang. Die intensivsten Übergänge in allen Komplexen befinden sich bei sehr kleinen Wellenzahlen um 230 nm. Hierbei handelt es sich um π-π*-Übergänge innerhalb des aromatischen Systems. Die zweifach positiv geladenen Komplexe $\mathbf{7^{2+}}$ und $\mathbf{10^{2+}}$ haben jeweils die intensive Absorption bei 361 bzw. 364 nm. Dabei handelt es sich um einen Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) / Intra-Ligand-Charge-Transfer (IL) (Abbildung 9-5). Bei der relativ schwachen, jedoch breiten Absorption um die 620 nm handelt es sich auch um einen LMCT/IL. Die d-d-Übergänge sind auf Grund des Spinverbots nur sehr schwach und befinden sich bei 593 ($\mathbf{10^{2+}}$) und 507 ($\mathbf{7^{2+}}$), hierbei geht ein Elektron von tiefliegenden β-HOMOs in das β-LUMO. In Abbildung 2-31 ist ein d-d-Übergang von Komplex $\mathbf{10^{2+}}$ und $\mathbf{7^{2+}}$ gezeigt.

Während der Reduktion zur Cu^{+}-Form verlieren diese Banden an Intensität. Dagegen wachsen neue Banden bei höheren Energien. Die intensivsten Absorptionen in Komplex $\mathbf{7^{+}}$ und $\mathbf{10^{+}}$ sind bei ca. 306 nm. Dabei handelt es sich um MLCT (Metall-Ligand-Charge-Transfer)-Übergänge vom HOMO ins LUMO+1. Die Schulter um 355 nm ist ein Übergang von tiefliegenden, teilweise metallbesetzen Orbitalen in das LUMO, somit handelt es sich um einen IL-Übergang mit MLCT-Anteilen. Bei den relativ schwachen Absorptionen um ca. 515 nm werden die Elektronen vom HOMO ins LUMO angeregt, somit handelt es sich um einen MLCT/IL (Abbildung 9-3). Die UV-Vis-Spektren der einfachgeladenen und der zweifachgeladenen Form der Komplexe entsprechen literaturbekannten Diimin-, Thiolat- bzw. Thioetherkomplexen ([Cu^{II}S-BiPy-S], [Cu^{t}BuS-Salen]$^{+}$)[57, 69].

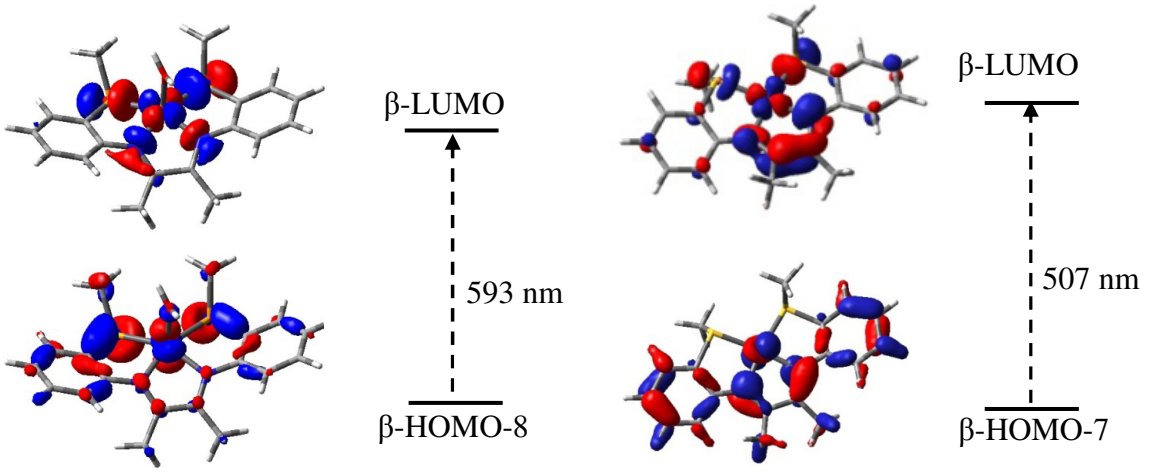


Abbildung 2-31: Veranschaulichung eines d-d-Übergangs durch TD-DFT (PBE0/PCM-CH_2Cl_2) berechneten Grenzorbitale von $\mathbf{10}^{2+}$ ($\mathbf{[CuDABSeMe]}^{2+}$, links) und $\mathbf{7}^{2+}$ ($\mathbf{[CuDAB_{SMe}]}^{2+}$, rechts). (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová)

Die einfachgeladenen Komplexe $\mathbf{7}^{+}$ und $\mathbf{10}^{+}$ zeigen kein ESR-Signal, dagegen zeigen die zweifachgeladenen Komplexe, ein für Cu^{2+}-typisches anisotropes Signal (Abbildung 2-32). In beiden ESR-Spektren sind zwei Kupfer-Spezies zu erkennen, obwohl beide Verbindungen der Elementaranalyse zufolge analysenrein sind. Dies könnte daran liegen, dass das Triflation in der Lösung im Gleichgewicht gebunden oder dissoziiert ist, oder dass eventuell teilweise Wasser koordiniert.

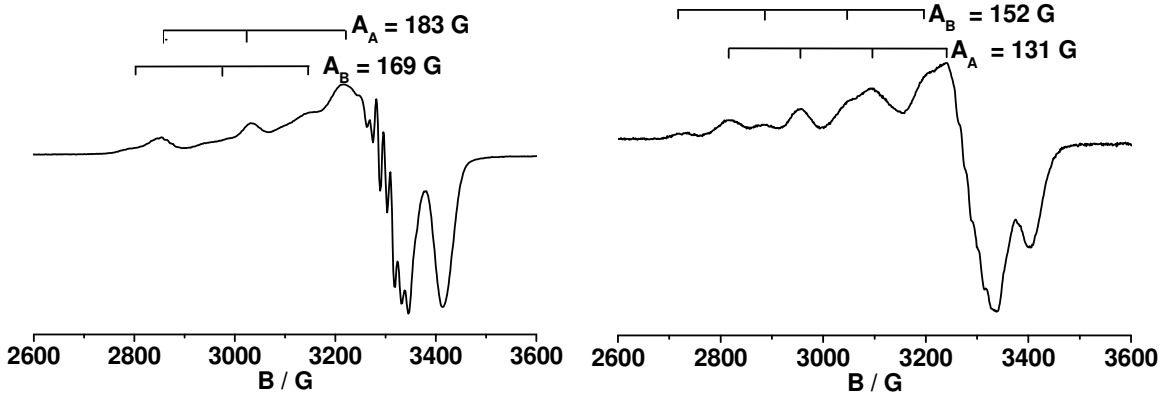


Abbildung 2-32: ESR-Spektrum von $\mathbf{7}^{2+}$ (links) und $\mathbf{10}^{2+}$ (rechts) in CH_2Cl_2 bei 110 K, mit den Cu^{2+}-Hyperfeinkopplungen. (Gemessen von Dipl. Chem. Fabian Ehret)

Der prozentuale Anteil der zweiten Spezies B beträgt bei Komplex $\mathbf{10}^{2+}$ 20%, die Hyperfeinkopplungen der beiden Spezies unterscheiden sich während die Kopplung der Spezies A 131 G beträgt, zeigt die Spezies B eine Kopplung von 152 G. Im ESR-Spektrum von $\mathbf{7}^{2+}$ ist eine „Super-Hyperfeinkopplung“ zu erkennen, diese entsteht durch die Kopplung mit den Stickstoffatomen ^{14}N. Die Spektren konnten nicht simuliert werden. Jedoch können sowohl die g-Faktoren, als auch die Kupfer- ($^{63,65}Cu$, I = 3/2) Stichstoffkopplung abgelesen

werden. Für Komplex $\mathbf{7}^{2+}$ gilt für die Hauptkomponente A $g_x = 1.988$, $g_y = 2.040$, $g_z = 2.166$ und $g_{iso} = 2.067$ und für $\mathbf{10}^{2+}$ $g_x = 1.986$, $g_y = 2.057$, $g_z = 2.236$ und $g_{iso} = 2.093$ ebenfalls für die Spezies A. Die „Super-Hyperfeinkopplung“ der Stickstoffatome in Komplex $\mathbf{7}^{2+}$ beträgt 13 G und die Hyperfeinkopplung der Cu^{2+}-Ionen der Spezies A beträgt 183 G, die der Spezies B 169 G.

Die DFT-berechnete Spindichte zeigt, dass diese sich nicht ausschließlich auf dem metallzentriert ist. Nur etwa 55% sind metallzentriert, 24% liegen auf den Schwefelatomen und der Rest auf den Stickstoffatomen (Abbildung 2-33). Ähnliches wurde auch für die blauen Kupferproteine gefunden. Hier beträgt die metallzentrierte Spindichte 45% oder 50% (je nach verwendeter Methode oder Protein) und die Spindichte auf den Schwefelatomen beträgt 30%[37, 111, 112]. Der analoge Selenkomplex $\mathbf{10}^{2+}$ zeigt ein ähnliches Verhalten 56% der Spindichte befindet sich auf dem Metall, ca. 26% auf den Selenatomen und der Rest auf den Stickstoffen.

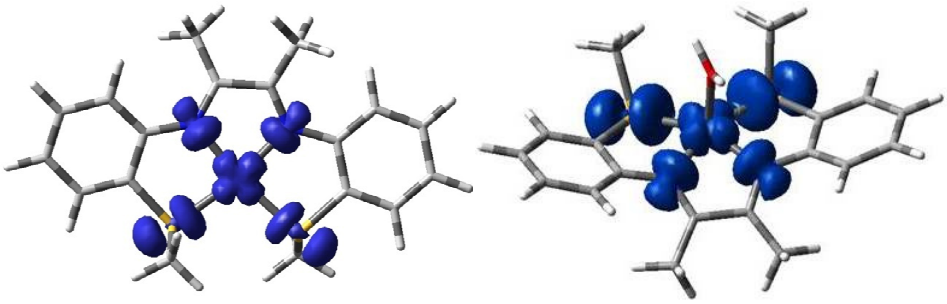


Abbildung 2-33: DFT-berechnete Spindichte von $\mathbf{7}^{2+}$(links) und $\mathbf{10}^{2+}$ (rechts) (TD-DFT/PCM-CH_2Cl_2) (Berechnet von Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

Während der zweiten elektrochemisch irreversiblen Reduktion zu den neutralen Komplexen entstehen neue Banden bei 275 nm (**7**) bzw. 281 nm (**10**) und bei 356 nm für (**7**) bzw. 362 nm (**10**)(Tabelle 20, Abbildung 2-28). Da die Re-Oxidation zu stark positiven Werten verschoben ist, kann es, wie in Kapitel 2.4.1 erwähnt, zu einer Geometrieänderung kommen. Jedoch kann eine Identifizierung des Produktes anhand der UV-Vis-Spektren nicht erfolgen. Es konnte auch kein ESR-Signal detektiert werden, dies könnte für eine Dimerisierung sprechen, da durch die Reduktion eigentlich ein ungepaartes Elektron entstehen sollte.

Abbildung 2-34 zeigt die Veränderungen der UV-Vis-Spektren von Komplex **4** während der Redoxprozesse. Der Redoxprozess von $\mathbf{4}^{+}$zu $\mathbf{4}^{2+}$ ist chemisch reversibel. Dagegen ist die Reduktion zur neutralen Spezies irreversibel, nur ein kleiner Teil der neutralen Form kann reoxidiert werden. Aus diesem Grund wird das Spektrum der ungeladenen Form nicht weiter diskutiert. Durch die von Dipl. Ing. Hana Kvapilová berechneten Übergänge und

UV-Vis-Spektren können die Banden der Kationen und Dikationen zugeordnet werden (Anhang: Abbildung 9-7, Abbildung 9-5, Tabelle 53).

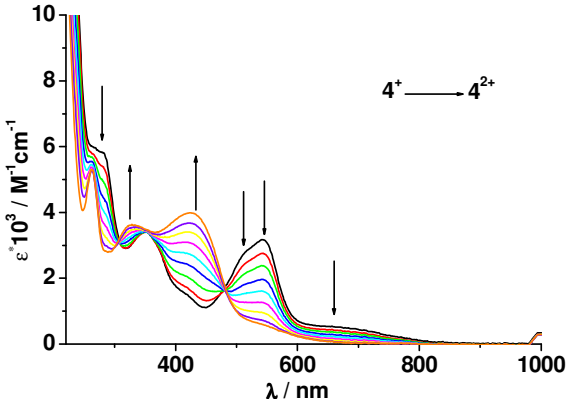


Abbildung 2-34: UV-Vis-spektroelektrochemische Messung des Cu^{+}/Cu^{2+}-Redoxpaares von **4** in 0.1 M Bu_4NPF_6 /CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. (Gemessen von Dr. Jan Fiedler).

Tabelle 21: Übersicht der UV-Vis-Absorptionsmaxima der unterschiedliche Oxidationstufen von Komplex **4** Angegeben in λ / nm (ε / M^{-1} cm^{-}).

$\mathbf{4^{2+}}$	$\mathbf{4^{+}}$
262 (5565)	281 (6094)
324 (3720)	349 (3480)
424 (4094)	410 (1315)
	510 (2611)
	543 (3154)
	600-800 (~540)

Komplex $\mathbf{4^{+}}$ hat eine intensive Bande bei 281 nm. Dies ist ein Übergang vom HOMO-1 zum LUMO+2 was einem MLCT entspricht, wobei die Elektronen vom Metall in die π-Orbitale der Phenylringe gehen. Die Banden bei 349 nm und 410 nm können IL-Übergängen zugeordnet werden, die Absorptionen bei 510 und 543 nm dagegen MLCT/IL-Übergänge vom HOMO-1 ins LUMO und vom HOMO-3 ins LUMO+1, hier gehen die Elektronen entweder vom Metall oder dem Phenylresten in die N=C-C=N-Einheit über. Außerdem ist eine breite Bande mit geringer Intensität zwischen 600 und 800 nm zu beobachten, hierbei handelt es sich um einen Übergang vom HOMO zum LUMO+1 und von HOMO-2 zum LUMO, was einem MLCT entspricht. Der literaturbekannte $[Cu(BIAN)_2]^{+}$ Komplex zeigt ähnlich Absorptionen[77]. Während der Oxidation zu Cu^{2+} verschwinden die erwähnten Banden und neue Banden wachsen bei höheren Energien. Die intensivste Absorption bei 262 nm kann π-π*-Übergängen zugeordnet werden. Die breiten intensiven Absorptionen bei 324 nm und 424 nm sind IL-Übergänge, wobei die Elektronen von den Phenylringen in die DAB-Einheit übergehen. Ähnliches Verhalten zeigt der literaturbekannte

$[Cu^{II}(Ph\text{-}DAB)_2](ClO_4)_2$-Komplex[113]. Auf Grund der stark verzerrten Umgebung bei $\mathbf{4}^{2+}$ ist die Orbitalüberlappung zwischen Metallatom und Liganden nicht optimal, was dazu führt, dass Übergänge zwischen Metall und Liganden wenig intensiv sind im Vergleich zu den Komplexen $\mathbf{7}^{2+}$ und $\mathbf{10}^{2+}$. Wie die Komplexe $\mathbf{10}^{+}$ und $\mathbf{7}^{+}$ ist $\mathbf{4}^{+}$ auch nicht ESR-aktiv. $\mathbf{4}^{2+}$ zeigt ein für Cu^{2+} typisches anisotropes rhombisches Signal bei 110 K (Abbildung 2-35). Auch diese Ergebnisse decken sich mit den kristallographischen Daten. Dieses Spektrum konnte mit g_x = 2.053, g_y = 2.066, g_z = 2.220 und den $^{63/65}$Cu-Hyperfeinkopplungskonstanten A_x = 15.29 mT, A_y = 3.28 mT und A_z = 0 mT simuliert werden. Das rhombische Signal resultiert aus der verzerrten Koordinationsgeometrie des Cu^{2+}-Zentrums. Die Spindichte befindet sich zu 67% auf dem Cu^{2+}-Zentrum, jeweils 7% befinden sich auf den Stickstoffatomen, kleine Anteile ca. 0.1% befinden sich auf den Sauerstoffatomen (Abbildung 2-35).

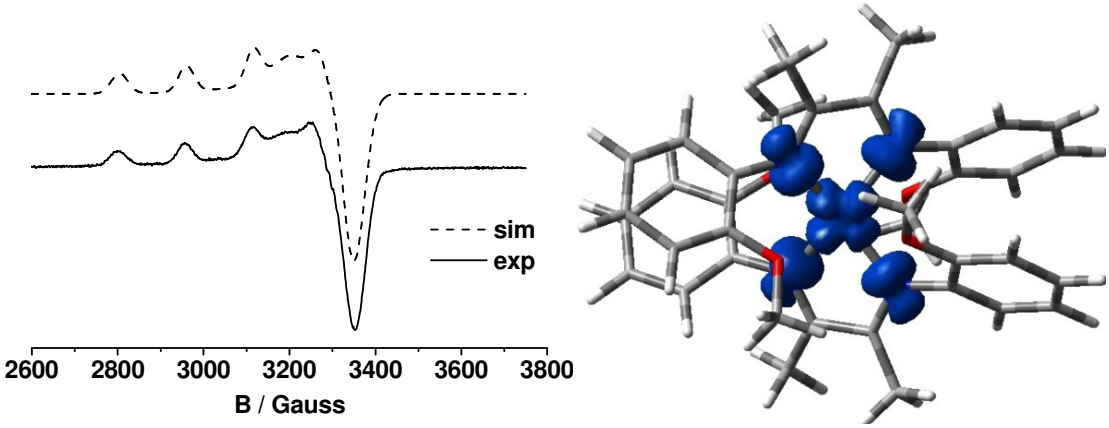


Abbildung 2-35: ESR-Spektrum (links) von $\mathbf{4}^{2+}$ in CH_2Cl_2 bei 110 K. Gemessen und simuliert von Dipl. Chem. Fabian Ehret. DFT-berechnete Spindichte von $\mathbf{4}^{2+}$ (rechts, TD-DFT/PCM-CH_2Cl_2) (berechnet von Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

Für die Silberkomplexe **5, 8, 11** und die Zinkkomplexen **6, 9** wurden aufgrund des irreversiblen Verhaltens in der Cyclovoltammetrie keine spektroelektrochemischen Messungen durchgeführt. Ein Augenmerk wird jedoch trotzdem auf die UV-Vis-Spektren der Silberkomplexe **8** und **11** gelegt. Die UV-Vis-Spektren zeigen bei unterschiedlichen Konzentrationen völlig unterschiedliche Absorptionen (Abbildung 2-36, Abbildung 2-37). Dies liegt daran, dass diese Komplexe bei höheren Konzentrationen Aggregate bilden. Wie durch die Kristallstrukturanalysen gezeigt wurde, können sich Dimere oder sogar Koordinationspolymere bilden. Aus dem Beer-Lambert-Plot ist ersichtlich, dass es in beiden Komplexen zwei Aggregationsstufen gibt. In Komplex **8** aggregieren die Moleküle ab einer Konzentration von 0.18 mmol L^{-1} und in Komplex **11** bei einer Konzentration ab 0. 66 mmol L^{-1}. Die zweite Aggregationsstufe findet bei Konzentrationen > 0.0015 mol L^{-1}

(Komplex **8**) bzw. > 0.0042 mol L^{-1} (Komplex **9**) statt. In beiden Komplexen verschieben sich die Absorptionsmaxima bei höherer Aggregation zu größeren Wellenlängen, d.h. zu niedrigeren Energien.

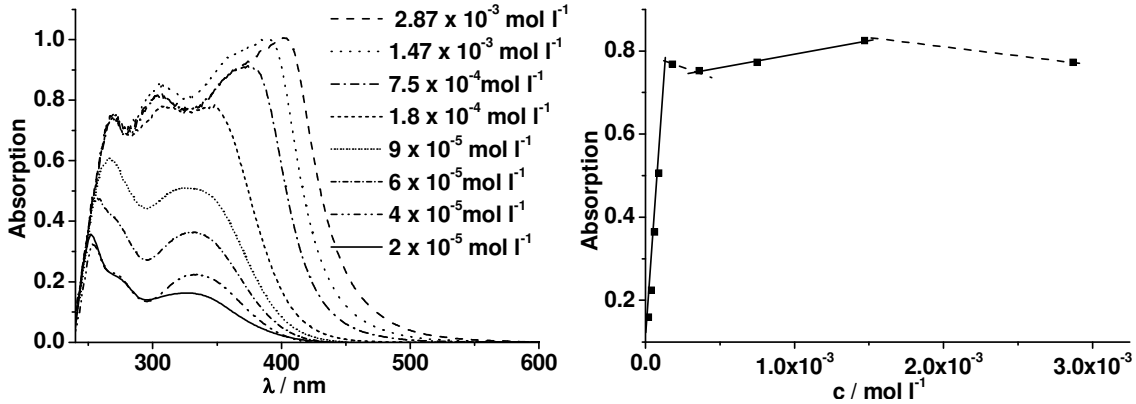


Abbildung 2-36: UV-Vis-Spektrum von **8** (links) bei unterschiedlichen Konzentration und der zugehörige Beer-Lambert Plot bei 334 nm (rechts).

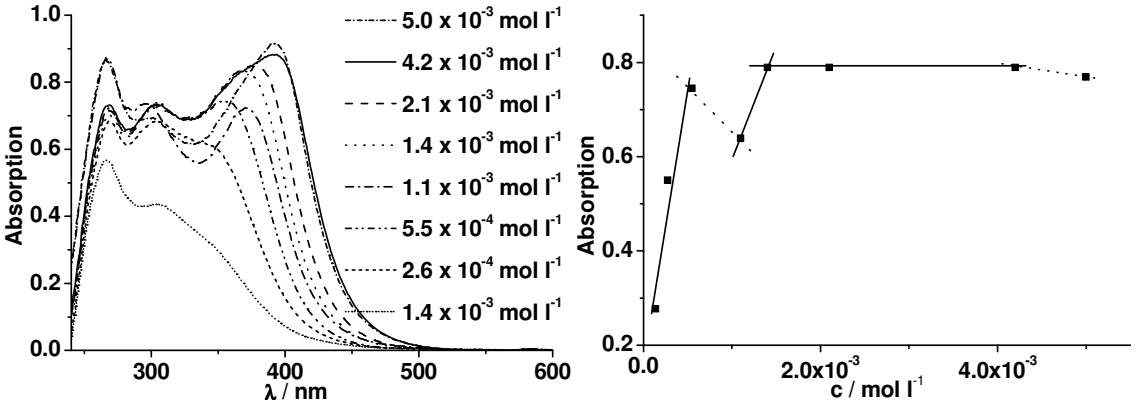


Abbildung 2-37: UV-Vis-Spektrum von **11** (links) bei unterschiedlichen Konzentration und der zugehörige Beer-Lambert Plot bei 354 nm (rechts).

2.5 Zusammenfassung

Es konnten Komplexe mit vierzähnigen-DAB-Liganden des Typs ENNE (E = O, S, Se) mit d^{10}-Metallen (Cu, Ag, Zn) synthetisiert werden (Schema 9). Sowohl die spektroskopischen und spektroelektrochemischen Messungen als auch die Strukturen zeigten, dass die Cu(I)/Cu(II)-Oxidation reversibel verläuft und dass die Ladung der Komplexe auf den Metallzentren liegt. Durch die Strukturen der Komplexe **4**, **7** und **10** konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Ethergruppen wesentlich schlechtere Liganden bzw. σ-Donoren sind, als die Thioether- oder Selenoethergruppen. Während die Ethergruppen im Cu^+-Komplex nicht koordinieren, koordinieren die Thioether- wie auch die Selenoethergruppen. Somit liegt in den Komplexen **7** und **10** ein Metall: Ligandenverhältnis von 1:1 vor, in Komplex **4** dagegen ein Verhältnis von 1:2. Die Liganden **2** und **3** können Cu^+-Ionen stabilisieren, dagegen ist $\mathbf{4}^+$ in Lösung oxidationsempfindlich. Die Kristallstrukturen zeigen,

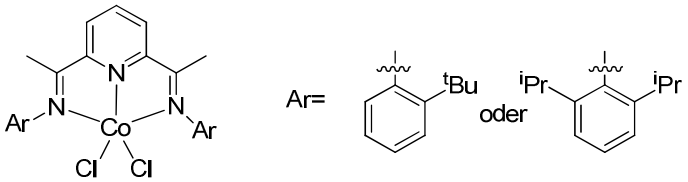
dass in allen drei Cu(I)-Komplexen die Koordinationssphäre ein verzerrter Tetraeder ist. Die Diederwinkel an den Cu(I)-Zentren zwischen E-Cu-E (E = S (**7**$^{+}$), Se (**10**$^{+}$)) bzw. N-Cu-N (Komplex **4**$^{+}$) und N-Cu-N betragen für Komplex **7**$^{+}$ und **10**$^{+}$ etwa 40°, für Komplex **4**$^{+}$ 67°. Nach der Oxidation beträgt dieser Winkel in Komplex **4**$^{2+}$ immer noch 41°, zusätzlich koordinieren die Etherfunktionen intramolekular schwach. Somit ist die Reorganisationsenergie sehr gering. In den Komplexen **7** und **10** ist die Koordinationssphäre nach der Oxidation um die Cu(II)-Zentren eine quadratische Pyramide, zusätzlich koordiniert ein Triflation oder ein Wassermolekül. Die Reorganisationsenergie ist in den Komplexen **7** und **10** somit etwas höher als in Komplex **4**, aber geringen als in salenanalogen Kupferkomplexen[63, 114] wodurch die Reorganisationsenergie verringert wird. Die Geschwindigkeit des Umlagerungsprozesses wurde mittels Cyclovoltammetrie und CV-Simulation ermittelt. Dabei stellte sich heraus, dass die Umlagerungen während der Cu(I)-Cu(II)-Redoxprozesse schnell und reversibel verlaufen, außerdem liegen die Potentiale der Cu(I)-Cu(II)-Redoxprozesse mit Werten von -0.06 V (**7**$^{2+}$), bzw. 0.06 V (**10**$^{2+}$) und -0.12 V (**4**$^{2+}$) im Bereich des Potentials des blauen Kupferproteins Plastocyanin. Während der Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) in den Komplexen **7** und **10**, konnte in der UV-Vis-Spektroelektrochemie das Verschwinden der MLCTs bei 306 und 513 nm beobachtet werden, dagegen entstanden neue Banden bei 318, 363 und 572 nm, diese konnten mit Hilfe von DFT-Rechnungen LMCT/IL-Übergängen zugeordnet werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Reduktion, welche vermutlich ligandenzentriert und mit einer Umlagerung verläuft, reversibel ist. Die Reduktion des Komplexes **4**$^{+}$ ist dagegen irreversibel. Während der Oxidation verschwinden die intensiven MLCT-Übergänge bei 349, 410, 510 nm im UV-Vis. Es treten neue Absorptionen bei 320 und 424 nm auf, auch diese konnten mittels DFT-Rechnungen IL-Übergängen zugeordnet werden. Die berechneten LMCTs zeigen nur sehr schwache Absorptionen, das liegt an der nicht optimalen Orbitalüberlappung zwischen Metall- und Ligandenorbitalen wegen der verzerrten Koordinationssphäre. Alle ESR-Spektren der zweifach geladenen Kupferkomplexe zeigen ein für Cu(II) typisches anisotropes Signal. Die berechnete Spindichte von **7**$^{2+}$ zeigt wie auch in den blauen Kupferproteinen, dass sich diese zu 50% auf dem Cu(II)-Zentrum befindet. Somit konnte gezeigt werden, dass in den hergestellten DAB_{EMe}-Komplexen die Etherfunktionen hemilabiles Verhalten zeigen, die Thioether- und Selenoetherfunktionen in diesen Komplexen jedoch zu fest an die Metallzentren binden, was durch die Einkristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte. In den Ag(I)-Komplexen zeigte sich eine ähnliche Tendenz bezüglich der Stabilität der Komplexe. Ligand **1**, mit der

Etherfunktion, konnte Ag^+ weniger gut stabilisieren als die anderen zwei Liganden mit den Thioether- oder Selenoetherfunktionen. Die Methoxygruppe koordinierte nur schwach an das Silber, so dass wiederum zwei Äquivalente Ligand an ein Metallatom koordinierten (Komplex **5**). Mit den Liganden **2** und **3** entstanden 1:1 Komplexe. Die Komplexe **8** und **11** waren in Dichlormethan gelöst mehrere Tage stabil. Bei der Kristallisation von **8** entstanden sowohl der monomere Komplex als auch Koordinationspolymere, wobei eine Thioetherfunktion als Brückenligand diente. In der Kristallstruktur von **11** konnte ein Dimer mit einer Ag-Ag-Bindung von 2.795 Å nachgewiesen werden. Diese Aggregation der Komplexe konnte in auch Lösung durch UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen, mit Hilfe des Beer-Lambert Plot, veranschaulicht werden. Analog zu den Cu und Ag-Komplexen wurden die Liganden **1**-**3** mit $Zn(OTf)_2$ umgesetzt, wobei im Fall von Ligand **1** zwei DAB-Liganden an das Zink koordinieren und im Fall von Ligand **2** einer. Die Komplexe **6** und **9** mit den Liganden **1** und **2** konnten synthetisiert und isoliert werden. Die Kristallstrukturen zeigten, dass in diesem Fall sowohl die Ether- als auch die Thioetherfunktion nur schwach koordinieren.

3 Cobaltchloridkomplexe mit vierzähnigen 1,4-Diaza-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-Liganden

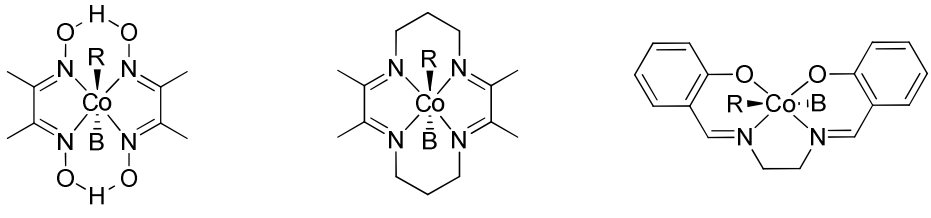
3.1 Einleitung

Cobalt und dessen Komplexe waren Bestandteil zahlreicher Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten. Dabei spielten Cobalthalogenidkomplexe mit Diimin-Liganden eine große Rolle. Diese wurden unter anderem auf ihre Katalyseaktivität in der Ethylenpolymerisation getestet (Schema 19)[32, 115, 116], jedoch ist die Aktivität dieser Komplexe weitaus geringer als die analoger Nickel-, Eisen- oder Chromkomplexe[32, 115, 117-119].



Schema 19: In der Ethylenpolymerisation verwendete Cobalthalogenidkomplexe mit dreizähnigen Schiff´sche Base-Liganden[115, 116].

Neben der Rolle als Katalysator in der Ethylenpolymerisation gibt es auch Anwendungen in der regioselektiven Cyclotrimerisation von Alkinen[120] oder in der meta-dirigierenden Diels-Alder-Reaktion[121]. Cobalt-Komplexe mit α-Diimin-Liganden finden außerdem Einsatz als Elektronenüberträger in der sogenannten Grätzel-Zelle[122-125]. Darüber hinaus werden Cobalt-Diimin-Komplexe als Modellsysteme für das Coenzym-B_{12} verwendet. Hierfür zeigten sich Cobaloxime[126], COSTA-Komplexe[127] oder Cobaltkomplexe mit Salenliganden als geeignet[35, 128-131]. Außerdem können Komplexe von Cobalt(III) mit Schiff´schen Basen antivirale, antibakterielle oder auch [132] Antitumor-Wirkung haben[133].



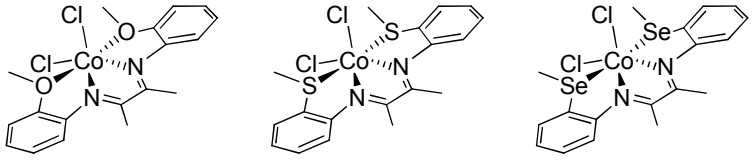
Cobaloxim COSTA-Komplex Salen-Co(III)-Komplex

Schema 20: Beispiele für Coenzym-B_{12} Modellsysteme: Cobaloxim[126], COSTA-Komplex[127] und Cobalt-Salen-Komplex[131].

Des Weiteren zeigen Co^{2+}-Komplexe oft interessante magnetische Eigenschaften. Da es sich um ein d^7-Übergangsmetall der 3d-Reihe handelt, können Komplexe sowohl in der *high-*

spin (h. s.)- (S = 3/2) oder *low-spin* (l. s.)-Konfiguration (S = 1/2) vorliegen. In der Literatur werden einige wenige Beispiele des Typs [$CoCl_2$DAB] (DAB = Diazabutadien) gefunden, wobei es sich fast ausschließlich um Co^{2+} (h. s.) –Komplexe handelt. Bislang wurden in der Literatur elektrochemische Untersuchungen von diesen $CoCl_2$-DAB-Komplexen nicht beschrieben. Dies könnte daran liegen, dass die Co^{2+}/Co^{3+}-Oxidation irreversibel ist, was auf einem großen Diederwinkel zwischen Cl-Co-Cl und N-Co-N beruhen könnte. Die in der Literatur erwähnten Komplexe [$CoCl_2$*t*Bu-DAB][34] und [$CoCl_2$(*o*,*o´*-*i*$Pr_2C_6H_3$-DAB)][33] besitzen Diederwinkel von annähernd 90°, dies wäre analog zum Cu^+-Komplex [Cu(*t*Bu-DAB)$_2$]$^+$[68]. Die Oxidation zu Cu^{2+} ist in diesem Komplex ebenfalls irreversibel. Aus Kapitel 2 ist bekannt, dass Liganden des Typs DAB_{EMe} auf Grund der zusätzlichen Donoratome die Koordinationsgeometrie soweit beeinflussen können, dass die Cu^+/Cu^{2+}-Oxidation reversibel wird. Außerdem konnten mit den Liganden DAB_{SMe} **2** und DAB_{SeMe} **3** beide Oxidationsstufen soweit stabilisiert werden, dass diese als Feststoff sowohl oxidations- als auch hydrolysestabil sind.

Vor diesem Hintergrund sollten Cobaltkomplexe mit den in Kapitel 2 vorgestellten neuen DAB-Liganden DAB_{OMe} (**1**), DAB_{SMe} (**2**) und DAB_{SeMe} (**4**) dargestellt werden (Schema 21). Die resultierenden Komplexe **13**-**15** wurden hinsichtlich ihres elektrochemischen, spektroskopischen und magnetischen Verhaltens und zudem auch kristallographisch untersucht.

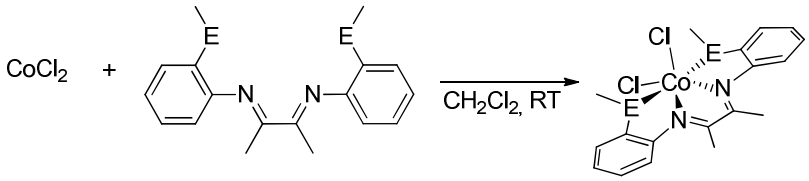


12 **13** **14**

Schema 21: Synthetisierte Cobalt-Komplexe [$CoCl_2DAB_{OMe}$] **(12)**, [$CoCl_2DAB_{SMe}$] **(13)** und [$CoCl_2DAB_{SeMe}$] **(14)**.

3.2 Synthese und Charakterisierung der $CoDAB_{EMe}$-Komplexe

Die Synthese der Liganden sowie deren Kristallstrukturen sind in Kapitel 2.2 und 2.3.1 beschrieben. Die Komplexe werden aus trockenem $CoCl_2$ und dem jeweiligen DAB_{EMe}-Liganden durch Rühren in Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre synthetisiert. Die gelben bzw. brauen Komplexe werden in Ausbeuten über 80% erhalten.



Schema 22: Synthese der Cobaltkomplexe **12**-**14**.

Von den synthetisierten Komplexen konnte keine hochaufgelösten NMR-Spektren erhalten werden, trotzdem sind die Komplexe auch bei 110 K nicht ESR-Aktiv. Dies lässt vermuten, dass es sich um Co^{2+} „*high-spin*"-Komplexe handelt (S = 3/2), wobei der Paramagnetismus wegen des Spins S > ½ schwierig zu beobachten ist. Die Komplexe **12**-**14** konnten auch nicht mittels Massenspektrometrie charakterisiert werden, da sich diese wohl während der Ionisierung zersetzen, es konnten jeweils nur die Signale der freien Liganden gefunden werden. Mittels Kristallstrukturanalyse konnte jedoch gezeigt werden, dass es sich tatsächlich um die gewünschten Verbindungen handelt, die zudem analysenrein vorliegen (Elementaranalyse). Von den Komplexen **13** und **14** konnten die oxidierten Formen **13BAr^F** und **14BAr^F** kristallographisch untersucht werden, die Darstellung gelang durch Oxidation mit $NOPF_6$. Ein großes Problem ist die geringe Löslichkeit der oxidierten Komplexe in Dichlormethan und ihre Empfindlichkeit in koordinierenden Lösungsmitteln, in denen die Farbe der Komplex nach wenigen Minuten von braun nach grün umschlägt. Auf Grund der schlechten Löslichkeit wurde $KBAr^F$ zum Anionenaustausch zugegeben. Die Komplexe **13BAr^F** und **15BAr^F** wurden UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Außerdem konnten gut aufgelöste NMR-Spektren der oxidierten Komplexe erhalten werden. Im Gegensatz zum freien Liganden sind im Komplex alle Signale ins Tieffeld verschoben, außerdem sind die Signale der Methylgruppen aufgespalten.

3.3 Kristallstrukturanalytische Untersuchungen der Cobaltkomplexe

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des jeweiligen Komplexes (**12**-**14**) in Dichlormethan erhalten werden. Die Strukturen wurden mittels Patterson-Methoden gelöst und bis zur Konvergenz durch Verwendung der Kleinsten-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch das *riding-model* an geometrisch sinnvolle Positionen gesetzt. Von Komplex **12** wurden Kristalle in unterschiedlichen Morphologien erhalten. Dabei handelt es sich einerseits um nadelförmige Kristalle, andererseits um Plättchen, und von beiden Kristallmorphologien konnten Kristallstrukturen erhalten werden. In den nadelförmigen

Kristallen von **12** liegt die trikline Raumgruppe *P*-1 vor, in den plättchenförmigen Kristallen die monokline Raumgruppe $P2_1/n$. Lösungsmittelmoleküle sind beide Male nicht eingeschlossen. Ein Unterschied besteht in der Kristallisationsdauer: während die monoklinen Kristalle nach 24 h erhalten wurden, bilden sich die triklinen Kristalle erst nach 3 Tagen. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3-1 gezeigt. Ein weiterer Unterschied ist die unterschiedliche Anzahl von Wasserstoffbrückenwechselwirkungen, diese befinden sich zwischen den Chloriden und unterschiedlicher Methylprotonen oder Arenprotonen, welche entweder inter- oder intramolekular sind (nachgewiesen mit PLATON[65]). Während im Kristall der Raumgruppe $P2_1/n$ nur eine Methylgruppe der Etherfunktionen über Wasserstoffbrückenwechselwirkung mit einem Chloridion verbunden ist, sind im Kristall mit der Raumgrupp P-1 beide Methylgruppen zu je unterschiedlichen Chloriden gebunden. Ein weiterer Unterschied besteht in der Verbindung unterschiedlicher Moleküle, im Kristall der monoklinen Raumgruppe entsteht durch die Wasserstoffbrückenwechselwirkungen ein dreidimensionales Netzwerk, im triklinen Kristall sind die Wasserstoffbrückenwechselwirkungen nur innerhalb zweidimensionaler Schichten (Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3).

Bei den Koordinationssphären handelt es sich um zweifach überkappte, verzerrte Tetraeder, wobei die Stickstoff- und Chloridatome die Tetraederspitzen einnehmen (Abbildung 3-1,). Die Bindungslängen der Ligandenatome zum Co^{2+}-Zentrum sind in den Abbildungen eingezeichnet. Analog zu den in Kapitel 2 gezeigten Komplexen mit d^{10}-Metallen liegt der Ligand mit Bindungslängen für C=N = 1.285(2) bzw. 1.288(2) und 1.289(2) Å und C2-C3 = 1.501(1) bzw. 1.499(2) Å (Tabelle 4 bis Tabelle 15 und Tabelle 22) in der nicht reduzierten Form vor. Somit besitzt das Co-Ion die Oxidationsstufe +2. Abbildung 3-1 zeigt, dass das Co^{2+}-Ion sechsfach koordiniert ist und sich die Bindungen zu den Sauerstoffatomen der Etherfunktionen unterscheiden. Im monoklinen Kristall sind Co-O-Abstände von 2.377(1) Å (Co-O2) und 2.523(1) Å (Co-O1) zu finden, dagegen ist die Co-O2-Bindung etwas länger (2.411(1) Å) und die Co-O1-Bindung etwas kürzer (2.496(1) Å). Diese Co^{2+}-Ether-Bindungen in Komplex **12** sind im Vergleich zu anderen Co^{2+}-Diimin-Komplexen mit symmetrischer Koordinationssphäre (2.170-2.287 Å) (oktaedrisch) sehr lang [134-137], Co^{2+}-Ether-Abstände zwischen 2.339-2.474 Å findet man in Komplexen mit stark verzerrt Koordinationssphäre[138-140]. Nur die Co-O2-Bindung des monoklinen Kristalls kann als Bindung beschrieben werden, da nur diese unterhalb der Summe aus van-der-Waals-Radius des Sauerstoffs (1.5 Å) und Ionenradius des Co^{2+} (h.s.; 0.885 Å) liegt[71]. Alle anderen Co-O-Abstände können aber dennoch als Wechselwirkung beschrieben werden, da die

Abstände unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegen (1.253 Å (Co))[71]. Der Sauerstoff ist somit nur sehr labil "gebunden".

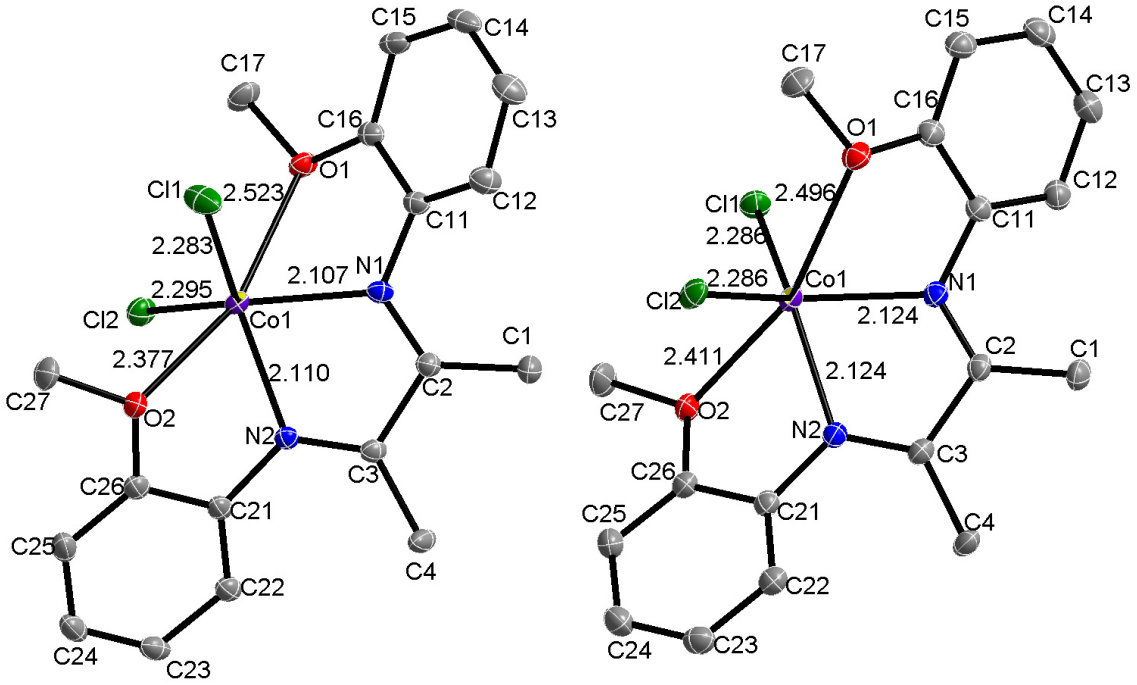


Abbildung 3-1: Molekülstruktur von **12** im Kristall der Raumgruppe $P2_1/n$ (links) und $P\text{-}1$ (rechts). Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

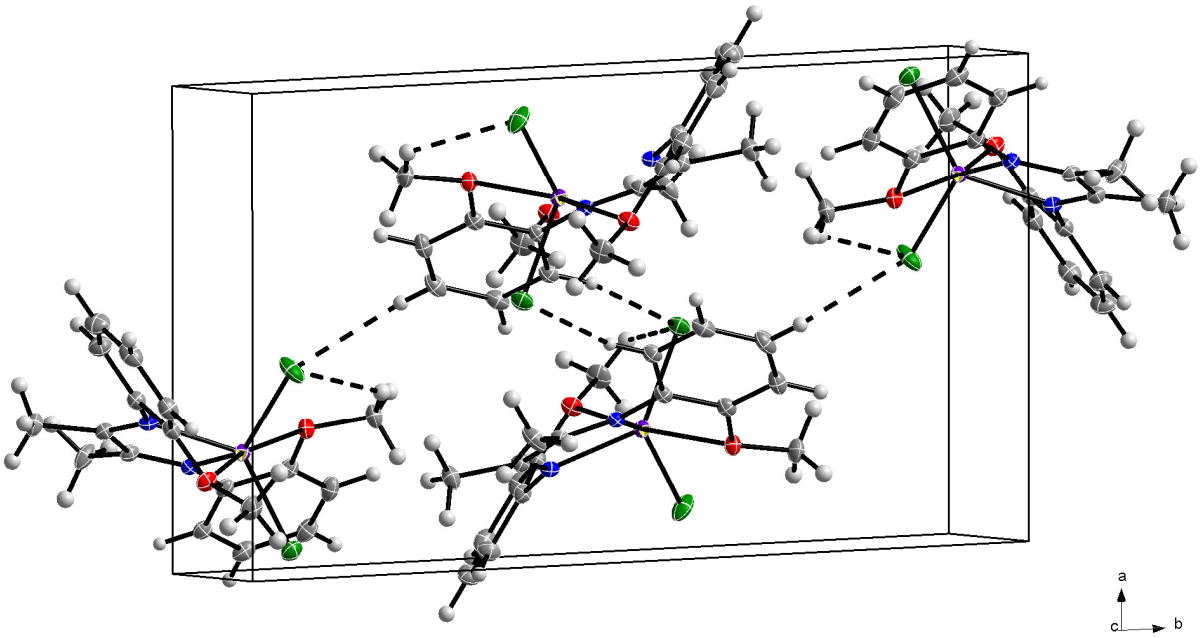


Abbildung 3-2: Elementarzelle von **12** im Kristall der Raumgruppe $P2_1/n$. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Gestrichelte Bindungen zeigen Wasserstoffbrückenwechselwirkungen.

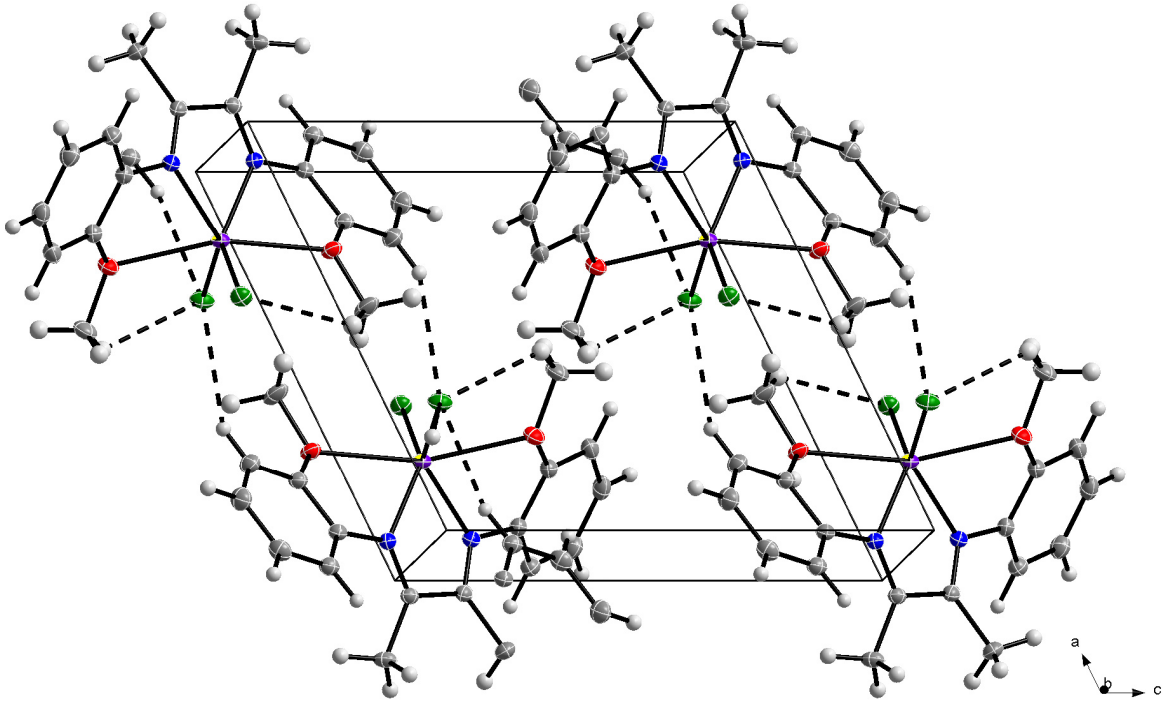


Abbildung 3-3: Erweiterte Elementarzelle von **12** im Kristall der Raumgruppe *P*-1. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Gestrichelte Bindungen zeigen Wasserstoffbrückenwechselwirkungen.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **12** in den Kristallen der Raumgruppen $P2_1/n$ und *P*-1.

	P*2$_1$/*n	***P*-1**		***P*2$_1$/*n***	***P*-1**
Bindungslängen			**Bindungswinkel**		
Co1-N1	2.107(1)	2.124(1)	**N1-Co1-N2**	74.58(4)	74.66(3)
Co1-N2	2.110(1)	2.124(1)	**N1-Co1-Cl1**	95.64(3)	99.72(2)
Co1-Cl1	2.283(0)	2.286(0)	**N2-Co1-Cl1**	136.93(3)	139.43(2)
Co1-Cl2	2.295(0)	2.286(0)	**N1-Co1-Cl2**	133.42(3)	131.62(2)
Co1-O1	2.512(1)	2.496(1)	**N2-Co1-Cl2**	96.82(3)	95.23(2)
Co1-O2	2.377(1)	2.411(1)	**Cl1-Co1-Cl2**	118.01(2)	115.79(1)
N2-C3	1.285(2)	1.289(1)	**N1-Co1-O2**	129.04(4)	128.62(3)
N2-C21	1.418(2)	1.416(1)	**N2-Co1-O2**	69.66(4)	68.66(3)
C11-N1	1.419(2)	1.417(1)	**Cl1-Co1-O2**	87.00(3)	86.55(2)
N1-C2	1.288(2)	1.289(1)	**Cl2-Co1-O2**	86.52(3)	87.14(2)
C3-C4	1.494(2)	1.493(1)	**N1-Co1-O1**	66.69(4)	67.25(3)
C3-C2	1.501(2)	1.499(1)	**N2-Co1-O1**	126.56(4)	127.41(3)
C2-C1	1.494(2)	1.496(1)	**Cl1-Co1-O1**	83.48(3)	83.10(2)
			Cl2-Co1-O1	58.10(3)	84.79(2)
			O2-Co-O1	162.56(3)	162.57(2)

Die Co-Cl- bzw. Co-N-Bindungen sind mit 2.283-2.295 Å (Co-Cl) bzw. 2.107-2.124 Å etwas länger als in den in der Literatur beschrieben $CoCl_2$DAB-Komplexen ([$CoCl_2$^{t}Bu-DAB] Co-Cl: 2.20- 2.23 Å, Co-N. 2.068- 2.065(4) Å[34] [$CoCl_2$Ar-DAB] Co-Cl: 2.197-

2.224 Å Co-N: 2.034-2.050 Å[33]), was aber wegen der zusätzlichen Koordination/Wechselwirkung der Etherfunktionen nicht weiter verwunderlich ist. Sowohl die Cl-Co-Cl-Bindungswinkel mit 118.05(17) bzw. 115.79(1)°, als auch die N-Co-Bindungswinkel mit 74.58(4) und 74.66(3)° entsprechen den in der Literatur beschriebenen Bindungswinkeln der $CoDABCl_2$-Komplexe (Cl-Co-Cl: 119°, 113.9°; N-CoN: 80°, 81.6°)[33, 34]. Die Diederwinkel zwischen Cl-Co-Cl und N-Co-N in Komplex **12** (θ = 55.72 ($P2_1/n$) bzw. 54.80° (P-1)) und den literaturbekannten $CoCl_2DAB$-Komplexen (θ = 90°) unterscheiden sich hingegen stark voneinander.

Von den Komplexen **13** und **14** wurde jeweils eine Kristallstruktur erhalten. Im Einkristall von Komplex **13** ist ein Dichlormethanmolekül je asymmetrischer Einheit cokristallisiert. Komplex **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ Komplex **14** in der orthorhombisch Raumgruppe *Pbcn*. In der Molekülstruktur von **14** geht eine C_2-Achse durch das Co^{2+}-Ion und die C-C-Bindung des DAB_{SeMe}-Liganden, die eine Hälfte des Moleküls in die andere Hälfte überführt, weshalb nur ein halbes Molekül je asymmetrischer Einheit vorliegt. Auch in diesen Komplexen ist der DAB-Ligand nicht reduziert und liegt als 1,4-Diazabuta-1,3-dien vor (Tabelle 23). Wie bei Komplex **12** sind die Co^{2+}-Zentren in den Komplexen **13** und **14** sechsfach koordiniert, und die Koordinationssphären können als zweifach überkappte, verzerrte Tetraeder beschrieben werden (Abbildung 3-4). Die Bindungen zu den Iminstickstoffatomen und den Chloriden sind in den Komplexen **13** und **14** mit 2.149(2) bzw. 2.164(2) und 2.138(2) Å (Co-N), sowie mit 2.315(1) bzw. 2.322(1) und 2.321(1) Å für die Co-Cl-Bindung länger als in Komplex **12** und auch um 0.1 Å länger als in den literaturbekannten Komplexen [$CoCl_2$^{t}Bu-DAB][34] oder [$CoCl_2$Ph-DAB][33]. Die Selenoether- und Thioether-Co^{2+}-Bindungen sind mit Werten von 2.631(2) Å für Co-S-Bindungen und 2.7431(8) für Co-Se-Bindungen relativ lang. Für andere sechsfach koordinierte Co-Diimin-Komplexe mit Co-Thioether-Koordination werden Abstände von 2.520-2.579 Å gefunden[141, 142], für einen sechsfach koordinierten Co-Diimin-Komplex mit Co-Selenoether-Koordination der etwas längere Abstand von 2.593 Å [143]. Im Gegensatz zu den Co-O-Abständen befinden sich die Co-S- und Co-Se-Abstände innerhalb der Summe des Ionenradius von Co^{2+} (h.s, 0.880 Å) und der van-der-Waals-Radien von Schwefel- bzw. Selenatomen (r_{VdW-S} = 1.8 Å; r_{VdW-Se} = 1.9 Å). Aus diesem Grund kann tatsächlich von einer Koordination der Seleno- bzw. Thioetherfunktion an das Co^{2+}-Ion gesprochen werden kann. Dies erklärt auch, weshalb die Co-N- und Co-Cl-Abstände in den Komplexen **13** und **14** größer sind als im Komplex **12**. Die N-Co-N-Bindungswinkel befinden sich mit Werten um die 73° etwa im gleichen Bereich wie der N-Co-N-Bindungswinkel in Komplex **12**, genauso

wie die Cl-Co-Cl-Bindungswinkel, außerdem entsprechen diese den aus den literaturbekannten Werten der N-Co-N oder Cl-Co-Cl-Bindungswinkel in den Komplexen [Co^{t}Bu-DABCl$_2$] und [CoPh-DABCl$_2$]. Auffallend ist auch hier die Veränderung der Diederwinkel zwischen N-Co-N und Cl-Co-Cl bei der Koordination der zusätzlichen Donoratome. Während schon durch die schwache Wechselwirkung zwischen Co^{2+} und Ether der Diederwinkel von 86-90° auf ca. 55° schrumpft, verringert sich dieser Wert in Komplex **13** auf 47.8° und in Komplex **14** auf nur noch 41.5° (Abbildung 3-5).

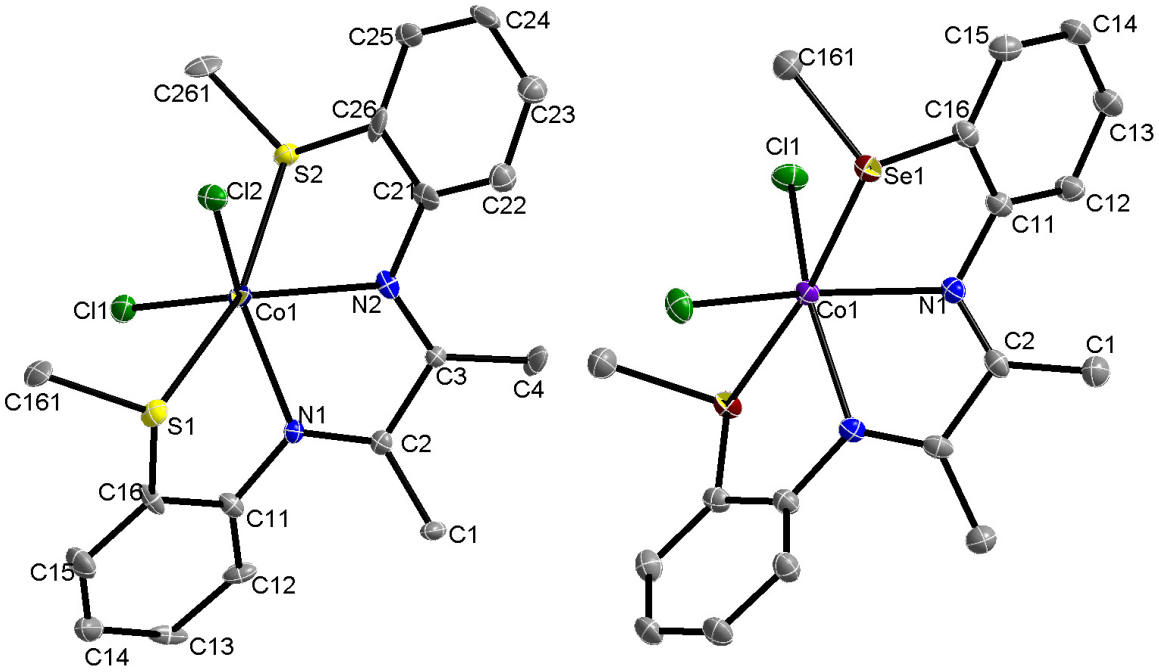


Abbildung 3-4: Molekülstruktur von **13** ($C_{18}H_{20}Cl_2CoN_2S_2$, CH_2Cl_2, links) und **14** ($C_{18}H_{20}Cl_2CoN_2Se_2$, rechts), Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

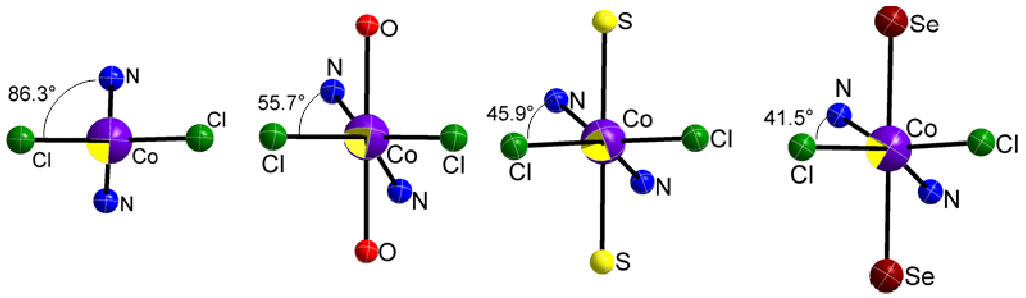


Abbildung 3-5: Veränderung der Diederwinkel zwischen N-Co-N und Cl-Co-Cl in CoDABCl$_2$-Komplexen. Von links nach rechts: [CoCl$_2$Ph-DAB][33], [CoCl$_2$DAB$_{OMe}$] **12**, [CoCl$_2$DAB$_{SMe}$] **13** und [CoCl$_2$DAB$_{SeMe}$] **14**.

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **13** und **14**.

	13	**14**		**13**	**14**
Bindungslängen			**Bindungswinkel**		
Co1-N2	2.149(2)		**N2-Co1-N1**	73.20(8)	
			N1-Co1-N1#1		73.29(13)
Co1-N1	2.164(2)	2.138(2)	**N2-Co1-Cl1**	93.16(6)	
Co1-Cl1	2.315(1)	2.3213(8)	**N1-Co1-Cl1**	139.83(6)	
			N1-Co1-Cl1#1		145.10(7)
Co1-Cl2	2.322(1)		**N2-Co1-Cl2**	142.05(6)	
Co1-S2	2.631(2)		**N1-Co1-Cl2**	95.24(6)	
Co(1)-Se(1)#1		2.7431(4)	**N1-Co1-Cl1**		94.71(7)
Co1-S1	2.631(1)	**-**	**Cl1-Co1-Cl2**	116.09(3)	
			Cl1#1-Co1-Cl1		111.57(4)
N1-C2	1.292(3)	1.282(4)	**N2-Co1-S2**	70.64(6)	
N1-C11	1.426(3)		**N1-Co1-S2**	118.51(6)	
N(1)-C(11)#1		1.430(4)	**N1-Co1-Se1**		114.93(7)
C21-N2	1.419(3)		**Cl1-Co1-S2**	90.20(3)	
			Cl1-Co1-Se1#1		90.37(2)
N2-C3	1.291(3)		**Cl2-Co1-S2**	84.88(3)	
			Cl1#1-Co1-Se1#1		85.78(2)
C3-C4	1.484(4)		**N2-Co1-S1**	119.41(6)	
C3-C2	1.503(4)		**N1-Co1-S1**	71.83(6)	
C(2)-C(2)#1		1.430(4)	**N1#1-Co1-Se1**		70.99(7)
C1-C2	1.490(4)	1.496(4)	**Cl1-Co1-S1**	83.63(3)	
			Cl2-Co1-S1	88.99(3)	
			S2-Co1-S1	168.38(3)	
			Se1#1-Co1-Se1		173.16(2)

Von den oxidierten Komplexen **13BAr^F** und **14BAr^F** konnten Kristalle in guter Qualität erhalten werden. Die Komplexe kristallisieren isostrukturell in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$, zusammen mit partiell besetzen, fehlgeordneten Dichlormethanmolekülen; diese wurden mittel SQUEEZE-Befehl entfernt[65]. Wie auch in den nicht oxidierten Komplexen koordinieren alle Heteroatome der DAB-Liganden an die Co-Zentren. Der Ligand liegt als neutrales 1,4-Diazabuta-1,3-dien vor, was durch C=N-Bindungslängen von 1.297(5) bzw. 1.296(5) Å und die C2-C3-Bindungslängen von 1.493(6) Å gezeigt wird (Tabelle 24). Die Koordinationssphäre ist, wie für Co^{3+} (l.s) mit $t_{2g}{}^6$ und leeren $e_g{}^*$-Orbitalen typisch, ein Oktaeder[144], wobei die Heteroatome der DAB_{EMe}-Liganden die äquatorialen Positionen und die Chloride die axialen Positionen einnehmen (Abbildung 3-6). Die Bindungswinkel zu den gegenüberliegenden Atomen (Cl-Co-Cl; N-Co-E) sind mit Werten zwischen 171.3 und 177.1° annähernd linear.

