

Redoxeigenschaften von Rutheniumkomplexen mit Chloro- und Thiocyanatoliganden

von der Fakultät der Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Sara Kämper

aus Münster

Hauptberichter:	Prof. Dr. Wolfgang Kaim
Mitberichter:	Prof. Dr. Dietrich Gudat
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Joris van Slageren
Datum der mündlichen Prüfung:	28.02.2014

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2014

Für meine Großeltern, Mutter, Geschwister und Nichte.

Für Tommy.

„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“

(Marie Curie)

Inhalt

Kapitel 1 Einleitung.....	- 1 -
Kapitel 2 Literaturbekannte Koordinationsverbindungen des Thiocyanats.....	- 8 -
2.1 Einleitung.....	- 8 -
2.2 Synthese und Charakterisierung.....	- 10 -
2.3 IR-Spektroskopie.....	- 13 -
2.4 Cyclovoltammetrie.....	- 16 -
2.5 ESR-Spektroelektrochemie.....	- 21 -
2.6 IR-Spektroelektrochemie.....	- 22 -
2.7 UV-VIS/NIR-Spektroelektrochemie.....	- 26 -
2.8 Zusammenfassung.....	- 32 -
Kapitel 3 Einkernige Thiocyanatkomplexe des Rutheniums.....	- 35 -
3.1 Einleitung.....	- 35 -
3.2 Synthese und Charakterisierung.....	- 36 -
3.3 IR-Spektroskopie.....	- 39 -
3.4 Cyclovoltammetrie.....	- 41 -
3.5 ESR-Spektroelektrochemie.....	- 47 -
3.6 IR-Spektroelektrochemie.....	- 50 -
3.7 UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie.....	- 54 -
3.8 Zusammenfassung.....	- 61 -
Kapitel 4 Asymmetrische chloridhaltige Zweikernkomplexe.....	- 64 -
4.1 Einleitung.....	- 64 -
4.2 Synthese und Charakterisierung.....	- 66 -
4.2.1 Synthese.....	- 66 -

4.2.2 Charakterisierung	- 67 -
4.3 Elektronischer Ausgangszustand	- 73 -
4.4 Cyclovoltammetrie	- 76 -
4.5 ESR-Spektroelektrochemie	- 82 -
4.6 UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie	- 91 -
4.7 Zusammenfassung.....	- 100 -
Kapitel 5 Asymmetrische thiocyanathaltige Zweikernkomplexe	- 104 -
5.1 Einleitung	- 104 -
5.2 Synthese und Charakterisierung	- 105 -
5.2.1 Synthese.....	- 105 -
5.2.2 Charakterisierung	- 106 -
5.3 Struktur.....	- 107 -
5.4 IR-Spektroskopie	- 109 -
5.5 Cyclovoltammetrie	- 110 -
5.6 ESR-Spektroelektrochemie	- 115 -
5.7 IR-Spektroelektrochemie.....	- 122 -
5.8 UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie	- 125 -
5.9 Zusammenfassung.....	- 130 -
Kapitel 6 Experimenteller Teil	- 134 -
6.1 Sicherheitsaspekte.....	- 134 -
6.2 Verwendete Chemikalien	- 134 -
6.3 Geräte und Messtechnik	- 135 -
6.3.1 Elementaranalyse	- 135 -
6.3.2 NMR- Spektroskopie	- 135 -

6.3.3 Cyclovoltammetrie	- 135 -
6.3.4 Massenspektrometrie	- 136 -
6.3.5 Infrarot- Spektroskopie	- 136 -
6.3.6 UV/VIS-Spektroskopie	- 136 -
6.3.7 UV/VIS/NIR- und IR- Spektroelektrochemie.....	- 136 -
6.3.8 ESR- Spektroelektrochemie	- 137 -
6.3.9 DFT-Rechnung	- 137 -
6.4 Synthesen	- 137 -
6.4.1 Abweichende Arbeitsvorschriften.....	- 138 -
6.4.2 Darstellung des [Ru(Cym)(MeO ₂ bpy)(Cl)]PF ₆ - 15	- 138 -
6.4.3 Darstellung des [Ru(Cym)(MeO ₂ bpy)(SCN)]PF ₆ - 4	- 139 -
6.4.4 Darstellung von [Ru(trpy*)(bpy)(NCS)] - 5	- 140 -
6.4.5 Darstellung des [Ru(TPA)(NCS) ₂] - 6	- 140 -
6.4.6 Darstellung des [Ru(trpy)(abpy)(CNS)]ClO ₄ - 7	- 141 -
6.4.7 Darstellung des [Ru(trpy)(Cl)(μ-abpy)Ru(acac) ₂]ClO ₄ - 8	- 143 -
6.4.8 Darstellung von des [Ru(acac) ₂ (abcp)] - 9	- 144 -
6.4.9 Darstellung von des [Ru(acac) ₂ (cabp)] - 10	- 144 -
6.4.10 Darstellung des [Ru(Cym)(Cl)(μ-abcp)Ru(acac) ₂]ClO ₄ - 11	- 145 -
6.4.11 Darstellung des [Ru(Cym)(Cl)(μ-cabp)Ru(acac) ₂]ClO ₄ - 12	- 146 -
6.4.12 Darstellung des [Ru(trpy)(CNS)(μ-abpy)Ru(acac) ₂]ClO ₄ 13	- 147 -
6.4.13 Darstellung des [Ru(Cym)(CNS)(μ-abpy)Ru(acac) ₂]PF ₆ - 14	- 148 -
Zusammenfassung	- 151 -
Summary.....	- 158 -
Literaturverzeichnis	- 164 -

Abkürzungen - 172 -

Danksagung - 175 -

Eidesstattliche Erklärung - 177 -

Lebenslauf - 178 -

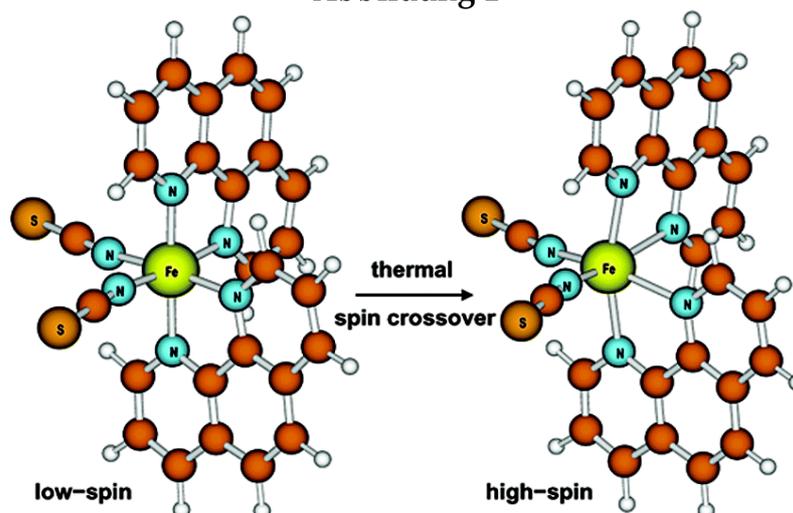
Kapitel 1

1.1 Einleitung

In den letzten 20 Jahren ist das Interesse an Thiocyanat in Koordinationsverbindungen mit Ruthenium als Zentralatom stetig gestiegen. Seit der Vorstellung der von M Grätzel entwickelten Solarzelle^[1,2], welche auf dem Prinzip der Photosynthese beruht, sind zahlreiche Ruthenium-Verbindungen mit Thiocyanat-Liganden für die sogenannte „dye sensitised solar cell“ (DSC) getestet und veröffentlicht worden^[3]. Daneben ist Thiocyanat auch ein bioaktives Molekül mit orthomolekularem Charakter. In Organismen greift es in unterschiedlichen Metabolismen, etwa der Schilddrüsenhormone ein^[4]. Zudem wirkt es sich auf die Konformation von Biomolekülen, die Aktivität der Peroxidasen und die Permeabilität von Membranen aus^[4]. Auch in der Infektabwehr spielen Thiocyanat, Oxidasen und H₂O₂ zusammen. Paetzelt und Lüdde^[5] untersuchten 1987 die Mechanismen der Phagocytose (unspezifische Infektabwehr) des cAMP im Zusammenhang mit dem Pseudohalogenid.

In den 1960er Jahren bereits hatte das Thiocyanat-Ion mit seinen Ligand-Eigenschaften das Interesse verschiedener Arbeitsgruppen geweckt^[6-9]. Zu den ersten und am meisten untersuchtesten Komplexen zählen das [Fe(phen)₂(NCS)₂] und das [Fe(bpy)₂(NCS)₂]^[10]. Komplexe dieser Art weisen temperaturabhängiges^[10-12] (siehe Abbildung 1) und zum Teil auch lichtinduziertes^[13] Spin crossover-Verhalten auf. Demnach ermöglicht der Thiocyanat-Ligand den Wechsel zwischen low-spin- und high-spin-Zuständen.

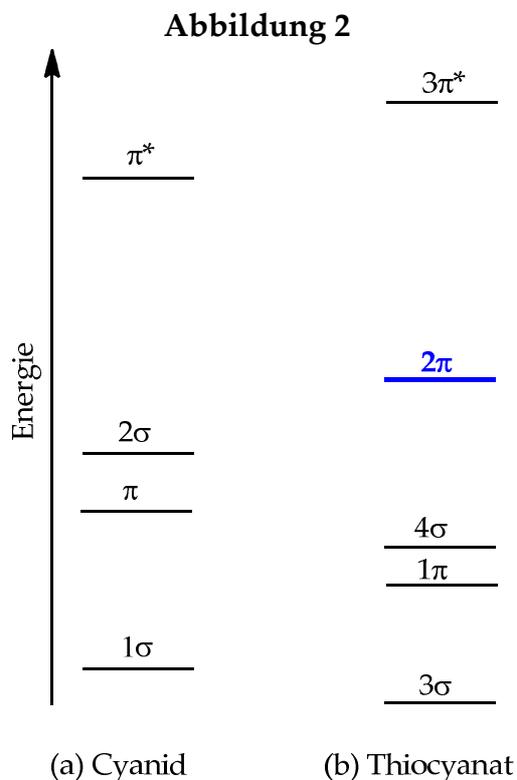
Abbildung 1

Thermischer Spin-crossover des $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]^{111}$

Im ungebundenen Zustand ist das NCS^- ein lineares Molekül, welches isovalenzelektronisch zu CO_2 , CS_2 , COS und NCO^- ist. Die elektronischen Strukturen dieser Klasse dreiatomiger Moleküle wurden mit Hilfe der Molekülorbital- (MO) Theorie von Mulliken^[14] und Walsh^[15] beschrieben. Thiocyanat wird als Pseudohalogenid bezeichnet, da es in vielerlei Hinsicht Eigenschaften ähnlich denen eines Halogenids besitzt, allerdings ist es ein stärkerer Donatorligand. Als ambidenter Ligand kann es terminal sowohl als monodentater Ligand über den Stickstoff (Isothiocyanato-) als auch über den Schwefel (Thiocyanato-Komplex) koordinieren, wobei der Stickstoff nach Pearson^[16] als harte und der Schwefel als weiche Lewis-Base angesehen wird. Aufgrund dessen nehmen beide Haftatome nach ligandfeldtheoretischen Betrachtungen unterschiedliche Positionen in der spektrochemischen Reihe ein^[17]. Desweiteren kann das Thiocyanat als bidentater Ligand als Brücke fungieren.

Erste semi-empirische quantenmechanische Berechnungen zur elektronischen Struktur des Thiocyanat-Ions wurden bereits 1966 von di Sipio et al^[18] durchgeführt. Vier Jahre später beschrieb die Gruppe von Gray^[19] die Koordinationsverbindungen $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{CNS})]^{3-}$, wobei mit Hilfe von spektroskopischen Messungen die Lage der Molekülorbitale des Thiocyanats im Vergleich zum Cyanid (Abbildung 2) geklärt werden konnte. In Übereinstimmung mit der publizierten

MO-Rechnung können die gefüllten Orbitale des Thiocyanats in die Reihenfolge $3\sigma < 1\pi < 4\sigma < 2\pi$ gebracht werden.

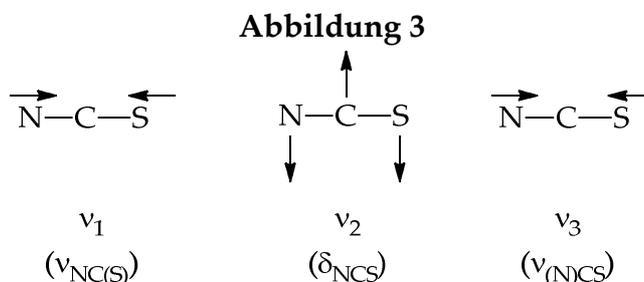


selektive Molekülorbitale von Cyanid (links) und Thiocyanat (rechts)^[19]

Der bedeutendste Unterschied zwischen den MO-Schemata des NCS^- und des CN^- ist die Lage des gefüllten nichtbindenden 2π -Niveaus des Thiocyanats, welches im Komplex zu einem ligand to metal charge transfer (LMCT) führen kann. Im freien Ion ist dieses Orbital verteilt auf beide Enden, in Isothiocyanatkomplexen primär auf dem Schwefel konzentriert. Die Neigung für M-SCN-Bindungen resultiert demnach aus der Überlappung des 2π -Niveaus mit einem σ -Orbital des Metalls. Gegenätzlich dazu spielen in der linearen M-NCS-Bindung die nichtbindenden sp-hybridisierten σ -Orbitale 3σ und 4σ eine große Rolle^[19].

Ein weiterer Unterschied liegt in der energetischen Lage des lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) (π^* (Cyanid) bzw. $3\pi^*$ (Thiocyanat)). Im NCS^- ist dieses am Zentralatom konzentriert und somit nicht nur energetisch, sondern auch geometrisch für einen metal to ligand charge transfer (MLCT) wenig geeignet, woraus eine schwächere Ligandenfeldstärke resultiert.

Verschiedene Thiocyanatsalze wurden schon früh mittels Infrarotspektroskopie ausführlich untersucht. In tetraedrischen sowie oktaedrischen Koordinationsverbindungen können drei Schwingungen im mittleren Infrarotbereich erwartet werden (siehe Abbildung 3)^[20].



Normalschwingungen im dreiatomigen Molekül NCS

Im Bereich von 2050-2100 cm^{-1} können, je nach Ambidenzisomer, die CN-Valenzschwingung^[8,21] (v_1 , $\nu_{\text{NC(S)}}$) und im Bereich von 700-830 cm^{-1} die CS-Valenzschwingung^[7] (v_3 , $\nu_{\text{SC(N)}}$) gefunden werden. Die Deformationsschwingung (v_2 , δ_{NCS}) wird bei 400-500 cm^{-1} beobachtet^[6,7], ebenfalls abhängig vom koordinierten Atom. Bei noch kleineren Energien treten Metall-Ligand-Schwingungen und andere Deformationsschwingungen auf. Ein weiteres Kriterium für die Charakterisierung des Bindungsmodus von Thiocyanat ist der integrierte Intensitätsunterschied der $\nu_{\text{NC(S)}}$ -Bande, welche für das mit $9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und für das S-gebundene Isomer mit mehr oder weniger $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ berechnet wurde^[22].

Diese Kriterien sind oftmals gute Anhaltspunkte um zu bestimmen, welches Bindungsisomer vorliegt. Allerdings können verschiedene weitere Effekte Einfluss auf die Position der CN-Valenzschwingung haben. Darunter fallen neben dem Einfluss der Gegenionen^[8] auch elektronische und sterische Faktoren^[9,23], welche sowohl die Lage, als auch die Präferenz der Koordination des Thiocyanats beeinflussen.

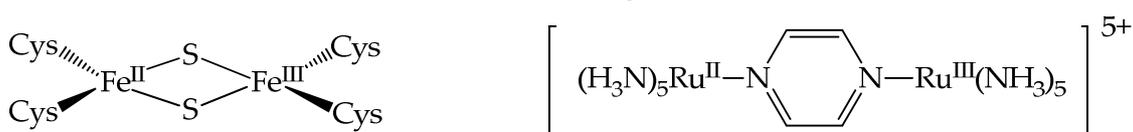
In den Kapiteln 2 und 3 werden thiocyanathaltige mononukleare Komplexe des Rutheniums mit unterschiedlichen, größtenteils redoxaktiven Liganden auf ihr Elektronentransferverhalten untersucht. Nach der Ahrlund-Chat-Davies-

Klassifikation^[24] kann dieses Metall als a,b-Übergangstyp sowohl Thiocyanato- (S-gebunden), als auch Isothiocyanato-Komplexe (N-gebunden) ausbilden, abhängig von den gewählten Co-Liganden. Durch Kombination mit redoxaktiven Liganden, wie dem 2,2'-Bipyridin oder 2,2':6',2''-Terpyridin, oder Liganden, die non-innocent Verhalten aufweisen, werden interessante redoxchemische Eigenschaften erhalten. Zusätzlich können die Redoxprozesse durch die Substitution mit donativen Gruppen beeinflusst werden. Mit Hilfe von spektroelektrochemischen Verfahren und deren (kombinierte) Auswertung können Lokalisation der reversibel zugänglichen Redoxprozesse und Einflüsse aller Liganden aufgeklärt werden. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Rolle des Thiocyanats, da dessen CN-Valenzschwingung bei ca. 2100 cm⁻¹ als IR-Sonde besonders gut geeignet ist.

Wie schon im [Ru(bpy)₂(NCS)₂]^[25] gezeigt wurde, verschiebt sich die $\nu_{\text{NC(S)}}$ während der Oxidation zu niedrigeren Wellenzahlen. Desweiteren spaltet sie sich in zwei Banden auf, da die zufällige Entartung der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung aufgehoben wird. Durch die Untersuchung von bereits bekannten^[26-28] und selbstentwickelten thiocyanathaltigen Koordinationsverbindungen soll eine Tendenz bezüglich der Größenordnung der Verschiebung dieser Bande entwickelt werden. Ebenfalls von Interesse ist, ob es eine Korrelation zwischen der Anzahl an gebundenen Thiocyanatmolekülen und der Aufspaltung der Bande existiert.

Elektronentransfer-Prozesse, die an aktiven Zentren in Enzymen ablaufen, beinhalten häufig mehr als ein Metallzentrum^[29], wobei nicht selten ein gemischtvalenter Redox-Zustand generiert wird (Abbildung 4, links). Seit den Erkenntnissen zum intramolekularen Elektronentransfers des Creutz-Taube-Ions^[30] (Abbildung 4, rechts) und seines Cyano-Derivats^[31] stehen die Eigenschaften von Komplexen des Typs [(L₁)M^p(μ -BL^q)M^r(L₂)] (L₁, L₂ = Co-Liganden, M = Metall, μ -BL = Brückenligand, p, q, r = Oxidationsstufen) zunehmend im Mittelpunkt der Forschung.

Abbildung 4



links: [2Fe-2S]⁺ Protein-Zentrum, rechts: Creutz-Taube-Ion

Das Verständnis von Valenz- und Spin-Zuständen sowie die Metall-Metall-Interaktion und ihre Abhängigkeit von diversen Faktoren werden schwieriger, je komplizierter ein solches System ist. Eine Klassifizierung dieser Art von Verbindungen wurde von Robin und Day^[32] vorgenommen, welche ursprünglich drei Klassen vorsieht. Diese stützen sich auf die Hush-Approximation^[33], hervorgegangen aus der Marcus-Theorie^[34], von IVCT (intervalence charge transfer)-Banden aus der UV/VIS/NIR-Spektroskopie.

In Systemen der Klasse I und Klasse II liegt lokalisierte Valenz vor, die Oxidationsstufe p ist größer als r . Im ersten System tritt keine elektronische Kopplung zwischen den Metall-Zentren auf, sie verhalten sich also unabhängig voneinander und es werden keine IVCT-Banden erhalten. In Systemen der Klasse II sind die Metall-Zentren jedoch schwach oder moderat elektronisch gekoppelt, was eine Interaktion zwischen den Metallen ermöglicht. Durch die geringe Aktivierungsbarriere kann ein optisch angeregter IVCT gefunden werden. In der dritten Klasse hingegen herrscht delokalisierte Valenz ($[(L_1)M^k(\mu-BL^q)M^r(L_2)]$) die Kopplung zwischen den Metall-Zentren ist stark. Folglich kommt es zu einer starken Metall-Metall-Interaktion, weshalb ein langwelliger Übergang (bindendes \rightarrow antibindendes MO) ebenfalls ermöglicht wird. In der Klasse III weisen beide Metallzentren demnach dieselbe Oxidationsstufe auf, sodass sich aus M^p und M^r die neue Oxidationsstufe k ergibt.

Die Kapitel 4 und 5 befassen sich mit asymmetrischen Ruthenium-Zweikern-Komplexen und deren Elektronentransfer-Verhalten. Beispiele asymmetrischer gemischtvalenter Komplexe^[35] sind wesentlich seltener als Beispiele symmetrischer

Systeme. Die Asymmetrie wird durch zwei Metallzentren mit unterschiedlicher Koordinationsumgebung (verschiedene Co-Liganden) hervorgerufen. Hierbei werden die zugänglichen Redox-Zustände der Verbindungen des Typs $[\text{Ru}(\text{L})\text{X}(\mu\text{-BL})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ untersucht und geben durch die spektroelektrochemischen Messungen Aufschluss über Oxidationsstufen und Redoxprozesse. Um den Einfluss des Thiocyanats beurteilen zu können, werden im Kapitel 4 erst die Chloro-Analoga diskutiert. In gemischt-valenten Redox-Zuständen soll die Valenz- und Spin-Situation, die Metall-Metall-Interaktion und der intramolekulare Elektronentransfer geklärt werden. Durch Variation der π -Akzeptoreigenschaft des Brückenliganden sollen stabile Radikalkomplexe mit interessanten elektronischen Eigenschaften gewonnen und deren Rolle im Hinblick auf ihren Einfluss auf die Metall-Metall-Interaktion mit einbezogen werden. Durch die Verwendung des redoxaktiven 2,2'-6',2''-Terpyridin soll zudem der bei Verbindungen der Klasse $[\text{M}(\text{Cl})(\text{aren})]^+$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) und $[\text{M}(\text{C}_5\text{R}_5)]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) bereits gut erforschte^[36-45] EC-Mechanismus der reduktionsinduzierten Abspaltung des Chlorids unterdrückt werden. In Kapitel 5 werden die thiocyanathaltigen asymmetrischen Zweikern-Komplexe untersucht und diskutiert. Üblicherweise ist die Oxidation bei asymmetrischen Zweikern-Komplexen die Chloro-Liganden enthalten auf dem Brückenliganden lokalisiert^[46,47]. Deswegen soll wie in den Kapiteln 2 und 3 hier besonderes Augenmerk auf den Einfluss des Thiocyanats auf die Redoxprozesse und deren Eigenschaften gelegt werden. Durch die Verschiebung der CN-Valenzschwingung, den Vergleich mit den Ergebnissen aus den anderen Kapiteln und DFT-Rechnungen können Oxidationsstufen der Metalle und des potentiell nicht unschuldigen Brückenliganden sowie die Lokalisation der Redoxprozesse, Valenz- und Spin-Situation, Metall-Metall Interaktion und intramolekularer Elektronentransfer geklärt werden. Auch die Eigenschaft des Thiocyanats als Pseudohalogenid und spielt hierbei eine Rolle.

Kapitel 2

Literaturbekannte Koordinationsverbindungen des Thiocyanats

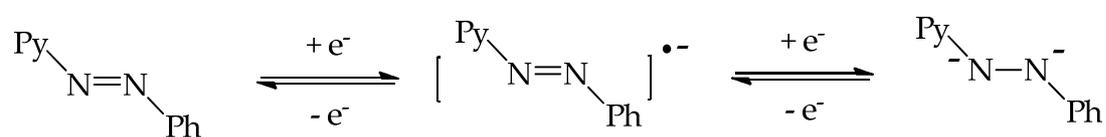
2.1 Einleitung

Seit Jahren ist das Interesse an Bindungsisomeren von Rutheniumverbindungen stetig gestiegen. Ambidente Liganden wie 2-Mercaptopyridin^[48], Sulfoxide^[49], Nitrosyl^[50], α -Cyanocarbanion^[51], Alizarin^[52], Carboxamide^[53] und viele andere sind in den Fokus der Forschung für Ambidenzomerie gerückt. Überraschenderweise sind trotz allem nur wenige Arbeiten mit Thiocyanat erschienen.

In diesem Kapitel sollen einige bereits bekannte Thiocyanatverbindungen des Rutheniums mit unterschiedlichen redoxaktiven Co-Liganden untersucht werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf das Verhalten der CN-Valenzschwingung während der Redoxprozesse gelegt.

Alle verwendeten Co-Liganden sind gute π -Akzeptoren und durch die starke Metall-Ligand ($d-\pi^*$)-Rückbindung bilden sie besonders stabile Koordinationsverbindungen aus. 2-Phenylazopyridin (pap), 2,2'-Bipyridin (bpy) und 2,2':6',2''-Terpyridin (trpy) sind redoxaktiv, wobei das 2-Phenylazopyridin (siehe Abbildung 5) und das 2,2'-Bipyridin als non-innocent gelten^[54] (siehe Kapitel 3.1).

Abbildung 5



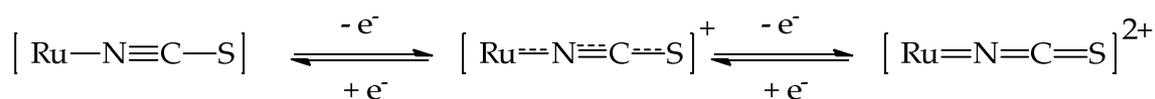
zwei-Elektronen-Reduktion des Phenylazopyridin.

Der Ligand 2-Phenylazopyridin kann als neutraler Azoligand (pap^0), in einfach reduzierter Radikal-Anion-Form ($\text{pap}^{\bullet-}$) oder als voll reduzierte Hydrazido-Form (pap^{2-}) existieren^[55]. Die Reduktionen sind jeweils auf der Azogruppe lokalisiert, was

bei der einfach reduzierten Spezies aufgrund der Besetzung des Azo- π^* -Orbitals zu einer Bindungsordnungserniedrigung von 2 zu 1.5 führt^[56].

Isothiocyanatokomplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{R}_2\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ sind die bislang einzigen in der Literatur bekannten Koordinationsverbindungen, deren Verhalten der CN-Valenzschwingung des Thiocyanats mit Hilfe der IR-Spektroelektrochemie (IR-SEC) während der Redoxprozesse untersucht und interpretiert worden sind^[25]. Während der metallzentrierten Oxidation von Ru(II) zu Ru(III) verschiebt sich die CN-Valenzschwingung zu niedrigerer Energie. Zusätzlich wird die zufällige Entartung der symmetrischen und asymmetrischen Schwingung aufgehoben, was sich durch eine Aufspaltung der Bande auszeichnet. In Abbildung 6 ist dargestellt, wie die Bindungsordnung während der Oxidation beeinflusst wird.

Abbildung 6



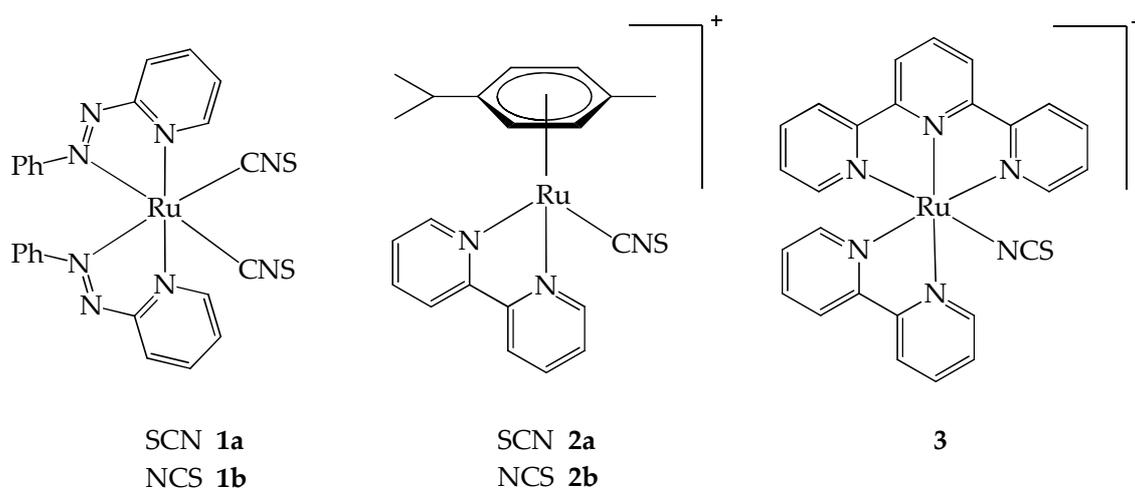
Beeinflussung der Bindungsordnung während der Oxidation.

Um die fehlende Elektronendichte am Metall auszugleichen kommt es zu einer Erniedrigung des Dreifachbindungscharakters der CN-Bindung und folglich zu einer stärkeren Bindung zwischen dem Ruthenium(III) und dem Stickstoff. Unterstützt durch Rechnungen mittels Dichtfunktionaltheorie konnte in der UV-VIS/NIR-Spektroelektrochemie die Bande bei 700 nm als ligand to metal charge transfer (LMCT) vom $\pi(\text{NCS})$ -MO zum partiell unbesetzten d-Orbital des Metalls verifiziert werden, wodurch eine weitere Stabilisierung der oxidierten Spezies erfolgt.

2.2 Synthese und Charakterisierung

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Koordinationsverbindungen mit Thiocyanat (Abbildung 7) wurden schon in der Literatur beschrieben^[26,27,57]. Bei den Ambidenzisomeren von **1** und **2** steht das **a** für das S-gebundene und das **b** für das N-gebundene Isomer. Die in den Strukturen verwendete CNS-Schreibweise steht für ein nicht näher definiertes Isomer.

Abbildung 7



Synthetisierte und diskutierte Rutheniumkomplexe (Verbindungen 1-3).

cis-[Ru(pap)₂(CNS)₂] **1** wurde in Anlehnung an Goswami et al.^[26] synthetisiert. Im Gegensatz zur Literatur wurde die Verbindung [Ru(pap)₂(Cl)₂]^[58] mit Ammoniumthiocyanat in einem Ethanol/Wasser-Gemisch über Nacht refluxiert. Die Aufreinigung erfolgte, wie in der Literatur beschrieben, über Säulenchromatographie. Die Ambidenzisomere **1a** (S-gebundene Isomer) und **1b** (N-gebundene Isomer) konnten mittels Elementaranalyse, ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie (siehe 2.3) charakterisiert werden. Die chemische Verschiebung der Protonen entspricht der in der Literatur angegebenen, wobei auch hier die 6-H-, 3-H- und 4-H- und 5-H-Protonen des Pyridinrings vom schwefelgebundenen Isomer um $\Delta\delta = 0.04\text{-}0.20$ ppm ins Tieffeld verschoben sind. Wie bereits in der Literatur beschrieben sind die Phenylprotonensignale nicht aufgelöst und erscheinen als Multipletts im Bereich zwischen 6.78-7.38 ppm für Verbindung **1a** und im Bereich von 6.89-7.21 ppm für Verbindung **1b**.

Die Verbindung [Ru(Cym)(bpy)(CNS)]PF₆ **2** wurde nach der Vorschrift von Freedman et. al.^[27] synthetisiert. Die Vorstufe [Ru(Cym)(bpy)(Cl)]PF₆^[38] wurde mit Natriumthiocyanat zwei Stunden refluxiert, danach präzipitiert und mittels Säulenchromatographie mit einer Aluminiumoxid / Quecksilber(II)nitrat-Kombination aufgereinigt. Die Verbindung wurde mittels ¹H-NMR, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie (siehe 2.3) charakterisiert. Da in der Literatur keine genauen chemischen Verschiebungen angegeben wurden, erfolgt dies in Tabelle 1 für die Verbindung **2a** (S-gebundenes Isomer) und **2b** (N-gebundenes Isomer).

Tabelle 1

	δ [ppm] (³ J, ⁴ J [Hz])					
	CH ₃ , CH	H ^A , H ^B	5-H	4-H	3-H	6-H
SCN 2a	1.02 (6.9) ^a , 2.20 ^b , 2.63 (6.9) ^c	5.74 (6.4) ^a , 5.94 (6.4) ^a	7.71 (8.0, 5.7, 1.4) ^d	8.20 (8.0, 1.4) ^e	8.39 (8.0) ^a	9.15 (5.7) ^a
NCS 2b	1.03 (6.9) ^a , 2.14 ^b , 2.60 (6.9) ^c	5.86 (6.4) ^a , 6.03 (6.4) ^a	7.74 (7.4, 5.7, 1.4) ^d	8.23 (7.4, 1.4) ^e	8.36 (7.4) ^a	9.36 (5.7) ^a

Chemische Verschiebung der Verbindungen **2a** und **2b**; gemessen in CD₃CN;

^a Dublett (d), ^b Singulett (s), ^c Septett (sept),

^d Dublett von Dublett von Dublett (ddd), ^e Dublett von Triplet (dt).

Wie in der Literatur bereits beschrieben wurde, sind die chemischen Verschiebungen der Protonen der Methylgruppen am *para*-Cymol-Liganden weitgehend gleich. Die „aromatischen“ Protonen der Liganden sind beim stickstoffgebundenen Isomer generell um $\Delta\delta = 0.03\text{-}0.21$ ppm ins Tieffeld verschoben. Dieses kann erklärt werden durch die räumliche Nähe der Protonen zum elektronegativeren Stickstoff, wobei das 6-H-Proton die größte Verschiebung erfährt. Im Gegensatz zum [Ru(Cym)(bpy)(Cl)]PF₆ ist das Signal im das S-gebundenen Isomer um $\Delta\delta = 0.02\text{-}0.16$ ppm hochfeldverschoben und im N-gebundenen Isomer um $\Delta\delta = 0.05\text{-}0.06$ ppm tieffeldverschoben. Dieses kann durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten erklärt werden.

Die Verbindung $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{NCS})]\text{PF}_6$ **3** wurde nach der Vorschrift von Seok et al.^[57] synthetisiert, wobei $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{Cl})]\text{Cl}$ mit Natriumthiocyanat unter Rückfluss gerührt, mit NH_4PF_6 präzipitiert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen wurde. In der IR-Spektroskopie konnten zwei Banden bei 2098 cm^{-1} und bei 2051 cm^{-1} beobachtet werden. Da entweder überschüssiges freies oder als Gegenion fungierendes Thiocyanat enthalten war, wurde das Präzipitieren mit NH_4PF_6 langsam wiederholt und der Feststoff mit viel demineralisiertem Wasser gewaschen. Die Verbindung konnte mittels Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie (siehe Kapitel 2.3) identifiziert werden.

Abbildung 8

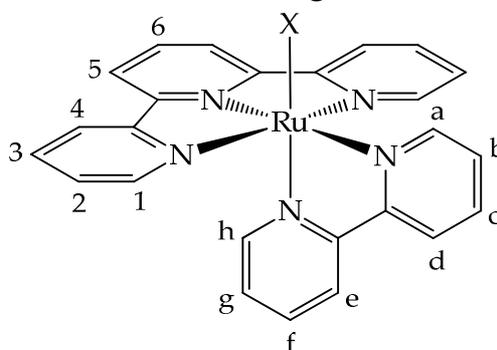
Struktur der Verbindung **3**.

Tabelle 2

	δ [ppm]					
	1	2	3	4	5	6
Cl	7.65	7.31	7.88	8.39	8.51	8.09
NCS	7.68	7.31	7.96	8.40	8.52	8.20

	δ [ppm]							
	a	b	c	d	e	f	g	h
Cl	10.22	7.95	8.25	8.61	8.32	7.69	6.95	7.27
NCS	9.66	8.01	8.25	8.59	8.33	7.73	6.99	7.25

Chemische Verschiebung der Verbindung **3** und der Vorstufe $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})\text{Cl}]^{+}$ ^[28]; gemessen in CD_3CN .

Die chemische Verschiebung der 2,2'-Bipyridin- und der 2,2':6',2''-Terpyridin-Protonen ist wie in der Literatur beschrieben. Die Substitution durch NCS⁻ hat nur Einfluss auf das H^a-Proton, welches um $\Delta\delta = 0.56$ ppm hochfeldverschoben wird. Die geringere Abschirmung der Elektronendichte des d_{xy}-Orbitals, wenn die z-Achse auf der Ru-X-Bindung liegt, bewirkt die hohe chemische Verschiebung des H^a-Protons. Durch den kurzen intramolekularen Kontakt zum Chloro-Liganden wird das H^a-Proton in [Ru(trpy)(bpy)(Cl)]⁺ stärker tieffeldverschoben als bei Verbindung **3**.

2.3 IR-Spektroskopie

Die an den Verbindungen **1-3** vorgenommenen IR-spektrometrischen Messungen wurden am Festkörper und in Lösung vorgenommen. Die IR-Banden sind in nachfolgender Übersicht zusammengestellt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}} [\text{cm}^{-1}]$	
	Festkörper	Lösung
[Ru(pap) ₂ (SCN) ₂] 1a	2075	2096 ^a
[Ru(pap) ₂ (NCS) ₂] 1b	2095	2106 ^a
[Ru(Cym)(bpy)(SCN)]PF ₆ 2a	2108	2100 ^b
[Ru(Cym)(bpy)(NCS)]PF ₆ 2b	2084	-
[Ru(trpy)(bpy)(NCS)]PF ₆ 3	2098	2101 ^b

CN-Valenzschwingungen der Verbindungen **1-3** im Ausgangszustand;
^a in CH₂Cl₂, ^b in CH₃CN.

Mit dem hier verwendeten MCTA-Detektor kann die Deformationsschwingung nicht detektiert werden, da diese mit unter 600 cm⁻¹ außerhalb des Bereichs liegen. Ebenso kann im Gegensatz zur Literatur^[20] bei komplexeren Molekülen, wie sie hier vorliegen, die CS-Valenzschwingung nur schwierig bestimmt werden. Dieses Kriterium wurde an einfachen Koordinationsverbindungen mit Co-Liganden wie NH₃^[8,9,59] oder CO^[60] aufgestellt. Allerdings ist der Fingerprint-Bereich bei Molekülen

mit Benzyl- oder Pyridyl-Schwingungen nicht mehr einfach zu interpretieren. Da das Thiocyanat als Ligand eine stärkere Donatoreigenschaft als ein Halogenid besitzt, können auch die Schwingungen der Co-Liganden beeinflusst werden und sich verschieben, so dass eine genaue Aussage über die CS-Schwingung nicht mehr möglich ist. Deswegen werden hier und in den folgenden Kapiteln nur noch die Lage und die Intensität der CN-Valenzschwingung $\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}}$ als charakteristische Eigenschaft des Bindungsmodus diskutiert.

Die am Festkörper gemessenen Spektren weisen eine um $3\text{-}21\text{ cm}^{-1}$ niedrigere Wellenzahl auf als die in Lösung gemessenen. Tendenziell weisen S-gebundene Isomere höhere Wellenzahlen auf als N-gebundene Isomere. Allerdings kann dieses nicht verallgemeinert werden, wie es im Fall des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{SCN})_2]$ **1** zu sehen ist. Die Isomere können auch durch die Intensitätsunterschiede von $\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}}$ charakterisiert werden. In der Regel weisen N-gebundene Isomere eine dreimal höhere Intensität auf als das jeweilige S-gebundene Isomer^[22].

Von den Verbindungen $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **2a** und $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **2b** sowie von $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **3** wurden Kristallstrukturen^[27,28] publiziert. Allerdings wurden diese nicht hinsichtlich des Bindungscharakters diskutiert, was hier nacherfolgen soll. Die Bindungslängen der NC- und CS-Bindungen, die berechneten Bindungslängen aus den Van-der-Waals-Radien^[17] sowie bestimmte Bindungswinkel sind in nachfolgenden Tabellen 4-6 zusammengestellt.

Tabelle 4

Bindungslängen [Å]	Komplex		
	2a	2b	3
C-N	1.156 (2)	1.156(2)	1.127(18)
C-S	1.677(2)	1.637(2)	1.646(17)

Experimentell bestimmte Bindungslängen der Verbindungen **2a**, **2b** und **3**^[27,28].

Tabelle 5

	N	S
C - X	1.47	1.81
C = X	1.22	1.61
C ≡ X	1.11	1.47

Berechnete Bindungslängen aus den Van-der-Waals-Radien^[17].

Tabelle 6

Bindungswinkel [°]	Komplex		
	2a	2b	3
Ru-N-CS / Ru-S-CN	104.35(6)	175.9(1)	174.41(12)
N-C-S	178.0(2)	178.8(2)	179.49(15)

Experimentell bestimmte Bindungswinkel der Verbindungen **2a**, **2b** und **3**^[27,28].

Beim [Ru(Cym)(bpy)(CNS)]⁺ **2**, egal ob S- oder N-gebundenes Isomer, beträgt die CN-Bindung 1.156(2) Å. Im Vergleich mit den berechneten Werten liegen diese zwar näher an einer Dreifachbindung, haben aber doch einen relativ hohen Doppelbindungscharakter. Aufgrund dieser Bindungslänge könnte eigentlich angenommen werden, dass bei beiden Isomeren die CN-Valenzschwingung bei der gleichen Wellenzahl kommt. Durch die längere CS-Bindung und der starken Abwinkelung des Thiocyanatmoleküls in Bezug auf das Metall wird die Kraftkonstante der CN-Valenzschwingung erhöht, woraus eine Änderung der Lage dieser Schwingung um 24 cm⁻¹ zu höherer Wellenzahl resultiert. Die CS-Valenzschwingung wiederum kann beim S-gebundenen Isomer bei kleineren Wellenzahlen erwartet werden. Wie schon in vielen literaturbekannten Isothiocyanatverbindungen ist der Ru-N-C-Winkel mit ca. 175° als nahezu linear zu betrachten.

Durch die hohe Standardabweichung der Kristallstruktur des [Ru(trpy)(bpy)(NCS)]⁺ **3** besitzt die CN-Bindungslänge im Vergleich zum [Ru(Cym)(bpy)(NCS)]⁺ **2b** keinen signifikanten Unterschied. Da die CN-Valenzschwingung um 14 cm⁻¹ zu höherer Energie verschoben ist kann auf einen höheren Dreifachbindungscharakter der

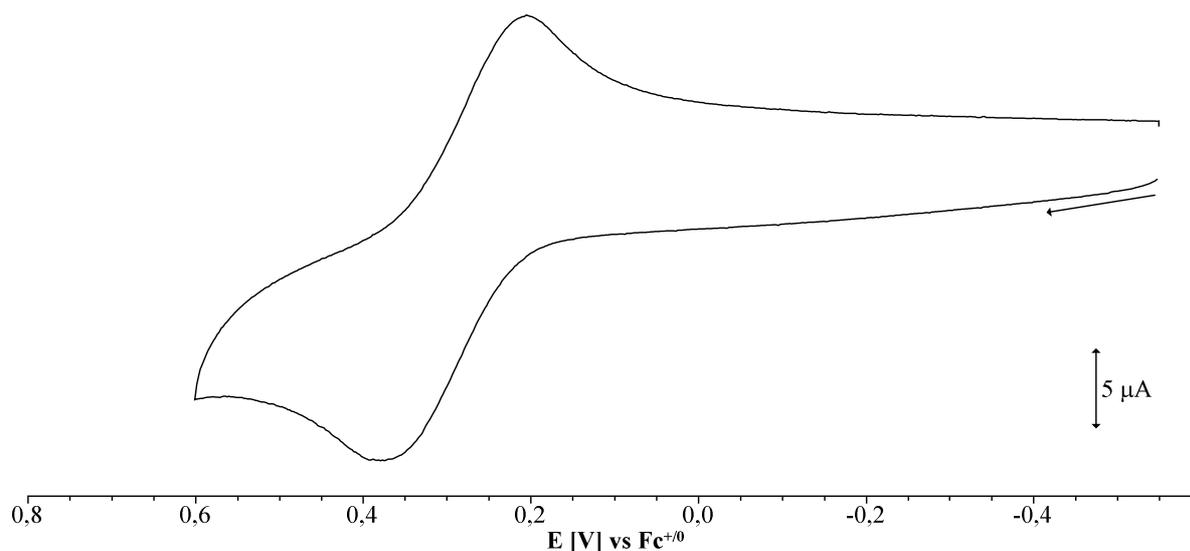
Bindung geschlossen werden. Folglich ist die CS-Bindung in Verbindung **3** länger als die von Verbindung **2b**, es kann also ein höherer Einfachbindungscharakter angenommen werden. Allerdings wird die Kraftkonstante auch durch den Bindungswinkel beeinflusst, weshalb die CN-Valenzschwingung des S-gebundenen Isomers in der Verbindung **2** bei noch höherer Wellenzahl liegt.

2.4 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen der Verbindungen **1-3** wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung aus Bu₄NPF₆ (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) in CH₂Cl₂ (Dichlormethan) oder CH₃CN (Acetonitril) durchgeführt. Bei allen Verbindungen wurde Platin als Arbeitselektrode verwendet. Die angegebenen Potentiale wurden auf das Redox-Paar Ferrocen / Ferrocenium ((Fc) / (Fc)⁺) bezogen. Die Peak-Potentiale sowie die Halbstufen-Potentiale der reversiblen Prozesse sind in den nachfolgenden Tabellen 7-8 angegeben. Bei den in Klammern angegebenen Potentialen handelt es sich um das anodische (E_{pa}) beziehungsweise um das kathodische (E_{pc}) Peak-Potential. In Tabelle 9 sind die Peak-Potential-Abstände der reversiblen Prozesse angegeben. Die nachfolgenden Abbildungen 9-11 zeigen die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **1a**, **1b** und **2a**. Das elektrochemische Verhalten der Verbindung **3** wurde bereits von Baraldo et.al.^[28] untersucht.

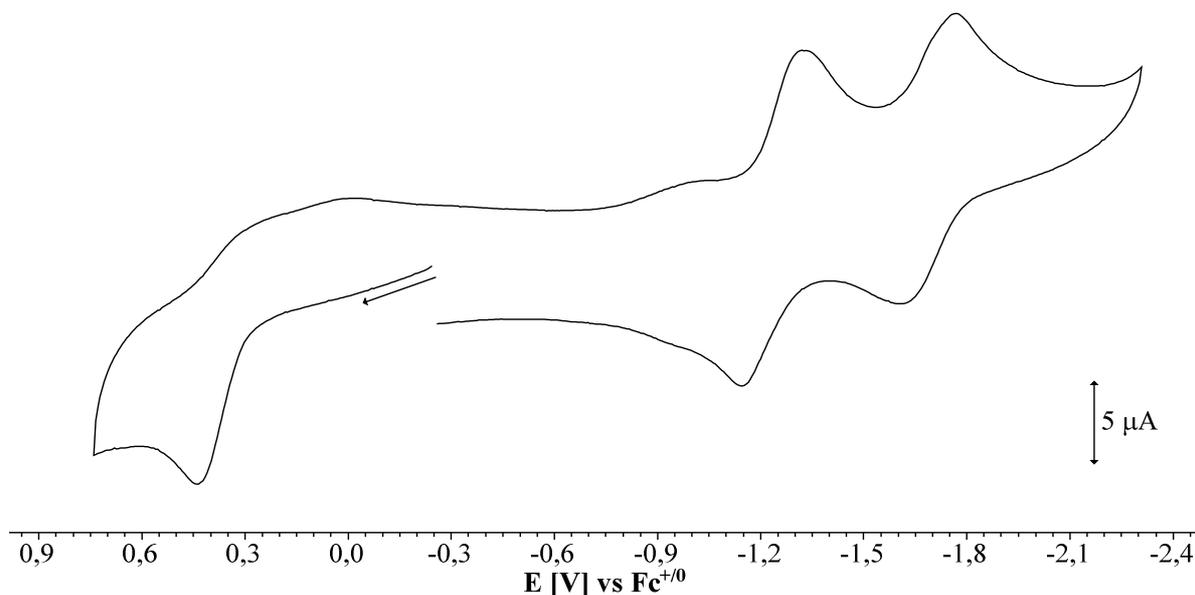
Die Ambidenzisomere des [Ru(pap)₂(CNS)₂] **1a** (S-gebunden) und **1b** (N-gebunden) weisen jeweils drei Redoxprozesse auf, eine Oxidation und zwei Reduktionen. Beim [Ru(Cym)(bpy)(NCS)]⁺ **2b** kann im Gegensatz zum S-gebundenen Isomer keine Oxidation im Messfenster gefunden werden. Beide Verbindungen können einem Reduktionsprozess unterworfen werden. Das [Ru(trpy)(bpy)(NCS)]⁺ **3** weist die meisten Redoxprozesse auf. Wie bei den anderen gibt es eine Oxidation, aber insgesamt finden drei Reduktionen statt.

Abbildung 9



Cyclovoltammogramm der Oxidation von Verbindung **1a**; gemessen bei RT, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Abbildung 10



Cyclovoltammogramm der Verbindung **1b**; gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s; in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Der Komplex $[Ru(pap)_2(SCN)_2]$ **1a** besitzt eine reversible Oxidation (Abbildung 9), die beiden Reduktionen hingegen sind irreversibel. Beim N-gebundenen Isomer ist das Gegenteil der Fall (Abbildung 10). Die Peak-Potentiale der Redoxprozesse sind bei Verbindung **1b** um 0.07-0.08 V zu positiverem Potential hin verschoben.

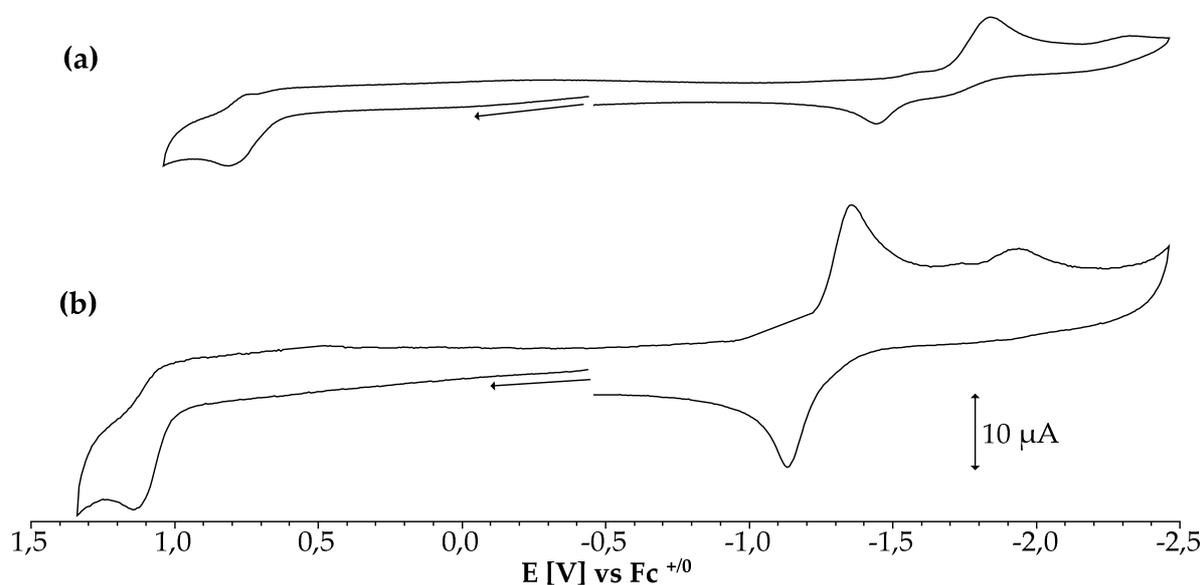
Tabelle 7

	$E_{1/2} (E_{pa} / E_{pc}) [V]$	
	1a	1b
Oxidation	0.27 (0.37 / 0.18)	- (0.44 / -)
1. Reduktion	- (- / -1.40)	-1.23 (-1.14 / -1.32)
2. Reduktion	- (-1.52 / -1.69)	- (-1.61 / -1.76)

Potentiale der Verbindungen **1a** und **1b**,
in CH_2Cl_2 / 0.1M Bu_4NPF_6 bei 100 mV/s.

Die Reversibilitätsunterschiede, sowie die Lage der Redoxprozesse beider Ambidenzomere kann mit Hilfe der verschiedenen Donatoreigenschaften erklärt werden. Schwefel, als guter σ - wie auch π -Donator unterstützt die Oxidation, Stickstoff, nur ein guter σ -Donator, erleichtert über die CN-Mehrfachbindung die Reduktion. Dadurch wird die Oxidation des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{SCN})_2]$ **1a** stabilisiert, weshalb diese reversibel wird und bei negativerem Potential liegt.

Abbildung 11



Cyclovoltammogramme der Verbindung **2a**; gemessen bei Raumtemperatur,
Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, (a) in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 ,
(b) in CH_3CN , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

In Abbildung 11 sind die Cyclovoltammogramme des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **2a** dargestellt, wobei das obere (a) in Dichlormethan und das untere (b) in Acetonitril aufgenommen wurde. Die Oxidationen sind in beiden Lösungsmitteln irreversibel, die Reversibilität der ersten Reduktion hingegen ist lösungsmittelabhängig. Bei Veränderung des Lösungsmittel von polar zu unpolar werden die Redoxprozesse um 0.41-0.43 V zu negativerem Potential verschoben. In Dichlormethan ist die Reoxidation um 160 mV weiter zu positiveren Werten verschoben als in Acetonitril. Die Form der Redoxwelle und die Lage des anodischen Peak-Potentials bei dem Cyclovoltammogramm in Dichlormethan könnten auf eine reduktionsinduzierte Abspaltung der Thiocyanatgruppe hindeuten, da diese als labile Gruppe bekannt ist. Da Acetonitril selbst koordinieren kann, könnte diese Abspaltung bei schnellen Messtechniken unterdrückt werden.

Tabelle 8

	$E_{1/2} (E_{pa} / E_{pc}) [V]$		
	2a^a	2b^b	3^a
Oxidation	- (1.15 / -)	-	0.79 (0.84 / 0.75)
1. Reduktion	-1.24 (-1.12 / -1.36)	- (-1.17 / -1.52)	-1.75 (-1.72 / -1.78)
2. Reduktion	-	-	- (-1.94 / -2.07)
3. Reduktion	-	-	- (-2.26 / -2.38)

Potentiale der Verbindungen **2a**, **2b** und **3**; ^a in CH_3CN , ^b in CH_2Cl_2 ,
mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 100 mV/s

Beim $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **2b** kann keine Oxidation detektiert werden und die einzige Reduktion ist irreversibel. Das kathodische Peak-Potential ist im Vergleich zum S-gebundenen Isomer (in Dichlormethan) um 780 mV zu positiveren Werten verschoben. Wie oben schon erwähnt, besitzen die beiden Enden des Thiocyanats verschiedene donative Eigenschaften. Die nicht detektierte Oxidation kann einfach außerhalb des Messfensters liegen, da beim N-gebundenen Isomer diese erschwert ist. Andererseits wird die Reduktion durch die geringere donative Funktion stabilisiert.

Beim $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **3** soll hier nur erwähnt werden, dass, wie schon publiziert, die erste Oxidation und die erste Reduktion reversibel sind. Candranel et al.^[28] bezogen die Potentiale der Redoxprozesse nach Referenzierung mit Ferrocen zusätzlich auf die Standard Ag/AgCl-Elektrode^[61], wodurch sich die unterschiedlichen Potentiale der Redoxwellen gegenüber der Literatur erklären.

Beim Vergleich der Verbindungen **1-3** fällt auf, dass die Lage der Redoxprozesse durch die Wahl der Co-Liganden beeinflusst wird. So liegt bei der Koordinationsverbindung mit Phenylazopyridin die Oxidation bei niedrigerem Potential, die Reversibilität hängt aber vom jeweiligen Ambidenzisomer ab. Wie angenommen werden kann, ist die Oxidation metallzentriert. Durch die höhere negative Ladung wird das highest occupied molecular orbital (HOMO), welches hohen Metallcharakter aufweist, destabilisiert, was zu einer erleichterten Oxidation führt. Da alle Co-Liganden π -Akzeptoren sind, liegen die Potentiale der Reduktionen in ähnlichen Bereichen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Koordination des Thiocyanats wenig Einfluss auf das lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) besitzt.

Die Peak-Potential-Abstände der reversiblen Prozesse liegen zwischen 60-240 mV, es handelt sich demnach um Einelektronenprozesse. Der hohe Abstand von 240 mV der ersten Reduktion von $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **2a** könnte auf eine langsame Abspaltung des Pseudohalogenids, also auf einen EC-Mechanismus zurückgeführt werden.

Tabelle 9

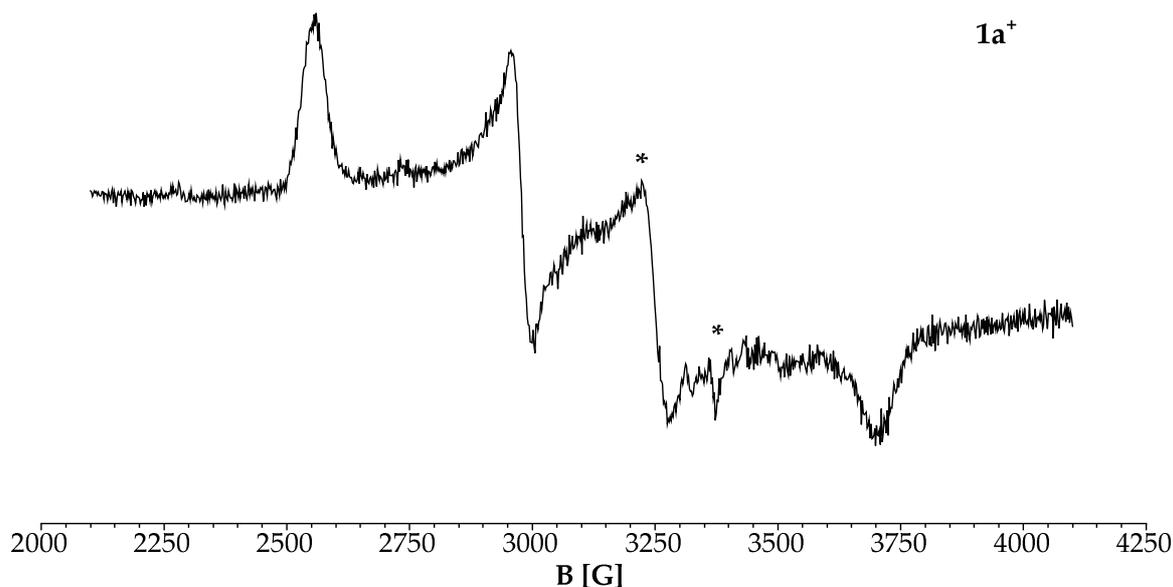
	$\Delta E_{\text{pa/pc}}$ [mV]				
	1a	1b	2a	2b	3
Oxidation	190	-	-	-	90
1. Reduktion	-	180	240	-	60

Peak-Potential-Abstände der Verbindungen **1-3**.

2.5 ESR-Spektroelektrochemie

Die chemische Oxidation des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{SCN})_2]$ **1a** erfolgte in Dichlormethan mit Hilfe von Thiantreniumperchlorat. Dieses Oxidationsmittel wurde wegen des hohen Oxidationspotentials von 0.86 V verwendet^[62]. Außerdem erfolgt mit diesem Oxidationsmittel keine Abstraktion des Chlorids bzw. Thiocyanats, wie es bei silber- oder nitrosylhaltigen Oxidationsmitteln der Fall sein kann. Die anderen Verbindungen wiesen schon mit den schnelleren Messmethoden (IR, UV/VIS/NIR) kein reversibles Verhalten auf (**2a**, **3**) oder zeigten nach elektrochemischer Reduktion kein interpretierbares Signal (**1b**). Die Messung von **1a** erfolgte bei 110 K, das X-Band-ESR-Signal ist in Abbildung 12 zu sehen. Die Koordinationsverbindung ist im Ausgangszustand ESR-inaktiv.

Abbildung 12



X-Band-ESR-Signal des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{SCN})_2]$ **1a**,
gemessen von Alexa Paretzki,
nach chemischer Oxidation bei 110 K in CH_2Cl_2 .

Die Breite des Signals von etwa 1300 G und die g-Faktoren ($g_1 = 2.640$, $g_2 = 2.264$, $g_3 = 1.819$) sprechen für einen metallzentrierten Spin. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine Oxidation von $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ handelt. Die hohe g-Anisotropie von 0.821 spricht für einen hohen Metall- und damit sehr niedrigen Ligandenanteil am single occupied molecular orbital (SOMO).

Tabelle 10

Komplex	1a ⁺
g_{iso}^a	2.266
g_1	2.640
g_2	2.264
g_3	1.819
$\Delta g = g_1 - g_3$	0.821

Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie der Verbindung **1a⁺**,
110 K, chemisch oxidiert, CH₂Cl₂, $^a g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$.

Die zusätzlichen Signale (*) bei $g = 2.074$ und $g = 2.000$ können einem Artefakt- beziehungsweise einem Cavity-Signal zugewiesen werden.

2.6 IR-Spektroelektrochemie

Die Messungen der Verbindungen **1a** und **1b** wurden in einer OTTLE-Zelle^[63] (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell) bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Bu₄NPF₆-Lösung in Dichlormethan durchgeführt.

In der nachfolgenden Tabelle 11 ist die CN-Valenzschwingung der reversiblen Redoxzustände aufgeführt. Die CS-Valenzschwingung im Bereich von 600-800 cm⁻¹ kann aufgrund der starken Absorption des Elektrolyts und des Lösungsmittels sowie der Begrenzung des CaF₂-Fensters bei 1000 cm⁻¹ nicht gemessen werden.

Tabelle 11

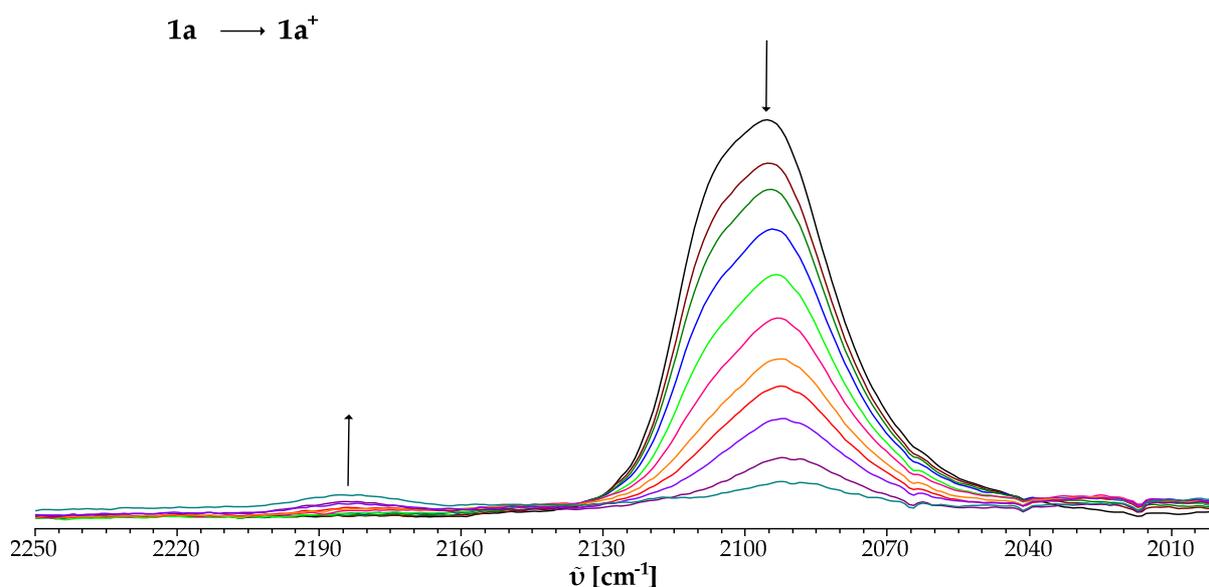
Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}} [\text{cm}^{-1}]$	
	1a	1b
1 ⁺	2184	-
1	2095	2106
1 ⁻	-	2106, 3000

CN-Valenzschwingung nach Redoxprozesse der Verbindungen **1aⁿ** und **1bⁿ**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆.

In den Abbildungen 13-15 bezeichnen ansteigende Pfeile zunehmende und absteigende Pfeile abnehmende Bandenintensitäten beim Durchlaufen der verschiedenen Redoxprozesse.

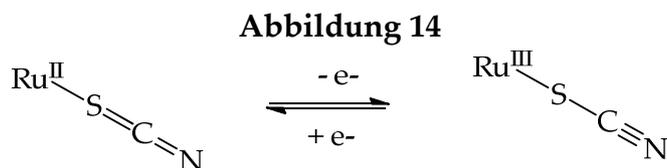
Die CN-Valenzschwingung des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{SCN})_2]$ **1a** befindet sich im Ausgangszustand bei 2095 cm^{-1} . Aufgrund der hohen Bandenbreite (Abbildung 13) kann von zwei sich überlappenden Schwingungen ausgegangen werden, die der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung entsprechen. Da der Unterschied dieser beiden Schwingungen nur $1\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$ betragen^[64], kann von einer zufälligen Entartung gesprochen werden. Während der elektrochemischen Oxidation verschiebt sich diese Bande um 89 cm^{-1} zu höherer Wellenzahl, wobei die Intensität nur sehr schwach ist. Bei $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{NCS})_2]$ **1b** ist die Reduktion in der IR-Spektroelektrochemie reversibel. Die CN-Valenzschwingung nimmt hier zwar ein wenig an Intensität ab, ändert sich aber in der Lage nicht.

Abbildung 13



Die CN-Valenzschwingung des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{SCN})_2]$ **1a** verschiebt sich während der Oxidation um 89 cm^{-1} zu höherer Wellenzahl bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme der ursprünglichen Bande. Wie schon in Kapitel 2.5 geklärt wurde, ist dieser Redoxprozess metallzentriert. Da Schwefel ein guter σ - wie auch π -Donator ist, wird mehr Elektronendichte auf das Ru(III) geschoben, was zu einer Schwächung der CS-Bindung und folglich einer Abnahme des Doppelbindungscharakters führt

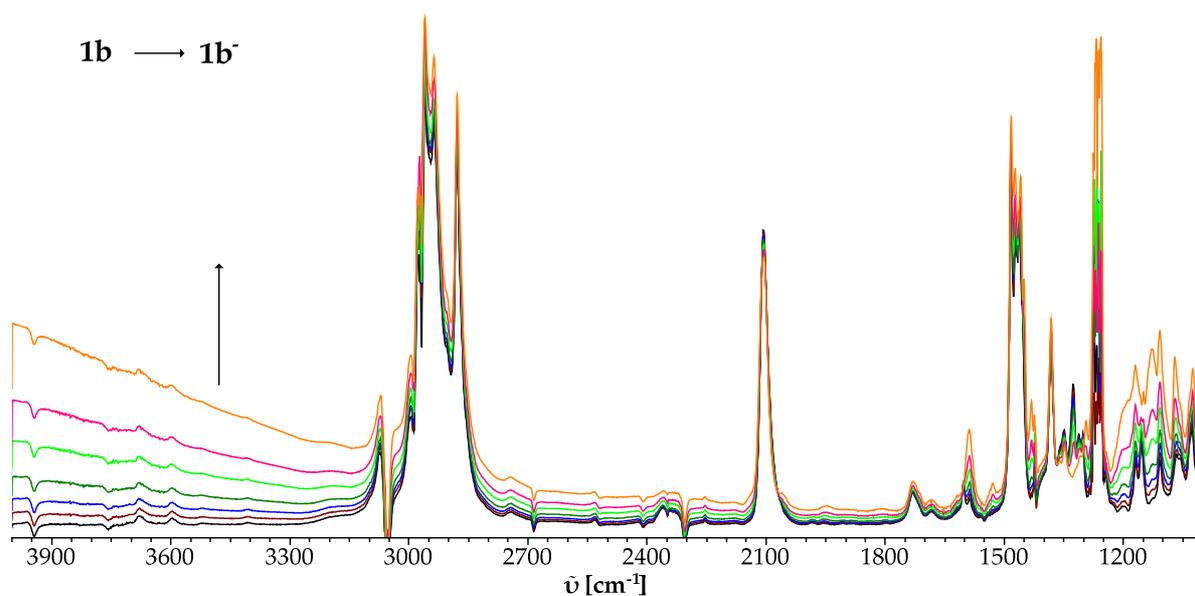
(Abbildung 14). Gleichzeitig erhöht sich die Bindungsordnung der CN-Bindung, woraus eine Erhöhung der Kraftkonstanten resultiert und folglich mehr Energie zur Anregung der Schwingung benötigt wird. Die CN-Bindung nimmt also eher Dreifachbindungscharakter an, wodurch die zufällige Entartung der symmetrischen und asymmetrischen Schwingung erhalten bleibt.