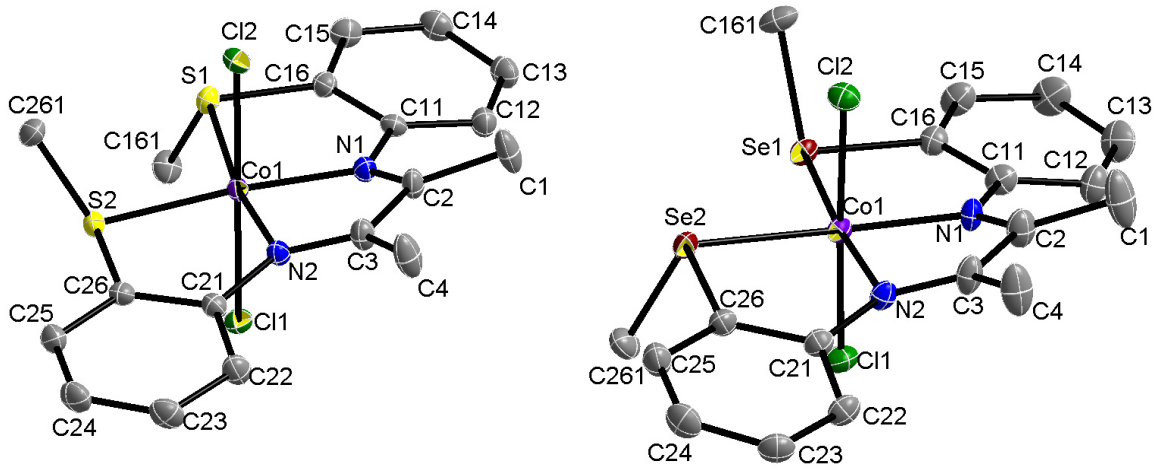


Abbildung 3-6: Molekülstrukturen von **13BAr^F** ($C_{32}H_{11}BF_{24}$,$C_{18}H_{21}Cl_2CoN_2S_2$, links) und **14BAr^F** ($C_{32}H_{11}BF_{24}$,$C_{18}H_{21}Cl_2CoN_2Se_2$, rechts), Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

Die Co-N-Abstände in den Komplexen **13BAr^F** (Co-N: 1.895(2) bzw. 1.905(2) Å) und **14BAr^F** (Co-N: 1.917(3) bzw. 1.912(3) Å) sind kürzer als in den Komplexen **13** (2.149(2) und 2.164(2) Å) und **14** (2.138(2) Å), obwohl im nicht oxidierten Komplex eine π-Rückbindung auf Grund der höheren Elektronenanzahl ausgeprägter sein sollte. Wahrscheinlich ist eine solche π-Rückbindung vom Co^{2+}-Zentrum zum Iminstickstoffatom wegen der verzerrt überkappten tetraedrischen Koordinationsgeometrie nicht vorhanden, da die Überlappung der Liganden- und Metallorbitale nicht optimal ist. Im Gegensatz dazu sollten diese Orbitale im oxidierten Komplex mit der fast idealen oktaedrischen Koordinationsgeometrie gut überlappen. Im Vergleich zu Literaturwerten befinden sich die Co^{3+}-Imin-Bindungslängen im erwarteten Bereich[131, 145] ebenso die Abstände zwischen Co^{3+}-Zentrum und Selenoether-[146, 147] bzw. Thioetherfunktion[75, 148-151]. Generell werden die Co-Atombindungen im Co^{3+}-Komplex kürzer, was einerseits wie bereits erwähnt an der besseren Orbitalüberlappung liegt und an einer stärkeren σ-Hinbindung der Liganden an das elektronenärmere Co^{3+}-Zentrum, andererseits an der geringeren Größe der Co^{3+}-Ionen.

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **13BAr^F** und **14BAr^F**.

	13BAr$^{Fa)}$	**14BAr$^{Fb)}$**		**13BAr$^{Fa)}$**	**14BAr$^{Fb)}$**
Bindungslängen			Bindungswinkel		
E1-Co1	2.237(1)	2.327(1)	**N2-Co1-N1**	83.36 (8)	83.3(1)
E2-Co1	2.221(1)	2.341(1)	**N2-Co1-Cl1**	89.06(6)	93.4(1)
Co1-N2	1.895(2)	1.917(3)	**N1-Co1-Cl1**	93.00(6)	89.2(1)
Co1-N1	1.905(2)	1.912(3)	**N2-Co1-Cl2**	88.39(6)	88.2(1)
Co1-Cl1	2.231(1)	2.228(1)	**N1-Co1-Cl2**	87.51(6)	88.5(1)
Co1-Cl2	2.239(1)	2.236(1)	**Cl1-Co1-Cl2**	177.32(3)	177.1(1)
C3-N2	1.306(3)	1.296(5)	**N2-Co1-E1**	171.18(6)	173.7(1)
C21-N2	1.415(3)	1.420(5)	**N1-Co1-E1**	89.16(6)	90.6(1)
N1-C2	1.300(3)	1.297(5)	**Cl1-Co1-E1**	96.02(2)	84.85(3)
N1-C11	1.418(3)	1.410(5)	**Cl2-Co1-E1**	86.61(2)	93.33(3)
C3-C4	1.492(3)	1.495(6)	**N2-Co1-E2**	89.88(6)	89.7(1)
C2-C3	1.490(3)	1.493(6)	**N1-Co1-E2**	173.14(6)	171.3(1)
C2-C1	1.494(3)	1.495(6)	**Cl1-Co1-E2**	85.67(2)	96.56(4)
			Cl2-Co1-E2	93.51(2)	86.00(3)
			E1-Co1-E2	97.67(2)	96.47(2)

a) E = S, b) E = Se

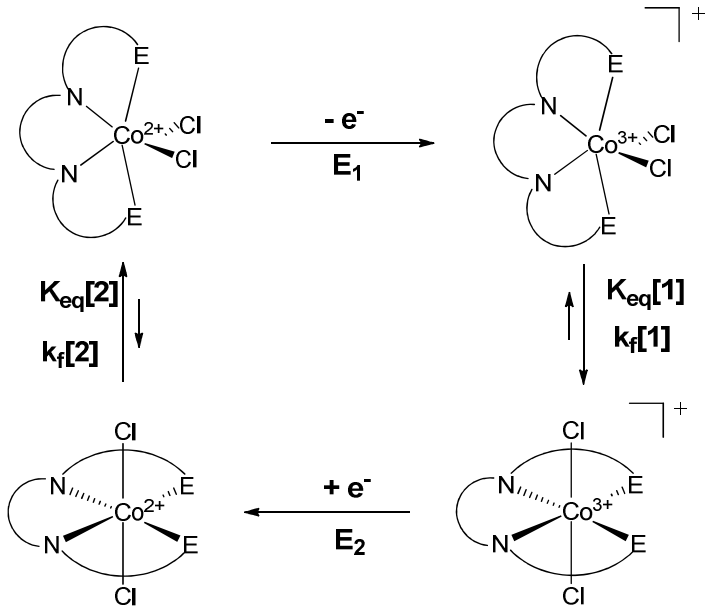
Die Strukturdaten belegen somit, dass während der Oxidation eine starke Veränderung der Koordinationssphäre um das Co-Zentrum auftritt, die Koordinationsgeometrien ändert sich von einer zweifach überkappten, verzerrt tetraedrischen Anordnung in den Co^{2+}-Komplexen hin zu nahezu symmetrischen Oktaeder in den Co^{3+}-Verbindungen (Abbildung 3-6). Die starke Veränderung wird beim Vergleich der Bindungswinkel am deutlichsten: während in den Co^{2+}-Komplexen **13** bzw. **14** die E-Co-E-Winkel 168.4° bzw. 173.2° betragen, finden sich in den Komplexen **13$^+$** bzw. **14$^+$** nur noch E-Co-E-Winkel von 97.7 (**13$^+$**) bzw. 96.5° (**14$^+$**). Dagegen vergrößert sich der Cl-Co-Cl-Winkel (116. 1° (**13**) bzw.111.6° (**14**)) in den Co^{3+}-Komplexen (177.3 (**13$^+$**) bzw. 177.1 (**14$^+$**)).

Somit kann zusammengefasst werden, dass die zusätzliche Koordination der Ether-, Thioether- oder Selenoetherfunktionen der DAB_{EMe}-Liganden eine starke Auswirkung auf die Koordinationsgeometrie der Co^{2+}-Zentren hat und somit eine rasche Oxidation des Co^{2+} zu Co^{3+} trotz der erheblichen strukturellen Umlagerung ermöglicht wird. Obwohl Cobalt ein 3d-Übergangsmetall ist, koordiniert die Etherfunktion nur schwach an das Co^{2+}-Zentrum, dagegen sind Selen und Schwefel bessere Donoren. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei den Cu-Verbindungen **4^n**, **7^n** und **10^n** aus Kapitel 2 beobachtet werden. Mittels elektrochemischer Methoden muss nun geklärt werden, ob bei der Oxidation der Komplexe der Ligand zuerst abgespalten wird und sich dann neu anlagert, oder ob tatsächlich eine Konversion während der Oxidation stattfindet.

3.4 Aufklärung des Redoxmechanismus

3.4.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme der Komplexe **12**-**14** wurden in 0.1 M Bu_4NPF_6/ Dichlormethanlösungen mit eine Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode gemessen. Wie die Einkristallstrukturanalysen zeigen können die Komplexe **13** und **14** nach dem in Schema 23 gezeigten Mechanismus oxidiert werden. Diese Oxidationen finden bei recht hohen Potentialen statt (Abbildung 3-8 bis Abbildung 3-10, Tabelle 25). Bei Komplex **12** sind keine anodischen Peakpotentiale sichtbar (Abbildung 3-7), der Komplex kann also trotz der strukturellen Ähnlichkeit mit **13** und **14** bis 1.6 V (gegen $Fc^{0/+}$) nicht oxidiert werden. Die Etherfunktion bindet nicht stark genug an das Co^{2+}-Zentrum und kann somit die Reorganisationsenergie nicht weit genug absenken, um Co^{3+} zu stabilisiert. Beim Vergleich der Oxidationspotentiale E_1 in den Komplexen **13** und **14** fällt auf, dass sich der Komplex **14** mit der Selenoetherfunktion leichter oxidieren lässt als Komplex **13**, da der Selenoether ein besserer σ-Donor ist und dadurch mehr Elektronendichte in das Cobalt schiebt, wodurch die Oxidation erleichtert wird. Außerdem ist der Diederwinkel (θ) zwischen Cl-Co-Cl und N-Co-N in Komplex **14** am kleinsten ($\theta_{13} > \theta_{14} > \theta_{15}$), was mit der Erleichterung der Oxidation korreliert.



Schema 23: Mechanistischer Verlauf der Oxidation von **13** und **14**.

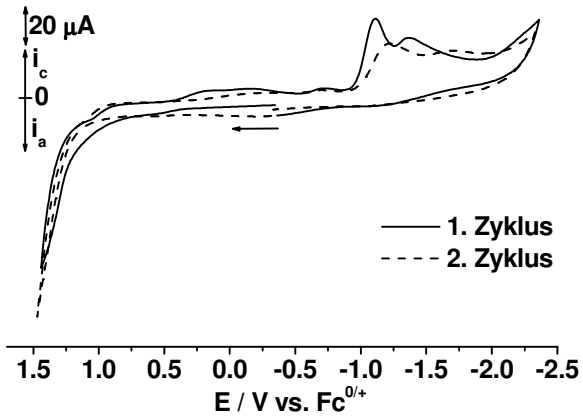


Abbildung 3-7: Cyclovoltammogramme von **12** in 0.1 M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2 bei 293 K.

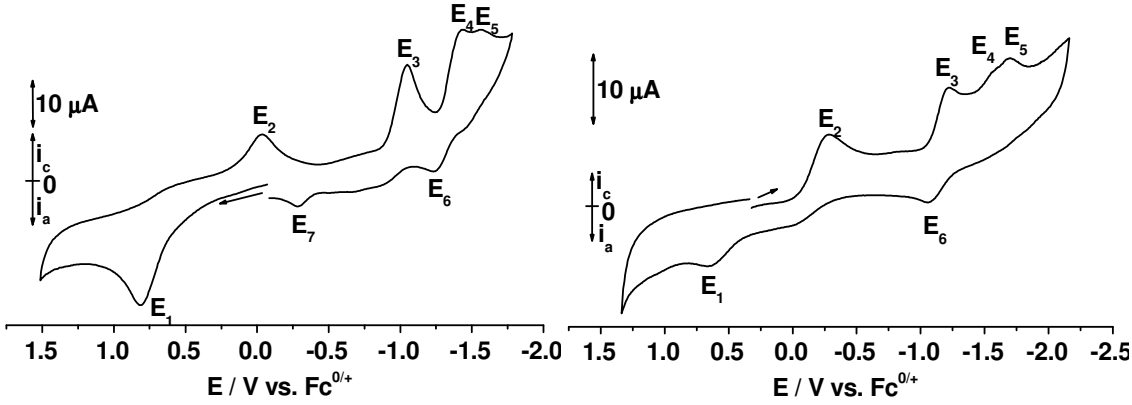


Abbildung 3-8: Cyclovoltammogramme von **13** (links) und $\mathbf{13}^+$ (rechts) in 0.1 M Bu_4PF_6/ CH_2Cl_2 bei 293 K.

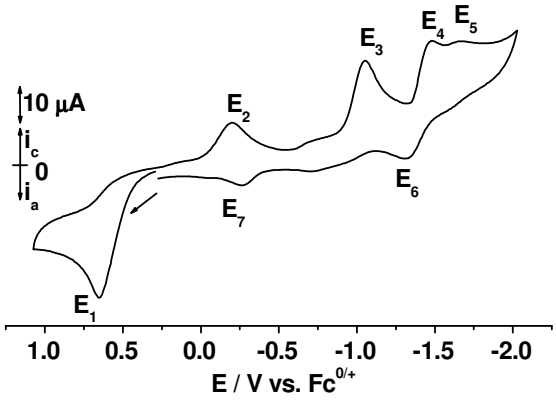


Abbildung 3-9: Cyclovoltammogramm von **14** in 0.1 M Bu_4PF_6/ CH_2Cl_2 bei 293 K.

Tabelle 25: Redoxpeakpotentiale der Komplexe **12**-**14**, gemessen in 0.1 M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 bei 293 K und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

	E_{pc}	E_{pa}
$CoDAB_{OMe}Cl_2$ 13	E_3 = -0.62 V E_4 = -0.82 V	
$CoDAB_{SMe}Cl_2$ 14	E_2 = -0.04V E_3 = -1.05 V E_4 = -1.41 V E_5 = -1.57 V	E_1 = 0.81 V E_6 = -1.24 V E_7 = -0.28 V
$CoDAB_{SeMe}Cl_2$ 15	E_2 = -0.19V E_3 = -1.05 V E_4 = -1.48 V E_5 = -1.66 V	E_1 = 0.65 V E_6 = -1.48 V E_7 = -0.22 V

In den Komplexen **13** und **14** taucht die Reduktionswelle (E_2) nur auf, wenn vorher die Oxidation E_1 durchlaufen wurde (Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9). Komplexe $\mathbf{13^+}$ zeigt diese Welle dagegen bereits beim ersten Scan. Dagegen muss bei Komplex $\mathbf{13^+}$ zuerst die erste Reduktion (E_2) durchlaufen werden um die Oxidation E_1 zu erhalten. Bei der erste Reduktion (E_2) handelt es sich somit um die Umkehr des Co^{2+}/Co^{3+}-Oxidation, obwohl die Peakpotentialdifferenz mit 0.85 V sehr groß ist. Dies liegt vermutlich an der großen Reorganisationsenergie zwischen den Koordinationsgeometrien, was durch die Kristallstrukturen von **13** und $\mathbf{13^+}$ gezeigt werden konnte (Abbildung 3-4 und Abbildung 3-6). Auf Grund dieser Konversion sind die Peakpotentiale stark von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig: bei 100 mV/s beträgt $\Delta E_{pa/pc}$ ca. 0.8 V bei 500 mV/s ca. 1.0 V (Abbildung 3-10). Besonders auffällig ist die Veränderung der Form des Cyclovoltammogramms bei Komplex **14**, wenn die Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s auf 750 mV/s erhöht wird. In der Regel nimmt der gemessene Strom mit der Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit zu. Das ist hier aber nicht der Fall, jedoch steigt die Differenz zwischen den anodischen und kathodischen Peakpotentialen stark an ($\Delta E_{pa/pc}$ = 1.0 V (500 mV/s) und $\Delta E_{pa/pc}$ = 1.4 V (750 mV/s)). Dies bedeutet, dass die Umlagerung nicht schnell genug abläuft. Aufgrund der großen Peakpotentialdifferenz und der dadurch wichtiger werdenden Diffusionsprozesse ist in den Komplexen **13** und **14** die Re-Reduktionswelle (E_2) von geringerer Intensität als der Oxidationsprozess (E_1) und umgekehrt in Komplex $\mathbf{13^+}$.

Für Co^{2+}/Co^{3+} Redoxprozesse von Cobaltkomplexen mit Iminliganden gibt es einige Beispiele, z.B. Bis-(Terpyridin)-Cobaltkomplexe[152, 153]. In der Literatur werden auch einige Cobaltkomplexe gefunden, in denen die Oxidationen von Co^{2+} zu Co^{3+} mit Konversionen verbunden sind, wodurch die Prozesse elektrochemisch irreversibel bzw. quasireversibel

werden[154, 155]. Dabei findet eine Oxidation von Co^{2+} h.s zu Co^{3+} l.s. mit einer geringen Änderung der Koordinationssphäre um die Co-Zentren statt[155-157]. In Komplexen **13** und **14** verläuft die Konversion mit einer hohen Reorganisationsenergie, da sich die Koordinationsgeometrie von einer verzerrt tetraedrischen zu einer oktaedrischen Geometrie ändert und die Potentiale der Co^{3+}-Reduktion und der Co^{2+}-Oxidation sich erheblich voneinander unterscheiden. In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für Co^{2+}/Co^{3+}-Redoxprozesse, bei denen die Reorganisationsenergien ähnlich groß und diese Prozesse chemisch reversibel sind[158, 159].

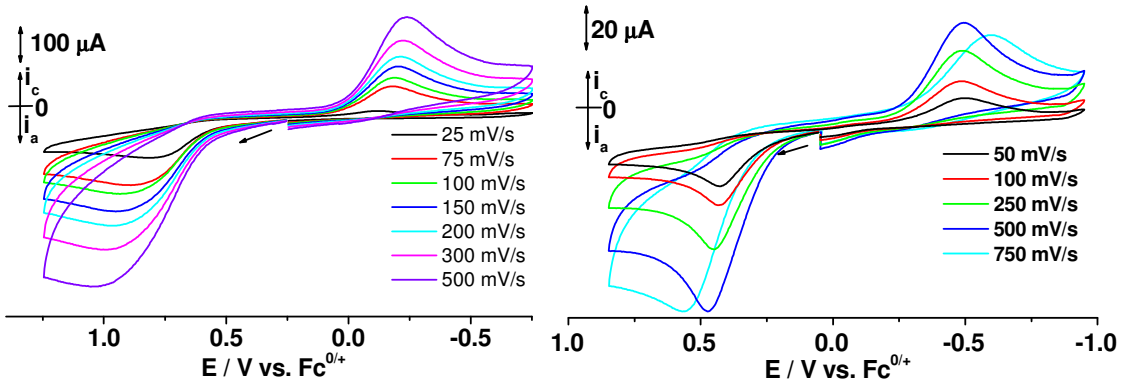


Abbildung 3-10: Cyclovoltammogramme der Oxidation von **13** (links) und **14** (recht) bei unterschiedlichen Vorschub-geschwindigkeiten in 0.1 M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 bei 293 K.

Mit Hilfe des Programms DigiElch 7.0 wurden die Cyclovoltammogramme simuliert, d.h. es konnten die Geschwindigkeitskonstanten der Konversion bestimmt werden. Die für die Simulation benötigten Diffusionskoeffizienten wurden aus Cottrell-Plots ermittelt in denen die Peakströme gegen die Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeiten aufgetragen werden [108]:

$$(2) \quad i(t) = \frac{nF\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi t}}$$

I = Peakstrom, *n* = Anzahl der Elektronen, *F* = Faraday Konstante, *D* = Diffusionskoeffizient, *c* = Konzentration, *t* = Zeit (hier: Vorschubgeschwindigkeit).

Der Betrag der Steigung der Regressionsgeraden ergibt den Diffusionskoeffizienten. Aus dem Mittelwert ergeben sich für die Diffusionskoeffizienten Werte von 6.5 x 10^{-5} cm^2s^{-1} für Komplex **13** und 1.1 x $10^{-4}cm^2s^{-1}$ für Komplex **14** (Abbildung 3-11).

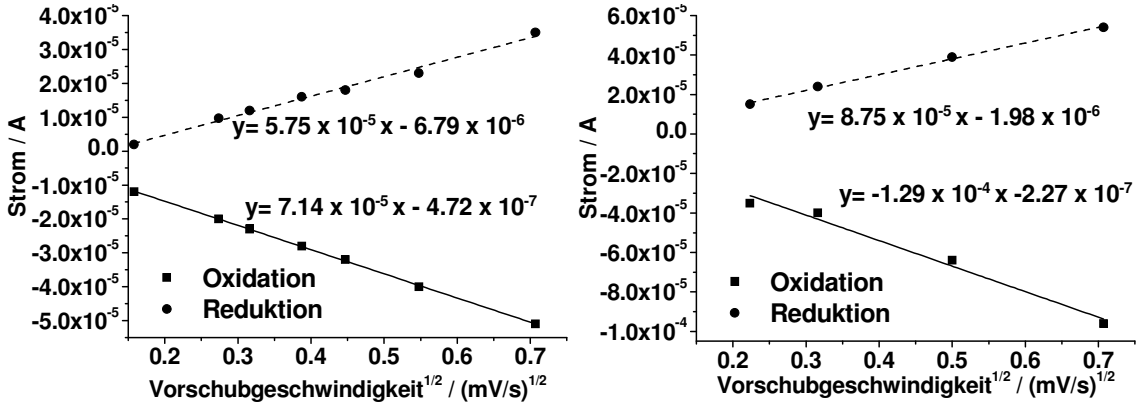


Abbildung 3-11: Cottrell-Plots der Oxidation von $\mathbf{13}^+$ (links) und $\mathbf{14}^+$ (rechts).

Für den Fall, dass während der Elektronenübertragung eine chemische Reaktion stattfindet, muss die Geschwindigkeitskonstante der heterogenen Elektronenübertagung angepasst werden, dabei gilt $k_s \leq 1$ cm s^{-1}[109] (k_{s14} = 0.02 cm s^{-1}, k_{s15} = 0.05 cm s^{-1}). Der Transport-Koeffizient α wurde mit 0.5 berücksichtigt. Bei der Simulation der Cyclovoltammogramme muss zu Beginn ein Mechanismus zugrunde gelegt werden, außerdem müssen die Potentiale der Redoxprozesse angegeben werden (Schema 23). Die Konzentration muss bekannt sein, wie auch der innere Widerstand, dieser ist zum großen Teil von der Konzentration an Leitsalz im Lösungsmittel abhängig und kann bei der Messung bestimmt werden (IR-Kompensation). Bei den verwendeten Messungen wurde ein innerer Widerstand von ca. 850 Ω gemessen. Die elektrische Kapazität wird anhand der Form der Kurve angepasst und liegt in einer Größenordnung von 10^{-5} F. Prinzipiell können alle Konstanten sowie auch die Potentiale oder α angepasst werden. Bei den Simulationen sind Probleme im Bereich hoher Potentiale zu erkennen, dies liegt daran, dass die Oxidationspotentiale nahe an der Grenze des zugänglichen Messbereich liegen und bereits die Lösungsmitteloxidation erfasst wird (Abbildung 3-12).

Tabelle 26: Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten aus der Simulation der Cyclovoltammogramme von **13** und **14**.

	Co(III)t → Co(III)o	**Co(II)o→Co(II)t**
13	$K_{eq}[1] = 1.9 \times 10^6$ $k_f[1] = 2.1 \times 10^8$ s^{-1}	$K_{eq}[2] = 1.7 \times 10^8$ $k_f[2] = 4.0 \times 10^6$ s^{-1}
14	$K_{eq}[1] = 1.7 \times 10^6$ $k_f[1] = 4.5 \times 10^8$ s^{-1}	$K_{eq}[2] = 2.7 \times 10^7$ $k_f[2] = 9.9 \times 10^8$ s^{-1}

Die Geschwindigkeitskonstanten der Konversionen nach der Oxidation ($k_f[1]$) sind für die Komplexe **13** und **14** von gleicher Größenordnung (10^8), wobei die Konversion in Komplex **14** (9.9 x 10^8 s^{-1}) schneller verläuft als in Komplex **13** (2.1 x 10^8 s^{-1}). Bei der Re-Reduktion verläuft die Konversion für Komplex **14** um 2 Größenordnungen schneller als für Komplex **13** (Tabelle 26). Die Unterschiede in den Konversionsgeschwindigkeiten stammen von einer geringeren Reorganisationsenergie des Komplexes **14**, da der Cl-Co-Cl N-Co-N-Diederwinkel kleiner ist als in Komplex **13**. Die Gleichgewichtskonstanten liegen mit Werten um 10^6 -10^8 auf den erwarteten Seiten, d.h. dass die oktaedrische Koordinationsgeometrie für Co^{3+} (t_{2g}^6 e_g^*) die bevorzugte Koordinationsumgebung ist.

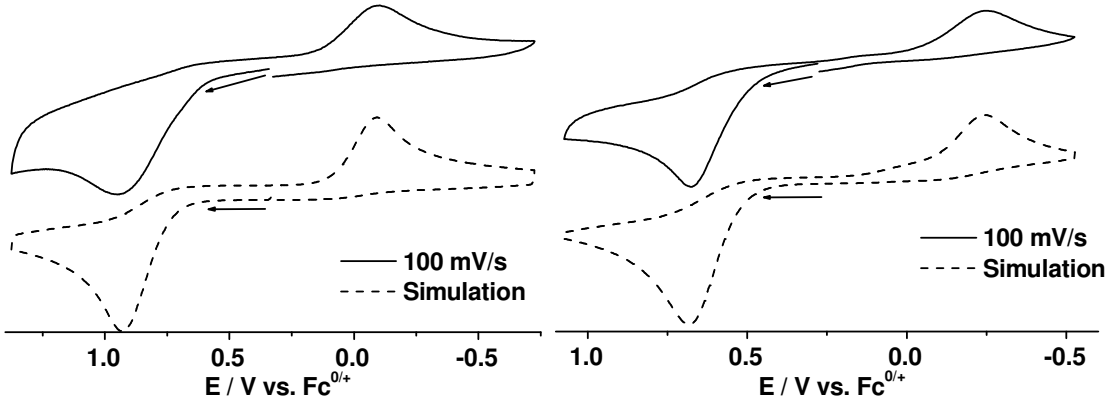


Abbildung 3-12: Simulationen der Cyclovoltammogramme der Oxidationen der Komplexe **13** (links) und **14** (rechts).

Komplex **12** zeigt zwei irreversible Reduktionsprozesse bei sehr negativem Potential, welche nach dem zweiten Zyklus noch weiter ins Negative verschoben werden (Abbildung 3-7). Die Komplexe **13** und **14** zeigen dagegen jeweils vier irreversible Reduktionsprozesse (Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9), wobei eine der Reduktionen bei einem Potential von annähernd null Volt stattfindet. Die anderen liegen bei sehr negativen Potentialen. Aus den Strukturdaten ist bekannt, dass in den ungeladenen Komplexen das Cobalt die Oxidationsstufe +2 besitzt und der Ligand nicht reduziert vorliegt. Somit kann der Ligand zweimal reduziert werden oder das Co^{2+} Zentrum zu Co^+, wie es auch beim bioanorganischen Cobalamin der Fall ist[35]. Da die reduzierten Komplexe nicht isoliert werden konnten, können nur Vermutungen bezüglich des Ortes der Reduktion vorgenommen werden. Yang et al. konnten den Komplex [$CoCl_2$(2,6-^{i}Pr-C_6H_3-DAB)] mit einen Äquivalent Kalium und zwei Äquivalenten Natrium reduzieren und Einkristalle dieser Verbindungen erhalten[160]. Hierbei zeigte sich, dass die erste Reduktion am Liganden unter Abspaltung eines Chlorids mit anschließender Dimerisierung stattfindet. Die zweite Reduktion findet am Co^{2+}-Zentrum mit Abspaltung des zweiten Chlorids statt. Das Co^+-

Zentrum wird dann durch π-Koordination zum Phenylring des benachbarten Komplexes oder durch ein Toluolmolekül abgesättigt, je nach verwendetem Lösungsmittel (Abbildung 3-13). In Analogie dazu kann davon ausgegangen werden, dass die erste Reduktion in den Komplexen **12**-**14** ebenfalls ligandenbasiert ist, jedoch wahrscheinlich keine Chloridabspaltung erfolgt, da die Reduktion in der UV-Vis-Spektroelektrochemie chemisch reversibel ist (Kapitel 3.4.2). Im Vergleich zu den Kupferkomplexen **4**, **7** und **10** ist die Reduktion der DAB_{EMe}-Liganden in den Co-Komplexen um ca. 0.7 V erleichtert (Tabelle 16, Tabelle 18 und Tabelle 25). Dies könnte daran liegen, dass in den Cu-Komplexen die π-Rückbindung zu den Iminstickstoffatomen stärker ist, wie die wesentlich kürzeren Bindungslängen zeigen (Tabelle 5 bis Tabelle 8 und Tabelle 23). Dadurch wird Elektronendichte vom Metall in die DAB-Einheit geschoben, wodurch die Reduktion erschwert wird.

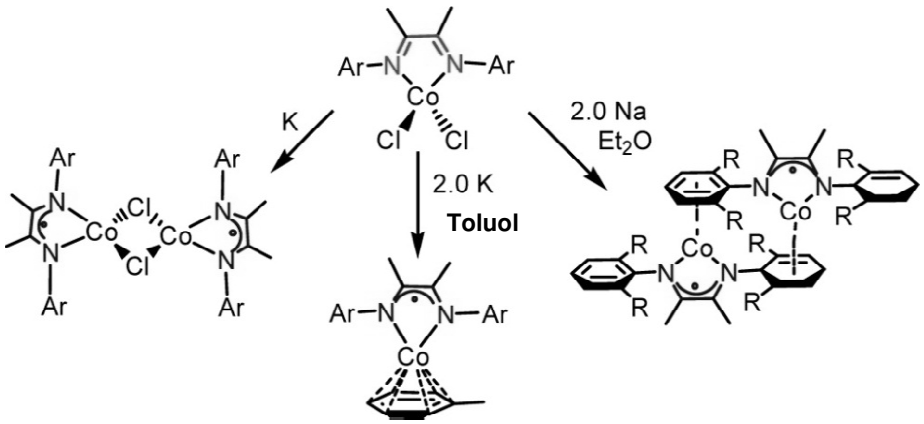


Abbildung 3-13: Literaturbekannte Reduktionen von Co^{2+}-Komplexen mit α-Diimin-Liganden[160].

Von den Komplexen **13** und **14** wurden Differentielle Pulsvoltammogramme der Reduktionen aufgenommen (Abbildung 3-14). Diese zeigen, dass sowohl die erste Reduktion (E_2) wie auch die zweite Reduktion (E_3) Einelektronen-Prozesse sind. Die dritte und vierte Reduktion (E_4 und E_5) liegen nahe bei einander und ergeben zusammen einen Einelektronen-Übergang. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um eine Reduktion mit einem nachgelagerten Prozess, dies kann bei einer chemischen Reaktion, z.B. Dissoziation der Chloridionen, während der Elektronenübertragung erfolgen (Kapitel 2.4.1)[105].

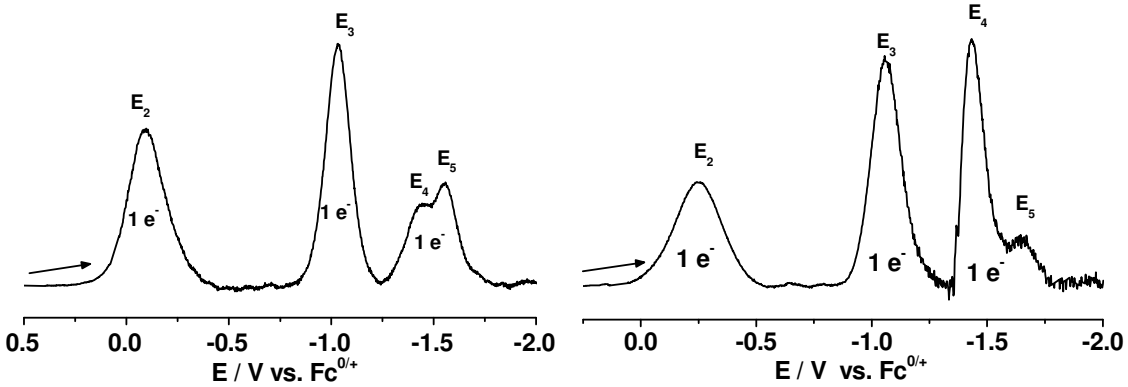


Abbildung 3-14: Differentielle Pulsvoltammogramme der Reduktionen der Komplexe **13** (links) und **14** (rechts) in 0.1 Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2 bei 40 mV/s.

Die Komplexe **13** und **14** zeigen neben dem anodischen Peakpotential E_1 noch zwei weitere Oxidationsprozesse bei negativen Potentialen, die jedoch von geringer Intensität sind. Bei der Oxidation E_7 handelt es sich um die Re-Oxidation der Reduktion E_3, was dadurch gezeigt werden kann, dass E_7 ohne das Durchlaufen von E_3 nicht sichtbar ist.

3.4.2 UV-Vis-Spektroskopie und Spektroelektrochemie

Die Komplexe **13** und **14** wurden UV-Vis-spektroelektrochemisch untersucht, von einer Untersuchung des Komplexes **12** wurde aufgrund des irreversiblen Redox-Verhalten abgesehen. Die Messungen wurden in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 / CH_2Cl_2 –Lösung bei Raumtemperatur in einer OTTLE-Zelle[110] durchgeführt. Die Oxidation der Komplexe **13** und **14** ist in der Spektroelektrochemie chemisch reversibel, das entsprechende Re-Reduktionspotential ist analog zu den Cyclovoltammogrammen zu negativen Werten verschoben. Die erste Reduktion (E_3 vgl. Kapitel 3.4.1) ist ebenfalls chemisch reversibel, und das Re-Oxidationspotential ist zu positiven Werten verschoben, dagegen ist die zweite Reduktion chemisch irreversibel. Die UV-Vis-Spektren der ungeladenen Komplexe **13** und **14** sind sehr ähnlich (Abbildung 3-15, Abbildung 3-16).

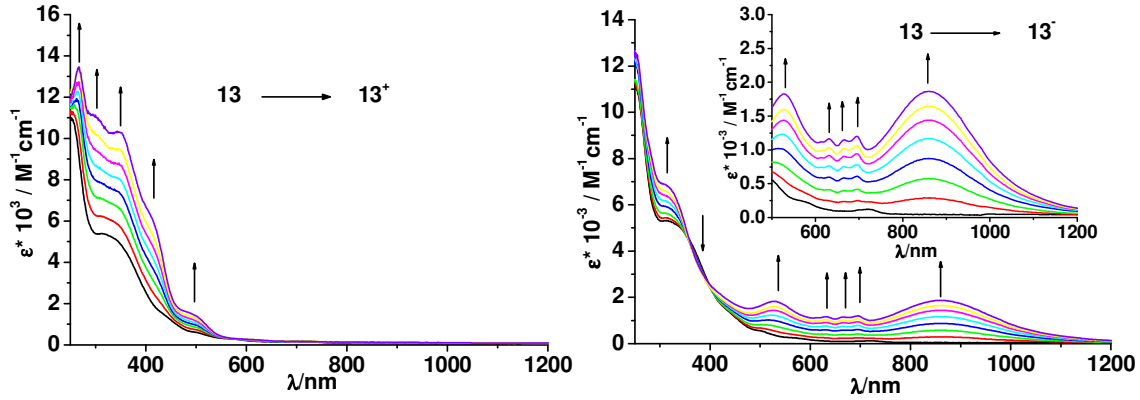


Abbildung 3-15: UV-Vis-spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation (links) und der ersten Reduktion (rechts) von **13** in 0.1 M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2 (Gemessen von Dr. Jan. Fiedler).

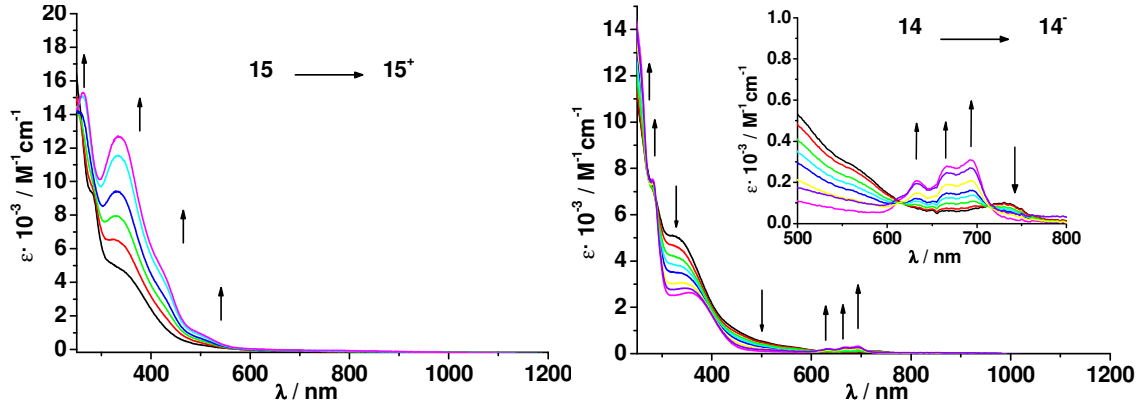


Abbildung 3-16: UV-Vis-spektroelektrochemische Untersuchungen der Oxidation (links) und der ersten Reduktion (rechts) von **14** in 0.1 M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2.

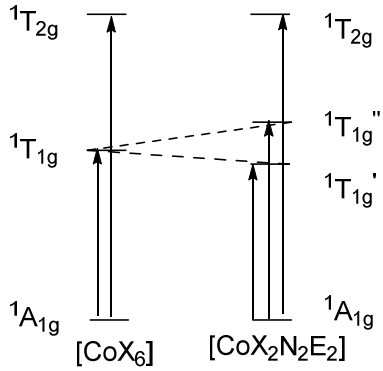
Tabelle 27: UV-Vis-Absorptionsmaxima der unterschiedliche Oxidationstufen von Komplex **13**^{n} und **14**^{n} aus den spektroelektrochemischen Messungen (angegeben in λ / nm (ε / M^{-1} cm^{-})).

13	251(10970)	347 (4880)	497 (650)			
13^{+}	268 (13455)	303 (10980)	348 (10330)	415 (6010)	493 (1460)	
"13"	314 (6810)	528 (1859)	631 (1190)	666 (1190)	694 (1240)	720-1200 (1910)
14	250 (16005)	347(4670)	500 (270)			
14^{+}	264 (15300)	338 (12715)	428 (4490)	506 (910)		
"14"	283 (7395)	301 (2590)	630 (210)	662 (245)	694 (340)	

In beiden Spektren von **13** und **14** ist neben dem Absorptionsmaximum bei 250 nm, was einem π-π* -Übergang innerhalb des Liganden entspricht, eine weitere Bande mit mittlerer Intensität bei 347 nm zu sehen (Abbildung 3-15, Abbildung 3-16 und Tabelle 27). Diese Bande kann einem MLCT (metal-to-ligand charge-transfer) zugeordnet werden[161]. Da die Geometrie des Komplexes weder rein tetraedrisch noch oktaedrisch ist, können die Übergänge ohne DFT-Rechnung nicht einfach zugeordnet werden. Nach der Oxidation des

Komplexes **13** entstehen neue Banden bei geringfügig niedrigeren Energien aber mit hohen Extinktionskoeffizienten. Es sind vier neue Banden bei 303, 348, 415 und 493 nm zu sehen. Da dieser Komplex im Festkörper eine oktaedrische Koordination aufweist, handelt es sich vermutlich um Übergänge des $^1A_{1g}$ –Grundzustands in andere Singulett-Terme (Abbildung 3-15, Schema 24)[86].

Das UV-Vis-Spektrum von $\mathbf{14^+}$ zeigt dagegen deutlich eine Bande bei 338 nm, die Schultern bei niedrigeren Energien sind aber ebenfalls vorhanden (428 und 506 nm). Bei einem symmetrischen oktaedrischen Komplex wäre der $^1T_{1g}$-Term nicht aufgespalten; da die Donoratome in den Komplexen jedoch nicht gleich sind, ergibt sich eine Aufspaltung des $^1T_{1g}$-Terms. Die Absorptionen bei 428 nm ($\mathbf{14^+}$) bzw. 415 nm ($\mathbf{13^+}$) sind wahrscheinlich Übergänge vom Grundterm in den „angehobenen $^1T_{1g}$"-Term und die Absorptionen bei 506 nm ($\mathbf{14^+}$) bzw. 493 ($\mathbf{13^+}$) in den „abgesenkten $^1T_{1g}$"-Term. Die Banden bei 338 nm ($\mathbf{14^+}$) bzw. 348 nm ($\mathbf{13^+}$) können Übergängen von $^1A_{1g}$ zu $^1T_{2g}$ zugeordnet werden (Schema 24) [86, 138, 149].



Schema 24: Schematische Darstellung der Übergänge von Co^{3+} (l.s.)-Komplexen mit oktaedrischer Umgebung[86].

Die UV-Vis-Spektren der chemisch oxidierten Komplexe $\mathbf{13^+}$ und $\mathbf{14^+}$ zeigen die gleichen Absorptionen wie die elektrochemisch erzeugten oxidierten Komplexe (Abbildung 3-15 bis Abbildung 3-17, Tabelle 27). Auf Grund der chemischen Reversibilität in der UV-Vis-Spektroelektrochemie und der CV-Simulationen, kann davon ausgegangen werden, dass während der Oxidation eine Geometrieänderung stattfindet, die ohne Abspaltung und Wiederanlagerung der Liganden abläuft.

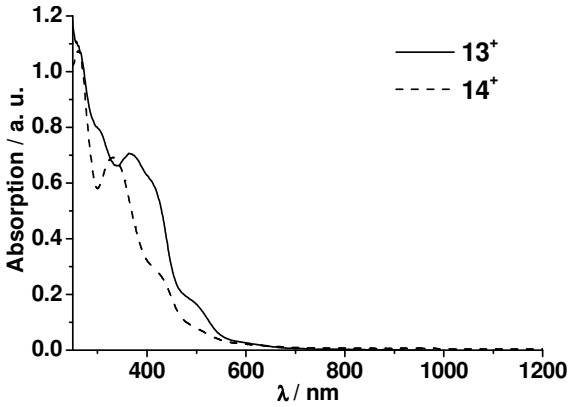
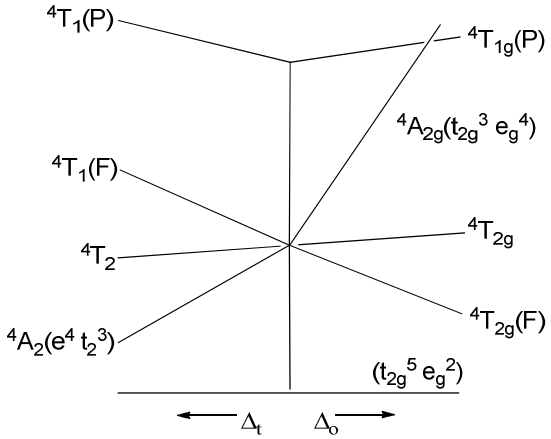


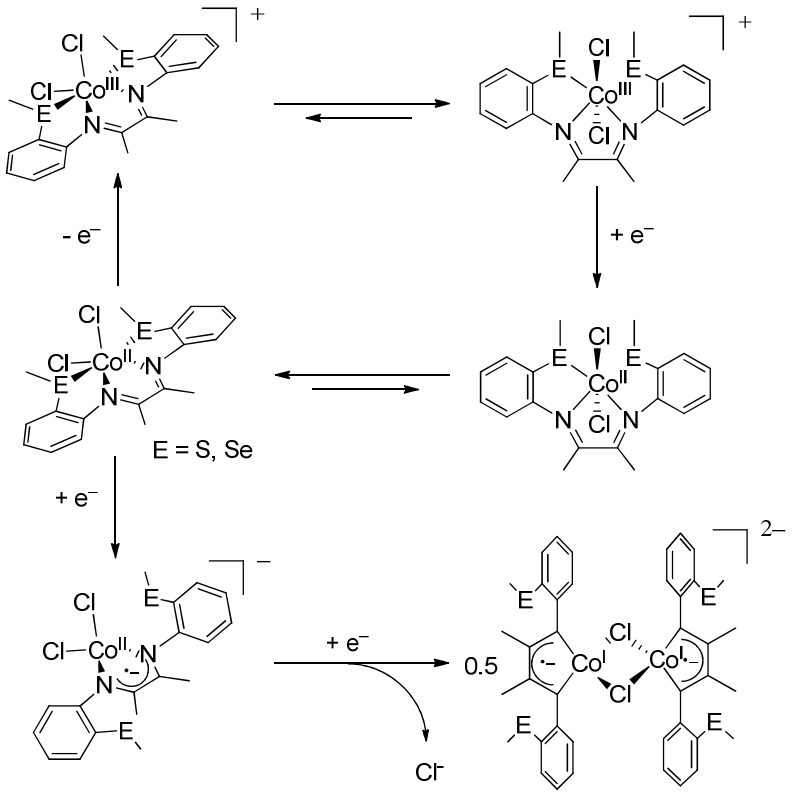
Abbildung 3-17: UV-Vis-Spektren der chemisch generierten Komplexe $\mathbf{13}^+$ und $\mathbf{14}^+$.

Die UV-Vis-Spektren der Komplexe **„13“** und **„14“** nach der ersten Reduktion unterscheiden sich voneinander. Beide Spektren zeigen drei Banden mit relativ geringer Intensität bei ca. 630, 660 und 690 nm. Diese Banden sind typisch für tetraedrisch koordinierte Co^{2+}-Zentren[86, 162], hierbei handelt es sich um Übergänge von $^4A_2$ zu $^4T_1$ (F). In Komplex **„13“** existiert eine breite Absorption zwischen 720 und 1200 nm, die einem Übergang von $^4A_2$ zu $^4T_2$ zugeordnet werden kann (Schema 25). Eine solche Bande kann nicht sehr oft beobachtet werden, da sie bahnverboten ist, so fehlt diese Bande im UV-Vis-Spektrum von Komplex „**14**“. Über die anderen Banden kann aufgrund fehlender Strukturen und fehlender DFT-Rechnungen keine Aussage getroffen werden.



Schema 25: Schematisches Energieniveaudiagramm für die Quartettzustände eines d^7-Ions im tetraedrischen und oktaedrischen Ligandenfeld[86].

Aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse, der Cyclovoltammetrie, der UV-Vis-Spektroelektrochemie und literaturbekannter Ergebnisse kann der in Schema 26 beschriebene Redoxmechanismus formuliert werden.



Schema 26: Vermuteter Redoxmechanismus der Komplexe **13** und **14**.

Auf Grund der chemischen Reversibilität der Reduktion, kann davon ausgegangen werden, dass im Gegensatz zum literaturbekannten Komplex [$CoCl_2$(2,6-^{i}Pr-C_6H_3-DAB)] keine Chloridabspaltung nach der ersten Reduktion, welche vermutlich ligandenbasiert abläuft, stattfindet[160]. Jedoch kann eine Konversion nach der Reduktion angenommen werden, da die Re-Oxidation stark zu positiveren Potentialen verschoben ist, außerdem kann aufgrund der Ergebnisse der UV-Vis-Spektroelektrochemie eine tetraedrische Koordinationsgeometrie des Co^{2+}-Zentrums nach der Reduktion belegt werden. Die ligandenbasierte Reduktion führt zu einer Schwächung π-Rückbindung vom Co^{2+} zu den Stickstoffatomen, wodurch mehr Elektronendichte auf dem Metall liegt, weshalb vermutlich die Donoratome S und Se nicht mehr an das Co^{2+}-Ion binden. Nach der zweiten Reduktion findet wahrscheinlich eine Chloridabspaltung statt, welche dazu führt, dass die zweite Reduktion chemisch irreversibel ist. Nach Yang et al. könnte eine Dimerisierung ablaufen und die Reduktion sollte metallzentriert sein[160].

3.5 ESR-Spektroskopie und Magnetismus

Da Co^{2+} sowohl in der „*high-spin*“ (S = 3/2; h.s.) als auch als „*low-spin*“ (l.s.) Konfiguration existieren kann wurden von den synthetisierten Co^{2+}-Komplexen **12**-**14** Suszeptibilitäts-Messungen mit einem SQUID (superconducting quantum interference device)- Detektor durchgeführt. Die Komplexe **12**-**14** zeigen bei 300 K effektive magnetische Momente (μ_{eff}) zwischen 4.3-5.2, welche S = 3/2 im Grundzustand entsprechen (Abbildung 3-18)[155, 157, 163-165]; diese bleiben bis 50 K annähern konstant. Bei Temperaturen unter 50 K fallen die Werte für die effektiven magnetischen Momente auf Grund der Nullfeldaufspaltung (Zfs)[166].

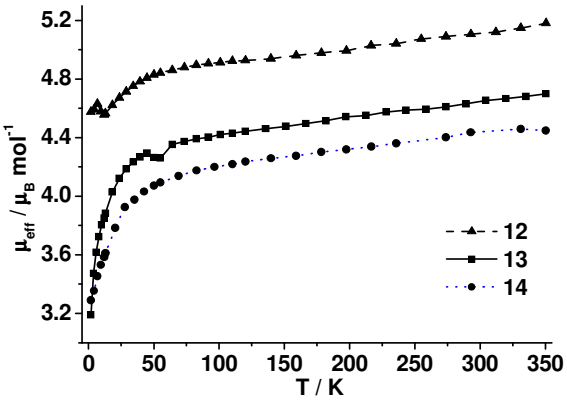


Abbildung 3-18: Auftragung des effektiven magnetischen Moments (μ_{eff}) gegen die Temperatur in K. (Gemessen von Dipl. Chem. Alexa Paretzki).

Die ESR-Spektren der Komplexe **12**-**14** wurden von Dipl. Chem. Fabian Ehret mit einem X-Band ESR-Spektrometer gemessen, allerdings konnte weder bei Raumtemperatur noch bei 110 K ein Signal detektiert werden. Bei 4 K konnten extrem breite Festkörperspektren erhalten werden [167, 168]. Die Spektren zeigen Signale ((Abbildung 3-19) mit hohen g-Werten (Tabelle 28). Dies ist üblich für einen Übergang innerhalb eines Kramer-Dubletts bei einem S = 3/2 Grundzustand[33, 166, 169, 170]. Durch die ungerade Elektronenzahl spalten sich Grund- und angeregter Zustand in Kramers-Dubletts ($M_S = \pm\frac{1}{2}; M_S = \pm\frac{3}{2}$) auf, und Anregungen sind nur innerhalb dieser zu erreichen. Die g-Werte sind einem effektivem Spin S = ½ zuzuordnen. Auffällig ist, dass die effektiven g-Faktoren der Komplexe mit schweren „Donor-Atomen“ höhere Werte erreichen ($g_{13}<g_{14}<g_{15}$). Dies liegt vermutlich an der höheren Spin-Bahn-Kopplung der Schwefel- bzw. Selenatome gegenüber Sauerstoff.

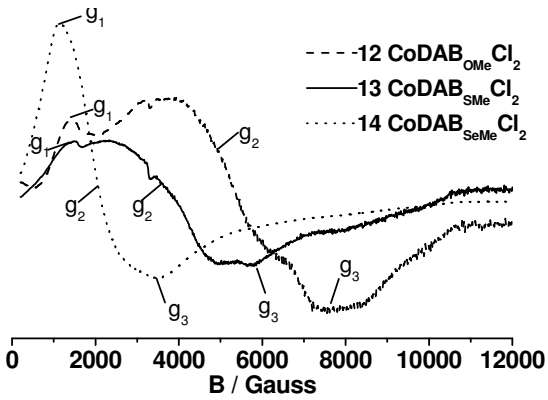


Abbildung 3-19: X-Band ESR-Spektren der Komplexe **12**, **13** und **14** als Feststoff bei 4 K (Gemessen von Dipl. Chem. Fabian Ehret).

Tabelle 28: Näherungsweise bestimmte g-Faktoren der Komplexe **12**-**14**.

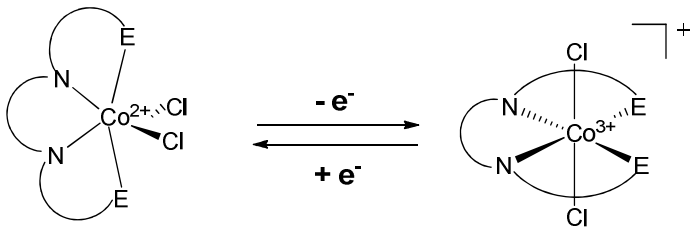
	g_1	g_2	g_3
12	4.7	1.3	0.9
13	4.6	1.7	1.2
14	5.9	3.6	1.9

3.6 Zusammenfassung

Die Komplexe **12**-**14** **[$CoCl_2DAB_{EMe}$] (E = O (12), S (13), Se (14))** konnten dargestellt und elektrochemisch sowie strukturanalytisch untersucht werden. Die Cyclovoltammogramme zeigen, dass die Komplexe **13** und **14** oxidierbar sind, der Komplex **12** dagegen nicht. Die kationischen Komplexe **13^+** und **14^+** konnten durch chemische Oxidation gewonnen und ebenfalls isoliert werden. Von beiden Komplex-Arten konnten Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Diese zeigen, dass sowohl in den neutralen als auch in den monokationischen Komplexen die DAB-Liganden in neutraler, nicht reduzierter Form vorliegen. Die Koordinationsumgebung in den neutralen Co^{2+}-Komplexen **12**-**14** ist ein verzerrter, zweifach überkappter Tetraeder, wobei die Chloridionen und die Iminstickstoffatome die Ecken des verzerrten Tetraeders einnehmen und die Ether-O, Thioether- oder Selenoetherfunktion zwei der vier Tetraederflächen überkappen. Der Abstand zwischen Ether und Cobalt ist mit ca. 2.5 Å so groß, dass es sich lediglich um eine schwache Wechselwirkung handelt. Die Thioether- und Selenoetherfunktionen in den Komplexen **13** und **14** koordinieren dagegen an die Co^{2+}-Zentren, was die Oxidation des Cobaltzentrums erleichtert. Auf Grund der unterschiedlich starken Koordination der "Ether"-Funktionen wird der Diederwinkel zwischen den Ebenen Cl-Co-Cl und N-Co-N von **12** über **13** zu **14** hin kleiner (55° (**12**) > 46° (**13**) > 40° (**14**)). Die Verringerung des

Diederwinkels ist ein weiterer Grund dafür, dass die Komplexe **13** und **14** oxidiert werden können. Die Re-Reduktionspotentiale der oxidierten Komplexe $\mathbf{13}^{+}$ und $\mathbf{14}^{+}$ sind stark zu niedrigen Potentialen verschoben, was bedeutet, dass während der Oxidation eine Konversion stattfand. Dies konnte durch die Einkristallstrukturanalysen bestätigt werden. In den Komplexen $\mathbf{13}^{+}$ und $\mathbf{14}^{+}$ wird eine für Co^{3+} typische oktaedrische Koordination um das Co-Zentrum gefunden. Mittels UV-Vis-spektroelektrochemischer Messungen konnte gezeigt werden, dass die UV-Vis-Spektren der chemisch oxidierten Komplexe und der elektrochemisch erzeugten Komplexe die gleichen sind. Somit konnte ausgeschlossen werden, dass der Ligand nach der Oxidation teilweise abgespalten wird und sich während der Kristallisation wieder anlagert.

Mit Hilfe der Simulation der Cyclovoltammogramme konnten die Geschwindigkeitskonstanten der Konversion bestimmt werden. Hierbei zeigte sich, dass die Konversionen im Se-Komplex **14** schneller verlaufen als im S-analogen Komplex **13**. Außerdem konnte der in Schema 27 abgebildete Mechanismus bestätigt werden.



Schema 27: Konversion bei Oxidation und anschließender Re-Reduktion der Komplexe $\mathbf{13}^{0/+}$ und $\mathbf{14}^{0/+}$.

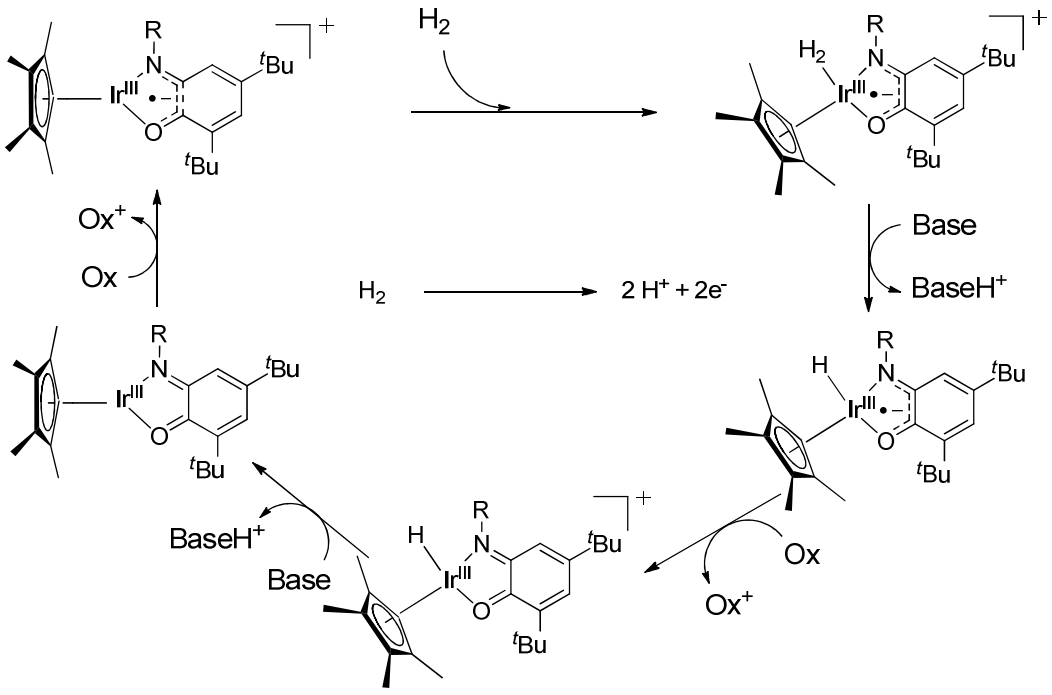
Alle Cyclovoltammogramme zeigen mehrere Reduktionen, wobei die Verbindung **12** irreversibel zerstört wird, so dass der zweite Zyklus eine andere Form zeigt als der erste. Die Reduktionen der Komplexe **13** und **14** sind ebenfalls elektrochemisch irreversibel. Durch UV-Vis-spektroelektrochemische Messungen konnte die chemische Reversibilität der ersten Reduktion und chemische Irreversibilität der zweiten Reduktion gezeigt werden. Die UV-Vis-Spektren der elektrochemisch generierten Verbindungen **"13"** und **"14"** zeigen für tetraedrisch koordiniertes Co^{2+} typische Absorptionen bei ca. 630, 660 und 690 nm wobei es sich um einen Übergang von $^4A_2$ zu $^4T_1$ (F) handelt. SQUID Messungen mit effektiven magnetischen Momenten zwischen 4.2 und 5.0 bestätigen, dass es sich bei allen Komplexen um Co^{2+} "*high-spin*"-Systeme handelt. ESR-Spektren zeigten Signale mit für Co^{2+} h.s.-Systeme üblichen sehr großen Anisotropien. Die g-Faktoren steigen in der Folge $g_{14} > g_{13} > g_{12}$, was mit der größeren Spin-Bahn-Kopplung der schwereren Elemente Se > S > O korreliert.

4 Arenruthenium und –osmium-Komplexe mit potentiell hemilabilen Amidophenolat-Liganden

4.1 Einleitung

In Bereich der Koordinationschemie sind Amidophenolat-Komplexe auf Grund ihrer redoxchemischen Eigenschaften von großem Interesse. Beispielsweise können sie „nicht-unschuldiges“ Verhalten und -damit verbunden- auch außergewöhnliche magnetische Eigenschaften[18, 19, 171-175] aufweisen oder Reaktionen katalysieren[30, 31, 176].

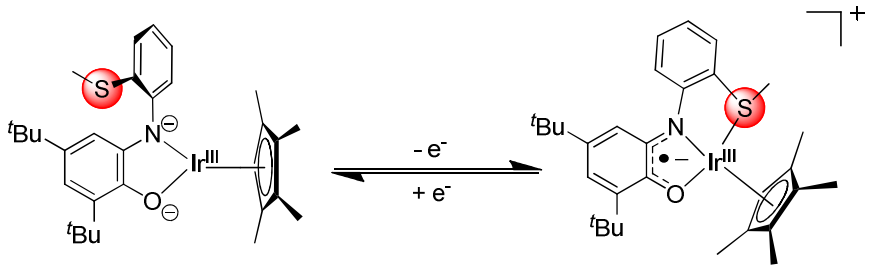
2008 berichteten Ringenberg et al. von einem metallorganischen System $[IrCp^*Q]^{+/0}$, H_2Q = 4,6-Di-*tert*-butyl-2-(2-trifluoromethylaminophenol)[30]. Dieses System kann die Hydrogenase- analoge Umwandlung von H_2 zu 2 H^+ über einen Elektronentransfer, basierend auf dem „nicht unschuldigen“ Amidophenolat/Iminobenzochinon-Redoxsystem, katalysieren[30, 31].



Schema 28: Redoxschema der Wasserstoffaktivierung mit Hilfe von Iridium-Pentamethylcyclopentadien-Amidophenolat-Komplexen[30, 31].