Bindungsänderung während der Oxidation von Verbindung **1a**.

Die erste Reduktion der Verbindung **1a** ist irreversibel, es kann somit keine Aussage über den Ort gemacht werden. Allerdings kann festgestellt werden, dass sich die CN-Bande bei dem entsprechenden Experiment um 8 cm^{-1} zu höherer Wellenzahl verschiebt. Es ist wahrscheinlich, dass sich das S-gebundene Isomer in das N-gebundene Isomer umwandelt. Dieses kann in der UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie (siehe Kapitel 2.7) verifiziert werden. Dieser Prozess ist allerdings nicht umkehrbar, es bleibt also das N-gebundene Isomer.

Abbildung 15



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindung **1b** (reversible Reduktion),
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 .

Die Reduktion des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{NCS})_2]$ **1b** ist in der IR-Spektroelektrochemie vollständig reversibel. Die Intensität der CN-Valenzschwingung nimmt während des Einelektronenprozesses ein wenig an Intensität ab, allerdings verschiebt sich die Bande nicht. Im Nahinfrarotbereich kann ab 3000 cm^{-1} eine Erhöhung der Basislinie wahrgenommen werden. Dieses Phänomen konnte bereits bei der Reduktion von $[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ ^[25] beobachtet und erklärt werden. Diese neue Bande, welche ihren Hochpunkt außerhalb des Spektrums besitzt, entspricht einem ligand to ligand intervalence charge transfer (LLIVCT) zwischen dem einfach reduzierten $\text{pap}^{\bullet-}$ und dem zweiten unreduzierten Akzeptor pap^0 .

Die zweite Reduktion ist zwar irreversibel, die Banden verhalten sich allerdings wie beim oben erwähnten Bipyridin-Derivat. Die Intensität der CN-Valenzschwingung nimmt stark ab und eine neue Bande erscheint bei 2056 cm^{-1} . Diese kann als dissoziiertes NCS^- verifiziert werden, wie es von einer Mehrelektronenreduktion eines Pseudohalogenidkomplexes erwartet wird. Auch die in der ersten Reduktion gebildete LLIVCT-Bande verschwindet während dieses Prozesses. Dieses würde für eine ligandenzentrierte Reduktion am zweiten Phenylazopyridin sprechen.

Das $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **2b** zeigte schon in der Cyclovoltammetrie kein reversibles Verhalten, weshalb auf weitere Untersuchungen mittels Spektroelektrochemie verzichtet wurde. Die erste Reduktion des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **2a** sieht in der cyclovoltammetrischen Messung in Acetonitril reversibel aus. Allerdings ist die IR-Spektroelektrochemie auf der Zeitskala langsamer als UV/VIS/NIR-Messungen. Deswegen konnte dieser Prozess mit dieser Messmethode nicht reversibel ausgeführt werden. Beim $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **3** wurde cyclovoltammetrisch in Übereinstimmung mit der Literatur eine reversible Oxidation sowie eine reversible Reduktion beobachtet. Allerdings sind auf der Zeitskala gesehen alle spektroelektrochemischen Messmethoden langsamer als die CV und bei beiden Prozessen konnte keine Reversibilität erreicht werden, egal bei welcher Vorschubgeschwindigkeit.

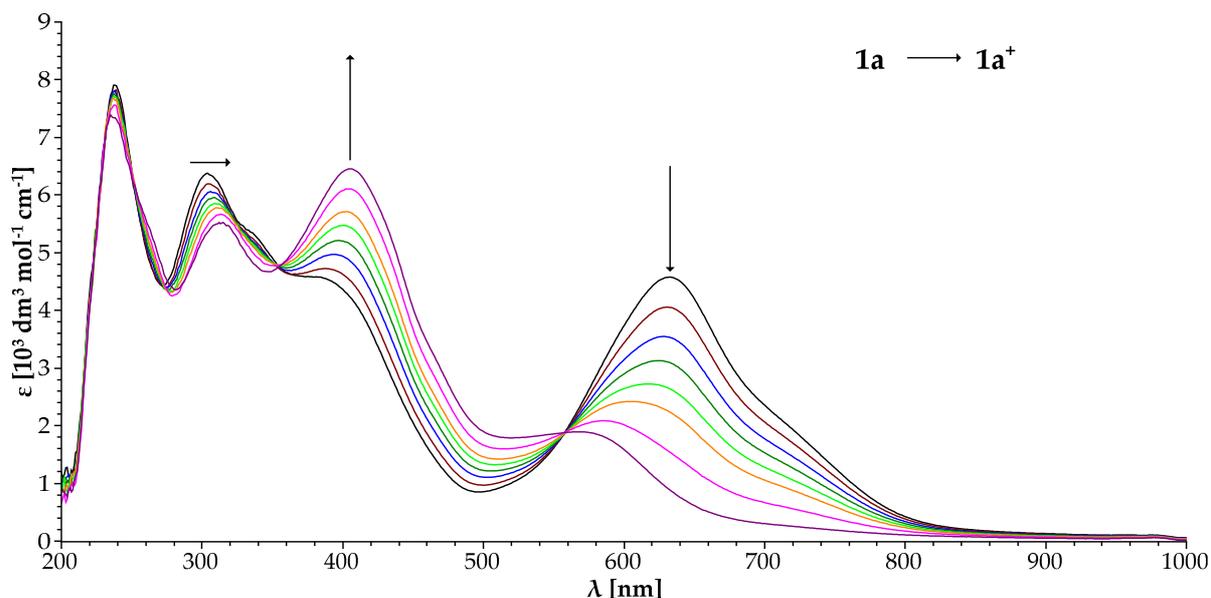
2.7 UV-VIS/NIR-Spektroelektrochemie

Alle Messungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[63] (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell) bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Lösung in Dichlormethan (Verbindung **1a** und **1b**) oder Acetonitril (Verbindung **2**) durchgeführt. In den nachfolgenden Tabellen 12-14 sind die lokalen Bandenmaxima aller hier diskutierten Koordinationsverbindungen nach Oxidation beziehungsweise Reduktion aufgeführt. In den Abbildungen 16-18 bezeichnen ansteigende Pfeile zunehmende und absteigende Pfeile abnehmende Bandenintensitäten beim Durchlaufen der verschiedenen Redoxprozesse.

Im Ausgangszustand des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{SCN})_2]$ **1a** können vier Bandenmaxima beobachtet werden. Die Verschiebung der im Vergleich zur Literatur^[26] (CHCl_3) angegebenen Wellenlängen um 17-30 nm zu niedrigerer Energie kann durch die Verwendung des unpolaren Dichlormethan erklärt werden, welches zu einer hypsochromen Verschiebung führt. Die Bande bei 632 nm kann mit einem metal to ligand charge transfer (MLCT) $[\text{Ru}(t_2) \rightarrow \pi^*(\text{pap})]$ erklärt werden. Dieser Übergang kann im gleichen Bereich für den Chlorokomplex $[\text{Ru}(\text{pap})_2\text{Cl}_2]$ ^[58] und für $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ^[65] im Bereich von 550 nm beobachtet werden.

Nahe 400 nm ist eine zweite Schulter vorhanden, welche nicht weiter erklärt wird. Diese Bande könnte einen ligand to metal charge transfer (LMCT) vom 2π -Orbital des Thiocyanats in ein leeres d-Orbital des Rutheniums darstellen. Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, liegt das 2π -Orbital niedrig genug, dass es die Koordinationsverbindung mit einem leicht zugänglichen LMCT^[19] stabilisieren kann. Dass im Isothiocyanatokomplex diese Schulter fehlt, könnte als ein weiterer Hinweis auf einen LMCT interpretiert werden, da Rechnungen zufolge im N-gebundenen Isomer das 2π -Orbital primär auf dem Schwefel lokalisiert ist^[19].

Abbildung 16



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Oxidation von **1a**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂.

In der oxidierten Spezies des [Ru(pap)₂(SCN)₂] **1a** (Abbildung 16) verschwindet die MLCT-Bande aus dem Ausgangszustand. Durch die Erniedrigung der Elektronendichte am Ruthenium kann der [Ru(t₂)→π*(L)]-Übergang nur noch erschwert oder gar nicht mehr erfolgen. Im Gegenzug dazu intensiviert sich die Bande bei 387 nm und verschiebt sich um 18 nm zu niedrigerer Energie. Beides würde abermals für einen LMCT-Übergang vom 2π-Orbital des Schwefels in ein leeres d-Orbital des Rutheniums sprechen.

Tabelle 12

	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
1a⁺	237 (7.33), 313 (5.50), 405 (6.45)
1a	237 (7.90), 303 (6.37), 387 (4.55, s), 632 (4.57)

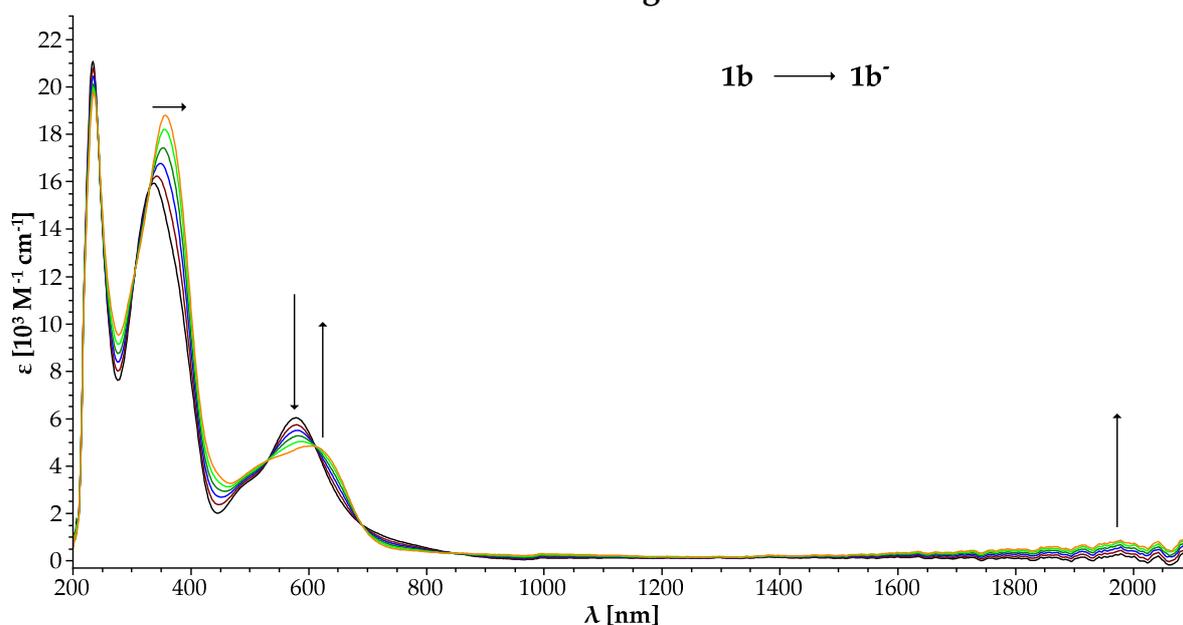
Lokale Absorptionsmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **1aⁿ**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆.

Wie schon in der IR-Spektroelektrochemie (siehe Kapitel 2.6) ist auch hier die erste Reduktion irreversibel. Es sei hier allerdings erwähnt, dass das Endspektrum nach Erreichen des Ausgangspotentials mit dem des violett-farbigen N-gebundenen Isomers übereinstimmt, weswegen, in Übereinstimmung mit der IR-Spektroelektrochemie angenommen werden kann, dass sich das S-gebundene Isomer irreversibel zu seinem Bindungsisomer umwandelt.

Im Ausgangszustand des $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{NCS})_2]$ **1b** kommt es, im Vergleich zum S-gebundenen Isomer, zu einer Verschiebung der MLCT-Bande um 55 nm zu höherer Energie. Da das NCS^- in der spektrochemischen Reihe eine höhere Position einnimmt als das SCN^- ^[17] kann beim N-gebundenen Isomer eine bessere Stabilisierung des $\text{Ru}(t_2)$ -Levels erwartet werden. Wenn angenommen wird, dass das π^* -Orbital des Phenylazopyridins vom Bindungsmodus des Thiocyanats unbeeinträchtigt bleibt, muss für den MLCT mehr Energie erbracht werden.

Die Schulter, welche mit der MLCT-Bande assoziiert wird, kann, wie in der Literatur^[26] beschrieben, bei 493 nm gefunden werden. Wie bei **1a** schon beschrieben, kann die zweite Schulter nicht beobachtet werden.

Abbildung 17



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von **1b**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 .

In Abbildung 17 ist die Reduktion des stickstoffgebundenen Ambidenzisomer **1b** dargestellt. Wie zu erkennen ist, nimmt die Intensität der MLCT-Bande ab, während darunter eine neue Bande mit einem Maxima bei höherer Wellenlänge gebildet wird. Wie schon in Kapitel 2.6 geklärt wurde, kann auch hier der LLIVCT-Übergang bei geringer Energie gefunden werden, was auf eine Elektroneneinlagerung in der Azofunktion eines pap-Liganden schließen lässt. Die neu gebildete Bande bei 612 nm könnte demnach einem IL-Übergang vom $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{pap}^{\bullet-}$) entsprechen. Die reduzierte Spezies **1b⁻** kann demnach als $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{pap}^{\bullet-})(\text{pap})(\text{NCS})_2]$ formuliert werden.

Tabelle 13

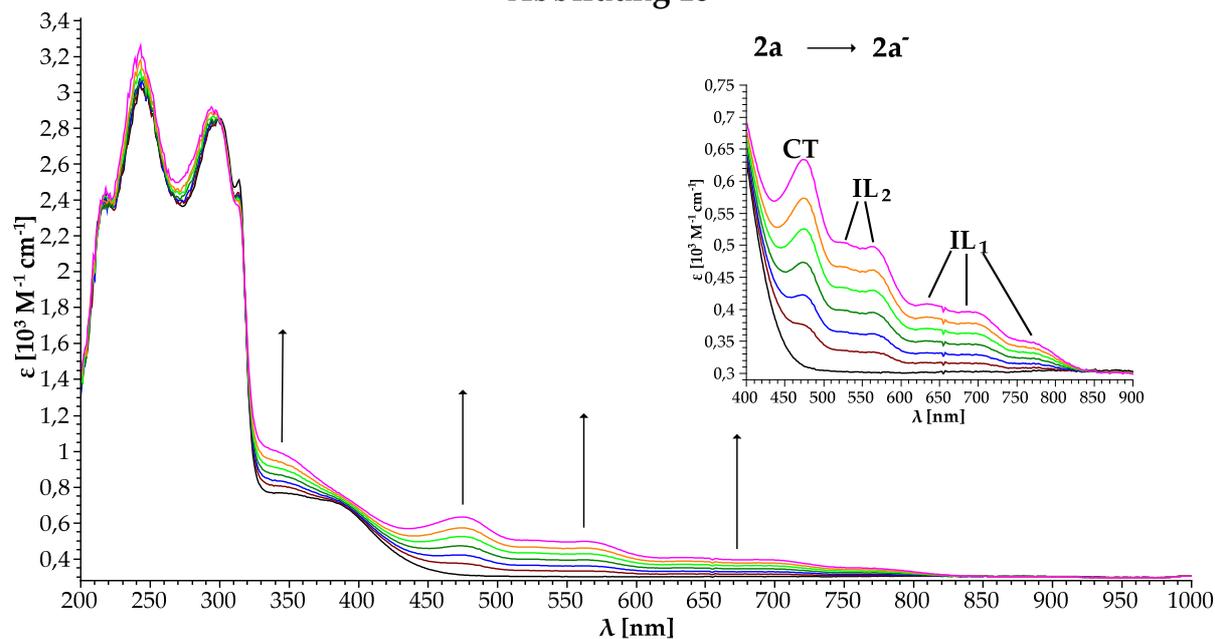
	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
1b	233 (21.05), 336 (15.94), 493 (3.27, s), 577 (6.03)
1b⁻	234 (19.72), 356 (18.08), 612 (4.82), 2001 (0.74)

Lokale Absorptionsmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **1bⁿ**,
RT, CH_2Cl_2 / Bu_4NPF_6 .

Während der zweiten, irreversiblen Reduktion verschwindet die LLIVCT Bande im Nahinfrarotbereich, der erste IL-Übergang intensiviert sich, und ein wahrscheinlich zweiter IL-Übergang bei 1000 nm erscheint. Diese Bandenänderung spricht für eine Reduktion des zweiten pap-Liganden, so dass jeder pap-Ligand für sich einzeln einfach reduziert vorliegt.

Im Ausgangszustand des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **2a** können neben den vier π - π^* -Übergängen des Bipyridin und des *p*-Cymol im UV-Bereich zwei schwach intensive Banden im nahen sichtbaren Bereich festgestellt werden. Die niedrigere Bande bei 388 nm kann, in Einklang mit der Chloro-Verbindung^[38], einem LMCT des *p*-Cymol zugeordnet werden. Da auch hier wieder das schwefelgebundene Ambidenzisomer vorliegt, könnte die zweite Bande bei 348 nm, ähnlich wie beim $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{SCN})_2]$ **1a** einem LMCT vom Thiocyanat zugeordnet werden.

Abbildung 18



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von **2a**,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_3CN .

In Abbildung 18 ist die Bandenverschiebung während der Reduktion des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **2a** zum Neutralkomplex dargestellt. Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s konnte keine Reversibilität erreicht werden, weswegen eine schnellere Messung bei 20 mV/s erfolgen musste.

Die Banden aus dem Ausgangszustand bei 388 nm und 348 nm bleiben bestehen, letztere intensiviert sich sogar noch. In der langsameren Messung verschwindet diese Bande, vermutlich durch Dissoziation des Thiocyanations. Ähnliches Verhalten kann auch bei Chloroliganden beobachtet werden. Durch die darauf folgende Reorganisation des Systems wird die Messung bei langsameren Vorschubgeschwindigkeiten irreversibel. Dieses Verhalten beweist, dass die Bindung des Thiocyanats zum Metall als labil angesehen werden kann.

Tabelle 14

	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
2a	218 (2.42), 243 (3.03), 298 (2.84), 314 (2.51), 348 (0.76, s), 388 (0.70)
2a⁻	218 (2.46), 243 (3.26), 295 (2.91), 313 (2.37), 344 (0.99), 388 (0.75), 476 (0.63), 528 (0.50), 564 (0.49), 633 (0.40), 695 (0.39), 771 (0.35)

Lokale Absorptionsmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **2aⁿ**,
RT, CH₃CN / 0.1 M Bu₄NPF₆.

Die Banden bei höherer Energie können erst bei näherer Betrachtung richtig aufgelöst werden. Die drei Banden bei 633, 695 und 771 nm sind zwar wahrnehmbar, aber von schwacher Intensität. Diese Aufspaltung ist bereits gut bei dem bpy^{•-}-Radikalanion, aromatischen Diiminen und deren Übergangsmetallkomplexen bekannt^[66-73]. Dieses Drei-Banden-System entspricht einem stark verbotenen intraligand- (IL₁)-Übergang vom SOMO (single occupied molecular orbital) ins LUMO. Durch die bessere Stabilisierung des SOMO durch das Thiocyanat verschieben sich diese Banden gegenüber dem Chlorokomplex [Ru(Cym)(bpy)(Cl)]⁺ zu höherer Energie. Die Erhöhung der Intensität im Verhältnis zum bpy^{•-} kann durch die niedrigere Symmetrie sowie durch Beiträge von Spin-Bahn-Kopplung erklärt werden und ist für andere freie α -Diimin-Anionen und deren Übergangsmetall-Komplexe^[70,74] ähnlich beobachtet worden. Die nächsten beiden Banden können ebenfalls einem intraligand- (IL₂)-Übergang des reduzierten Heterozyklus zugeordnet werden^[66-70]. Die Bande bei höchster Energie kann entweder als metal to ligand oder als ligand to metal charge transfer (CT) betrachtet werden, wobei das $\pi(7)$ -Orbitals involviert ist. Folglich kann die reduzierte Spezies **2a⁻** beschrieben werden als [Ru(Cym)(bpy^{•-})(SCN)].

Das [Ru(trpy)(bpy)(NCS)]⁺ **3** konnte auch nicht in der deutlich schnelleren Messmethode reversibel oxidiert oder reduziert werden.

2.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten erfolgreich einige bereits literaturbekannte Koordinationsverbindungen $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{CNS})_2]$ **1**, $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{CNS})]\text{PF}_6$ **2** und $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{NCS})]\text{PF}_6$ **3** auf ihr elektrochemisches Verhalten untersucht werden, wobei bei zwei (**1** und **2**) der drei Verbindungen die jeweiligen Ambidenzisomere (**a** für das S-gebundene Isomer und **b** für das N-gebundene Isomer) gefunden und mittels $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten. Dabei konnte festgestellt werden, dass die CN-Valenzschwingung $\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}}$ für das N-gebundene Isomer nicht immer niedriger ist als für das S-gebundene Isomer. Außerdem konnten die Lagen dieser Schwingungen mit Hilfe der publizierten Bindungslängen innerhalb des Thiocyanatmoleküls in Zusammenhang gebracht und erklärt werden.

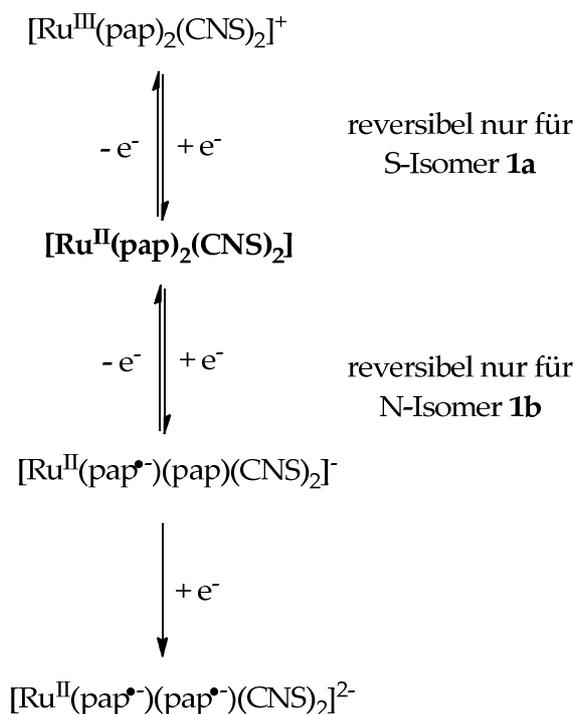
In der Cyclovoltammetrie konnten beträchtliche Unterschiede sowohl der Potentiale sowie auch der Reversibilitäten festgestellt werden. So ist in dem ladungsneutralen Komplex $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{CNS})_2]$ **1** das HOMO des Metalls am stabilsten, so dass die Reversibilität der Oxidation nur vom Bindungsisomer abhängt und das anodische Potential im Vergleich mit den anderen Verbindungen am kleinsten ist. Die ligandenzentrierten Reduktionen sind in den Thiocyanato- bzw. Isothiocyanatokomplexen bei etwa gleichen kathodischen Potentialen zu finden, so dass davon auszugehen ist, dass das LUMO nicht vom Thiocyanat beeinflusst wird und somit hohen pap-Ligandencharakter besitzt.

Der einzige Komplex, der in allen spektroelektrochemischen Messungen reversibles Verhalten zeigte, war das $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{CNS})_2]$ **1**. Das schwefelgebundene Isomer **1a** besitzt eine reversible metallzentrierte Oxidation. In der IR-Spektroelektrochemie konnte eine Verschiebung der CN-Valenzschwingung zu höherer Energie festgestellt werden, woraus auf eine Änderung der Bindungsordnung in Richtung einer Dreifachbindung geschlossen werden kann. Zusätzlich kann in der UV/VIS/NIR-

Spektroelektrochemie eine Intensivierung des LMCT gemessen werden, wodurch eine zusätzliche Stabilisierung der Oxidation gewährleistet wird.

Die erste Reduktion ist hingegen nur beim N-gebundenen Isomer **1b** reversibel. Durch eine ligand to ligand intervalence charge transfer (LLIVCT) Bande im Nahinfrarotbereich (sichtbar in der IR- und der UV/VIS/NIR-SEC), sowie einem Intraligand-Übergang im sichtbaren Bereich kann davon ausgegangen werden, dass die Elektronenaufnahme an einem 2-Phenylazopyridin, vorwiegend an der Azofunktion, stattfindet. Die zweite Reduktion ist zwar irreversibel, es kann aber davon ausgegangen werden, dass mit dem Verschwinden der LLIVCT-Bande und dem Erscheinen eines weiteren IL-Übergangs das zweite Phenylazopyridin reduziert wird. Nach Berücksichtigung aller Untersuchungen kann folgendes Redoxschema (Abbildung 19) formuliert werden.

Abbildung 19



Redoxschema der Verbindungen **1a** und **1b**.

Beim $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{CNS})]^+$ **2** kann nur im Fall des schwefelgebundenen Bindungsisomer **2a** eine reversible Reduktion gefunden werden. Die Reversibilität wird durch das Lösungsmittel wie auch der Vorschubgeschwindigkeit bei den

spektroelektrochemischen Messungen beeinflusst. Bei Verwendung von langsameren Geschwindigkeiten verschwindet die LMCT-Bande, was für eine reduktionsinduzierte Abspaltung von NCS^- spricht. Das Erscheinen von mehreren neuen Banden im sichtbaren Bereich legt eine ligandenzentrierte Reduktion nahe. Die beobachteten charakteristischen Aufspaltungen der Intraligand-Übergänge IL_1 und IL_2 sowie der CT-Bande sind bei $\text{bpy}^{\bullet-}$ -Radikalanionen, α -Diimininen und deren Übergangsmetallkomplexen^[66-73] bekannt.

Kapitel 3

Einkernige Thiocyanatkomplexe des Rutheniums

3.1 Einleitung

Ruthenium-Polypyridyl-Komplexe gelten als mögliche Alternative zur klassischen Chemotherapie mit *cis*-Platin^[75]. Durch die erhöhte Anzahl an Bindungsmöglichkeiten dieser Verbindungen an die DNA, beispielsweise durch Intercalation der Liganden zwischen zwei parallelen Basenpaaren, könnte zusätzlich die Resistenz der herkömmlich verwendeten Antitumormedikamente überwunden werden^[76].

Die Arbeitsgruppe um Jan Reedijk entwarf das $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})\text{Cl}]^+$, welches neben den bereits erwähnten physiologischen Eigenschaften auch für die Elektrochemie und Katalyse interessant ist^[77]. Das verwendete 2,2'-Azobispyridin gilt als „non-innocent“-Ligand^[78], da im erhaltenen Komplex die Oxidationsstufen des Metalls sowie des Liganden nicht mehr eindeutig fest liegen. Durch die Linearkombination von Orbitalen ähnlicher Energie eines redoxaktiven Übergangsmetalls mit dieser Art von Ligand können einige Molekülorbitale nicht mehr eindeutig einem Bindungspartner zugeordnet werden. Die Ermittlung der Oxidationsstufen wird hierdurch erschwert und muss experimentell erfolgen. Die häufigste benutzte Definition für die non-innocent Liganden stammt von C. K. Jørgensen^[79], der 1966 präziserte:

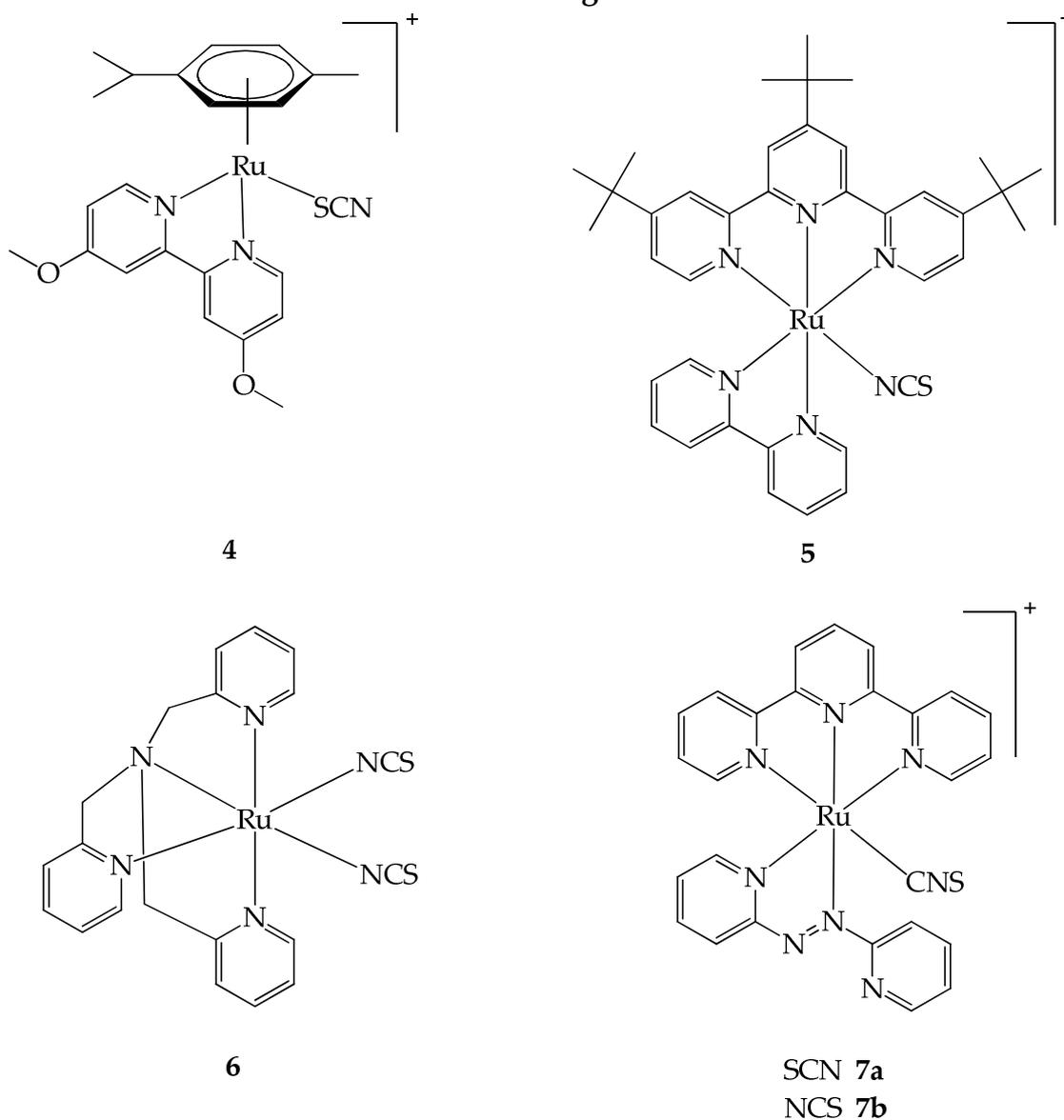
„Ligands are innocent when they allow the oxidation state of the metal to be defined.“

Allerdings ist es nicht immer auf den ersten Blick ersichtlich, ob ein Ligand nicht-unschuldiges Verhalten zeigt^[80], da diese intrinsische Eigenschaft von verschiedenen Faktoren abhängt^[81]. Liganden wie Cyanid^[82], welche lange als innocent (unschuldig) galten, können sich aufgrund der Komplexität als nicht-unschuldig erweisen. Durch die stetig anwachsende Zahl an non-innocent Liganden^[80,83] wird das Verständnis des „non-innocent“-Begriffs vertieft.

3.2 Synthese und Charakterisierung

In Abbildung 20 sind die in diesem Kapitel synthetisierten und diskutierten Koordinationsverbindungen 4-7 dargestellt. Bei den Ambidenzisomeren von 7 steht das **a** für das S-gebundene und das **b** für das N-gebundene Isomer. Die in den Strukturen verwendete CNS-Schreibweise steht für ein nicht näher definiertes Isomer. Jeder Komplex konnte mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie (siehe 3.3) charakterisiert werden.

Abbildung 20



Synthetisierte und diskutierte Komplexe (Verbindungen 4-7).

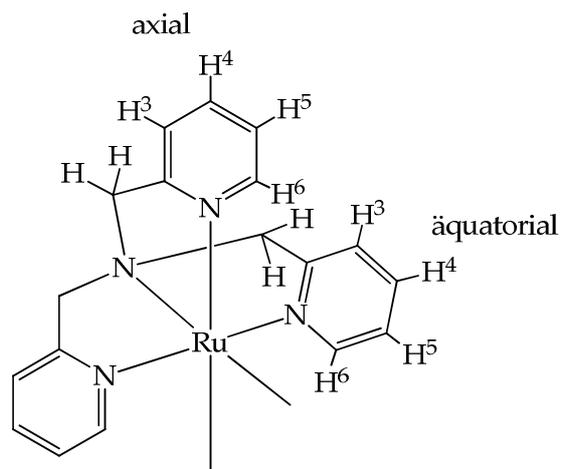
Die Synthese der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{MeO}_2\text{bpy})(\text{SCN})]\text{PF}_6$ **4** erfolgte analog zu dem unsubstituierten Komplex **2**^[27]. Die Vorstufe wurde mit einem Überschuss an Natriumthiocyanat unter Rückfluss erhitzt, präzipitiert und mittels Säulenchromatographie mit einer Aluminiumoxid / Quecksilber(II)nitrat-Kombination aufgereinigt. Im Gegensatz zu **2** konnte allerdings nur das schwefelgebundene Isomer erhalten werden, welches mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert wurde. Durch die donative Substitution des 2,2'-Bipyridin-Liganden verschieben sich die Protonen des *p*-Cymol im ¹H-NMR-Spektrum bis zu 0.09 ppm zu höherem Feld. Diese Verlagerung wird ebenfalls für die aromatischen Protonen gefunden.

Das bereits bekannte Chloro-Analogen^[84] des $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** wurde mit der stöchiometrischen Menge an AgPF_6 unter Rückfluss für vier Stunden rühren gelassen. Nach Filtration des ausgefallenen Silberchlorids und Zugabe von mehreren Äquivalenten des Natriumthiocyanats konnte die Verbindung **5** erhalten werden. Im ¹H-NMR-Spektrum kann durch die jeweilige chemische Verschiebung der drei *tert*-Butyl-Gruppen die Geometrie innerhalb des Moleküls sondiert werden. Diese werden in einem Verhältnis von 1:2 bei 1.63 und 1.37 ppm gefunden, entsprechen dem mittleren und den beiden lateralen Gruppen. Dementsprechend muss die Geometrie der des unsubstituierten Komplexes **3** (siehe Kapitel 2.2, Abbildung 8) entsprechen, das Thiocyanat also auf der axialen Position koordinieren. Der Austausch des Chlorids gegen das Thiocyanat hat aber keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung dieser Gruppen.

Das $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{NCS})_2]$ **6** konnte durch direkte Umsetzung des $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{Cl})_2(\text{ClO}_4)_2]$ ^[85] mit Natriumthiocyanat dargestellt und der ausgefallene Feststoff mittels Säulenchromatographie aufgereinigt werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei Sätze an Signalen im Verhältnis 1:2, welche für einen axialen und zwei äquatoriale Pyridylmethyl-Arme stehen (Abbildung 21).

Abbildung 21



Struktur der Verbindung 6.

Für die Methylenprotonen des TPA-Liganden können ebenfalls zwei Arten erhalten werden. Die axiale CH₂-Gruppe wird als Singulett gefunden, während die äquatorialen einem AB-System entsprechen und jedes der beiden Protonen ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 15 Hz darstellt.

Tabelle 15

			pyr axial				pyr äquatorial			
	CH ₂ ax	CH ₂ eq	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶
Cl	4.25	4.56 5.11	6.82	7.31	6.96	8.79	7.43	7.66	6.86	8.40
NCS	4.35	4.69 4.85	6.92	7.44	7.17	9.07	7.35	7.67	7.25	8.70

Chemische Verschiebung der Verbindungen 6 und der Vorstufe
 [Ru(TPA)(Cl)]₂(ClO₄)₂^[85], gemessen in CD₃CN.

In Tabelle 15 sind die chemischen Verschiebungen aller Protonen des [Ru(TPA)(NCS)₂] 6 und des Chloro-Analogen aufgelistet. Generell sind die Protonen der Pyridylmethyl-Arme bei 6 ins Tieffeld verschoben, was auf die höhere Elektronegativität des koordinierten Stickstoffs zurückgeführt werden kann. Dabei erfährt das äquatoriale H⁴-Proton die geringste ($\Delta\delta = -0.01$ ppm) und das ebenfalls äquatoriale H⁵-Proton die höchste ($\Delta\delta = 0.39$ ppm) Verschiebung. Alle anderen verlagern sich um $\Delta\delta = 0.08$ - 0.30 ppm. Die Art der Aufspaltung aller Protonen spricht zudem für eine *cis*-Konfiguration der beiden Thiocyanatmoleküle.

Die Synthese des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{CNS})]\text{ClO}_4$ **7** erfolgte durch die Umsetzung der Chloro-Vorstufe^[77] mit einem Äquivalent Silber(I)perchlorat und fünf Äquivalenten Ammoniumthiocyanat. Mit Hilfe der Säulenchromatographie konnten beide Ambidenzisomere **7a** (S-gebundenes Isomer) und **7b** (N-gebundenes Isomer) voneinander getrennt und im Verhältnis 1:2 erhalten werden. Die Identifikation erfolgte über den Intensitätsunterschiede der CN-Valenzschwingung in der IR-Spektroskopie, welche für das **7a** nur etwa $\frac{1}{3}$ ^[22] beträgt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz) sind bei beiden Bindungsisomeren nicht alle Protonen aufgelöst, sodass eine eindeutige Zuordnung schwierig ist. Das höchst verschobene Dublett ist beim stickstoffgebundenen Isomer um 0.06 ppm höher verschoben als bei **7a**. Tendenziell gilt diese Verlagerung zu höherem Feld für alle Protonen.

3.3 IR-Spektroskopie

Die an den Verbindungen **4-7** vorgenommenen IR-spektrometrischen Messungen wurden am Festkörper und in Lösung durchgeführt. Die IR-Banden sind in nachfolgender Übersicht zusammengestellt (siehe Tabelle 16).

Die CN-Valenzschwingungen aller N-gebundenen Isomere sind bei rund 2100 cm^{-1} zu finden, was auf einen hohen Dreifachbindungscharakter dieser Bindung deutet. Die schwefelgebundenen Komplexe **4** und **7a** sind um 33 cm^{-1} zueinander verschoben, was für eine unterschiedliche Bindungssituation innerhalb des Pseudohalogenids spricht. Die Zuordnung des jeweiligen Isomers erfolgte über die Intensitätsunterschiede der Bande, welche für das S-gebundene Isomer nur etwa $\frac{1}{3}$ ^[22] beträgt.

Tabelle 16

	$\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}} [\text{cm}^{-1}]$	
	Festkörper	Lösung
[Ru(Cym)(MeO ₂ bpy)(SCN)]PF ₆ 4	2115	2101 ^a
[Ru(trpy*)(bpy)(NCS)]PF ₆ 5	2100	2105 ^b
[Ru(TPA)(NCS) ₂] 6	2095	2105 ^b
Ru(trpy)(abpy)(SCN)]ClO ₄ 7a	2082	-
[Ru(trpy)(abpy)(NCS)]ClO ₄ 7b	2105	2098 ^b

CN-Valenzschwingungen der Verbindungen **4-7** im Ausgangszustand;
^a in CH₃CN, ^b in CH₂Cl₂.

Das $\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}}$ des [Ru(Cym)(MeO₂bpy)(SCN)]⁺ **4** besitzt im Festkörper die höchste Wellenzahl, im Einklang mit der höchsten Bindungsordnung. Daraus kann auf einen Einfachbindungscharakter und auf eine niedrige Wellenzahl der CS-Bindung geschlossen werden. Der Unterschied von 8 cm⁻¹ zum unsubstituierten Komplex **2a** kann durch die schwächere π -Rückbindung des Metalls zum Co-Liganden und der damit einhergehenden Stärkung zum SCN⁻ erklärt werden. Durch diesen Effekt wird die CS-Bindung geschwächt, woraus wiederum eine Stärkung der CN-Bindung resultiert.

Für das [Ru(trpy*)(bpy)(NCS)]⁺ **5** kann im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **3** keine Verschiebung festgestellt werden. Dieses könnte aufgrund der Position des Pseudohalogenids innerhalb des Moleküls erfolgen, da dieses axial und damit gegenüber dem 2,2'-Bipyridin sitzt. Die donative Substitution des 2,2':6',2''-Terpyridin beeinflusst demnach nicht die Stärke der π -Rückbindung in z-Richtung, womit auch die CN-Valenzschwingung unbeeinflusst bleibt.

Das [Ru(TPA)(NCS)₂] **6** zeigt für die CN-Valenzschwingung eine intensive, scharfe Bande bei 2095 cm⁻¹. Da die *trans*-Konfiguration durch den Co-Liganden nicht möglich ist, liegt die Verbindung **6**, wie das [Ru(bpy)₂(NCS)₂], in der

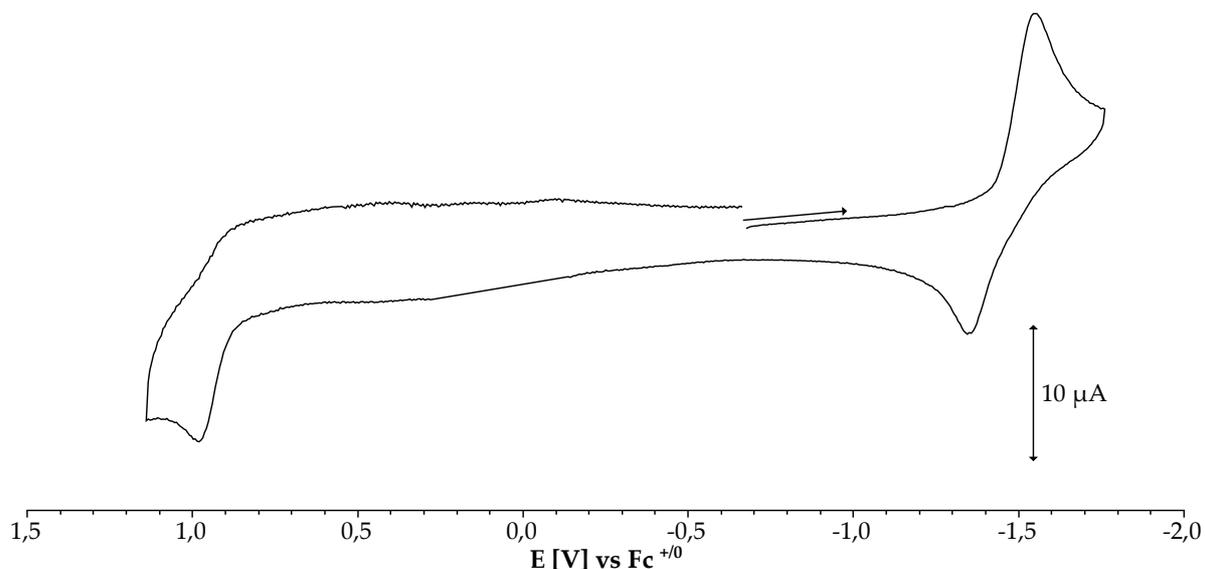
cis-Konfiguration vor, welches mit dem Ergebnis aus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie übereinstimmt.

Die Ambidenzisomere des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{CNS})]^+$ **7** zeigen neben dem Intensitätsunterschied eine Verschiebung von 23 cm^{-1} auf. Dabei besitzt das N-gebundene Isomer mit der höheren Wellenzahl auch den höheren Dreifachbindungscharakter. Wie schon bei den Bindungsisomeren $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{CNS})_2]$ **1** ist die CN-Valenzschwingung des S-gebundenen Isomer bei geringerer Wellenzahl zu finden und ist ein weiteres Beispiel dafür, dass die Lage zur Identifikation nicht allgemein angewendet werden kann. Dieses spricht für einen Doppelbindungscharakter zwischen der CN- und somit auch der CS-Bindung. Da das 2,2'-Azobispyridin in Kombination mit Ruthenium „non-innocent“-Verhalten aufweisen kann, soll hier versucht werden mit Hilfe der IR-Spektroskopie den Ausgangszustand zu klären. Die Bande bei 2105 cm^{-1} für das N-gebundene Isomer spricht für ein $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^0$, da bei höherer Oxidationsstufe des Metalls diese bei niedrigerer Wellenzahl erwartet werden könnte. Für das S-gebundene Isomer kann der Zustand jedoch nicht eindeutig zugewiesen werden, da die Verschiebung gegenüber dem Ambidenzimer nicht kohärent ist. Desweiteren könnte der Schwefel als guter σ - und π -Donator das Ru^{III} gut stabilisieren.

3.4 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen der Verbindungen **4-7** wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung aus Bu_4NPF_6 (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) in CH_2Cl_2 (Dichlormethan) oder CH_3CN (Acetonitril) durchgeführt. Bei allen Verbindungen wurde Platin als Arbeitselektrode verwendet. Die angegebenen Potentiale wurden auf das Redox-Paar Ferrocen / Ferrocenium ($(\text{Fc}) / (\text{Fc})^+$) bezogen. Die Peak-Potentiale sowie die Halbstufen-Potentiale der reversiblen Prozesse sind in den nachfolgenden Tabellen 17-22 angegeben. Bei den in Klammern angegebenen Potentialen handelt es sich um das anodische (E_{pa}) beziehungsweise um das kathodische (E_{pc}) Peak-Potential.

Abbildung 22



Cyclovoltammogramm der Verbindung **4**, gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH₃CN, 0.1 M Bu₄NPF₆.

Der Komplex [Ru(Cym)(MeO₂bpy)(SCN)]⁺ **4** weist eine irreversible Oxidation, sowie eine Reduktion auf (Abbildung 22), welche, abhängig vom Lösungsmittel, reversibel ist. Wie in Kapitel 2.4 (Verbindung **2a**) schon beschrieben, kann Acetonitril die reduktionsinduzierte Abspaltung des Thiocyanats wesentlich besser unterdrücken als Dichlormethan. Zudem spricht der Peak-Potential-Abstand von 190 mV für eine reduktionsinduzierte Abspaltung des Pseudohalogenids.

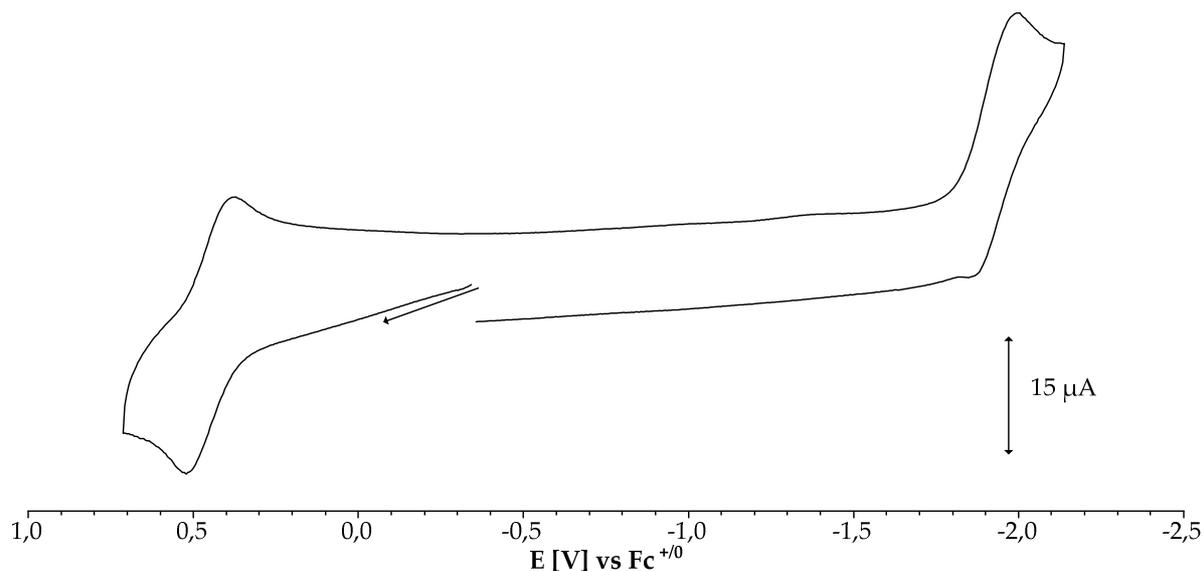
Tabelle 17

	E _{1/2} (E _{pa} / E _{pc}) [V]
1. Oxidation	- (0.96 / -)
1. Reduktion	-1.47 (-1.38 / -1.57)

Potentiale der Verbindung **4**,
RT, CH₃CN / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 100 mV/s.

Im Vergleich zu [Ru(Cym)(bpy)(SCN)]⁺ **2a** sind die Potentiale der Redoxprozesse um bis zu 230 mV ins Negative verschoben. Durch die donativen Methoxy-Gruppen am 2,2'-Bipyridin-Liganden kann der Komplex folglich leichter oxidiert, aber schwerer reduziert werden. Allerdings führt diese Substitution nicht zur erhofften reversiblen Oxidation.

Abbildung 23



Cyclovoltammogramm der Verbindung **5**, gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆.

Die Verbindung [Ru(trpy*)(bpy)(NCS)]⁺ **5** lässt sich insgesamt drei Redoxprozessen unterwerfen, wobei nur die erste Oxidation reversibel ist (Abbildung 23). Der Peak-Potential-Abstand spricht mit 100 mV für einen Ein-Elektronen-Prozess, welcher höchstwahrscheinlich am Metall abläuft.

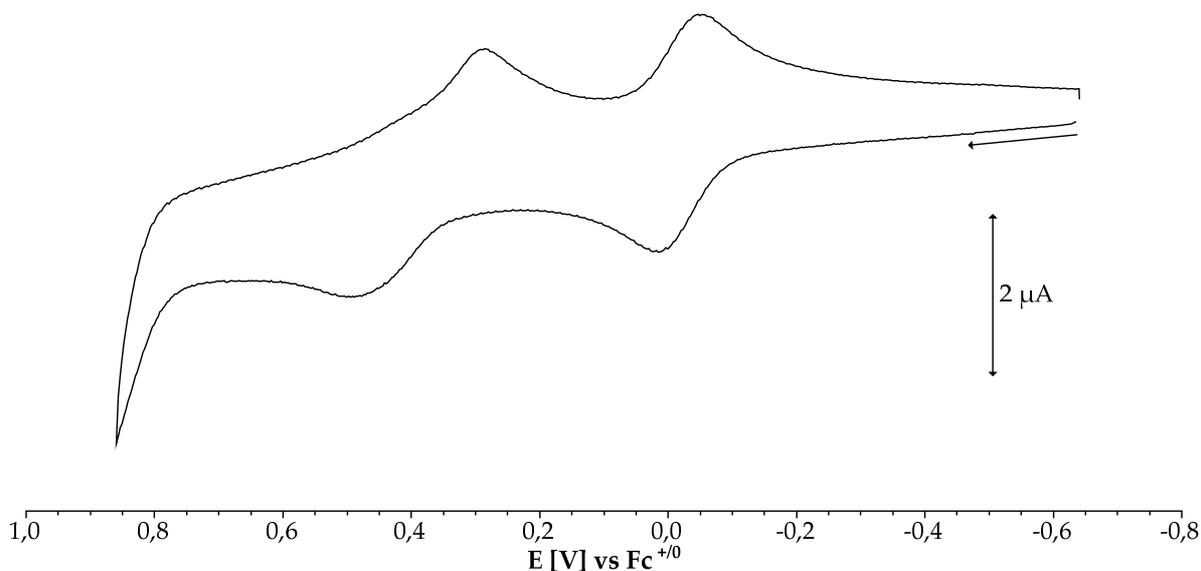
Tabelle 18

	$E_{1/2} (E_{pa} / E_{pc}) [V]$
2. Oxidation	- (0.95 / -)
1. Oxidation	0.44 (0.49 / 0.39)
1. Reduktion	- (-1.85 / -1.99)

Potentiale der Verbindung **5**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 100 mV/s.

Die literaturbekannte Verbindung [Ru(trpy)(bpy)(NCS)]⁺ **3** kann im Gegensatz zu **5** mehrfach reduziert, aber nur einmal oxidiert werden^[28]. Durch die Substitution des 2,2':6',2''-Terpyridin mit drei *tert*-Butyl-Gruppen wird die Reduktion erschwert, weshalb diese irreversibel sind bzw. außerhalb des Messfensters liegen. Die Oxidation hingegen wird erleichtert.

Abbildung 24



Cyclovoltammogramm der Oxidation von Verbindung **6**, gemessen bei RT,
Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆.

Das Cyclovoltammogramm des [Ru(TPA)(NCS)₂] **6** zeigt zwei Oxidationen (Abbildung 24), wovon nur die erste reversibel verläuft. Da der Co-Ligand TPA nicht redoxaktiv ist kann keine Reduktion innerhalb des Messfensters gefunden werden. Die beiden Oxidationen verlaufen vermutlich am Metall ab, sodass nach dem zweiten Redoxprozess ein Ru^{IV} erhalten wird.

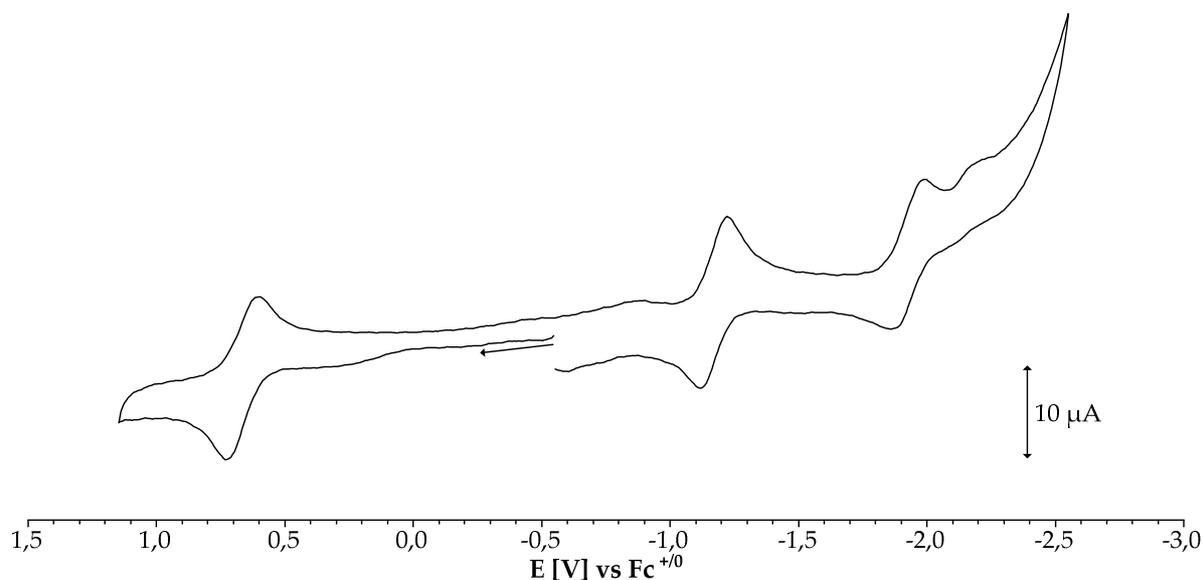
Tabelle 19

	E _{1/2} (E _{pa} / E _{pc}) [V]
2. Oxidation	- (0.48 / 0.28)
1. Oxidation	-0.01 (0.01 / -0.04)

Potentiale der Verbindung **6**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 100 mV/s.

Die Vorstufe [Ru(TPA)Cl]₂(ClO₄)₂ weist ebenfalls zwei Oxidationen auf, welche ein Halbstufenpotential von 0.22 V bzw. 0.71 V besitzen^[85]. Die donativen Chlorid-Liganden stabilisieren die dπ-Orbitale des Metalls besser als das Thiocyanat, wodurch sich die anodische Verschiebung von 230 mV erklärt.

Abbildung 25



Cyclovoltammogramm der Verbindung **7a**, gemessen bei Raumtemperatur,
Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆.

Die cyclovoltammetrische Messung des [Ru(trpy)(abpy)(SCN)]⁺ **7a** offenbart eine Oxidation sowie zwei Reduktionen. Alle drei Redoxprozesse sind in dieser Messmethode reversibel und sind mit Peak-Potential-Abständen von 80-130 mV Ein-Elektronen-Prozesse. Der höchste Abstand, welche der zweiten Reduktion angehört, legt eine reduktionsinduzierte Abspaltung des Pseudohalogenids nahe. Diese wird aber deutlich langsamer ablaufen als es bei Verbindung **4** der Fall ist, da über beide redoxaktiven Co-Liganden die hohe Elektronendichte kompensiert werden kann.

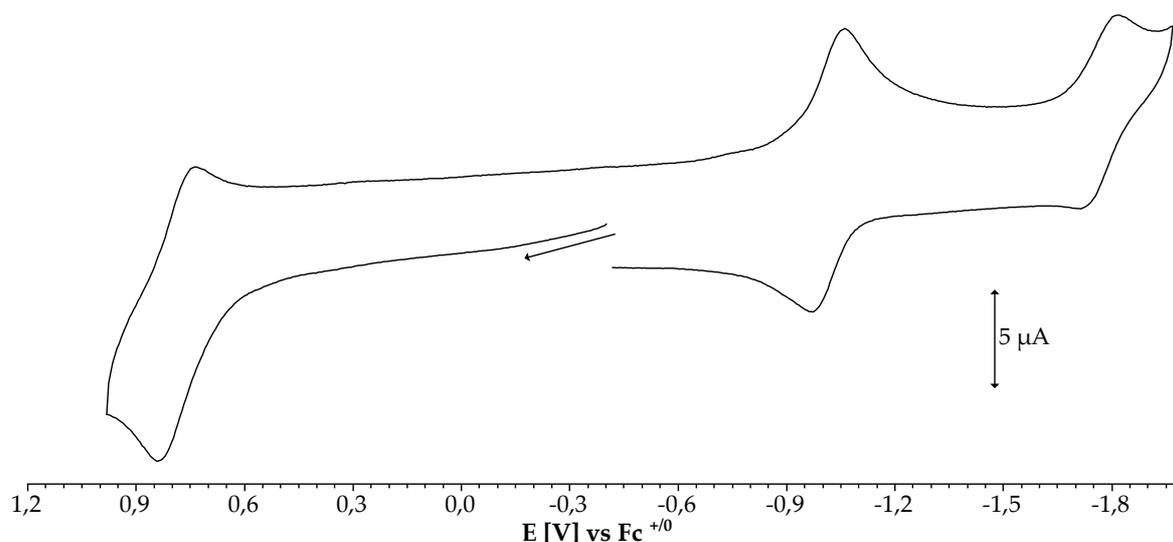
Tabelle 20

	$E_{1/2} (E_{pa} / E_{pc}) [V]$
1. Oxidation	0.66 (0.72 / 0.60)
1. Reduktion	-1.17 (-1.12 / -1.22)
2. Reduktion	-1.92 (-1.86 / -1.99)

Potentiale der Verbindung **7a**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 100 mV/s.

Durch die Formel $\Delta E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$ kann indirekt die Lage der Grenzorbitale berechnet und somit der Abstand des HOMO zum LUMO abgeschätzt werden. Für die Verbindung **7a** beträgt dieser 1.83 V. Desweiteren soll hier noch angemerkt werden, dass die Potentiale sich im Verlauf der Messungen zu positiveren Werten verschoben habe, was auf eine Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Produkt schließen lässt.

Abbildung 26



Cyclovoltammogramm der Verbindung **7b**, gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Das $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{NCS})]^+$ **7b** kann einmal oxidiert und zweimal reduziert werden, wobei alle drei Redoxprozesse in der Cyclovoltammetrie reversibel verlaufen. Die Potentiale deuten auf eine metallzentrierte Oxidation, sowie auf ligandenzentrierte Reduktionen hin. Die Peak-Potential-Abstände sprechen mit 90-100 mV für Ein-Elektronenprozesse.

Tabelle 21

	$E_{1/2} (E_{\text{pa}} / E_{\text{pc}})$ [V]
1. Oxidation	0.79 (0.84 / 0.74)
1. Reduktion	-1.01 (-0.97 / -1.06)
2. Reduktion	-1.77 (-1.72 / -1.82)

Potentiale der Verbindung **7b**,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 100 mV/s.

Durch die Bindung des Thiocyanats mit der Stickstoffseite verschieben sich die Potentiale um 160 mV zu positiven Werten. Das **7b** ist demnach schwerer oxidierbar, aber leichter reduzierbar als sein Ambidenzisomer. Der „HOMO-LUMO-Gap“ für **7b** berechnet sich auf 1.80 V und ist somit nahezu identisch ($\Delta = 0.03$ V) mit dem des **7a**. Zum Vergleich wurde ebenfalls ein Cyclovoltammogramm des Chloro-Analog aufgenommen, welches eine reversible Oxidation und zwei reversible Reduktionen aufweist (Tabelle 22). Auch hier beträgt der HOMO-LUMO-Abstand 1.80 V, woraus geschlossen werden kann, dass die Substitution keinen Einfluss auf die Lage der Grenzorbitale hat.

Tabelle 22

	$E_{1/2} (E_{pa} / E_{pc})$ [V]
1. Oxidation	0.79 (0.84 / 0.74)
1. Reduktion	-1.01 (-1.97 / -1.06)
2. Reduktion	-1.77 (-1.72 / -1.82)

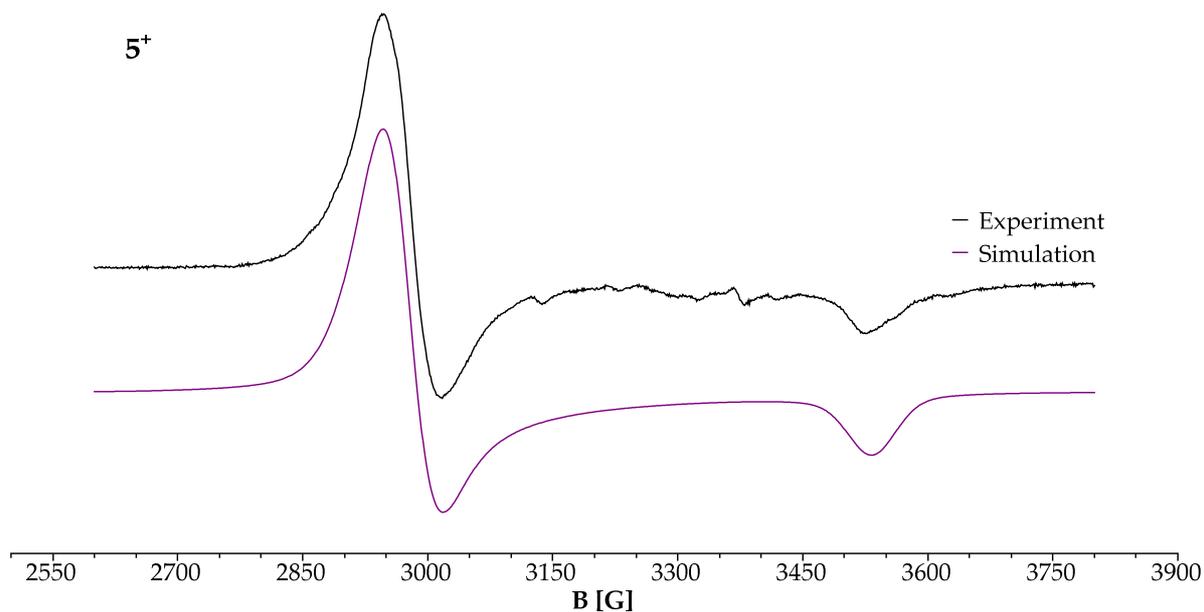
Potentiale des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{Cl})]^+$,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NClO_4 bei 100 mV/s.

3.5 ESR-Spektroelektrochemie

Die X-Band-ESR-spektroelektrochemischen Messung der ersten Reduktion von der Verbindung **7b** erfolgte bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 (Tetrabutylammoniumperchlorat) in Dichlormethan. Die paramagnetischen Spezies des oben genannten Redoxprozesses wurden mit Hilfe einer Zwei-Elektroden-Konfiguration in einem ESR-Kapillar-Röhrchen^[86] elektrochemisch in situ generiert. Die Verbindungen **5** und **6** wurden mit Hilfe von Thianthreniumperchlorat in Dichlormethan chemisch oxidiert und bei 110 K gemessen. In den Tabellen 24-25 sind die experimentell gefundenen g-Faktoren, bei g-Anisotropie der isotrope Mittelwert ($g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$), sowie die anisotropen g-Faktoren (g_1, g_2, g_3) und die berechnete g-Anisotropie ($\Delta g = g_1 - g_3$) der paramagnetischen Redoxspezies angegeben.

Alle Komplexe sind im Ausgangszustand diamagnetisch (ESR-inaktiv). Durch die schnelle Isomerisierung des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{SCN})]^+$ **7a** in das N-gebundene Isomer wurde auf eine Untersuchung mit der ESR-Spektroskopie verzichtet.

Abbildung 27



X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von 5^+ ,
gemessen von Alexa Paretzki,
bei 110 K nach chemischer Oxidation in CH_2Cl_2 .

Tabelle 23

	Komplex	5^+
Simulationsparameter:	g_1	2.295
g-Faktoren: g_1, g_2, g_3	g_2	2.274
$g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$	g_3	1.913
$\Delta g = g_1 - g_3$	g_{iso}	2.168
Lorentz/Gauß-Verhältnis: Lo/Ga	Δg	0.382
Linienbreiten: $\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3 / \text{G}$	Lo/Ga	0.99
	ΔB_1	88.00
	ΔB_2	45.50
	ΔB_3	55.00

Simulationsparameter der oxidierten Spezies 5^+ .

Die durch chemische Oxidation erhaltene Spezies $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^{2+} 5^+$ zeigt ein stark anisotropes Ruthenium(III)-artiges X-Band-ESR-Signal (Abbildung 27). Der g_1 - und der g_2 -Faktor liegen nahe beieinander, sodass von einer stärkeren Verzerrung in Richtung der z-Achse ausgegangen werden kann. Allerdings weichen alle drei g-Faktoren stark von dem des freien Elektrons ab (Tabelle 24).

Tabelle 24

Komplex	5^+
$g_{\text{iso}}^{\text{a}}$	2.164
g_1	2.294
g_2	2.261
g_3	1.917
$\Delta g = g_1 - g_3$	0.377

Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie der Verbindung 5^+ ,
110 K, chemisch oxidiert, CH_2Cl_2 , $^{\text{a}}g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$.

Der hohe isotrope g-Faktor von 2.164 sowie die g-Anisotropie von 0.337 sprechen für einen metallzentrierten Spin. Demnach handelt es sich um einen Übergang von Ru^{II} zu Ru^{III} und 5^+ kann als $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^{2+}$ formuliert werden.

Der Komplex $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{NCS})_2] 6^+$ zeigt nach chemischer Oxidation auch bei 110 K ein nicht aufgelöstes schwaches Signal mit einem g-Faktor von 2.240. Demnach handelt es sich, wie bei den anderen Verbindungen, um einen metallzentrierten Spin.