In der Arbeitsgruppe von Prof. Kaim wurde die Grund-Reaktivität in Form einer reversiblen, oxidativen Einelektronen-Addition mit einer intramolekularen Anlagerung am Beispiel von $[IrCp^*Q_{SMe}]$ gezeigt[177] (Schema 29). Dabei wurde der von Ye et al. erstmals synthetisierte potentiell hemilabile Ligand Q_y^{2-} verwendet (Q_y^{2-} = 4,6-Di-*tert*-butyl-2-(2-

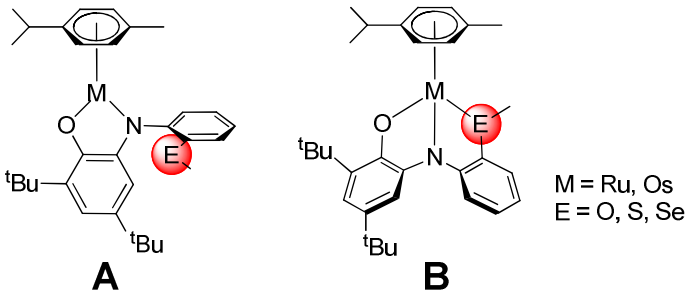
methylthio)-amidophenolat)[19]. Mit Hilfe von ESR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass nach der Oxidation, welche am Liganden stattfindet, die Spindichte nicht ausschließlich auf dem Liganden zentriert ist, sondern auch 8% Metallanteile besitzt.



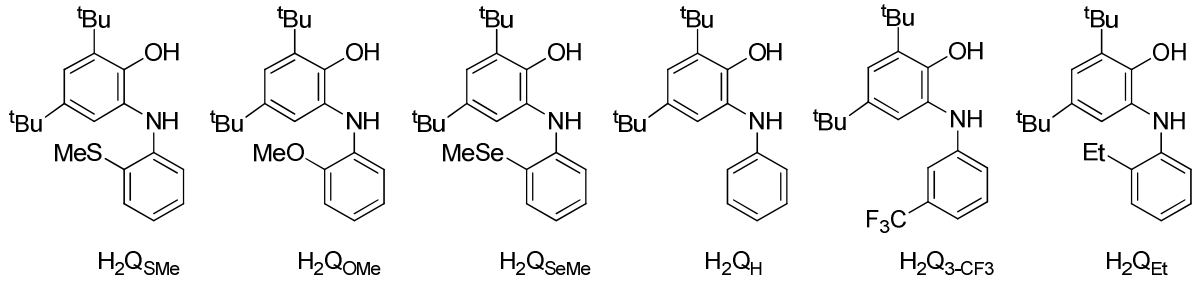
Schema 29: Reversible intramolekulare 1e⁻ oxidative Addition[177].

Außerdem wurden weitere Modifikationen diese Systems untersucht, z.B. wurden Iridium durch das analoge Rhodium oder der Thioether durch Ether ersetzt[29].

In dieser Arbeit sollten Ruthenium- und Osmium-Cymen-Komplexe (Cymen = 4-Isopropyltoluol) mit unterschiedlichen Amidophenolaten umgesetzt werden. Es sollten die unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten untersucht werden, so z.B. ob die Thioetherfunktion, wie im Iridiumkomplex, redoxinduziertes, hemilabiles Verhalten zeigt, d.h. dass diese erst nach der Oxidation koordiniert oder schon in der neutralen Form und ob auch eine Etherfunktion diese Eigenschaft zeigen kann (Schema 30). Der Einfachheit halber wurden die Liganden nach ihrer Substitution am Anilinrest umbenannt, sodass die aus der Literatur bekannten Liganden H_2Q_y, H_2Q_A und H_2Q_x in dieser Arbeit H_2Q_{SMe}, H_2Q_{OMe} und H_2Q_H heißen. Außerdem sollten zwei neue Liganden H_2Q_{Se} und H_2Q_{Et} synthetisiert und verwendet werden (Schema 31).



Schema 30: Mögliche Isomere der Ruthenium-Cymen-Amidophenolat-Komplexe. Form **A** „offen", Form **B** „geschlossen".



H_2Q_{SMe} H_2Q_{OMe} H_2Q_{SeMe} H_2Q_{H} $H_2Q_{3\text{-}CF3}$ H_2Q_{Et}

Schema 31: Verwendete Liganden (in Aminophenol-Form).

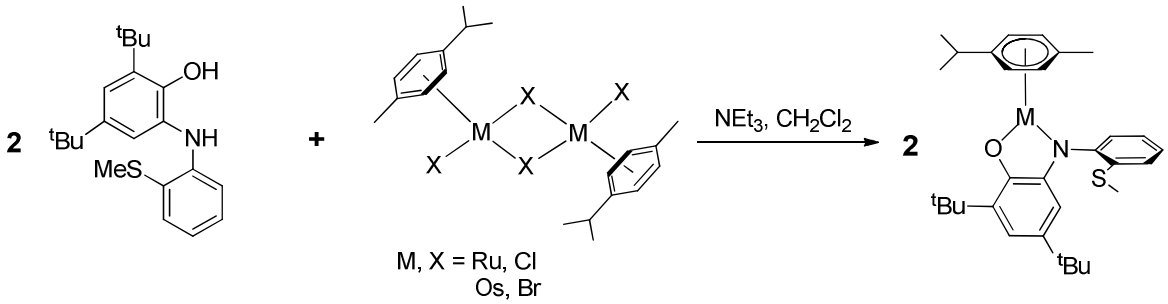
$[Ru(Cym)Q_{SMe}]$	**16**	$[Os(Cym)Q_{SMe}]$	**22**
$[Ru(Cym)Q_{SMe}](BAr^F)$	**[16]**(BAr^F)	$[Os(Cym)Q_{SeMe}]$	**23**
$[Ru(Cym)Q_{SeMe}]$	**17**	$[Os(Cym)Q_{OMe}]$	**24**
$[Ru(Cym)Q_{SeMe}](BAr^F)$	**[17]**(BAr^F)	$[Ru(Q_{SMe})_2](PF_6)$	**[25]**(PF_6)
$[Ru(Cym)Q_{OMe}]$	**18**		
$[Ru(Cym)Q_{H}]$	**19**		
$[Ru(Cym)Q_{Et}]$	**20**		
$[Ru(Cym)Q_{3\text{-}CF3}]$	**21**		

Schema 32: Hergestellte und untersuchte Komplexe.

4.2 Synthese und Charakterisierung

Die neuen Liganden **H_2Q_{SeMe} (15_{Se})** und **H_2Q_{Et} (15_{Et})** wurden analog zu dem Liganden H_2Q_{SMe} hergestellt[19]. Dabei wurde ein Äquivalent 3,5-Di-*tert*-butylcatechol in Heptan gelöst und ein Äquivalent des jeweiligen Anilinderivates zugegeben. Nach der Zugabe von Triethylamin wurde unter Rückfluss erhitzt und nach Umkristallisation aus Heptan weiße Feststoffe in ca. 50% Ausbeute erhalten. Mittels ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse wurden diese charakterisiert. Der Ligand H_2Q_{Et} konnte mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 9-15, Tabelle 55). Zur Synthese der Komplexe wurde das jeweilige Metall-Cymen (Cym)-Halogenid-Dimer verwendet (Schema 33). Dabei wurde ein Äquivalent Metallprecursor mit zwei Äquivalenten Aminophenol (H_2Q) und vier Äquivalenten Triethylamin unter Argonatmosphäre 1 h in Dichlormethan gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Komplex in Pentan gelöst. Anschließend wurde das entstandene

Triethylammoniumhydrochlorid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten die Komplexe analysenrein erhalten werden (Schema 33).



Schema 33: Synthese der MCymQ-Komplexe am Beispiel von Q_{SMe}.

Die Cymen-Aren Protonensignale sind in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie um ca. 1 ppm verschoben, was auf eine Komplexierung hinweist. Außerdem ändert sich die Aufspaltung der Dubletts diese Protonensignale von zwei Dubletts mit einer Intensität von jeweils zwei Protonen in vier Dubletts mit jeweils einem Proton. Die Methylprotonensignale der Isopropylgruppen des Cymen zeigen in den Komplexen, in denen es keine Substitution in der 2-Position, gibt ein Dublett mit einer Intensität von sechs Protonen. In den anderen Komplexen sind die Signale dieser Protonen weiter aufgespalten, das könnte daran liegen, dass durch die Substitution in 2-Position die Rotation der Isopropylgruppe gehindert ist und dadurch die magnetische Äquivalenz aufgehoben wird (Abbildung 4-1).

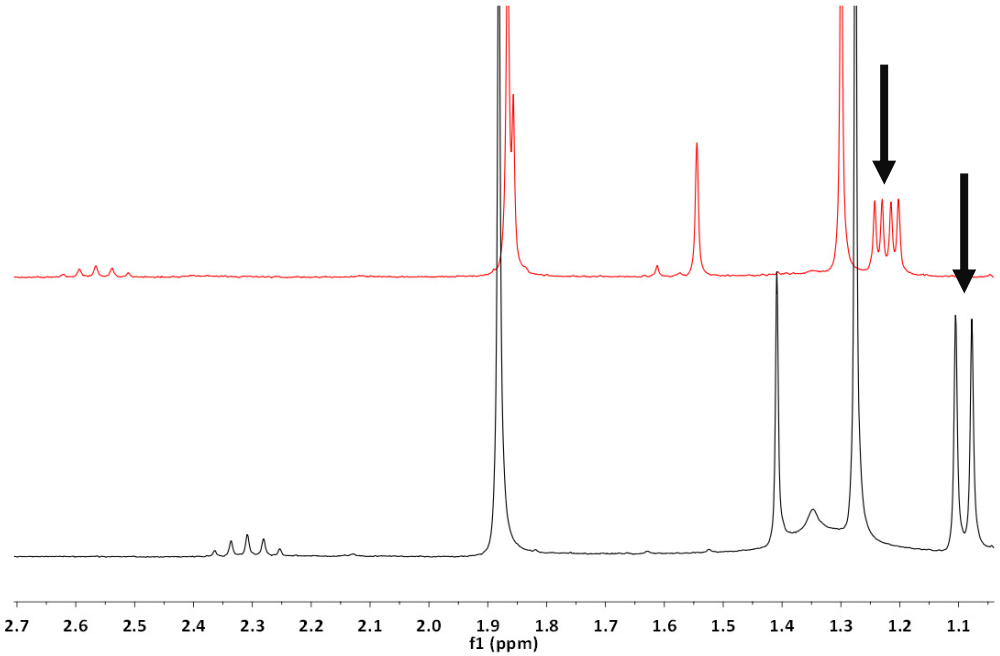


Abbildung 4-1: Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren von **[RuCymQ$_{SMe}$] (16)** (oben) und **[RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$] (21)** (unten). Die Pfeile zeigen die Methylgruppen der Isopropylgruppe.

Die Elementaranalysen und die Ergebnisse der Massenspektrometrie zeigen ebenfalls, dass es sich um die gewünschten Komplexe handelt. Alle Ruthenium-Cymen-Amidophenolat-Komplexe konnten außerdem kristallographisch untersucht werden.

Die erhaltenen Komplexe sind in Lösung oxidationsempfindlich und in Dichlormethan selbst unter Argonatmosphäre nur 1-2 Tage stabil. Ein Zeichen dafür ist die Änderung der Farbe von rot zu dunkelblau. Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte dabei gezeigt werden, dass sich der Komplex zersetzt und dass Cymen frei wird. Die stark ins Hochfeld verschobenen Cym-Ar-Signale verlieren dabei an Intensität. Sowohl das Signal der C**H**$_3$-Gruppen als auch das Septett des $(CH_3)_2$-**H** der Isopropylgruppe werden verschoben (Abbildung 4-2). Die Osmiumkomplexe in dieser Arbeit sind generell empfindlicher als die Rutheniumkomplexe, auf Grund dessen war es nicht möglich Einkristalle der Osmiumverbindungen zu erhalten (Abbildung 4-2).

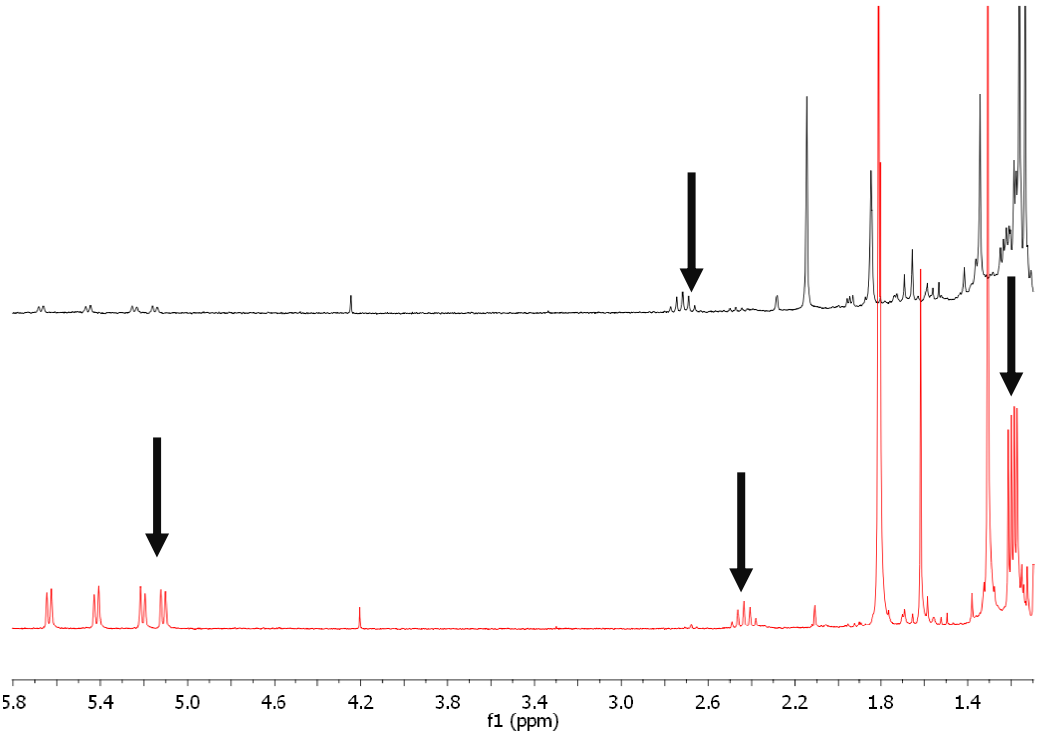


Abbildung 4-2: ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes **[OsCymQ$_{SMe}$] 22** direkt nach dem Lösen (unten) und nach 3 h (oben). Die Pfeile zeigen die charakteristischen Cymen-Protonen.

Mittels Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, dass die homoleptischen Komplexe $[MQ_2]^n$ gebildet werden. Von $Ru(Q_{SMe})_2PF_6$ konnte ein Kristall erhalten werden, dieser wird im nachfolgenden Kapitel besprochen. Von den schwefel- und selenhaltigen Rutheniumkomplexen **16** und **17** konnten die monokationischen Komplexe **16BAr^F** und **17BAr^F** (BAr^{F-} = Tetra-(3,5-Bis(trifluormethyl)benzyl-borat) isoliert und kristallographisch

untersucht werden. Die Oxidation erfolgte in Dichlormethan mit Zugabe von einem Äquivalent Ferrocenium BAr^F ($FcBAr^F$). Auf Grund der Löslichkeit der resultierenden Komplexe in Benzol wurde BAr^{F-} als Anion gewählt, mit den üblichen Anionen PF_6^- oder BF_4^- löst sich der monokationische Komplex nur in Dichlormethan und zersetzt sich nach wenigen Tagen. Kristalle konnten aus Benzol erhalten werden.

4.3 Kristallstrukturanalyse

Sämtliche Kristalle wurden von Dr. Wolfgang Frey an einem Apex II duo Diffraktometer der Firma Bruker bei -163 °C oder -173 °C gemessen. Anschließend wurde eine semi-empirische oder numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (siehe Anhang). Die Strukturen wurden mittels Patterson-Methode (Komplexe) oder direkter Methode (Liganden) gelöst und bis zur Konvergenz durch Verwendung der Kleinsten-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch das *riding-model* an geometrisch sinnvolle Positionen gesetzt.

Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse der neutralen Verbindungen konnten entweder aus Diethylether (**18**, **19**, **20** und **21**) oder Pentan (**16**, **17**) bei -18 °C erhalten werden. Die oxidierten Komplexe **16BAr^F** und **17BAr^F** wurden aus Benzol bei 6 °C kristallisiert. Hierbei kristallisierten jedoch nur teilweise besetzte, fehlgeordnete Benzolmoleküle, diese Reflexe wurden diese mittels SQUEEZE-Befehl (Platon) gelöscht[65]. Alle Verbindungen kristallisieren in guter bis sehr guter Qualität (Anhang) wobei die Verbindungen **16** und **17** isostrukturell sind (monoklinen Raumgruppe *C* 2/*c*). Die kationischen Komplexe kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P* -1, sind aber nicht mehr isostrukturell. **16BAr^F** zeigt zwei unabhängige Komplexe je asymmetrischer Einheit, **17BAr^F** nur einen. Die Komplexe **19** und **20** kristallisieren ebenfalls mit zwei unabhängigen Molekülen je asymmetrischer Einheit, wobei im Kristall von **20** ein Molekül Diethylether cokristallisiert. Außerdem ist bei einem der zwei unabhängigen Moleküle eine Methylgruppe der Isopropylgruppe fehlgeordnet, sodass diese mit Splittpositionen besetzt wurde (jeweilige Besetzung 50%). Die Molekülstrukturen in den jeweiligen Kristallen sind in Abbildung 4-4 bis Abbildung 4-10 gezeigt.

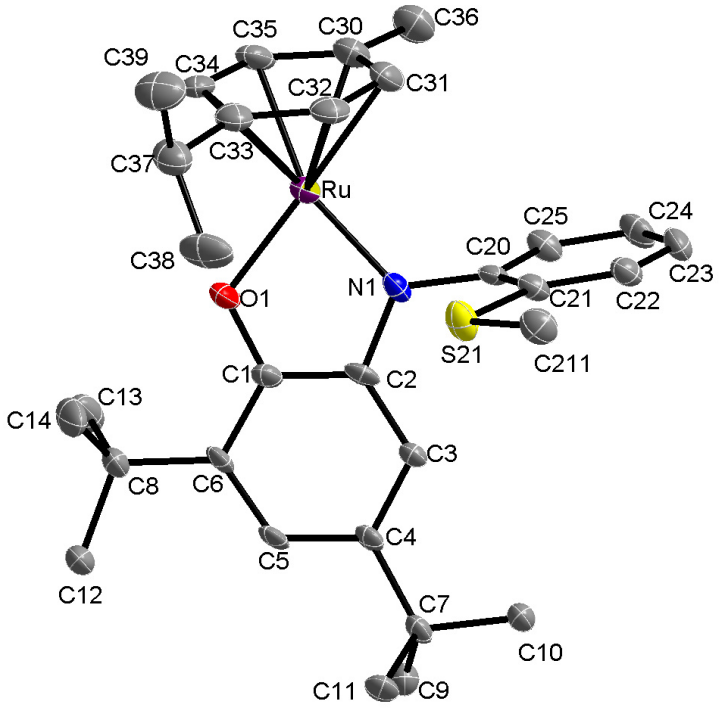


Abbildung 4-3: Kristallstruktur von **16** ($C_{31}H_{41}NORuS$). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

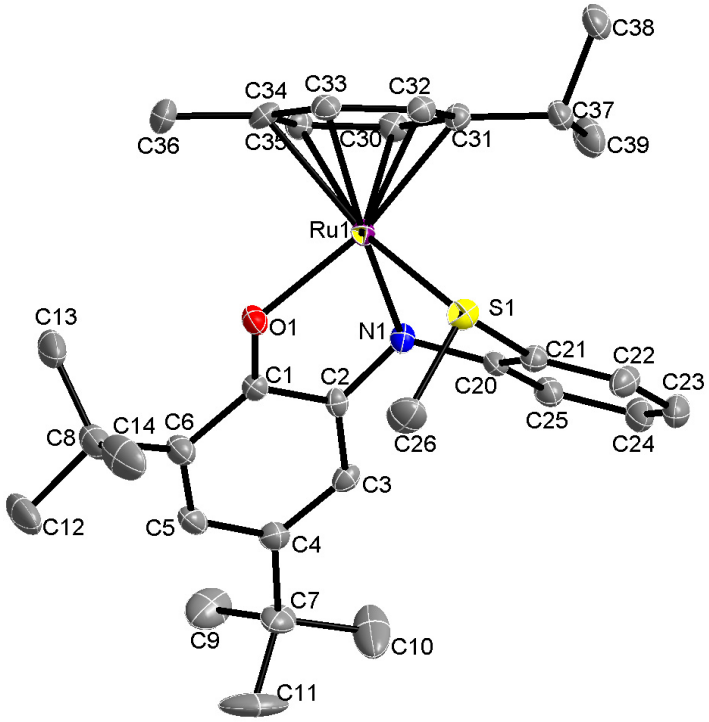


Abbildung 4-4: Eines der zwei unabhängigen Moleküle in der Kristallstruktur von **16BAr^F** ($C_{31}H_{45}NORuS$, $C_{32}H_8BF_{24}$). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

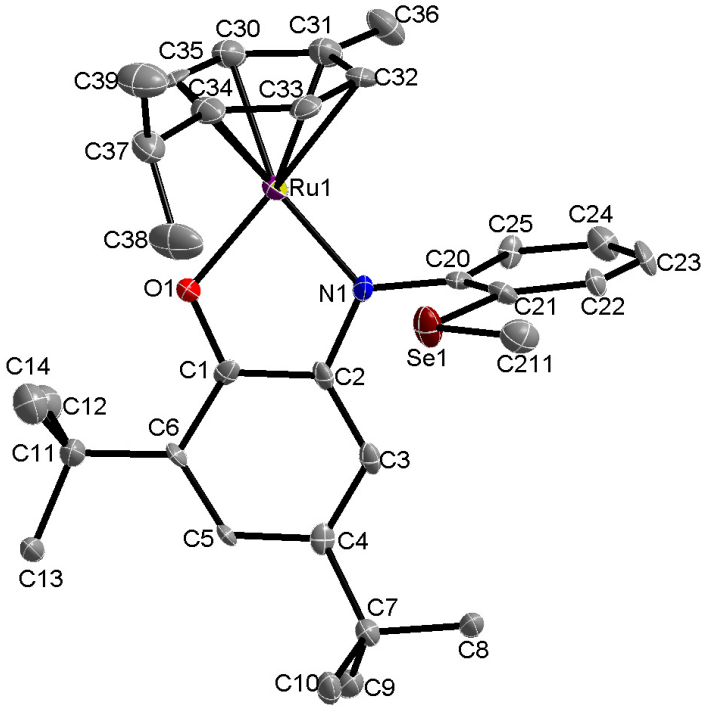


Abbildung 4-5: Kristallstruktur von **17** ($C_{31}H_{41}NORuSe$). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

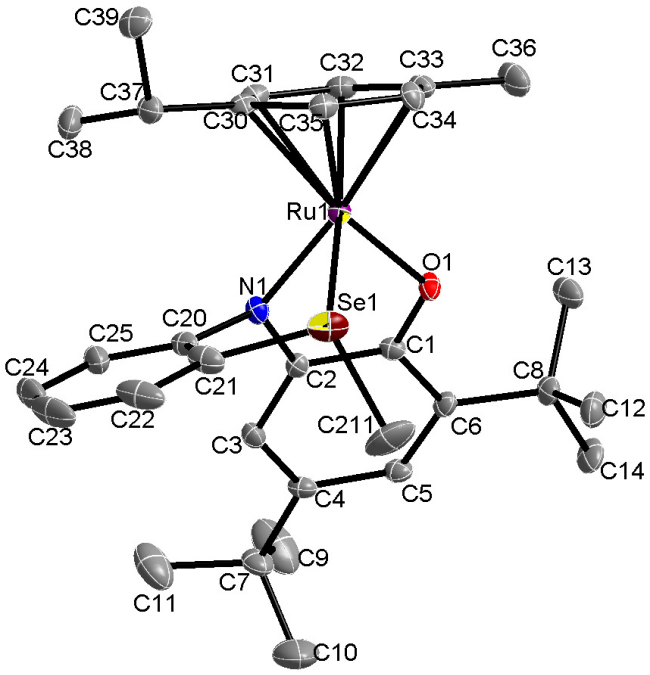


Abbildung 4-6: Kristallstruktur von **17BAr^F** ($C_{31}H_{45}NORuSe$, $C_{32}H_8BF_{24}$). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

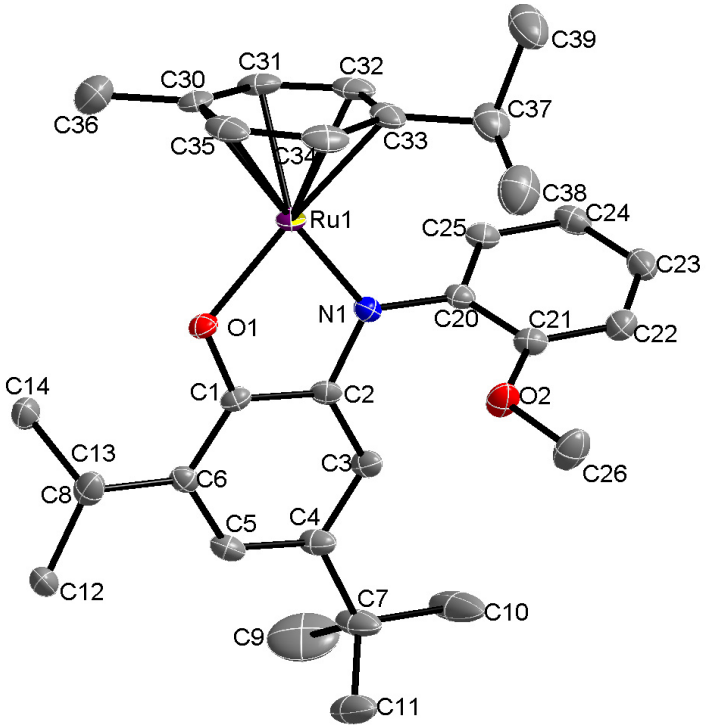


Abbildung 4-7: Kristallstruktur von **18** ($C_{31}H_{41}NO_2Ru$). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50% Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

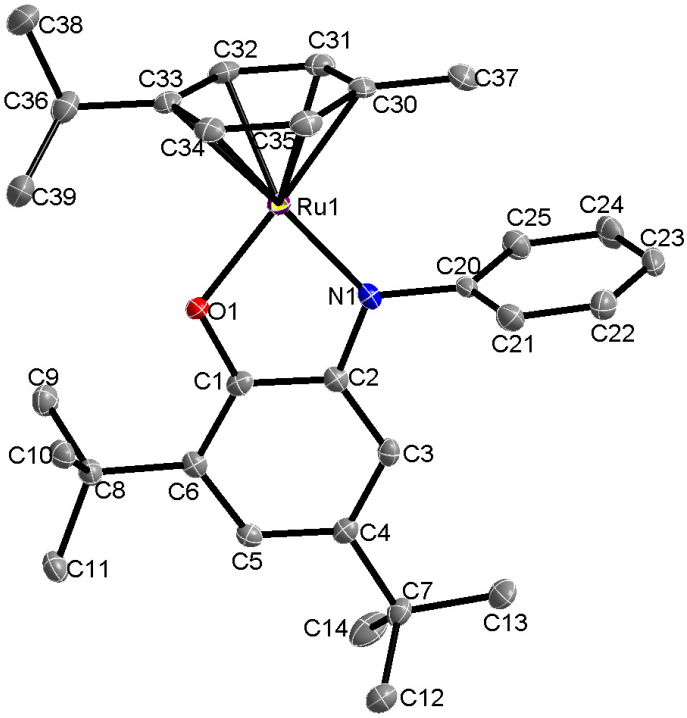


Abbildung 4-8: Eines der zwei unabhängigen Moleküle in der Kristallstruktur von **19** ($C_{30}H_{39}NORu$). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50% Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

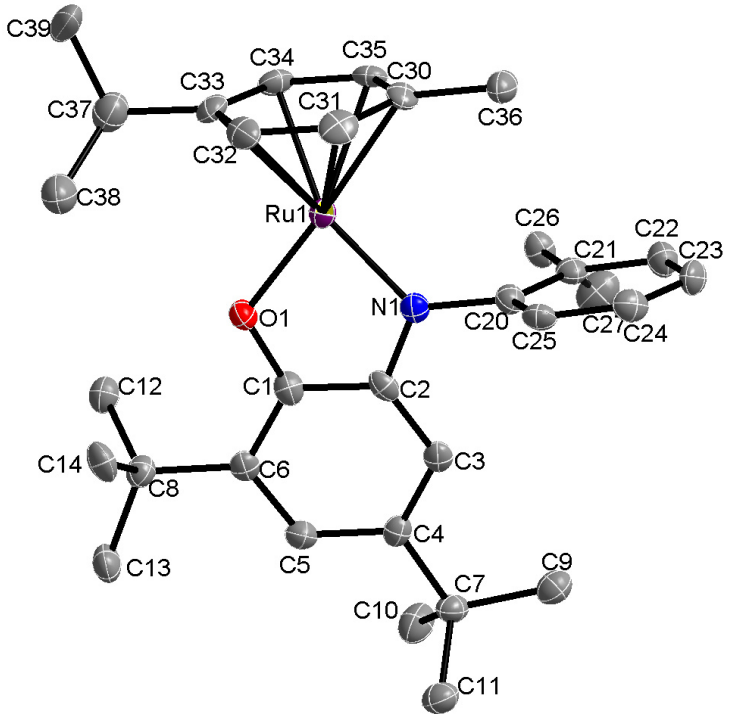


Abbildung 4-9: Eines der zwei unabhängigen Moleküle in der Kristallstruktur von **20** ($C_{32}H_{42}NORu$, $C_{32}H_{43}NORu$, $C_4H_{10}O$). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Lösungsmittel wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

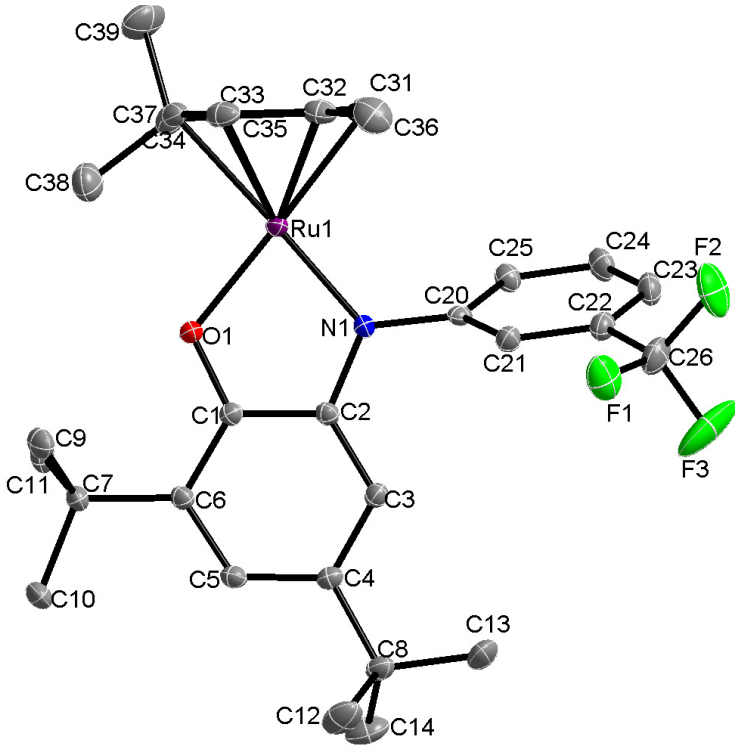


Abbildung 4-10: Kristallstruktur von **21** ($C_{31}H_{38}F_3NORu$). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

In Abbildung 4-11 ist zu erkennen, dass das Cymen in den neutralen Komplexen keine favorisierte Orientierung hat. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass der N-Arylsubstituent nicht parallel zum Chelatring steht. Die Diederwinkel zwischen den Chelatringen und diesem Substituenten betragen zwischen 63 und 81°. Dabei ist der Winkel in Komplex **21** (63.56°) mit der sperrigen CF_3-Gruppe am kleinsten, d.h. die CF_3-Gruppe dreht sich vom Cymenliganden weg. In Komplex **19** beträgt der Diederwinkel 85.65° und ist damit fast orthogonal, was daran liegt, dass keine zusätzliche Funktion am N-Arylsubstituenten vorhanden ist (Tabelle 29).

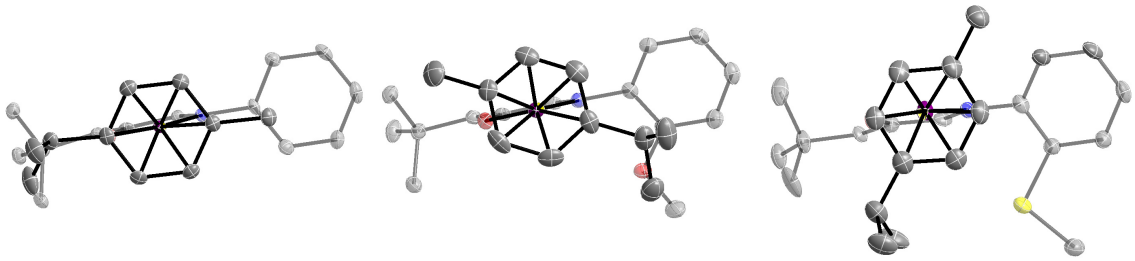


Abbildung 4-11: Strukturen von **19** (links), **18** (mitte) und **16** (rechts) mit Ansicht auf den Cymenring.

In den neutralen Komplexen **16**-**21** zeigen die Bindungslängen von N1-C2- und O1-C1- mit 1.383-1.399 und 1.327-1.341 Å, dass es sich um Einfachbindungen und damit um die zweifach geladene Form des Liganden handelt. Diese Bindungslängen werden auch in anderen Komplexen mit Amidophenolatliganden gefunden[19, 20, 30, 31, 174, 177]. Die Komplexe können damit als [$CymRu^{II}Q^{2-}$] beschrieben werden. Die zusätzlichen Donoratome, Ether-O, Thioether-S und Selenoether-Se, in den Komplexen **16**-**18** zeigen Abstände von 3.949-4.094 Å zum Rutheniumzentrum, was zu lang ist für eine Koordination. Die TD-DFT-Strukturoptimierung kommt ebenfalls zu dem Ergebnis, dass Form **A** (Schema 30) energetisch günstiger ist, auch für die Osmiumverbindungen. Die Energiedifferenz zwischen der „offenen“ (**A**) und „geschlossenen“ (**B**) Form (Schema 30) beträgt 0.407 eV für Komplex **16** bzw. 0.506 eV für Komplex **22**. In dem oxidierten Komplexe **16BAr^F** und **17BAr^F** hingegen koordinieren Thioether bzw. Selenoether. Mit Abständen von 2.382 (1) Å und 2.5082 (4) Å werden typische Thio- und Selenoether-Metall-Bindungslängen gefunden (Kapitel 2.3.2)[19, 177]. Die zusätzliche Koordination bewirkt, dass es sich bei der resultierenden Koordination um eine „*Klavierstuhl-Geometrie*“ handelt. Die Strukturen von **16$^+$** und **22$^+$** wurden ebenfalls mittels DFT-Berechnung (Gaussian 09) optimiert, hier ist die „geschlossene“ Form **B** (Schema 30) energetisch günstiger. Die Differenz der zwei Formen beträgt 0.339 bzw. 0.324 eV für [**$RuCymQ_{SMe}$**] (**16$^+$**) bzw. [**$OsCymQ_{SMe}$**] (**22$^+$**). Der Diederwinkel schrumpft von 81.27° auf 53.62° (**16**) bzw. von 80.61° auf 58.43° (**17**). Die

Bindungslängen zwischen N1-C2 und O1-C1 der oxidierten Komplexe **16**$^{+}$ bzw. **17**$^{+}$ betragen 1.372(3) Å und 1.309(5) Å bzw. 1.369(3) Å und 1.312(3) Å und sind damit kürzer als in den neutralen Komplexen. Die Oxidation von **16** und **17** hat ist somit ligandenbasiert und findet nicht am Ruthenium, das Komplexkation liegt in der Form $[CymRu^{II}Q^{\cdot-}]^{+}$ vor. In der Literatur werden ähnliche Bindungslängen für Iminobenzosemichinone gefunden[18-20, 174, 177]. Nach der Oxidation sind die Metall-Ligand-Bindungen länger. Dies liegt daran, dass durch die zusätzliche Ligandenkoordination der Ionenradius des Metalls größer wird und sich die negative Ladung des Liganden verringert. Auf Grund des unsymmetrischen Cymenringes zeigen alle Strukturen planare Chiralität. Die Komplexe kristallisieren jedoch in nicht chiralen Raumgruppen, was bedeutet, dass hier Racemate vorliegen.

Tabelle 29: Ausgewählte experimentelle und DFT-berechnete Bindungslängen und Diederwinkel in den Komplexen **16-18**. (berechnet von Dr. Stanislav Zàliš).

	16		**16^{+}**		**17**	**17^{+}**	**18**	
	exp	**ber**	**exp**	**ber**	**exp**	**exp**	**Exp**	**ber**
Ru-N	1.963(5)	1.954	2.043(2) 2.048(2)	2.063	1.967(5)	2.045(2)	1.952(2)	1.947
Ru-O	2.003(3)	1.999	2.049(2) 2.048(2)	2.053	2.005(5)	2.048(1)	2.022(2)	1.990
C-O	1.327(6)	1.321	1.309(3) 1.309(3)	1.297	1.332(8)	1.312(3)	1.341(3)	1.319
C-N	1.395(6)	1.386	1.372(3) 1.373(3)	1.360	1.411(9)	1.369(3)	1.396(3)	1.381
C1-C2	1.401(8)	1.408	1.426(4) 1.425(4)	1.439	1.415(9)	1.424(4)	1.402(4)	1.406
C2-C3	1.401(8)	1.400	1.406(4) 1.405(4)	1.409	1.394(9)	1.409(4)	1.398(4)	1.399
C3-C4	1.388(7)	1.384	1.368(4) 1.375(4)	1.375	1.379(9)	1.371(4)	1.377(4)	1.382
C4-C5	1.412(7)	1.409	1.421(4) 1.420(4)	1.426	1.410(9)	1.431(4)	1.405(4)	1.407
C5-C6	1.388(8)	1.388	1.378(4) 1.383(4)	1.376	1.385(9)	1.375(4)	1.387(4)	1.386
C1-C6	1.421(7)	1.414	1.438(4) 1.432(4)	1.428	1.424(9)	1.434(4)	1.419(3)	1.413
Ru-Ar[a)]	1.657(3)		1.706(2) 1.693(2)		1.665(4)	1.704(2)	1.685(2)	
Ru-E[b)]	3.949(3)	3.804	2.382(1) 2.381(1)	2.389	4.002(2)	2.508(0)	4.094(2)	3.973
θ[c)]	81.27	81.3	53.62 59.24	68.4	80.61	58.43	107.55	107.2

a) Abstand zwischen dem Zentroid des Arylrings und Ruthenium.
b) E = S , Se oder O.
c) Diederwinkel zwischen N-Aryl-Substituent und Chelatring.

Tabelle 30: Ausgewählte experimentelle und DFT-berechnete Bindungslängen und Diederwinkel in den Komplexen **19-21**. (Berechnet von Dr. Stanislav Zàliš)

	19		**20**		**21**	
	exp	**ber**	**exp**	**ber**	**exp**	**ber**
Ru-N	1.949(2) 1.952(2)	1.950	1.967(4) 1.963(4)	1.946	1.951(1)	1.958
Ru-O	2.005(2) 2.006(2)	1.999	2.017(3) 2.022(3)	2.002	2.000(1)	1.996
C-O	1.339(3) 1.338(3)	1.320	1.330(6) 1.337(5)	1.320	1.336(2)	1.320
C-N	1.398(3) 1.393(3)	1.385	1.383(6) 1.386(6)	1.383	1.393(2)	1.386
C1-C2	1.405(3) 1.412(3)	1.409	1.398(6) 1.396(6)	1.408	1.410(2)	1.408
C2-C3	1.402(3) 1.407(3)	1.402	1.413/(7) 1.409(6)	1.401	1.403(2)	1.402
C3-C4	1.387(3) 1.381(3)	1.384	1.384(6) 1.388(6)	1.384	1.388(2)	1.384
C4-C5	1.415(3) 1.412(3)	1.409	1.409(6) 1.415(7)	1.410	1.416(2)	1.409
C5-C6	1.396(3) 1.395(3)	1.387	1.388(7) 1.392(6)	1.388	1.389(2)	1.387
C1-C6	1.415(3) 1.412(3)	1.415	1.425(6) 1.420(6)	1.415	1.424(2)	1.415
Ru-Ar[a)]	1.682(2)		1.691(2) 1.690(2)		1.665(2)	
θ[b)]	85.65 88.09	112.3	81.59 79.95	81.6	63.56	66.0

a) Abstand zwischen dem Zentroid des Arylrings und Ruthenium.
b) Diederwinkel zwischen N-Aryl-Substituent und Chelatring.

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und chlorierten Lösungsmittel der Osmiumkomplexe war es nicht möglich Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Jedoch konnten die Strukturen der ungeladenen Osmiumkomplexe **22** und **24** berechnet werden sowie die Struktur des einfach oxidierten Komplexes **22**$^+$.

Hierbei zeigt sich, dass die Os-N- und die Os-O-Bindungen mit Werten zwischen 1.958-1.963 Å für Os-N- und mit 2.005 Å für die Os-O-Bindung in den ungeladenen Komplexen in etwa gleich lang sind wie die Ru-Heteroatombindungen (Tabelle 29 und Tabelle 31), da das Os^{2+}-Ion nur unwesentlich größer ist als das Ru^{2+}-Ion. Außerdem existiert keine Koordination zwischen Ether- bzw. Thioetherfunktion und Osmiumion in den ungeladenen Komplexen, dagegen sind die Os-N und Os-O-Bindungen im Komplex **22**$^+$, um 0.04 Å (Os-N) bzw. 0.02 Å (Os-N) länger als im analogen Rutheniumkomplex **16**$^+$, dies könnte an einer ungünstigeren Orbitalüberlappung liegen. In der einfach oxidierten Form **22**$^+$ koordiniert die Thioetherfunktion wie auch im Rutheniumkomplex **16**$^+$. Mit einem Os-S-

Abstand von 2.408 Å ist dieser Abstand um 0.015 Å länger als der Ru-S-Abstand (Tabelle 29 und Tabelle 31). Auf Grund der zusätzlichen Koordination des Thioethers verringert sich der Diederwinkel zwischen dem N-Aryl-Substituenten und dem Chelatring auf 68.3°, dagegen beträgt dieser Diederwinkel im ungeladenen Komplex **22** 82.6°. Somit findet wie in den Rutheniumkomplexen ebenfalls eine Umlagerung während der Oxidation statt.

Tabelle 31: DFT-Berechnete ausgewählte Bindungslängen und Diederwinkel des Osmiumkomplexe **22, 22$^+$** und **24**. (Berechnet von Dr. Stanislav Zàliš).

	22	**22$^+$**	**24**
Os-N	1.963	2.084	1.958
Os-O	2.005	2.064	2.005
C-O	1.331	1.302	1.330
C-N	1.394	1.363	1.391
C1-C2	1.402	1.435	1.402
C2-C3	1.397	1.408	1.397
C3-C4	1.386	1.375	1.386
C4-C5	1.406	1.424	1.407
C5-C6	1.390	1.377	1.390
C1-C6	1.410	1.425	1.410
Ru-E[a)]	3.825	2.408	3.958
θ[b)]	82.6	68.3	104.5

[a)] E = S oder O.
[b)] Diederwinkel zwischen N-Aryl-Substituent und Chelatring

In den nachfolgenden Kapiteln werden diese Komplexe elektrochemisch, kinetisch und spektroskopisch untersucht.

Wie bereits erwähnt ist die Stabilität der Komplexe in Dichlormethan sehr gering. Bei einem Versuch, die monokationiche Form des Komplexes **16** zu kristallisieren, entstand der homoleptische Komplex **[Ru(Q_{SMe})$_2$]PF_6** (**25PF_6**) (Abbildung 4-12). Diese Verbindung wurde schon in vorherigen Arbeiten (Hübner et al.[20]) spektroelektrochemisch untersucht, jedoch gelang die Kristallisation des einfach positiv geladenen Komplexes nicht. Wie im Neutralkomplex ist die Metallkoordinationsphäre verzerrt oktaedrisch mit zwei meridional gebunden tridentaten Liganden[20]. Die N-Atome stehen *trans* zueinander in der axialen Position, die O- und S-Atome stehen an den äquatorialen Positionen jeweils *cis* zueinander.

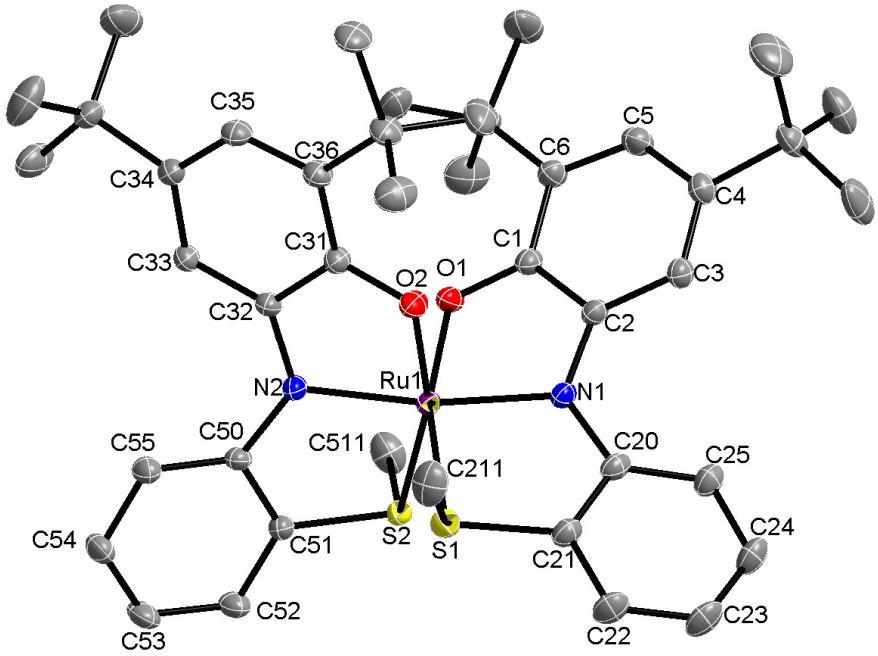
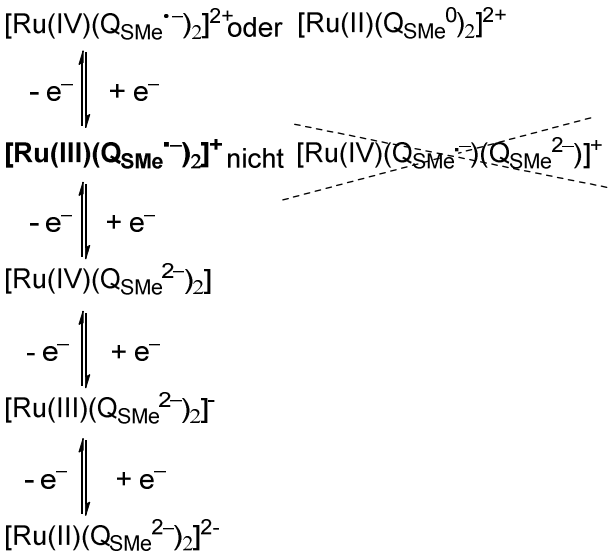


Abbildung 4-12: Kristallstrukturen von **Ru(Q$_{SMe}$)$_2$]PF$_6$** (**25**) abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 32: Ausgewählt Bindungslängen- und -winkel von **[Ru(Q$_{SMe}$)$_2$]PF$_6$** und **[Ru(Q$_{SMe}$)$_2$]**[20].

	[Ru(Q$_{SMe}$)$_2$]PF$_6$				**[Ru(Q$_{SMe}$)$_2$]**[20]			
Bindungslängen								
Ru1-N1	1.971(2)	**Ru1-N2**	1.972(2)		**Ru1-N1**	1.977(2)	**Ru1-N2**	1.983(2)
Ru1-O1	2.031(3)	**Ru1-O2**	2.037(1)		**Ru1-O1**	2.024(2)	**Ru1-O2**	2.017(2)
Ru1-S1	2.311(1)	**Ru1-S2**	2.336(1)		**Ru1-S1**	2.339(2)	**Ru1-S2**	2.340(2)
O1-C1	1.297(2)	**O2-C31**	1.304(2)		**O1-C1**	1.325(3)	**O2-C31**	1.329(3)
N1-C2	1.360(2)	**N2-C32**	1.361(2)		**N1-C2**	1.394(3)	**N2-C32**	1.395(3)
C2-C3	1.414(2)	**C33-C32**	1.413(2)		**C2-C3**	1.404(4)	**C33-C32**	1.412(4)
C2-C1	1.449(2)	**C31-C32**	1.444(2)		**C2-C1**	1.448(4)	**C31-C32**	1.431(4)
C1-C6	1.430(3)	**C36-C31**	1.427(2)		**C1-C6**	1.412(4)	**C36-C31**	1.412(4)
C4-C3	1.364(3)	**C33-C34**	1.367(2)		**C4-C3**	1.395(4)	**C33-C34**	1.384(4)
C4-C5	1.428(3)	**C35-C34**	1.429(3)		**C4-C5**	1.417(4)	**C35-C34**	1.417(4)
C6-C5	1.371(3)	**C35-C36**	1.378(3)		**C6-C5**	1.389(4)	**C35-C36**	1.396(4)
Bindungswinkel								
N2-Ru1-N1	169.98(6)	**O1-Ru1-S1**	164.90(4)		**N2-Ru1-N1**	168.3(9)	**O1-Ru1-S1**	164.8(6)
N2-Ru1-O1	93.51(6)	**O2-Ru1-S1**	96.45(4)		**N2-Ru1-O1**	89.6(8)	**O2-Ru1-S1**	95.9(6)
N1-Ru1-O1	80.17(6)	**N2-Ru1-S2**	83.49(4)		**N1-Ru1-O1**	80.6(8)	**N2-Ru1-S2**	84.1(7)
N2-Ru1-O2	79.68(6)	**N1-Ru1-S2**	104.69(4)		**N2-Ru1-O2**	81.5(9)	**N1-Ru1-S2**	105.8(7)
N1-Ru1-O2	92.00(6)	**O1-Ru1-S2**	95.06(4)		**N1-Ru1-O2**	91.7(9)	**O1-Ru1-S2**	94.4(6)
O1-Ru1-O2	85.48(6)	**O2-Ru1-S2**	163.17(4)		**O1-Ru1-O2**	88.0(8)	**O2-Ru1-S2**	164.6(6)
N2-Ru1-S1	101.57(5)	**S1-Ru1-S2**	87.407(18)		**N2-Ru1-S1**	103.3(7)	**S1-Ru1-S2**	85.6(3)
N1-Ru1-S1	84.80(5)				**N1-Ru1-S1**	83.9(7)		

Die O1-C1 bzw. O2-C32 und N1-C2 bzw. N2-C32 Bindungslängen sind mit 1.297(2) bzw. 1.304(2) Å und 1.360(2) bzw. 1.361(2) Å kürzer als im nicht oxidierten neutralen Komplex, hier findet man Bindungslängen für N-C von 1.395(3) Å und für O-C von 1.329(3) Å, und in etwa gleich lang wie in den Komplexen **16BAr^F** und **17BAr^F**. Die C-C-Bindungen der Catecholeinheit ändern sich ebenfalls mit den unterschiedlichen Oxidationszuständen. Die Bindungen zwischen C4-C3 und C6-C5 bzw. C34-C33 und C35-C36 sind in der einfachpositiv geladenen Form kürzer (C4-C3 = 1.364(3) Å, C6-C5 = 1.371(3) Å, C34-C33 = 1.367(2) Å, C35-C36 = 1.378(3) Å) und haben damit stärkeren Doppelbindungscharakter als im neutralen Komplex (C4-C3 = 1.395(4) Å, C6-C5 = 1.389(4) Å, C34-C33 = 1.384(4) Å, C35-C36 = 1.396(4) Å)[20]. Die Ruthenium-Stickstoffbindungen und die Ruthenium-Schwefelbindungen sind nach Oxidation kürzer, die Ruthenium-Sauerstoffbindung verhält sich genau umgekehrt. Dies könnte daran liegen, dass es sich beim geladenen Komplex um ein Ru^{3+}-Zentrum handelt, dagegen aber im neutralen Komplex ein Ru^{4+}-Zentrum vorliegt[20, 28]. Dies würde dem HSAB-Konzept entsprechen, da die „harten" Sauerstoffatome bevorzugt an „harte" Metallatome (Ru^{4+}) koordinieren, das „weiche" Schwefelatom dagegen an weichere Metallatome (Ru^{3+})[66]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Liganden als Iminobenzosemichinonato vorliegen $[Ru^{(III)}(Q_{SMe}^{\bullet -})_2]^+$. Aus diesem Grund kann eine Lücke in der Oxidationsstufenbestimmung des Systems $[Ru(Q_y)]^n$ (n = 2+,1+,0, 1-,2-) geschlossen werden (Schema 34).



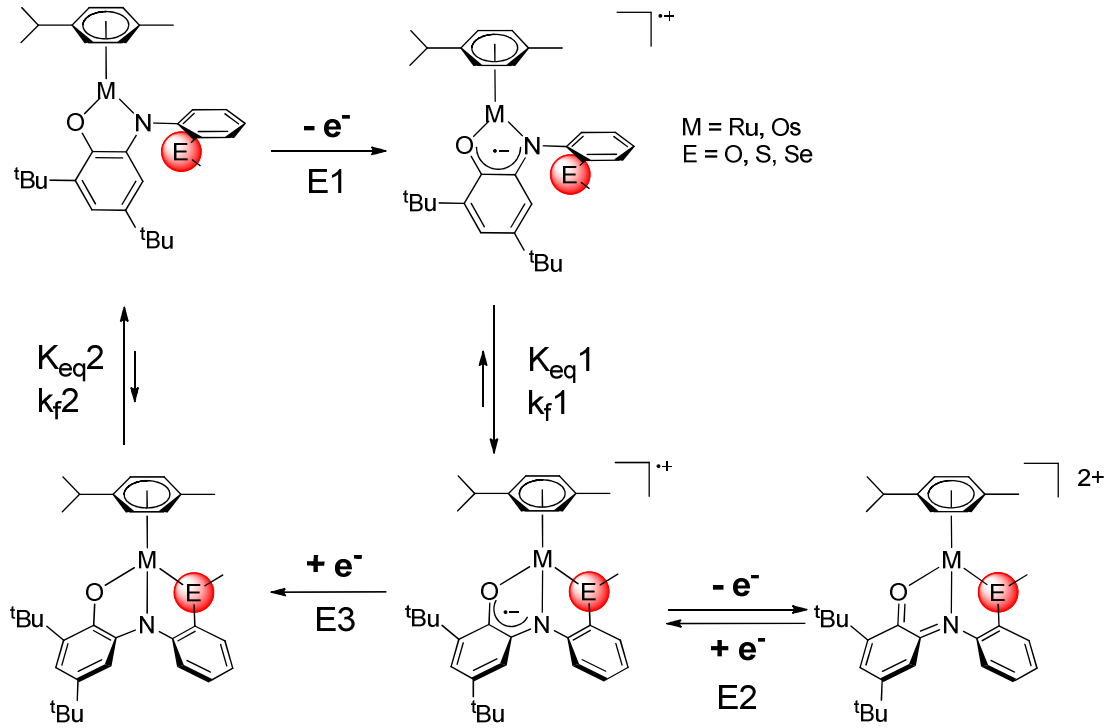
Schema 34: vervollständigtes Redoxschema von **[Ru(Q$_{SMe}$)$_2$]**[20].

4.4 Elektronentransferverhalten

4.4.1 Cyclovoltammetrie

Alle Cyclovoltammogramme und Differenzielle-Puls-Voltammogramme wurden in einer 0.1 M Lösung von Bu_4NPF_6 in Dichlormethan aufgenommen. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode verwendet. Die Potentiale sind gegen Ferrocen referenziert. Die Simulationen wurden mit dem Programm DigiElch 7.0 durchgeführt. Die Diffusionskonstanten wurden aus dem Cottrell-Plot abgeschätzt.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse der Komplexe **16** -**18** zeigen, dass in den nicht oxidierten Komplexen Ether, Thioether und Selenoether nicht koordinieren, die Kristallstrukturen der Komplexe $\mathbf{16}^+$ und $\mathbf{17}^+$ zeigen dagegen, dass nach der Oxidation Thioether und Selenoether koordinieren (Kapitel 4.3). Auf Grund dieser Ergebnisse wird der in Schema 35 gezeigte „square scheme"-Mechanismus angenommen. Mit Hilfe der Cyclovoltammogramme kann dieser Mechanismus auch für die Komplexe **18** und **22**-**24** geklärt werden.



Schema 35: ECEC-Mechanismus der Komplexe **16-18** und **22-24**.

Die Komplexe **18** und **24** zeigen ein irreversibles Verhalten nach den Oxidationen bei Raumtemperatur, welches jedoch bei 253 K reversibel wird. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **16** - **18**, **22** und **23** weisen zwei Oxidationen auf, genauso wie die in

Acetonitril gemessenen Komplexe **19-21** (Abbildung 4-13 bis Abbildung 4-18; Abbildung 9-18 und Abbildung 9-19). Bei 253 K können die Oxidationen des Komplexes **18** nur im Differentiellen-Puls-Voltammogramm (DPV) separiert werden (Abbildung 4-16). Die Komplexe **19**-**21**, wenn sie in Dichlormethan gemessenen werden, und **23** zeigen nur eine Oxidationswelle wobei dies vermutlich Zweielektronenprozesse sind[29-31] (Abbildung 4-17, Abbildung 4-19, Abbildung 9-18, Abbildung 9-17). Das Re-Reduktionspotential der ersten Oxidation der Komplexe **16**-**18** und **22**-**24** ist stark zu negativen Werten verschoben. Dies liegt an der durch die Kristallstrukturen von $\mathbf{16}^{+}$ und $\mathbf{17}^{+}$ gezeigten (Abbildung 4-4 und Abbildung 4-6), zusätzlichen Koordination der Ether-, Thioether- bzw. Selenoetherfunktionen und der damit verbundenen Reorganisation des Moleküls. Die Verschiebung zu negativeren Potentialen kann mit einer Stabilisierung der Verbindung durch die zusätzliche Koordination erklärt werden. Die Komplexe ohne zusätzliche Donoren (**19**-**21**) zeigen in Dichlormethan nur eine Oxidationswelle, dies könnte daran liegen, dass die zusätzliche Stabilisierung fehlt, außerdem ist die Oxidation nicht vollständig reversibel, d.h. während der Oxidation findet eine teilweise Zersetzung der Komplexe statt (Abbildung 4-17, Abbildung 9-17 und Abbildung 9-18). Bei der Messung in Acetonitril konnten die Oxidationen jedoch separiert werden, hier ist das Cyclovoltammogramm ähnlich zu den Cyclovoltammogrammen der Komplexe **16** und **17**.

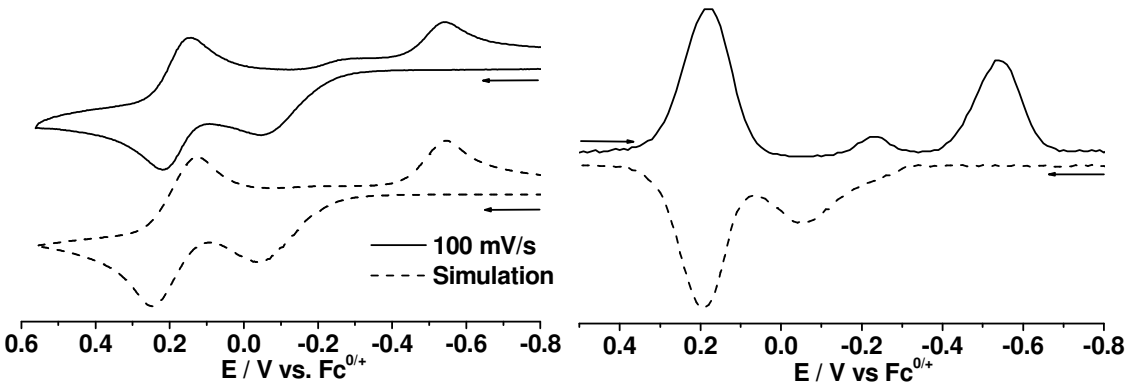


Abbildung 4-13: Cyclovoltammogramm und die Simulation von **16** in 0.1M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2 (links). DPV von **16** bei 40 mV/s (rechts).

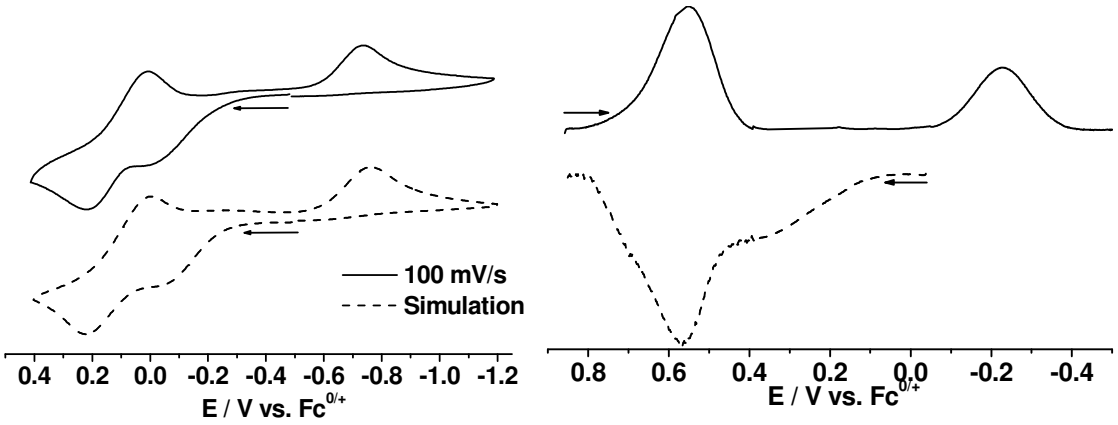


Abbildung 4-14: Cyclovoltammogramm von **17** in 0.1M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2 bei 100 mV/s (links). DPV von **17** bei 50 mV/s (rechts).

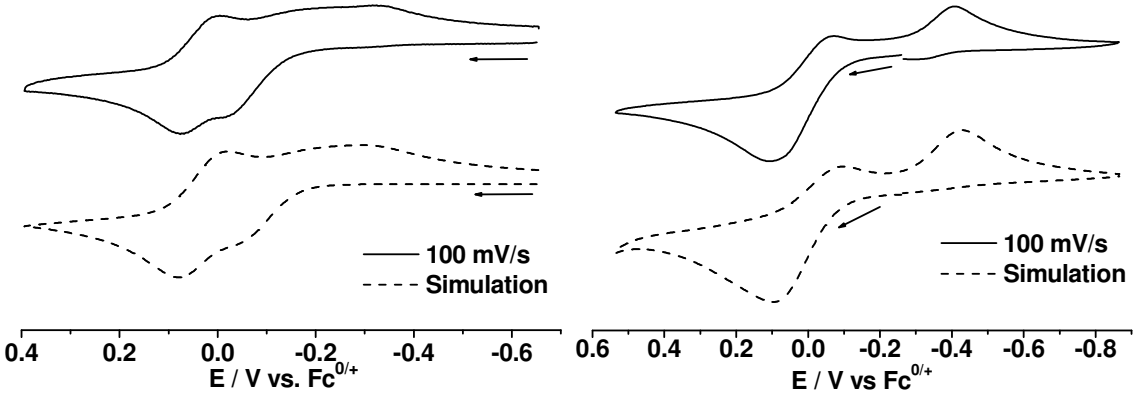


Abbildung 4-15: Cyclovoltammogramm und Simulation von **18** in 0.1M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (links) und bei 253K (rechts).

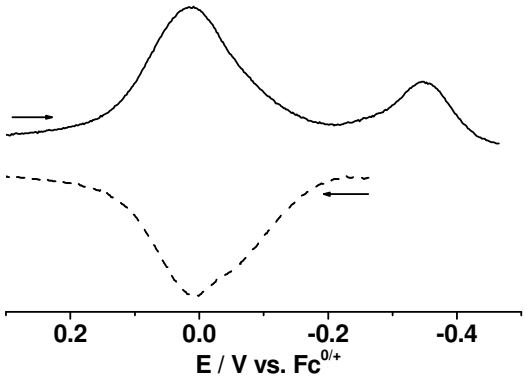


Abbildung 4-16: DPV von **18** bei 253 K bei 40 mV/s.

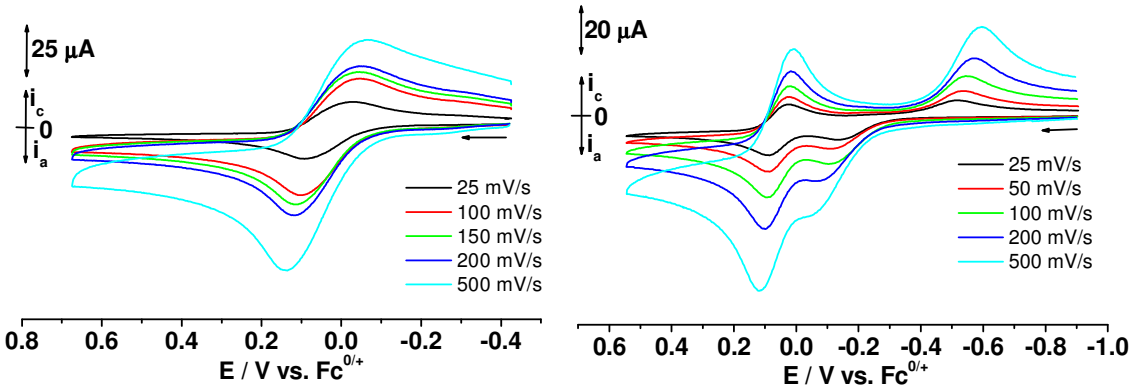


Abbildung 4-17: Cyclovoltammogramme von **20** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten in 0.1M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2 bei 100 mV/s (links) und 0.1M Bu_4NPF_6/ MeCN (rechts).

Tabelle 33: Potentiale der Redoxprozesse der Rutheniumkomplexe **16-21**.

	16	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**
1.Ox	E_{pa} = -0.07 V E_{pc} = -0.54 V	E_{pa} = -0.04 V E_{pc} = -0.74 V	E_{pa} = -0.05 V E_{pc} = -0.40 V	$E_{1/2}$ = -0.14 V	$E_{1/2}$ = -0.09 V	$E_{1/2}$ = -0.13 V
2.Ox	$E_{1/2}$ = 0.18 V	$E_{1/2}$ = 0.11 V	$E_{1/2}$ = 0.10 V			

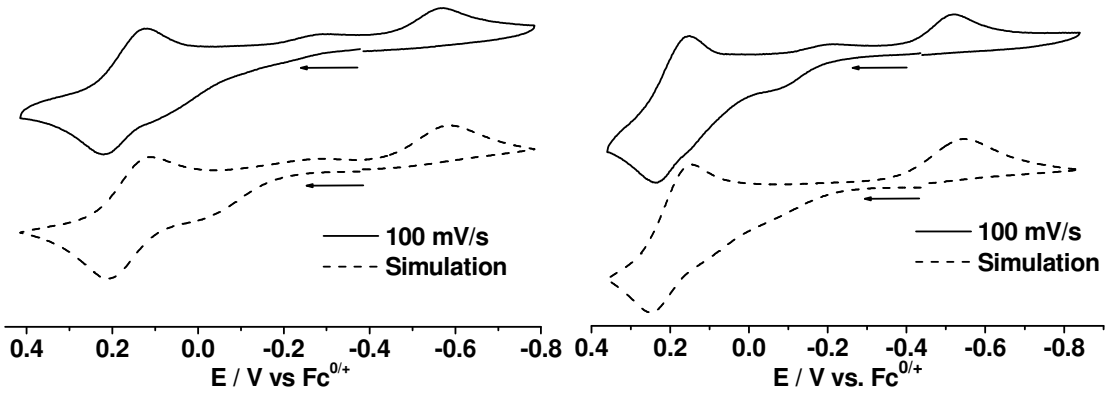


Abbildung 4-18: Cyclovoltammogramm und Simulation von **22** (links) **23** (rechts) in 0.1M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2.

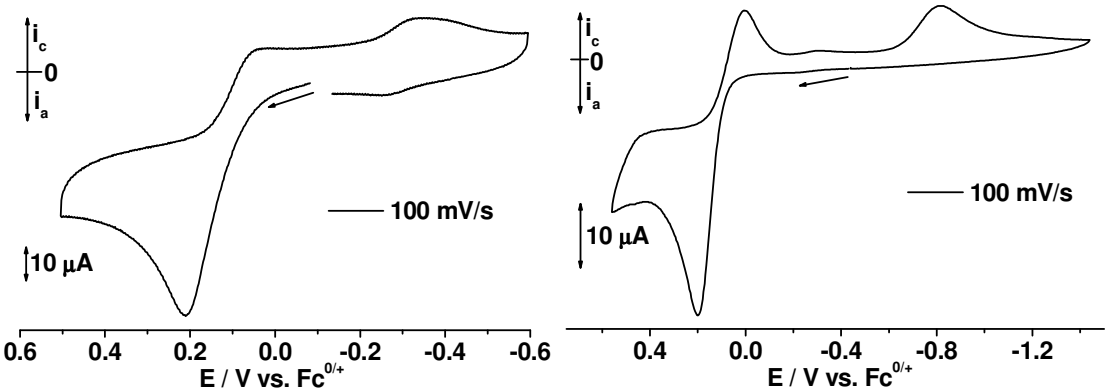


Abbildung 4-19: Cyclovoltammogramm von **24** in 0.1M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2 bei 100 mV/s. Bei Raumtemperatur (links) und 263 K (rechts).

Tabelle 34: Potentiale der Redoxprozesse der Osmiumkomplexe **22-24**.

	22	**23**	**24**
1.Ox	E_{pa} = -0.07 V E_{pc} = -0.20 V	E_{pa} = -0.01 V E_{pc} = -0.40V	E_{pa} = 0.12 V E_{pc} = -0.8 V
2.Ox	$E_{1/2}$ = 0.19 V	$E_{1/2}$ = 0.19 V	$E_{1/2}$ = 0.06 V

Die Oxidation und der EC-Mechanismus konnten mit Hilfe des Programms DigiElch 7.0 simuliert werden. Hierbei ist es wichtig die Diffusionskoeffizienten zu kennen, da dadurch das Anpassen der Kurven erleichtet wird. Diese Diffusionskoeffizienten werden anhand eines Cottrell-Plots, in dem die Peakströme gegen die Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeiten aufgetragen werden, ermittelt[108]:

$$(2) \quad i(t) = \frac{nF\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi t}}$$

I = Peakstrom, *n* = Anzahl der Elektronen, *F* = Faraday-Konstante, *D* = Diffusionskoeffizient, *c* = Konzentration, *t* = Zeit (hier: Vorschubgeschwindigkeit)

Aus Gleichung (2) ist zu sehen, dass der Betrag der Steigung der Regressionsgeraden den Diffusionskoeffizienten ergibt. Die Diffusionskonstanten wurden mit Hilfe des Cottrell-Plots ermittelt (Gleichung 2) (Abbildung 4-20). Es wurde der Mittelwert der Steigungen der Re-Reduktionen verwendet, da diese Wellen separiert sind. Damit ergibt sich ein Wert von $5x10^{-5}$ cm^2 s^{-1} für die Diffusionskonstanten (Abbildung 4-20) Die Geschwindigkeitskonstanten k_f, die Gleichgewichtskonstanten K_{eq} sowie die Geschwindigkeitskonstante der heterogenen Reaktion k_s und die Potentiale wurden bei der Simulation angepasst. Der häufig benutze Wert k_s = 1 cm s^{-1} verändert sich, wenn wie im vorliegenden Fall während der Elektronenübertragung eine chemische Reaktion stattfindet, dann wird $k_s \leq 1$[109]. Der Transport-Koeffizient α wurde mit 0.5 berücksichtigt.

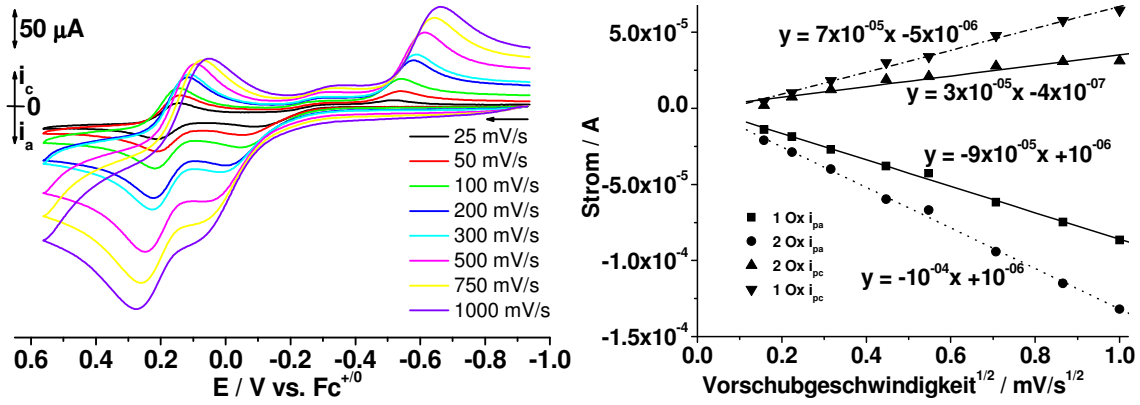


Abbildung 4-20: Cyclovoltammogramme von **16** (links) bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten in 0.1M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 Cottrell-Plot von **16** (rechts) Auftragung Strom gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit

Die Cyclovoltammogramme der Rutheniumkomplexe **16**-**18** und der Osmiumkomplexe **22**-**24** wurden mit dem in Schema 35 abgebildete Mechanismus simuliert. In Tabelle 35 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_f und die Gleichgewichtskonstanten K_{eq} aufgeführt. Hierbei zeigt sich, dass die Gleichgewichte auf den zu erwartenden Seiten liegen. Dies bedeutet, dass die Gleichgewichte der monokationischen Komplexe auf der Seite der „geschlossenen" Form **B**, die Gleichgewichte der neutralen Komplexe auf der Seite der „offenen" Formen **A** liegen. Die Gleichgewichtskonstanten der Selen- bzw. Schwefelkomplexe haben ähnlichen Dimensionen (10^4 und 10^5). Die Gleichgewichtskonstanten der $K_{eq}2$ unterscheiden sich um eine Größenordnung in ihren Dimensionen. So liegt das Gleichgewicht des neutralen Rutheniumkomplexes **16** nicht so stark auf der Seite der Form **A** wie im Selenanalogen Komplex **17**. In den Osmiumkomplexen ist dieses Verhalten genau umgekehrt. Das liegt an der unterschiedlichen „Härte" der Metalle und Heteroatome[66]. Beim weiteren Vergleich der Gleichgewichtskonstanten fällt auf, dass die Werte von $K_{eq}[1]$ und $K_{eq}[2]$ in den Komplexen mit Thioether- bzw. Selenoetherfunktion (**16**, **17**, **22** und **23**) weitaus größer sind, als im Komplex **18**, dies liegt an der "schwächeren" und damit labileren Koordination des Etherfunktion gegenüber der Thioether- und Selenoetherfunktion, da die Etherfunktion im Gegensatz zu den Thioether- und Selenoetherfunktionen wesentlich „härter" ist und das Ru^{2+}-Zentrum nach dem HSAB-Konzept als „weich" betrachtet wird[66].

Die Geschwindigkeitskonstanten k_f1 sind immer wesentlich geringer (bis zu 10 Größenordnungen) als die Geschwindigkeitskonstanten k_f2, da die Abspaltung in der Regel schneller verläuft als die Anlagerung. Bei Raumtemperatur sind die Umlagerungen der Rutheniumverbindungen **16**-**18** immer schneller als in den analogen Osmiumverbindungen.

Innerhalb der Rutheniumreihe zeigt sich, dass die Anlagerung (k_f1) zur Form **B** in Komplex $[RuCymQ_{SMe}]^+$ (**16**$^+$) schneller verläuft in Komplexe $[RuCymQ_{SeMe}]^+$ (**17**$^+$) dagegen verläuft diese Konversion des Osmiumkomplexes $[OsCymQ_{SeMe}]^+$ (**22**$^+$) schneller als die von $[OsCymQ_{SMe}]^+$ (**23**$^+$). Die Geschwindigkeitskonstante k_f2 ist wie erwähnt wesentlich größer und damit verläuft diese Konversion schnell. Hier verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten exakt umgekehrt zu den Geschwindigkeitskonstanten k_f1. Dieses Verhalten kann wieder mit dem HSAB-Konzept[66] erklärt werden. Osmium ist „weicher" Ruthenium und Selen ist „weicher" als Schwefel, deshalb ist Ruthenium thiophil und Osmium eher selenophil. Es zeigt sich, dass die Umlagerungsgeschwindigkeit in Komplex **18** bei Raumtemperatur um eine Größeneinheit schneller verläuft als bei 253 K. Außerdem sind Gleichgewichtskonstanten bei 253 K größer als bei Raumtemperatur.

Tabelle 35: Gleichgewichts-und Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungsprozesse für die Komplexe **16**-**18** und **22**, **23** bei Raumtemperatur aus der Simulation.

	$K_{eq}1$ **k_f1 / s^{-1}**	**$K_{eq}2$** **k_f2 / s^{-1}**
16	4.6×10^4 4.5 s^{-1}	4.1×10^4 1.66×10^8 s^{-1}
17	4.2×10^5 3.0 s^{-1}	1.6×10^5 1.2×10 s^{10}
18 (RT)	58.2 3.8 s^{-1}	2.016 5.7×10^{10} s^{-1}
18 (253 K)	2.42×10^2 0.16 s^{-1}	8.4×10^5 1.1×10^9 s^{-1}
22	1.7×10^4 0.48 s^{-1}	1.2×10^5 5.8×10^9 s^{-1}
23	4.2×10^4 0.95 s^{-1}	2.8×10^4 3.9×10^7 s^{-1}

Somit zeigen die hier vorgestellten Osmium- und Rutheniumkomplexe ein qualitativ sehr ähnliches Verhalten, sie unterscheiden sich nur in der Geschwindigkeit der Umlagerungsprozesse und der Gleichgewichtskonstanten. Beim literaturbekannten analogen Komplex $[IrCp^*Q_{SMe}]$ kann wie bereits erwähnt ebenfalls eine Konversion nach der Oxidation beobachtet werden, dagegen zeigt der Komplex $[RhCp^*Q_{SMe}]$ dieses Verhalten nicht. Das Cyclovoltammogramm des Komplex $[RhCp^*Q_{SMe}]$ sieht den Cyclovoltammogrammen der Komplexe **19**-**21** sehr ähnlich, allerdings können im Fall des Rhodiumkomplexes die Oxidationen separiert werden[28]. Der Komplex $[IrCp^*Q_{OMe}]$ zeigt jedoch im Unterschied zu den hier vorgestellten Komplexen **18** und **24** mit dem Liganden H_2Q_{OMe} kein redoxinduziertes, hemilabiles Verhalten in der Cyclovoltammetrie[20, 28]. Das

bedeutet, dass sich die hier gezeigten Osmium- und Rutheniumcymenkomplexe trotz der elektronischen Ähnlichkeit teilweise in ihren elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften von den Iridium- und Rhodium-Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen unterscheiden.

4.4.2 UV-Vis-Spektroelektrochemie

Im Gegensatz zu den Cyclovoltammogrammen konnten die zwei anodischen Oxidationsstufen in den Komplexen **19**-**21** bei den spektroelektrochemischen Messungen in der OTTLE-Zelle[110] separiert werden, die Oxidationen diese Komplexe sind nur 90% reversibel. Exemplarisch für die Komplexe **19**- **21** sind in diesem Kapitel die UV-Vis-Spektren von Komplex **19** abgebildet (Abbildung 4-26), da sich die Spektren nur unerheblich unterscheiden.

In den neutralen Amidophenolat-Rutheniumkomplexen ist die Bande bei 480 nm am intensivsten. Diese Bande kann einem LMCT (ligand-to-metal charge-transfer) zugeordnet werden, genauergenommen einem Übergang vom HOMO ins LUMO (Abbildung 4-21).

Während der ersten $1e^-$-Oxidation verschwindet diese Bande und neue Banden wachsen an. Alle UV-Vis-Spektren nach der ersten Oxidation haben gemeinsam, dass eine breite, jedoch relativ schwache Absorption zwischen 700 und 1000 nm auftritt. Dabei handelt es sich um einen Übergang vom β-HOMO ins β-LUMO was einem gemischten Intra-Ligand/ d-d-Übergang entspricht (Abbildung 4-22). Da d-d-Übergänge Spinverboten sind, ist die Absorption von geringer Intensität. Außerdem entsteht während der ersten Oxidation eine intensive Absorption zwischen 500-552 nm, hierbei handelt es sich um einen rotverschobenen LMCT (Abbildung 4-23 bis Abbildung 4-26). Auffallend ist dabei, dass die Verschiebung des Absoptionsmaximums in den Komplexen **16** und **17** größer ist als in den Komplexen **18-21**. Die Banden befinden sich bei 552 (**16**), 542 (**17**), 500 (**18**) und unter 500 nm in den Komplexen **19**-**21**. Dieser Unterschied kommt vermutlich durch die starke Koordination des zusätzlichen Donors bei den Komplexen **16** und **17** zustande, welche durch die Strukturanalyse und die cyclovoltammetrischen Messungen gezeigt werden konnte. Dagegen ist die Koordination der Etherfunktion in Komplex **18** schwächer, was auch durch die Simulation des Cyclovoltammogramme belegt werden konnte. Nach der zweiten Oxidation wird der LMCT bei ca. 550-500 nm zu höheren Energien verschoben. In Komplex **18** wird die Bande leicht (6 nm) zu niedrigeren Energien verschoben. Die

Verschiebung ist in den Komplexen **19**-**21** noch geringer (Abbildung 4-23 bis Abbildung 4-26, Abbildung 9-20; Abbildung 9-21 und Tabelle 36).

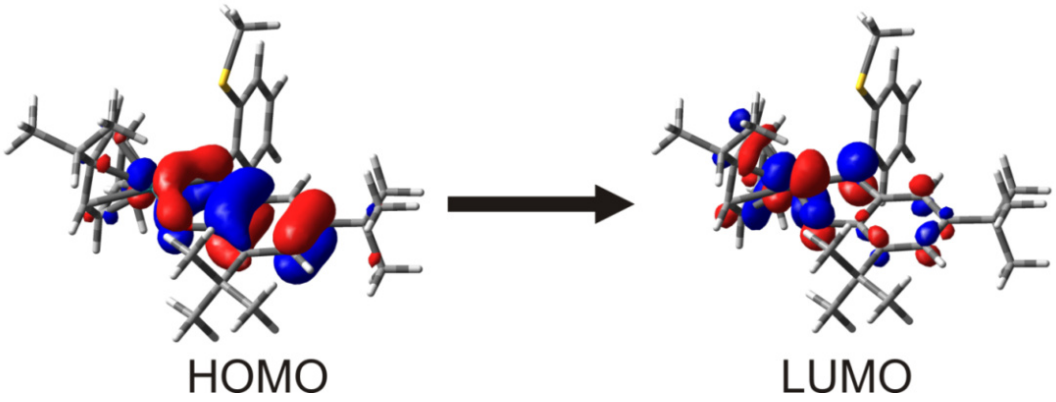


Abbildung 4-21: TD-DFT berechneter Übergang bei ca. 450 nm bei Komplex **16** (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

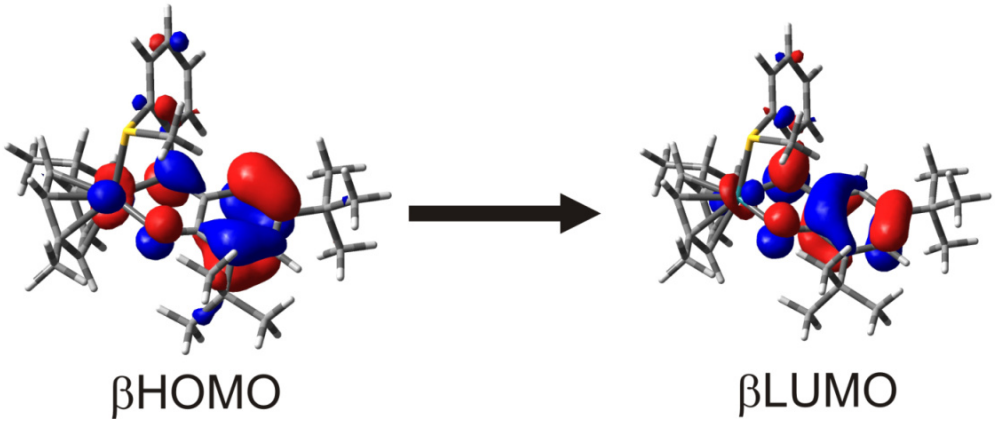


Abbildung 4-22: TD-DFT berechneter Übergang bei 728 nm in Komplex **16**$^{+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

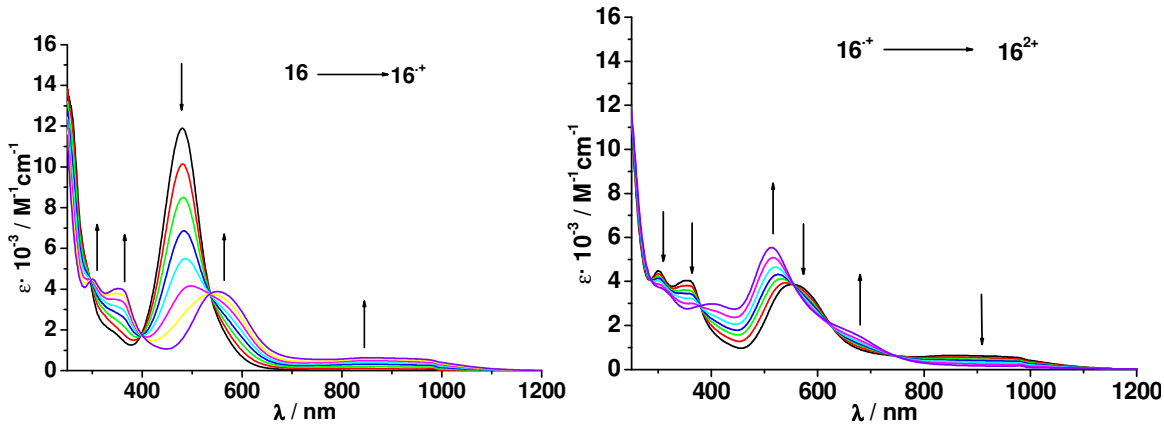


Abbildung 4-23: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der 1. Oxidation (links) und 2. Oxidation (rechts) von **16** bei Raumtemperatur in 0.1M Bu_4NPF_6 /CH_2Cl_2. (Gemessen von Dr. Jan Fiedler).

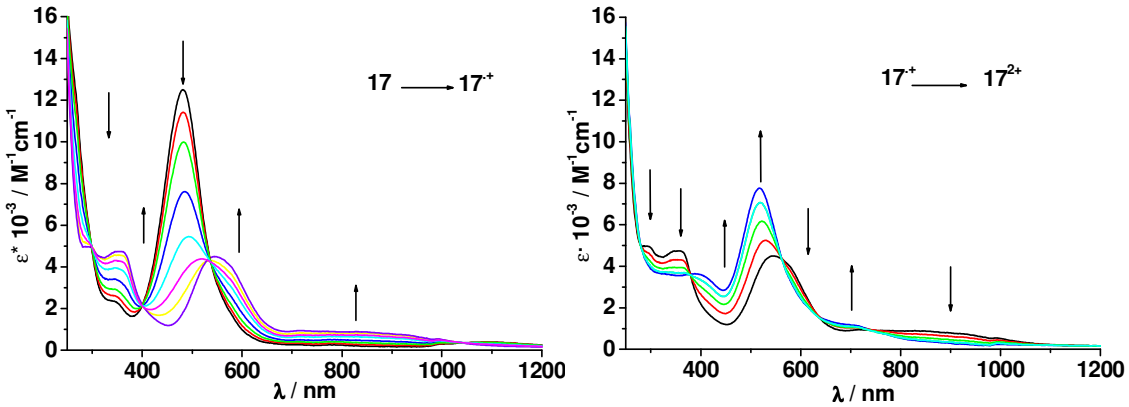


Abbildung 4-24: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der 1. Oxidation (links) und 2. Oxidation (rechts) von **17** bei Raumtemperatur in 0.1M Bu_4NPF_6 /CH_2Cl_2.

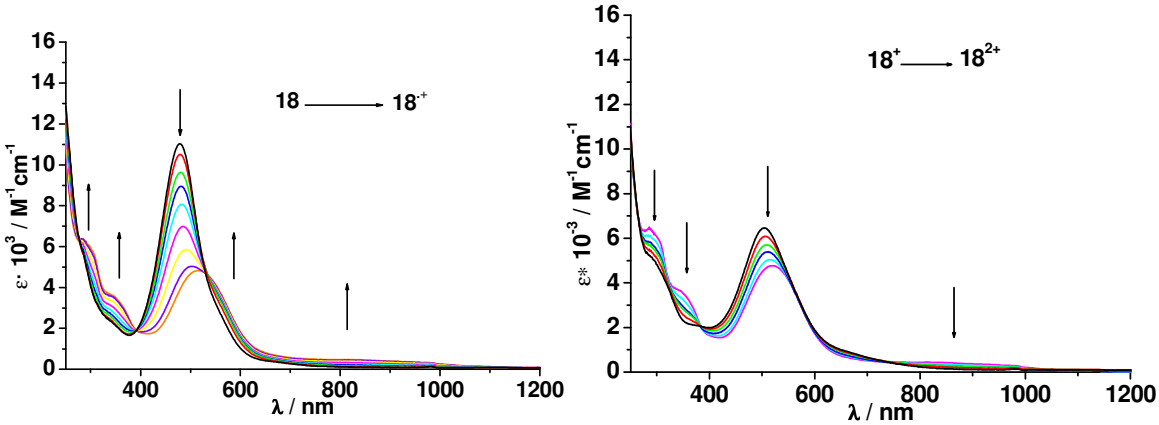


Abbildung 4-25: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der 1. Oxidation (links) und 2. Oxidation (rechts) von **18** bei Raumtemperatur in 0.1M Bu_4NPF_6 /CH_2Cl_2. (Gemessen von Dr. Jan Fiedler).

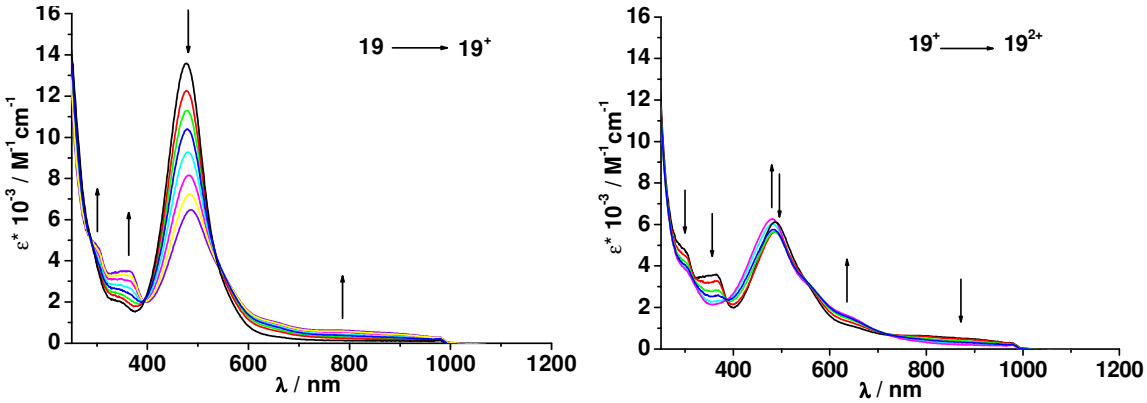


Abbildung 4-26: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der 1.Oxidation (links) und 2.Oxidation (rechts) von **19** bei Raumtemperatur in 0.1M Bu_4NPF_6 /CH_2Cl_2.

Tabelle 36: Absorptionen der Rutheniumverbindungen und der elektrochemisch erzeugten oxidierten Spezies[a]. Angegeben in λ / nm (ε / M^{-1} cm^{-}).

16	344 (1870)	480 (11870)				
16^{+}	298 (4470)	355 (4010)	552 (3860)			700-1000 (<670)
16^{2+}	309 (3830)	404 (3040)	513 (5580)	674 (1680)		
17	343 (2350)	481 (12500)				
17^{+}	296 (4960)	354 (4730)	542 (4490)	593 (3390)		700-1000 (<960)
17^{2+}	392 (3630)	517 (7760)	709 (1150)			
18	344 (2290)	478 (11090)				
18^{+}	284 (7850)	343 (3580)	500 (4380)	540 (4090)	654 (2400)	700-1000 (<590)
18^{2+}	294 (5080)	505 (5630)				
19	347 (1980)	478 (13610)				
19^{+}	301 (4700)	367 (3550)	486 (6520)			700-1000 (<670)
19^{2+}	305 (3750)	480 (6270)	636 (1590)			
20	339 (2180)	478 (11000)				
20^{+}	306 (2290)	356 (3840)	488 (5120)			700-1000 (<660)
20^{2+}	379 (1920)	540 (5278)				
21	348 (2430)	480 (13810)				
21^{+}	293 (5510)	358 (3860)	488 (7160)			700-1000 (<520)
22^{2+}	304 (4140)	481 (7590)	641 (1100)			

a) Gemessen in einer OTTLE-Zelle, in CH_2Cl_2, 0.1 M Bu_4NPF_6. Gemessen in einer OTTLE-Zelle, in CH_2Cl_2, 0.1 M Bu_4NPF_6.

Im Gegensatz zu den Rutheniumverbindungen zeigen die Osmiumverbindungen **22** und **24** irreversibles spektroelektrochemisches Verhalten in der OTTLE-Zelle bei Raumtemperatur. Bei 223 K können die Komplexe jedoch reversibel spektroelektrochemisch untersucht werden. Die Oxidationen sind bei 223 K nicht separierbar, sodass die Separation der unterschiedlichen Spezies nur bei der Re-Reduktion gezeigt werden kann. Außerdem konnten die Spektren bei 223 K nur bis 1000 nm gemessen werden, da die Messungen die Reading (UK) im Arbeitskreis von Prof. Hartl durchgeführt wurden und das verwendete Spektrometer ausschließlich mit einer UV-Vis-Quelle betrieben wird. Der Osmiumkomplex **23** zeigt auch bei Raumtemperatur fast reversibles Verhalten, nach der Re-Reduktion sind noch 90% der ursprünglichen Intensität vorhanden. Bei Raumtemperatur können die Oxidationen separiert werden. Analog zu den Rutheniumverbindungen haben die neutralen Osmiumkomplexe eine intensive Absorption bei ca. 395 nm, was auf Grund der Ähnlichkeit zu den Rutheniumverbindungen einem LMCT zugeordnet werden kann. Diese ist im Vergleich zu den Rutheniumverbindungen zu höheren Energien verschoben.

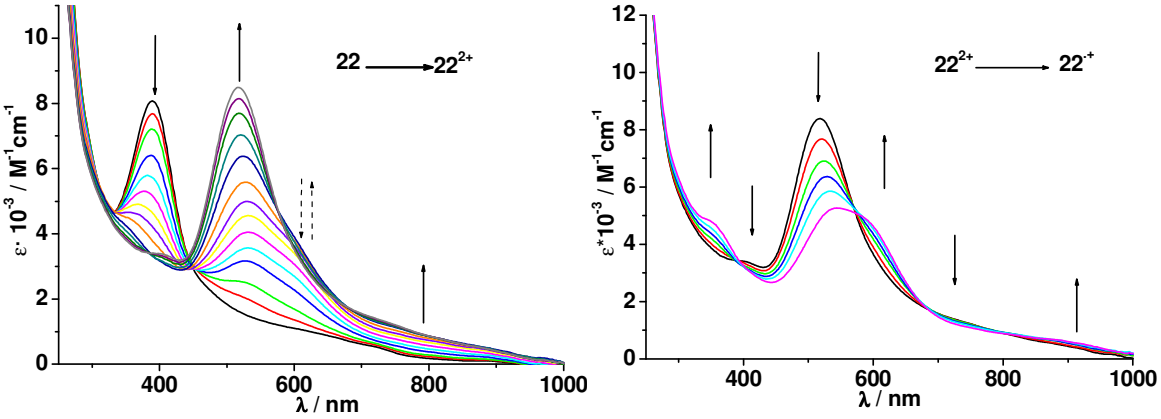


Abbildung 4-27: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung beider Oxidationen von **22** (links), die Re-Reduktion der 2. Oxidation (rechts) gemessen wurden bei 223 K, durchgeführt in einer OTTLE-Zelle mit Kryostat.

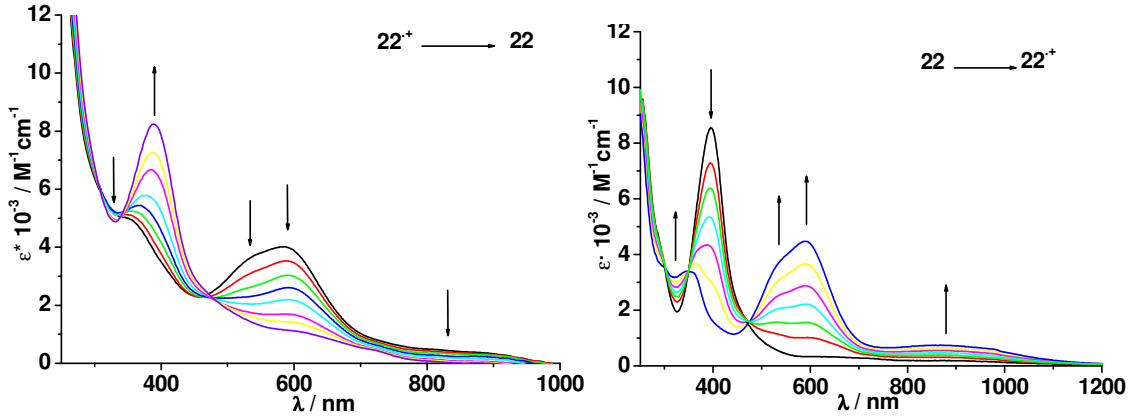


Abbildung 4-28: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der Re-Reduktion der 2. Oxidation von **22** (links) gemessen bei 223 K, durchgeführt in einer OTTLE-Zelle mit Kryostat. Spektroskopische Untersuchung der 1. Oxidation (rechts) von **22** bei Raumtemperatur in 0.1M Bu_4NPF_6 /CH_2Cl_2 (gemessen von Dr. Jan Fiedler).

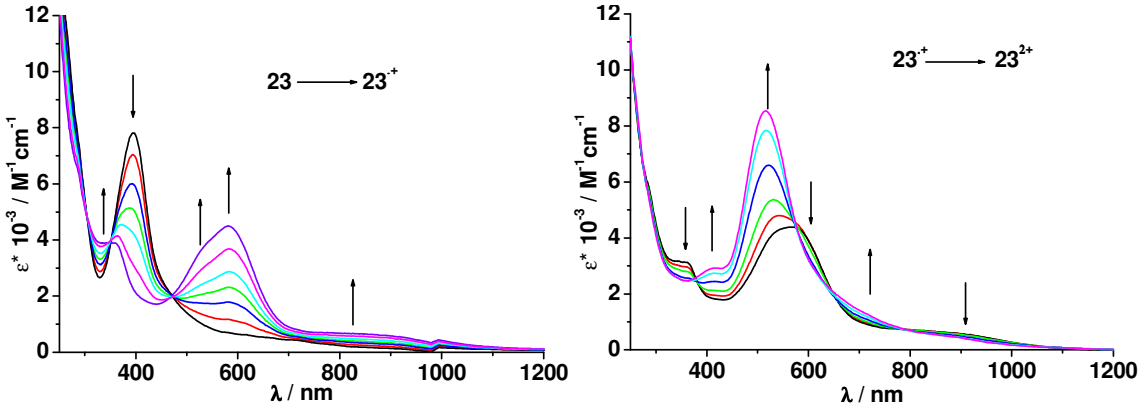


Abbildung 4-29: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der 1. Oxidation (links) und 2. Oxidation (rechts) von **23** bei Raumtemperatur in 0.1M Bu_4NPF_6 /CH_2Cl_2.

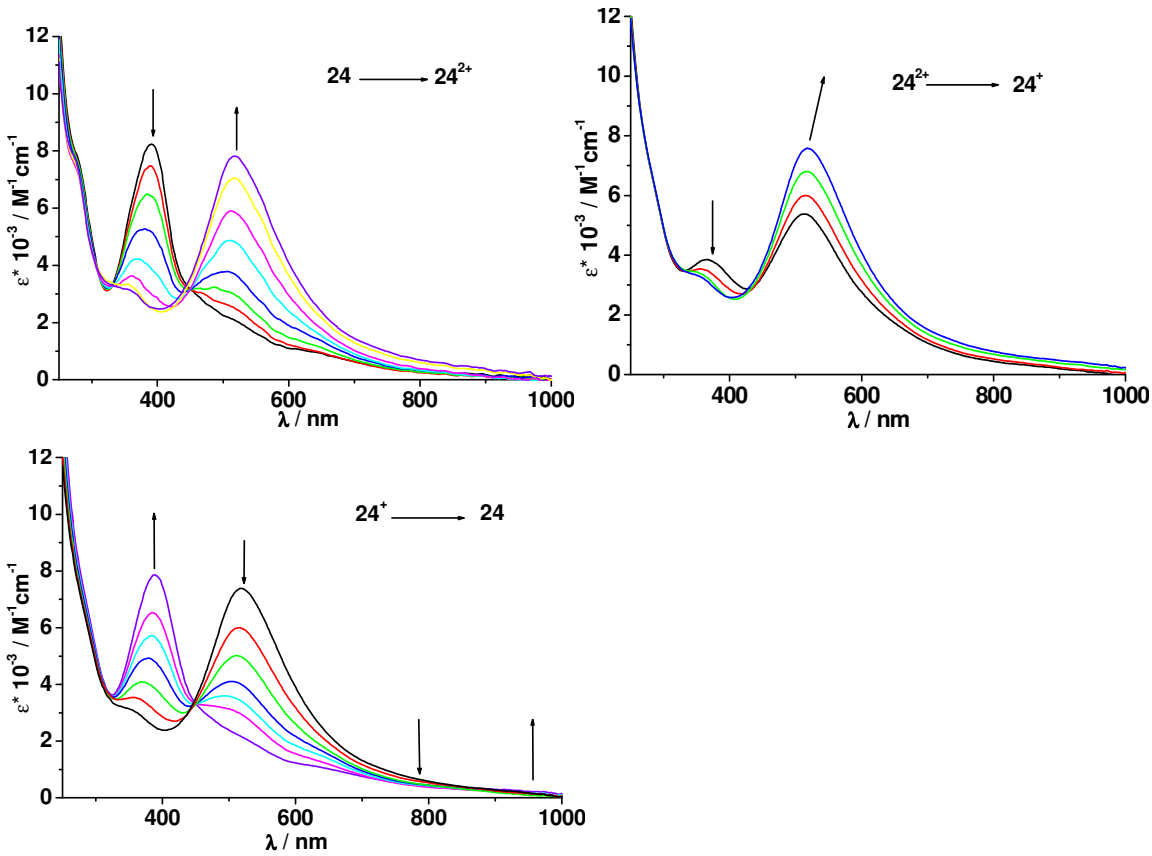


Abbildung 4-30: UV-Vis-spektroskopische Untersuchung von **24**: beide Oxidationen (links oben), Re-Reduktion der 2. Oxidation (rechts oben) und Re-Reduktion der 1. Oxidation (unten) bei 223 K in 0.1M Bu_4NPF_6 /CH_2Cl_2, durchgeführt in einer OTTLE-Zelle mit Kryostat.

In den UV-Vis-Spektren der monokationischen Komplexe verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu niedrigeren Energie. In den Komplexkationen **22**$^+$ und **23**$^+$ ist eine breite Absorption mit jeweils zwei Schultern bei 535 und 582 nm (**22**$^+$) bzw. 526 und 581 nm (**23**$^+$) zu sehen (Abbildung 4-27 bis Abbildung 4-29, Tabelle 37). Im Komplex **24**$^+$ sind diese Schultern nicht aufgelöst und es ist nur eine breite Absorption bei 513 nm sichtbar (Abbildung 4-30, Tabelle 37). Bei diesen Absorptionen handelt es sich vermutlich um LMCTs[28, 31, 177]. Somit ist hier, analog zu den Rutheniumkomplexen **16**, **17** und **18**, im Komplex mit der schwächer bindenden Etherfunktion eine geringere Verschiebung des Absorptionsmaxium auszumachen. Außerdem ist wie auch bei den Rutheniumverbindungen eine schwache, breite Absorption zwischen 700-1000 nm zu sehen. Diese kann vermutlich ebenfalls einem gemischten IL/MC-Charge Transfer zugeordnet werden. Die UV-Vis-Spektren der zweifach oxidierten Komplexe zeigen eine sehr intensive Absorption bei ca. 515 nm (**23**), die einem MLCT zugeordnet werden können, da die zweite Oxidation vermutlich ebenfalls ligandbasiert ist. Somit wäre der Ligand ungeladen, ein guter π-Akzeptor.

Tabelle 37: Absorptionen der Osmium-Ausgangsverbindungen und der elektrochemisch erzeugten oxidierten Spezies. Angegeben in λ / nm (ε / M^{-1} cm^{-}).

22[b)]	395 (8240)			
22^{+}[b)]	351 (4980)	535 (3650)	582 (4010)	700-1000 (<550)
22^{2+}[b)]	397 (3760)	517 (8390)		
23[b)]	395 (7810)			
23^{+}[b)]	361 (3870)	526 (3600)	581 (4500)	700-1000 (<700)
23^{2+}[b)]	398 (2940)	515 (8540)		
24[a)]	391 (8260)			
24^{+}[a)]	354 (3290)	518 (7580)		700-1000 (<780)
24^{2+}[a)]	364 (3860)	513 (5380)		

a) Gemessen in OTTLE-Zelle (293 K) in 0.1 M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2.
b) Tieftemperatur OTTLE-Zelle (223 K) in 0.1 M Bu_4NPF_6/ CH_2Cl_2.

Diese Messergebnisse sind vergleichbar mit denen aus früheren Arbeiten von Iridiumamidophenolaten [IrCp*Q] und Rhodiumamidophenolaten [RhCp*Q][28, 31, 177]. Die Verschiebungen in den UV-Vis-Spektren nach der Elektrolyse bekräftigen darüber hinaus die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie und Strukturanalyse. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich bei den Oxidationswellen in den Cyclovoltammogrammen der Komplexe **19**-**21** tatsächlich um einen $2e^{-}$ Transfers handelt, da diese sowohl elektrochemisch als auch spektroskopisch in der OTTLE-Zelle separierte werden können. Daneben konnte der schwächer bindende Charakter der Etherfunktion belegt werden.

4.4.3 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren von der monokationischen Zwischenstufen wurden mit einem X-Band ESR-Spektrometer bei Raumtemperatur in Dichlormethan aufgenommen. Die paramagnetischen Spezies wurden durch Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat erzeugt. Von Komplex **24**$^{+}$ konnte auf Grund geringer Stabilität kein ESR-Spektrum bei RT aufgenommen werden. Alle ESR-Spektren zeigen bei RT ein symmetrisches Signal mit erkennbarer Hyperfeinaufspaltung (Abbildung 4-31 - Abbildung 4-33 und Abbildung 9-22). Die g-Faktoren der Komplexe **18**$^{+}$-**21**$^{+}$ sind mit Werten von 1.999 bzw. 2.000 nahe dem g-Faktor des freien Elektrons, was bedeutet, dass das Radikal ligandzentriert ist. Die g-Faktoren der Komplexe **16**$^{+}$, **17**$^{+}$, **22**$^{+}$ und **23**$^{+}$ weichen etwas mehr von dem g-Faktor des freien Elektrons ab. Dies lässt vermuten, dass die Spindichte nicht mehr ausschließlich auf dem Liganden zentriert ist sondern auch Metallanteile besitzt. In den Osmiumkomplexen **22**$^{+}$ und **23**$^{+}$ ist die Abweichung vom g-Faktor des freien Elektrons am größten, hier werden g-Faktoren von 1.965 (**22**$^{+}$) und 1.962 (**23**$^{+}$) gefunden. Diese Abweichung kommt durch die

schweren Osmiumatome zustande, die eine hohe Spin-Bahn-Kopplung aufweisen, was zu einer größeren Linienbreite und größeren Abweichungen der g-Faktoren von dem des freien Elektrons führt.

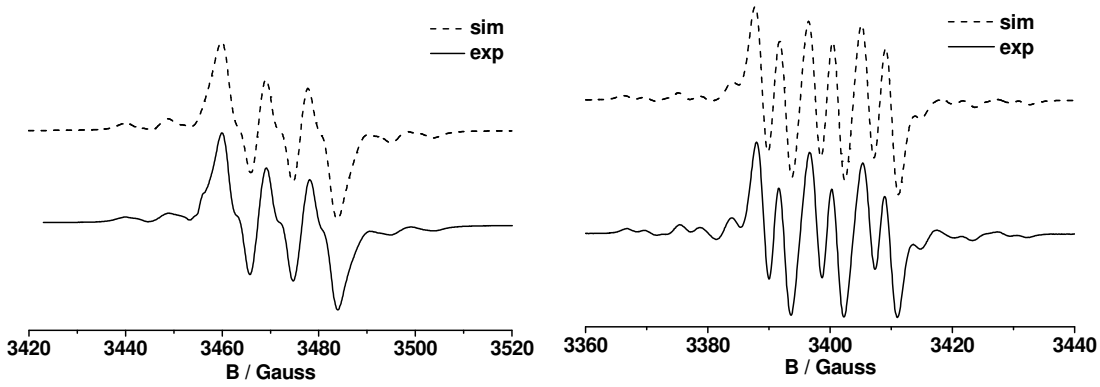


Abbildung 4-31: ESR-Spektrum von **16**$^+$ (links, gemessen und simuliert von Dr. David Schweinfurth) und **17**$^+$ (rechts, gemessen und simuliert von Dipl. Chem. Fabian Ehret) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2.

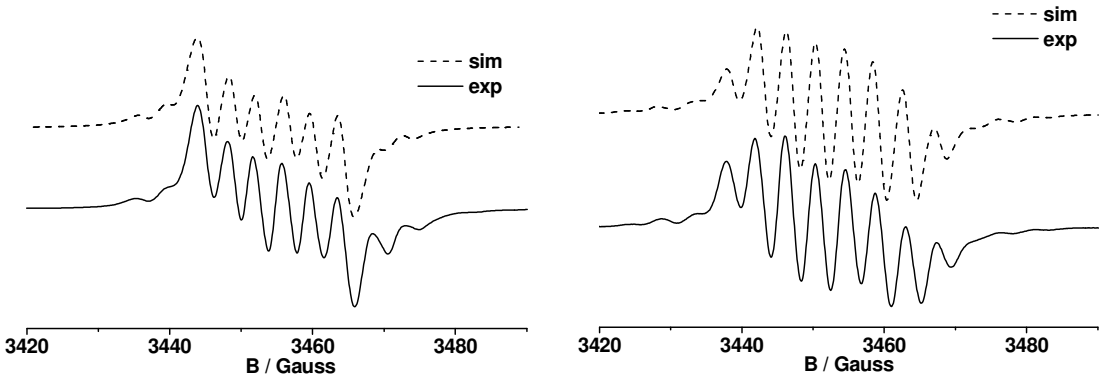


Abbildung 4-32: ESR-Spektren **18**$^+$ (links, gemessen von Dr. David Schweinfurth) und **19**$^+$ (rechts, gemessen von Dr. David Schweinfurth) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2.

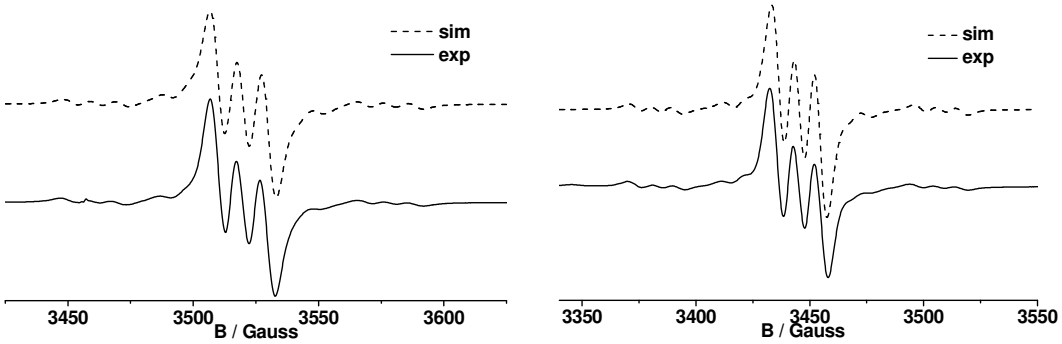


Abbildung 4-33: ESR-Spektren von **22**$^+$ (links, gemessen und simuliert von Dr. David Schweinfurth) und **23**$^+$ (rechts, gemessen und simuliert von Dipl. Chem. Fabian Ehret) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2.

Tabelle 38: ESR-Parameter der radikalischen Komplexe **16**$^+$-**22**$^+$.

	16$^+$	**17**$^+$	**18**$^+$	**19**$^+$	**20**$^+$	**21**$^+$	**22**$^{+c)}$	**23**$^+$
g	1.992	1.989	2.002	2.000	1.999	2.000	1.965	1.962
a(^{14}N)	8.7	8.7	7.6	8.0	8.6	8.2	10.0	8.9
a(^{1}H)	3.3	3.8	4.0	3 x 4.3	5.3	3x4.2	<3.5	<8
a(^{99,101}Ru)$^{b)}$	8.0	8.6	3.5	5.8	5.7	5.6	39^c	41.7^c

a) Kopplungskonstanten in G (1 G = 10^{-4} T).
b) ^{99}Ru: 12.7% nat. Häufigkeit I = 5/2; ^{101}Ru: 17.0%, I = 5/2.
c) ^{189}Os Hyperfeinkopplung (^{189}Os: 16.1% nat. Häufigkeit, I = 3/2).

Bei der Simulation der Komplexe **19**$^+$-**21**$^+$ müssen mindestens 3 Protonen berücksichtigt werden. Im Gegensatz dazu wird bei den Komplexen **16**$^+$-**18**$^+$ und **22**$^+$ nur ein Proton mit einberechnet. Dies liegt daran, dass durch die Koordination des zusätzlichen Donoren am Metall die Überlappung der Orbitale zwischen den beiden Aromaten im Liganden nicht mehr ausreichend ist um mit den Protonen des N-Substituenten zu koppeln. Dagegen ist dies in den Komplexen **19**$^+$-**21**$^+$ möglich, da der zusätzliche Donor fehlt. Damit werden die Ergebnisse der vorherigen Kapitel untermauert. Die DFT-berechnete Spindichte (G09/PBE0) zeigt, dass sowohl in der „geschlossenen" Form **B** als auch in der „offenen" Form **A** (Schema 30) die Spindichte überwiegend auf dem Liganden liegt, aber auch geringe Metallanteile aufweist. In den Rutheniumkomplexen ist die Spindichte laut DFT bis zu 20% metallzentriert, in den Osmiumkomplexen bis 14%. Bei der Berechnung der Spindichten kommt es aber wohl zu einem systematischen Fehler, wodurch die Spindichten in den Komplexen **18**$^+$-**21**$^+$ und **24**$^+$ höher sind als in den Komplexen **16**$^+$ und **24**$^+$.

Tabelle 39: DFT (G09/PBE0/PCM) berechnete Spindichten der oxidierten Ru und Os Komplexe – Beiträge der Ru-(Os-), N- und O-Atome. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

	16$^+$	**18**$^+$	**19**$^+$	**20**$^+$	**21**$^+$	**22**$^{+c}$	**24**$^+$
M	0.070	0.190	0.202	0.190	0.191	0.095	0.139
N	0.359	0.147	0.157	0.148	0.148	0.338	0.185
O	0.181	0.071	0.071	0.067	0.075	0.174	0.064

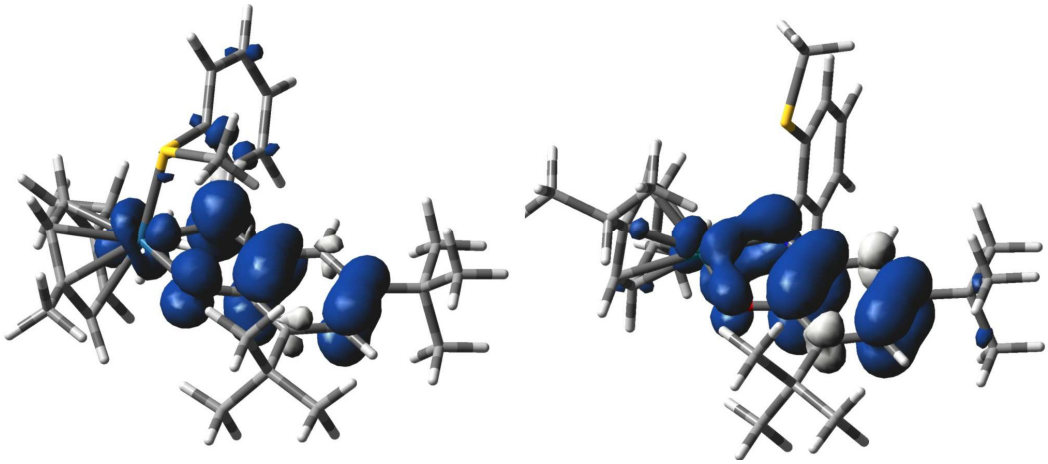


Abbildung 4-34: DFT(G09/PBE0)-berechnete Spindichten der beiden Konfigurationen (Schema 30) des einfach oxidierten Komplexes **16**$^{+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

4.5 Wasserstoffaktivierung

Wie in der Einleitung erwähnt können Iridium-Amidophenolat Komplexe bei Zugabe einer Base und eines Oxidationsmittels katalytisch Wasserstoff aktivieren. Ringenberg et al. testeten auch einen Rutheniumcymenkomplexe auf Aktivität, fanden aber keine[31]. In dieser Arbeit wurden die Komplexe **18**$^{+}$ und **19**$^{+}$ auf Katalyseaktivität getestet. Im Gegensatz zu dem in der Literatur getesteten Rutheniumkomplex [RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$] haben die Komplexe **18**$^{+}$ und **19**$^{+}$ keine elektronenziehenden Substituenten am N-Aryl. Dies könnte einen Unterschied in der Reaktivität ausmachen. Erste Probleme zeigten sich bei der Wahl der Base. Der monokationische Komplex kann von Basen reduziert werden. Aus diesem Grund wurde die sterisch anspruchsvolle Base 2,6-Di-tert-butylpyridin verwendet. Die Reaktionen wurden mit einer UV-Vis-Tauchsonde verfolgt, da der Komplex bei der Wasserstoffaktivierung reduziert werden sollte und dies wie in Kapitel 4.4.2 gezeigt eine Veränderung im UV-Vis-Spektrum ergäbe. Dabei zeigt sich, dass auch diese Komplexe keine (**19**$^{+}$) oder nur sehr geringe Reaktivität (**18**$^{+}$) gegenüber der Spaltung von Wasserstoff (Abbildung 4-35).

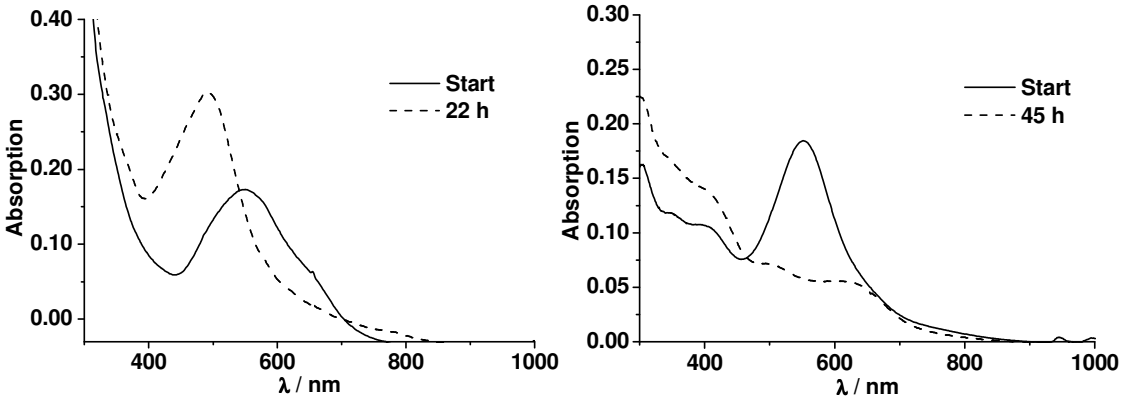
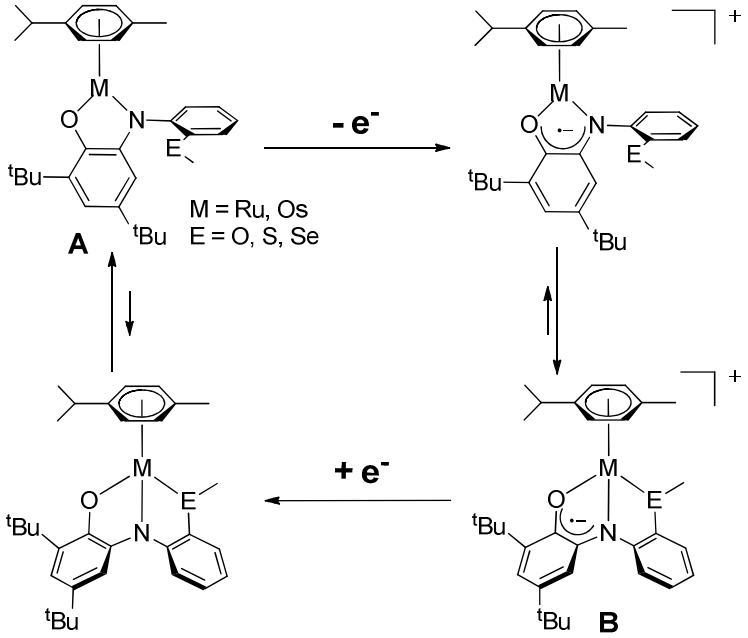


Abbildung 4-35: UV-Vis-Spektroskopische Verfolgung der Wasserstoffaktivierung mit **18**$^+$ (links) und **19**$^+$ (rechts)**.** Detektion mit einer UV-Vis-Tauchsonde in Dichlormethan mit 2 Äquivalenten Base in H_2-Atmosphäre.

4.6 Zusammenfassung

Die Komplexe **16**-**24** (Schema 32) konnten dargestellt und bezüglich ihrer elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften untersucht werden. Von den Rutheniumkomplexen **16**, **16BAr^F**, **17**, **17BAr^F**, **18**, **19**, **20** und **21** konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Osmiumverbindungen **22**-**24** erwiesen sich als zu instabil, sie oxidieren und formen die homoleptischen Komplexe $[OsQ_2]^+$, was mittels Massenspektrometrie gezeigt werden konnte. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass in den neutralen Komplexen der Ligand als Amidophenolat vorliegt und die Ether, Thioether und Selenoether-Donoratome nicht koordinieren. Die Cyclovoltammogramme zeigen zwei separierte (**16**-**18** und **22**-**24)** oder zusammengefallene Oxidationsstufen (**19**-**21**) in Dichlormethan. Verbindung **24** [**OsCymQ$_{OMe}$**] zeigt nur bei tiefen Temperaturen (<263 K) reversibles Verhalten. Die Cyclovoltammogramme der Komplexe **19**-**21** zeigen in Acetonitril zwei getrennte Oxidationsstufen. Die Re-Reduktion der ersten Oxidation ist in den Komplexen **16**-**18** und **22**-**24** (gemessen in Dichlormethan) bzw. den Komplexen **19**-**21** (gemessen in Acetonitril) stark zu negativen Potentialen hin verschoben. Die erste Oxidation ist ligandenbasiert, was einerseits durch die Kristallstrukturen von **16**$^+$ **[RuCymQ$_{SMe}$]**$^+$ und **17**$^+$ [**RuQ$_{SeMe}$**]$^+$ gezeigt wurde, andererseits aus der ESR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen hervorgeht. Die ESR-Spektren zeigen alle ein symmetrisches Signal mit g-Faktoren von 1.962-2.000. Die g-Faktoren in den Komplexen **16**, **17**, **22** und **23** sind am niedrigsten, da nach der ersten Oxidation die zusätzlichen Donoren (Thioether oder Selenoether) stark koordinieren. Die zusätzliche Koordination konnte durch die Kristallstrukturen der Rutheniumkomplexe **16**$^+$ und **17**$^+$ bewiesen werden. Die Ergebnisse der Simulation der Cyclovoltammogramme und die DFT-

Rechnungen sprechen dafür, dass Schwefel oder Selen nach der Oxidation auch an das Osmiumatom binden, und dass auch die Etherfunktionen in den Komplexen **18 [RuCymQ$_{OMe}$]** und **24 [OsCymQ$_{OMe}$]** an das Ruthenium- bzw. Osmiumatom koordinieren. Mit Hilfe der Simulation konnten die Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten des Umlagerungsprozesses bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die Anlagerung (Addition) in den Rutheniumverbindungen mit Thio- bzw. Selenoether (**16**, **17**) am schnellsten ist, die Osmiumverbindungen (**22**, **23**) dagegen langsamer reagieren. Die Anlagerung der Etherfunktion in Komplex **18** ist am langsamsten. Die Abspaltung der Ether, Thioether- und Selenoetherfunktion ist wesentlich schneller als die Anlagerung. Die Gleichgewichte liegen für die neutralen Komplexe auf der Seite der „offenen" Form **A**, in den 1 e$^-$ oxidierten Komplexen auf der Seite der „geschlossenen" Form **B** (Schema 30). Dabei ist auffällig, dass die Gleichgewichtskonstanten im Komplex **18 [RuCymQ$_{OMe}$]** wesentlich kleiner sind, als in den Komplexen **16**, **17**, **22** und **21**, was vermutlich an der wenig ausgeprägten Oxophilie von Ru^{2+} liegt. Somit zeigen alle Ru^{2+}- und Os^{2+}-Aren-Komplexe mit hemilabilen Liganden nach dem in Schema 36 gezeigten ECEC-Mechanismus redoxinduziertes hemilabiles Verhalten.