Die oxidierte Spezies des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{NCS})]^+ 7\text{b}$ zeigt auch bei 110 K nur ein isotropes Signal mit einem ligandenzentrierten Spin. Vermutlich reicht das Potential des Thianthreniumperchlorats^[62] (0.86 V in CH_3CN) nicht aus, um 7b zu oxidieren, welches mit 0.79 V (siehe Kapitel 3.4) sehr hoch ist. Folglich kann das Signal dem Oxidationsmittel zugeordnet werden. Jedoch konnte für die elektrochemisch erzeugte reduzierte Spezies schon bei Raumtemperatur ein Signal erhalten werden.

Tabelle 25

Komplex	$6^{+\text{(a)}}$	$7\text{b}^{-(\text{b})}$
g_{iso}	2.240	1.998

Isotroper g-Faktor der Verbindungen 6^+ und 7b^- ,
^(a)110 K, chemisch oxidiert, CH_2Cl_2 ; ^(b)RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NClO_4 .

In Lösung werden die richtungsabhängigen Effekte ausgemittelt, sodass dieses isotrop ist. Ferner wird auch keine Hyperfeinaufspaltung beobachtet. Der g-Faktor entspricht mit 1.998 dem des freien Elektrons und kann daher einem ligandenzentrierten Spin zugeordnet werden. Demnach verläuft die Reduktion entweder auf dem abpy oder dem trpy ab. Das anodische Peak-Potential von **7b** spricht mit -0.97 V allerdings eher für eine Reduktion des abpy, da im $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **3** der erste Reduktionsprozess bei -1.94 V liegt. Auch im $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ liegt das anodische Peak-Potential der ersten Reduktion deutlich höher (-1.96 V)^[25].

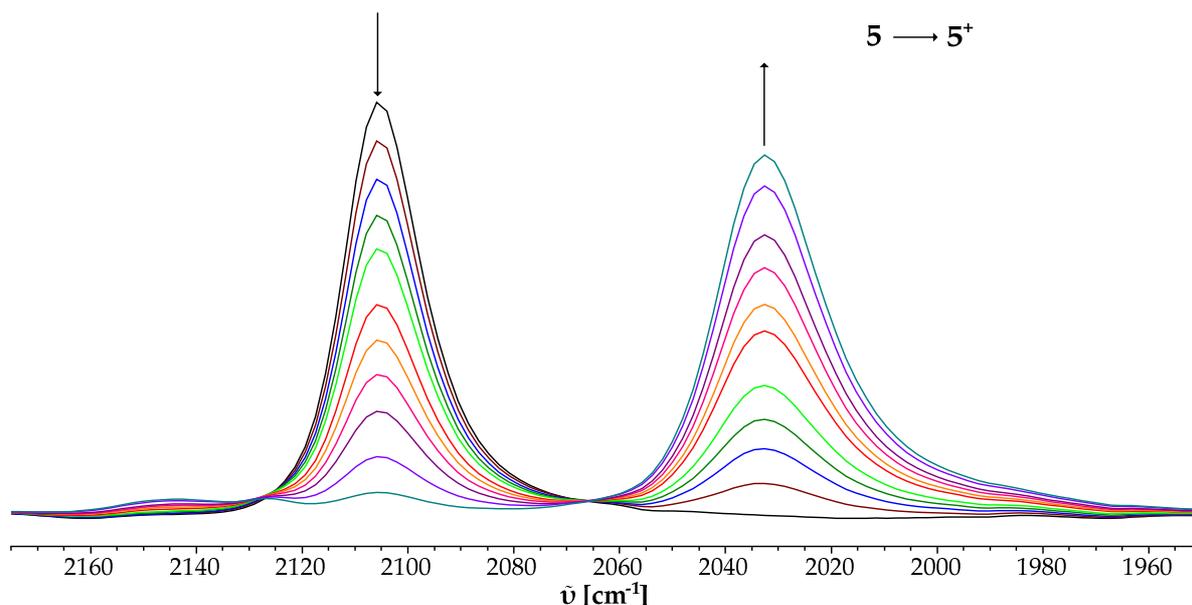
3.6 IR-Spektroelektrochemie

Die Messungen der Verbindungen **5**, **6** und **7b** wurden in einer OTTLE-Zelle^[63] (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell) bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Lösung (**5**, **6**) bzw. Bu_4NClO_4 -Lösung (**7b**) in CH_2Cl_2 durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 26 sind die CN-Valenzschwingungen der reversibel erreichbaren Redoxzustände aufgeführt.

Der Komplex $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{MeO}_2\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **4** und das $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{NCS})]^0$ **7b** konnten mit dieser Messmethode nicht reversibel reduziert werden. Bei der Reoxidation von **4** konnte nur etwa 50 % der ursprünglichen Bandenintensität zurückgewonnen werden. Es sei aber noch angemerkt, dass sich während des Redoxprozesses jeweils eine neue Bande bei 2060 cm^{-1} bildet, welche der CN-Valenzschwingung des freien Thiocyanats entspricht. Es handelt sich demnach um eine reduktionsinduzierte Abspaltung des Pseudohalogenids. Dieses steht für **4** im Einklang mit der cyclovoltammetrischen Messung.

Schon während der cyclovoltammetrischen Messungen konnte nach einiger Zeit bei **7a** eine Verschiebung des Potentials bemerkt werden, woraus auf eine Umwandlung in das N-gebundene Isomer geschlossen wurde. Da die IR-Spektroelektrochemie zeitlich gesehen eine sehr langsame Messmethode ist, konnten nur Ergebnisse erhalten werden, die dem des N-gebundenen Isomers entsprechen.

Abbildung 28



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindung **5** (reversible Oxidation), bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 .

Die CN-Valenzschwingung des $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** verschiebt sich während der Oxidation von 2105 cm^{-1} zu 2032 cm^{-1} (Abbildung 28). Durch die ESR-Spektroskopie kann von einem metallzentrierten Redoxprozess ausgegangen werden, was durch die hohe Verschiebung von 73 cm^{-1} ebenfalls unterstützt wird. Durch die erniedrigte Elektronendichte am Ruthenium vermindert sich die CN-Bindungsordnung, die Kraftkonstante und somit auch die Anregungsenergie dieser Schwingung. Allerdings wird hier, im Gegensatz zum $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]^{25}$ keine Aufspaltung der Bande beobachtet.

Tabelle 26

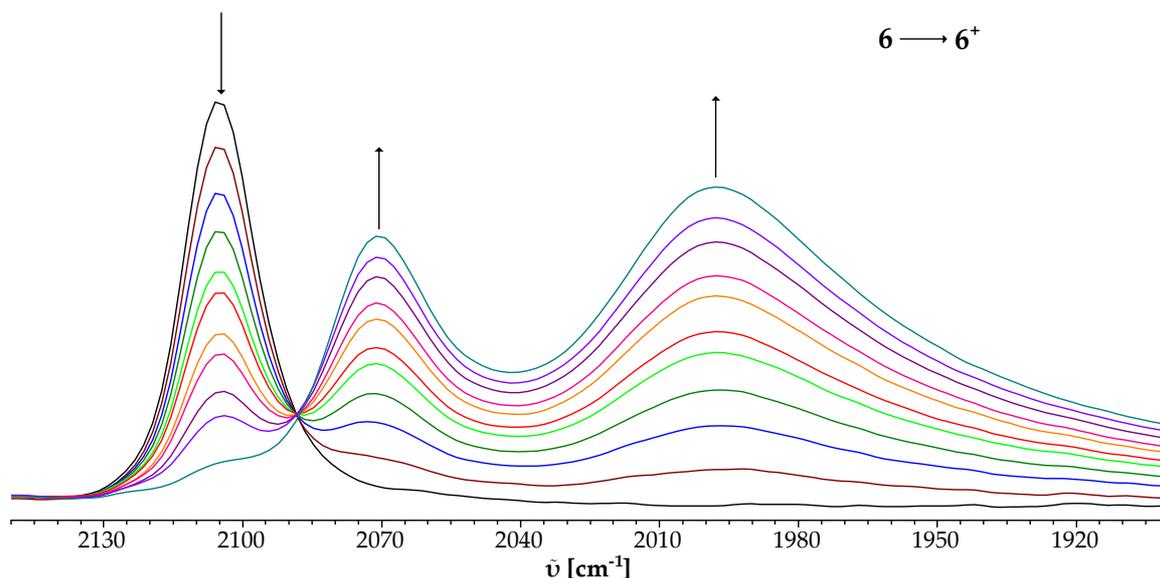
	$\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}} [\text{cm}^{-1}]$
5⁺	2032
5	2105

CN-Valenzschwingung der Redoxspezies der Verbindung **5ⁿ**,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Nach der Oxidation des $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ wurden zwei Banden bei 2067 und 2021 cm^{-1} erhalten, aufgrund der Aufhebung der zufälligen Entartung der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung^[25]. Da das

$[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** lediglich ein Pseudohalogenid beinhaltet, gibt es nur eine Valenzschwingung und somit wird nach Oxidation nur eine Bande erhalten.

Abbildung 29



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindung **6** (reversible Oxidation), bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 .

Die Konversion von **6** \rightarrow **6**⁺ (Abbildung 29) führt zur Bildung von zwei neuen Banden bei 2071 bzw. 1997 cm^{-1} . Die Verschiebung zu niedrigerer Wellenzahl liegt für die erste Bande bei 34 cm^{-1} und für die zweite Bande bei 108 cm^{-1} . Wie in Kapitel 3.5 gezeigt wurde, kann die oxidierte Spezies als $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{TPA})(\text{NCS})_2]^+$ formuliert werden.

Tabelle 27

	$\tilde{\nu}_{\text{NCS}} [\text{cm}^{-1}]$
6 ⁺	2071, 1997
6	2105

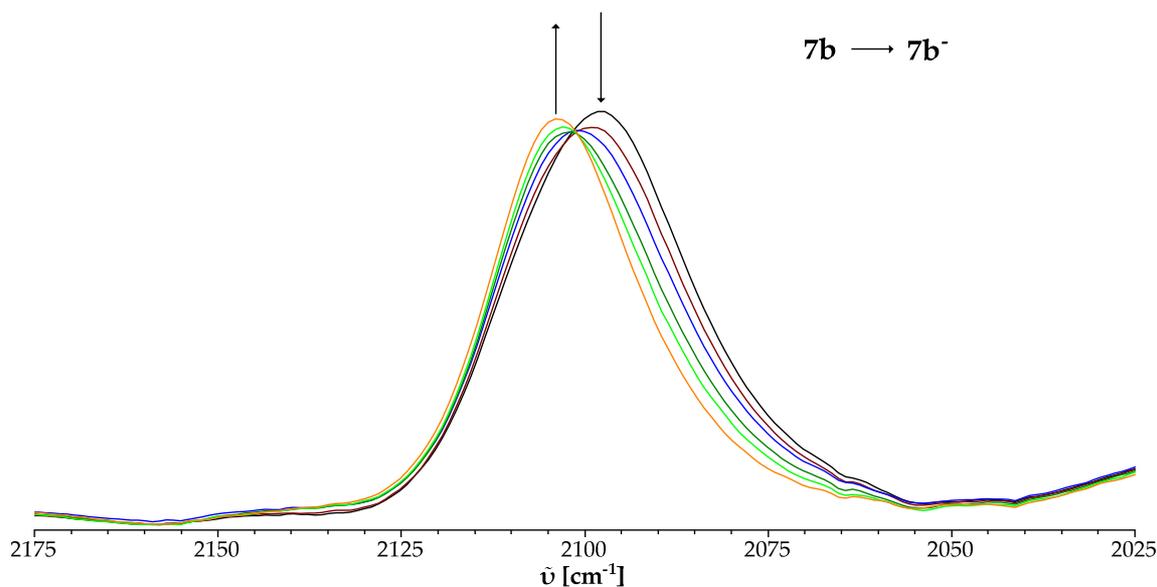
CN-Valenzschwingung der Redoxspezies der Verbindung **6**ⁿ,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 .

In Analogie zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]^{[25]}$ spiegelt die Bandenverschiebung und die Aufspaltung der Schwingungen das unterschiedliche Verhalten des anionischen Thiocyanats im Gegensatz zum neutralen Co-Liganden wieder. Das elektronenärmere Metall bevorzugt eher die $\text{S}=\text{C}=\text{N}^-$ -Grenzstruktur. Unterstützt wird dies durch die Lokalisation der negativen Ladung auf dem Stickstoffatom. Dadurch kommt es zu einer Situation ähnlich der in Kumulenen, bei denen eine Abfolge von

Doppelbindungen unmittelbar aneinander gereiht ist (siehe Kapitel 2.1, Abbildung 6). Die auch hier während der Oxidation beobachtete Aufspaltung der Schwingung bestätigt zudem die für $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+ 5^+$ getätigte Hypothese der Korrelation zwischen Anzahl an gebundenen Thiocyanat und erhaltenen Banden.

Bei Vergleich der beiden Verbindungen **5** und **6** und dem $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]^{[25]}$ kann zudem festgestellt werden, dass die CN-Valenzschwingung sich während der Oxidation immer um mindestens 34 cm^{-1} zu niedrigerer Wellenzahl verschiebt. Deswegen kann die Höhe der Verschiebung als Richtwert genommen werden, wenn die Oxidation am des durch Thiocyanat koordinierten Metalls stattfindet.

Abbildung 30



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindung **7b** (reversible Reduktion),
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Während der Reduktion des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{NCS})]^+ 7b$ (Abbildung 30) verschiebt sich die CN-Valenzschwingung um 5 cm^{-1} , was für eine minimale Verstärkung der Bindungsordnung spricht. Aus der ESR-Spektroskopie konnte ein ligandenzentrierter Redoxprozess ermittelt werden, woraus auch eine minimal erhöhte Elektronendichte am Metall resultiert. Folglich bewirkt diese eine Verstärkung der π -Rückbindung und daraus wiederum die geringe Bandenverschiebung.

Tabelle 28

	$\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}} [\text{cm}^{-1}]$
7b	2098
7b⁻	2103

CN-Valenzschwingung der Redoxspezies der Verbindung **7bⁿ**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NClO₄.

Im hohen Infrarotbereich kann keine ligand to ligand intervalence charge transfer- (IVCT)-Bande beobachtet werden. Demnach kommt es nicht zur Kommunikation zwischen dem reduzierten und den sehr unterschiedlichen unreduzierten Co-Liganden.

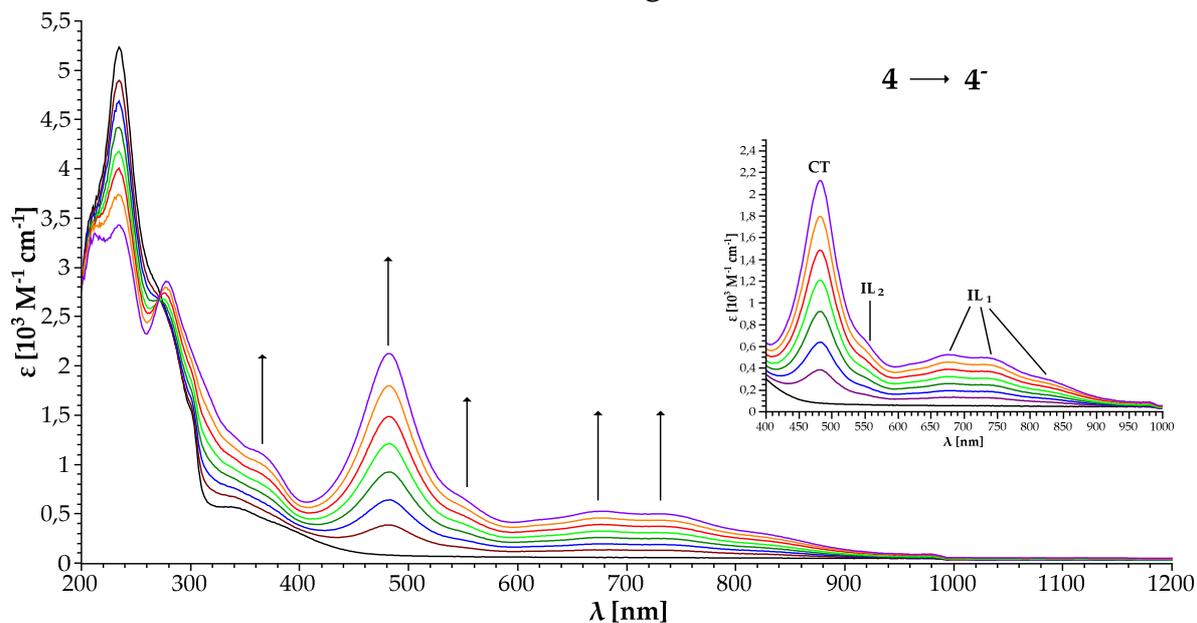
3.7 UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie

Alle Messungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[63] (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell) bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Bu₄NClO₄-Lösung in Dichlormethan (**7b**) oder in einer 0.1 M Bu₄NPF₆-Lösung in Acetonitril (**4**) bzw. Dichlormethan (**5,6**) durchgeführt.

In den nachfolgenden Tabellen 29-33 sind die lokalen Bandenmaxima aller hier diskutierten Koordinationsverbindungen im Anregungszustand sowie nach Oxidation beziehungsweise Reduktion aufgeführt.

Im Ausgangszustand zeigt das [Ru(Cym)(MeO₂bpy)(SCN)]⁺ **4** neben der typischen Bande im UV/VIS-Bereich eine Schulter bei 343 nm. Der unsubstituierte Komplex **2a** weist allerdings noch eine weitere Bande bei 388 nm auf, welche einem LMCT des *p*-Cymol zugeordnet werden kann. Durch die elektronenschiebende Substitution wird dieser Übergang bei **4** erschwert, weshalb er bei kleineren Wellenlängen erwartet wird. Die Schulter stellt demnach entweder den aus **2a** postulierten LMCT des 2π(SCN)-Orbitals dar oder eine Kombination aus beiden Übergängen.

Abbildung 31



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von **4**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_3CN .

In Abbildung 31 ist die Bandenverschiebung während der Reduktion der Verbindung **4** zum Neutralkomplex dargestellt. Bei dem Redoxprozess verschwindet die Bande bei 343 nm und es formiert sich eine neue bei 368 nm. Durch die erniedrigte Elektronendichte am Metall wird der LMCT-Übergang des *p*-Cymol und des Thiocyanats erleichtert. Die Bande bei 368 nm entspricht demnach beiden Banden.

Genau wie in **2a** entsteht im sichtbaren Bereich ein Drei-Banden-System, bestehend aus zwei intraligand (IL₁ und IL₂) sowie einem metal to ligand oder ligand to metal charge transfer (CT). Für den IL₂ kann bei **4** nur eine Bande gefunden werden, die zweite könnte unter der intensiven CT-Bande liegen. Durch die Substitution sind alle Übergänge im Vergleich zum $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **2a** um bis zu 55 nm rotverschoben, brauchen zur Anregung also weniger Energie.

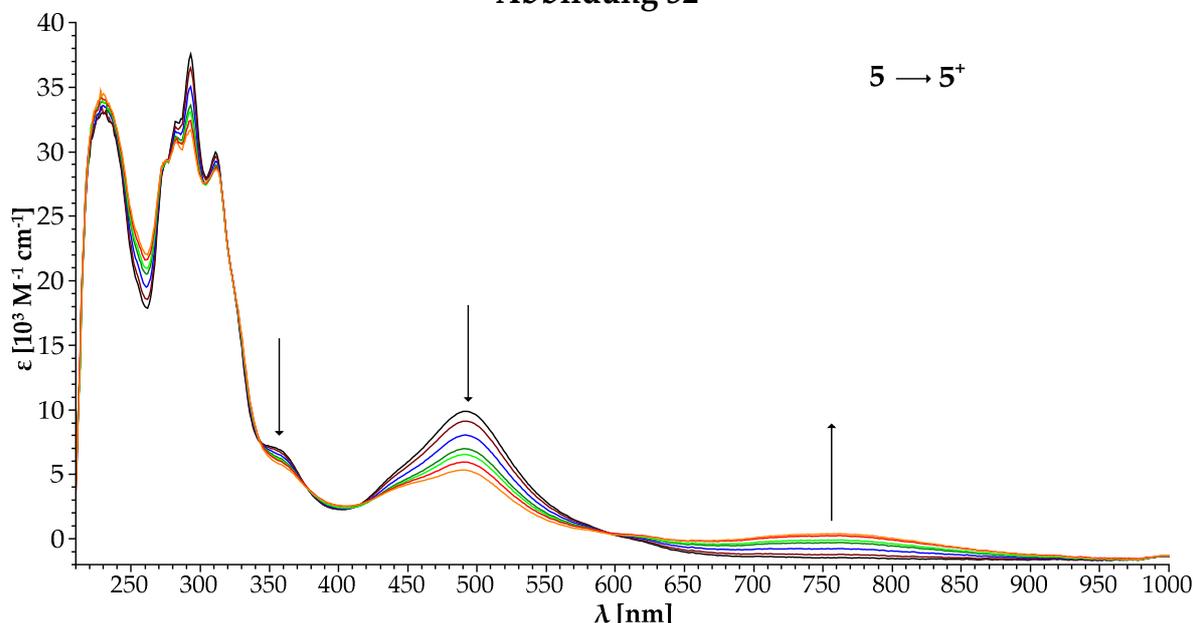
Tabelle 29

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
4	234 (5.23), 343 (s, 0.56)
4 ⁺	212 (3.34), 234 (3.43), 277 (2.86), 368 (1.08), 481 (2.13), 546 (s, 0.68), 675 (0.52), 732 (0.40), 826 (0.29)

Lokale Absorptionsmaxima der Redoxspezies der Verbindung 4ⁿ,
RT, CH₃CN / 0.1 M Bu₄NPF₆.

Für [Ru(trpy*)(bpy)(NCS)]⁺ 5 sind neben Banden im UV-Bereich eine intensive Bande im sichtbaren Bereich sowie eine Schulter bei 354 nm zu sehen. Im Einklang mit dem Chloro-Analogen^[84,87] können beide Banden einem MLCT zugeordnet werden, wobei die Anregung von einem Molekülorbital (MO) mit hohem d-Charakter in ein MO stattfindet, welches vor allem auf dem trpy-Liganden lokalisiert ist. Die leichte Blauverschiebung von 15-18 nm wird durch die Substitution mit dem Pseudohalogenid verursacht und wird ebenfalls für die Triflato- und Aqua-Komplexe beobachtet^[84].

Abbildung 32



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Oxidation von 5,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂.

Während der Konversion 5 → 5⁺ (Abbildung 32) verringern sich beide MLCT-Banden bei 354 nm und 496 nm und eine neue schwache Bande bei 754 nm erscheint. Die zweite Oxidation, welche in der Cyclovoltammetrie einen Abstand von 400 mV

aufzeigte, verschob sich in dieser Messmethode zu negativem Potential. Die Separation wurde dadurch erschwert und die Bande bei 496 nm verlor nicht zu 100 % an Intensität. Beim Durchlaufen beider Prozesse verschwand diese Absorption jedoch ganz. Durch Oxidation des Metalls zu Ru^{III} brauchen beide Übergänge des Metalls zu den Liganden mehr Energie. Die neu entstandene Bande im langwelligen sichtbaren Bereich stellt in Analogie zum [Ru(bpy)₂(NCS)₂] einen LMCT vom π (NCS) in das partiell unbesetzte d-Orbitale des Metalls dar.

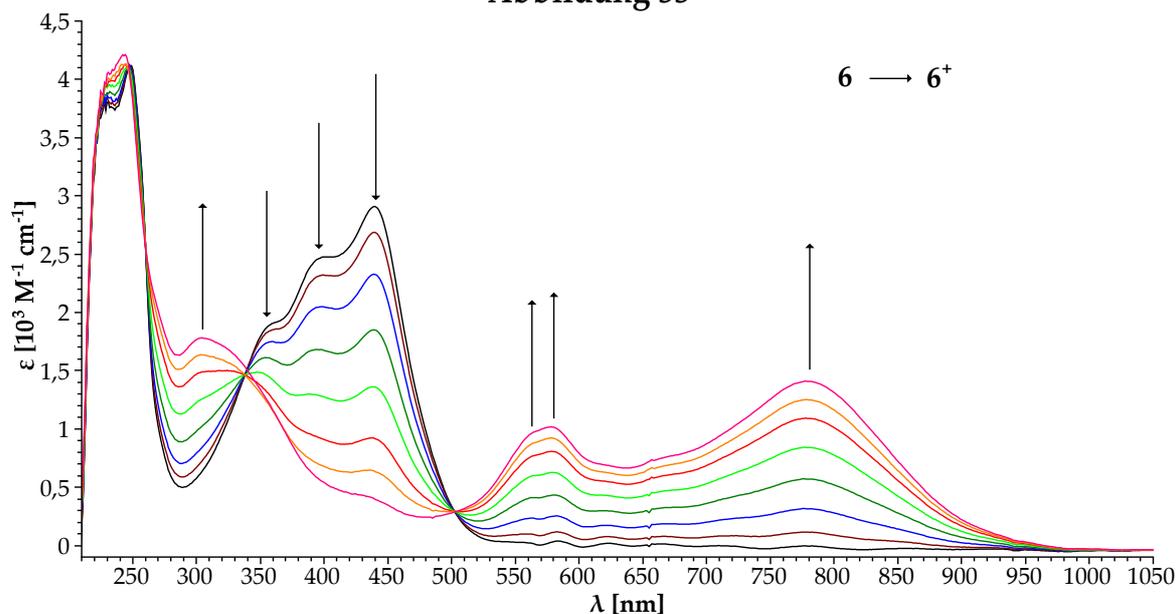
Tabelle 30

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
5 ⁺	230 (34.49), 293 (31.68), 312 (28.63), 754 (0.39)
5	231 (32.97), 294 (31.60), 311 (26.09), 354 (s, 6.38), 496 (9.83)

Lokale Absorptionsmaxima der Redoxspezies der Verbindung 5ⁿ,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆.

Das [Ru(TPA)(NCS)₂] **6** weist im Ausgangszustand neben den charakteristischen π - π^* -Übergängen im UV-Bereich noch drei weitere intensive Banden im Bereich von 357-439 nm auf. In Analogie zum [RuCl(TPA)]₂(ClO₄)₂ können diese als MLCT-Banden vom $d\pi$ -Orbital des Rutheniums in das π^* -Orbital des jeweiligen Pyridylrings interpretiert werden^[88].

Abbildung 33



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Oxidation von **6**,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂.

Während der Oxidation zu 6^+ (Abbildung 33) verschwinden die drei MLCT-Banden und es erscheinen insgesamt vier neue Banden, wovon sich drei im NIR- und sichtbaren Bereich befinden. Da weder die oxidierte Spezies von $[\text{RuCl}(\text{TPA})]^{2+}$ ^[88] noch das $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{TPA})]^{+}$ ^[85] die gleichen Banden wie 6^+ aufweisen, können hier nur Vermutungen angestellt werden. Aufgrund der erniedrigten Elektronendichte am Ruthenium verschiebt sich der MLCT-Übergang zu höherer Energie. Die drei Banden im sichtbaren Bereich könnten LMCTs sein, welche unter anderem von den $\pi(\text{NCS})$ -Molekülorbitalen zu dem partiell unbesetzten d-Orbital des Metalls bewerkstelligt werden.

Tabelle 31

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
6^+	244 (4.21), 305 (1.78), 563 (s, 0.97), 579 (1.02), 778 (1.41)
6	230 (3.80), 249 (4.21), 357 (1.89), 395 (2.46), 439 (2.91)

Lokale Absorptionsmaxima der Redoxspezies der Verbindung 6^+ ,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 .

$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{NCS})]^+$ **7b** weist eine Bande bei 439 nm auf. In Anlehnung an $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** kann diese einem Übergang von einem besetzten d-Orbitals des Metalls zum π^* -Molekülorbitals des abpy zugeordnet werden. Wie früher schon festgestellt wurde, kann auch hier beim N-gebundenen Isomer der MLCT zum Thiocyanat nicht identifiziert werden.

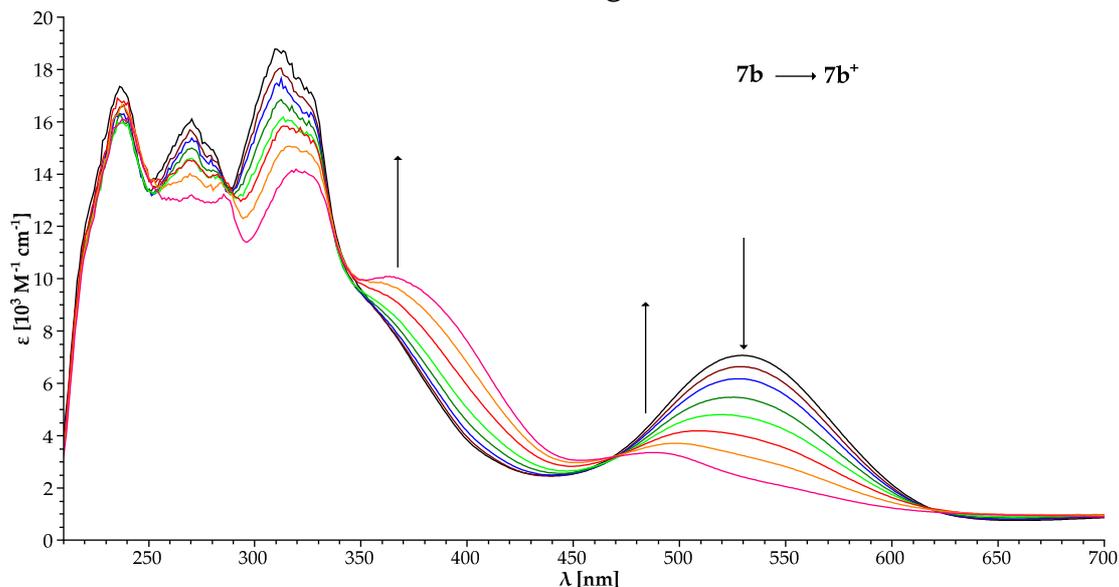
Tabelle 32

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})\text{Cl}]^+$	234 (14.18), 270 (10.65), 313 (13.28), 325 (12.17), 530 (4.44)

Lokale Absorptionsmaxima des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})\text{Cl}]^+$ in CH_2Cl_2 .

Zu Vergleichszwecken wurde ein UV/VIS/NIR-Spektrum des Chloro-Analogen (Tabelle 32) aufgenommen, welches die gleiche Bande bei 530 nm aufweist wie **7b**. Da keine Verschiebung dieser Bande festgestellt wird, kann ein besonderer Einfluss des Thiocyanats auf diesen Übergang ausgeschlossen werden.

Abbildung 34



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Oxidation von **7b**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu₄NClO₄ in CH₂Cl₂.

Während der Konversion **7b** → **7b**⁺ (Abbildung 34) verschwindet die Bande bei 529 nm und eine neue Bande bei 365 nm formiert sich. Eine weitere Bande bei 486 nm wird nach dem Intensitätsverlust der MLCT-Bande von **7b** wahrgenommen.

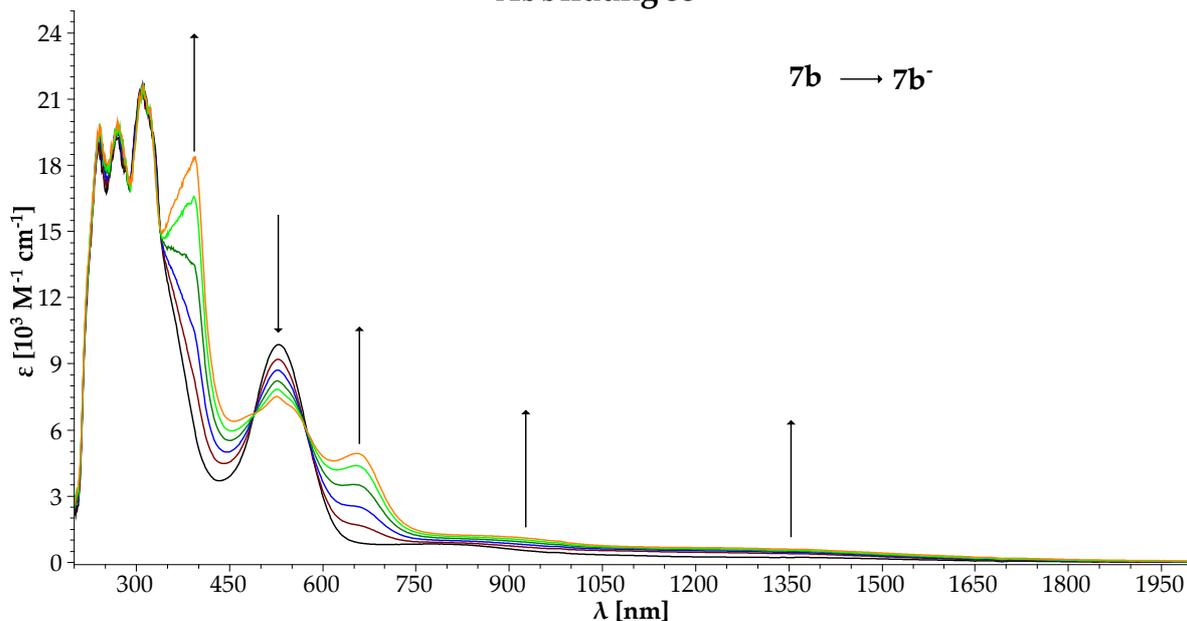
Tabelle 33

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
7b ⁺	237 (16.10), 321 (14.07), 365 (10.07), 486 (3.35)
7b	237 (17.30), 270 (16.11), 310 (18.78), 529 (7.07)
7b ⁻	240 (19.83), 269 (19.98), 309 (21.46), 393 (18.39), 524 (7.51), 656 (4.93), 922 (1.11), 1350 (0.59)

Lokale Absorptionsmaxima der Redoxspezies der Verbindung **7b**ⁿ,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NClO₄.

Der in [Ru(trpy*)(bpy)(NCS)]²⁺ **5**⁺ und [Ru(TPA)(NCS)₂]⁺ **6**⁺ postulierte LMCT-Übergang des Pseudohalogenids liegt immer bei 750 nm, wobei **7b**⁺ bei dieser Wellenlänge keinen Übergang aufweist. Es ist daher unwahrscheinlich, dass die Bande bei 486 nm diesem entspricht. Die Bande bei 365 nm könnte ein durch erniedrigte Elektronendichte verschobener MLCT- oder ligandenbasierte Übergänge sein. Das Verhalten der Übergänge spricht für eine Oxidation am Metall, sodass **7b**⁺ als [Ru^{III}(trpy)(abpy)(NCS)]²⁺ formuliert werden kann.