Schema 36: "Square-Scheme" des ECEC-Mechanismus der Ruthenium- (**16-18**) und Osmiumkomplexe (**22-24**).

Wie durch die NMR-Spektren und die Kristallstruktur von **25$^+$ [Ru(Q$_{SMe}$)$_2$]$^+$** gezeigt werden konnte, ist das Cymen bei der Oxidation nur labil gebunden. Während die Cymen-Ru^{2+}-Bindung relativ stabil ist, ist die Cymen-Ru^{3+}-Bindung wegen nur mehr schwach

ausgeprägter π-Rückbindung sehr schwach, sodass Dissoziation eintritt. Durch die Struktur des homoleptischen Komplexes **25**$^{+}$ konnten die Oxidationsstufen von Liganden und Metall geklärt werden, was in vorherigen Arbeiten im Arbeitskreis von Prof. Kaim nicht gelungen war[20, 28]. Dabei zeigte sich, dass die Liganden in der Semichinonatoform vorliegen, was gleichzeitig bedeutet, dass das Ruthenium in der Oxidationstufe drei vorliegt.

Die UV-Vis-Spektren der Rutheniumkomplexe **16**, **17** zeigen, dass Thioether und Selenoether nach der ersten Oxidation stark koordinieren. Die Verschiebung des LMCTs ist dementsprechend in den Verbindungen **16**-**17** weitaus größer (>50 nm) als in den Verbindungen **18** (20 nm) und **19**-**21** (~10 nm). Die Osmiumverbindungen **22** und **24** zeigen in der Spektroelektrochemie nur bei tiefen Temperaturen (223 K) reversibles Verhalten. Jedoch haben alle Verbindungen gemein, dass das Absoptionsmaximum in der monokationischen Verbindung zu höheren Wellenlängen hin verschoben wird, auch hier ist die Verschiebung in den Komplexen **22** und **23**, weitaus größer als in Komplex **24**. Somit konnte mittels UV-Vis-spektroelektrochemischer Untersuchungen und der Simulation der Cyclovoltammogramme die geringere Oxophilie der Ru^{2+}- und Os^{2+}-Ionen bewiesen werden. Die Verbindungen **18**$^{+}$ und **19**$^{+}$ zeigen keine oder nur eine geringe Reaktivität gegenüber Wasserstoff, was auf eine zu geringe Wasserstoffaffinität zurückgeführt wird.

5 Experimenteller Teil

5.1 Methoden und Geräte

Röntgendiffraktometrie wurde von Dr. Wolfgang Frey [Bruker Apex II Duo] mit monochromatischer Molybdän-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å; Monochromator: Graphit) oder Kupfer- K_α-Strahlung (λ = 1.5406 Å) bei 100 K am jeweiligen Gerät durchgeführt. Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97.[178] In ORTEP-Darstellungen sind die Schwingungsellipsoide der Atome mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dargestellt. Wasserstoffatome, Solvate und Gegenionen wurden zur Verdeutlichung weggelassen.

^{1}H-, **13C-** und **^{77}Se-NMR** Spektren wurde von Michela Benzinger, Katharina Török und Barbara Förtsch auf einem Bruker AV 250 Spektrometer (^{1}H-NMR: 250.1 MHz; ^{77}Se-NMR: 101.3 MHz) aufgenommen. Als interner Standard diente bei ^{1}H-NMR-Spektren das ^{1}H-Signal des jeweiligen Lösungsmittels.

Cyclovoltammetrie wurden mit Geräten der Firma EG&Princeton Applied Research durchgeführt. Dies umfasst den Potentiostat/Galvanostat M 273 A und der Funktionsgenerator M 175. Als Messprogramm wurde Electrochemistry PowerSuite von Princeton Applied Research verwendet. Die Elektrodenanordnung bestand aus einer Dreielektrodenkonfiguration aus Arbeitselektrode (Glaskohlenstoff), Gegenelektrode (Platin) und einer Referenzelektrode (Silberdraht). Die Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre in einer 0.1 molaren Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat/Dichlormethan-Lösung durchgeführt. Als interner Standard kamen die Systeme Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) oder Decamethylferrocen/ Decamethylferrocenium (Fc^*/Fc^{*+}) zur Verwendung. Alle Potentiale sind gegen Fc/Fc^+ angegeben.[179] Falls keine Vorschubgeschwindigkeit explizit angegeben wurde, verlief die Messung mit 100 mV/s und einer Glaskohlenstoffelektrode. Die Simulationen wurden mit dem Programm DigiElch 7.0 durchgeführt.

Spektroelektrochemische UV/Vis/NIR- -Messungen wurden an einem TIDAS Diodenarray der Firma J&M Analytik AG (UV/VIS/NIR) teilweise 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[110] (optically transparent thin-layer electrochemical cell) bzw. einer Tieftemperatur-OTTLE-Zelle mit Kryostat[180] am Institute of Chemistry an der University of Reading (UK) durchgeführt.

ESR- Messungen wurden von Dipl. Chem. Fabian Ehret oder Dr. David Schweinfurth mit einem BRUKER EMX (X-Band) durchgeführt. Simulationen der experimentellen Spektren wurden mit dem Programm Easyspin[181] von Dipl. Chem. Fabian Ehret, Dr. David Schweinfurth oder mit dem Programm Simfonia (Bruker) vorgenommen.

Elementaranalysen (C-, H-, N-Analysen) wurden an einem Perkin Elmer Analyzer 240 von Barbara Förtsch durchgeführt.

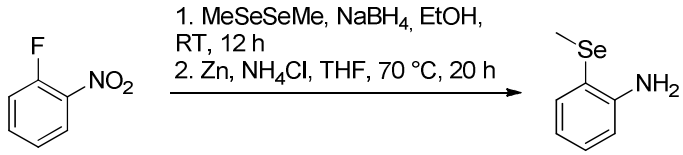
DFT-Rechnungen wurden in Kooperation mit Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Department of Electrocatalysis, Prag) angefertigt. Zum Einsatz kam das Programm Gaussian 09.C01[182] mit dem Programmpaket Amsterdam Density Functional (ADF2012.01).[183]

5.2 Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

Alle Synthesen und Aufreinigungsschritte wurden mit Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon 5.0 verwendet [Air Liquide]. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln[184] unter Argon-Atmosphäre absolutiert und anschließend entgast.

Als **Ausgangsmaterialien** $[(p\text{-Cym})RuCl_2]_2$ (98%) [ABCR], $[(p\text{-Cym})OsBr_2]_2$,[185] $AgBF_4$(99%) [ABCR], $AgPF_6$ [ABCR], $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$, $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$, $Cu(BF_4)_2*H_2O$ [Sigma-Aldrich], $Cu(OTf)_2$ [ABCR], Methylthioanilin [ABCR], o-Anisidin [Sigma-Aldrich], 2-Ethyl-Anilin [ABCR], 3,5-*tert*-butyl-catechol [Sigma-Aldrich], Dimethyldiselenid [Sigma-Aldirch], 2-Fluor-Nitrobenzol [Sigma-Aldrich], $NaBH_4$ [Sigma-Aldrich], KAr^F[186, 187], $FerroceniumBAr^F$[188], Brom-3,5-ditrifluormethylbenzol [ABCR]. Die Ausgangsmaterialien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

5.3 Synthese des Methylselenoanilin[189]

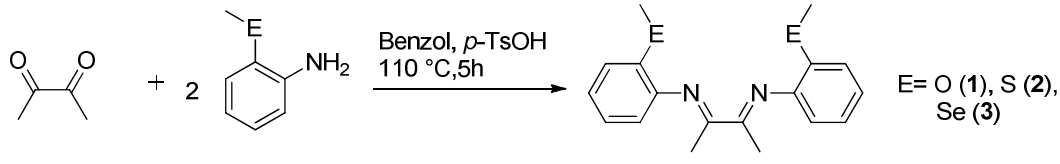


Zu einer Lösung aus Dimethyldiselenid (1 Äquiv., 5mmol, 0.47 mL) in 25 ml Ethanol wurde $NaBH_4$ (2.2 Äquiv., 10.9 mmol, 0.41 g) vorsichtig zugegeben. Es wurde solange gerührt bis die Lösung sich entfärbt, dann wurde 2-Fluoro-nitrobenzol (1.9 Äquiv., 9.2 mmol, 0.97 mL) zugegen. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, 20 ml Wasser zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit $MgSO_4$ getrocknet und das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

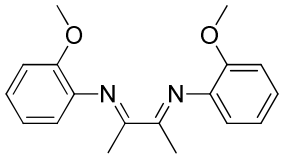
Eine Suspension aus Methylseleno-2-Nitrobenzol (1 Äquiv., 8 mmol), Zink Pulver (9.3 Äquiv., 75 mmol. 4.9 g) und Ammoniumchlorid (6 Äquiv., 48 mmol, 2.6 g) in THF (70 mL) wurde 20 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und der zurückgebliebene Feststoff wird mit Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase wurde mir $MgSO_4$ getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das orangene Öl mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan: Ethylacetat 1:1) auf gereinigt. Es wurden 790 mg des 2-Methylselenoanilins als orangefarbenes Öl erhalten (4.24 mmol 53% Ausbeute).

C_7H_9NSe, **MG**: 186.11 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.49 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.13 (ddd, *J* = 8.0, 7.3, 1.6 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1H), 6.67 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 4.34 (s, 2H), 2.25 (t, 3H, J = 5.7 Hz zu ^{77}Se).**^{13}C NMR** (63 MHz, CD_2Cl_2) δ 147.9, 135.83, 129.38, 118.54, 115.27, 114.28, 7.56. **^{77}Se** (47.7 MHz, CD_2Cl_2) δ 100.54; **Elementaranalyse berechnet für [C_7H_9NSe]**: C: 45.17; H: 4.87; N: 7.53; gefunden: C: 45.66; H: 4.96; N: 7.70%.

5.4 DAB-Liganden Synthese[190]



5.4.1 DAB_{OMe} (1)

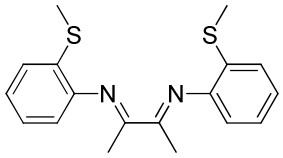


DAB_{OMe} (1)

2,3-Butadion (1 Äquiv., 10.5 mmol, 0.9 mL) und o-Anisidin (2 Äquiv., 21 mmol, 2.6 mL) wurden in Benzol (60 mL) gelöst. Dann wurde eine katalytische Menge p-Toluolsulfonsäure zugegeben Das Reaktionsgemisch wurde 3h unter Rückfluss mit einem Wasserabscheider erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Ethanol bei 18 °C wurde der Ligand **1** als gelber Feststoff erhalten. (6 mmol, 1.78 g, 57%)

$C_{18}H_{20}N_2O_2$, MG: 296.36 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 6.99 – 6.78 (m, 4H), 6.71 (dd, *J* = 7.3, 2.1 Hz, 2H), 6.60 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 3.24 (s, 6H), 2.27 (s, 6H). **^{13}C-NMR** (63 MHz, C_6D_6) δ 169.42, 148.60, 140.91, 124.56, 121.04, 120.10, 111.72, 54.82, 15.76. **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$+Na^+ 319.14; gefunden 319.14. **Elementaranalyse berechnet für [$C_{18}H_{20}N_2O_2$]**: C: 72.95; H: 6.80; N: 9.45 gefunden: C:78.97; H: 6.85; N: 9.46%.

5.4.2 DAB_{sMe} (2)



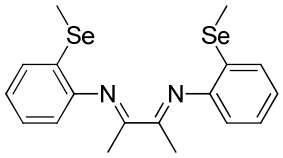
DAB_{SMe} (2)

2,3-Butadion (1 Äquiv., 3.5 mmol, 0.3 mL) und 2-Methylthioanilin (2.1 Äquiv., 7.2 mmol, 0.9 mL) wurden in Benzol (60 mL) gelöst. Dann wurde eine katalytische Menge p-Toluolsulfonsäure zugegeben Das Reaktionsgemisch wurde 3h unter Rückfluss mit einem Wasserabscheider erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Ethanol bei 18 °C wurde der Ligand **2** als gelber Feststoff erhalten. (1.1 mmol, 344 mg, 30%)

$C_{18}H_{20}N_2S_2$, MG: 328.49 g mol^{-1} **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.09 – 7.02 (m, 2H), 7.00 – 6.87 (m, 4H), 6.54 – 6.47 (m, 2H), 2.30 (s, 6H), 1.97 (s, 6H). **^{13}C NMR** (63 MHz, C_6D_6) δ 169.07 (s), 148.81 (s), 128.93 (s), 125.86 (s), 125.22 (s), 124.44 (s), 117.94 (s), 15.60 (s), 14.42 (s). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S_2$+Na^+ 351.10; gefunden: 351.10.

Elementaranalyse berechnet für [$C_{18}H_{20}N_2S_2$]: C: 65.81; H: 6.14; N: 8.53 gefunden: C: 65.52; H: 6.32; N: 8.17%.

5.4.3 DAB_{SeMe} (3)



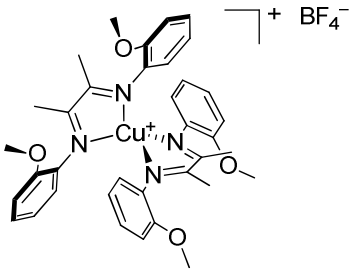
DAB_{SeMe} (3)

2,3-Butadion (1 Äquiv., 2.3 mmol, 0.2 mL) und 2-Methylthioanilin (2.1 Äquiv., 4.8 mmol, 0.9 mL) wurden in Benzol (20 mL) gelöst. Dann wurde eine katalytische Menge p-Toluolsulfonsäure zugegeben Das Reaktionsgemisch wurde 3h unter Rückfluss mit einem Wasserabscheider erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Ethanol bei 18 °C wurde der Ligand **3** als gelber Feststoff erhalten. (1.1 mmol, 477 mg, 49%).

$C_{18}H_{20}N_2S_2$, **MG**: 423.28 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.39 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.25 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.14 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 6.74 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 2.36 – 2.27 (m, 3H), 2.23 (d, *J* = 2.0 Hz, 3H). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{18}H_{20}N_2Se_2$+Na^+ 446.98; gefunden 446.98. **^{77}Se NMR** (76 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.42 (s). **Elementaranalyse berechnet für [$C_{18}H_{20}N_2Se_2$]**: C: 51.20; H: 4.77; N: 6.63 gefunden: C: 51.44; H: 4.85; N: 6.50%.

5.5 Synthese der DAB-Komplexe

5.5.1 $[Cu(DAB_{OMe})_2]BF_4$ (4)BF_4



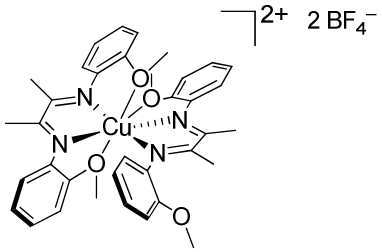
(4)BF_4

$Cu(MeCN)_4BF_4$ (1 Äquiv., 0.12 mmol, 33.8 mg) wurde mit DAB_{OMe} (2 Äquiv., 0.25 mmol, 74 mg) in CH_2Cl_2 (20 mL) eine Stunde bei RT unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Nach Waschen mit Toluol und Trocknen

am Vakuum wurde der Komplex **(4)BF_4** als purpurfarbener Feststoff analysenrein erhalten (0.08 mmol, 64 mg, 73%).

$C_{36}H_{40}CuN_4O_4BF_4$, **MG**: 743.07 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.35 – 7.17 (m, 1H), 7.05 – 6.88 (m, 1H), 6.69 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 3.69 (s, 2H), 1.96 (s, 2H). **HMMS (ESI) *m/z*:** berechnet für $C_{36}H_{40}CuN_4O_4BF_4^+$: 655.23 gefunden: 655.23 **Elementaranalyse berechnet für [$C_{36}H_{40}CuN_4O_4BF_4$]**: C: 58.54; H: 5.84; N: 7.38 gefunden: C: 58.74; H: 5.67; N: 7.26%.

5.5.2 [$Cu(DAB_{OMe})_2$]$(BF_4)_2$ (4)$(BF_4)_2$

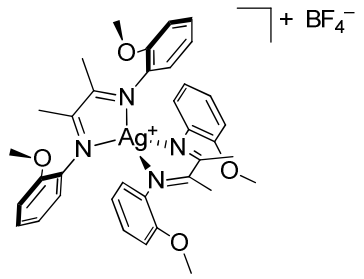


(4)$(BF_4)_2$

$Cu(MeCN)_4BF_4$ (1 Äquiv., 0.25 mmol, 71 mg) wurde mit DAB_{OMe} (2 Äquiv., 0.5 mmol, 148 mg) in CH_2Cl_2 eine Stunde bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend wurden $AgBF_4$ (1 Äquiv., 0.25 mmol, 48.5 mg) zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren über Celite und Umkristallisieren aus DCM/Et_2O wurde der Komplex **(4)$(BF_4)_2$** als brauner Feststoff analysenrein erhalten (0.16 mmol, 128mg, 62%).

$C_{36}H_{40}CuN_4O_4(BF_4)_2$, **MG**: 829.88 g mol^{-1}. **MS (ESI) *m/z***: berechnet für $C_{36}H_{40}CuN_4O_4^+$: 655.23 gefunden: berechnet: 655.23. **Elementaranalyse berechnet für [$C_{36}H_{40}CuN_4O_4$, 2(BF_4), $C_2H_4Cl_2$]**: C: 49.14; H: 4.77; N:6.03; gefunden: C: 49.14; H: 4.876; N:6.36%.

5.5.3 $[Ag(DAB_{OMe})_2]BF_4$ $(5)BF_4$

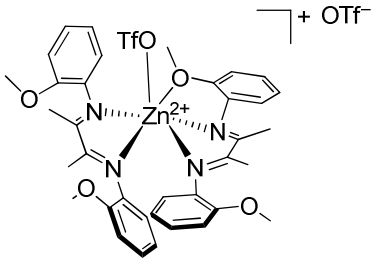


$(5)BF_4$

$AgBF_4$ (1 Äquiv., 0.33 mmol, 65.7 mg) und DAB_{OMe} (2 Äquiv., 0.66 mmol, 200 mg) wurden unter Schutzgas in MeCN (10 mL) gelöst. Nach 1 min trat ein Farbumschlag von gelb nach orange ein. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt. Nach Waschen mit Diethylether und Trocknen am Vakuum wurde der Komplex **$(5)BF_4$** als roter Feststoff erhalten (0.30 mmol, 245 mg, 92%).

$AgC_{36}H_{40}N_4O_4BF_4$, **MG**: 787.40 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.25 (ddd, *J* = 8.3, 7.5, 1.6 Hz, 2H), 7.04 – 6.88 (m, 4H), 6.61 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 2H), 3.73 (s, 6H), 2.20 (s, 6H). **Elementaranalyse berechnet für [$AgC_{36}H_{40}N_4O_4$, BF_4]**: C: 54.01; H: 5.21; N: 7.12 gefunden: C: 53.96; H: 5.09; N: 7.13%.

5.5.4 $[Zn(DAB_{OMe})_2](OTf)_2$ $(6)(OTf)_2$



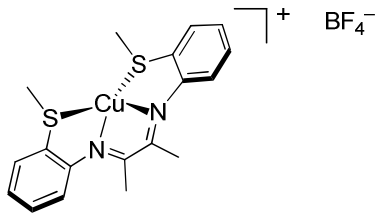
$(6)(OTf)_2$

$Zn(OTf)_2$ (1 Äquiv., 0.29 mmol, 105 mg) und DAB_{OMe} (2 Äquiv., 0.58 mmol, 171 mg) wurden in Dichlormethan (5 mL) unter Argonatmosphäre 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Fällen wurden 5 mL Diethylether zu gegeben. Nach dem Filtrieren des Feststoffs und waschen mit Diethylether wurde der Komplex **$(6)(OTf)_2$** als gelber Feststoff analysenrein erhalten (0.23 mmol 152 mg, 79%)

$C_{20}H_{20}F_6N_2O_8S_2Zn$, **MG**: 689.88 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.32 – 7.21 (m, 1H), 6.87 (dd, *J* = 12.1, 4.5 Hz, 1H), 6.45 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 3.77 (s, 1H), 2.48 (s,

1H). **Elementaranalyse berechnet für [$C_{20}H_{20}F_6N_2O_8S_2Zn$]**: C:47.73; H: 4.22; N: 5.86; gefunden: C:47.61; H: 4.47; N: 5.77%.

5.5.5 [$CuDAB_{SMe}$]BF_4 (7)BF_4

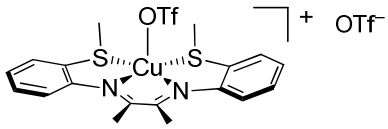


(7)BF_4

DAB_{SMe} (1 Äquiv., 0.1 mmol, 33 mg) und $Cu(BF_4)_2$ (1 Äquiv., 0.1 mmol, 24 mg) wurden in Ethanol (20 mL) gelöst und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der rot violette Niederschlag abfiltriert. Nach Umkristallisieren in wenig Dichlormethan und Trocknen am Vakuum wurde der Komplex **(7)BF_4** als violetter Feststoff analysenrein erhalten (0.07 mmol, 32 mg, 66%).

$C_{18}H_{20}BF_4CuN_2S_2$, **MG**: 478.84 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.74 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 2H), 7.62 – 7.47 (m, 4H), 2.87 (s, 6H), 2.60 (s, 6H). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{18}H_{20}BF_4CuN_2S_2^+$: 391.04 gefunden: 391.04. **Elementaranalyse berechnet für [$C_{18}H_{20}BF_4CuN_2S_2$]**: C: 45.15; H: 4.21; N: 5.85 gefunden: C:45.28; H: 4.21; N: 5.58%.

5.5.6 [$CuDAB_{SMe}$]$(OTf)_2$ (7)$(OTf)_2$

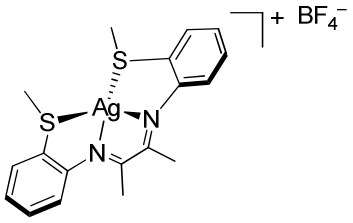


(7)$(OTf)_2$

59 mg (0.16 mmol) des Kupfersalzes und 52 mg (0.16 mmol) DAB_{SMe} wurden in trockenem DCM gelöst und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 24 h bei -18 °C gelagert, damit das Produkt vollständig ausfiel. Der Feststoff wurde filtriert und mit trockenem DCM und Toluol gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum wurde der Komplex **(7)$(OTf)_2$** als grüner Feststoff erhalten (0.13 mmol, 89 mg, 80%).

$C_{20}H_{20}CuN_2S_4F_6O_6$, **MG**:: 690.18 g mol^{-1}. **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{18}H_{20}BF_4CuN_2S_2^+$: 391.04 gefunden: 391.04. **Elementaranalyse berechnet für [$C_{18}H_{20}CuN_2S_2$, 2(CF_3SO_3)]**: C: 34.80; H: 2.92; N: 4.06 gefunden: C: 34.65; H: 2.84; N: 3.93%.

5.5.7 $[AgDAB_{SMe}]BF_4$ $(8)BF_4$

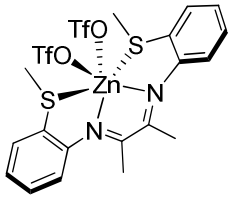


$(8)BF_4$

DAB_{SMe} (1 Äquiv., 0.54 mmol, 105.5 mg) und $AgBF_4$ (1 Äquiv., 0.54 mmol, 177.12 mg) wurden in Dichlormethan (10 mL) bei RT 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Feststoff mit Hexan gewaschen dann in Dichlormethan aufgenommen, anschließend mit Diethylether gefällt und filtriert. Der gelbe Feststoff wurde in Dichlormethan aufgenommen und im Tiefkühlschrank kristallisiert. Nach Filtrieren konnte Komplex **$(8)BF_4$** als gelber Feststoff analysenrein erhalten werden. (0.48 mmol, 250 mg, 89%).

$C_{18}H_{20}N_2S_2AgBF_4$, **MG**: 523.17 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.69 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2H), 7.54 (td, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 7.43 (td, *J* = 7.6, 1.5 Hz,2H), 7.25 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 2.74 (s, 6H), 2.55 (s, 6H). **Elementaranalyse berechnet für [$C_{18}H_{20}N_2S_2AgBF_4$]**: C: 41.32; H: 3.85; N: 5.35; S: 12.26 gefunden: C: 41.69; H: 4.18; N: 5.20; S: 12.01%.

5.5.8 $[ZnDAB_{SMe}](OTf)_2$ (9)



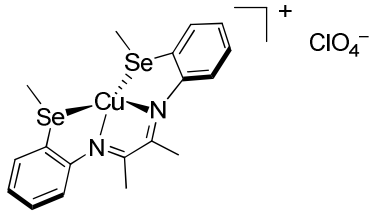
$(9)(OTf)_2$

$Zn(OTf)_2$ (1 Äquiv., 0.14 mmol, 50 mg) und DAB_{SMe} (1 Äquiv., 0.14 mmol, 45 mg) wurden in Dichlormethan (5 mL) 3 h bei RT gerührt. Zum Fällen werden 5 ml Diethylether zu gegeben. Nach Filtrieren und Waschen mit Diethylether wurde Komplex **9** als gelber Feststoff erhalten. (0.11 mmol, 57 mg, 81%).

$C_{20}H_{20}F_6N_2O_6S_4Zn$; **MG**: 692.01 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.66 – 7.59 (m, 2H), 7.58 – 7.44 (m, 4H), 7.33 – 7.21 (m, 2H), 2.72 (s, 6H), 2.62 (s, 6H).

Elementaranalysen berechnet für [$C_{20}H_{20}F_6N_2O_6S_4Zn$]: C: 34.71; H: 2.91; N: 4.05; gefunden: C: 34.98; H: 3.12; N: 3.89%.

5.5.9 [$CuDAB_{SeMe}$]ClO_4 (10)ClO_4

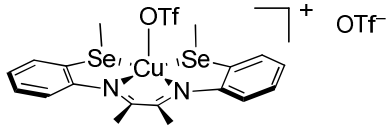


(10)ClO_4

$Cu(MeCN)_4ClO_4$ (1 Äquiv., 0.12 mmol, 39mg) wurde mit DAB_{SeMe} (1 Äquiv., 0.12 mmol, 50 mg) in Dichlormethan (10 mL) 1 h bei RT unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die Lösung verfärbte sich sofort lila. Das Lösungsmittel wurde unterverminderten Druck auf die Hälfte reduziert. Anschließen wurde zum Fällen des Komplexe Diethylether zugegeben. Der Feststoff wurde abfiltriert. Nach Kristallisation aus einer Dichlormethan/Ether-Mischung (3:1) bei -18°C wurde der Komplex **(10)ClO_4** als lilafarbener Feststoff analysenrein erhalten. (0.10 mmol, 57 mg, 81%).

$C_{18}H_{20}CuN_2Se_2ClO_4$, **MG**: 585.28 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.72 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.53 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.34 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 2.59 – 2.39 (m, 1H). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{18}H_{20}CuN_2Se_2^+$: 486.93 gefunden: 486.92. **Elementaranalyse berechnet für [$C_{18}H_{20}CuN_2Se_2$, ClO_4]**: C: 36.94; H: 3.44; N: 4.79, gefunden: C: 37.61; H: 3.63; N: 4.63%.

5.5.10 [$CuDAB_{SeMe}$]$(OTf)_2$ (10)$(OTf)_2$

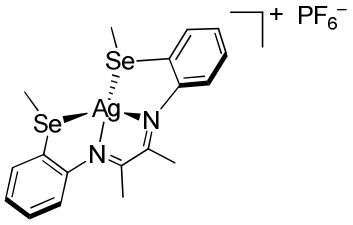


(10)$(OTf)_2$

$Cu(OTf)_2$ (1 Äquiv., 0.13 mmol, 50 mg) und DAB_{SeMe} (1 Äquiv., 0.13 mmol, 58 mg) wurden in trockenem Dichlormethan gelöst und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 24 h bei -18 °C gelagert, damit das Produkt vollständig ausfiel. Der Feststoff wurde filtriert und mit trockenem Dichlormethan und Toluol gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum wurde der Komplex **(7)$(OTf)_2$** als grüner Feststoff erhalten (0.08 mmol, 67 mg, 65%).

$C_{20}H_{20}CuN_2S_2Se_2F_6O_6$, **MG**: 783.96 g mol^{-1}. **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{18}H_{20}CuN_2Se_2^+$: 486.92 gefunden: 486.92. **Elementaranalyse berechnet für [$C_{20}H_{20}CuN_2S_2Se_2F_6O_6$]**: C: 30.64; H: 2.57; N: 3.57, gefunden: C: 30.59; H: 2.64; N: 3.37%.

5.5.11 [AgDAB$_{SeMe}$]PF$_6$ (11)PF$_6$



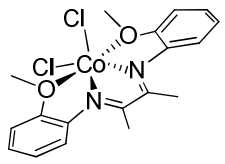
(11)BF$_4$

DAB$_{SeMe}$ (1 Äquiv., 0.15 mmol, 65 mg) und AgPF$_6$ (1 Äquiv., 0.15 mmol, 50 mg) von wurden in 10 ml DCM und bei RT gerührt. Der Nach 12 h rühren wurde das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff wurde mit Hexan gewaschen dann in DCM aufgenommen und anschließend mit Diethylether gefällt und filtriert. Der gelbe Feststoff wurde in DCM aufgenommen und im Tiefkühlschrank kristallisiert. Nach Filtrieren konnte Komplex **(11)PF$_6$** als gelber Feststoff analysenrein erhalten werden. (0.13 mmol, 87 mg, 87%).

$C_{18}H_{20}N_2Se_2AgPF_6$, **MG**: 675.12 g mol^1. **^{1}H-NMR** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.71 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.48 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.28 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.14 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H), 2.47 – 2.43 (m, 1H), 2.43 (s, 1H). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{18}H_{20}AgN_2Se_2^+$: 530.90 gefunden: 530.90. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{18}H_{20}N_2Se_2AgPF_6$]**: C: 32.02; H: 2.99; N: 4.15; gefunden: C: 31.22; H: 2.944; N: 3.85%.

5.6 Synthese der Cobalt-DAB$_{EMe}$ Komplexe

5.6.1 [CoDAB$_{OMe}$Cl$_2$] (12)



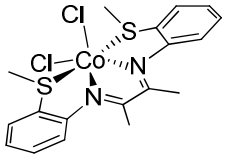
12

DAB$_{OMe}$ (**1**) (1 Äquiv., 0.51 mmol, 66.2 mg) wurde mit einem Äquivalent trockenem $CoCl_2$ (1 Äquiv., 0.51 mmol, 66.2 mg) bei RT unter Argonatmosphäre 12 h in Dichlormethan (10 mL) gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert um nicht

reagiertes $CoCl_2$ zu entfernen. Anschließend wurde Diethylether zur Lösung gegeben sodass ein brauner Feststoff ausfiel. Nach Abfiltrieren und Trocknen am Vakuum wurde Komplex **12** als gelber Feststoff analysenrein erhalten (0.41 mmol, 166 mg, 80%)

$C_{18}Cl_2CoH_{20}N_2O_2$, **MG**: 408.06 g mol^{-1}. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{18}Cl_2CoH_{20}N_2O_2$]**: C: 50.73; H: 4.73; N:6.42 gefunden: C: 49.93; H:4.64; N:6.43%.

5.6.2 [$CoDAB_{SMe}Cl_2$] (13)

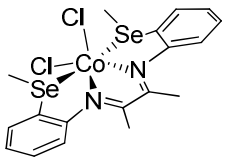


13

DAB_{SMe} (**1**) (1 Äquiv. 0.56 mmol, 72 mg) wurde mit einem Äquivalent trockenem $CoCl_2$ (1 Äquiv. 0.56 mmol, 183 mg) bei RT unter Argonatmosphäre 12 h in Dichlormethan (10 mL) gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert um nicht reagiertes $CoCl_2$ zu entfernen. Anschließend wurde Diethylether zur Lösung gegeben sodass ein brauner Feststoff ausfiel. Nach Abfiltrieren und Trocknen am Vakuum wurde Komplex **13** als brauner Feststoff analysenrein erhalten (0.41 mmol, 180 mg, 73%)

$C_{18}Cl_2CoH_{20}N_2S_2$, **MG**: 440.19 g mol^{-1} **Elementaranalysen berechnet für [$C_{18}Cl_2CoH_{20}N_2S_2$]**: C: 47.17; H: 4.40; N:6.11, S: 13.99 gefunden: C: 47.46; H:4.95; N:5.93, S: 14.30%.

5.6.3 [$CoDAB_{SeMe}Cl_2$] (14)



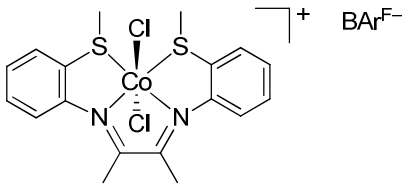
14

DAB_{SeMe} (**1**) (1 Äquiv. 0.24 mmol, 31 mg) wurde mit einem Äquivalent trockenem $CoCl_2$ (1 Äquiv. 0.24 mmol, 100 mg) bei RT unter Argonatmosphäre 12 h in Dichlormethan (10 mL) gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert um nicht reagiertes $CoCl_2$ zu entfernen. Anschließend wurde Diethylether zur Lösung gegeben sodass ein

brauner Feststoff ausfiel. Nach Abfiltrieren und Trocknen am Vakuum wurde Komplex **14** als brauner Feststoff analysenrein erhalten (0.18 mmol, 33.7 mg, 74%)

$C_{18}Cl_2CoH_{20}N_2Se_2$, **MG**: 533.98 g mol^{-1}. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{18}Cl_2CoH_{20}N_2Se_2$]**: C: 39.16; H: 3.65; N:5.07 gefunden: C: 39.92; H:4.14; N:4.69%.

5.6.4 [$CoDAB_{SMe}Cl_2$]BAr^F (13)BAr^F

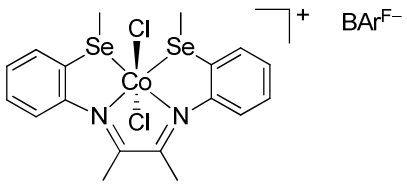


(13)BAr^F

13 (1 Äquiv., 0.08 mmol, 38 mg) wurden mit einem Äquivalent $NOPF_6$ (1 Äquiv., 0.08, 14 mg) in Dichlormethan (10 mL) bei RT gerührt. Nach wenigen Minuten fiel ein Feststoff aus. Die Suspension wurde eine weitere Stunde gerührt. Die braune Lösung wurde abdekantiert und der braune Feststoff zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Zum entstandenen Feststoff wurde Dichlormethan zugegeben und ein Überschuss an $KBAr^F$ (2 Äquiv., 0.16 mmol, 144 mg). Die Suspension wurde über Nacht gerührt anschließend wurde der weiße Feststoff über Celite abfiltriert. Die braune Lösung wurde aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde Komplex **13BAr^F** als brauner Feststoff analysenrein erhalten (0.045 mmol, 59 mg 56%).

$BC_{50}Cl_2CoF_{24}H_{32}N_2S_2$, **MG**: 1321.54 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.09 – 7.97 (m, 2H), 7.91 – 7.78 (m, 2H), 7.82 – 7.68 (m, 4H), 7.72 – 7.63 (m, 12H), 7.48 (s, 6H), 3.13 (d, 6H), 2.45 (d, 6H). **Elementaranalysen berechnet für [$BC_{50}Cl_2CoF_{24}H_{32}N_2S_2$]**: C: 45.44; H: 2.44; N:2.12 gefunden: C: 45.23; H:2.58; N:2.03%

5.6.5 [$CoDAB_{SeMe}Cl_2$]BAr^F (14)BAr^F



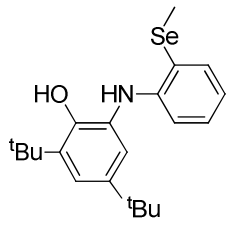
(14)BAr^F

14 (1 Äquiv., 0.06 mmol, 35 mg) wurden mit einem Äquivalent $NOPF_6$ (1 Äquiv., 0.06, 10.4 mg) in Dichlormethan (10 mL) bei RT gerührt. Nach wenigen Minuten fiel ein Feststoff aus. Die Suspension wurde eine weitere Stunde gerührt. Die braune Lösung wurde ab dekantiert und der braune Feststoff zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Zum entstandenen Feststoff wurde Dichlormethan zugegeben und ein Überschuss an $KBAr^F$ (2 Äquiv., 0.13 mmol, 117 mg). Die Suspension wurde über Nacht gerührt anschließend wurde der weiße Feststoff über Celite abfiltriert. Die braune Lösung wurde aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde Komplex **$14BAr^F$** als brauner Feststoff analysenrein erhalten (0.026 mmol, 36 mg, 43%).

$BC_{50}Cl_2CoF_{24}H_{32}N_2Se_2$, **MG**: 1415.33 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.04 – 7.87 (m,4H), 7.83 – 7.66 (m, 12H), 7.58 (s, 4H), 3.17 (d, *J* = 4.8 Hz,6H), 2.41 (s, 3H), 2.31 (s, 3H). **Elementaranalysen berechnet für [$BC_{50}Cl_2CoF_{24}H_{32}N_2Se_2$]**: C: 42.43; H: 2.28; N:1.95 gefunden: C: 39.54; H:2.32; N:1.91%.

5.7 Synthese von neuen H_2Q-Liganden

5.7.1 H_2Q_{SeMe} (15_{Se})



H_2Q_{SeMe} (15_{SeMe})

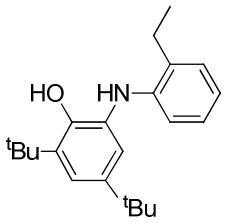
Nach der Vorschrift nach Ye et al.[19]

3, 5- Di-*tert*-butylcatechol (1 Äquiv., 5.6 mmol, 1.24 g), 2-Methylselenoanilin (1 Äquiv., 5.6 mmol, 1.04 g) und 0.1 mL Triethylamin wurden in 50 mL Heptan 3 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Das braune Öl wurde wiederrum in 20 mL Heptan gelöst und bei ~ 18 °C über Nacht gelagert. Der entstandene weiße Feststoff wurde filtriert und mit kaltem Heptan gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum wurde der Ligand **15_{SMe}** als weißer Feststoff erhalten. (2.52 mmol, 983 mg, 45%)

$C_{22}H_{29}NOSe$, **MG**: 390.42 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.54 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.47 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 6.94 – 6.80 (m, 1H), 6.65 – 6.50 (m, 2H), 6.33 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.65 (s, 9H), 1.23 (s, 9H). **^{13}C-NMR** (63 MHz,

C_6D_6) δ 150.0, 148.0, 142.3, 136.1, 135.4, 129.9, 122.1, 122.0, 120.1, 117.5, 113.9, 35.0, 34.1, 31.4, 29.5, 7.8. **^{77}Se NMR** (47.7 MHz, CD_2Cl_2) δ 94.9. **MS (ESI) *m/z*** berechnet für $C_{21}H_{29}NOSe+Na^+$ 414.13; gefunden 414.13. **Elementaranalye berechnet für [$C_{21}H_{29}NOSe$]**: C: 64.60; H: 7.49; N: 3.59; gefunden C: 64.55; H: 7.50; N: 3.52%.

5.7.2 H_2Q_{Et} (15_{Et})



H_2Q_{Et} (15_{Et})

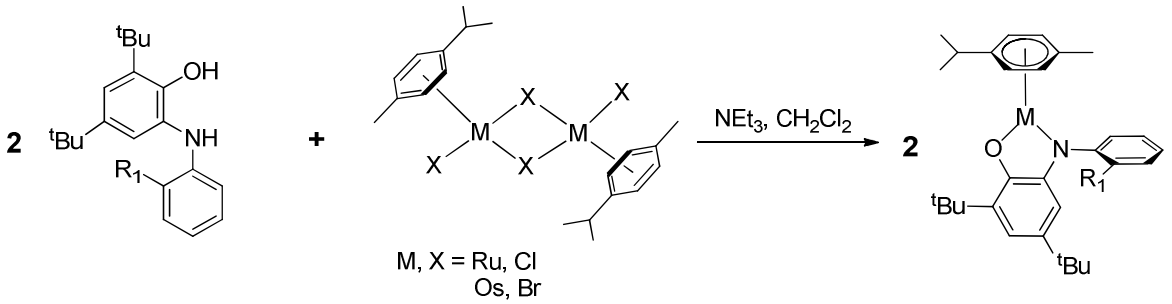
Nach der Vorschrift nach Ye et al.[19]

3, 5- Di-*tert*-butylcatechol (1 Äquiv., 22.5 mmol, 5 g), 2-Ethyloanilin (1 Äquiv., 22.5 mmol, 2.7 g, 2.7 mL) und 0.3 mL Triethylamin wurden in 150 mL Heptan 3 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Das braune Öl wurde wiederrum in 50 mL Heptan gelöst und bei ~ 18 °C über Nacht gelagert. Der entstandene weiße Feststoff wurde filtriert und mit kaltem Heptan gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum wurde der Ligand **15_{Et}** als weißer Feststoff erhalten. (17.6 mmol, 6.2 g, 78%)

$C_{22}H_{31}NO$, **MG**: 352.49 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.45 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.04 – 6.92 (m, 2H), 6.89 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.77 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.59 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.41 (s, 1H), 4.28 (s, 1H), 2.14 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.64 (s, 9H), 1.24 (s, 9H), 1.01 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H). **^{13}C-NMR** (101 MHz, C_6D_6) δ 150.33, 144.80, 142.75, 135.89, 129.89, 129.23, 128.95, 128.9, 122.50, 122.42, 122.19, 122.05, 35.60, 34.72, 32.07, 31.98, 30.36, 30.13, 29.90, 24.38, 13.76. **MS (ESI) *m/z*** berechnet für $C_{22}H_{31}NO+Na^+$ 348.23; gefunden 348.23. **Elementaranalye berechnet für [$C_{22}H_{31}NO$]**: C: 81.18; H: 9.60; N: 4.30; gefunden C: 80.48; H: 9.72; N: 4.16%.

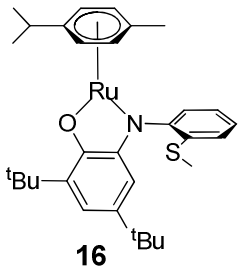
5.8 Synthese der neutralen Halbsandwichkomplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift:



$M_2Cym_2X_4$ (1 Äquiv.) und H_2Q (5 Äquiv.) wurden in 10 ml Dichlormethan/*n*-Hexan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.5 ml (20 Äquiv.) Et_3N zugegeben. Die Lösung verfärbt sich sofort von orange nach rot (Rutheniumkomplexe) bzw. von orange nach gelb-braun (Osmiumkomplexe). Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde mit 100 ml *n*-Hexan extrahiert und Et_3NHCl wurde mittels Filtration entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die roten (Rutheniumkomplexe) bzw. braunen (Osmiumkomplexe) luftempfindlichen Feststoff erhalten. Ausbeuten: **16**: 68% (63 mg), **18**: 77% (69 mg), **19** 82% (69 mg), **21** 86% (78 mg), **20** 69% (64 mg), **21**: 51% (54 mg), **23**: 59% (61 mg).

5.8.1 [$RuCymQ_{SMe}$] (16)



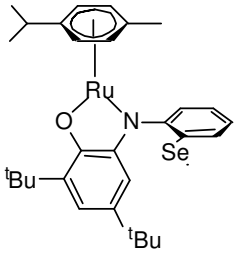
16

	M / g mol^{-1}	**n / mmol**	**m / mg**	**V / mL**
[$Ru_2Cym_2Cl_4$]	612.39	0.08	49	
H_2Q_{SMe}	343.52	0.16	55	
NEt_3	101.19	0.80	81	0.11

$C_{31}H_{41}NORuS$, **MG**: 576.80 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.37 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.10 (m, 3H, Ar-**H**), 6.84 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-**H**), 5.18 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.04 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.74 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.70 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, Cym-H), 2.58 (sep, *J* = 2.2 Hz, 1H, C**H**$(CH_3)_2$) 1.88 (s, 9H, C(C**H**$_3)_3$), 1.87 (s, 3H, SC**H**$_3$)), 1.56 (s, 3H, C**H**$_3$), 1.32 (s, 9H, C(C**H**$_3)_3$), 1.25 (d, *J* = 3.1 Hz, 3H, CH(C**H**$_3)_2$), 1.23

(d, *J* = 3.2 Hz, 3H, CH(C**H**$_3$)$_2$). **HRMS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{31}H_{41}NORuS+H^+$ 577.1950; gefunden 577.1950. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{31}H_{41}NORuS$]**: C: 64.22; H: 7.16; N: 2.43; gefunden C: 65.20; H: 7.55; N: 2.59%.

5.8.2 [RuCymQ$_{SeMe}$] (17)

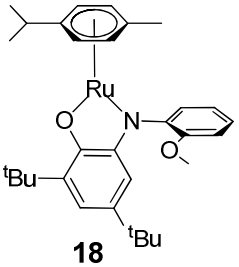


17

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[$Ru_2Cym_2Cl_4$]	612.39	0.08	49	
H_2Q_{SeMe}	390.42	0.16	62	
NEt_3	101.19	0.80	81	0.11

$C_{31}H_{41}NORuSe$, **MG:** 625.69 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (400 MHz, C_6D_6) δ 7.35 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H, Ar-**H**), 7.11 – 7.00 (m, 4H, Ar-**H**), 6.84 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H, Ar-**H**), 5.21 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.03 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.75 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.70 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H, Cym-**H**), 2.60 (sept, 6.6 Hz, 1H, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.86 (s, 9H, C(C**H**$_3$)$_3$), 1.73 (s, 3H, SeC**H**$_3$), 1.54 (s, 3H, Ar-C**H**$_3$), 1.30 (s, 9H, C(C**H**$_3$)$_3$), 1.24 (d, 6.6 Hz, 6H, CH(C**H**$_3$)$_2$), 1.21 (d, 6.6 Hz, 6H, CH(C**H**$_3$)$_2$). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{31}H_{41}NORuSe^+$: 625.1 (625.2). **Elementaranalysen berechnet für [$C_{31}H_{41}NORuSe$]:** (625.69): C 59.70; H 6.63; N 2.25; gefunden: C 60.01; H 6.77; N, 2.20%.

5.8.3 [RuCymQ$_{OMe}$] (18)

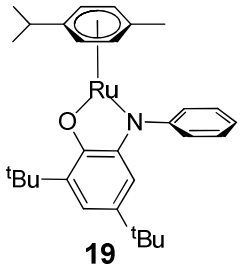


18

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[$Ru_2Cym_2Cl_4$]	612.39	0.08	49	
H_2Q_{OMe}	327.46	0.16	52	
NEt_3	101.19	0.80	81	0.11

$C_{31}H_{41}NO_2Ru$, **MG**: 560.72 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.35 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.28 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.10 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1H, Ar-**H**), 6.95 (dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, Ar-**H**), 6.91 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-**H**), 6.75 (dd, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 1H, Ar-**H**), 5.05 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.98 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.76 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.64 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H,Cym-**H**), 3.18 (s, 3H, OC**H**$_3$), 2.44 (sep, *J* = 6.6 Hz, 1H, CH(C**H**$_3$)$_2$), 1.86 (s, 9H, C(C**H**$_3$)$_3$), 1.62 (s, 3H, C**H**$_3$), 1.33 (s, 9H, C(C**H**$_3$)$_3$), 1.19 (dd, *J* = 6.6 Hz, 6H, CH(C**H**$_3$)$_2$). **HRMS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{31}H_{41}NO_2Ru+H^+$: 561.2200 gefunden: 561.2189. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{31}H_{41}NO_2Ru$]**: C: 66.40; H: 7.37; N: 2.50; gefunden: C: 66.70; H: 7.50; N: 2.49%.

5.8.4 [$RuCymQ_H$] (19)

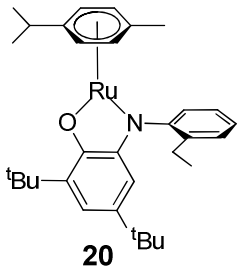


19

	M / g mol^{-1}	**n / mmol**	**m / mg**	**V / mL**
[$Ru_2Cym_2Cl_4$]	612.39	0.08	49	
H_2Q_H	297.43	0.16	48	
NEt_3	101.19	0.80	81	0.11

$C_{30}H_{39}NORu$, **MG**: 530.70 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.37 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.29 – 7.16 (m, 2H,Ar-**H**), 7.07 (dt, *J* = 4.7, 2.0 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.03 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-**H**), 4.97 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.62 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Cym-**H**), 2.38 (sep, J=6.9 Hz, 1H, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.88 (s, 9H, C(C**H**$_3$)$_3$), 1.50 (s, 3H, C**H**$_3$), 1.30 (s, 9H, C(C**H**$_3$)$_3$), 1.14 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH(C**H**$_3$)$_2$). **HRMS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{30}H_{39}NORu^+$: 531.2077; gefunden: 531.2083. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{30}H_{39}NORu$]**: C: 69.08; H: 8.08; N: 2.44; gefunden: C: 68.97; H: 8.07; N: 2.33%.

5.8.5 [RuCymQ$_{Et}$] (20)

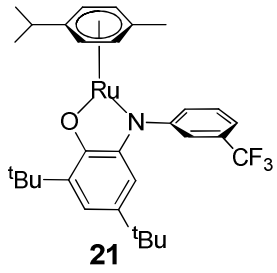


20

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[Ru$_2$Cym$_2$Cl$_4$]	612.39	0.08	49	
H$_2$Q$_{Et}$	325.49	0.16	52	
NEt$_3$	101.19	0.80	81	0.11

C$_{32}$H$_{43}$NORu, **MG**: 558.75 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.41 (dd, *J* = 5.1, 4.1 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.35 – 7.20 (m, 3H, Ar-**H**), 6.92 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-**H**), 6.34 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-**H**), 5.42 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.07 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.00 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Cym-**H**), 2.80 – 2.65 (sep, 1H-C**H**$(CH_3)_2$), 2.52 – 2.33 (quint, 2H, Ar-C**H$_2$**-CH_3), 1.54 (s, 9H, C(C**H$_3$**)$_3$), 1.43 – 1.31 (m, 6H, CH(C**H$_3$**)$_2$), 1.16 – 1.06 (m, 11H, Ar-CH_2-C**H$_3$** und C(C**H$_3$**)$_3$). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{32}H_{43}NORu^+$: 559.24; gefunden: 559.24. **Elementaranalysen berechnet für [C$_{32}$H$_{43}$NORu]**: C: 68.78; H: 7.76; N: 2.51; gefunden: C: 68.53; H: 7.85, N: 2.38%.

5.8.6 [RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$] (21)



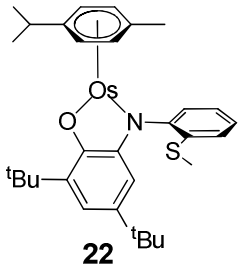
21

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[Ru$_2$Cym$_2$Cl$_4$]	612.39	0.08	49	
H$_2$Q$_{3\text{-}CF3}$	365.43	0.16	58	
NEt$_3$	101.19	0.80	81	0.11

C$_{31}$H$_{38}$F$_3$NORu, **MG**: 598.69 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.60 (m, 1H, Ar-**H**), 7.37 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.27 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-**H**), 6.99 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-**H**), 6.90 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-**H**), 4.91 (m,2H, Cym-**H**), 4.59 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Cym-**H**), 4.54 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, Cym-**H**), 2.31 (sept, *J* = 6.9 Hz,

1H, C**H**$(CH_3)_2$), 1.88 (s, 9H,C(C**H**$_3)_3$), 1.41 (s, 3H,C**H**$_3$), 1.28 (s, 9H, C(C**H**$_3)_3$), 1.09 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H, CH(C**H**$_3)_2$). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{32}H_{43}NORu^+$: 559.24; gefunden: 559.24. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{31}H_{38}F_3NORu$]**: C: 63.63; H: 7.07; N: 2.18; gefunden: C: 63.17; H: 7.15; N: 2.17%.

5.8.7 [$OsCymQ_{SMe}$] (22)

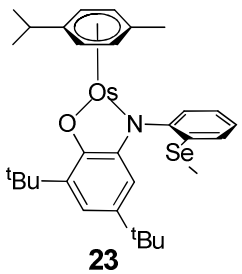


22

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[$Os_2Cym_2Br_4$]	968.51	0.08	78	
H_2Q_{SMe}	343.52	0.16	55	
NEt_3	101.19	0.80	81	0.11

$C_{31}H_{41}NOOsS$, **MG**: 665.96 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.23 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.06 – 6.99 (m, 4H Ar-**H**), 6.86 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-**H**), 5.67 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.46 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-H), 5.25 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.16 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 2.49 (sep, *J* = 6.9 Hz, 1H, C**H**$(CH_3)_2$), 1.87 – 1.82 (m, *J* = 4.1 Hz, 12H, SCH_3, C(C**H**$_3)_3$), 1.66 (s, 3H, Cym-C**H**$_3$), 1.33 (s, 9H, C(C**H**$_3)_3$), 1.24 (d, *J* = 3.2 Hz, 3H, CH(C**H**$_3)_2$), 1.21 (d, *J* = 3.2 Hz, 3H, CH(C**H**$_3)_2$). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{31}H_{41}NOOsS^+$: 667.25; gefunden: 667.25. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{31}H_{41}NOOsS$]**: C: 55.91; N: 6.21; H: 2.10; gefunden: C: 55.45; N: 6.21; H: 2.20%.

5.8.8 [$OsCymQ_{SeMe}$] (23)

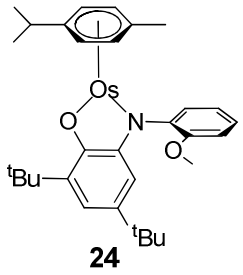


23

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[$Os_2Cym_2Br_4$]	968.51	0.08	78	
H_2Q_{SeMe}	390.42	0.16	62	
NEt_3	101.19	0.80	81	0.11

$C_{31}H_{41}NOOsSe$, **MG**: 712.85 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.27 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.03 (m, 4H, Ar-**H**), 6.93 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-**H**), 5.76 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.48 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.31 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.18 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 2.53 (sept, *J* = 13.7, 6.8 Hz, 1H, C**H**$(CH_3)_2$), 1.87 (s, 9H, C(C**H**$_3)_3$), 1.66 (d, *J* = 3.5 Hz, 6H, SeC**H**$_3$), 1.38 (d, *J* = 3.2 Hz, 9H, C(C**H**$_3)_3$), 1.31 – 1.23 (m, 6H, CH(C**H**$_3)_2$). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{31}H_{41}NOOsSe^+$: 715.19 gefunden: 715.19. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{31}H_{41}NOOsSe$]**: C: 52.23; N: 5.81; H: 1.96 gefunden: C: 51.79; N: 5.74; H: 1.90%.

5.8.9 [$OsCymQ_{OMe}$] (24)



24

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[$Os_2Cym_2Br_4$]	968.51	0.08	78	
H_2Q_{OMe}	297.43	0.16	48	
NEt_3	101.19	0.80	81	0.11

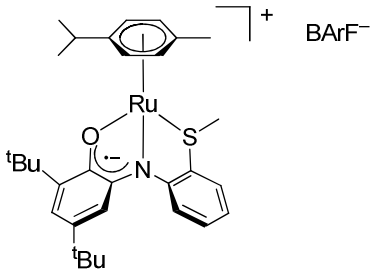
$C_{31}H_{41}NO_2Os$, **MG**: 649.89 g mol^{-1}. **^{1}H-NMR** (250 MHz, C_6D_6) δ 7.23 – 7.16 (m, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 1H, Ar-**H**), 7.07 – 6.99 (m, 1H, Ar-**H**), 6.93 – 6.84 (m, 1H, Ar-**H**), 6.73 – 6.66 (m, 1H, Ar-**H**), 5.52 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H. Cym-**H**), 5.40 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.23 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 5.07 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, Cym-**H**), 3.15 (s, 3H, OC**H**$_3$), 2.31 (sep,J=6.9, 1H, C**H**$(CH_3)_2$), 1.81 (s,9H, C(C**H**$_3)_3$), 1.73 (s, 3H, C**H**$_3$), 1.35 (s, 9H, C(C**H**$_3)_3$), 1.20 – 1.14 (m, 6H, CH(C**H**$_3)_2$). **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{31}H_{41}NO_2Os^+$: 651.27 gefunden: 651.27. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{31}H_{41}NO_2Os$]**: C: 57.29; N: 6.36; H: 2.16 gefunden; C: 59.68; N: 7.45; H: 2.06%.

5.9 Synthese der monokationischen Halbsandwichkomplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ein Äquivalent des jeweiligen Ruthenium-Cymen-Amidophenolat-Komplexes wurde unter Argonatmosphäre in Dichlormethan gelöst. Dann wurde zu der Lösung ebenfalls ein Äquivalent $FcBAr^F$ zugegeben. Die Lösung welche sofort die Farbe von rot nach lila wechselte wurde 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und dreimal mit Hexan gewaschen. Der Komplex wurde in Diethylether gelöst und anschließend mit Hexan gefällt und abfiltriert. Dieser anschließend wurde aus Benzol bei 8°C kristallisiert. Ausbeuten: **16BAr^F** 85% (43 mg), **17BAr^F** 91% (47 mg).

5.9.1 [RuCymQ$_{SMe}$]BAr^F (16)BAr^F

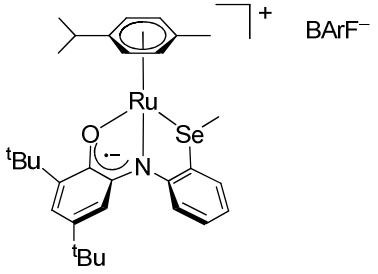


(16)BAr^F

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg
[RuCymQ$_{SMe}$]	576.80	0.035	20
FcBAr^F	1049.24	0.035	36

$C_{63}H_{53}BF_{24}NORuS$, **MG**: 1440.00 g mol^{-1}. **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{31}H_{41}NORuS^+$: 577.20 gefunden: 577.20 und $C_{32}H_{12}BF_{24}^-$: 863.06 gefunden: 863.07. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{63}H_{53}BF_{24}NORuS$]**: C: 52.55; N: 0.97; H: 3.71; S: 2.23; gefunden C: 52.42; N: 1.04; H: 3.69; S: 2.36%.

5.9.2 [RuCymQ$_{SeMe}$]BAr^F (17)(BAr^F)



(17)BAr^F

	M / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg
[RuCymQ$_{SMe}$]	625.69	0.035	22
FcBAr^{F}	1049.24	0.035	36

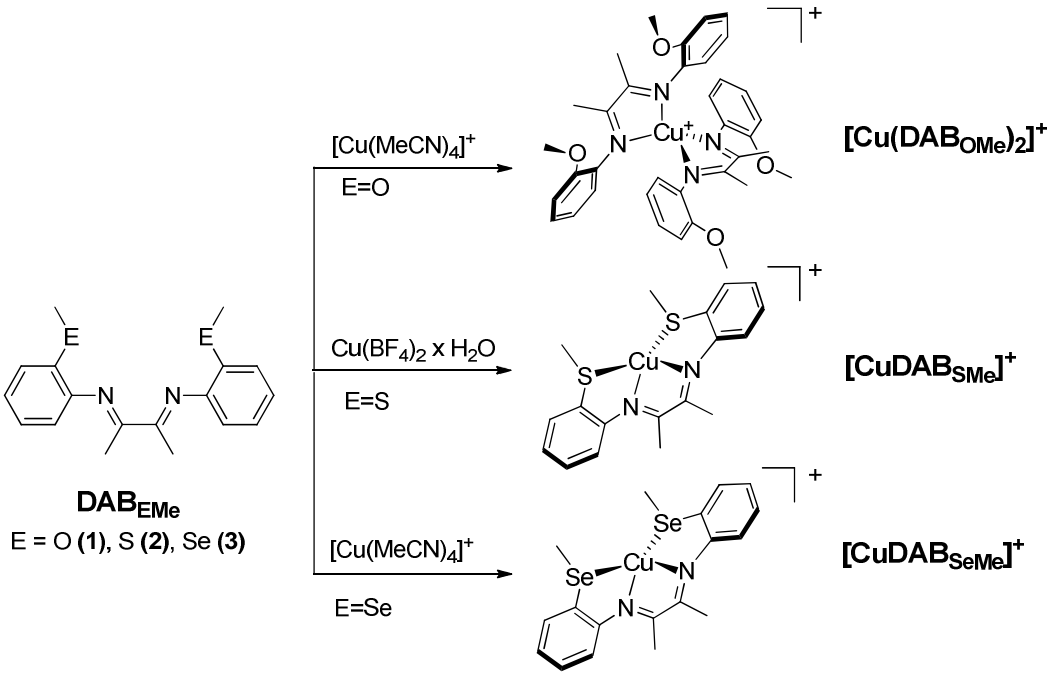
$C_{63}H_{53}BF_{24}NORuSe$, **MG**: 1486.90 g mol^{-1}. **MS (ESI)** ***m/z*** berechnet für $C_{31}H_{41}NORuSe^{+}$: 625.1 gefunden: 625.1. **Elementaranalysen berechnet für [$C_{63}H_{53}BF_{24}NORuSe$]**: C: 50.89; N: 0.94; H: 3.59; gefunden: C: 51.18; N: 0.89; H: 3.70%.

.

6 Zusammenfassung

Es gelang die Synthese von neuen hemilabilen DAB-Liganden des Typs ENNE (DAB_{EMe}, E = O (**1**), N (**2**), S (**3**)), wie auch die Synthese entsprechender Cu^{+}-, Cu^{2+}-, Zn^{2+}-, Ag^{+}-, Co^{2+}- und Co^{3+}-Komplexe.

Der erste Teil (Kapitel 2) befasst sich mit der Synthese von Komplexen dieser Liganden mit d^{10}-Metallionen (Zn^{2+}, Ag^{+}) und insbesondere mit dem Cu^{+}/Cu^{2+}-Redoxsystem. Bei der Synthese der Cu^{+}-Komplexe mit den Liganden DAB_{SMe} und DAB_{SeMe} wurden 1:1-Verbindungen erhalten, wohingegen auf Grund der schwachen Koordination der Etherfunktion 2:1-Komplexe (Ligand:Metall) mit dem Liganden DAB_{OMe} gebildet wurden (Schema 37). Die synthetisierten Komplexe wurden sowohl strukturell und elektrochemisch als auch spektroskopisch untersucht.



Schema 37: Synthese der Kupfer(I)-DAB_{EMe} Komplexe $[Cu(DAB_{OMe})_2]^{+}$; $[CuDAB_{SMe}]^{+}$ und $[CuDAB_{SeMe}]^{+}$.

Die Einkristallstrukturanalysen der Cu^{+}-Komplexe $[Cu(DAB_{OMe})_2]^{+}$, $[CuDAB_{SMe}]^{+}$ und $[CuDAB_{SeMe}]^{+}$ zeigten, dass die Koordinationssphäre immer verzerrt tetraedrisch ist. In Komplex $[Cu(DAB_{OMe})_2]^{+}$ koordinieren die Etherfunktionen nicht, der Diederwinkel zwischen N-Cu-N und N-Cu-N ist hier mit $\theta = 67.44°$ auf Grund der höheren Flexibilität größer als der Diederwinkel N-Cu-N und E-Cu-E mit $\theta = 43.2°$ ($[CuDAB_{SMe}]^{+}$) bzw. $\theta = 40.8°$ ($[CuDAB_{SeMe}]^{+}$). Die Strukturen der entsprechenden Cu^{2+}-Komplexe konnten

ebenfalls erhalten werden, wobei sich jedoch zeigte, dass die Cu^{2+}-Komplexe **[CuDAB$_{SMe}$]$^{2+}$** und **[CuDAB$_{SeMe}$]$^{2+}$** nur mit koordinierenden Anionen wie z.B. OTf^- isolierbar sind, der Komplex **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^{2+}$** jedoch auch mit schwach koordinierenden Anionen (BF_4^- und PF_6^-) erhalten wird. Die Koordinationssphären der Cu^{2+}-Komplexe **[CuDAB$_{SMe}$]$^{2+}$** und **[CuDAB$_{SeMe}$]$^{2+}$** bilden eine quadratische Pyramide, wobei der axiale Ligand entweder ein OTf^-- Anion oder ein Wassermolekül ist. Im Komplex **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^{2+}$** wurden Koordinationszahlen von sieben und acht in unterschiedlichen Einkristallen gefunden, neben den Iminstickstoffatomen koordinieren die Etherfunktionen mehr oder weniger stark, womit die Hemilabilität des Liganden DAB_{OMe} belegt werden konnte (Abbildung 6-1).

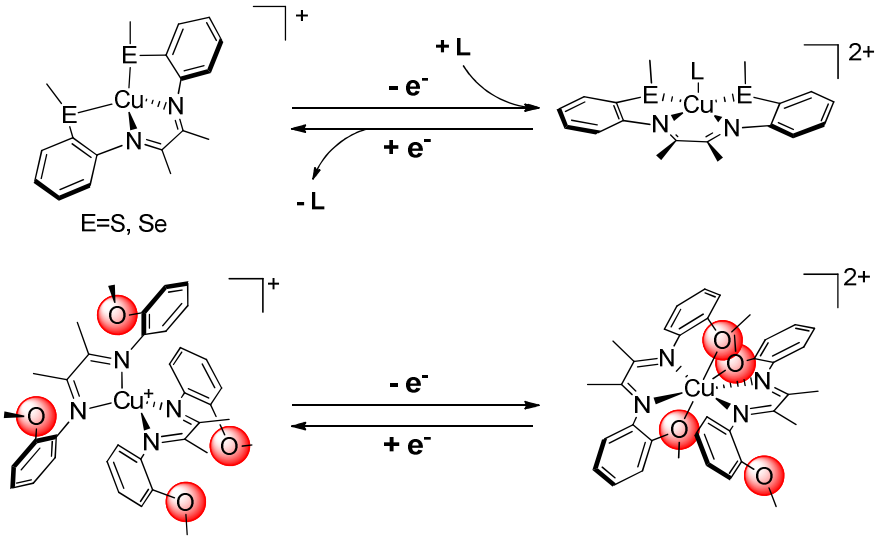


Abbildung 6-1: Koordinationsänderung während des Cu^+/Cu^{2+}-Redoxprozesses in den Komplexen **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** bzw. **[CuDAB$_{SeMe}$]** (oben) und **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]** (unten) aus den Einkristallstrukturanalysen.

Alle Cyclovoltammogramme zeigen eine quasireversible Oxidation, in der Reduktion unterscheiden sich der Komplex **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$** von **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** und **[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$**. Während Komplex **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$** nur eine Reduktion ($2e^-$-Übergang) zeigt, weisen die Komplexe **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** und **[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$** zwei Reduktionswellen auf, die in der Summe einen $1e^-$-Übergang ergeben. Die Cyclovoltammogramme der Oxidationen wurden simuliert (Abbildung 6-2). Dabei zeigte sich, dass die Gleichgewichte auf den erwarteten Seiten liegen, d.h. dass für die Cu^+-Komplexe die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie mit der Koordinationszahl vier favorisiert wird, für die Cu^{2+}-Komplexe dagegen eine höhere

Koordinationszahl bevorzugt wird. Die Halbwertszeiten der Konversionen sind der Simulation zufolge sehr schnell.

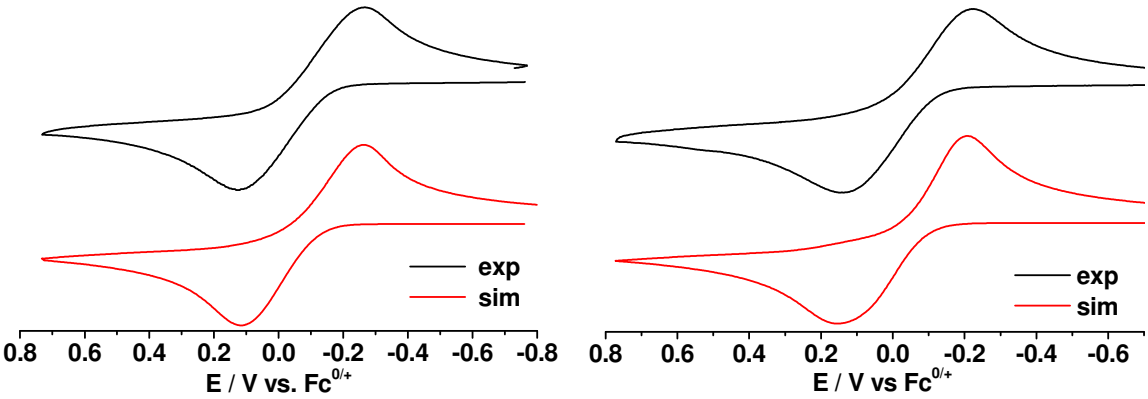


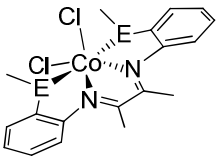
Abbildung 6-2: Cyclovoltammogramme der Komplexe **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** (links) und **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$** (rechts) in 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2 (**[CuDAB$_{SMe}$]$^+$**) oder 0.1 Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 (**[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$**) bei 100 mV/s.

Die oxidierten Formen **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^{2+}$**, **[CuDAB$_{SMe}$]$^{2+}$** und **[CuDAB$_{SeMe}$]$^{2+}$** weisen ein für Cu^{2+} typisches anisotropes ESR-Signal bei 110 K auf. UV-Vis-Spektroelektrochemie der Komplexe zeigte eine irreversible Reduktion in Komplex **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$**. Dagegen ist die Reduktion der Komplexe **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** und **[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$** chemisch reversibel, jedoch ist die Re-Oxidation stark zu positiven Potentialen verschoben, was bedeutet, dass während der Reduktion vermutlich eine Koordinationsänderung stattfindet. Die reduzierten Komplexe **„[CuDAB$_{SMe}$]“** und **„[CuDAB$_{SeMe}$]“** sind nicht ESR-aktiv. Somit konnte gezeigt werden, dass in den Komplexen **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** und **[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$** die Reorganisationsenergie (Kristallstrukturen, Diederwinkel in Cu^+-Komplexen) relativ gering ist. Außerdem konnte der hemilabile Charakter der Etherfunktion im Cu^+/Cu^{2+}-Redoxsystem (**[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]^n**) durch die Einkristallstrukturanalyse belegt werden.

Zum strukturellen Vergleich wurden die Liganden mit den Metallen Zn^{2+} und Ag^+ in entsprechenden Verhältnissen umgesetzt. Die Thioetherfunktion im Zn^{2+}-Komplex **[ZnDAB$_{SMe}$(OTf)$_2$]** koordiniert nur sehr schwach, was dazu führt, dass der Komplex äußerst hydrolyseempfindlich ist. Trotz der zwei DAB_{OMe}-Moleküle im Zn^{2+}-Komplex **[Zn(DAB$_{OMe}$)$_2$OTf]OTf** koordiniert die Etherfunktion „stärker“, mit verhältnismäßig kürzeren Zn^{2+}-O-Abständen als die Zn^{2+}-S-Abstände. Die Ag^+-Komplexe zeigen sehr unterschiedliche Stabilität. Während sich Komplex **[Ag(DAB$_{OMe}$)$_2$]BF$_4$** in einer Dichlormethanlösung nach wenigen Minuten an Licht zersetzt, sind die Komplexe **[AgDAB$_{SMe}$]BF$_4$** und **[AgDAB$_{SeMe}$]PF$_6$** trotz der Koordination von nur einem DAB_{EMe}-Liganden stabil. In den Einkristallen der Silberkomplexe zeigt sich eine sehr lange Bindung

zu den Etherfunktionen und Ag^+-Thioether- bzw. Ag^+-Selenoetherbindungen befinden sich im erwarteten Bereich. Somit konnte belegt werden, dass die „weichen" Ionen Cu^+ und Ag^+ die Koordination der „weichen" Selenoether- und Thioetherfunktion bevorzugen und das „harte" Zn^{2+}-Ion stärkere Bindungen zu Etherfunktionen ausbildet, was dem HSAB-Konzept entspricht[66].

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Cobaltchloridkomplexe mit den neuen Liganden des Typs DAB_{EMe} synthetisiert. Die drei Co^{2+}-Komplexe **[$CoCl_2DAB_{OMe}$]** (**12**), **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]** (**13**) und **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]** (**14**) (Schema 38) wurden analysenrein dargestellt, und es konnten Einkristalle zur Röntgenbeugung erhalten werden.



E = O **[$CoCl_2DAB_{OMe}$]**
S **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]**
Se **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]**

Schema 38: In dieser Arbeit dargestellte [$CoCl_2DAB_{EMe}$]-Komplexe.

SQUID-Messungen ergaben effektive magnetische Momente von 4.2-5.2 μ_B in allen drei Komplexen (**12**-**14**), was auf das Vorliegen von Co^{2+} im „*high-spin*" Zustand hinweist. In der ESR-Spektroskopie konnten nur bei 4 K sehr breite anisotrope Signale erhalten werden, was ebenfalls für eine Co^{2+} h.s.-Konfiguration spricht. Die effektiven g-Faktoren erhöhen sich mit der Substitution der Chalkogenatome, vom leichteren O-Atom zum schweren Se-Atom. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass in allen Co^{2+}-Komplexen die Koordinationsgeometrie ein zweifach überkappter, verzerrter Tetraeder ist, wobei die Iminstickstoffe und die Chloridionen die Tetraederspitzen einnehmen und die Ether-, Thioether- oder Selenoetherfunktionen jeweils zwei Flächen überkappen. Während in Komplex **[$CoCl_2DAB_{OMe}$]** die Co^{2+}-O-Abstände verhältnismäßig lang sind, sind die Co^{2+}-S- bzw. Co^{2+}-Se-Bindungslängen in den Komplexen **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]** und **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]** im zu erwarteten Bereich. Die Koordinationen zwischen Ether-, Thioether- bzw. Selenoetherfunktion und dem Co^{2+}-Ion führen dazu, dass die Diederwinkel θ zwischen N-Co-N und Cl-Co-Cl kleiner werden (Abbildung 6-3).

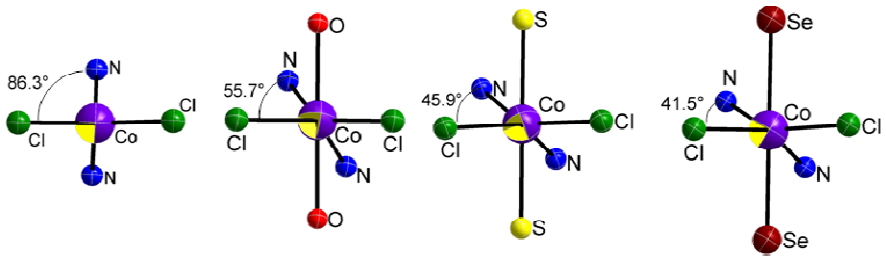


Abbildung 6-3: Veränderung der Diederwinkel zwischen N-Co-N und Cl-Co-Cl in $CoDABCl_2$-Komplexen. Von links nach rechts: $[CoCl_2Ph\text{-}DAB]$[33], $[CoCl_2DAB_{OMe}]$ **12**, $[CoCl_2DAB_{SMe}]$ **13** und $[CoCl_2DAB_{SeMe}]$ **14**.

Die Cyclovoltammogramme der Komplexe **$[CoCl_2DAB_{SMe}]$** und **$[CoCl_2DAB_{SeMe}]$** sind annähernd identisch mit einer irreversiblen Oxidation $\mathbf{E_1}$ (Abbildung 6-4) während das Cyclovoltammogramm von **$[CoCl_2DAB_{OMe}]$** keine Oxidation bis 1.6 V aufzeigt. Die irreversible Reduktionswelle $\mathbf{E_2}$ in den Komplexen **$[CoCl_2DAB_{SMe}]$** und **$[CoCl_2DAB_{SeMe}]$** kann trotz des großen Peakpotentialabstandes Oxidation $\mathbf{E_1}$ zugeordnet werden. Durch die UV-Vis-spektroelektrochemischen Messungen von **$[CoCl_2DAB_{SMe}]$** und **$[CoCl_2DAB_{SeMe}]$** konnte gezeigt werden, dass sowohl die Oxidation $\mathbf{E_1}$ wie auch die Reduktion $\mathbf{E_3}$ chemisch reversibel sind.

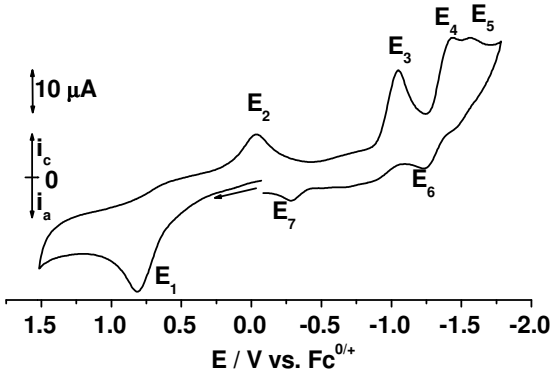


Abbildung 6-4: Cyclovoltammogramm von **$[CoCl_2DAB_{SMe}]$** in 0.1 M Bu_4PF_6/ CH_2Cl_2 bei 293 K.

Die Komplexe **$[CoCl_2DAB_{SMe}]$** und **$[CoCl_2DAB_{SeMe}]$** wurden mit $NOPF_6$ oxidiert sowie anschließend mit $KBAr^F$ umgesalzen um das PF_6^- zu substituieren; von den oxidierten Komplexen **$[CoCl_2DAB_{SMe}]BAr^F$** und **$[CoCl_2DAB_{SeMe}]BAr^F$** konnten Strukturen aus der Röntgenbeugung erhalten werden. Diese zeigen eine oktaedrische Koordinationssphäre wie sie für Co^{3+} (d^6, l.s.) erwartet wird. Dies bedeutet, dass die Oxidation mit einer deutlichen Veränderung der Koordinationssphäre von einem verzerrten, zweifach überkappten Tetraeder zum Oktaeder einhergeht, d.h. dass die in den Co^{2+}-Komplexen zueinander *cis*-stehenden Cl-Ionen in den Co^{3+}-Komplexen *trans* zueinander stehen und in den Co^{2+}-

Komplexen *trans* zueinander stehenden Se-Atome nach der Oxidation *cis*-angeordnet sind. Somit konnte in diesen Co^{2+}-Komplexen in Analogie zu den zuvor beschriebenen Kupferkomplexen, die Reorganisationsenergie zwischen Co^{2+}/Co^{3+} soweit herabgesenkt werden, dass trotz der nicht oktaedrischen Umgebung des Co^{2+}-Zentrums die Komplexe **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]** und **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]** oxidiert und isoliert werden konnten.

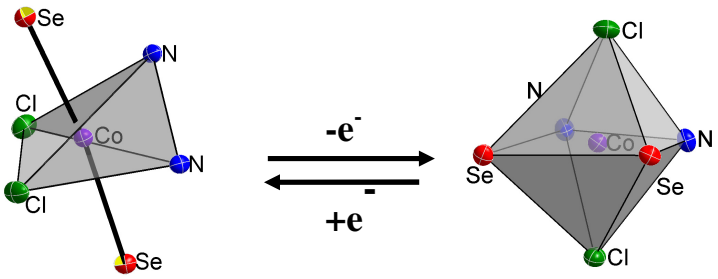
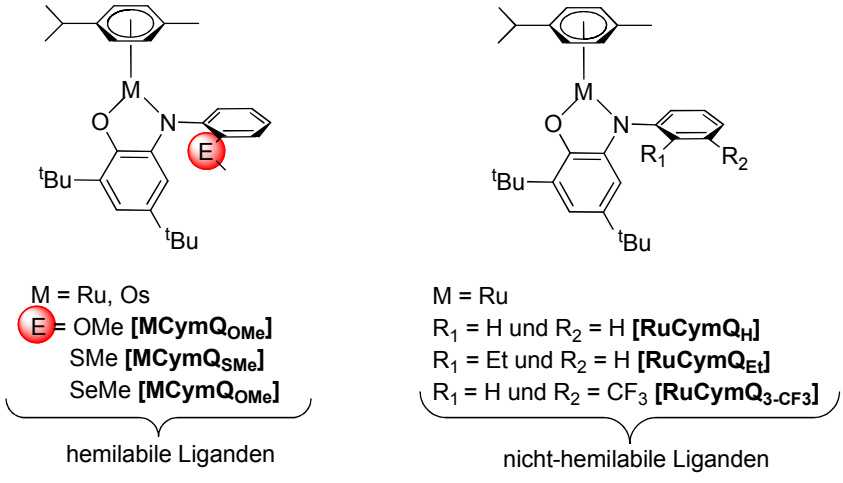


Abbildung 6-5: Änderung der Koordinationssphären beim Co^{2+}/Co^{3+}-Redoxprozess von Komplex **14** (zweifach überkappter , verzerrter Tetraeder) zu Komplex **14^+** (Oktaeder).

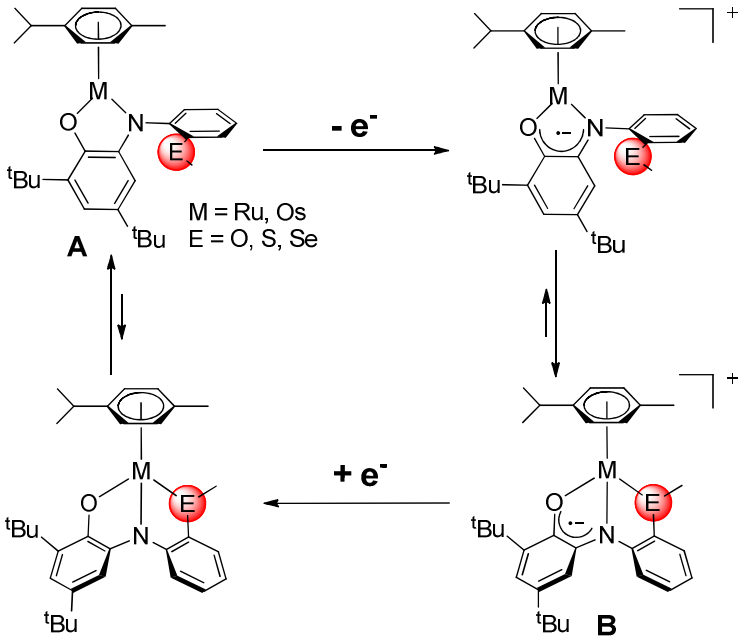
Es konnte belegt werden, dass durch die zusätzliche Koordination der Thioether- und Selenoetherfunktionen einerseits die Koordinationssphäre verändert wird und andererseits mehr Elektronendichte zum Co^{2+}-Zentrum geschoben wird, so dass eine chemisch reversible Oxidation des Co^{2+}-Zentrums unter starker Veränderung der Koordinationssphäre ermöglicht wird.

Die Synthese und Charakterisierung von Ruthenium- und Osmium-Aren-Amidophenolat-Komplexen war Bestandteil des dritten Teils dieser Arbeit (Schema 39). Zum Einen wurden hemilabile Amidophenolat-Liganden mit Ether-, Thioether- und Selenoetherfunktion verwendet, zum Anderen nicht hemilabile Liganden die sich in sterischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden (Schema 39).



Schema 39: Dargestellte Ruthenium- und Osmium-Aren-Amidophenolat-Komplexe.

Die kristallographisch charakterisierten Komplexe **[RuCymQ$_{SMe}$] / [RuCymQ$_{SMe}$]$^+$** und **[RuCymQ$_{SeMe}$] / [RuCymQ$_{SeMe}$]$^+$** zeigen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie der zuvor beschriebene Iridium-Komplex [IrCp*Q$_{SMe}$][21, 28, 29], es läuft eine reversible oxidative Addition mit einer intramolekularen Anlagerung der Thioether- bzw. Selenoetherfunktion ab. Mittels Cyclovoltammetrie, der Simulation der Cyclovoltammogramme und der UV-Vis-Spektroelektrochemie konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von **[RuCymQ$_{OMe}$]** und der analogen Osmiumkomplexe **[OsCymQ$_{SMe}$]** und **[OsCymQ$_{SeMe}$]** nach dem in Schema 40 abgebildeten Mechanismus verläuft. Die aus den CV-Simulationen erhaltenen Gleichgewichtskonstanten wie auch DFT-Berechnungen zeigen, dass die „geschlossene“ **Form B** (Schema 40) mit erhöhter Metallkoordinationszahl die bevorzugte Konfiguration für die monokationischen Verbindungen ist. Die chemisch reversible Oxidation von Komplex **[OsCymQ$_{OMe}$]** ist dagegen erst bei Temperaturen unter 263 K möglich. Werden die Cyclovoltammogramme der Komplexe **[RuCymQ$_{H}$]**, **[RuCymQ$_{Et}$]** und **[RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$]** in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel gemessen, so zeigen sie nur einen Redoxprozess, in einem koordinierenden Lösungsmittel wie Acetonitril zeigen die Komplexe ein ähnliches Verhalten wie Rutheniumkomplexe mit hemilabilen Liganden, d.h. zwei Oxidationsprozesse mit einer elektrochemisch irreversiblen ersten Oxidation. In der OTTLE-Zelle konnte der Oxidationsprozess auch in Dichlormethan, sowohl spektroskopisch als auch elektrochemisch in zwei Prozesse aufgespalten werden, diese sind jedoch beide chemisch reversibel.



Schema 40: "Square-Scheme" des ECEC-Mechanismus der Ruthenium- (**[RuCymQ$_{OMe}$], [RuCymQ$_{SMe}$], [RuCymQ$_{SeMe}$]**) und Osmiumkomplexe (**[OsCymQ$_{OMe}$], [OsCymQ$_{SMe}$], [OSCymQ$_{SeMe}$]**).

Die UV-Vis-Spektren der Komplexe **[RuCymQ$_{SMe}$]** und **[RuCymQ$_{SMe}$]** zeigen nach der ersten Oxidation eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um 80 nm (Abbildung 6-6). **[RuCymQ$_{OMe}$]** zeigt dagegen eine wesentlich geringere Verschiebung von ca 20 nm nach der ersten Oxidation (Abbildung 6-6). In den Komplexen ohne zusätzliche Donorfunktion **[RuCymQ$_{H}$]**, **[RuCymQ$_{Et}$]** und **[RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$]** ist die Verschiebung noch etwas geringer (ca. 10 nm) als im Komplex **[RuCymQ$_{OMe}$]**. Dies bedeutet vermutlich, dass die die Etherfunktion in der monokationischen Verbindung schwächer an das Rutheniumzentrum koordiniert als die Thioether- oder Selenoetherfunktion.

Die ESR-Spektren der monokationischen Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur mit g-Faktoren zwischen 1.969 (**[OsCymQ$_{SeMe}$]$^+$**) und 2.000 (**[RuCymQ$_{H}$]$^+$**, **[RuCymQ$_{Et}$]$^+$**, **[RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$]$^+$**, **[RuCymQ$_{OMe}$]$^+$**) einen überwiegend ligandenbasierten Spin. In den Osmiumkomplexen **[OsCymQ$_{SMe}$]$^+$** und **[OsCymQ$_{SeMe}$]$^+$** weichen die g-Faktoren aufgrund der großen Spin-Bahn-Kopplung des Osmiumatoms stärker vom Wert des freien Elektrons (2.0002) ab. Auch in den Rutheniumkomplexen **[RuCymQ$_{SMe}$]$^+$** und **[RuCymQ$_{SeMe}$]$^+$** ist die Abweichung etwas größer.

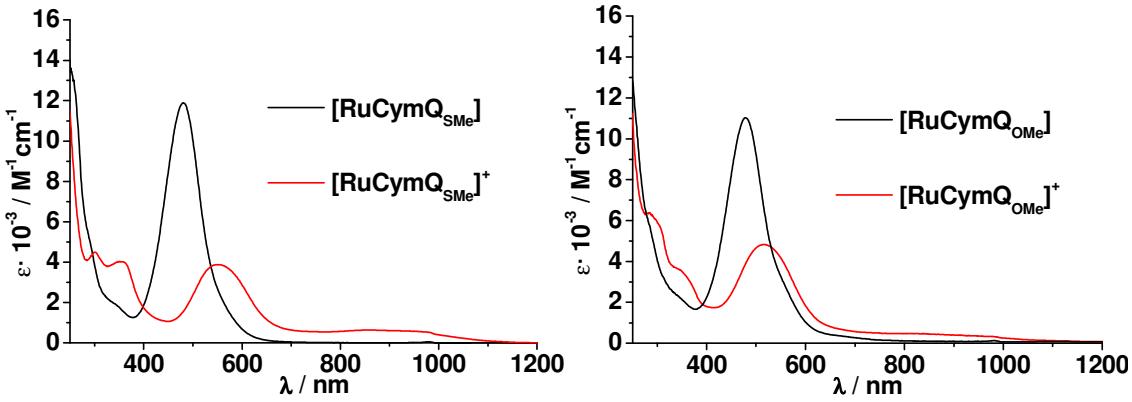


Abbildung 6-6: Elektrochemisch erzeugte UV-Vis-Spektren der Komplexe **[RuCymQ$_{SMe}$]**/ **[RuCymQ$_{SMe}$]$^+$** (links) und **[RuCymQ$_{OMe}$]**/ **[RuCymQ$_{OMe}$]$^+$** (rechts).

Die TD-DFT-Berechnungen zeigen, dass die Spindichte nicht ausschließlich ligandenbasiert ist, sondern auch Metallanteile besitzt. Dies bedeutet, dass schon ein geringer Spintransfer vom Liganden zum Metall ausreicht um eine Koordinationsänderung am Metall hervorzurufen. Im Gegensatz zu den von Ringenberg et al. synthetisierten [Ir^{III}Cp*Q$_{t\text{-}Bu}$] ist die katalytische Aktivität gegenüber der Wasserstoffspaltung nur sehr schwach vorhanden.

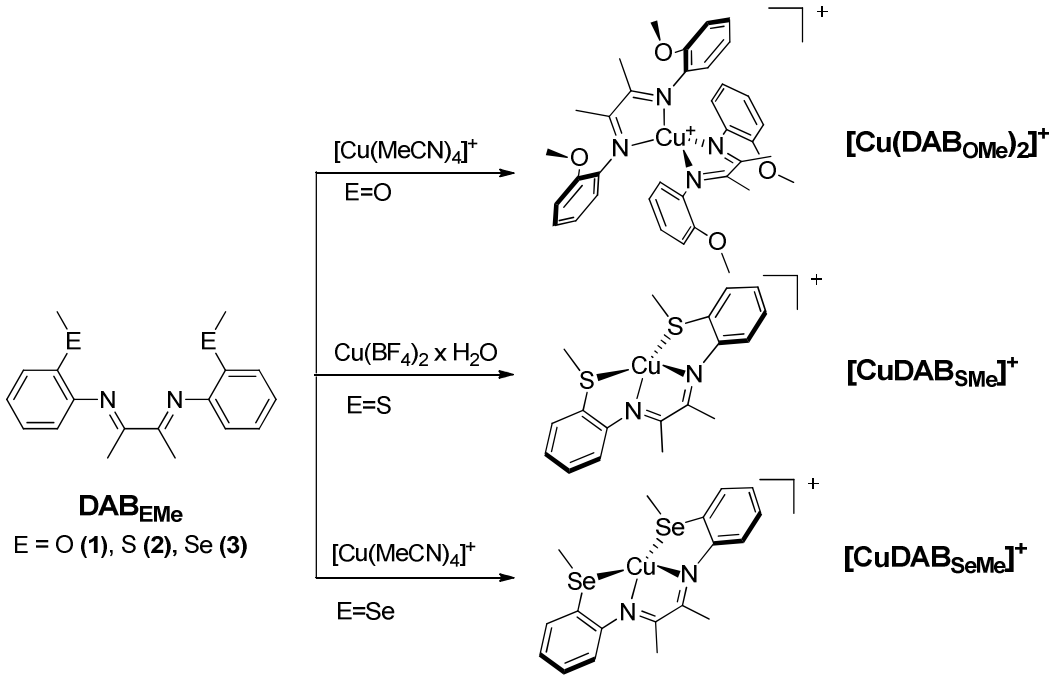
In dieser Arbeit wurden erstmals die potentiell hemilabilen DAB$_{EMe}$-Liganden sowie der Aminophenol-Ligand H$_2$Q$_{SeMe}$ synthetisiert. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass in den hergestellten DAB$_{EMe}$-Komplexen die Etherfunktionen hemilabiles Verhalten zeigen,

dagegen binden die Thioether- und Selenoetherfunktionen in diesen Komplexen zu fest an die Metallzentren, was durch die Einkristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte. Die hemilabilen Amidophenolat-Liganden zeigen dagegen in allen hier aufgeführten Aren-Ruthenium- und –Osmium-Komplexen hemilabiles Verhalten, was einerseits durch die Einkristallstrukturanalyse, wie auch durch Cyclovoltammetrie und UV-Vis-Spektroelektrochemie belegt wurde. Jedoch ist auch hier die Bindung zwischen Metall und Thioether- bzw. Selenoetherfunktion im Vergleich zur Etherfunktion stärker, was durch eine bessere Stabilisierung der monokationischen Spezies bestätigt wird, d.h. dass das Potential der zweiten Oxidation in den Komplexen **[RuCymQ$_{SMe}$]$^+$** und **[RuCymQ$_{SeMe}$]$^+$** zu höheren Potentialen verschoben wird und diese Komplexe auch mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten.

7 Summary

The syntheses of new hemilabile DAB ligands of the type ENNE (DAB_{EMe}, E = O (**1**), N (**2**), S (**3**)) as well as the preparation of the corresponding Cu^{+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ag^{+}, Co^{2+} and Co^{3+} complexes is reported here in.

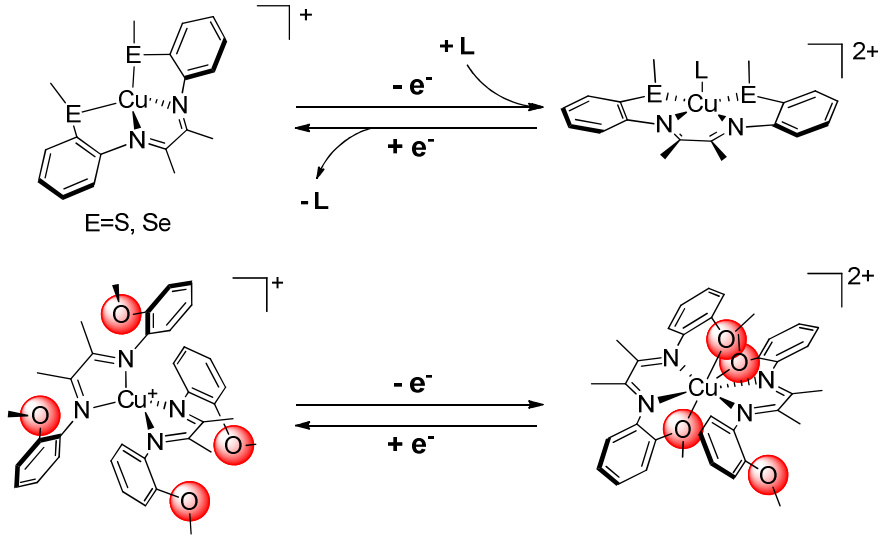
Chapter 2 covers the synthesis of complexes containing ligands mentioned above with d^{10} metal ions (Zn^{2+}, Ag^{+}) and with the Cu^{+}/Cu^{2+} redox system. The synthesis of the Cu^{+} complexes with the ligands DAB_{SMe} and DAB_{SeMe} result in the formation of 1:1 compounds, while due to the proposed weaker coordination of the ether function 2:1 complexes (ligand:metal) were formed with the ligand DAB_{OMe} (Scheme 1). The resulting complexes were characterized structurally, electrochemically as well as spectroscopically.



Scheme 1: Synthesis of the copper(I) DAB_{EMe} complexes $\mathbf{[Cu(DAB_{OMe})_2]^+}$; $\mathbf{[CuDAB_{SMe}]^+}$ and $\mathbf{[CuDAB_{SeMe}]^+}$.

Crystal structure were obtained for the Cu^{+} complexes $\mathbf{[Cu(DAB_{OMe})_2]^+}$, $\mathbf{[CuDAB_{SMe}]^+}$ and $\mathbf{[CuDAB_{SeMe}]^+}$ the coordination sphere as tetrahedrally distorted. In complex $\mathbf{[Cu(DAB_{OMe})_2]^+}$ the ether functions did not coordinate, in this case due to a higher flexibility the dihedral angle between N-Cu-N and N-Cu-N $\theta = 67.44°$ is larger than the corresponding dihedral angle between N-Cu-N and E-Cu-E in $\mathbf{[CuDAB_{SMe}]^+}$ ($\theta = 43.2°$) or $\mathbf{[CuDAB_{SeMe}]^+}$ ($\theta = 40.8°$), respectively. The structures of the corresponding Cu^{2+} complexes were also obtained, however, $\mathbf{[CuDAB_{SMe}]^{2+}}$ and $\mathbf{[CuDAB_{SeMe}]^{2+}}$ were only isolated as the OTf^{-} adduct, while $\mathbf{[Cu(DAB_{OMe})_2]^{2+}}$ could be prepared with weakly

coordinating anions (BF_4^- and PF_6^-). The coordination spheres of the Cu^{2+} complexes **[CuDAB$_{SMe}$]$^{2+}$** and **[CuDAB$_{SeMe}$]$^{2+}$** can be described as pyramidal containing either a OTf^- anion or a water molecule in the axial position. The complex **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^{2+}$** had coordination numbers of seven or eight in the crystal structure, in addition to the imine nitrogen atoms, the ether functions coordinated weakly, thus demonstrating the hemilability of the ligand DAB_{OMe} (Scheme 2).



Scheme 2: Change in coordination during the Cu^+/Cu^{2+} redox process in complex **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$/[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$** (top) and **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$** (bottom) as indicated from crystal structure analyses

All cyclic voltammograms (CVs) show a quasireversible oxidation, only in the reduction process complex **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$** differs from **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** and **[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$**. While **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$** only features one reduction ($2e^-$ transition), **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** and **[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$** show two reduction waves, which are consistent with $1e^-$ transitions. The CVs of the oxidations were simulated using DigiELCH 7.0 software (Figure 7-1). The resulting simulations resulted in equilibrium constants that indicate the favored coordination number of four with tetrahedral coordination geometry for the Cu^+ complexes and a higher coordination number for the Cu^{2+} complexes. The rate constants of the conversions as seen by the half lives are very rapid according to the simulated data.

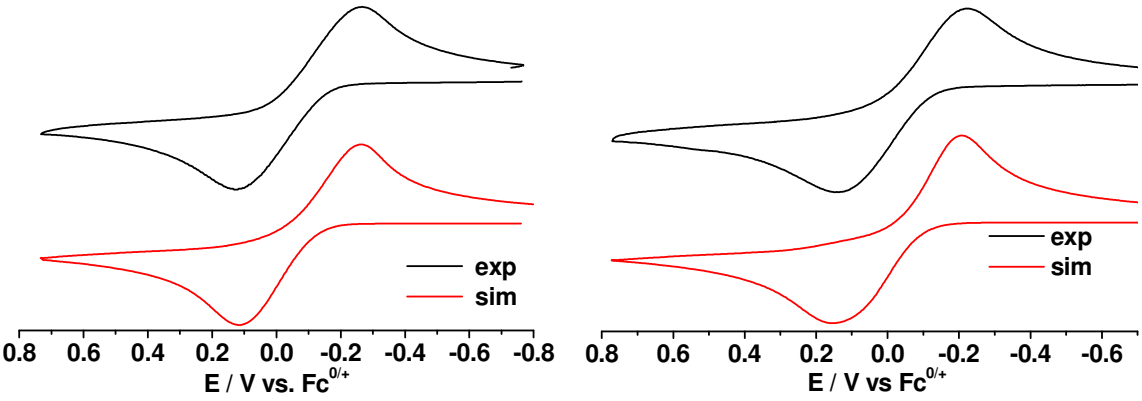
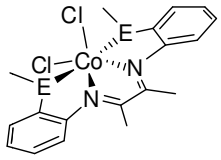


Figure 7-1: Cyclic voltammograms of the complexes **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** (left) and **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$** (right) in 0.1 M Bu_4NOTf/CH_2Cl_2 (**[CuDAB$_{SMe}$]$^+$**) or 0.1 Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 (**[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$**) at 100 mV/s.

The anisotropic EPR signal of oxidized species **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^{2+}$**, **[CuDAB$_{SMe}$]$^{2+}$** and **[CuDAB$_{SeMe}$]$^{2+}$** are typical for Cu^{2+}. UV-Vis spectroelectrochemistry of the complexes showed an irreversible reduction in complex **[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]$^+$**. On the other hand the reduction of **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** and **[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$** is chemically reversible, Re-Oxidation, however, is shifted to much more positive potentials, indicative of an EC- mechanism occurring in the CVs. The reduced species **„[CuDAB$_{SMe}$]“** and **„[CuDAB$_{SeMe}$]“** are EPR inactive. From these data it can be deduced that the complexes **[CuDAB$_{SMe}$]$^+$** and **[CuDAB$_{SeMe}$]$^+$** have relatively small reorganization energy (crystal structures, dihedral angles in Cu^+ complexes). In addition, the hemilabile character of the ether function in the Cu^+/Cu^{2+} redox system (**[Cu(DAB$_{OMe}$)$_2$]^n**) was demonstrated by the results from single crystal structure analysis. In order to compare the structures of the complexes, the ligands were reacted with Zn^{2+} and Ag^+ in corresponding ratios. The thioether function in the Zn^{2+} complex **[ZnDAB$_{SMe}$(OTf)$_2$]** coordinated weakly resulting in a highly water sensitive product. Despite containing two DAB_{OMe} Ligands in the Zn^{2+} complex **[Zn(DAB$_{OMe}$)$_2$OTf]OTf**, the ether function coordinates stronger than the thioether, with relatively short Zn^{2+}-O distances, as compared to Zn^{2+}-S. The Ag^+ complexes show very different stability. While complex **[Ag(DAB$_{OMe}$)$_2$]BF$_4$** in dichloromethane decomposes within several minutes when exposed to light, **[AgDAB$_{SMe}$]BF$_4$** and **[AgDAB$_{SeMe}$]PF$_6$** were stable even though only one DAB_{EMe} ligand was coordinated. In the crystals structure of the silver complexes a very long bond to the ether functions was found while Ag^+-thioether- and Ag^+-selenoether bonds were as expected. As one may expected that the “soft“ Cu^+ and Ag^+ ions tent to coordination to the “soft“ selenoether and thioether function, the “hard“ Zn^{2+} ion forms stronger bonds to the ether in accordance with the theory of HSAB[66].

The second part of this thesis, cobalt chloride complexes with the new DAB_{EMe} type ligands were synthesized. The three Co^{2+} complexes **[$CoCl_2DAB_{OMe}$]** (**12**), **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]** (**13**) and **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]** (**14**) were obtained in pure form, and single crystals were used for X-ray diffraction.



E = O **[$CoCl_2DAB_{OMe}$]**
S **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]**
Se **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]**

Scheme 3: [$CoCl_2DAB_{EMe}$] complexes synthesized in this thesis.

SQUID measurements gave effective magnetic moments of 4.2-5.2 μ_B in all three complexes (**12**-**14**), indicating the presence of „*high-spin*“ (h.s.) Co^{2+}. Using EPR spectroscopy very broad anisotropic signals were only seen at 4 K, also pointing to h.s. Co^{2+} configuration. The effective g values found in those spectra increased with substitution of the chalcogen atoms from O to the heavier Se atom. Single crystal analysis showed the coordination geometry of a doubly capped distorted tetrahedron in all Co^{2+} complexes, with imine nitrogen atoms and chloride ions at the peaks of the tetrahedron, and ether, thioether or selenoether functions capped two sides each. While the Co^{2+}-O distance was comparatively long in complex **[$CoCl_2DAB_{OMe}$]**, the Co^{2+}-S and Co^{2+}-Se bonds in **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]** and **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]** were well in the expected range. Coordination between ether, thioether or selenoether function and the Co^{2+} ion leads to a decrease in the dihedral angles θ between N-Co-N and Cl-Co-Cl (Figure 7-2).

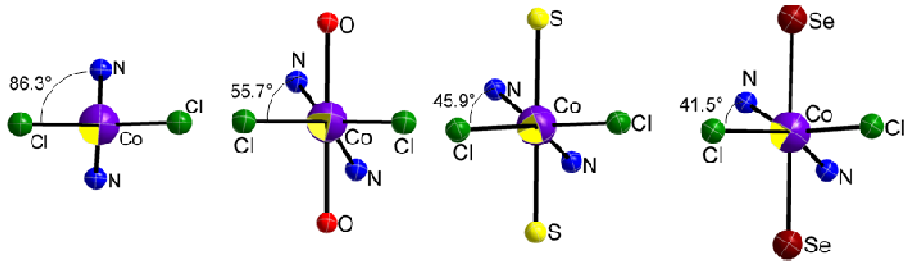


Figure 7-2: Change of dihedral angles θ between N-Co-N and Cl-Co-Cl in $CoDABCl_2$ complexes. From left to right: [$CoCl_2$Ph-DAB][33], [$CoCl_2DAB_{OMe}$] **12**, [$CoCl_2DAB_{SMe}$] **13** and [$CoCl_2DAB_{SeMe}$] **14**.

The cyclic voltammograms of the complexes **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]** and **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]** were nearly identical with one irreversible oxidation $\mathbf{E_1}$ (Figure 7-3) while the CV of **[$CoCl_2DAB_{OMe}$]** showed no oxidation up to 1.6 V. The apparently irreversible reduction $\mathbf{E_2}$ in **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]** and **[$CoCl_2DAB_{SeMe}$]** belonged to the Oxidation $\mathbf{E_1}$ despite the large peak potential difference. UV-Vis spectroelectrochemical measurements of **[$CoCl_2DAB_{SMe}$]**

and **[CoCl$_2$DAB$_{SeMe}$]** were used to show that oxidation **E$_1$** as well as reduction **E$_3$** were chemically reversible.

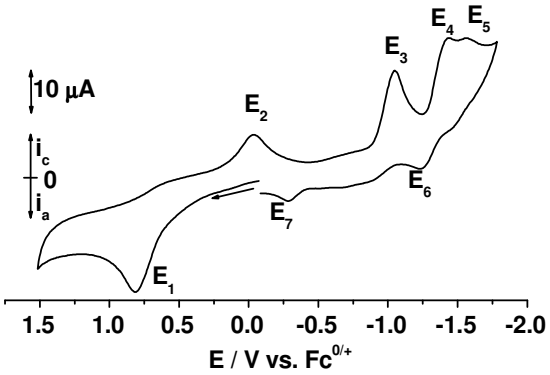


Figure 7-3: Cyclovoltammograms of **[CoCl$_2$DAB$_{SMe}$]** and **[CoCl$_2$DAB$_{SeMe}$]** in 0.1 M Bu_4PF_6/ CH_2Cl_2 at 293 K.

Complexes **[CoCl$_2$DAB$_{SMe}$]** and **[CoCl$_2$DAB$_{SeMe}$]** were oxidized using $NOPF_6$ and the PF_6^- counterion was substituted by salt exchange with $KBAr^F$; structures of the oxidized products **[CoCl$_2$DAB$_{SMe}$]BAr^F** and **[CoCl$_2$DAB$_{SeMe}$]BAr^F** were obtained from X-ray diffraction. These structures contain an octahedral coordination sphere for Co^{3+} (d^6, l.s.) as one might expect. This indicates that the oxidation coincides with a noticeable change of the coordination environment from a distorted, doubly capped tetrahedron to an octahedron, i.e. the Cl^- ions which were arranged *cis* in the Co^{2+} complexes were *trans* to each other in the Co^{3+} complexes and the Se atoms which were previously *trans* configured in the Co^{2+} complexes were *cis* after oxidation. Thus in these Co^{2+} complexes, as in the analogous copper complexes described above, the reorganization energy between Co^{2+}/Co^{3+} was reduced by so much that despite the non- octahedral environment of the Co^{2+} center the complexes **[CoCl$_2$DAB$_{SMe}$]** and **[CoCl$_2$DAB$_{SeMe}$]** could be oxidized and the products isolated.

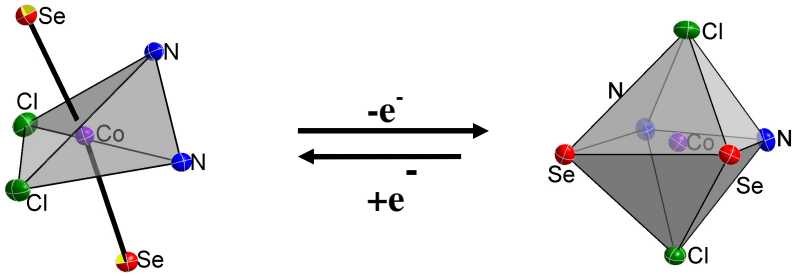
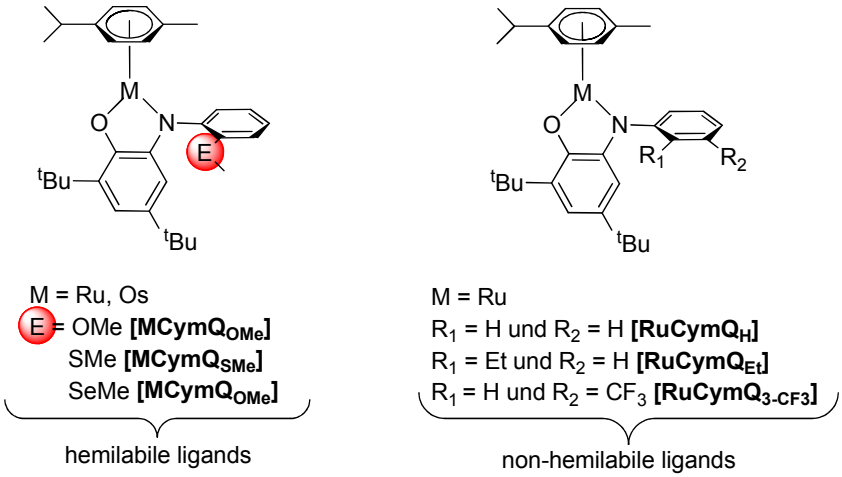


Figure 7-4: Change in the coordination sphere during the Co^{2+}/Co^{3+} redox process of complex **14** (doubly capped, distorted tetrahedron) to complex **14$^+$** (octahedron).

It was also shown that by additional coordination of the ether function, the coordination sphere was changed and more electron density was shifted towards the Co^{2+}center, enabling a chemically reversible oxidation of the Co^{2+} center with concurrent changes in the coordination environment.

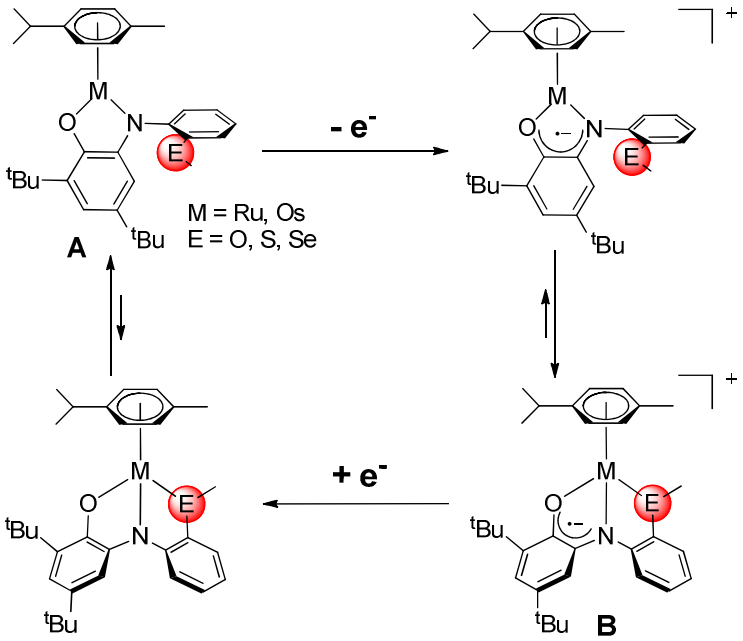
The synthesis and characterization of ruthenium and osmium areneamidophenolate complexes make up the third part of this thesis (Scheme 4). Hemilabile amidophenolate ligands with ether, thioether- and selenoether functions were used and compared to non-hemilabile ligands with different steric as well as electronic properties (Scheme 4).



Scheme 4: Ruthenium and osmium areneamidophenolate complexes synthesized as part of this thesis.

The by crystal structure characterized complexes **[RuCymQ$_{SMe}$]/ [RuCymQ$_{SMe}$]$^+$** and **[RuCymQ$_{SeMe}$]/ [RuCymQ$_{SeMe}$]$^+$** show a similar electrochemical behavior as the iridium complex [IrCp*Q$_{SMe}$][21, 28, 29] described before, a reversible oxidative addition was combined with an intramolecular coordination of the thioether or selenoether function. Using cyclic voltammetry, a simulation of the CVs obtained and UV-Vis spectroelectrochemistry it was shown that the oxidation of **[RuCymQ$_{OMe}$]** and the analogous osmium complexes **[OsCymQ$_{SMe}$]** and **[OsCymQ$_{SeMe}$]** proceeds by the mechanism depicted in Scheme 40. The equilibrium constants from the CV simulations as well as DFT calculations resulted in the „closed“ **Form B** (Scheme 5) with increased coordination number at the metal as the preferred configuration for the monocationic compounds. The chemically reversible oxidation of complex **[OsCymQ$_{OMe}$]** only became possible at temperatures below 263 K. When the CVs of **[RuCymQ$_{H}$]**, **[RuCymQ$_{Et}$]** and **[RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$]** were measured in a non coordinating solvent, only one redox process can be seen, in a coordinating solvent like acetonitrile these complexes showed a behavior

similar to that of the ruthenium complexes with hemilabile ligands, i.e two oxidation processes with an electrochemically irreversible first oxidation. During the UV-Vis spectroelectrochemical measurements, the oxidation process was split spectroscopically as well as electrochemically into two chemically reversible processes, even with Dichloromethane used as solvent.



Scheme 5: "Square-Scheme" of the ECEC mechanism of the ruthenium (**[RuCymQ$_{OMe}$], [RuCymQ$_{SMe}$], [RuCymQ$_{SeMe}$]**) and osmium complexes (**[OsCymQ$_{OMe}$], [OsCymQ$_{SMe}$], [OSCymQ$_{SeMe}$]**).

After the first oxidation the UV-Vis spectra of the complexes **[RuCymQ$_{SMe}$]** and **[RuCymQ$_{SMe}$]** showed a red shift of the absorption maximum by 80 nm (Figure 7-5), for **[RuCymQ$_{OMe}$]** this shift was much smaller with app. 20 nm (Figure 7-5). In those complexes without additional donor function **[RuCymQ$_{H}$]**, **[RuCymQ$_{Et}$]** and **[RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$]** the shift was smaller still (app. 10 nm). The ether function is assumed to be coordinate weaker the ruthenium center in the monocationic compounds than the thioether or selenoether functions. The room temperature EPR spectra of the monocationic compounds feature g values between 1.969 (**[OsCymQ$_{SeMe}$]$^+$**) and 2.000 (**[RuCymQ$_{H}$]$^+$**, **[RuCymQ$_{Et}$]$^+$**, **[RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$]$^+$**, **[RuCymQ$_{OMe}$]$^+$**) that indicated mainly ligand based spin. In the osmium complexes **[OsCymQ$_{SMe}$]$^+$** and **[OsCymQ$_{SeMe}$]$^+$** the g values differed more from the value of the free electron (2.00023) due to the large spin-orbit coupling of the osmium atom. The ruthenium complexes **[RuCymQ$_{SMe}$]$^+$** and **[RuCymQ$_{SeMe}$]$^+$** also show a slightly larger deviation.

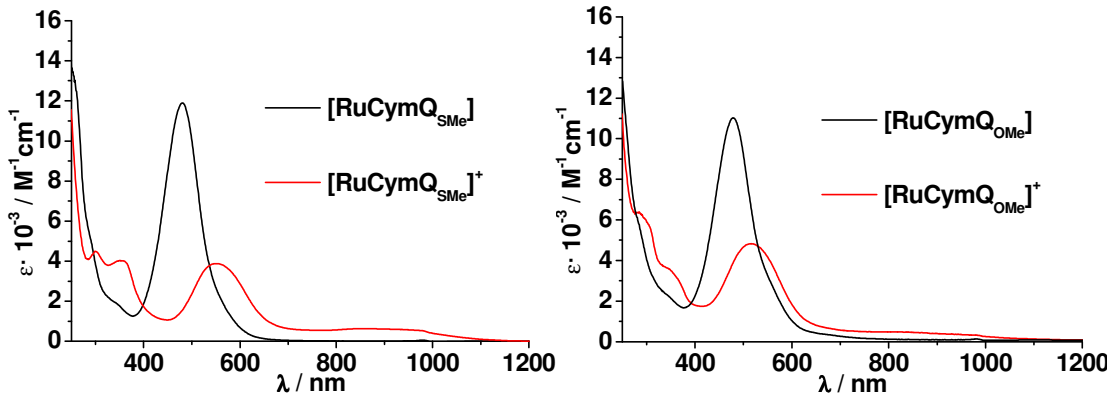


Figure 7-5: Electrochemically produced UV-Vis spectra of the complexes **[RuCymQ$_{SMe}$]**/ **[RuCymQ$_{SMe}$]$^+$** (left) and **[RuCymQ$_{OMe}$]**/ **[RuCymQ$_{OMe}$]$^+$** (right).

TD-DFT calculations show that the spin density was not exclusively ligand based but also has contributions from the metal. Thus a small transfer of spin from the ligand to the metal is sufficient to effect a change of coordination at the metal. In contrast to the compounds [Ir^{III}Cp*Q$_{t\text{-}Bu}$] synthesized by Ringenberg et al., a catalytic activity regarding cleavage of dihydrogen was present only to a weak extend.

In this thesis the potentially hemilabile DAB$_{EMe}$ ligands as well as the aminophenol ligand H$_2$Q$_{SeMe}$ were synthesized for the first time. In the complexes formed with those DAB$_{EMe}$ ligands the ether functions showed hemilabile behavior, the thioether and selenoether functions in these complexes coordinated too strongly to the metal centers as was demonstrated by crystal structure analysis. On the other hand, the amidophenolate ligands showed hemilabile behavior in all featured arene ruthenium and osmium complexes as demonstrated by crystal structure analysis as well as cyclic voltammetry and UV-Vis spectroelectrochemistry. In these complexes, the bond between metal and thioether or selenoether function, respectively, was stronger as compared to the ether function, as can be seen from a stabilization of the 1e$^-$ oxidized species. The potential of the second oxidation in complexes **[RuCymQ$_{SMe}$]$^+$** and **[RuCymQ$_{SeMe}$]$^+$** was shifted towards higher potentials, the species are more stable and was characterized by single crystal structure analysis.

8 Literatur

[1] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658.

[2] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 680.

[3] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27.

[4] R. Lindner, B. van den Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Organometallics* **2011**, *30*, 499.

[5] J. Holz, R. Kadyrov, S. Borns, D. Heller, A. Börner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 61.

[6] J.-X. Gao, X.-D. Yi, P.-P. Xu, C.-L. Tang, H.-L. Wan, T. Ikariya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 290.

[7] S. Gladiali, S. Medici, Tama s. Kegl, L. Kollar, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1351.

[8] E. Lindner, M. Schmid, P. Wegner, C. Nachtigal, M. Steimann, R. Fawzi, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 103.

[9] E. Lindner, S. Pautz, R. Fawzi, M. Steimann, *Organometallics* **1998**, *17*, 3006.

[10] J. Wuerges, J.-W. Lee, Y.-I. Yim, H.-S. Yim, S.-O. Kang, K. D. Carugo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 8569.

[11] C. W. Machan, A. M. Lifschitz, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, C. A. Mirkin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 1469.

[12] S. E. Angell, C. W. Rogers, Y. Zhang, M. O. Wolf, W. E. Jones Jr, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1829.

[13] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651.

[14] B. Hathaway, in *Complex Chemistry, Vol. 57*, Springer Berlin Heidelberg, **1984**, pp. 55.

[15] J. Schnödt, J. Manzur, A.-M. García, I. Hartenbach, C.-Y. Su, J. Fiedler, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1436.

[16] J. Schnödt, Dissertation, Universität Stuttgart (Stuttgart), **2010**.

[17] R. A. Ahmadi, N. Safari, H. R. Khavasi, S. Amani, *J. Coord. Chem.*, *64*, 2056.

[18] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213.

[19] S. Ye, B. Sarkar, F. Lissner, T. Schleid, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2103.

[20] R. Hübner, B. Sarkar, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *22*, 3569.

[21] R. Hübner, S. Weber, S. Strobel, B. Sarkar, S. Záliš, W. Kaim, *Organometallics* **2011**, *30*, 1414.

[22] C. K. Jorgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.

[23] P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737.

[24] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752.

[25] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 343.

[26] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *254*, 1580.

[27] H. Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 549.

[28] R. Hübner, Dissertation, Universität Stuttgart (Stuttgart), **2011**.

[29] W. Kaim, M. Bubrin, R. Hübner, in *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., **2013**, pp. 667.

[30] M. R. Ringenberg, S. L. Kokatam, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 788.

[31] M. R. Ringenberg, M. J. Nilges, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **2010**, *29*, 1956.

[32] V. Rosa, S. A. Carabineiro, T. Avilas, P. T. Gomes, R. Welter, J. M. Campos, M. R. Ribeiro, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 769.

[33] V. Rosa, P. J. Gonzalez, T. Avilés, P. T. Gomes, R. Welter, A. C. Rizzi, M. C. G. Passeggi, C. D. Brondino, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4761.

[34] M. C. Barral, E. Delgado, E. Gutiarrez-Puebla, R. Jimenez-Aparicio, A. Monge, C. Del Pino, A. Santos, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *74*, 101.

[35] W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, *Bioinorganic chemistry*, 2. ed. ed., Wiley, Chichester, **2013**.

[36] E. I. Solomon, R. G. Hadt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 774.

[37] E. I. Solomon, R. K. Szilagyi, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *104*, 419.

[38] C. Hureau, P. Dorlet, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2175.

[39] L.-E. Cassagnes, V. Hervé, F. Nepveu, C. Hureau, P. Faller, F. Collin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 11110.

[40] L. Li, P. S. Lopes, V. Rosa, C. A. Figueira, M. A. N. D. A. Lemos, M. T. Duarte, T. Aviles, P. T. Gomes, *Dalton Trans* **2012**, *41*, 5144.

[41] I. A. Koval, K. Selmeczi, C. Belle, C. Philouze, E. Saint-Aman, I. Gautier-Luneau, A. M. Schuitema, M. van Vliet, P. Gamez, O. Roubeau, M. Lüken, B. Krebs, M. Lutz, A. L. Spek, J.-L. Pierre, J. Reedijk, *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 6138.

[42] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 814.

[43] B. Bozic-Weber, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3089.

[44] N. Robertson, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 977.

[45] N. Alonso-Vante, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1649.

[46] Z. Zhu, L. M. Cunane, Z.-w. Chen, R. C. E. Durley, F. S. Mathews, V. L. Davidson, *Biochemistry* **1998**, *37*, 17128.

[47] M. D. Lowery, E. I. Solomon, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 233.

[48] J. Schnödt, M. Sieger, B. Sarkar, J. Fiedler, J. S. Manzur, C.-Y. Su, W. Kaim, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 930.

[49] T. Inoue, H. Sugawara, S. Hamanaka, H. Tsukui, E. Suzuki, T. Kohzuma, Y. Kai, *Biochemistry* **1999**, *38*, 6063.

[50] K. Krylova, C. P. Kulatilleke, M. J. Heeg, C. A. Salhi, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4322.

[51] H. B. Gray, B. G. Malmstram, R. J. P. Williams, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 551.

[52] J. Reedijk, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *115*, 182.

[53] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958.

[54] A. L. E. Stoffels, W. G. Haanstra, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1419.

[55] E. Bouwman, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 143.

[56] J. Schnödt, M. Sieger, T. Schleid, I. Hartenbach, W. Kaim, *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, *636*, 385.

[57] D. A. Nation, M. R. Taylor, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3001.

[58] D. A. Nation, J. H. Reibenspies, M. R. Taylor, K. P. Wainwright, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *258*, 161.

[59] K. D. Trotter, J. Reglinski, K. Robertson, J. C. Forgie, J. A. Parkinson, A. R. Kennedy, D. R. Armstrong, R. J. Sowden, C. M. Spickett, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4065.

[60] R. T. Stibrany, R. Fikar, M. Brader, M. N. Potenza, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2002**, *41*, 5203.

[61] S. Chandra, R. Kumar, *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 437.

[62] M. K. Taylor, K. D. Trotter, J. Reglinski, L. E. A. Berlouis, A. R. Kennedy, C. M. Spickett, R. J. Sowden, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2851.

[63] D. A. Nation, M. R. Taylor, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1557.

[64] M. Schmid, R. Eberhardt, J. Kukral, B. Rieger, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57b*, 1141.

[65] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.

[66] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

[67] C. L. Foster, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, M. A. Halcrow, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 319.

[68] D. M. Haddleton, A. J. Clark, D. J. Duncalf, A. M. Heming, D. Kukulj, A. J. Shooter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 381.

[69] M. Gennari, J. Pecaut, M.-N. Collomb, C. Duboc, *Dalton. Trans.* **2012**, *41*, 3130.

[70] J. H. Timmons, J. W. L. Martin, A. E. Martell, P. R. Rudolf, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1638.

[71] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101., verb. und stark erw. Aufl. / von Nils Wiberg ed., de Gruyter, Berlin [u.a.], **1995**.