Abbildung 35



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von **7b**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Während der Aufnahme eines Elektrons zur Neutralverbindung **7b** (Abbildung 35) verliert die Bande bei 529 nm ein wenig an Intensität. Dieses spricht für eine Kombination aus zwei MLCT-Übergängen zum $\pi^*(\text{abpy})$ - und $\pi^*(\text{trpy})$ -Molekülorbital. Da die Reduktion nur an einem Liganden stattfindet, ist die andere Absorption vom Redoxprozess wenig beeinflusst, weshalb diese Bande bestehen bleibt. Desweiteren erscheinen neben einer Bande bei höherer Energie (393 nm), noch eine weitere Bande bei 524 nm sowie zwei schwach intensive Absorptionen im NIR-Bereich bei 922 nm und 1350 nm. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Einlagerung des Elektrons in die Azofunktion des abpy stattfindet, entspricht die Bande bei 656 nm einem IL-Übergang vom $\pi \rightarrow \pi^*(\text{abpy}^\bullet)$. In der IR-Spektroelektrochemie konnte keine Kommunikation zwischen den Liganden mittels eines LLIVCT gefunden werden. Trotzdem könnten die beiden Banden im Nahinfrarotbereich aufgrund ihrer schwachen Intensität LLCTs zugeordnet werden. Im Einklang mit **1b** kann die reduzierte Spezies des **7b** als $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy}^\bullet)(\text{NCS})]^\circ$ formuliert werden.

3.8 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel diskutierten Koordinationsverbindungen **4-7** verbindet das Pseudohalogenid Thiocyanat. Dabei konnten je nach π -Akzeptorstärke der Co-Liganden nur die N-gebundenen Isomere (**5** und **6**), die Ambidenzisomere **7a** und **7b** oder bei Verbindung **4** nur das S-gebundene Isomer gewonnen werden. Ziel war es, mit unterschiedlichen Co-Liganden eine Tendenz der bereits bekannten Verschiebung der CN-Valenzschwingung während der Oxidation festzulegen. Die ersten beiden Komplexe $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{MeO}_2\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **4** und $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** wurden denen aus Kapitel 2 bekannten **2** und **3** nachempfunden. Durch die donative Substitution eines Co-Liganden sollte die Elektronenabgabe erleichtert werden, was allerdings nur für das $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** zutrifft. Das $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{MeO}_2\text{bpy})(\text{SCN})]^+$ **4** (Abbildung 36) weist dagegen das gleiche elektrochemische wie auch spektroelektrochemische Verhalten wie der unsubstituierte Komplex **2** auf.

Abbildung 36



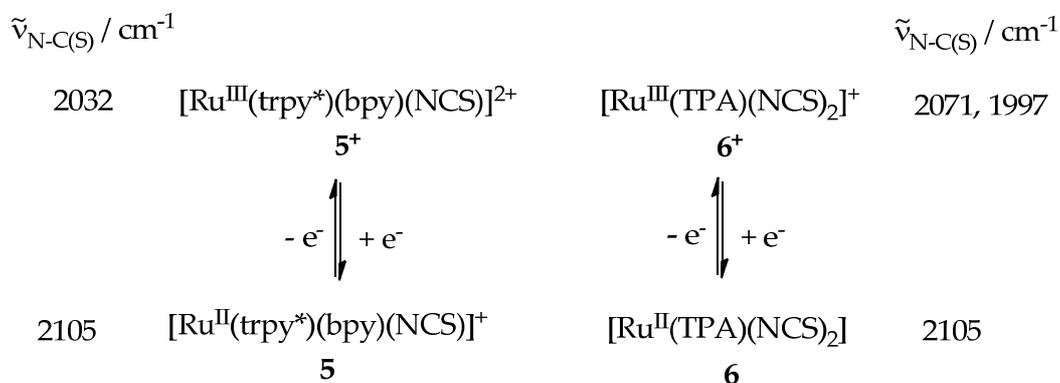
Redoxschema der Verbindung **4**

Während der reversiblen Oxidation von **5** konnte durch die IR-Spektroelektrochemie eine Verschiebung der CN-Valenzschwingung zu niedrigerer Wellenzahl (Abbildung 37, links) beobachtet werden. Da das $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** lediglich ein Pseudohalogenid beinhaltet, gibt es nur eine Valenzschwingung und somit nach Oxidation nur eine Bande.

Im Gegensatz dazu wurde nach Oxidation für das $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{NCS})_2]$ **6** zwei Banden erhalten (Abbildung 37, rechts). In Verbindungen mit zwei Thiocyanatmolekülen ist im Ausgangszustand die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung entartet. Durch den Redoxprozess wird diese Entartung aufgehoben und eine

Separation der beiden Schwingungen beobachtbar. Daraus lässt sich auf eine Korrelation zwischen Anzahl an gebundenen Thiocyanatmolekülen und erhaltenen Banden schließen.

Abbildung 37

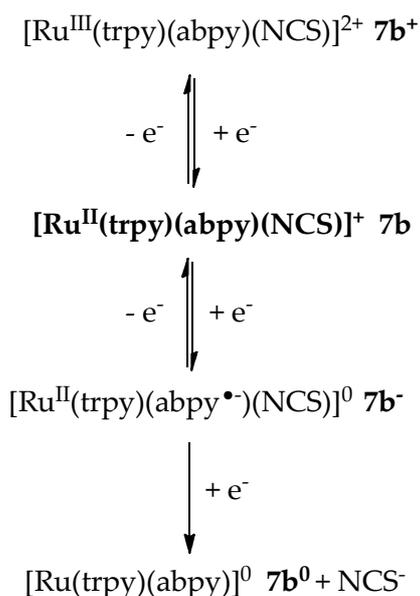


Redoxschema der Verbindungen **5** (links) und **6** (rechts)

In beiden Systemen **5/5⁺** und **6/6⁺** ist die Verlagerung der CN-Valenzschwingung immer größer als 34 cm^{-1} , weshalb dies als Richtwert für eine Oxidation direkt am des durch Thiocyanat koordinierten Metallzentrums genommen werden kann. In der UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie erscheint bei beiden Verbindungen eine neue Bande bei 750 nm , welche in Analogie zum $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]^+$ als LMCT vom Thiocyanat zu oxidierten Metall interpretiert werden kann.

Durch die Einführung des „non-innocent“-Liganden abpy sollte der Einfluss des Thiocyanats auf dessen Redoxverhalten untersucht werden. Desweiteren soll er zu Vergleichszwecken zum später diskutierten Zweikernkomplex dienen (siehe Kapitel 5 Verbindung **13**). Nach der Aufreinigung konnten beide Ambidenzisomere des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{CNS})]^+$ **7** erhalten werden, wobei sich das **7a** (S-gebundene Isomer) in Lösung in das thermodynamisch stabilere **7b** (N-gebundene Isomer) umwandelt. Durch die π -Akzeptoreigenschaft ist der Ausgangszustand in **7b** als $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^0$ -Kombination anzusehen.

Abbildung 38



Redoxschema der Verbindung **7b**.

Die Oxidation kann nur mit der schnelleren Messmethode, der UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie reversibel gemessen werden. Jedoch kann durch die typische Bandenverschiebung auf eine Konversion des $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ geschlossen werden (Abbildung 38). Die Reduktion verläuft auf dem Ligand und kann nach Berücksichtigung aller Fakten auf das abpy zentriert werden. Durch die IR-Spektroelektrochemie konnte zudem erst nach der zweiten Reduktion eine irreversible Abspaltung des Pseudohalogenids nachgewiesen werden.

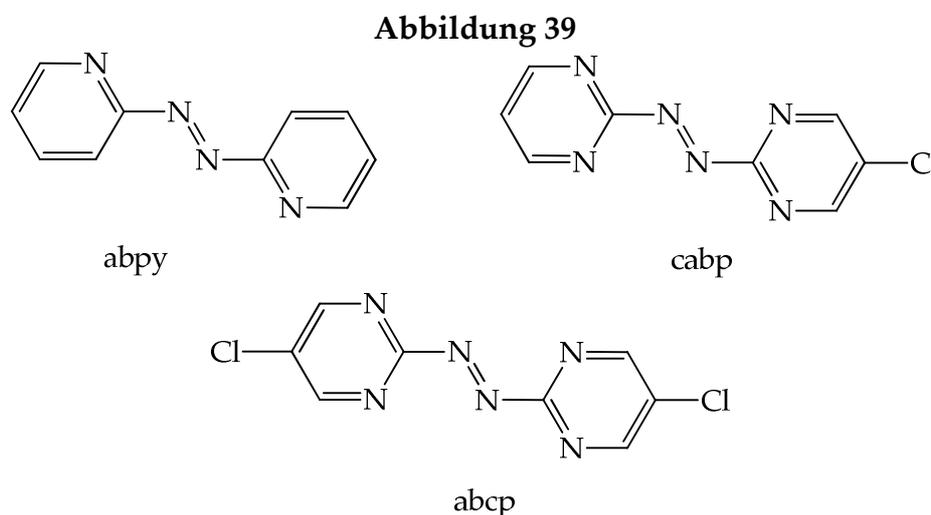
Kapitel 4

Asymmetrische chloridhaltige Zweikernkomplexe

4.1 Einleitung

Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben sind Azoliganden exzellente π -Akzeptoren. Wird im pap-Ligand der Phenyl- gegen einen Pyridylring ersetzt, so wird das 2,2'-Azobispyridin (abpy) (Abbildung 39, oben links) erhalten, welches als zwei- oder vierzähliger Ligand fungieren kann. Im Gegensatz zum pap sind somit auch Zweikernkomplexe zugänglich. Gerade in diesem Zusammenhang weckt das „non-innocent“ Verhalten der Azoliganden großes Interesse.

Werden nun die Pyridyl- gegen 2-Pyrimidylringe ersetzt, so wird 2,2'-Azobispyrimidin erhalten. Durch zusätzliche Substitution des Pyrimidylringes mit einem (cabp, Abbildung 39, oben rechts) oder zwei (abcp, Abbildung 39, unten) elektronenziehenden Chloratomen können stabilere Radikalkomplexe mit interessanten elektronischen Eigenschaften gewonnen werden.



Die Liganden abpy (oben links), cabp (oben rechts) und abcp (unten).

Durch das niedrigere Reduktionspotential von abcp um 0.45 V (-1.01 V vs. $\text{Fc}^{0/+}$ für abcp und -1.46 V für abpy) werden radikalische Verbindungen leichter zugänglich^[89]. Bis heute sind insgesamt 74 Einkern- sowie Zweikernkomplexe mit abcp als Brückenligand veröffentlicht worden. Dafür wurden Fragmente wie $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Cl})\}$,

{Ru(aren)(Cl)}, {Tc(CO)₃}, {Ru(bpy)₂} und {Cu(PPh₃)₂} verwendet^[90,91]. In der Literatur ist das 5-Chloro-2,2'-azobispyrimidin (cabp) als Ligand unbekannt. Es wurde aber schon von Kaim et. al.^[90] synthetisiert und strukturell aufgeklärt.

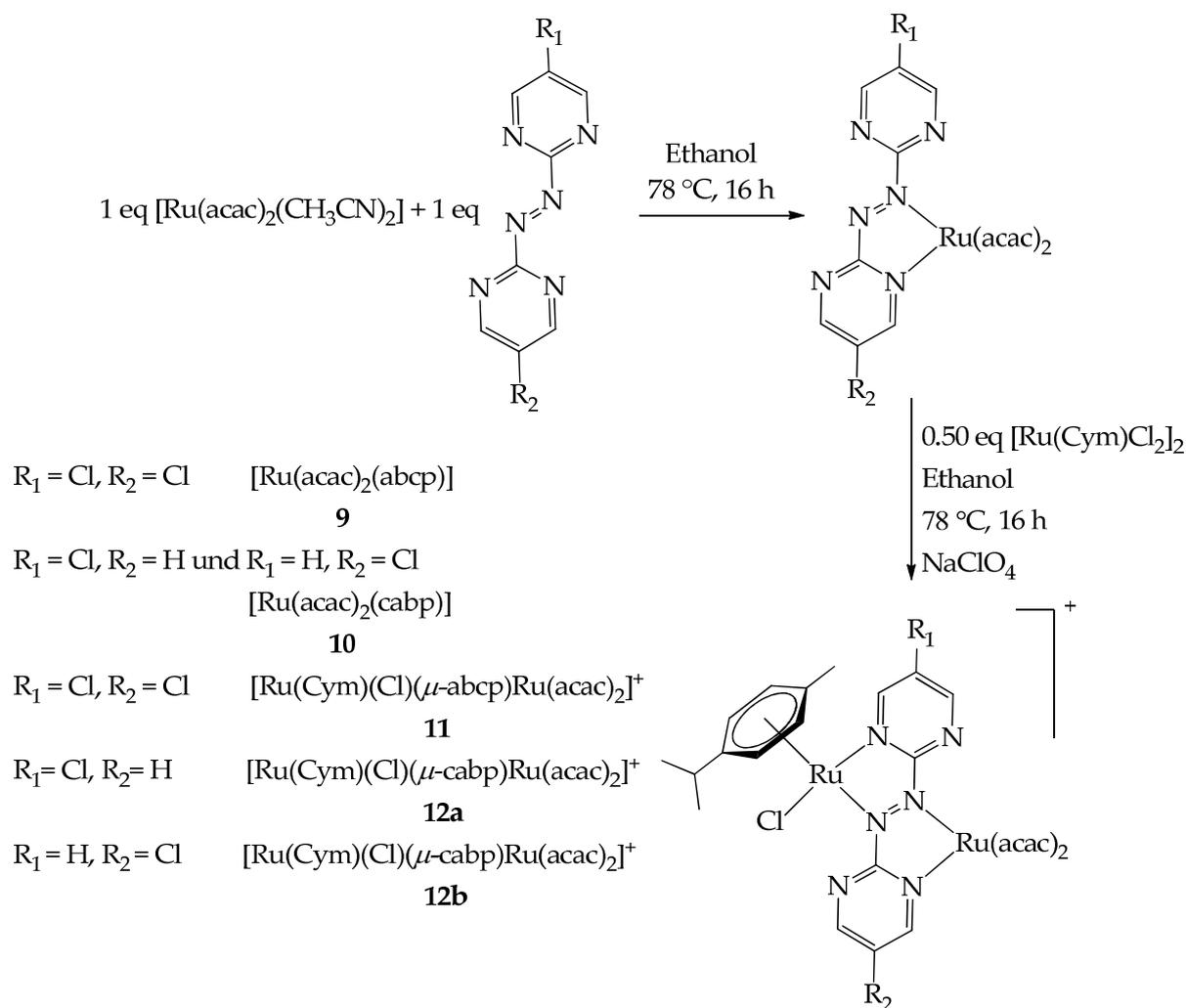
Mit abpy als Brückenligand sind seit geraumer Zeit einige asymmetrische gemischtvalente Koordinationsverbindungen bekannt^[46,47]. Dabei kann durch Variation der Co-Liganden vom *p*-Cymol zum 2,2'-Bipyridin eine Kopplung der Ru^{II}Ru^{III}-Spezies unterbunden werden. Demnach liegt die Fragestellung nahe, ob auch durch Änderung der elektronischen Eigenschaften des Brückenliganden dieser Effekt eintreten kann.

4.2 Synthese und Charakterisierung

4.2.1 Synthese

Die Verbindungen **9** und **10** wurden in Anlehnung an die Verbindung $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{abpy})]$ ^[92,93] hergestellt. Die Synthese der Verbindung **8** (nicht abgebildet), sowie die Verbindungen **11** und **12** (Abbildung 40) geschah in Anlehnung an die der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **16**^[46].

Abbildung 40



Syntheschema der Verbindungen **11** und **12**.

Das in der Literatur^[94] verwendete Lithiumhypochlorit für die Synthese des 2,2'-Azobispyrimidin wurde durch Natriumhypochlorit ersetzt. Dabei konnte das mono- sowie das dichlorierte Produkt erhalten werden. Die jeweiligen Liganden wurden stöchiometrisch mit $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ umgesetzt und mittels

Säulenchromatographie aufgereinigt. Die erhaltenen Produkte $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{abcp})]$ **9** und $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{cabp})]$ **10** konnten mit jeweils einem halben Äquivalent des Dimers $[\text{Ru}(\text{Cym})_2(\text{Cl})_2]_2$ zu den gewünschten Endprodukten **11** und **12** umgesetzt werden. Die Substitution des Azobis(pyrimidin) hatte weder einen Einfluss auf die Reaktionszeit noch auf die Art der Aufreinigung.

Die Synthese der Verbindung $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **8** erfolgte analog. Das $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{abpy})]$ ^[92,93] wurde mit stöchiometrischen Mengen von $[\text{Ru}(\text{trpy})\text{Cl}_3]$ zum gewünschten Komplex umgesetzt.

4.2.2 Charakterisierung

Die synthetisierten Verbindungen konnten mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie identifiziert werden.

Verbindung **8** hat seinen Hauptmassenpeak bei der berechneten Masse, während dieser bei den anderen drei Verbindungen **11**, **12a** und **12b** um -35.4, relativ zu den berechneten Massen, verschoben war. Die Intensität des $[\text{M}]^+$ -Peaks liegt im Vergleich zum Hauptmassenpeak (100%) bei ungefähr 33 %. Die Hauptmasse berechnet sich demnach auf $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, was durch Simulationen bestätigt wurde.

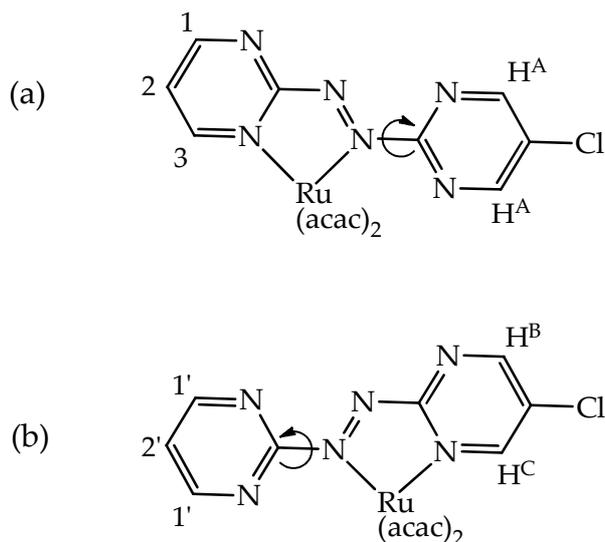
4.2.2.1 ^1H -NMR-Spektroskopie der Verbindungen des Typs $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{L})]$

Bei symmetrischer Substitution des Liganden wie etwa das 2,2'-Azobis(5-chloropyrimidin) (abcp) ist die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums relativ einfach. Durch die Bindung eines Stickstoffatoms des Pyrimidylrings an das Ruthenium wird die Rotation unterbunden, wodurch das Singulett der beiden Pyrimidyl-Protonen im freien Liganden zu zwei Dubletts aufgespaltet wird. Da beide Protonen nicht mehr chemisch äquivalent sind, koppeln diese über vier Bindungen miteinander, woraus eine Kopplungskonstante von 2.7 Hz resultiert. Durch die Erhöhung der Elektronendichte am metallgebundenen Stickstoff ist das am nächsten liegende Proton um $\Delta\delta = 0.38$ ppm ins Tieffeld verschoben. Die Protonen des zweiten Pyrimidylrings werden nur durch die veränderte Umgebung beeinflusst, woraus eine Verschiebung zueinander um $\Delta\delta = 0.12$ ppm ins Hochfeld resultiert. Durch die

freie Drehbarkeit dieses Rings sind beide Protonen chemisch wie auch magnetisch äquivalent und es kommt zu keiner Kopplung.

Bei der Koordination der $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ -Einheit an einen asymmetrischen Liganden sind zwei Konstitutionsisomere möglich (Abbildung 41). Dabei kann das Metall an den Stickstoff des unsubstituierten oder des substituierten Ringes binden.

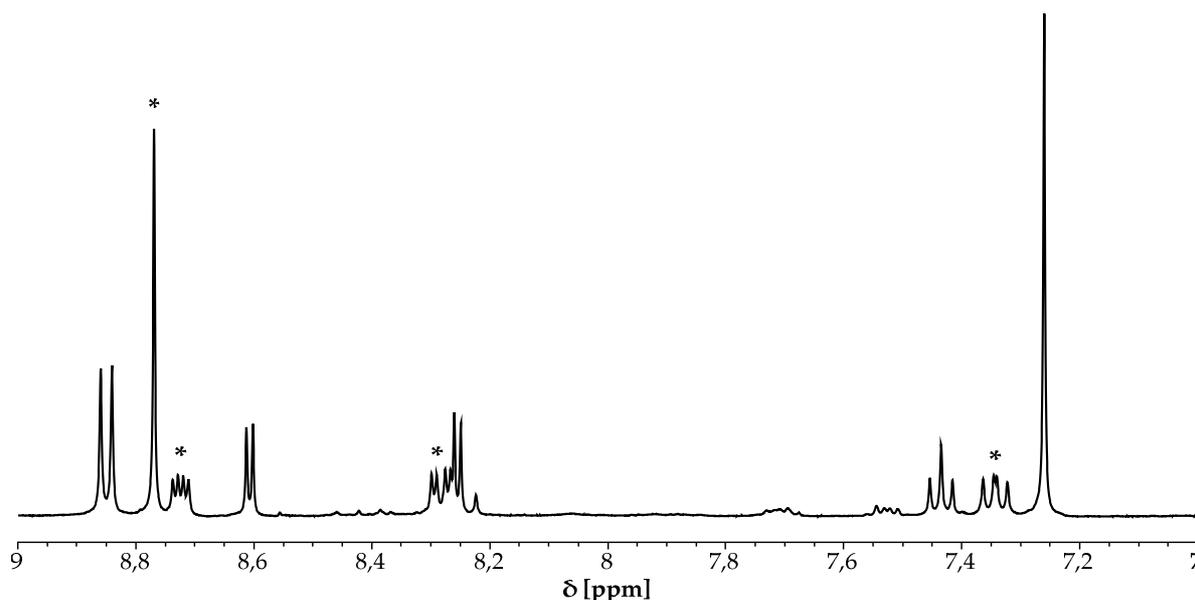
Abbildung 41



Stereoisomere der Verbindung **10**.

Da beide Isomere ungefähr die gleiche Polarität aufweisen, konnte keine Trennung der Isomeren mittels Säulenchromatographie erfolgen. Wie in Abbildung 42 zu sehen ist, können beide Isomere im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden. Für die Struktur (a) und für die Struktur (b) können jeweils insgesamt vier Signale verifiziert werden. In Tabelle 34 sind die chemischen Verschiebungen beider Isomere aufgelistet.

Abbildung 42



^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 10, *Signale von Struktur (a),
gemessen in CDCl_3 .

Durch Integration aller relevanten Peaks kann keine Präferenz zu einem bestimmten Isomer gefunden werden, woraus auf ein Isomerenverhältnis von 1:1 geschlossen werden kann.

Tabelle 34

	δ [ppm]							
	1	2	3	1'	2'	H ^A	H ^B	H ^C
(a)	8.28 ^a	7.34 ^a	8.72 ^a	-	-	8.77 ^b	-	-
(b)	-	-	-	8.85 ^c	7.43 ^d	-	8.25	8.60 ^c

Chemische Verschiebungen der Protonen in Verbindung 10;

^a Dublett von Dublett (dd); ^b Singulett (s); ^c Dublett (d); ^d Triplett (t).

Durch die Rotation eines Pyrimidylrings wird die Zuordnung vereinfacht. In der oberen Struktur (a) ist die substituierte Seite frei drehbar, wodurch beide Protonen äquivalent sind. Am fixierten Ring sind alle drei Protonen unterschiedlich, weshalb jedes bei unterschiedlicher chemischer Verschiebung als Dublett von Dubletts zu finden ist. Im freien Liganden werden die beiden Protonen des substituierten Rings als ein Singulett bei 8.95 ppm gefunden. In Struktur (b) wird, wie schon beim symmetrischen Liganden, das Singulett in zwei Dubletts aufgespalten, welche bei

8.25 und 8.60 ppm gefunden werden. Durch die freie Drehbarkeit des unsubstituierten Ringes sind die beiden äußeren Protonen (1'-H) äquivalent und spalten in ein Dublett bei 8.85 ppm auf.

4.2.2.2 $^1\text{H-NMR-Spektroskopie der Verbindungen des Typs}$



Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Verbindungen zeigten keine verbreiterten Linien oder chemische Verschiebungen, die auf Paramagnetismus schließen lassen würden.

Das $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **8** zeigt im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ insgesamt 19 Signale, wovon sechs eindeutig den Acetylacetonato-Liganden zugeordnet werden können ($\delta = 1.89\text{-}5.70$ ppm). Die Signale im aromatischen Bereich sind zwar größtenteils gut aufgelöst, können aber selbst durch Vergleich mit der einfacheren Verbindung **16**^[46] (mit $\text{L} = \text{Cym}$, $\mu\text{-BL} = \text{abpy}$) nicht mehr eindeutig den einzelnen Protonen des 2,2':6',2''-Terpyridin und des 2,2'-Azobispyridin zugeordnet werden. Durch die unterschiedliche π -Akzeptorfähigkeit der Co-Liganden verschieben sich die jeweiligen Protonen des Brückenliganden unterschiedlich stark. Die chemische Umgebung der acac-Liganden hingegen wird dadurch nicht beeinflusst, weswegen diese in ihren normalen Bereichen gefunden werden können.

Bei Variation des Brückenliganden mit *p*-Cymol als Co-Liganden kann ebenso kein Effekt auf die Acetylacetonato-Liganden festgestellt werden. So werden bei den Verbindungen **11** und **12** nur sehr geringe Verschiebungen von unter 0.03 ppm gefunden. Da bei allen Verbindungen diese sehr ähnlich sind, kann dies schon als erster Hinweis auf den Ausgangszustand gewertet werden. So würden bei einem $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2\}$ -Fragment die Protonen aufgrund der geringeren Elektronegativität des Ruthenium(II) zu höherem Feld verschoben werden. Wiederum anders sieht es aber mit den H^{A} - und H^{B} -Protonen des *p*-Cymol aus (Tabelle 35). Im Vergleich zu **16** sind diese bei Verbindung **11** um 0.35-0.53 ppm und bei Verbindung **12**, je nach Stereoisomer, um 0.04-0.16 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Tabelle 35

Komplex	16 ^a	11 ^b	12a ^a	12b ^a
H ^A	5.80	6.15	5.84	5.86
H ^B	6.07	6.60	6.20	6.23

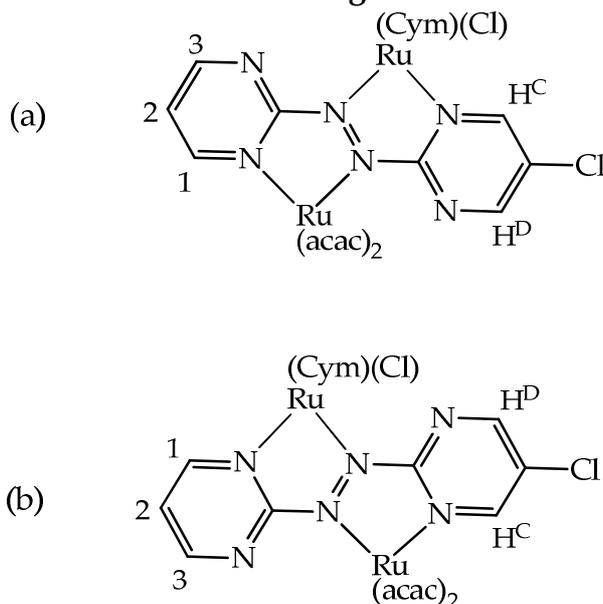
Chemische Verschiebungen der H^A- und H^B-Protonen der Verbindungen **16**^[46], **11**, **12a** und **12b**, in ^aCD₃CN, ^bd-Aceton.

Durch die erhöhte π -Akzeptorfähigkeit des Brückenliganden wird mehr Elektronendichte am Ruthenium abgezogen, was sich auch auf die Protonen des *p*-Cymol auswirkt. Je höher der Substitutionsgrad des Pyrimidylringes ist, desto Tieffeldverschobener werden die jeweiligen Protonen gefunden.

Die Protonen des abcp in Verbindung **11** werden als vier Dubletts im aromatischen Bereich gefunden. Bei Koordination des zweiten Fragments {Ru(Cym)(Cl)} wird die Rotation des zweiten Pyrimidylringes unterbunden und das in **9** verbliebene Singulett spaltet sich ebenfalls in zwei Dubletts auf. Dadurch kommt es zur Kopplung über vier Bindungen mit einer Kopplungskonstante von 2.7 Hz. Die durch Koordination von zwei unterschiedlichen Fragmenten hervorgerufene Asymmetrie trägt dazu bei, dass alle vier Dubletts bei unterschiedlicher chemischer Verschiebung gefunden werden. Dabei ist das Proton, welches am nächsten zum koordinierten Stickstoff mit {Ru(Cym)(Cl)} sitzt, durch die geringste Elektronendichte am höchsten verschoben.

Beim [Ru(Cym)(Cl)(μ -cabp)Ru(acac)₂]⁺ **12** konnten zwei Stereoisomere mittels Säulenchromatographie getrennt werden. Offensichtlich könnte es sich dabei um die aus [Ru(acac)₂(cabp)] **10** bereits bekannten Bindungsisomeren handeln.

Abbildung 43



Strukturvorschläge für Verbindung 12.

Durch die Koordination eines π -akzeptiven auf der einen und eines σ -donativen Fragments auf der anderen Seite des cabp verändert sich die Polarität je nach Substitution des Pyrimidylringes. Wie schon in Verbindung 10 koordiniert das $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ -Fragment in Struktur (a) (Abbildung 43 oben) an den unsubstituierten Pyrimidylring. Dadurch kommt es zur Koordination des zweiten Fragmentes an die Chloro-substituierte Seite. Bei Struktur (b) (Abbildung 43 unten) ist das gegensätzliche der Fall.

Durch die Koordination des neuen Fragmentes verschieben sich die aromatischen Protonen gegenüber denen von 10 generell um 0.09-1.39 ppm zu tieferem Feld, es werden aber nur die Protonen neben den koordinierenden Stickstoffen von der jeweiligen Bindungsseite beeinflusst. Das andere Proton des substituerten Pyrimidylring H^{D} , sowie das 2-H und 3-H (Abbildung 43) sind somit immer bei der gleichen chemischen Verschiebung zu finden (Tabelle 36), was gleichzeitig auch für einen identischen Ausgangszustand innerhalb der Moleküle spricht. Durch die unterschiedliche chemische Verschiebung jedes Protons des unsubstituierten Ringes werden drei Dubletts von Dubletts erhalten. Die Protonen der Chloro-Seite koppeln über vier Bindungen zu jeweils einem Dublett miteinander.

Tabelle 36

	δ [ppm]				
	H ^C	H ^D	1	2	3
12a	9.68 ^a	8.91 ^a	9.60 ^b	7.94 ^b	8.84 ^b
12b	9.72 ^a	8.91 ^a	9.64 ^b	7.94 ^b	8.84 ^b

Chemische Verschiebungen der arom. Protonen der Komplexe **12a** und **12b** in CD₃CN, ^aDublett, ^b Dublett von Dublett.

Durch die Verschiebung des H^C- und des 1-H-Protons kann eine Zuordnung der Strukturen zu den einzelnen Fraktionen **12a** und **12b** erfolgen. In der oberen Struktur (a) der Abbildung 43 ist das {Ru(Cym)(Cl)} an den substituierten Ring koordiniert, wodurch das H^C- und das 1-H-Proton weniger stark verschoben werden als bei Struktur (b) (unten). Eigentlich sollte die Höhe der chemischen Verschiebung größer bei (b) sein als bei (a). Wird allerdings davon ausgegangen, dass es sich um ein bereits koordiniertes {Ru^{III}(acac)₂}-Fragment handelt, werden durch Koordination des elektropositiveren Ru^{II} an die jeweilige freie Bindungsseite diese Protonen genau umgekehrt stark verschoben. Deswegen kann die erste Fraktion **12a** der ersten und die Fraktion **12b** der zweiten Struktur zugeordnet werden.

4.3 Elektronischer Ausgangszustand

Da leider keine Kristallstruktur erhalten werden konnte, sollen hier, im Vergleich mit der Literatur und mit Hilfe der ESR- und UV/VIS-Spektroskopie, die vier möglichen Formulierungen der Grundzustände diskutiert werden (Abbildung 44). Natürlich können noch weitere Alternativen formuliert werden. Darauf wird hier aber verzichtet, da die Wahrscheinlichkeit dafür zu gering ist.

Abbildung 44

- (A) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{Cl})(\mu\text{-BL}^0)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^+$
 (B) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{Cl})(\mu\text{-BL}^{\bullet-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$
 (C) $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})(\text{Cl})(\mu\text{-BL}^{\bullet-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^+$
 (D) $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})(\text{Cl})(\mu\text{-BL}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$

L = trpy oder Cym

$\mu\text{-BL}$ = abpy, abcp oder cabp

Mögliche Ausgangszustands-Formulierungen der Verbindungen **8**, **11** und **12**.

In der ersten Möglichkeit **A** ist der Brückenligand unreduziert und demnach beide Metallzentren in ihrer ursprünglichen Oxidationsstufe. In den Zuständen **B** und **C** wird ein Elektron vom $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ - oder vom $\{\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})\}$ -Fragment auf den Brückenligand übertragen. Von beiden ist die erste allerdings wahrscheinlicher, da das donative acac^- dieses unterstützt. Deswegen kann **C** mit dem akzeptiven Liganden L verworfen werden. Nimmt nun, ausgehend von **B** oder **C**, der Brückenligand noch ein zweites Elektron des jeweils anderen Metalls auf, so resultiert Variante **D** daraus. Die symmetrische Verbindung $[(\mu\text{-abpy})(\text{Ru}(\text{acac})_2)_2]$ ^[93,95] besitzt zwei donative Seiten, woraus folglich **D** resultieren könnte. Strukturelle Untersuchungen^[93,95] ergaben jedoch, dass der Brückenligand einfach reduziert und somit der Ausgangszustand **B** oder **C** vorliegen muss. Da selbst bei der oben genannten Verbindung Möglichkeit **D** nicht verwirklicht ist, kann diese verworfen werden, weswegen hier nur noch über **A** oder **B** diskutiert werden soll.