[72] B. Nowicka, A. Samotus, J. Szklarzewicz, J. Burgess, J. Fawcett, D. R. Russell, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3167.

[73] J. K. Burdett, R. Hoffmann, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2553.

[74] S. J. Lippard, *Progress in inorganic chemistry, Vol. 9*, **1968**.

[75] F. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, 380.

[76] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 389.

[77] V. Rosa, C. I. M. Santos, R. Welter, G. Aullón, C. Lodeiro, T. Avilés, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8699.

[78] E. Rijnberg, B. Richter, K.-H. Thiele, J. Boersma, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 56.

[79] V. C. Gibson, A. Tomov, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2261.

[80] I. Vasilevesky, N. R. Rose, R. Stenkamp, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4082.

[81] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, *272*, 319.

[82] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.

[83] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2066.

[84] G. S. Patterson, R. H. Holm, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 257.

[85] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

[86] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4., völlig neu bearb. Aufl., 1. Nachdr. ed., VCH, Weinheim, **1985**.

[87] M. Albrecht, K. Hübler, W. Kaim, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 1033.

[88] M. Arca, G. Azimi, F. Demartin, F. A. Devillanova, L. Escriche, A. Garau, F. Isaia, R. Kivekas, V. Lippolis, V. Muns, A. Perra, M. Shamsipur, L. Sportelli, A. Yari, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2403.

[89] Y.-P. Cai, C.-L. Chen, L. Zhang, J.-L. Shi, A.-W. Xu, C.-Y. Su, B.-S. Kang, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *342*, 107.

[90] J. Li, D. W. Widlicka, K. Fichter, D. P. Reed, G. R. Weisman, E. H. Wong, A. DiPasquale, K. J. Heroux, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 185.

[91] T. K. Ronson, H. Adams, M. D. Ward, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4533.

[92] J. D. Chartres, M. S. Davies, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, G. Wei, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 751.

[93] S.-P. Yang, X.-M. Chen, L.-N. Ji, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2337.

[94] K. Aoki, W. Saenger, *J. Inorg. Biochem.* **1983**, *19*, 269.

[95] L. Koskinen, S. Jaaskelainen, L. Oresmaa, M. Haukka, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3509.

[96] K. Kumar Bisht, A. Cherian Kathalikkattil, E. Suresh, *RSC Advances* **2012**, *2*, 8421.

[97] J.-P. Zhang, Y.-B. Wang, X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, X.-M. Chen, *Chem.--Eur. J.* **2005**, *11*, 552.

[98] C.-M. Che, M.-C. Tse, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2464.

[99] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077.

[100] E. J. Fernandez, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodriguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6002.

[101] S. Radak, Y. Ni, G. Xu, K. L. Shaffer, T. Ren, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *321*, 200.

[102] G. A. Abakumov, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, A. S. Shavyrin, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 712.

[103] D. C. Liles, M. McPartlin, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1631.

[104] G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 649.

[105] B. D. Rossenaar, F. Hartl, D. J. Stufkens, C. Amatore, E. Maisonhaute, J.-N. Verpeaux, *Organometallics* **1997**, *16*, 4675.

[106] H. A. Nieuwenhuis, A. van Loon, M. A. Moraal, D. J. Stufkens, A. Oskam, K. Goubitz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 165.

[107] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.

[108] F. G. Cottrell, *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)* **1903**, *42*, 385.

[109] P. Zanello, *Inorganic electrochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.

[110] M. Krejcik, M. Danek, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179.

[111] C. Remenyi, R. Reviakine, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8290.

[112] M. Fittipaldi, G. C. M. Warmerdam, E. C. de Waal, G. W. Canters, D. Cavazzini, G. L. Rossi, M. Huber, E. J. J. Groenen, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1286.

[113] A. Alvarez-Valdas, M. Camazan, J. Masaguer, C. Navarro-Ranninger, *Transition Met. Chem. (Dordrecht, Neth.)* **1987**, *12*, 55.

[114] M. K. Taylor, D. E. Stevenson, L. E. A. Berlouis, A. R. Kennedy, J. Reglinski, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 250.

[115] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.

[116] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5701.

[117] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2002**, *103*, 283.

[118] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.

[119] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428.

[120] G. Hilt, J. Janikowski, W. Hess, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 5204.

[121] G. Hilt, T. Vogler, W. Hess, F. Galbiati, *Chem. Commun.* **2005**, 1474.

[122] P. Salvatori, G. Marotta, A. Cinti, E. Mosconi, M. Panigrahi, L. Giribabu, M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *406*, 106.

[123] P. Zhang, P.-A. Jacques, M. Chavarot-Kerlidou, M. Wang, L. Sun, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2115.

[124] J.-H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.-E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Nat Commun* **2010**, *3*, 631.

[125] D. Xu, H. Zhang, X. Chen, F. Yan, *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 11933.

[126] G. N. Schrauzer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 233.

[127] G. Costa, G. Mestroni, L. Stefani, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 493.

[128] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *7*, 385.

[129] M. E. Vol'pin, G. N. Novodarova, E. M. Kolosova, N. V. Guzhova, A. A. Kononenko, Y. N. Lejkin, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *50*, 21.

[130] L. Randaccio, N. B. Pahor, E. Zangrando, L. G. Marzilli, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 225.

[131] C. Huilan, H. Deyan, L. Tian, Y. Hong, T. Wenxia, Jian, Peiju, Chenggang, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1502.

[132] E. L. Chang, C. Simmers, D. A. Knight, *Pharmaceuticals* **2010**, *3*, 1711.

[133] S. Osinsky, L. Leviyin, A. Bubnoskaya, A. Sigan, I. Ganusevich, A. Kovelskaya, N. Valkovskaya, L. Campanella, P. Vardman, *Exp. Oncol.* **2004**, *26*, 140.

[134] Muna R. A. Al-Mandhary, Peter J. Steel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 329.

[135] L. G. Armstrong, L. F. Lindoy, M. McPartlin, G. M. Mockler, P. A. Tasker, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1665.

[136] Z. Zhu, S. Karasawa, N. Koga, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6004.

[137] J. M. Grill, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3009.

[138] S. Pandey, P. P. Das, A. K. Singh, R. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10758.

[139] E. Konefal, S. J. Loeb, D. W. Stephan, C. J. Willis, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 538.

[140] M. V. Capparelli, M. Goodgame, A. C. Skapski, B. Piggott, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *92*, 15.

[141] A. Castineiras, R. Carballo, W. Hiller, J. Strahle, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1725.

[142] W. G. Haanstra, W. L. Driessen, J. Reedijk, R. Fröhlich, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 175.

[143] U. Patel, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 5089.

[144] J. Ribas Gispert, *Coordination Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.

[145] R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tauzher, V. n. Vrdoljak, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 239.

[146] M. Mijanuddin, A. D. Jana, A. Ray, M. G. B. Drew, K. K. Das, A. Pramanik, M. Ali, *Dalton Trans.* **2009**, 5164.

[147] W. Levason, J. J. Quirk, G. Reid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3713.

[148] Y.-S. Kim, W. Tian, Y. Kim, M. J. Jun, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3807.

[149] A. K. Singh, R. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2008**, *2*, 260.

[150] P. J. Toscano, K. J. Fordon, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton, A. H. White, P. A. Marzilli, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1079.

[151] A. M. Sargeson, A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1080.

[152] J. M. Rao, M. C. Hughes, D. J. Macero, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, 231.

[153] R. Prasad, D. B. Scaife, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 373.

[154] K. Anbalagan, A. S. Ganeshraja, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *37*, 59.

[155] D. Schweinfurth, Dissertation thesis, Freie Universität (Berlin), **2013**.

[156] D. Schweinfurth, J. Klein, S. Hohloch, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, B. Sarkar, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6944.

[157] D. Schweinfurth, F. Weisser, D. Bubrin, L. Bogani, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6114.

[158] M. Das, S. Chattopadhyay, *Polyhedron* **2013**, *50*, 443.

[159] V. A. Kawade, A. S. Kumbhar, D. B. Naik, R. J. Butcher, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5664.

[160] X.-J. Yang, X. Fan, Y. Zhao, X. Wang, B. Liu, J.-H. Su, Q. Dong, M. Xu, B. Wu, *Organometallics* **2013**, *32*, 6945.

[161] M. Camazan, A. Alvarez-Valdas, J. Masaguer, M. Navarro-Ranninger, *Transition Met. Chem. (Dordrecht, Neth.)* **1986**, *11*, 334.

[162] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4690.

[163] P. Ghosh, S. Samanta, S. K. Roy, S. Joy, T. Krämer, J. E. McGrady, S. Goswami, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14040.

[164] R. March, W. Clegg, R. A. Coxall, L. Cucurull-Sanchez, L. Lezama, T. Rojo, P. Gonzalez-Duarte, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *353*, 129.

[165] R. W. Handel, H. Willms, G. B. Jameson, K. J. Berry, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3317.

[166] E. Bartolome, P. J. Alonso, A. Arauzo, J. Luzon, J. Bartolome, C. Racles, C. Turta, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10382.

[167] C. Oliva, L. Forni, A. V. Vishniakov, *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, *56*, 301.

[168] I. Djerdj, G. Garnweitner, D. Arcon, M. Pregelj, Z. Jaglicic, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5208.

[169] B. S. Bassil, S. Nellutla, U. Kortz, A. C. Stowe, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2659.

[170] H. Andres, J. M. Clemente-Juan, M. Aebersold, H. U. Güdel, E. Coronado, H. Büttner, G. Kearly, J. Melero, R. Burriel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10028.

[171] E. Bill, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Chlopek, D. Herebian, S. Kokatam, K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Chem.--Eur. J.* **2005**, *11*, 204.

[172] S. Mukherjee, T. Weyhermuller, E. Bothe, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Dalton Trans* **2004**, 3842.

[173] C. Nazari Verani, S. Gallert, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Chem. Commun.* **1999**, 1747.

[174] X. Sun, H. Chun, K. Hildenbrand, E. Bothe, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4295.

[175] A. I. Poddel'sky, N. N. Vavilina, N. V. Somov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3462.

[176] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 10228.

[177] R. Hübner, S. Weber, S. Strobel, B. Sarkar, S. Záliš, W. Kaim, *Organometallics* **2011**, *30*, 1414.

[178] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, *University of Göttingen: Germany, 1997*.

[179] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.

[180] F. Hartl, H. Luyten, H. A. Nieuwenhuis, G. C. Schoemaker, *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 1522.

[181] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42.

[182] M. J. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Blonio, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. E. M. Hada, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, O. K. Y. Honda, H. Nakai, T. Vreven, J. A. M. Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, J. T. S.S. Iyengar, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö.

Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussion 09, Revision B.01., Gaussian, Inc, Wallingford CT, **2009**.

[183] 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.

[184] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, 3. ed., Pergamon Pr., Oxford [u.a.], **1988**.

[185] H. S. Clayton, B. C. E. Makhubela, H. Su, G. S. Smith, J. R. Moss, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1511.

[186] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

[187] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5545.

[188] J. Le Bras, H. Jiao, W. E. Meyer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Organom. Chem.* **2000**, *616*, 54.

[189] M. Mbuyi, M. Evers, G. Tihange, A. Luxen, L. Christiaens, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5873.

[190] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321.

9 Anhang

9.1 Kristallstruktur Parameter

Tabelle 40: Kristalldaten für die DAB_{EMe}-Liganden **1**, **2** und **3**.

	DAB_{OMe} (1)	**DAB_{SMe} (2)**	**DAB_{SeMe}(3)**
Summenformel	$C_{18}H_{20}N_2O_2$	$C_{18}H_{20}N_2S_2$	$C_{18}H_{20}N_2Se_2$
Molmasse	296.36	328.48	422.28
Temperatur	100(2) K	100(2) K	110(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*Pbcn*	$P\,2_1/c$	$P\,2_1/c$
Zelldimensionen	a = 20.361(3) Å	a = 14.0082(19) Å	a = 14.0499(13) Å
	b = 5.5836(6) Å	b = 8.3574(11) Å	b = 8.4950(6) Å
	c = 13.3617(13) Å	c = 15.4350(18) Å	c = 15.5061(13) Å
	α = 90°.	α = 90°.	α = 90°.
	β = 90°.	β = 107.382(5)°.	β = 107.177(3)°.
	γ = 90°.	γ = 90°.	γ = 90°.
Volumen	1519.1(3) $Å^3$	1724.5(4) $Å^3$	1768.2(3) $Å^3$
Z	4	4	4
Dichte (berechnet)	1.296 Mg/m^3	1.265 Mg/m^3	1.586 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.085 mm^{-1}	0.307 mm^{-1}	4.180 mm^{-1}
F(000)	632	696	840
Kristallgröße	0.31 x 0.19 x 0.10 mm^3	0.22 x 0.19 x 0.04 mm^3	0.13 x 0.09 x 0.07 mm^3
Gemessener Thetabereich	2.00 bis 28.31°.	2.73 bis 25.08°.	1.52 bis 26.35°.
Indexbereich	-24≤h≤26, -7≤k≤6, -13≤l≤17	-16≤h≤16, -9≤k≤9, -12≤l≤18	-17≤h≤17, -7≤k≤10, -19≤l≤19
Anzahl der gemessenen Reflexe	7827	10986	13462
Unabhängige Reflexe	1878 [R(int) = 0.0511]	3028 [R(int) = 0.1448]	3619 [R(int) = 0.0653]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 28.31°	98.8%	99.1%	99.9%
Absorptionskorrektur	semi-Empirisch	semi-Empirisch	numerisch
Max. und min. Transmission	0.7444 und 0.7173	0.7431 und 0.6598	0.8074 und 0.7274
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	1878 / 0 / 102	3028 / 0 / 203	3619 / 0 / 199
GOF bezüglich F^2	1.021	0.941	1.029
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.0902	R1 = 0.0638, wR2 = 0.0874	R1 = 0.0459, wR2 = 0.0928
R-Werte (all Daten)	R1 = 0.0844, wR2 = 0.1041	R1 = 0.1770, wR2 = 0.1173	R1 = 0.0884, wR2 = 0.1057
Größtes Maximum und Minimum	0.204 und -0.217 $e.Å^{-3}$	0.306 und -0.350 $e.Å^{-3}$	0.604 und -0.601 $e.Å^{-3}$

Tabelle 41: Kristalldaten der $CuDAB_{SMe}$-Komplexe **(4)BF_4** und **(4)$(BF_4)_2$**.

Summenformel	**$C_{36}H_{40}CuN_4O_4$, F_4B (4)BF_4**	**$C_{36}H_{40}CuN_4O_4$, 2(BF_4) (4)$(BF_4)_2$**	**$C_{36}H_{40}CuN_4O_4$, 2(BF_4), $C_2H_4Cl_2$, (4)$(BF_4)_2$* $C_2H_4Cl_2$**
Molmasse	743.07	829.88	928.83
Temperatur	100(2) K	100(2) K	110(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	*C* 2/*c*	*P* 2/*c*	*P* 2_1 2_1 2_1
Zelldimensionen	a = 11.4213(8) Å	a = 20.460(2) Å	a = 11.3858(6) Å
	b = 22.1382(16) Å	b = 11.6328(11) Å	b = 15.7913(9) Å
	c = 14.8150(10) Å	c = 39.824(3) Å	c = 22.9788(13) Å
	α = 90°.	α = 90°.	α = 90°.
	β = 106.117(4)°.	β = 118.344(5)°.	β = 90°.
	γ = 90°.	γ = 90°.	γ = 90°.
Volumen	3598.7(4) $Å^3$	8342.1(13) $Å^3$	4131.5(4) $Å^3$
Z	4	8	4
Dichte (berechnet)	1.371 Mg/m^3	1.322 Mg/m^3	1.493 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.409 mm-1	0.600 mm-1	0.739 mm-1
F(000)	1544	3416	1908
Kristallgröße	0.17 x 0.05 x 0.02 mm^3	0.24 x 0.12 x 0.09 mm^3	0.44 x 0.22 x 0.08 mm^3
Gemessener Thetabereich	3.99 bis 66.37°.	1.75 bis 25.24°.	1.56 bis 30.56°.
Indexbereich	-13≤h≤13, -24≤k≤26, -17≤l≤17	-24≤h≤24, -12≤k≤13, -47≤l≤47	-15≤h≤16, -22≤k≤16, -32≤l≤32
Anzahl der gemessenen Reflexe	10836	49917	66990
Unabhängige Reflexe	3077 [R(int) = 0.0668]	14772 [R(int) = 0.0868]	12634 [R(int) = 0.0307]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 26.50° (66.47°)	97.0%	97.9%	99.8%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	numerisch
Max. und min. Transmission	0.7528 und 0.4899	0.7452 und 0.6765	0.9531 und 0.8122
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	3077 / 0 / 245	14772 / 76 / 945	12634 / 0 / 540
GOF bezüglich F^2	1.056	1.033	1.031
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1361	R1 = 0.1523, wR2 = 0.3816	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0787
R-Werte (all Daten)	R1 = 0.0726, wR2 = 0.1506	R1 = 0.2284, wR2 = 0.4144	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0822
Größtes Maximum und Minimum	0.760 und -0.747 $e.Å^{-3}$	1.618 und-2.180 $e.Å^{-3}$	0.337 und-0.672 $e.Å^{-3}$

Tabelle 42: Kristalldaten DAB_{OMe}-Komplexe **(5)BF_4** und **(6)(OTf_2)**.

	$[Ag(DAB_{OMe})_2]BF_4$ (5)BF_4	**$[Zn(DAB_{OMe})](OTf)_2$ (6)$(OTf)_2$**
Summenformel	$C_{36}H_{40}AgN_4O_4;BF_4$	$C_{36}H_{40}N_4O_4Zn$, 2 (CF_3SO_3)
Molmasse	787.40	956.23
Temperatur	110(2) K	110(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	*P* -1	*P* $2_1/n$
Zelldimensionen	a = 12.0330(7) Å	a = 19.4986(10) Å
	b = 12.7575(8) Å	b = 15.0874(7) Å
	c = 13.4076(14) Å	c = 15.3581(7) Å
	α = 101.756(4)°.	α = 90°.
	β = 97.456(5)°.	β = 111.936(2)°.
	γ = 117.081(3)°.	γ = 90°.
Volumen	1734.7(2) $Å^3$	4191.0(3) $Å^3$
Z	2	4
Dichte (berechnet)	1.507 Mg/m^3	1.515 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.648 mm^{-1}	0.773 mm^{-1}
F(000)	808	1968
Kristallgröße	0.26 x 0.23 x 0.16 mm^3	0.41 x 0.31 x 0.20 mm^3
Gemessener Thetabereich	1.60 bis 30.73°.	1.76 bis 28.00°.
Indexbereich	-17≤h≤17	-25≤h≤25
	-18≤k≤18	-19≤k≤16
	-19≤l≤19	-20≤l≤20
Anzahl der gemessenen Reflexe	35850	42484
Unabhängige Reflexe	10609 [R(int) = 0.0451]	10109 [R(int) = 0.0484]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 26.50°	98.2%	100.0%
Absorptionskorrektur	numerisch	semi-empirisch
Max. und min. Transmission	0.9157 und 0.8195	0.8633 und 0.7403
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	10609 / 0 / 511	10109 / 12 / 553
GOF-of-fit bezüglich F^2	1.003	1.070
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0793	R1 = 0.0815, wR2 = 0.2482
R-Werte (all Daten)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.0923	R1 = 0.1068, wR2 = 0.2670
Größtes Maximum und Minimum	1.092 und -0.814 $e.Å^{-3}$	3.467 und -2.132 $e.Å^{-3}$

Tabelle 43: Kristalldaten $CuDAB_{SMe}$-Komplexe **(7)BF_4** und **(7)$(OTf)_2$**.

	$[CuDAB_{SMe}]BF_4$ (7)BF_4	**$[CuDAB_{SMe}(OTf)]OTf$ (7)$(OTf)_2$**
Summenformel	$C_{18}H_{20}BCuF_4N_2S_2$	$C_{21}H_{22}Cl_2CuF_6N_2O_6S_4$
Molmasse	478.83	775.09
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	*Pna*2_1	*P*2_1/*n*
Zelldimensionen	a = 7.8183(6) Å	a = 13.680(3) Å
	b = 13.5468(12) Å	b = 15.243(3) Å
	c = 18.3415(16) Å	c = 14.620(3) Å
	α = 90°.	α = 90°.
	β = 90°.	β = 106.18(3)°.
	γ = 90°.	γ = 90°.
Volumen	1942.6(3) $Å^3$	2927.6(10) $Å^3$
Z	4	4
Dichte (berechnet)	1.637 Mg/m^3	1.758 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.383 mm^{-1}	1.293 mm^{-1}
F(000)	976	1564
Kristallgröße	0.25 x 0.11 x 0.11 mm^3	0.16 x 0.08 x 0.06 mm^3
Gemessener Thetabereich	1.87 bis 28.37°.	1.80 bis 26.44°.
Indexbereich	-10≤h≤5 -16≤k≤18 -24≤l≤24	-16≤h≤17 -13≤k≤19 -17≤l≤18
Anzahl der gemessenen Reflexe	14786	22402
Unabhängige Reflexe	4685 [R(int) = 0.0830]	6010 [R(int) = 0.1425]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 26.50°	97.4%	99.7%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Max. und min. Transmission	0.8684 und 0.7194	0.7330 und 0.6429
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4685 / 1 / 256	6010 / 12 / 383
GOF bezüglich F^2	0.974	0.940
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.0999	R1 = 0.0586, wR2 = 0.0703
R-Werte (all Daten)	R1 = 0.1025, wR2 = 0.1155	R1 = 0.1738, wR2 = 0.0916
Größtes Maximum und Minimum	0.550 und -1.026 $e.Å^{-3}$	0.787 und -0.558 $e.Å^{-3}$

Tabelle 44: Kristalldaten der DAB_{SMe}-Komplexe **(8)BF_4** und **(9)$(OTf)_2$**.

	$[Ag(DAB_{SMe})]BF_4$ $[Ag(DAB_{SMe})]_n(BF_4)_n$ (8)BF_4	**2($[Ag(DAB_{SMe})]BF_4$) $[Ag(DAB_{SMe})]_n(BF_4)_n$ (8)BF_4**	**$[Zn(DAB_{SMe})(OTf)_2]$ (9)$(OTf)_2$**
Summenformel	$2(C_{18}H_{20}AgN_2S_2)$, $2(BF_4)$, CH_2Cl_2	$3(C_{18}H_{20}AgN_2S_2)$, $3(BF_4)$, CH_2Cl_2	$C_{20}H_{20}F_6N_2O_6S_4Zn$
Molmasse	1131.25	1654.41	691.99
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	Monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	*P* $2_1/c$	*P* 21/*c*	$P2_12_12_1$
Zelldimensionen	a = 26.0676(17) Å	a = 34.6719(18) Å	a = 8.3384(5) Å
	b = 7.7502(6) Å	b = 7.8117(4) Å	b = 17.4729(9) Å
	c = 23.3010(18) Å	c = 23.2756(12) Å	c = 18.5901(10) Å
	α = 90°.	α = 90°.	α = 90°.
	β = 115.269(3)°.	β = 95.326(3)°.	β = 90°.
	γ = 90°.	γ = 90°.	γ = 90°.
Volumen	4257.0(5) $Å^3$	6276.9(6) $Å^3$	2708.5(3) $Å^3$
Z	4	4	4
Dichte (berechnet)	1.765 Mg/m^3	1.751 Mg/m^3	1.697 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.312 mm^{-1}	1.291 mm^{-1}	1.296 mm^{-1}
F(000)	2264	3312	1400
Kristallgröße	0.25 x 0.14 x 0.08 mm^3	0.21 x 0.17 x 0.07 mm^3	0.72 x 0.56 x 0.53 mm^3
Gemessener Thetabereich	1.73 bis 30.70°.	1.76 bis 30.77°.	2.48 bis 28.29°.
Indexbereich	-37≤h≤37	-49≤h≤49,	-9≤h≤11
	-11≤k≤11	-11≤k≤11,	-23≤k≤21
	-33≤l≤33	-33≤l≤33	-17≤l≤24
Anzahl der gemessenen Reflexe	93356	135298	21593
Unabhängige Reflexe	13112 [R(int) = 0.0691]	19315 [R(int) = 0.0624]	6556 [R(int) = 0.0234]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 26.50°	100.0%	98.5%	99.5%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	numerisch	semi-empirisch
Max. und min. Transmission	0.9327 und 0.7431	0.9329 und 0.7965	0.7457 und 0.5799
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	13112 / 0 / 540	19315 / 0 / 796	6556 / 0 / 356
Goodness-of-fit bezüglich F^2	1.005	1.003	0.985
Finale R-Werte	R1 = 0.0320	R1 = 0.0322	R1 = 0.0234
[I>2sigma(I)]	wR2 = 0.0527	wR2 = 0.0545	wR2 = 0.0596
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0585	R1 = 0.0581	R1 = 0.0252
	wR2 = 0.0591	wR2 = 0.0613	wR2 = 0.0604
Größtes Maximum und Minimum	0.637 und -0.548 e.$Å^{-3}$	0.649 und -0.588 e.$Å^{-3}$	0.913 und -0.473 e.$Å^{-3}$

Tabelle 45: Kristalldaten der DAB_{SeMe}-Komplexe **(10)ClO_4, 10$(OTf)_2$** und **(11)BF_4**.

	[CuDAB$_{SeMe}$]ClO_4 (10)ClO_4	**[CuDA$_{SeMe}$(H_2O)]$(OTf)_2$ (10)$(OTf)_2$*H_2O**	**[AgDAB$_{SeMe}$]BF_4 (11)BF_4**
Summenformel	$C_{18}H_{20}CuN_2Se_2$, ClO_4	$C_{18}H_{20}CuNS_2Se_2$,H_2O, $2(CF_3SO_3)$	$C_{36}H_{40}Ag_2N_4Se_4$, $2(PF_6)$
Molmasse	585.27	801.98	1350.24
Temperatur	110(2) K	110(2) K	110(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	1.54178 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	*P* $2_1/c$	*P* 4/1	*P* $2_1/c$
Zelldimensionen	a = 10.1302(7) Å	a = 14.8664(5) Å	a = 10.7745(7) Å
	b = 20.9917(15) Å	b = 14.8664(5) Å	b = 22.3858(16) Å
	c = 10.2154(7) Å	c = 12.5712(5) Å	c = 9.6794(7) Å
	α = 90°.	α = 90°.	α = 90°.
	β = 111.365(3)°.	β = 90°.	β = 110.924(2)°.
	γ = 90°.	γ = 90°.	γ = 90°.
Volumen	2023.0(2) $Å^3$	2778.36(17) $Å^3$	2180.7(3) $Å^3$
Z	4	4	2
Dichte (berechnet)	1.922 Mg/m^3	1.917 Mg/m^3	2.056 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.838 mm^{-1}	6.289 mm^{-1}	4.395 mm^{-1}
F(000)	1152	1580	1304
Kristallgröße	0.21 x 0.10 x 0.04 mm^3	0.11 x 0.04 x 0.03 mm^3	0.50 x 0.24 x 0.21 mm^3
Gemessener Thetabereich	1.94 bis 30.74°.	2.97 bis 66.42°.	2.22 bis 30.51°.
Indexbereich	-14≤h≤13, -30≤k≤29, -14≤l≤14	-16≤h≤17, -16≤k≤17, -14≤l≤14	-15≤h≤7, -31≤k≤31, -13≤l≤13
Anzahl der gemessenen Reflexe	43768	27493	25170
Unabhängige Reflexe	6252 [R(int) = 0.0398]	4661 [R(int) = 0.0426]	6633 [R(int) = 0.0314]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 26.50° (66.47°)	99.0%	97.8%	99.7%
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Max. und min. Transmission	0.8939 und 0.5343	0.8820 und 0.6057	0.6342 und 0.2721
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	6252 / 0 / 257	4661 / 3 / 373	6633 / 0 / 273
GOF bezüglich F^2	1.025	1.017	1.076
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0303 wR2 = 0.0671	R1 = 0.0248 wR2 = 0.0613	R1 = 0.0292 wR2 = 0.0554
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0480 wR2 = 0.0729	R1 = 0.0262 wR2 = 0.0621	R1 = 0.0409 wR2 = 0.0580
Größtest Maximum und Minimum	1.760 und -0.488 e.$Å^{-3}$	0.456 und -0.265 e.$Å^{-3}$	0.777 und -0.736 e.$Å^{-3}$

Tabelle 46: Kristalldaten der $CoDAB_{EMe}$-Komplexe **13** und **14**.

	[$CoDAB_{OMe}Cl_2$] (13)	**[$CoDAB_{OMe}Cl_2$] (13)**	**[$CoDAB_{SMe}Cl_2$] (14)**
Summenformel	$C_{18}H_{20}Cl_2CoN_2O_2$	$C_{18}H_{20}Cl_2CoN_2O_2$	$C_{19}H_{22}C_{l4}CoN_2S_2$
Molmasse	426.19	426.19	543.24
Temperatur	110(2) K	110(2) K	110(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	**monoklin**	**triklin**	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	P-1	$P2_1/c$
Zelldimensionen	a = 10.7200(8) Å	a = 9.7385(7) Å	a = 9.4189(6) Å
	b = 16.4424(12) Å	b = 10.3025(7) Å	b = 21.7662(13) Å
	c = 11.0284(8) Å	c = 10.4086(7) Å	c = 11.1636(6) Å
	α = 90°.	α = 92.102(3)°.	α = 90°.
	β = 107.303(2)°.	β = 113.849(3)°.	β = 93.909(3)°.
	γ = 90°.	γ = 96.541(3)°.	γ = 90°.
Volumen	1855.9(2) $Å^3$	944.98(11) $Å^3$	2283.4(2) $Å^3$
Z	4	2	4
Dichte (berechnet)	1.525 Mg/m^3	1.498 Mg/m^3	1.580 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.226 mm^{-1}	1.204 mm^{-1}	1.411 mm^{-1}
F(000)	876	438	1108
Kristallgröße	0.31 x 0.14 x 0.07 mm^3	0.57 x 0.18 x 0.16 mm^3	0.11 x 0.11 x 0.08 mm^3
Gemessener Thetabereich	2.30 bis 30.57°.	2.00 bis 29.99°.	1.87 bis 26.43°.
Indexbereich	-15≤h≤15, -23≤k≤23 -13≤l≤15	-13≤h≤13, -14≤k≤14, -14≤l≤14	-11≤h≤11, -27≤k≤27, -13≤l≤13
Anzahl der gemessenen Reflexe	48336	40068	31704
Unabhängige Reflexe	5654 [R(int) = 0.0349]	5512 [R(int) = 0.0177]	4614 [R(int) = 0.0527]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 28.31°	99.1%	99.8%	99.0%
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Max. und min. Transmission	0.9486 und 0.7666	0.9051 und 0.6527	0.8767 und 0.7646
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	5654 / 0 / 230	5512 / 0 / 230	4614 / 2 / 266
GOF bezüglich F^2	0.996	1.004	1.064
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0273 wR2 = 0.0608	R1 = 0.0194 wR2 = 0.0533	R1 = 0.0370 wR2 = 0.0819
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0405 wR2 = 0.0659	R1 = 0.0212 wR2 = 0.0547	R1 = 0.0583 wR2 = 0.0895
Größtes Maximum und Minimum	0.394 und -0.364 e.$Å^{-3}$	0.428 und -0.199 e.$Å^{-3}$	0.609 und -0.476 e.$Å^{-3}$

Tabelle 47: Kristalldaten der $CoDAB_{EMe}$-Komplexe **15**, **15BAr^F** und **14BAr^F**.

	[$CoDAB_{SeMe}Cl_2$] (15)	**[$CoDAB_{SeMe}Cl_2$] (15)BAr^F**	**[$CoDAB_{SMe}Cl_2$] (14)BAr^F**
Summenformel	$C_{18}H_{20}Cl_2CoN_2Se_2$	$C_{50}H_{32}BCl_2CoF_{24}N_2Se_2$	$C_{50}H_{32}BCl_2CoF_{24}N_2S_2$
Molmasse	552.11	1415.34	1321.54
Temperatur	110(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*Pbcn*	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zelldimensionen	a = 13.621(2) Å	a = 18.4729(14) Å	a = 18.4214(9) Å
	b = 13.4626(18) Å	b = 9.3492(7) Å	b = 9.3130(5) Å
	c = 11.1267(16) Å	c = 31.3956(19) Å	c = 31.4140(15) Å
	α= 90°.	α = 90°.	α = 90°.
	β= 90°.	β = 99.140(2)°.	β = 99.593(3)°.
	γ= 90°.	γ = 90°.	γ = 90°.
Volumen	2040.3(5) $Å^3$	5353.4(7) $Å^3$	5314.0(5) $Å^3$
Z	4	4	4
Dichte (berechnet)	1.797 Mg/m^3	1.756 Mg/m^3	1.652 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.675 mm^{-1}	1.903 mm^{-1}	0.625 mm^{-1}
F(000)	1084	2784	2640
Kristallgröße	0.36 x 0.23 x 0.21 mm^3	0.34 x 0.23 x 0.12 mm^3	0.43 x 0.12 x 0.08 mm^3
Gemessener Thetabereich	2.13 bis 27.50°.	1.38 bis 28.35°.	1.39 bis 28.39°.
Indexbereich	-17≤h≤12	-24≤h≤24	-24≤h≤24,
	-17≤k≤17	-12≤k≤12	-12≤k≤12
	-13≤l≤14	-41≤l≤24	-41≤l≤41
Anzahl der gemessenen Reflexe	20290	48897	93758
Unabhängige Reflexe	2312 [R(int) = 0.1046]	13302 [R(int) = 0.0365]	13273 [R(int) = 0.0482]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 26.50° (66.47°)	98.6%	99.4%	100.0%
Absorptionskorrektur	numerisch	Semi-empirisch	Semi-empirischs
Max. und min. Transmission	0.4147 und 0.2172	0.7457 und 0.6503	0.7457' and 0.6907
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F2
Daten / Restraints / Parameter	2312 / 0 / 116	13302 / 30 / 770	13273 / 0 / 742
Goodness-of-fit bezüglich F^2	1.070	1.075	1.036
Finale R-Werte[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0396	R1 = 0.0543	R1 = 0.0439
	wR2 = 0.1052	wR2 = 0.1151	wR2 = 0.0979
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0499	R1 = 0.0702	R1 = 0.0623
	wR2 = 0.1127	wR2 = 0.1203	wR2 = 0.1051
Größtes Maximum und Minimum	1.399 und -1.443 $e.Å^{-3}$	2.208 und -1.298 $e.Å^{-3}$	1.477 und-0.898 $e.Å^{-3}$

Tabelle 48: Kristalldaten der Ruthenium-Cymen-Amidophenolat-Komplexe **16, 16BAr^F** und **18**.

	[RuCymQ$_{SMe}$] (16)	**[RuCymQ$_{SMe}$]BAr^F (16)BAr^F**	**[RuCymQ$_{OMe}$] (18)**
Summenformel	$C_{31}H_{41}NORuS$	$C_{63}H_{53}BF_{24}NO\ RuS$	$C_{31}H_{41}NO_2Ru$
Molmasse	576.78	1440.00	560.72
Temperatur	100(2) K	110(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	154.178 Å
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	*C*2/*c*	*P*-1	$P2_1/c$
Zelldimensionen	a = 29.698(2) Å	a = 16.1476(9) Å	a = 11.7801 (6) Å
	b = 10.6522(9) Å	b = 22.7330(11) Å	b = 12.3728 (6) Å
	c = 22.2988(19) Å	c = 22.7580(13) Å	c = 19.875 (1) Å
	α = 90°	α = 67.150(3)°	α = 90°
	β = 125.683(2)°	β = 77.622(3)°	β = 102.134 (2)°
	γ = 90°	γ = 77.104(3)°	γ = 90°
Volumen	5729.9(8) Å^3	7428.1(7) Å^3	2832.2 (2) Å^3
Z	8	4	4
Dichte (berechnet.)	1.337 mg/m^3	1.288 mg/m^3	1.315 mg/m^3
Absorptionkoeffizient	0.643 mm^{-1}	0.335 mm^{-1}	4.674 mm^{-1}
F(000)	2416	2908	1176
Kristallgröße	0.22 x 0.20 x 0.13 mm^3	0.65 x 0.24 x 0.07 mm^3	0.10 x 0.08 x 0.02 mm^3
Gemessener Thetabereich (°)	1.69 bis 26.50	1.62 bis 27.00	3.84 bis 66.35
Indexbereich	-37≤h≤32	-20≤h≤20,	-13≤h≤13
	-12≤k≤13	-28≤k≤29,	-14≤k≤14
	-27≤l≤27	-29≤l≤29	-21≤l≤23
gemessene Reflexe	21357	121649	
unabhängige Reflexe	5940 [R(int) = 0.0565]	32389 [R(int) = 0.0499]	6863 [R(int) = 0.0829]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 26.50° (66.47°)	99.9%	99.9%	97.6%
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
max. und min. Transmission	0.9675 und 0.7451	0.9785 und 0.8291	0.9050 und 0.6960
Daten / Restraints / Parameter	5940 / 0 / 326	32389 / 0 / 1671	4863 / 0 / 326
GOF on F^2	1.105	1.080	0.996
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0674, wR2 = 0.1142	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1187	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0736
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1134, wR2 = 0.1312	R1 = 0.0803, wR2 = 0.1285	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0774
Größtes Maximum und Minimum	2.671 und -1.627 e·Å^{-3}	1.425 und -0.830 e·Å^{-3}	0.838 und -0.441 e·Å^{-3}

Tabelle 49: Kristalldaten der Ruthenium-Cymen-Amidophenolat-Komplexe **17**und **17BAr^F**.

	[RuCymQ$_{SeMe}$] (17)	**[RuCymQ$_{SeMe}$]BAr^F (17)BAr^F**
Summenformel	$C_{31}H_{41}NORuSe$	$C_{63}H_{53}BF_{24}NORuSe$
Molmasse	623.68	1486.90
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	*C*2/*c*	*P*-1
Zelldimensionen	a = 29.939(8) Å b = 10.650(3) Å c = 22.214(6) Å α = 90° β = 125.272(6)° γ = 90°	a = 12.8123(7) Å b = 16.1068(10) Å c = 18.3750(12) Å α = 93.918(4)° β = 91.765(3)° γ = 97.345(3)°
Volumen	5783(3) Å^3	3749.1 Å^3
Z	8	2
Dichte (berechnet.)	1.433 mg/m^3	1.317 mg/m^3
Absorptionkoeffizient	1.824 mm^{-1}	0.790 mm^{-1}
F(000)	2560	1490
Kristallgröße	0.21 x 0.09 x 0.07 mm^3	0.91 x 0.85 x 0.32 mm^3
Gemessener Thetabereich (°)	1.67 bis 25.04°.	1.91 bis 30.58
Indexbereich	-35≤h≤34 -12≤k≤12 -26≤l≤26	-18≤h≤18 -23≤k≤23 -26≤l≤26
gemessene Reflexe	18544	78989
unabhängige Reflexe	5082 [R(int) = 0.1113]	22836 [R(int) = 0.0412]
Vollständigkeit bezgl. Theta = 26.50°	99.3%	99.0%
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
max. und min. Transmission	0.9341 und 0.6882	0.8089 und 0.5729
Daten / Restraints / Parameter	5082 / 18 / 326	22836 / 72 / 866
GOF on F^2	1.073	1.065
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1268	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1424
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1352, wR2 = 0.1415	R1 = 0.0799, wR2 = 0.1532
Größtes Maximum und Minimum	2.162 und -0.938 e·Å^{-3}	2.541 und -1.111 e·Å^{-3}

Tabelle 50: Kristalldaten der Ruthenium-Cymen-Amidophenolat-Komplexe **19, 20**und **21**.

	[RuCymQ$_H$] **(19)**	**[RuCymQ$_{3\text{-}CF3}$]** **(21)**	**[RuCymQ$_{Et}$]** **(20)**
Summenformel	$C_{30}H_{39}NORu$	$C_{31}H_{38}F_3NORu$	$C_{68}H_{95}N_2O_3Ru_2$
Molmasse	530.69	598.69	1190.60
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	154.178 Å	0.71073 Å	154.178 Å
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	P-1	$P2_1/c$
Zelldimensionen	a = 11.1014(4) Å	a = 10.8505(12) Å	a = 11.1699(6) Å
	b = 22.4260(8) Å	b = 11.2996(6) Å	b = 22.2591(11) Å
	c = 21.4064(7) Å	c = 13.2358(7) Å	c = 24.9191(13) Å
	α= 90°	α = 112.549(3)°	α = 90°
	β = 93.308(2)°	β = 105.469(4)°	β = 100.752(4)°
	γ = 90°	γ = 93.200(4)°	γ = 90°
Volumen	5320.5(3) Å^3	1421.47(19) Å^3	6086.9(5) Å^3
Z	8	2	4
Dichte (berechnet.)	1.325 mg/m^3	1.399 mg/m^3	1.299 mg/m^3
Absorptionkoeffizient	4.917 mm^{-1}	0.595 mm^{-1}	4.366 mm^{-1}
F(000)	2224	620	2516
Kristallgröße	0.10 x 0.07 x 0.03 mm^3	0.22 x 0.14 x0.12 mm^3	0.06 x 0.05 x 0.03 mm^3
Gemessener Thetabereich = 26.50°	2.86 bis 66.47	1.75 bis 30.55	2.68 bis 66.42
Indexbereich	12≤h≤12	15≤h≤15	-13≤h≤11,
	-26≤k≤22	-16≤k≤16	-26≤k≤17,
	-22≤l≤25	-18≤l≤18	-29≤l≤29
gemessene Reflexe			37108
unabhängige Reflexe	9128 [R(int) = 0.0416]	8622 [R(int) = 0.0293]	10304 [R(int) = 0.0774]
Vollständigkeit bezgl. Theta = 26.50° (66.47°)	97.4%	99.9%	96.1%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	numerisch	semi-empirisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
max. und min. Transmission	0.7528 und 0.5607	0.9710 und 0.9066	0.7528 und 0.4998
Daten / Restraints / Parameter	9128 / 0 / 613	8622 / 0 / 343	10304 / 0 / 685
GOF on F^2	1.011	1.013	0.994
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0601	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0584	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1153
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0647	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0605	R1 = 0.0769, wR2 = 0.1278
Größtes Maximum und Minimum	0.422 und -0.572 e·Å^{-3}	0.919 und -0.458 e·Å^{-3}	1.115 und -0.656 e·Å^{-3}

Tabelle 51: Kristalldaten von homoleptischen Komplex **25PF$_6$** und dem Liganden **H$_2$Q$_{Et}$**.

	[Ru(QS$_{Me}$)$_2$]PF$_6$ (25PF$_6$)	**H$_2$Q$_{Et}$ (15$_{Et}$)**
Summenformel	$C_{42}H_{54}F_6N_2O_2PRuS_2$	$C_{22}H_{31}NO$
Molmasse	929.03	325.48
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*C*2/*c*	$P2_1/c$
Zelldimensionen	a = 41.325(3) Å	a = 9.1446(9) Å
	b = 10.7148(9) Å	b = 11.8129(11) Å
	c = 21.9662(17) Å	c = 17.9359(18) Å
	α = 90°.	α = 90°.
	β = 97.538(3)°.	β = 102.406(4)°.
	γ = 90°.	γ = 90°.
Volumen	9642.4(13) Å^3	1892.3(3) Å^3
Z	8	4
Dichte (berechnet)	1.280 Mg/m^3	1.142 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.501 mm^{-1}	0.069 mm^{-1}
F(000)	3848	712
Kristallgröße	0.96 x 0.70 x 0.42 mm^3	0.82 x 0.78 x 0.60 mm^3
Gemessener Thetabereich	1.96 bis 28.50°.	2.08 bis 30.50°.
Indexbereich	-55≤h≤55,	-13≤h≤11
	-14≤k≤14,	-16≤k≤16
	-29≤l≤29	-25≤l≤25
Anzahl der gemessenen Reflexe	89402	39401
Unabhängige Reflexe	12221 [R(int) = 0.0287]	5742 [R(int) = 0.0283]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 26.50° (66.47°)	99.8%	99.7%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	numerisch
Max. und min. Transmission	0.8185 und 0.6435	0.100 und 0.9602
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	12221 / 0 / 554	5742 / 0 / 232
Goodness-of-fit bezüglich F^2	1.093	1.057
Finale R-Werte[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0356,	R1 = 0.0490,
	wR2 = 0.0880	wR2 = 0.1303
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0383,	R1 = 0.0549,
	wR2 = 0.0894	wR2 = 0.1356
Größtes Maximum und Minimum	0.791 und -0.918 e.Å^{-3}	0.906 und -0.376 e.Å^{-3}

Anhang zu Kapitel 2

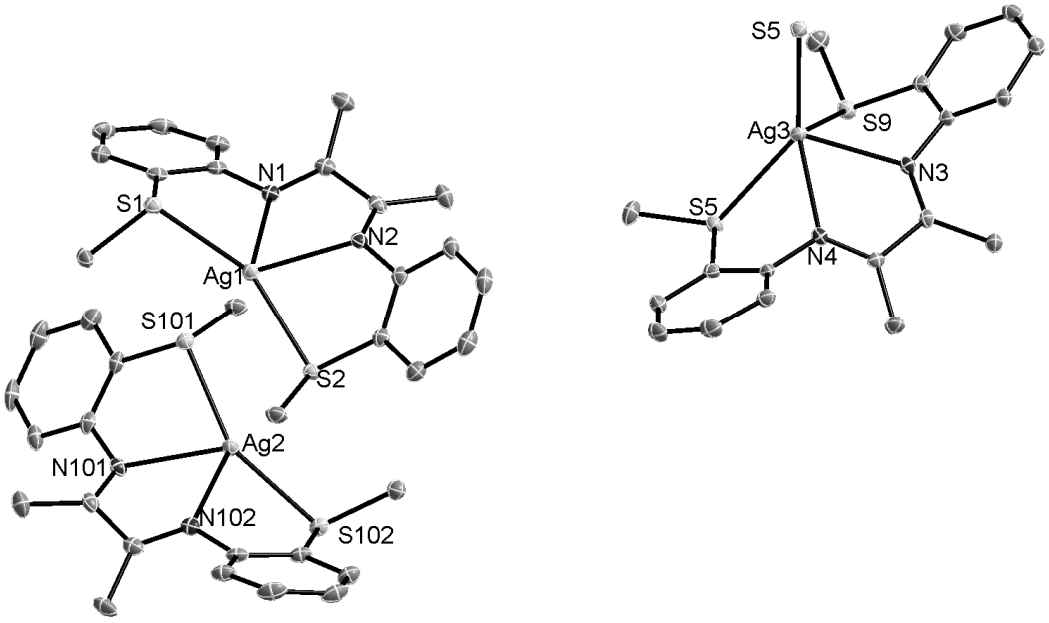


Abbildung 9-1: Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von **11**, der blockförmigen Kristalle.

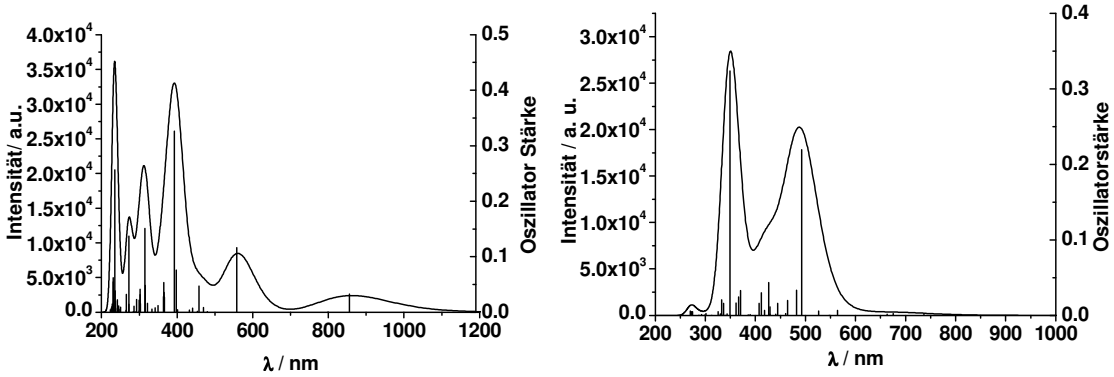


Abbildung 9-2: Simulierte (TD-DFT/PCM-CH_2Cl_2) Elektronenanregungsspektren $[CuDAB_{SMe}]^+$ (links) und $[CuDAB_{SMe}]^{2+}$(rechts), die vertikalen Balken repräsentieren die berechneten Übergänge. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

Tabelle 52: Berechnete Übergänge von $\mathbf{7^{2+}}$ und $\mathbf{7^{+}}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

$\mathbf{7^{+}}$			$\mathbf{7^{2+}}$		
Hauptkomponente (%)	Übergangsenergie eV(nm)	Oszillatorstärke	Hauptkomponente (%)	Übergangsenergie eV(nm)	Oszillatorstärke
HOMO → LUMO (93)	2.39 (518)	0.038	β-HOMO → β-LUMO (51) α-HOMO-1 → α-LUMO (32)	1.87 (665)	0.005
HOMO-1 → LUMO (42) HOMO-3 → LUMO (39)	3.28(377)	0.075	β-HOMO→ β-LUMO+1 (23) β-HOMO-7 → β-LUMO (17) α-HOMO-1 → α-LUMO (13)	2.35 (529	0.005
HOMO-3 → LUMO (45) HOMO-1 → LUMO (43)	3.50 (354)	0.083	β-HOMO-9 → β-LUMO (20) β-HOMO-7 → β-LUMO (17)	2.45 (507)	0.014
HOMO-2 → LUMO (82)	3.59 (345)	0.109	β-HOMO -1 → β-LUMO (27) β -HOMO-18→ β -LUMO (21) β-HOMO-18→β-LUMO+1 (10)	2.69 (460))	0.007
HOMO-6 → LUMO (42) HOMO-4 → LUMO (39)	3.86 (321)	0.079	β-HOMO → β-LUMO (26) α-HOMO-1 → α-LUMO (13) β-HOMO-14 → β-LUMO (16)	2.87 (432)	0.103
HOMO-8 → LUMO (62) HOMO-4 → LUMO (18)	3.97 (312)	0.030	β-HOMO → β-LUMO+1 (51) α-HOMO-1 → α-LUMO (33)	3.13 (396)	0.295
HOMO → LUMO+1 (88)	4.05 (306)	0.314	α-HOMO-2 → α-LUMO (70) β-HOMO-1 → β-LUMO+1 (12)	3.34 (372)	0.072
HOMO → LUMO+3 (93)	4.15 (298)	0.078	β-HOMO-2 → β-LUMO+1 (72) α-HOMO-3 → α-LUMO (18)	3.64 (340)	0.044
HOMO-5 → LUMO (56) HOMO-7 → LUMO (38)	4.45 (279)	0.024	β-HOMO-4 → β-LUMO (70)	3.75 (330)	0.158
HOMO → LUMO+4 (88)	4.87 (255)	0.011	α-HOMO-2 → α-LUMO+2 (13) β-HOMO-1 → β-LUMO+3 (12)	3.82 (325)	0.010
HOMO → LUMO+5 (89)	4.95 (251)	0.032	β-HOMO-3 → β-LUMO+1 (35) β-HOMO-5 → β-LUMO (32) α-HOMO-4 → α-LUMO (16)	3.99 (310)	0.110
HOMO-1 → LUMO+2 (48) HOMO-2 → LUMO+3 (26)	5.06 (245)	0.04	β-HOMO-4 → β-LUMO+1 (39) α-HOMO-5 → α-LUMO (32)	4.19 (296)	0.048
HOMO-1 → LUMO+3 (25) HOMO-2 → LUMO+2 (19) HOMO-1 → LUMO+1 (17)	5.05 (245)	0.059	β-HOMO-4 → β-LUMO+1 (45) α-HOMO-5 → α-LUMO (42)	4.46 (278)	0.090
HOMO-1 → LUMO+1 (42) HOMO-1 → LUMO+3 (26)	5.24 (237)	0.075	β-HOMO-6 → β-LUMO+1 (39) β-HOMO-9 → β-LUMO (19) α-HOMO-7 → α-LUMO (18)	5.08 (244)	0.056
HOMO-2 → LUMO+1 (54) HOMO-3 → LUMO+2 (27)	5.27 (235)	0.137	β-HOMO-8 → β-LUMO (35) β-HOMO-11 → β-LUMO (12) β-HOMO-10 → β-LUMO (11)	5.17 (240)	0.038
HOMO-10 → LUMO (37) HOMO-3 → LUMO+2 (13) HOMO-12 → LUMO (13)	5.35 (232)	0.027	β-HOMO-10 → β-LUMO (25) α-HOMO-1 → α-LUMO+1 (17) β-HOMO → β-LUMO+2 (14)	5.19 (239)	0.059
HOMO-3 → LUMO+2 (43) HOMO-10 → LUMO (16) HOMO-2 → LUMO+3 (12)	5.40 (230)	0.197			

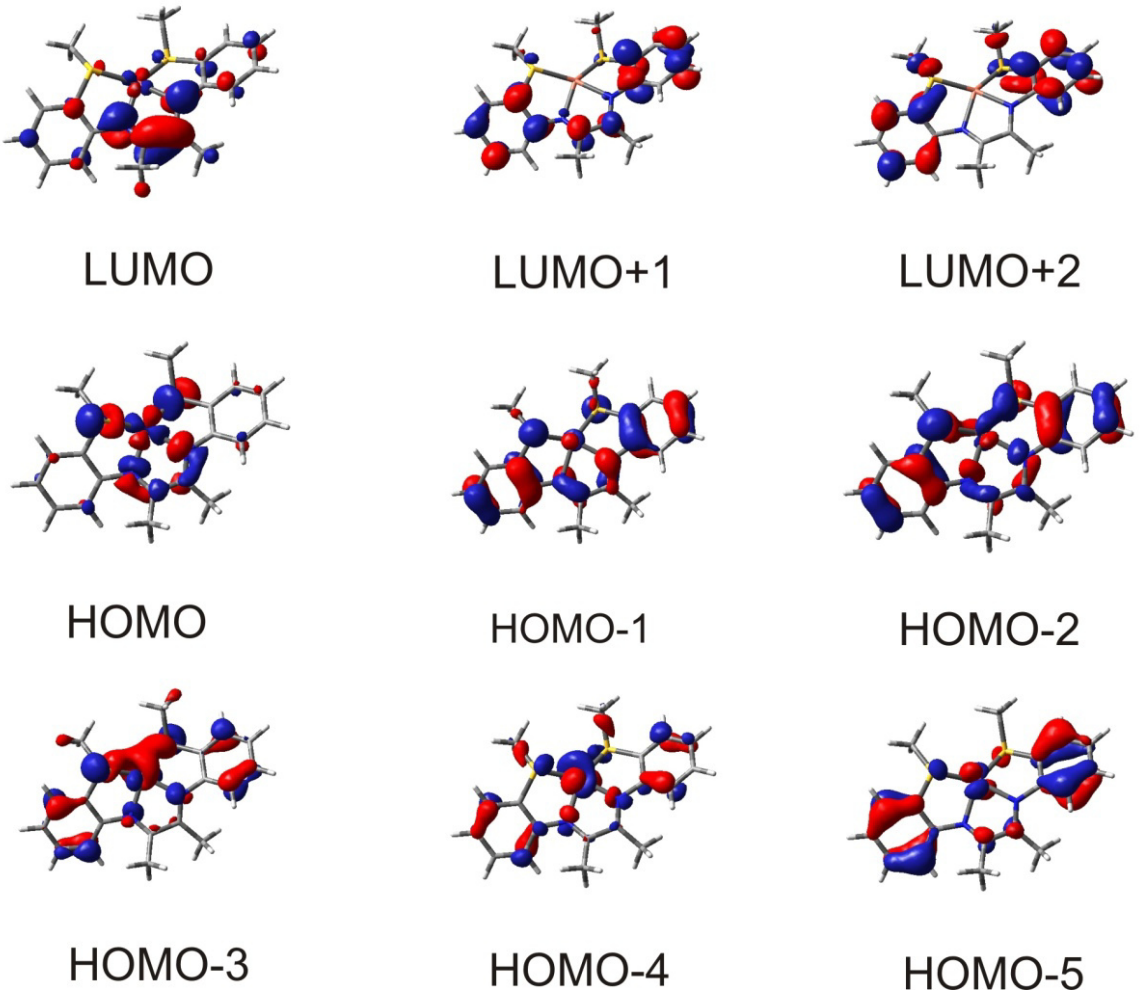


Abbildung 9-3: Darstellung der Grenzorbital von **7**$^{+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

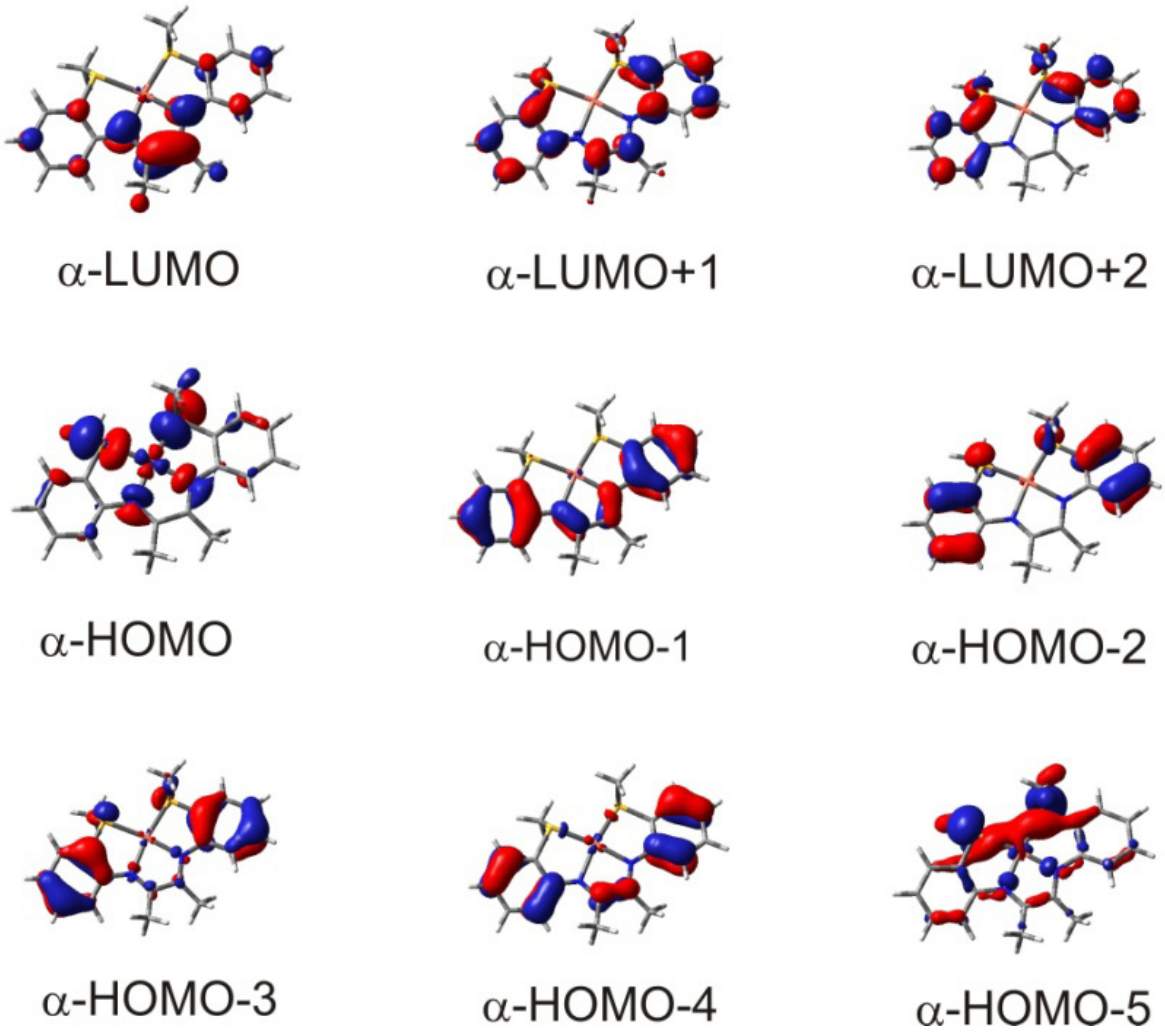


Abbildung 9-4: Darstellung der α- Grenzspinorbitale von $\mathbf{7}^{2+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

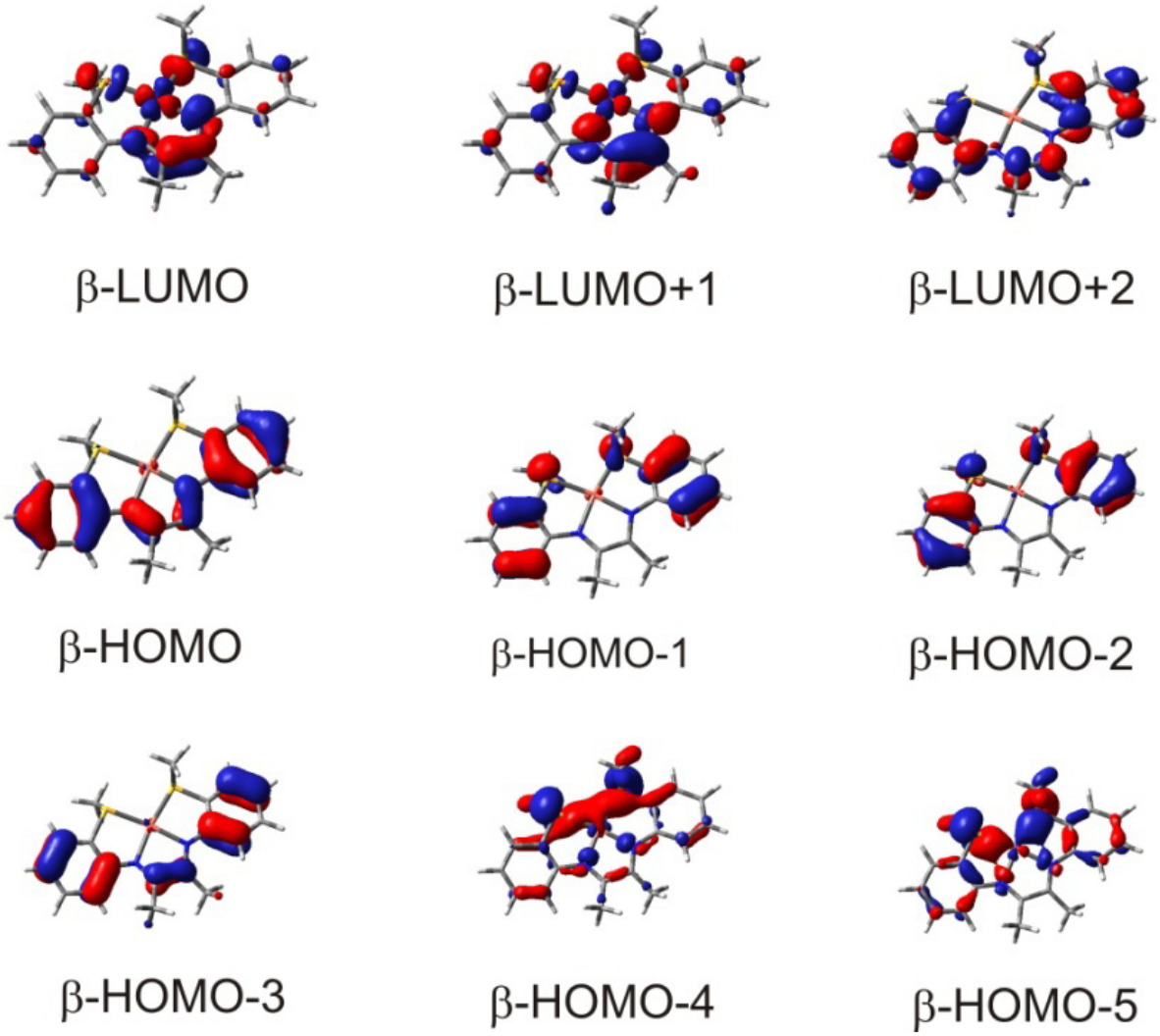


Abbildung 9-5: Darstellung der β- Grenzspinorbitale von $\mathbf{7}^{2+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