Alle Verbindungen **8**, **11** und **12** sind im Ausgangszustand diamagnetisch, das heißt sie zeigen kein ESR-Signal. Dieses würde im ersten Moment auf **A** hindeuten, jedoch kann durch starke antiferromagnetische Kopplung des liganden- mit dem metallzentrierten Spin der gleiche Effekt eintreten. Durch das fehlende ESR-Signal können daher nur Möglichkeiten ausgeschlossen werden, wodurch paramagnetische Verbindungen generiert werden.

Ähnliche asymmetrische Verbindungen mit abpy als Brückenligand sind schon strukturell untersucht worden. Bei $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **16**^[46] sowie

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+}$ **17**^[47] entspricht die N2-N3-Bindungslänge der Azogruppe mit 1.352(3) Å (**16**) bzw. 1.374(6) Å (**17**) einem radikal-anionischen $\text{abpy}^{\cdot-}$. Aus der starken π -Rückbindung des $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ -Fragments resultieren unterschiedliche lange Bindungslängen der Metalle zur Azo-Radikal-Gruppe. Beide Verbindungen liegen demnach als gemischtvalente, radikal-verbrückte $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ -Spezies vor. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie können die Verbindungen zusätzlich nach Robin/Day^[32] klassifiziert werden. In Klasse-II-Systemen kann eine IVCT/MMCT-Bande von schwacher Intensität bei hohen Wellenlängen gefunden werden. In Komplex **16** und **17** fehlt diese Bande im Nahinfrarotbereich, sie werden dadurch als Klasse-I-System angesehen. Die dritte Klasse tritt bei symmetrischen Verbindungen auf, wie im Falle des $[(\mu\text{-abpy})(\text{Ru}(\text{acac})_2)_2]$ ^[93,95].

Der Ausgangszustand des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **8** kann zwar aufgrund fehlender Kristallstruktur nicht mit einhundert prozentiger Sicherheit geklärt werden, aber nach Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Spektroelektrochemie kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass es sich hierbei um Variante **B** handelt, also eine gemischtvalente, radikal-verbrückte $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ -Spezies vorliegt. Wie in den literaturbekannten Koordinationsverbindungen **16**^[46] und **17**^[47] kann auch bei dieser Verbindung keine IVCT-Bande im Nahinfrarotbereich gefunden werden, demnach lässt sich diese Verbindung vorläufig einem Klasse-I-System zuordnen.

Durch Verwendung der stärker π -akzeptiven Brückenliganden abcp und cabp sollten stabile radikalische Komplexe leichter zugänglich werden. Für die symmetrische Verbindung $[(\mu\text{-abcp})(\text{Ru}(\text{acac})_2)_2]$ ^[92,93] konnten mittels DFT-Rechnung die Lagen des HOMO und des LUMO errechnet werden. Da beide MOs im Vergleich zum abpy verbrückten Komplex tiefer liegen, wird der gleiche radikalverbrückte Ausgangszustand mit den Oxidationsstufen von 2.5 für die Metalle angenommen. Dieses entspricht einem Klasse-III-System nach Robin/Day^[32]. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass beide Verbindungen **11** und **12** in Ausgangszustand **B** vorliegen. Da keine Bande im Nahinfrarotbereich gefunden

werden kann, können auch diese vorläufig einem Klasse-I-System zugeordnet werden.

Generell ist die Interpretation der IVCT-Bande nur ein Kriterium für die Klassifizierung nach Robin/Day^[32]. Für eindeutige Zuweisungen sind Informationen, beispielsweise Bindungslängen und ν -winkel sowie DFT-Rechnungen, nötig.

4.4 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrische Messung der Verbindung **8** erfolgte bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung aus Bu_4NClO_4 (Tetrabutylammoniumperchlorat) in CH_3CN (Acetonitril), die Potentiale sind auf eine Saturated Calomel Electrode (SCE) bezogen. Die anderen Verbindungen wurden in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 (**11**) bzw. aus Bu_4NPF_6 (**12**) in CH_2Cl_2 (Dichlormethan) gemessen. Bei allen Verbindungen wurde Platin als Arbeitselektrode verwendet. Die angegebenen Potentiale der Verbindungen **11**, **12a** und **12b** wurden auf das Redox-Paar Ferrocen / Ferrocenium ((Fc) / (Fc)⁺) bezogen. Die Peak-Potentiale sowie die Halbstufen-Potentiale der reversiblen Prozesse der Komplexe sind in nachfolgenden Tabellen 38-40 angegeben. Bei den in Klammern angegebenen Potentialen handelt es sich um das anodische (E_{pa}) beziehungsweise um das kathodische (E_{pc}) Peak-Potential. In Tabelle 37 sind die Peak-Potential-Abstände der reversiblen Prozesse angegeben.

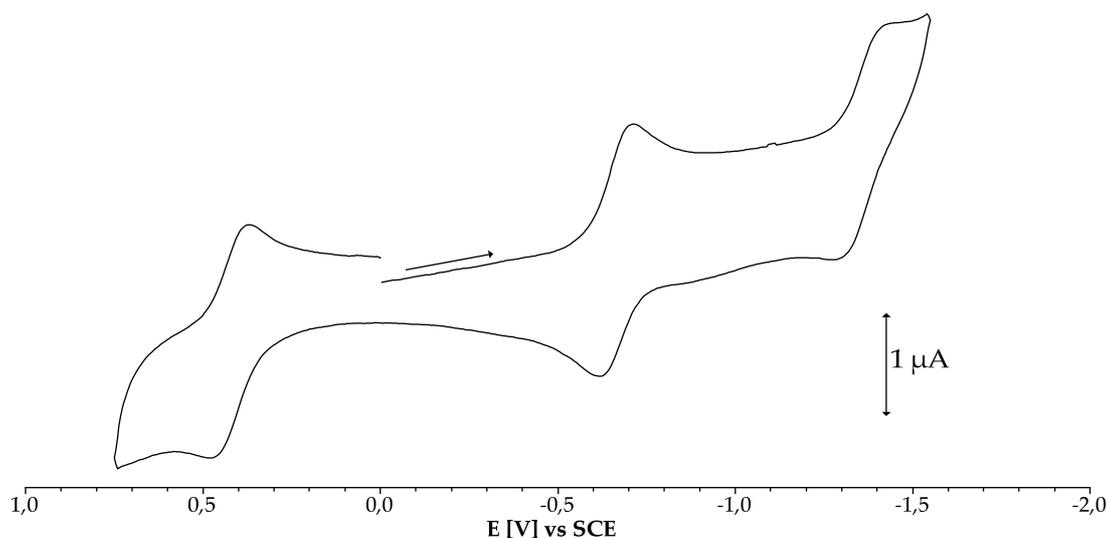
Alle Verbindungen weisen mindestens vier Redoxprozesse auf, wobei es sich jeweils um zwei Oxidationen und zwei Reduktionen handelt. Die Verbindung **11** sowie die Stereoisomeren **12a** und **12b** können innerhalb des Lösungsmittelfensters noch ein drittes Mal reduziert werden. Die erste Oxidation, wie auch die erste Reduktion sind immer reversibel, die jeweiligen zweiten Oxidationen hingegen nicht. Die zweite Reduktion ist lediglich bei Komplex **8** reversibel. Die Peak-Potential-Abstände ($\Delta E_{\text{pa/pc}} > 59 \text{ mV}$) der reversiblen Redox-Prozesse sprechen mit 60-110 mV für Ein-Elektronen-Prozesse (Tabelle 37).

Tabelle 37

	$\Delta E_{pa/pc}$ [mV]			
	8	11	12a	12b
1. Oxidation	110	100	100	100
1. Reduktion	90	90	80	60
2. Reduktion	90	100	-	-

Peak-Potential-Abstände der Verbindungen 8, 11 und 12.

Abbildung 45



Cyclovoltammogramm der Verbindung 8; gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s in CH₃CN, 0.1 M Bu₄NClO₄.

Das Cyclovoltammogramm des [Ru(trpy)(Cl)(μ-abpy)Ru(acac)₂]⁺ 8 weist drei reversible Redoxprozesse auf (Abbildung 45). Dabei handelt es sich um die erste Oxidation sowie die beiden Reduktionen. Die zweite Oxidation ist stark zu positivem Potential hin verschoben und irreversibel.

Tabelle 38

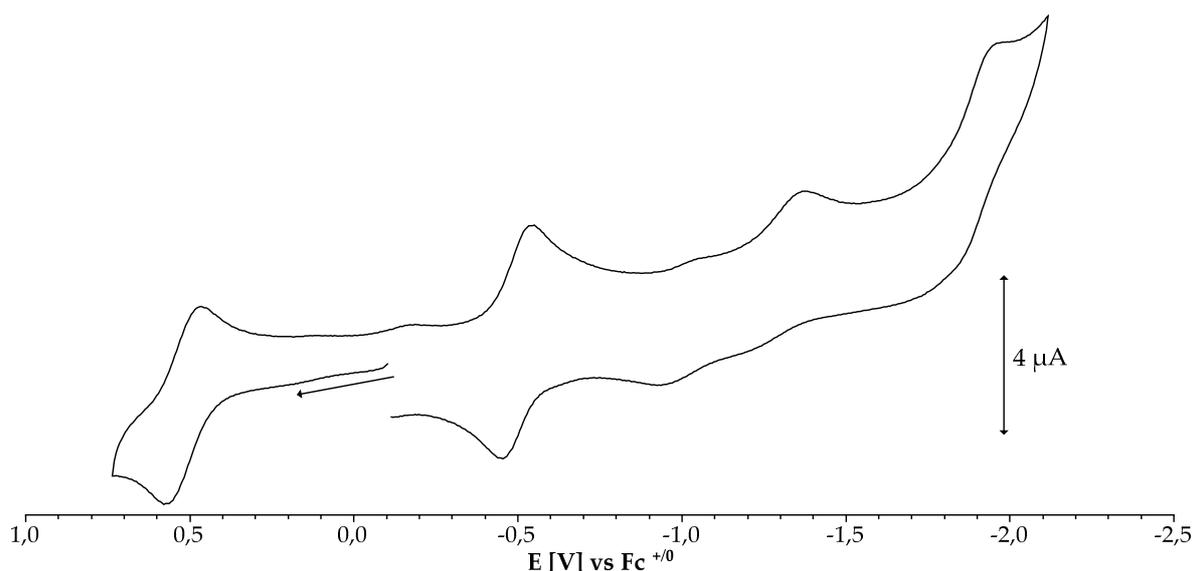
	$E_{1/2}$ (E_{pa} / E_{pc}) [V]
2. Oxidation	- (1.26 / -)
1. Oxidation	0.41 (0.47 / 0.36)
1. Reduktion	-0.66 (-0.62 / -0.71)
2. Reduktion	-1.36 (-1.31 / -1.42)

Potentiale der Verbindung 8,
RT, CH₃CN / 0.1 M Bu₄NClO₄ bei 100 mV/s.

Im Vergleich zur literaturbekanntem $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **16**^[46] sind alle Potentiale um 0.24-0.36 V ins Negative verschoben. Aufgrund dessen ist bei Komplex **16** eine dritte Reduktion bei -1.60 V messbar. Die Verbindung **8** kann folglich zwar leichter oxidiert, aber schwerer reduziert werden. Laut DFT-Rechnungen für **16** ist am HOMO (Ru 2 5 %, Cym 0 %, Cl 0 %) sowie am LUMO (Ru 2 5 %, Cym 1 %, Cl 1 %) keine oder nur sehr geringe Beteiligung des $\{\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})\}$ -Fragments vorhanden. Folglich kann die Lage der Redoxwellen nicht durch die Veränderung der Co-Liganden erklärt werden.

In der Literatur^[46] ist für die zweite Reduktion nur das kathodische Peak-Potential mit -1.04 V angegeben. Die Rückwelle ist nachgelagert, was für eine reduktionsinduzierte Abspaltung des Chlorids aufgrund hoher Elektronendichte spricht. Die Reversibilität der zweiten Reduktion bei Verbindung **8** kann durch die bessere π -Akzeptoreigenschaft des 2,2':6',2''-Terpyridin begründet werden. Dadurch lässt sich die erhöhte Elektronendichte auf dieses umlagern und so eine Abspaltung des Chlorids unterdrücken.

Abbildung 46



Cyclovoltammogramm der Verbindung **11**; gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s; in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Das Cyclovoltammogramm des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **11** (Abbildung 46) weist fünf Redoxprozesse auf, wovon die erste Oxidation und die erste Reduktion reversibel sind.

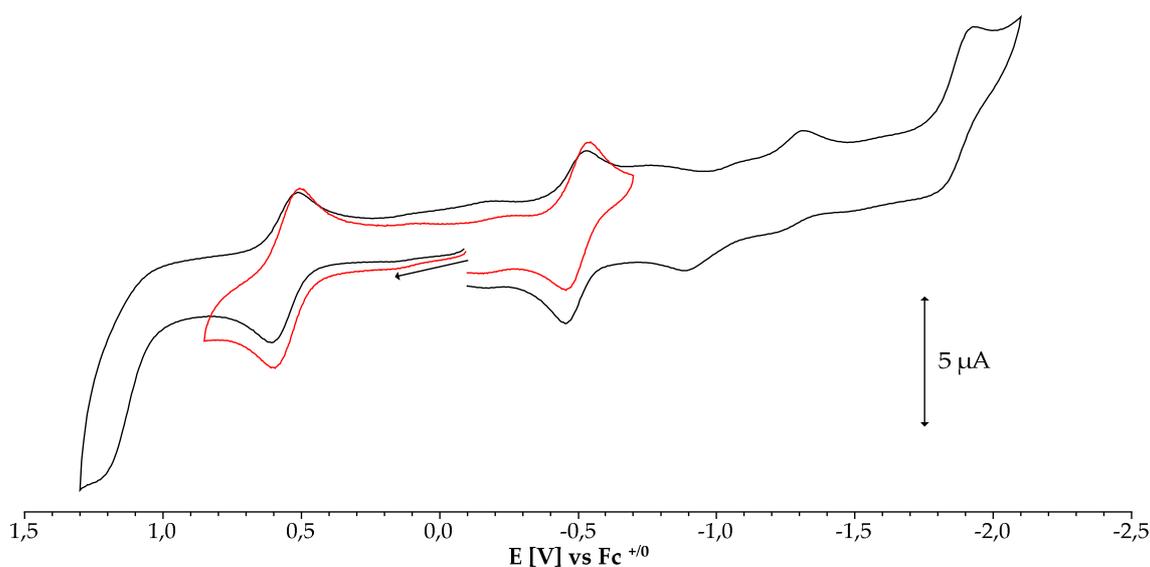
Tabelle 39

	$E_{1/2} (E_{pa} / E_{pc})$ [V]
2. Oxidation	- (1.13 / -)
1. Oxidation	0.52 (0.57 / 0.46)
1. Reduktion	-0.49 (-0.45 / -0.54)
2. Reduktion	- (- / -1.37)
3. Reduktion	- (- / -1.95)

Potentiale der Verbindung **11**,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 100 mV/s.

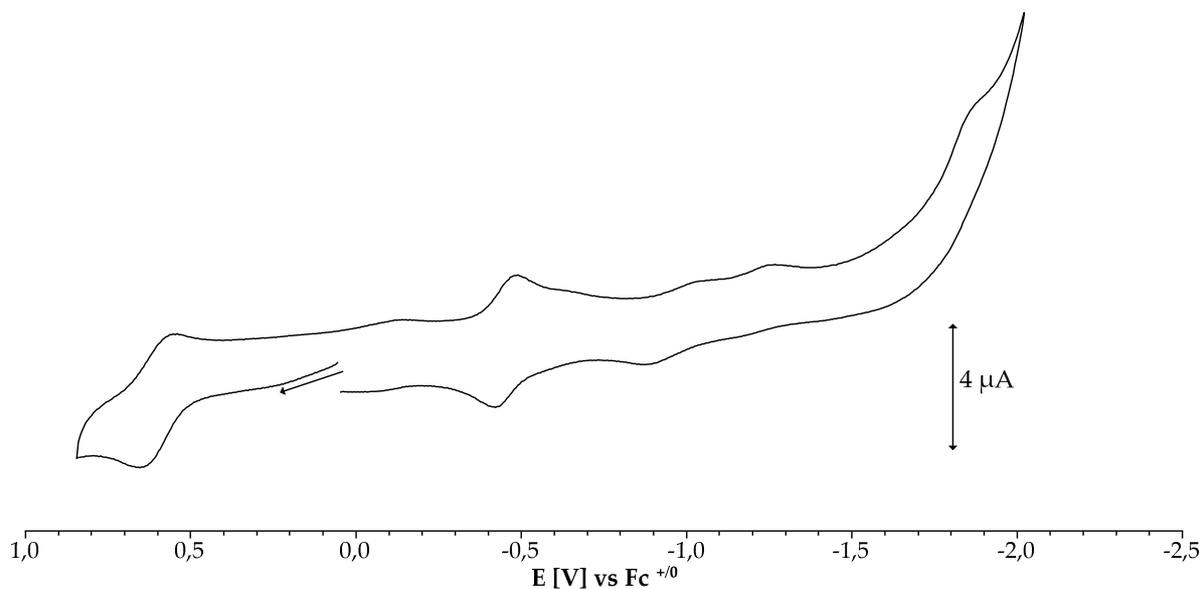
Im Vergleich zu Verbindung **8** ist die Oxidation um 0.11 V zu positiverem Potential verschoben, was aufgrund der höheren π -Akzeptanz des cabp gegenüber dem abpy zu erwarten war. Dementsprechend kann Komplex **11** auch leichter reduziert werden. Die zweite Reduktion zeigt eine nachgelagerte Welle bei -0.93 V. Ähnlich wie bei Verbindung **16**^[46] kann es sich dabei um eine reduktionsinduzierte Chloridabspaltung handeln.

Abbildung 47



Cyclovoltammogramm der Verbindung **12a**; gemessen bei Raumtemperatur,
Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s; in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Abbildung 48



Cyclovoltammogramm von **12b**; gemessen bei Raumtemperatur,
Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆.

Das Cyclovoltammogramm von [Ru(Cym)(Cl)(μ-cabp)Ru(acac)₂]⁺ **12** zeigt bei beiden Bindungsisomere (**12a** Abbildung 47, **12b** Abbildung 48) mindestens vier Redoxprozesse auf, wobei immer die erste Oxidation sowie die erste Reduktion reversibel sind. Das System **12a** kann leichter oxidiert werden als **12b**, jedoch ist es dafür schwerer reduzierbar. Dadurch kann beim zweiten Komplex keine zweite Oxidation gemessen werden, da diese sich wahrscheinlich außerhalb der Lösungsmittelgrenze befindet. Ausgehend von dem in Kapitel 4.3 erwähnten Ausgangszustand wird die Oxidation wahrscheinlich am Brückenliganden ablaufen. Bei **12a** wird das höher oxidierte Ruthenium an der unsubstituierten Seite besser stabilisiert als in **12b**, wodurch sich die Lagen der Redoxwellen zueinander erklären lassen.

Tabelle 40

Komplex	$E_{1/2} (E_{pa} / E_{pc}) [V]$	
	12a	12b
2. Oxidation	- (1.21 / -)	-
1. Oxidation	0.55 (0.60 / 0.50)	0.60 (0.65 / 0.55)
1. Reduktion	-0.49 (-0.45 / -0.53)	-0.45 (-0.42 / -0.48)
2. Reduktion	- (-0.88 / -1.32)	- (-0.87 / -1.26)
3. Reduktion	- (- / -1.93)	- (- / -1.87)

Potentiale der Verbindungen **12a** und **12b**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 100 mV/s.

Alle Verbindungen, welche *p*-Cymol als Co-Liganden beinhalten, zeigen nach Reoxidation der zweiten Reduktion nachgelagerte Wellen bei -0.93 (**11**), -0.88 V (**12a**) oder -0.87 V (**12b**), welche auf eine langsame Assoziation des abgespaltenen Chlorids zurückgeführt werden kann. Offenbar wird durch die elektronenreiche {Ru(acac)₂}-Gruppe die Abspaltung des labilen Chlorids bereits nach Ein-Elektronen-Reduktion favorisiert, im Gegensatz zu den typischen Verhalten nach Aufnahme von zwei Elektronen^[36–39,42–44,96]. Im Einklang mit der Literatur kann die zweifach reduzierte Spezies als [Ru^{II}(Cym)(μ-BL²⁻)Ru^{II}(acac)₂]⁻ beschrieben werden. Dieser EC-Mechanismus der reduktionsinduzierten Abspaltung des Chlorids ist bei Verbindungen der Klasse [M(Cl)(aren)]⁺ (M = Ru, Os) und [M(C₅R₅)]⁺ (M = Rh, Ir) bereits gut erforscht worden^[36–45].

Durch die Redoxpotentiale kann indirekt die Energie der Grenzorbitale abgelesen und somit das „HOMO-LUMO-Gap“ in Form von $\Delta E = E_{Ox} - E_{Red}$ (Tabelle 41) berechnet werden.

Tabelle 41

Komplex	$\Delta E (E_{Ox} - E_{Red}) [V]$
8	1.07
11	1.01
12a	1.04
12b	1.05

Berechnete „HOMO-LUMO-Abstände“ der Verbindungen **8**, **11** und **12**.

Der kleinste HOMO-LUMO-Gap kann beim $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **11** gefunden werden. Tendenziell weisen die Komplexe mit stärkeren π -Akzeptoren als Brückenligand einen kleineren Abstand auf.

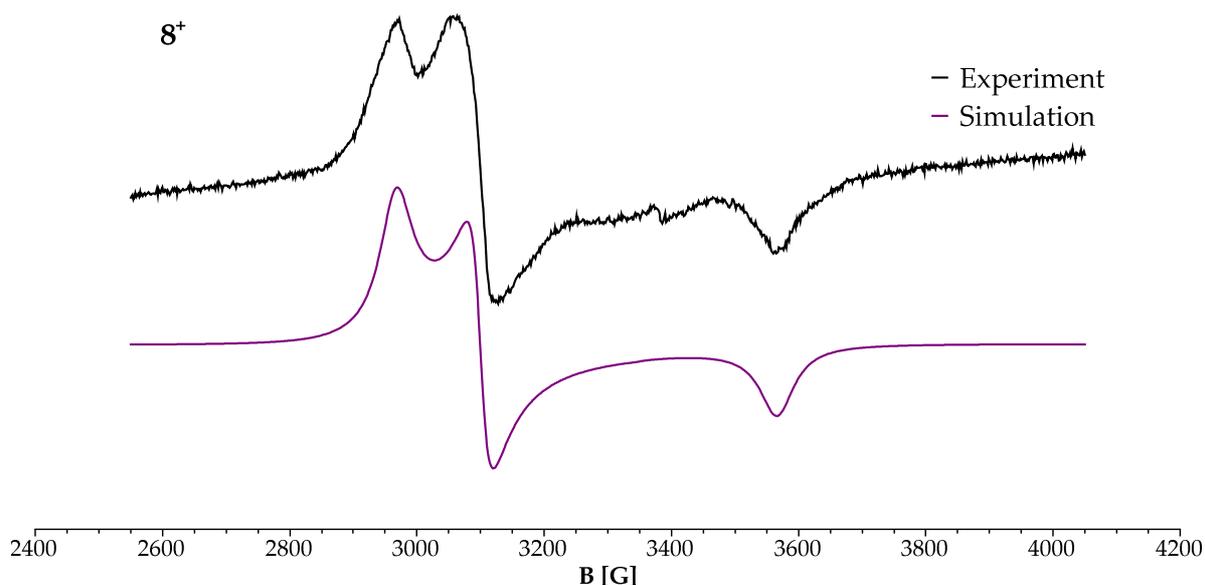
4.5 ESR-Spektroelektrochemie

Die X-Band-ESR-spektroelektrochemischen Messungen der ersten Oxidation sowie der ersten Reduktion von der Verbindung **8** erfolgten bei 110 K in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 (Tetrabutylammoniumperchlorat) in Dichlormethan. Bei den Reduktionen der Verbindungen **11** und **12** wurde eine 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 verwendet. Die paramagnetischen Spezies der oben genannten Redoxprozesse wurden mit Hilfe einer Zwei-Elektroden-Konfiguration in einem ESR-Kapillar-Röhrchen^[86] elektrochemisch in situ generiert. Die Verbindungen **11** und **12** wurden mit Hilfe von Thiantreniumperchlorat in Dichlormethan chemisch oxidiert und bei 110 K gemessen.

In den Tabellen 43, 45, 47 und 49 sind die experimentell gefundenen g-Faktoren, bei g-Anisotropie der isotrope Mittelwert ($g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$), sowie die anisotropen g-Faktoren (g_1, g_2, g_3) und die berechnete g-Anisotropie ($\Delta g = g_1 - g_3$) der paramagnetischen Redoxspezies angegeben. Zu Vergleichszwecken werden die Werte für Verbindung **16**^[46] und **17**^[47] ebenfalls mit aufgeführt. Die Simulation der ESR-Spektren erfolgte unter Verwendung der Programme WINEPR/Simfonia von BRUKER. Die Parameter der Simulation für die sind in den Tabellen 42, 44, 46 und 48 angegeben

Wie schon in der ^1H -NMR-Spektroskopie ersichtlich war, sind alle Verbindungen im Ausgangszustand diamagnetisch. In den Abbildungen 49 und 50, sowie Abbildungen 52 und 53 sind die experimentellen sowie die jeweiligen simulierten Spektren dargestellt.

Abbildung 49



X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von 8^+ ,
gemessen von Alexa Paretzki,
bei 110 K in einer 0.1 M Lösung von Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Tabelle 42

Simulationsparameter:	Komplex	8^+
	g_1	
g_2		2.185
g_3		1.899
$g_{iso} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$		2.128
$\Delta g = g_1 - g_3$		0.383
Lorentz/Gauß-Verhältnis: Lo/Ga		0.00
Linienbreiten: $\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3 / G$		
	ΔB_1	37.00
	ΔB_2	24.50
	ΔB_3	37.50

Simulationsparameter der Redoxspezies 8^+ .

Das X-Band-ESR-Spektrum der oxidierten Spezies des $[Ru(trpy)(Cl)(\mu-abpy)Ru(acac)_2]^+ 8^+$ (Abbildung 49) zeigt ein rhombisches Signal. Der isotrope Mittelwert des g-Faktors spricht mit 2.126 für einen metallzentrierten Spin und durch die Aufspaltung der g-Faktoren kann von einer verzerrt oktaedrischen Umgebung des Zentralatoms ausgegangen werden. Aus der g-Anisotropie von

$\Delta g = 0.385$ kann auf einen sehr hohen Metallcharakter des SOMO geschlossen werden. Bei Elektronenabgabe aus dem Ausgangszustand **B** $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy}^{\bullet})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$ können zwei Möglichkeiten erwogen werden. Bei Oxidation des abpy^{\bullet} zu abpy^0 kommt es zur Aufhebung der Kopplung, oder, durch Oxidation des anderen Metallzentrums, zu einem Drei-Spin-System.

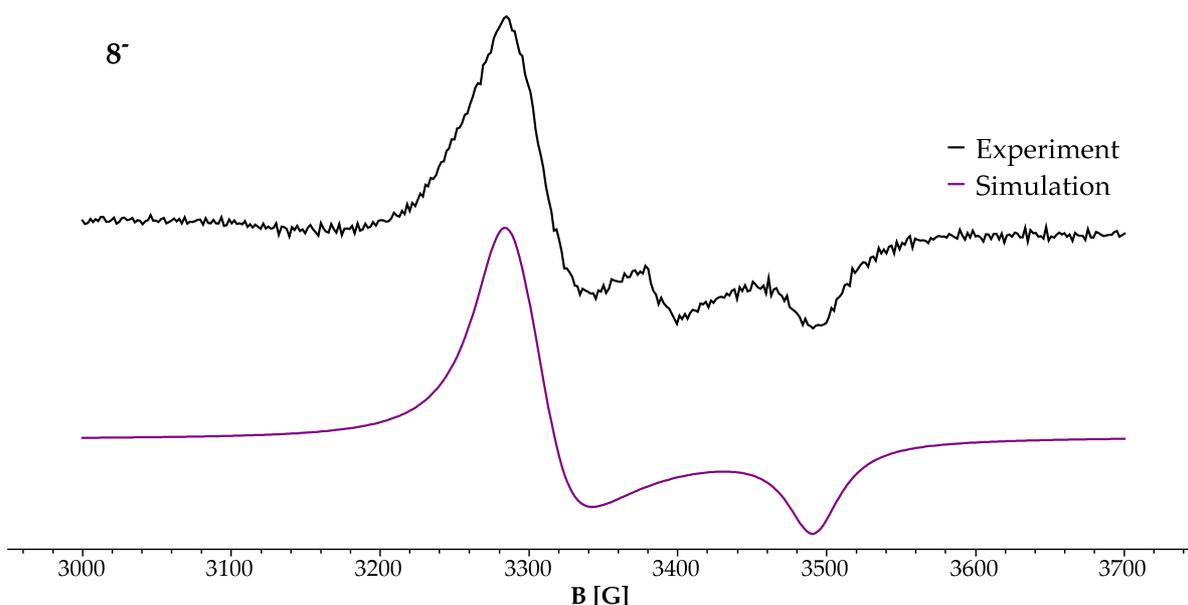
Tabelle 43

Komplex	8^+ ^a	16^+ ^b
$g_{\text{iso}}^{\text{c}}$	2.126	2.100
g_1	2.281	2.207
g_2	2.183	2.155
g_3	1.896	1.929
$\Delta g = g_1 - g_3$	0.385	0.280

Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie, der Verbindungen 8^+ und 16^+ ^[46], 110 K, ^a CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NClO_4 ; ^b CH_3CN / 0.1 Bu_4NPF_6 , ^c $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$.

Der Vergleich der g_{iso} -Faktoren der Verbindungen 8^+ und 16^+ weist einen kleinen Unterschied von 0.026 auf. Bei Betrachtung der einzelnen anisotropen g-Faktoren fällt auf, dass g_2 und g_3 sich nicht sonderlich unterscheiden (0.028-0.033). Allerdings ist der g_1 -Faktor der Verbindung 8^+ deutlich höher, woraus eine höhere g-Anisotropie um 0.105 resultiert. Daraus kann geschlossen werden, dass das SOMO der oxidierten Spezies von 8^+ einen höheren Metallcharakter und dementsprechend weniger Ligandenanteil besitzt als bei Verbindung 16^+ . Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass, genau wie in Verbindung **16**, die Oxidation am Brückenligand abpy^{\bullet} abläuft und die oxidierte Form als $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy}^0)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^{2+}$ formuliert werden kann.

Abbildung 50



X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von 8^{\bullet} ,
gemessen von Alexa Paretzki,
bei 110 K in einer 0.1 M Lösung von Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Tabelle 44

Simulationsparameter:	Komplex	8^{\bullet}
g-Faktoren: g_1, g_2, g_3	g_1	2.062
$g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$	g_2	2.045
$\Delta g = g_1 - g_3$	g_3	1.940
Lorentz/Gauß-Verhältnis: Lo/Ga	g_{iso}	2.016
Linienbreiten: $\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3 / \text{G}$	Δg	0.122
	Lo/Ga	0.00
	ΔB_1	30.00
	ΔB_2	35.00
	ΔB_3	25.00

Simulationsparameter der Redoxspezies 8^{\bullet} .

Die reduzierte Spezies 8^{\bullet} zeigt ebenfalls ein stark anisotropes, Ruthenium(III)-artiges Signal (Abbildung 50), wobei der g_1 - und der g_2 -Faktor relativ nahe beieinander liegen. Die geringe Abweichung des isotropen Mittelwerts des g-Faktors um 0.017 von dem des freien Elektrons (gerundet 2.002) spricht für einen ligandenzentrierten Spin, welcher wahrscheinlich auf der Azogruppe lokalisiert ist. Durch die hohe

g-Anisotropie ($\Delta g = 0.133$) spricht für einen beträchtlichen Metallbeitrag am SOMO, da diese nicht durch eine Spin-Bahn-Kopplung mit einem Schweratom verursacht werden kann.

Tabelle 45

Komplex	8^a	16^b	17^b
g_{iso}^c	2.019	2.155	2.012
g₁	2.073	2.454	2.062
g₂	2.041	2.032	2.032
g₃	1.940	1.947	1.940
$\Delta g = g_1 - g_3$	0.133	0.507	0.122

Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie der Verbindungen **8^a**, **16^b**^[46] und **17^b**^[47], 110 K, ^aCH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NClO₄, ^bCH₃CN / 0.1 M Bu₄NPF₆,
^c $g_{iso} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$.

Die reduzierte Spezies des [Ru(Cym)(Cl)(μ -abpy)Ru(acac)₂]⁺ **16^b**^[46] weist im Vergleich zu **8^a** unterschiedliche isotrope, wie auch anisotrope g-Faktoren auf. Am deutlichsten wird dies am g₁-Faktor welcher um 0.381 differiert. Aus der daraus resultierenden hohen Anisotropie kann auf einen metallzentrierten Spin geschlossen werden. Dies ist ein Resultat aus der Reduktion des Brückenliganden abpy^{•-} zur vollreduzierten Hydrazidoform. Nimmt das [Ru(bpy)₂(μ -abpy)Ru(acac)₂]²⁺ **17^b**^[47] ein Elektron auf so werden, verglichen mit **8^a**, ähnliche g-Faktoren erhalten. DFT-Rechnungen des erhaltenen SOMO von **17^b** sprechen für eine gemischte Form durch intramolekularen Elektronentransfer vom Metall auf den Liganden. Dieses Ergebnis kann für die neutral geladene Spezies **8^a** übernommen werden (Abbildung 51).