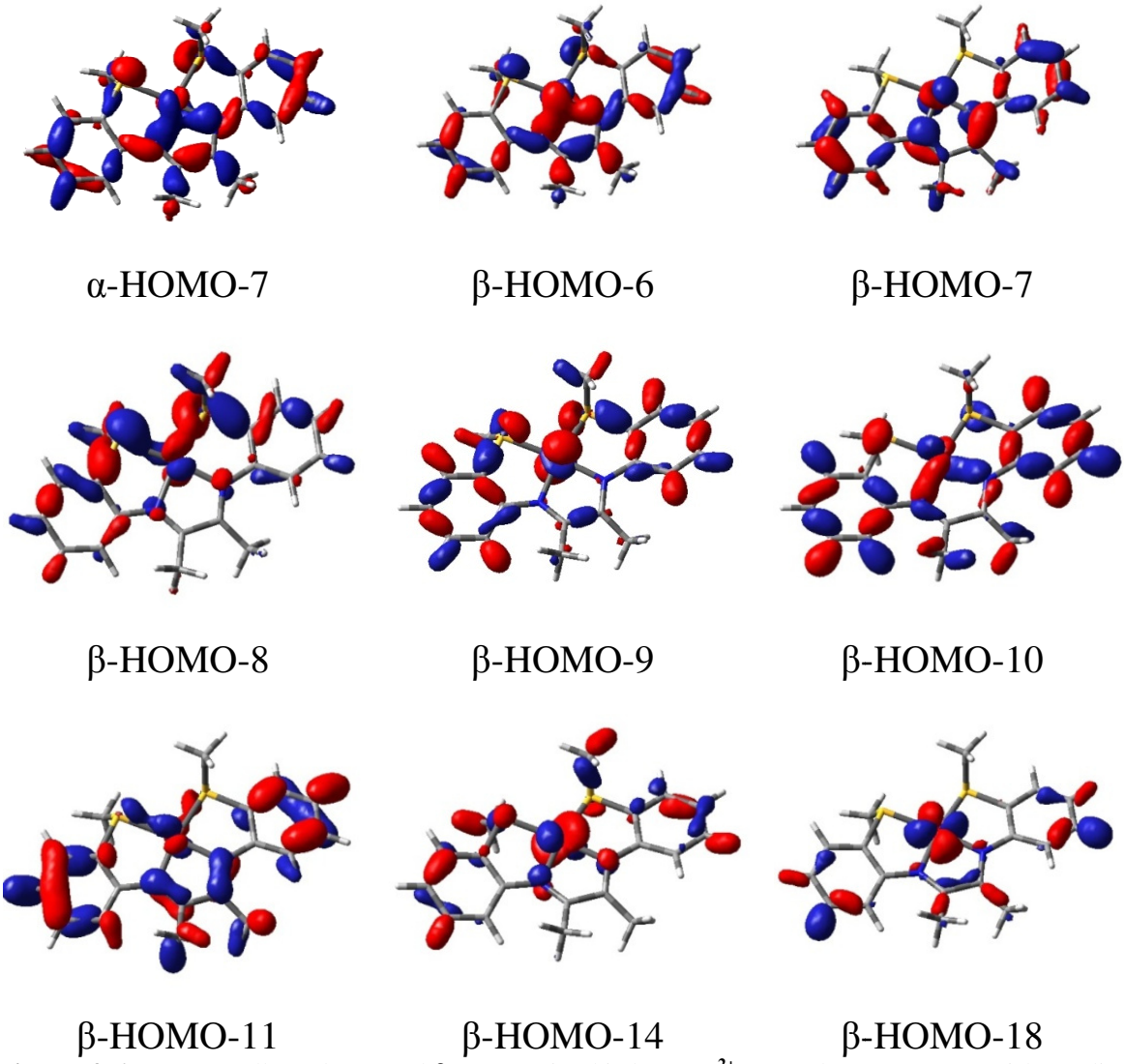


Abbildung 9-6: Darstellung der α- und β- Grenzspinorbitale von $\mathbf{7}^{2+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

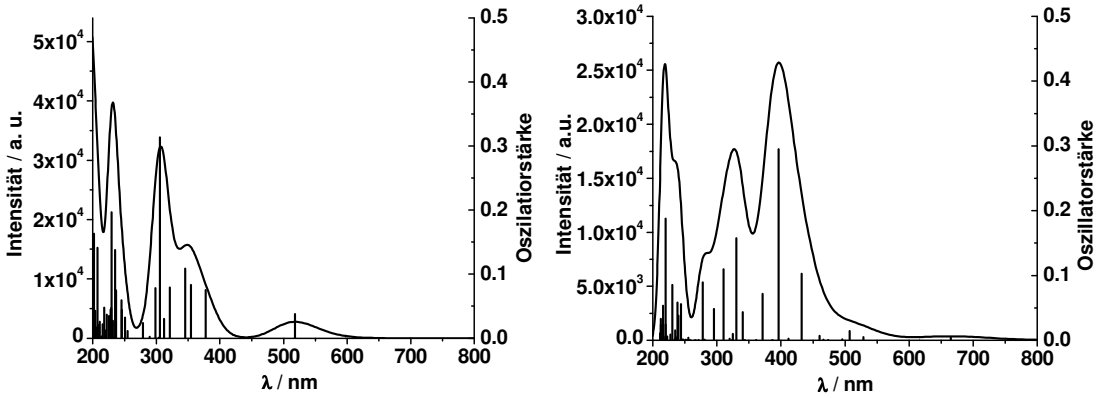


Abbildung 9-7: Simulierte (TD-DFT/PCM-CH_2Cl_2) Elektronenanregungsspektren $[CuDAB_{OMe}]^+$ (links) und $[CuDAB_{OMe}]^{2+}$(rechts), die vertikalen Balken repräsentieren die berechneten Übergänge. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

Tabelle 53: berechnete Übergänge von $\mathbf{4^{2+}}$ und $\mathbf{4^{+}}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

4^+			**4^{2+}**		
Hauptkomponente (%)	Übergangsenergie eV(nm)	Oszillatorstärke	Hauptkomponente (%)	Übergangsenergie eV(nm)	Oszillatorstärke
HOMO → LUMO+1 (86) HOMO-1 → LUMO (12)	1.44 (862)	0.033	β-HOMO → β-LUMO (91)	2.20 (564)	0.007
HOMO-1 → LUMO (84) HOMO → LUMO+1 (12)	2.21 (561)	0.116	β-HOMO → β-LUMO+1 (51) α-HOMO → α-LUMO (48)	2.52 (492)	0.220
HOMO-3 → LUMO+1 (44) HOMO-5 → LUMO (13)	2.69 (460)	0.047	α-HOMO → α-LUMO+1 (42) β-HOMO → β-LUMO+2 (42)	2.57 (482)	0.033
HOMO-2 → LUMO+1 (80) HOMO-5 → LUMO+1 (13)	3.10 (400)	0.076	β-HOMO-2 → β-LUMO (80)	2.67 (465)	0.020
HOMO-2 → LUMO (88)	3.14 (395)	0.326	β-HOMO-3 → β-LUMO+1 (33) α-HOMO-3 → α-LUMO (22) α-HOMO-1 → α-LUMO+1 (19)	2.79 (444)	0.016
HOMO-3 → LUMO (32) HOMO-6 → LUMO (25) HOMO-7 →LUMO (14)	3.36 (368)	0.027	α-HOMO-3 → α-LUMO (69) β-HOMO-3 → β-LUMO+1 (18)	2.89 (429)	0.012
HOMO-6 → LUMO+1 (36) HOMO-3 → LUMO+1 (24) HOMO-4 → LUMO (19)	3.38 (367)	0.036	β-HOMO-2 → β-LUMO+1 (62) α-HOMO → α-LUMO (35)	2.90 (427)	0.044
HOMO-4 → LUMO+1 (77) HOMO-6 → LUMO (14)	3.39 (366)	0.054	β-HOMO1 → β-LUMO+2 (55) β-HOMO-3 → β-LUMO+1 (37)	2.96 (418)	0.007
HOMO-4 → LUMO (61) HOMO-7 → LUMO+1 (17)	3.40 (365)	0.028	α-HOMO-2 → α-LUMO+1 (57) β-HOMO-2 → β-LUMO+2 (16)	3.01 (412)	0.030
HOMO → LUMO+3 (99)	3.84 (322)	0.016	β-HOMO-2 → β-LUMO+2 (61) α-HOMO-4 → α-LUMO+1 (91)	3.04 (407)	0.016
HOMO-9 → LUMO+1 (85)	3.91 (317)	0.048	β-HOMO-5 → β-LUMO (89)	3.35 (370)	0.033
HOMO-9 → LUMO (89)	3.92 (316)	0.151	β-HOMO-4 → β-LUMO+1 (49) α-HOMO-4 → α-LUMO (45)	3.38 (367)	0.025
HOMO-10 → LUMO+1 (76)	4.10 (303)	0.042	β-HOMO-6 → β-LUMO (77) β-HOMO-4 → β-LUMO+2 (10)	3.43 (362)	0.016
HOMO-11 → LUMO+1 (48) HOMO-12 → LUMO (42)	4.12 (300)	0.022	α-HOMO-4 → α-LUMO+1 (34) β-HOMO-4 → β-LUMO+2 (32) β-HOMO-6 → β-LUMO (13)	3.55 (349)	0.324
HOMO → LUMO+5 (84)	4.22 (294)	0.023	β-HOMO-6 → β-LUMO+1 (65) β-HOMO-4 → β-LUMO+2 (18) α-HOMO-7 → α-LUMO (13)	3.68 (336)	0.016
HOMO-1 → LUMO+2 (97)	4.53 (274)	0.137	β-HOMO-8 → β-LUMO+1 (52) α-HOMO-9 → α-LUMO (10)	4.52 (274)	0.005
HOMO-1 → LUMO+3 (97)	4.65 (266)	0.032	α-HOMO-8 → α-LUMO+1 (36) β-HOMO-9 → β-LUMO+1 (22)	4.58 (270)	0.006
HOMO-1 → LUMO+7 (54) HOMO-3 → LUMO+2 (17)	5.13 (242)	0.022			
HOMO-3 → LUMO+3 (74) HOMO-5 → LUMO+2 (12)	5.23 (237)	0.020			
HOMO-13 → LUMO (27) HOMO-15 → LUMO (17) HOMO → LUMO+12 (17) HOMO-1 → LUMO+7 (14)	5.26 (236)	0.257			
HOMO-1 → LUMO+9 (70)	5.34 (232)	0.018			
HOMO → LUMO+12 (31) HOMO-1 → LUMO+8 (22) HOMO-5 → LUMO+3 (19)	5.36 (231)	0.062			

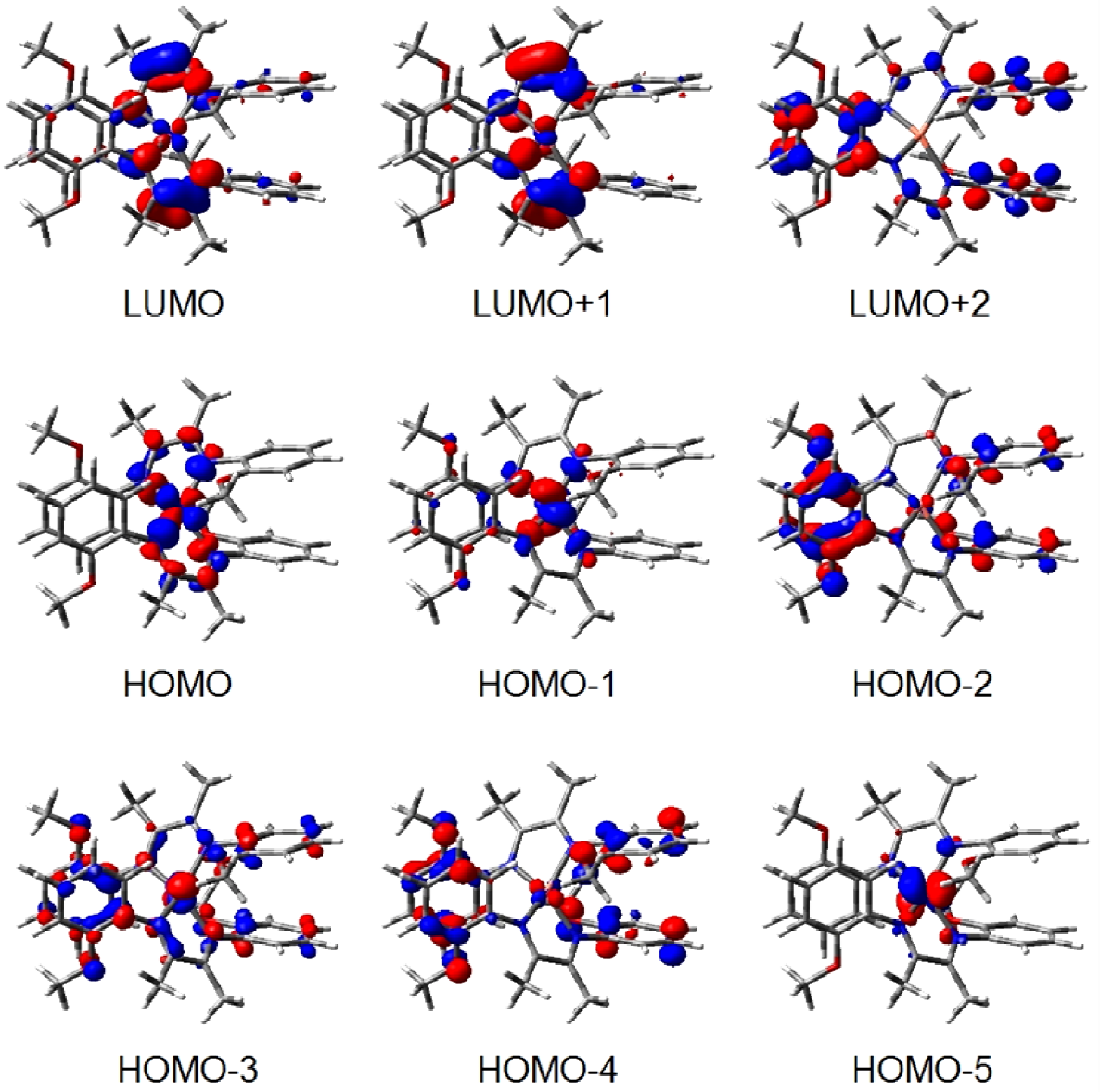


Abbildung 9-8: Darstellung der Grenzspinorbitale von $\mathbf{4}^{+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

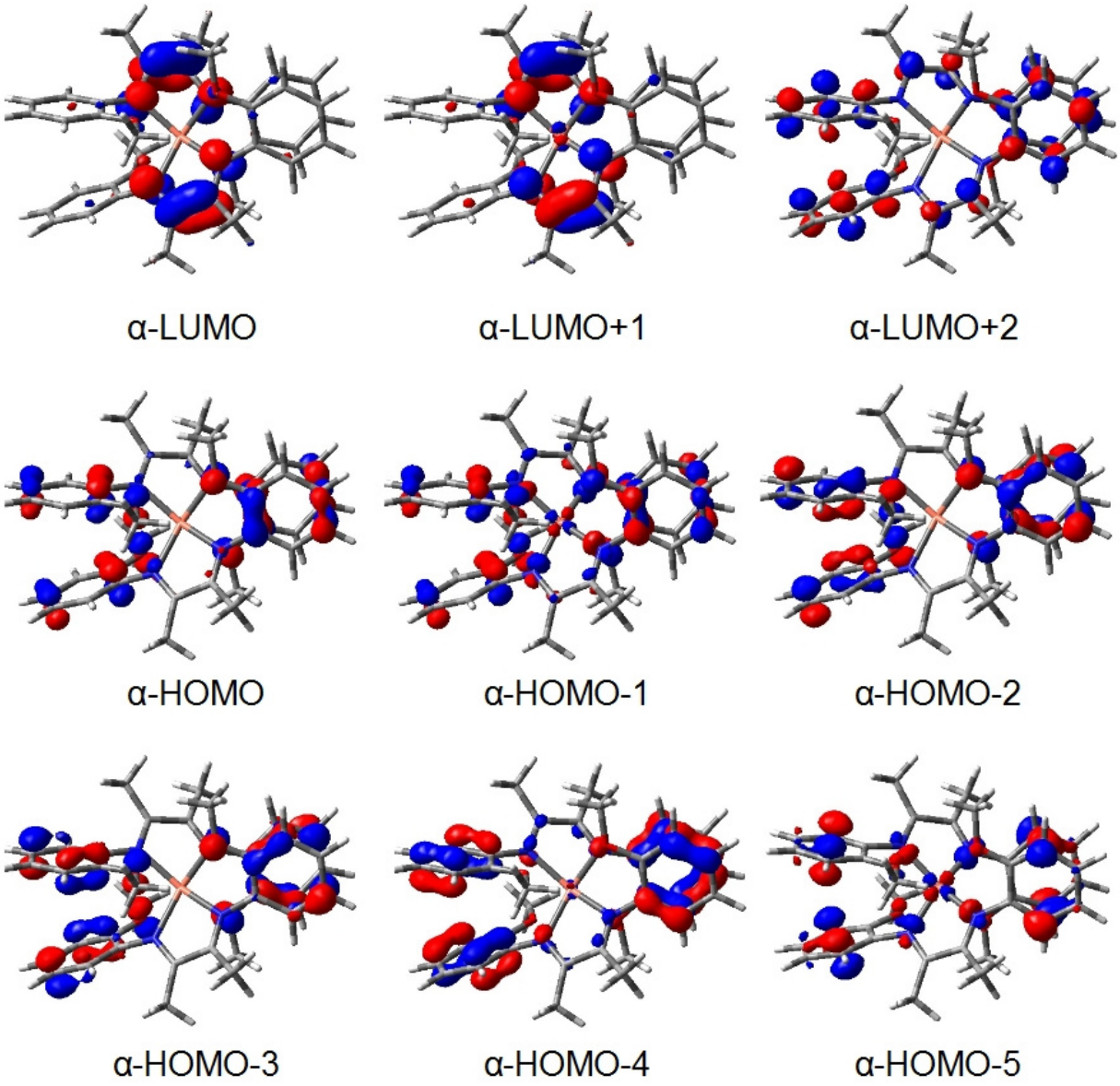


Abbildung 9-9: Darstellung der α- Grenzspinorbitale von $\mathbf{4}^{2+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

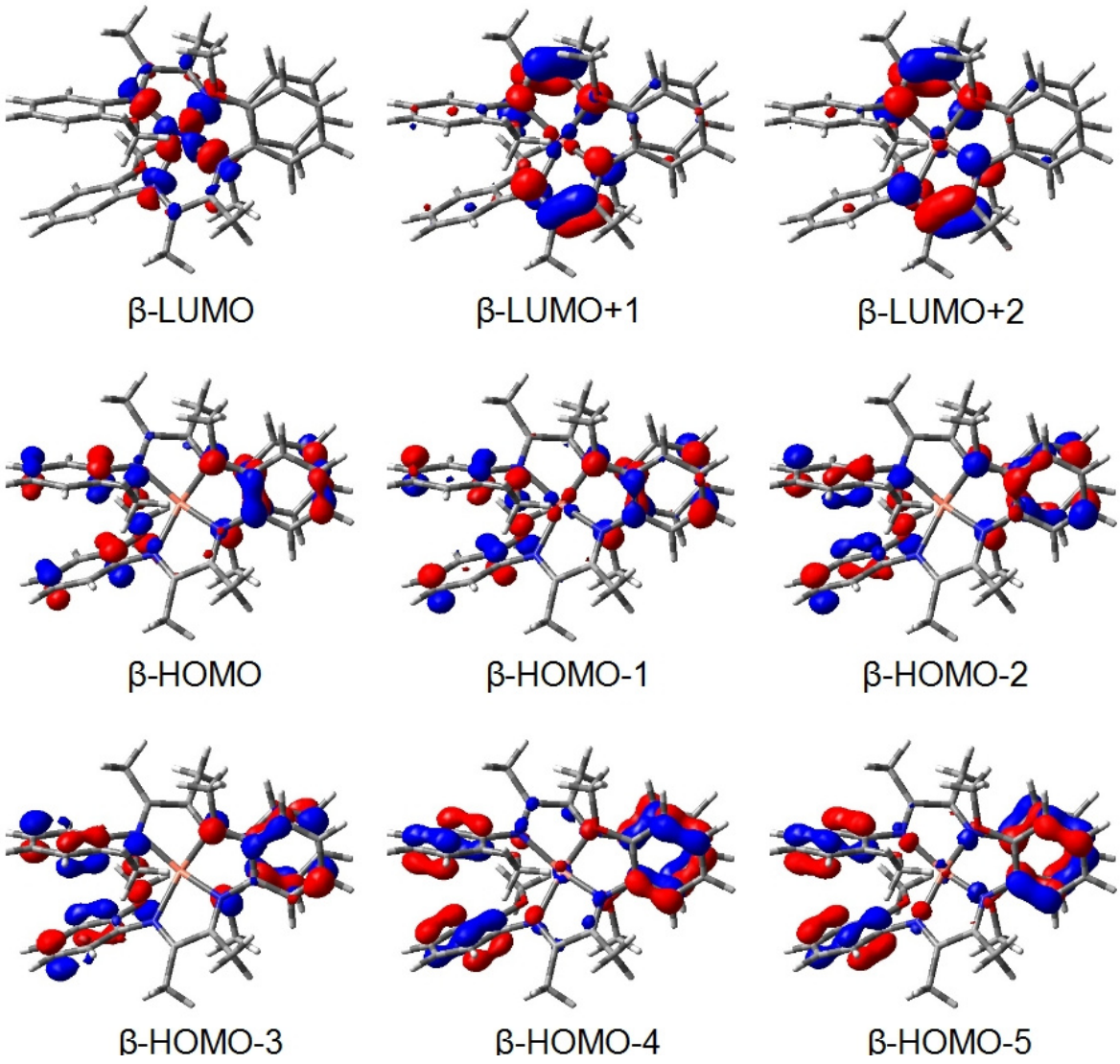


Abbildung 9-10: Darstellung der β- Grenzspinorbitale von $\mathbf{4}^{2+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

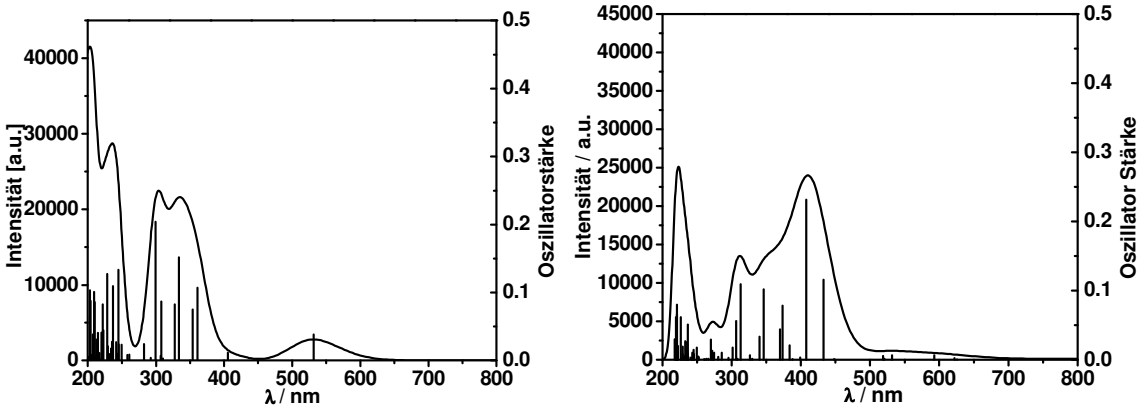


Abbildung 9-11: Simulierte (TD-DFT/PCM-CH_2Cl_2) Elektronenanregungsspektren $\mathbf{10}^{+}$ (links) und $\mathbf{10}^{2+}$ (rechts), die vertikalen Balken repräsentieren die berechneten Übergänge. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

Tabelle 54: TD-DFT berechnete Elektronen Übergänge von $\mathbf{10^{+}}$ und $\mathbf{10^{2+}}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

10^{+}			**10^{2+}**		
Hauptkomponente (%)	Übergangsenergie eV(nm)	Osziallatorstärke	Hauptkomponente (%)	Übergangsenergie eV(nm)	Osziallatorstärke
HOMO → LUMO (91)	2.33 (531)	0.0383	β-HOMO-8 → β-LUMO (27)		
HOMO-1 → LUMO (86)	3.06 (406)	0.0112	β-HOMO-12 → β-LUMO (20)		
HOMO-2 → LUMO (76)			β-HOMO-6 → β-LUMO (13)	2.09 (593)	0.0066
HOMO-7 → LUMO (10)	3.44 (361)	0.1071	β-HOMO → β-LUMO (89)	2.33 (532)	0.0066
HOMO-3 → LUMO (57)			α-HOMO → α-LUMO (69)	2.39 (519)	0.0057
HOMO-4 → LUMO (24)			β-HOMO → β-LUMO+1 (36)		
HOMO-6 → LUMO (14)	3.50 (354)	0.0747	α-HOMO-1 → α-LUMO (31)		
HOMO-6 → LUMO (31)			β-HOMO-1 → β-LUMO (18)	2.87 (433)	0.1155
HOMO-4 → LUMO (26)			β-HOMO-1 → β-LUMO (57)		
HOMO-3 → LUMO (25)	3.72 (334)	0.1515	β-HOMO → β-LUMO+1 (13)		
HOMO-8 → LUMO (54)			α-HOMO-3 → α-LUMO (10)	3.04 (408)	0.2314
HOMO-4 → LUMO (22)			β-HOMO-2 → β-LUMO+1 (56)		
HOMO-6 → LUMO (10)	3.78 (328)	0.0825	α-HOMO-4 → α-LUMO (25)	3.23 (384)	0.0207
HOMO → LUMO+2 (91)	4.03 (308)	0.0865	β-HOMO-3 → β-LUMO (74)	3.32 (373)	0.0780
HOMO → LUMO+3 (90)	4.14 (299)	0.2039	α-HOMO-2 → α-LUMO (53)		
HOMO-7 → LUMO (50)			β-HOMO-1 → β-LUMO+1 (36)	3.35 (370)	0.0440
HOMO-5 → LUMO (44)	4.39 (283)	0.0239	α-HOMO-4 → α-LUMO (64)		
HOMO → LUMO+6 (45)			β-HOMO-2 → β-LUMO+1 (29)	3.58 (346)	0.1090
HOMO-2 → LUMO+1 (20)			β-HOMO-3 → β-LUMO+1 (46)		
HOMO-3 → LUMO+3 (11)	4.97 (249)	0.0232	α-HOMO-3 → α-LUMO (41)	3.64 (340)	0.0334
HOMO-3 → LUMO+1 (39)			β-HOMO-4 → β-LUMO (52)		
HOMO-2 → LUMO+2 (17)			β-HOMO-5 → β-LUMO (14)	3.96 (313)	0.1092
HOMO-1 → LUMO+1 (14)	5.06 (245)	0.1335	β-HOMO-5 → β-LUMO (40)	4.05 (306)	0.0561
HOMO → LUMO+6 (28)			α-HOMO-5 → α-LUMO (71)		
HOMO-2 → LUMO+1 (22)			β-HOMO-4 → β-LUMO+1 (12)	4.34 (285)	0.0102
HOMO-3 → LUMO+2 (14)	5.13 (241)	0.0270	α-HOMO-6 → α-LUMO (27)		
HOMO-10 → LUMO (41)			α-HOMO-7 → α-LUMO (16)		
HOMO-2 → LUMO+2 (29)	5.23 (237)	0.1096	α-HOMO → α-LUMO+1 (11)	4.59 (270)	0.0293
HOMO-2 → LUMO+3 (31)			β-HOMO-12 → β-LUMO (30)		
HOMO-2 → LUMO+2 (26)			β-HOMO-8 → β-LUMO (20)		
HOMO-10 → LUMO (23)	5.26 (236)	0.0274	β-HOMO-6 → β-LUMO (15)	4.97 (249)	0.0173
HOMO → LUMO+7 (84)	5.30 (234)	0.0176	β-HOMO-9 → β-LUMO+1 (36)		
HOMO → LUMO+7 (84)	5.30 (234)	0.0176	α-HOMO-10 → α-LUMO (16)		
			β-HOMO-10 → β-LUMO+1 (13)	5.30 (234)	0.0254

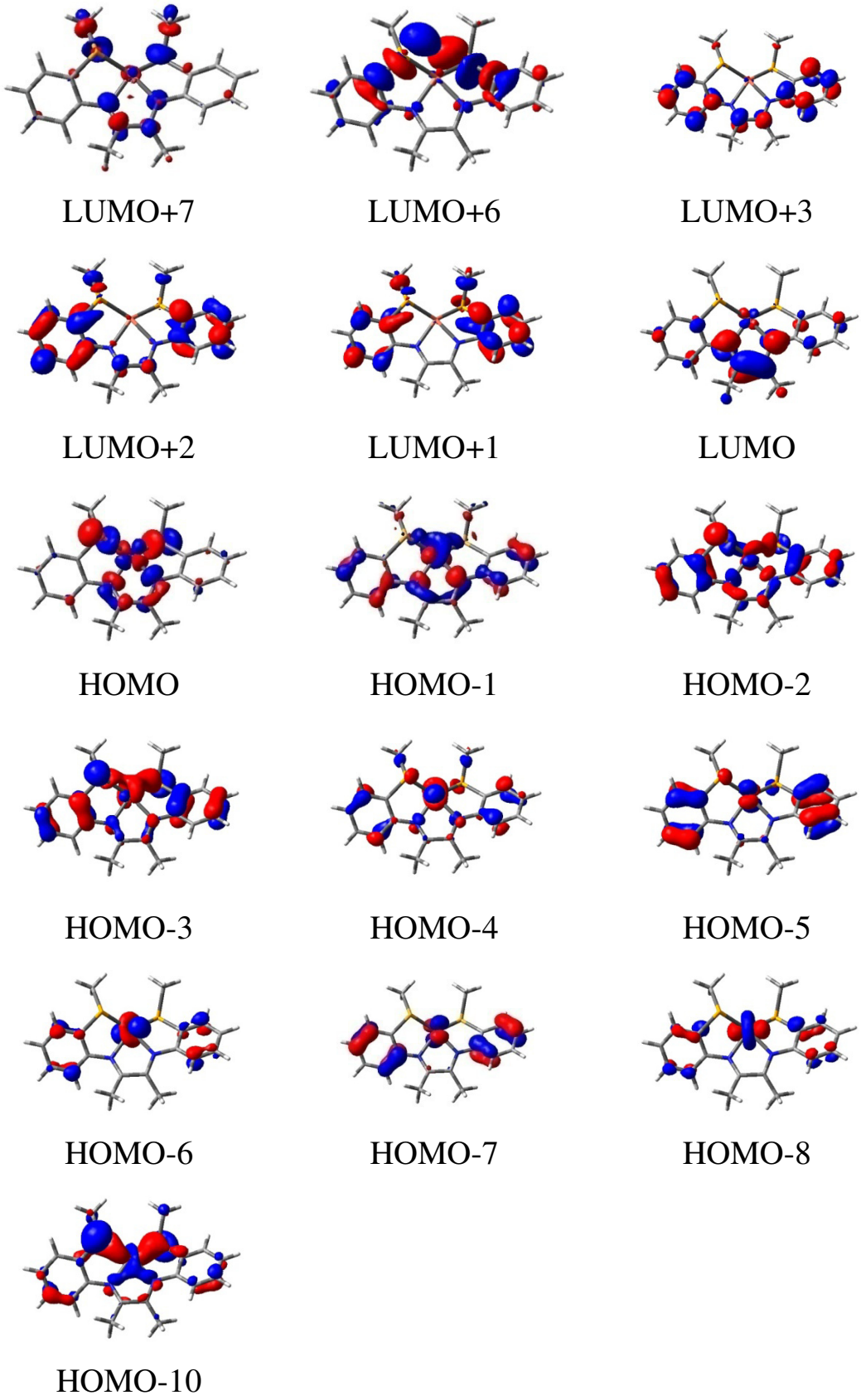


Abbildung 9-12: Darstellung der Grenzspinorbitale von **10**$^{+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

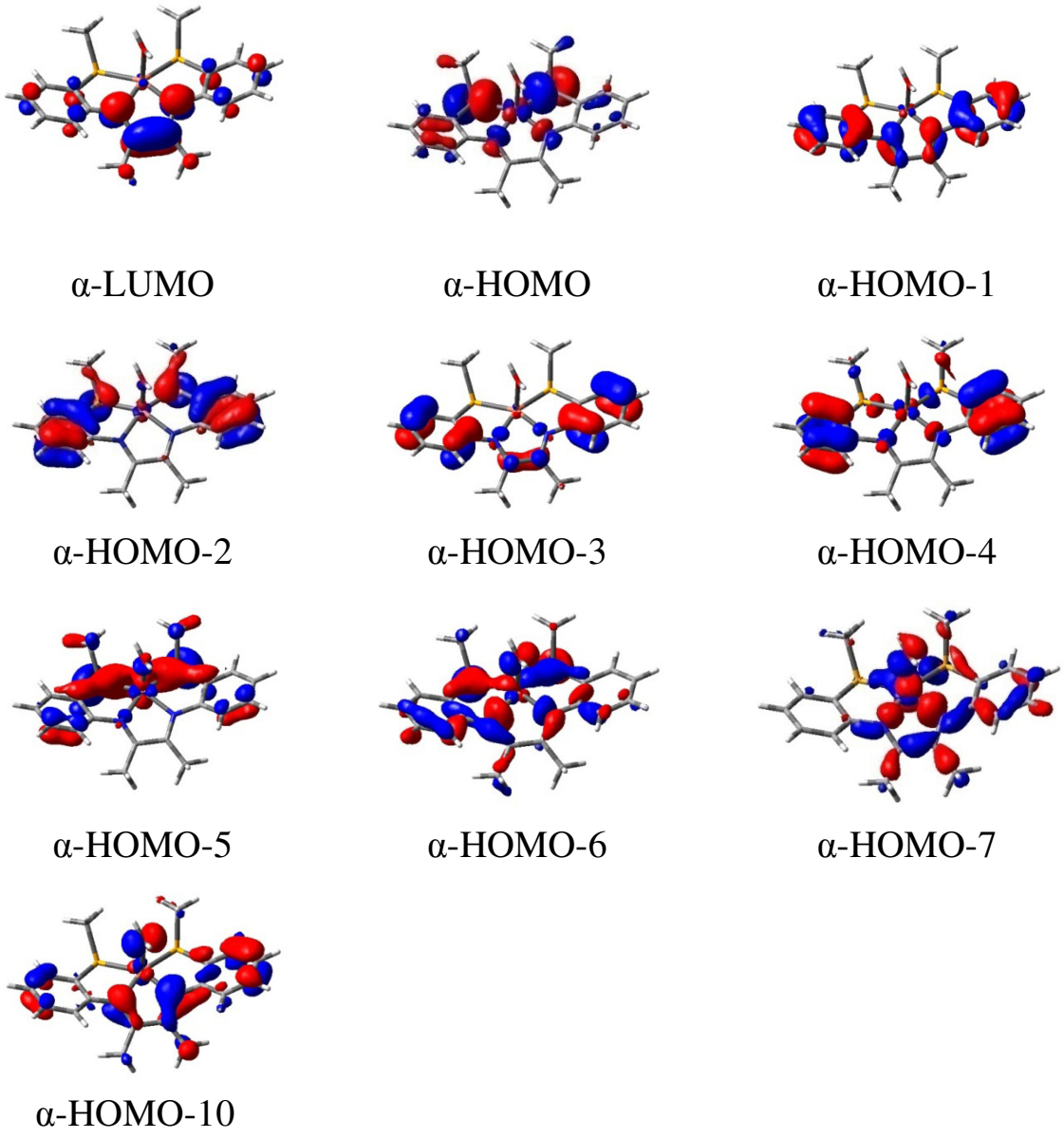


Abbildung 9-13: Darstellung der α-Grenzspinorbitale von $\mathbf{10}^{2+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

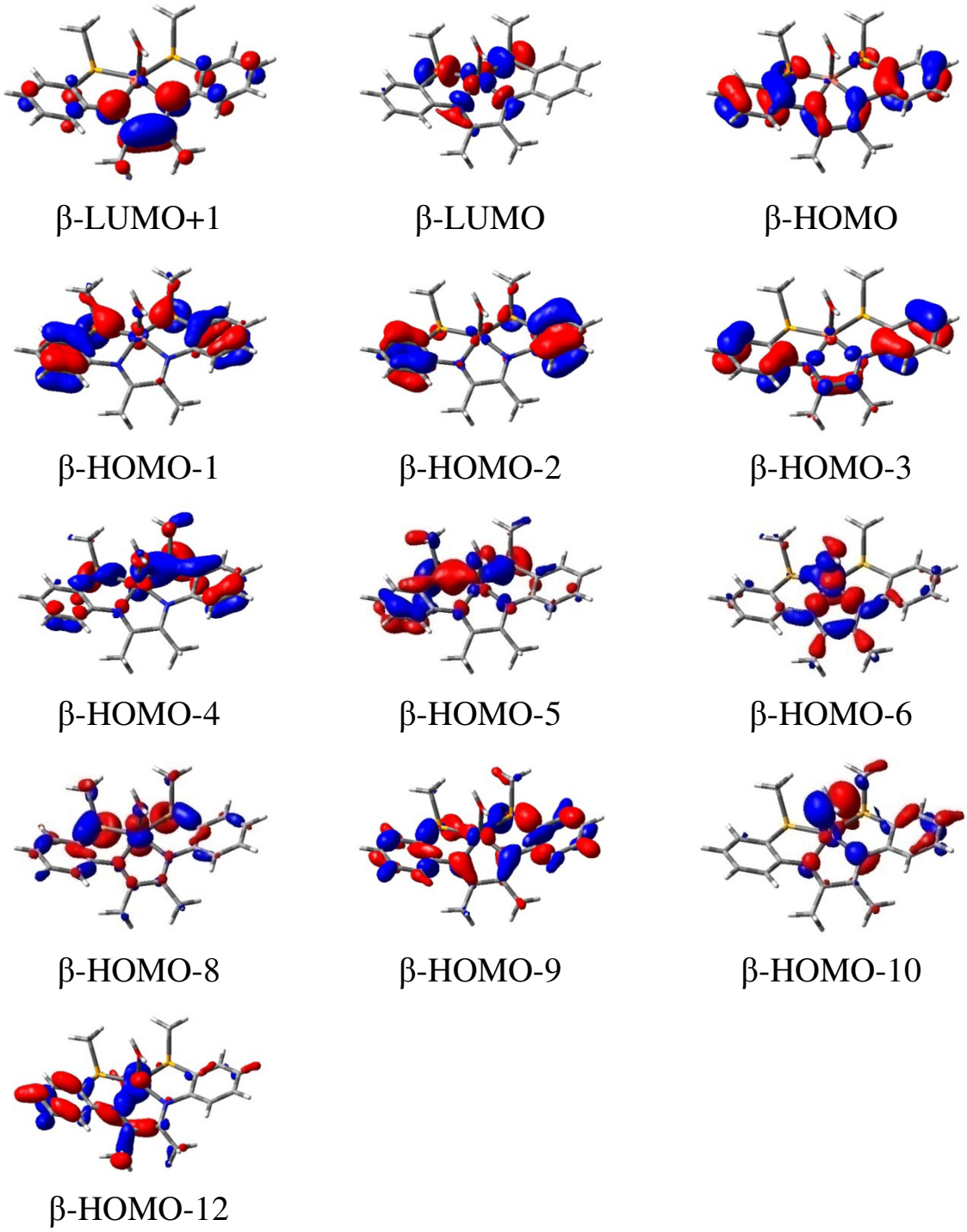


Abbildung 9-14: Darstellung der β-Grenzspinorbitale von $\mathbf{10}^{2+}$. (Berechnet von Dr. Stanislav Záliš und Dipl. Ing. Hana Kvapilová).

9.2 Anhang zu Kapitel 4

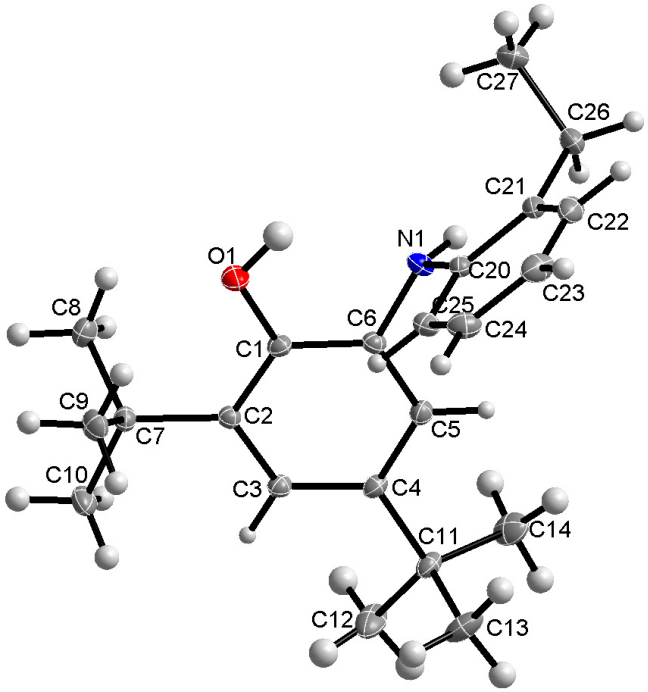


Abbildung 9-15: Molekülstruktur von $\mathbf{H_2Q_{Et}}$. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 55: Bindungslängen von $\mathbf{H_2Q_{Et}}$.

Bindungslängen

O(1)-C(1)	1.3692(11)	**C(11)-C(4)**	1.5369(13)
C(3)-C(2)	1.4030(12)	**C(11)-C(14)**	1.5451(15)
C(3)-C(4)	1.4048(13)	**C(21)-C(22)**	1.3974(14)
C(1)-C(6)	1.3989(12)	**C(21)-C(20)**	1.4126(13)
C(1)-C(2)	1.4088(13)	**C(21)-C(26)**	1.5138(14)
N(1)-C(20)	1.4140(12)	**C(20)-C(25)**	1.4020(13)
N(1)-C(6)	1.4398(12)	**C(7)-C(10)**	1.5371(14)
C(2)-C(7)	1.5379(13)	**C(7)-C(9)**	1.5408(13)
C(6)-C(5)	1.3936(12)	**C(7)-C(8)**	1.5414(14)
C(5)-C(4)	1.3961(13)	**C(25)-C(24)**	1.3914(14)
C(11)-C(12)	1.5255(15)	**C(23)-C(24)**	1.3925(15)
C(11)-C(13)	1.5354(14)	**C(23)-C(22)**	1.3934(16)
		C(26)-C(27)	1.5360(15)

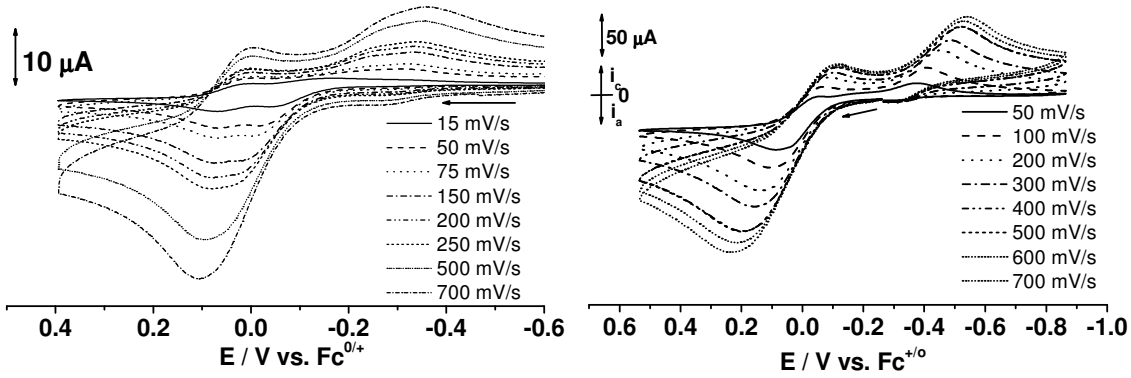


Abbildung 9-16: Cyclovoltammogramme von **18** in 0.1M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Temperaturen (links: raumtemp.; rechts: -10C°).

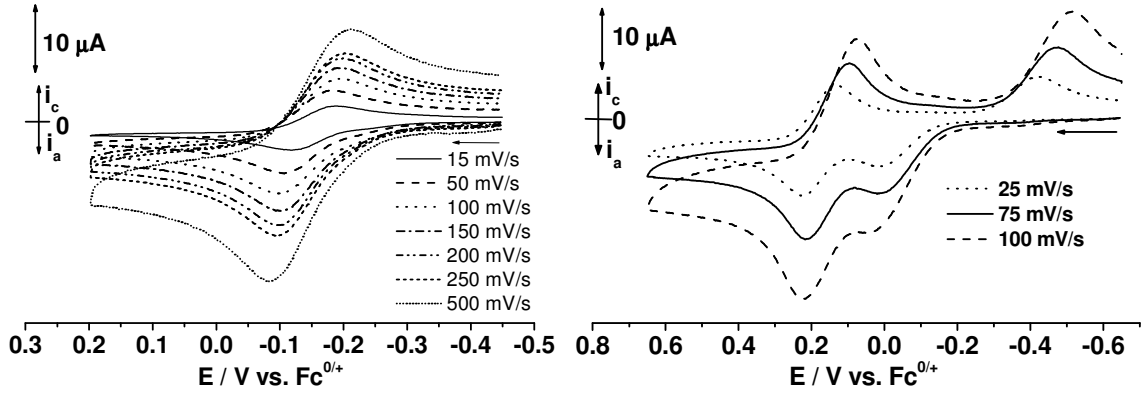


Abbildung 9-17: Cyclovoltammogramme von **19** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten in 0.1M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 (links) und 0.1M Bu_4NPF_6/MeCN (rechts)

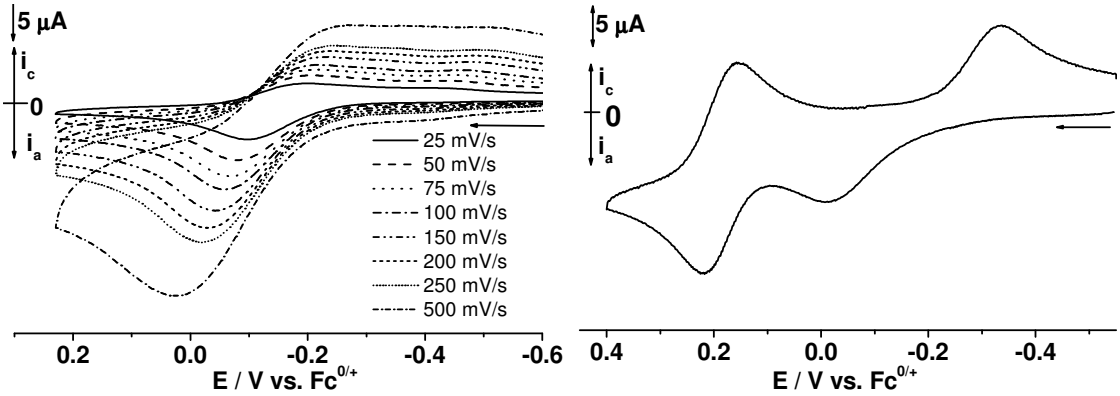


Abbildung 9-18: Cyclovoltammogramme von **21** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten in 0.1M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 (links) und 0.1M Bu_4NPF_6/MeCN bei 100 mV/s (rechts)

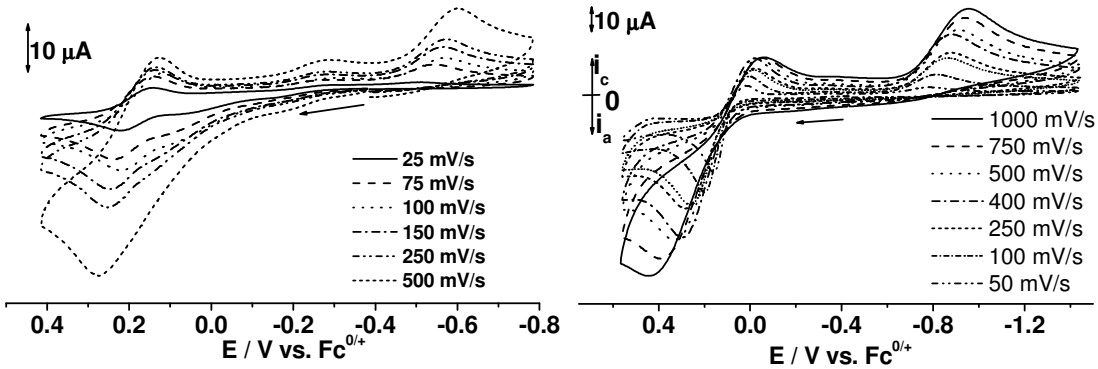


Abbildung 9-19: Cyclovoltammogramme von **22** in 0.1M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links). Cyclovoltammogramme von **24** in 0.1M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 bei 253 K bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (recht).

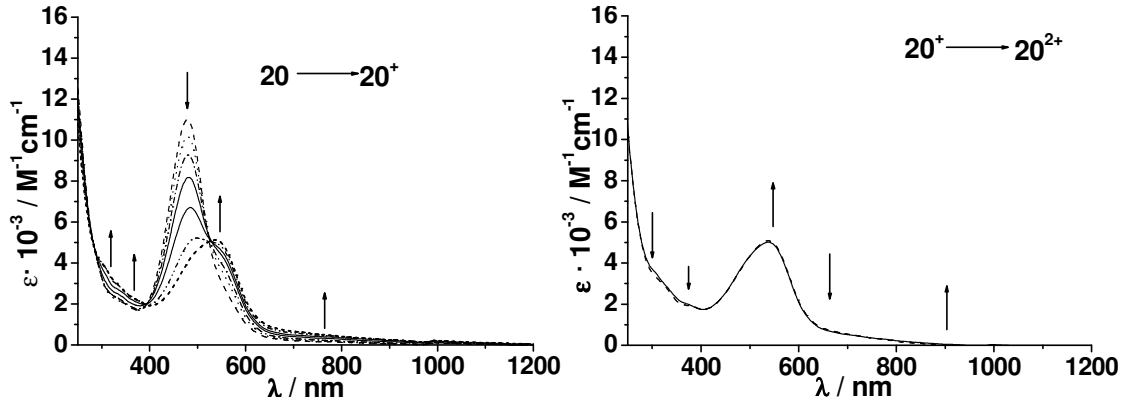


Abbildung 9-20: UV-Vis-Spektrum der ersten (links) und zweiten (rechts) Oxidation von $\mathbf{20}^+$.

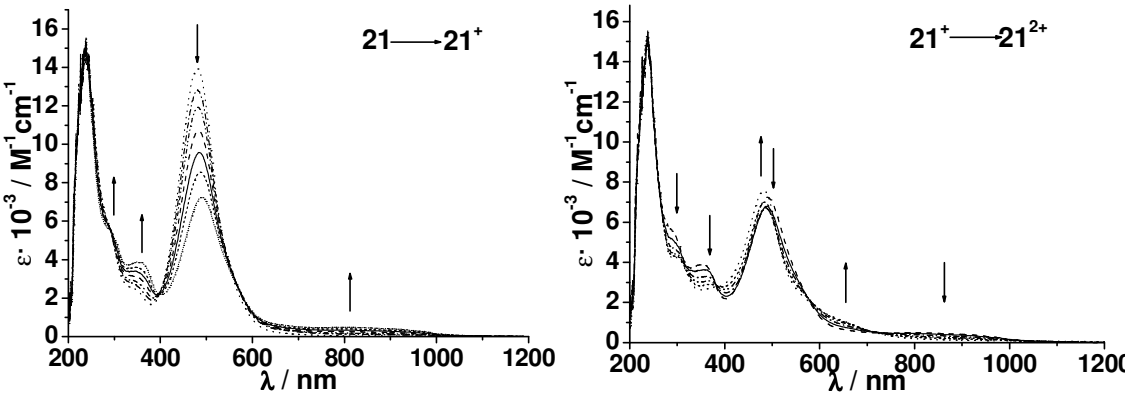


Abbildung 9-21: UV-Vis-Spektrum der ersten (links) und zweiten (rechts) Oxidation von $\mathbf{21}^+$.

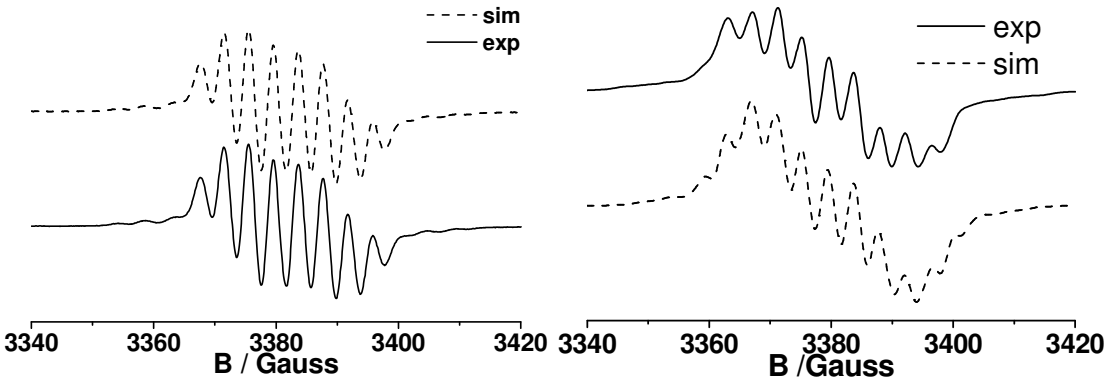


Abbildung 9-22: **ES**R-Spektrum von $\mathbf{21}^+$ (links) und $\mathbf{20}^+$ (rechts) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

9.3 Abkürzungsverzeichnis

BAr^F	$B(3,5\text{-}C_6H_3(CF_3)_2)_4^-$
Cp	Cyclopentadienyl-Gruppe
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-Guppe
CV	Cyclovoltammogramm/Cyclovoltammetrie
Cym	Cymen bzw. Cymol
DAB	1,4-Diazabuta-1,3-dien oder 1,4-Diaza-2,3-dimethylbut-1,3-dien
DCM	Dichlormethan
DFT	density functional theory
DPV	Differenzielle-Puls-Voltammetrie
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ESI	Elektronenspray-Ionisierung
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential $(E_{pa} + E_{pc})/2$
E_{pa}	anodisches Peakpotential
E_{pc}	kathodisches Peakpotential
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
Et	Ethyl
Fc	Ferrocen
$Fc^{+/0}$	Ferrocen/Ferrocenium
HOMO	highest occupied molecular orbital
H_2Q	Aminophenol
h	Stunde
h.s.	high-spin
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
ILCT	Intra-Ligand-Charge-Transfer
^{i}Pr	Isopropyl
IVCT	Intra-Valence-Charge-Transfer
λ	Wellenlänge
L	Ligand
LMCT	Ligand-Metal-Charge-Transfer
LLCT	Ligand-Ligand-Charge-Transfer
l.s.	low-spin
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital

M	Metall
max	maximal
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minute
MLCT	Metal-Ligand-Charge-Transfer
NEt_3	Triethylamin
NIR	nahes Infrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonanz)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SEC	Spektroelektrochemie
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
SQUID	superconducting quantum interference device
t	Triplett
^{t}Bu	*tert*-Butyl
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
UV-Vis	Ultra violett- Visible
ZFs	Nullfeldaufspaltung

Erklärung zur Eigenständigkeit der Dissertation

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2010 bis Februar 2014 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. phil. nat. Wolfgang Kaim am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Doktorarbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind als solche durch Literaturzitate gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Name: Martina Bubrin

Unterschrift:

Ort/ Datum: Stuttgart

Lebenslauf

Name:	Martina Bubrin
Adresse:	Osterbronnstraße 10 70565 Stuttgart
Telefon:	0170/9652652
Email:	martinabubrin@gmx.de
Geburtsdatum:	02.02.1985
Geburtsort:	Stuttgart
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Promotion

17.04.2014	Verteidigung der Dissertation
11.2010-04.2014	Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis von Herrn **Prof. Dr. W. Kaim** am Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart Thema: *„Untersuchung von Komplexen mit hemilabilen Liganden in unterschiedlichen Oxidationsstufen“*

Studium

09.2010	Abschluss: Dipl. Chem.
04.2010-09.2010	Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaim am Institut für anorganische Chemie Thema: „*Untersuchungen von Koordinationszuständen und elektrochemischen Eigenschaften der Wolfram- und Chrompentacarbonyl-TCNX Komplexen*“
08.2007	Vordiplom
10.2005	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Stuttgart

Schulische Ausbildung

1995-2005	Burggymnasium Schorndorf

Berufliche Tätigkeiten

07.2013-08.2013	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Department of Chemistry and Pharmacy der University of Reading (UK).
seit 11.2010	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart; Tutorin und Praktikumsbetreuung.
10.2008-02.2010	Tutorin (Leiten von Übungen und Praktika) an den Instituten der Anorganischen Chemie der Universitäten Stuttgart und Hohenheim.
07.2008-10.2008	studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart für den Sonderforschungsbereich 706 (Katalytische Selektivoxidationen von C-H-Bindungen mit molekularem Sauerstoff)

Stipendien/Preise

DAAD Tagungsstipendium
COST Reisestipendium
Vortragspreis beim Koordinationschemikertreffen 2014

Tagungen/Workshops/ Auslandsaufenthalte	
05.2011	European Patent Academy Seminar "*Chemistry and Patents – A successful liaison for innovation*"
03.2012	Grundzüge des Gewerblichen Rechtschutzes, Blockseminar
07.2012	Kieler Workshop, Kristallographie
09.2012	Organometallics Lissabon, Poster/ Kurzpräsentation
03.2013	Koordinationschemikertreffen Bayreuth, Poster
07-08.2013	COST-Forschungsreise / CM1202-Perspect- H_2O, Tieftemperatur spektroelektrochemische Messungen, University of Reading
03.2014	Koordinationschemikertreffen Kaiserslautern, Vortrag
Sprachkenntnisse	Englisch (fließend in Wort und Schrift); Kroatisch (Grundkenntnisse); Französisch (Grundkenntnisse)
Computerkenntnisse	MS Office, Origin, Qti-Plot, ChemDraw, MathLab CV-Simulation: DigiElch 7.0 Kristallographie: ShelxTL, Mercury, Diamond NMR: Mestrec, TopSpin,
Ehrenamtliche Tätigkeiten	
Seit 1994	Mitglied der christlichen Pfadfinderschaft Deutschlands (Ortsring Weiler); Gruppenleiterin von 2000-2007
Seit 1993	Mitglied des Musikvereins Concordia-Weiler (Schorndorf-Weiler)
Sonstiges	
Seit 2011	Teilnehmerin am Mentoringprogramm der Universität Stuttgart

Publikationsliste:

1. **Bubrin, Martina**; Krafft, Michael J.; Steudle, Lisa; Hübner, Ralph; Field, John S.; Záliš, Stanislav; Kaim, Wolfgang, *Organometallics*, **2012** , 31(17), 6305.
2. **Bubrin, Martina**; Schweinfurth, David; Ehret, Fabian; Fiedler, Jan; Záliš, Stanislav; Zeng, Qiang, Hartl, Frantisek, *Organometallics*, accepted.
3. W. Kaim, **M. Bubrin** und R. Hübner, *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis*, Hrsg. A.J.L. Pombeiro, Wiley (Chichester), (ISBN: 9781118510148)
4. Ehret, Fabian; **Bubrin**, **Martina**; Hübner, Ralph; Schweinfurth, David; Hartenbach, Ingo; Záliš, Stanislav; Kaim, Wolfgang, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51(11), 6237.
5. Drozdz, Anita; **Bubrin**, **Martina**; Fiedler, Jan; Záliš, Stanislav; Kaim, Wolfgang, *Dalton Trans.,* **2012**, 41(3), 1013.

6. Wang, Dongren; Unold, Joerg; **Bubrin**, **Martina**; Frey, Wolfgang; Kaim, Wolfgang; Buchmeiser, Michael R., *ChemCatChem,* **2012**, 4(11), 1808.
7. Ehret, Fabian; **Bubrin**, **Martina**; Záliš, Stanislav; Kaim Wolfgang, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2013**, 52(17), 4673.
8. Krafft, Michael J. ; **Bubrin**, **Martina;** Paretzki, Alexa; Lissner , Falk; Fiedler, Jan; Záliš, Stanislav, Kaim, Wolfgang; *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2013**, 52(26), 6781.
9. Mondal, Prasenjit ; Ehret, Fabian; **Bubrin**, **Martina**; Das, Aamit; Mobin, Shaikh M.; Kaim, Wolfgang; Lahiri, Gouram; *Inorg. Chem.*, **2013**, 52 (15), 8467.
10. Wang, Dongren; Unold, Joerg; **Bubrin**, **Martina**; Elser, Iris; Frey, Wolfgang; Kaim, Wolfgang; Xu, Guangjuan; Buchmeiser, Michael,**2013**; 31, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 5462.
11. Grupp, Anita; **Bubrin**, **Martina**; Ehret, Fabian; Kvapilová, Hana; Záliš, Stanislav; Kaim, Wolfgang ; *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 751, 678
12. Grupp, Anita; **Bubrin**, **Martina**; Ehret, Fabian; Kvapilová, Hana; Záliš, Stanislav; Zeng, Qiang; Hartl, Frantisek; Kaim, Wolfgang; Eur. J. Inorg. Chem., **2014**, 1, 11.
13. Mandal, Abhishek; Kundu, Tanaya; Ehret, Fabian; **Bubrin**, **Martina**; Mobin, Shaikh M; Kaim, Wolfgang; Lahiri, Goutam Kumar; *Dalton trans*., **2014**, 43(6), 2479.
14. Paretzki, Alexa; **Bubrin, Martina**; Fiedler, Jan; Záliš; Stanislav; Kaim, Wolfgang; *Chem. Eur. J.*, **2014**, in print.
15. Klenk, Simon; Frey, Wolfgang; **Bubrin**, **Martina**, Laschat, Sabine; *Acta Cryst. Sect. E.*, **2014**, 70(4), m117.