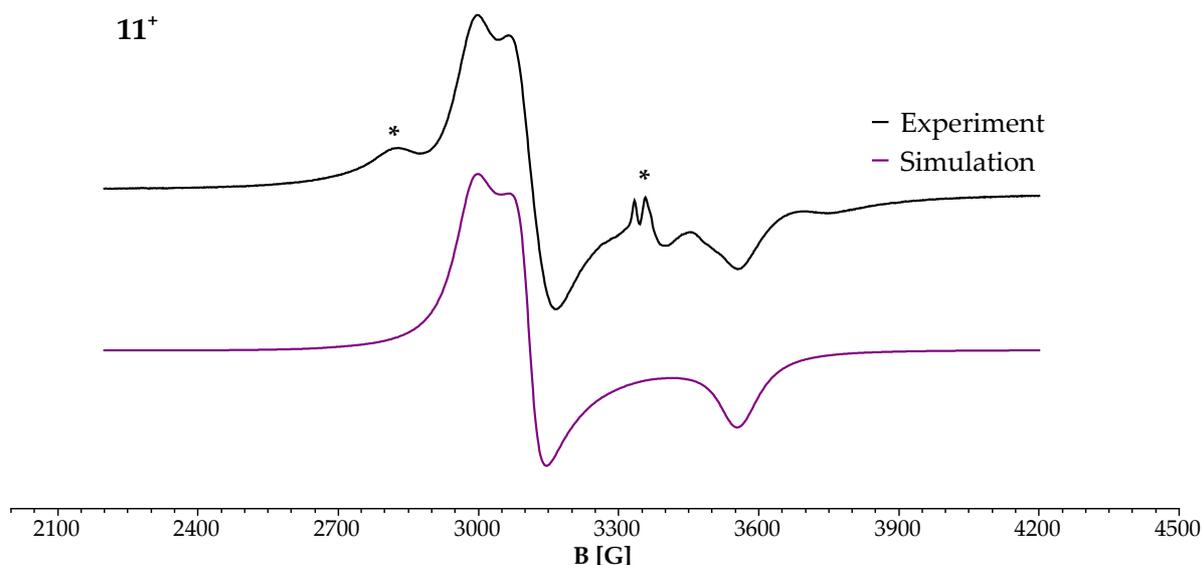
Abbildung 51



Grenzstrukturen der Verbindung **8^a**.

Durch die Überführung von {Ru^{III}(acac)₂} in {Ru^{II}(acac)₂} und abpy²⁻ in abpy^{•-} kann die Anisotropie von 0.133 erklärt werden. Allerdings dominiert wahrscheinlich die metallzentrierte Form (linke Seite der Abbildung 51).

Abbildung 52



X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von 11^+ ,
gemessen von Alexa Paretzki,
bei 110 K nach chemischer Oxidation in CH_2Cl_2 .

Tabelle 46

Simulationsparameter:	Komplex	11^+
g-Faktoren: g_1, g_2, g_3	g_1	2.261
$g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$	g_2	2.173
$\Delta g = g_1 - g_3$	g_3	1.900
Lorentz/Gauß-Verhältnis: Lo/Ga	g_{iso}	2.116
Linienbreiten: $\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3$ / G	Δg	0.364
	Lo/Ga	0.00
	ΔB_1	59.00
	ΔB_2	44.00
	ΔB_3	64.50

Simulationsparameter der Verbindung 11^+ .

Die durch chemische Oxidation erhaltene paramagnetische Spezies $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+} 11^+$ (Abbildung 52) zeigt bei 110 K ein rhombisches Signal, welches ein für Ruthenium(III)^[97] charakteristisches X-Band-ESR-Signal ist. Die anisotropen g-Faktoren liegen bei $g_1 = 2.250$, $g_2 = 2.163$ und $g_3 = 1.899$ ($g_{\text{iso}} = 2.109$, $\Delta g = 0.351$) (Tabelle 47). Da der g_1 - und der g_2 -Faktor etwas näher beieinander liegen

als bei Verbindung **8⁺**, ist die g-Anisotropie um 0.033 kleiner. Trotzdem kann angenommen werden, dass der Ligandenanteil am entstandenen SOMO nur sehr gering ist und die Oxidation am Brückenliganden stattfindet. Die zusätzlichen Signale (*) könnten von einer weiteren unidentifizierten Spezies herrühren, welches ebenfalls Ru^{III} beinhaltet.

Tabelle 47

Komplex	11⁺ ^a	11⁻ ^b
g_{iso} ^c	2.109	2.003
g₁	2.250	n.r.
g₂	2.163	n.r.
g₃	1.899	n.r.
Δg = g₁ – g₃	0.351	< 0.xxx

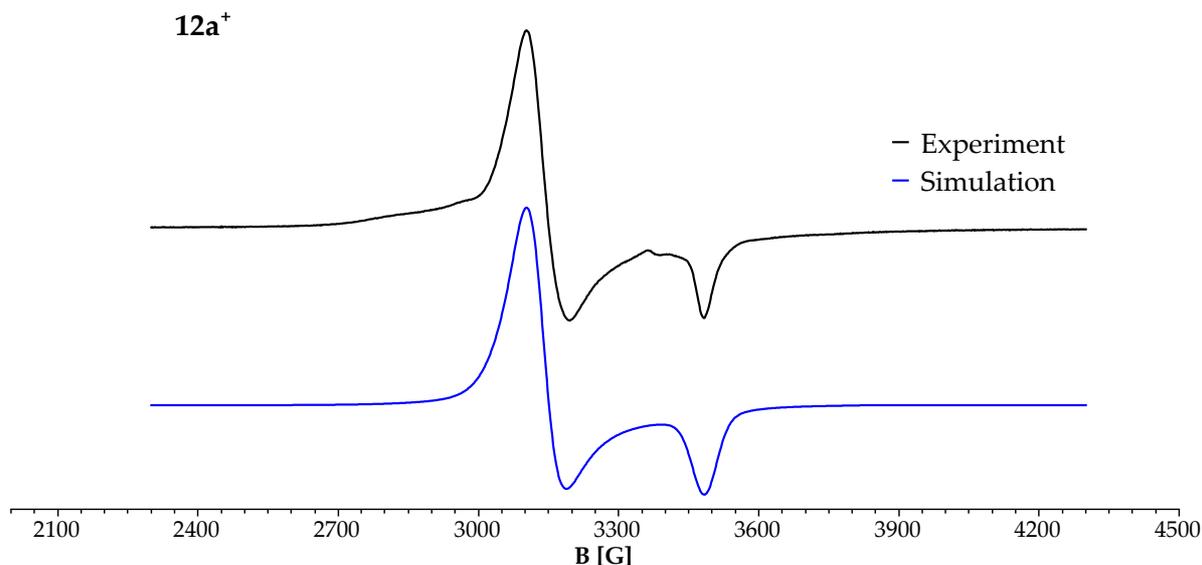
Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie der Verbindungen **11⁺** und **11⁻**,

^a110 K, chem. Oxidation, CH₂Cl₂; ^bRT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆,

^c $g_{iso} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$.

Die reduzierte Spezies **11⁻** zeigt bei Raumtemperatur ein isotropes Signal, wobei keinerlei Kopplungen zu sehen sind. Der g-Faktor mit 2.003 weist auf einen ligandenzentrierten Spin, da der Unterschied zum g-Faktor des freien Elektrons mit 0.001 verschwindend gering ist. Im Unterschied zur reduzierten Spezies **8⁻**, sowie der literaturbekannten Verbindungen **16**^[46] und **17**^[47] besitzt dieser Spin keinen Metallbeitrag, das Radikal ist also nahezu vollständig auf dem Brückenliganden lokalisiert. Demnach wird kein Elektronentransfer innerhalb des Moleküls stattfinden und **11⁻** kann als [Ru^{II}(Cym)(Cl)(μ-abcp^{•-})Ru^{II}(acac)₂]⁰ formuliert werden. Die reduktionsinduzierte Chloridabspaltung hätte ebenfalls ein isotropes Signal zur Folge, weswegen an dieser Stelle ohne DFT-Rechnungen keine Aussage über den Anteil des **11a** gemacht werden kann.

Abbildung 53



X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von $12a^+$,
gemessen von Alexa Paretzki,
bei 110 K nach chemischer Oxidation in CH_2Cl_2 .

Tabelle 48

Simulationsparameter:	Komplex	$12a^+$
g-Faktoren: g_1, g_2, g_3	g_1	2.175
$g_{iso} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$	g_2	2.159
$\Delta g = g_1 - g_3$	g_3	1.939
Lorentz/Gauß-Verhältnis: Lo/Ga	g_{iso}	2.094
Linienbreiten: $\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3$ / G	Δg	0.236
	Lo/Ga	0.90
	ΔB_1	115.00
	ΔB_2	55.00
	ΔB_3	51.00

Simulationsparameter der Verbindung $12a^+$.

Das nach chemischer Oxidation erhaltene $[Ru(Cym)(Cl)(\mu\text{-cabp})Ru(acac)_2]^{2+}$ $12a^+$ (Abbildung 53) zeigt bei 110 K ein charakteristisches Ruthenium(III)-Signal^[97]. Ausgehend von einem Ausgangszustand mit $Ru^{III}/cabp^{\cdot-}$ erfolgt somit die Oxidation am Brückenliganden und die oxidierte Spezies kann als $[Ru^{III}(Cym)(Cl)(\mu\text{-cabp}^0)Ru^{III}(acac)_2]^{2+}$ definiert werden.

Tabelle 49

Komplex	12a ^{+ a}	12b ^{- b}
g_{iso}^c	2.090	1.999
g_1	2.176	n.r.
g_2	2.147	n.r.
g_3	1.939	n.r.
$\Delta g = g_1 - g_3$	0.237	< 0.xxx

Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie der Verbindungen **12a⁺** und **12b⁻**,

^(a)110 K, chem. Oxidation, CH₂Cl₂; ^(b)RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆,

$$^c g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}.$$

Die elektrochemische Reduktion der Verbindung **12a** zeigt weder bei Raumtemperatur noch bei 110 K ein ESR-Signal.

Da die Verbindung **12b** in der UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie nicht reversibel oxidiert werden konnte, wurde auf die Untersuchung mittels ESR verzichtet. Die durch Ein-Elektronen-Reduktion erzeugte Spezies [Ru(Cym)(Cl)(μ-cabp)Ru(acac)₂]⁰ **12b⁻** zeigte bei Raumtemperatur ein isotropes Signal mit einem g-Faktor von 1.999. Dieser spricht für einen ligandenzentrierten Spin, die Reduktion findet demnach auf dem Metall statt und der Komplex kann als [Ru^{II}(Cym)(Cl)(μ-cabp^{•-})Ru^{II}(acac)₂]⁰ formuliert werden. Ein intramolekularer Elektronentransfer vom Ru^{II} zu Ru^{III} und zur voll reduzierten Hydrazidoform kann aufgrund des nicht vorhandenen Metallbeitrages ausgeschlossen werden. Dieses war zu erwarten, da das abcp/cabp durch die Pyrimidylringe und der Chlorosubstitution die stabileren Radikalkomplexe bilden sollte.

Ausgehend vom allgemeinen Ausgangszustand [Ru^{II}(L)(Cl)(μ-BL^{•-})Ru^{III}(acac)₂]⁺ wird nach der Oxidation immer ein typisches Ruthenium(III)-artiges Signal erhalten. Demnach wird bei allen Verbindungen das Elektron vom Brückenliganden abgegeben. Bei den Reduktionen hingegen können Unterschiede festgestellt werden. Während bei der abpy-Verbindung ein Mischsignal aus Ru(III) / abpy²⁻ und Ru(II) / abpy^{•-} durch Übertragung eines Elektrons erhalten wird, findet die

Reduktion bei den π -akzeptiveren Brückenliganden abcp und cabp nur auf dem Metall statt.

4.6 UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie

Alle Messungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[63] (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell) bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Bu₄NPF₆-Lösung in Dichlormethan (Verbindung **11** und **12**) oder in einer 0.1 M Bu₄NClO₄-Lösung in Acetonitril (Verbindung **8**) durchgeführt.

In den nachfolgenden Tabellen 51, 53-55 sind die lokalen Bandenmaxima aller hier diskutierten Koordinationsverbindungen nach Oxidation beziehungsweise Reduktion aufgeführt. Zu Vergleichszwecken werden die Werte der Verbindung [Ru(Cym)(Cl)(μ -abpy)Ru(acac)₂]⁺ **16**^[46] (Tabelle 50) und [Ru(bpy)₂(μ -abpy)Ru(acac)₂]²⁺ **17**^[47] (Tabelle 52) ebenfalls mit aufgeführt.

Im Ausgangszustand zeigen die Verbindungen **8**, **11** und **12** neben starken Übergängen im UV-Bereich noch zwei weitere Banden bei 660-734 nm und 382-451 nm. Diese sind charakteristische MLCT-Banden von den jeweiligen Rutheniumzentren ins freie π^* -Orbital der Brückenliganden^[46,47,93]. Im Vergleich zu [Ru(Cym)(Cl)(μ -abpy)Ru(acac)₂]⁺ **16** sind diese Banden um bis zu 74 nm rotverschoben.

Tabelle 50

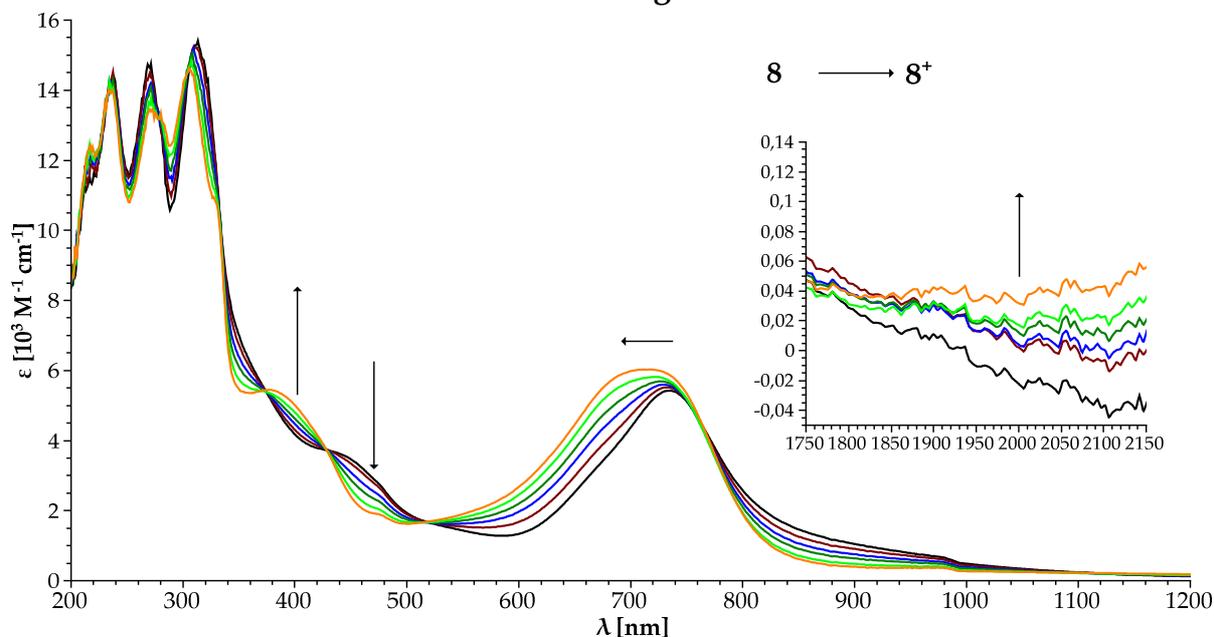
Komplex	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
16 ⁺	290 (18.4), 400 (15.8), 725 (13.8), 1700 (0.12)
16	270 (23.9), 300 (18.8), 380 (10.8), 630 (10.5), 1600 (0.10)
16 ⁻	272 (31.0), 310 (s), 430 (10.1), 500 (s), 860 (7.2), 1100 (s)
16 ²⁻	270 (33.2), 350 (15.1), 460 (11.0), 625 (s), 870 (s)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **16**ⁿ^[46],
RT, CH₃CN / 0.1 M Bu₄NPF₆.

Der hypsochrome Effekt kommt zum einen durch Polaritätserhöhung des Lösungsmittels vom Dichlormethan (**11**, **12**) zum Acetonitril (**16**), zum anderen aber auch durch die erhöhte π -Akzeptanz der Brückenliganden abcp (**11**) / cabp (**12**) bzw.

der $\{\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})\}$ -Gruppe (**8**). Bei Komplex **8** liegt unter der Bande bei 451 nm zusätzlich noch ein weiterer, bereits gut bekannter MLCT vom $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{trpy}(\pi^*)$. Zusätzlich weist Verbindung **16**^[46] einen HOMO-LUMO-Übergang bei 1600 nm auf, welcher bei keiner der anderen Verbindungen gefunden werden kann.

Abbildung 54



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Oxidation von **8**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_3CN .

Die Oxidation zum $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+}$ **8**⁺ ist in Abbildung 54 dargestellt. Während des Redoxprozesses verschiebt sich die MLCT-Bande bei 734 nm zu niedrigerer Wellenlänge und intensiviert sich. Währenddessen verschwindet die andere MLCT-Absorption und bei 386 nm erscheint eine neue Bande. Zusätzlich weist das Spektrum noch eine wenig intensive Bande im Nahinfrarotbereich auf (Tabelle 51).

Tabelle 51

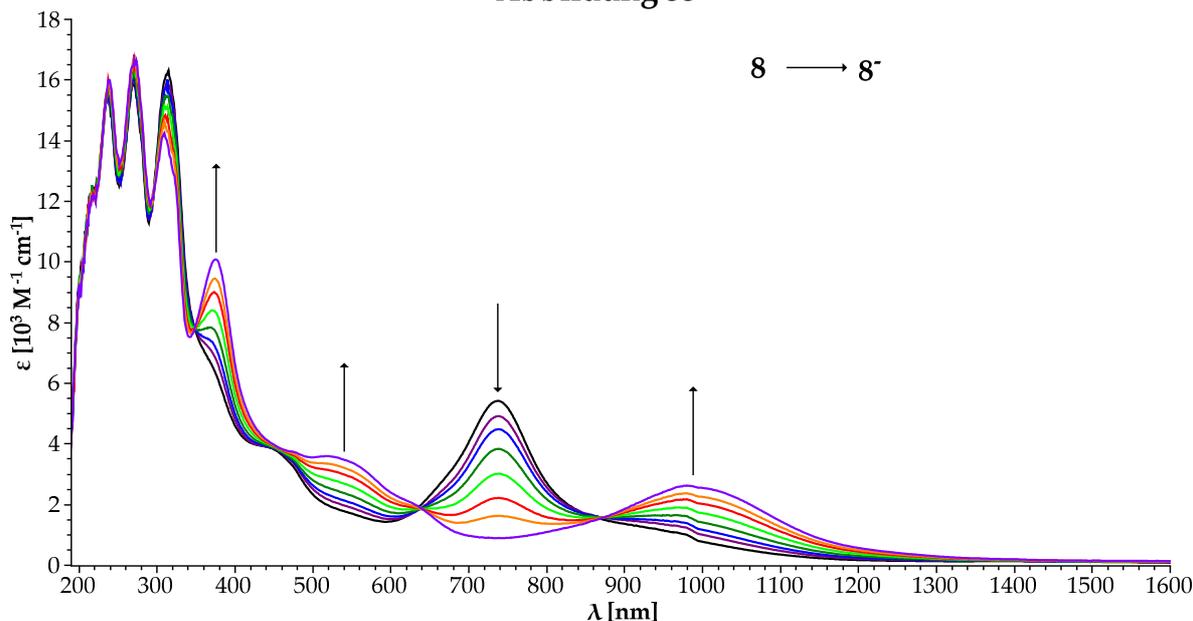
Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
8^+	217 (12.43), 235 (13.92), 270 (13.45), 306 (14.55), 386 (5.36), 711 (6.03), 2100 (0.03)
8	238 (14.38), 270 (14.64), 313 (15.41), 451 (3.44), 734 (5.42)
8^-	239 (15.97), 270 (16.66), 308 (14.21), 374 (10.08), 538 (3.49), 986 (2.61)
8^{2-}	239 (20.88), 269 (21.52), 312 (18.34), 397 (13.84), 488 (8.24), 584 (6.46), 1593 (0.76)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindungen 8^n ,
RT, CH_3CN / 0.1 M Bu_4NClO_4 .

Schon die X-Band-ESR-Signale der oxidierten Spezies 8^+ und 16^+ unterschieden sich voneinander. Wie zuvor festgestellt werden konnte, weist das SOMO starken Metallcharakter auf, wodurch der MLCT des $\text{Ru}(d\pi)/\text{acac}(\pi)$ zum $\text{abpy}(\pi^*)$ erschwert wird und folglich eine Verschiebung dieser Bande um 23 nm zu niedrigerer Wellenlänge bewirkt. Die Erniedrigung der Elektronendichte am Brückenliganden beeinträchtigt den MLCT zum Co-Liganden, sodass sich dieser ebenfalls zu kleineren Wellenlängen verschiebt.

Komplex **8** kann im Redox-Ausgangszustand als Klasse-I-System angesehen werden, was einem ungekoppelten $\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$ -Zustand entspricht. Die geringe Intensität der Bande bei 2100 nm in 8^+ hingegen spricht für schwach gekoppelte Metall-Zentren mit lokalisierter Gemischt-Valenz (Klasse II^[32]). Aufgrund der Asymmetrie von 8^+ beziehungsweise der unterschiedlichen elektronischen Umgebungen der Metallzentren, kommt es nur zu einer schwachen Orbitalwechselwirkung.

Abbildung 55



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von 8,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_3CN .

Die Reduktion zur neutral geladenen Spezies 8⁻ generiert drei neue Banden, während die beiden MLCT-Übergänge verschwinden (Abbildung 55). Wie schon die ESR-Spektroskopie zeigt, ähnelt 8⁻ eher dem $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ 17⁺. Zudem ist aufgrund der isobestischen Punkte eine reduktionsinduzierte Abspaltung des Chlorids wie bei Verbindung 16⁻ wenig wahrscheinlich. Deswegen sollen an dieser Stelle nur noch diese beiden Verbindungen miteinander verglichen werden.

Tabelle 52

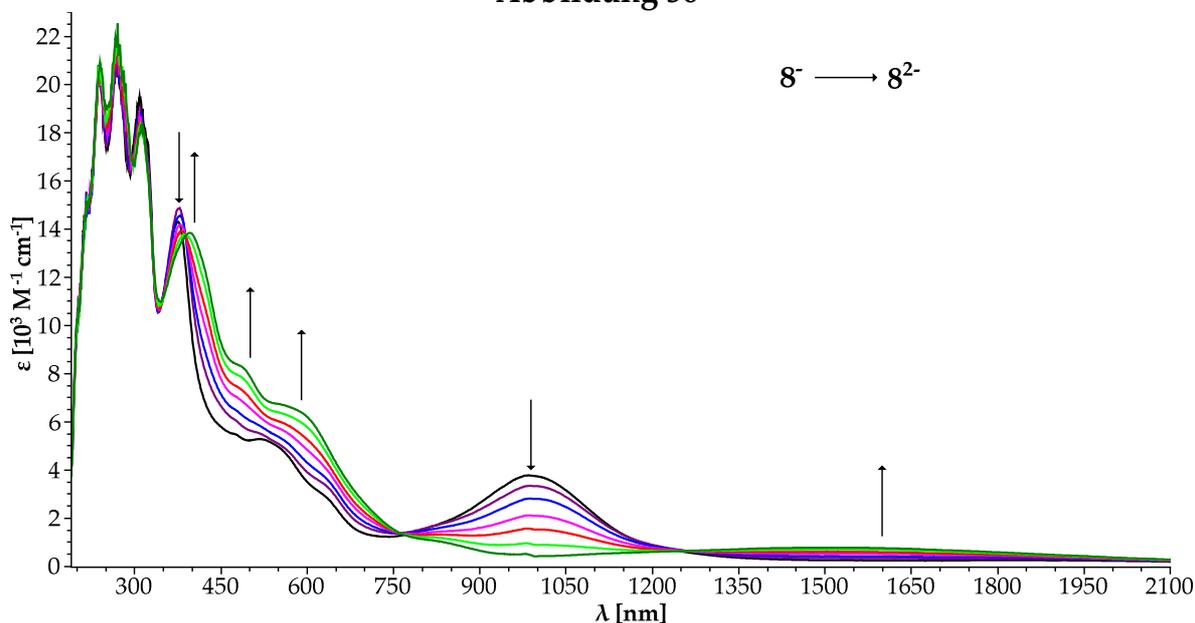
Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
17 ⁺	330 (6.47), 375 (s), 390 (15.30), 700 (s), 760 (15.60)
17	427 (11.80), 690 (11.60)
17 ⁻	370 (21.20), 490 (s), 610 (s), 960 (6.21)
17 ²⁻	385 (20.20), 490 (s), 540 (s), 1350 (1.86)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindungen 17ⁿ[47],
RT, CH_3CN / 0.1 M Bu_4NPF_6 .

In Analogie zur Verbindung 17⁻ können die neu entstandenen Banden bei 986 und 538 nm jeweils einem MLLCT (metal/ligand to ligand charge transfer) vom $\text{abpy}(\pi)/\text{Ru}(d\pi)$ zum $\text{trpy}(\pi^*)$ und vom $\text{abpy}(\pi)/\text{Ru}(d\pi)$ zum $\text{abpy}(\pi^*)$ zugeordnet

werden. Die dritte Bande bei 374 nm entspricht einem Übergang vom $\text{Ru}(d\pi)/\text{abpy}(\pi)/\text{acac}(\pi)$ ins π^* -Orbital des trpy .

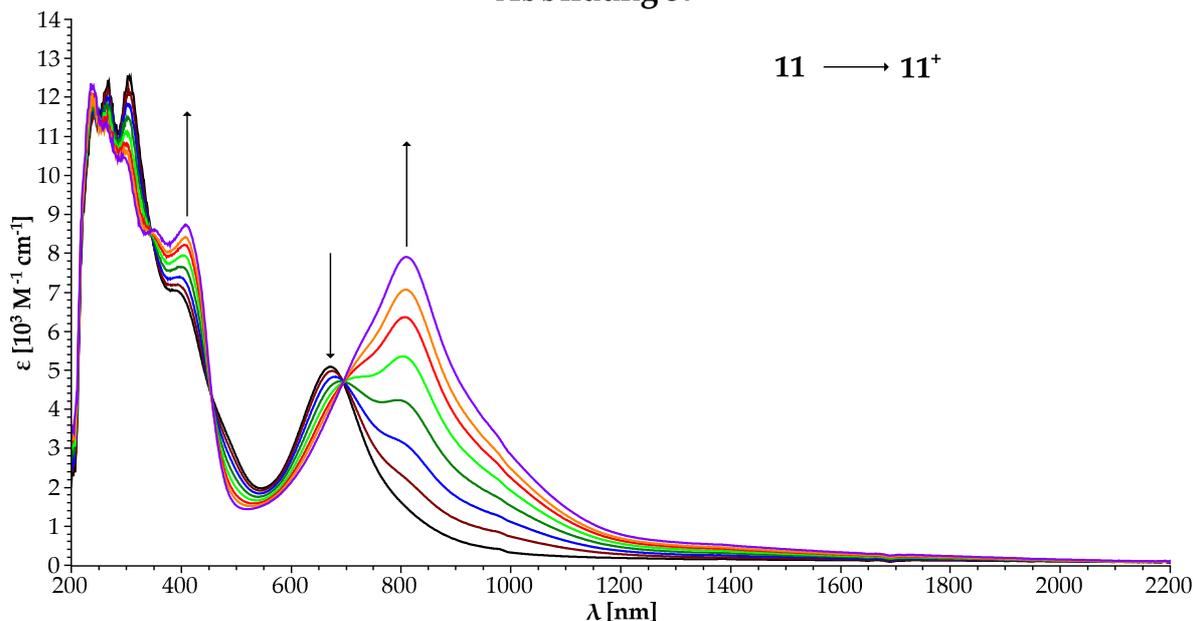
Abbildung 56



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von 8^- ,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_3CN .

Für die Reduktion $8^- \rightarrow 8^{2-}$ ist $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ als Formulierung zu erwarten. Alternativ könnte die Reduktion ebenso auch auf dem Co-Liganden trpy stattfinden. Das Spektrum der Zwischenstufe 8^{2-} (Abbildung 56) weist eine schwache Bande bei 1600 nm und drei intensive Banden bei 584, 488 und 397 nm auf. Nach der ersten Reduktion können zwei Redoxzustände formuliert werden (siehe Abbildung 51). Durch den intramolekularen Elektronentransfer vom voll reduzierten abpy^{2-} zum $\text{abpy}^{\bullet-}$ auf das $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}$ -Fragment und gleichzeitiger Reduktion zum $\text{trpy}^{\bullet-}$ könnte es zu einem interligand charge transfer (ILCT) kommen. Die DFT-Rechnungen für die zweifach reduzierte Spezies 17^{2-} besagen, dass partiell reduziertes bpy vorliegen muss. Dieses trifft demnach auch auf das Terpyridin in Verbindung 8^{2-} zu. Daher kann angenommen werden, dass die Bande bei 1600 nm einen ILCT darstellt. Für diese Theorie würden zusätzlich die Banden bei 584 und 488 nm sprechen, welche einem MLLCT $\text{Ru}(\text{d}\pi)/\text{acac}(\pi)/\text{abpy}(\pi) \rightarrow \text{trpy}(\pi^*)$ und einem MLCT $\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{trpy}(\pi^*)$ zugeordnet werden können.

Abbildung 57



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Oxidation von **11**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 .

Die Oxidationen des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **11** (Abbildung 57) und des cabp-Analogen **12a** zeigen das gleiche Verhalten, weswegen beide hier nebeneinander diskutiert werden sollen. Während des Redoxprozesses verschwinden beide MLCTs und es entstehen zwei neue Banden bei höherer Wellenlänge (Tabelle 53 und 54). In Analogie zur Verbindung **16** kann die Bande bei 809 nm einem MLCT-Übergang von der $\{\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})\}$ -Gruppe zum $\text{abcp}(\pi^*)$ bzw. $\text{cabp}(\pi^*)$ und die Bande bei 408 nm ligandenbasierten Übergängen zugeordnet werden.

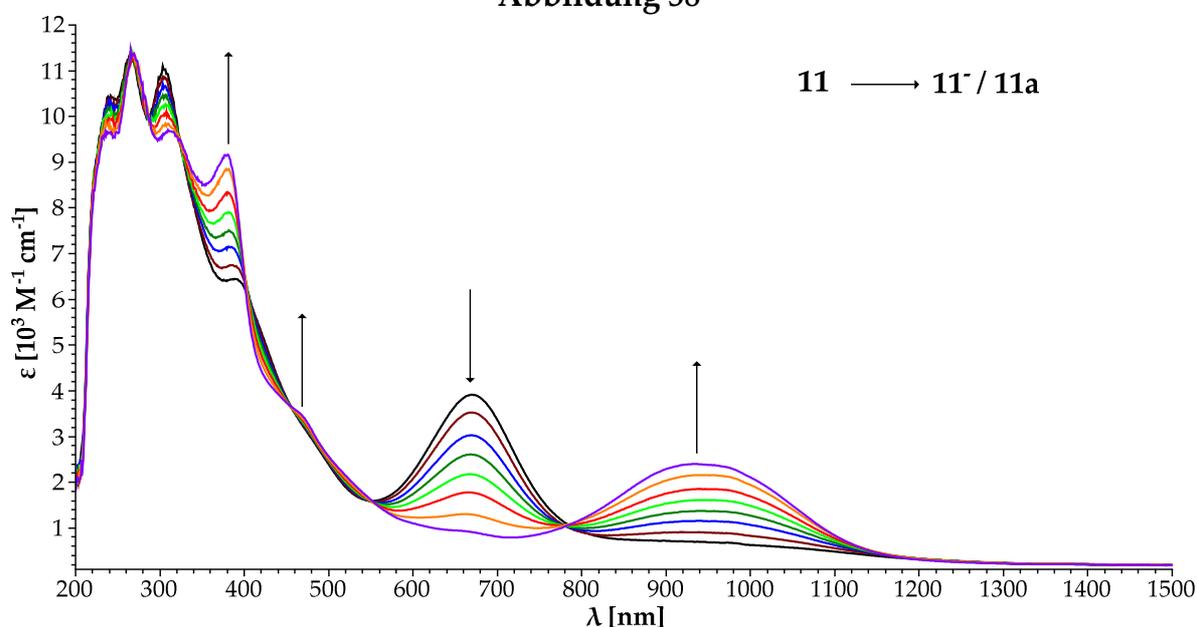
Tabelle 53

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
11⁺	239 (12.27), 262 (11.29), 293 (10.50), 408 (8.73), 809 (7.90)
11	240 (11.52), 266 (12.44), 303 (12.53), 398 (6.98, s), 670 (5.09)
11⁻	239 (9.65), 266 (11.31), 312 (9.67), 380 (9.16), 469 (3.44, s), 935 (2.40)
11²⁻	269 (14.03), 382 (6.34), 499 (4.48), 561 (4.21), 981 (2.94)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **11ⁿ**,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Wie alle Verbindungen in diesem Kapitel können **12a** und **11** im Redox-Ausgangszustand nach Robin/Day^[32] als Klasse-I-System klassifiziert werden. Da nach der Oxidation ebenfalls keine Bande im NIR-Bereich erhalten wird, ändert sich die Klasse auch nicht. Demnach können die oxidierten Spezies **11⁺** und **12a⁺** als ungekoppelte gemischtvalente Ru^{II}Ru^{III}-Spezies wie das [Ru(bpy)₂(μ-abpy)Ru(acac)₂]³⁺ **17⁺**^[47] angesehen werden. Daraus lässt sich schließen, dass nicht nur die π-Akzeptanz der Co-Liganden sondern auch die des Brückenliganden die Kopplung zwischen den unterschiedlich oxidierten Metallzentren beeinflusst.

Abbildung 58

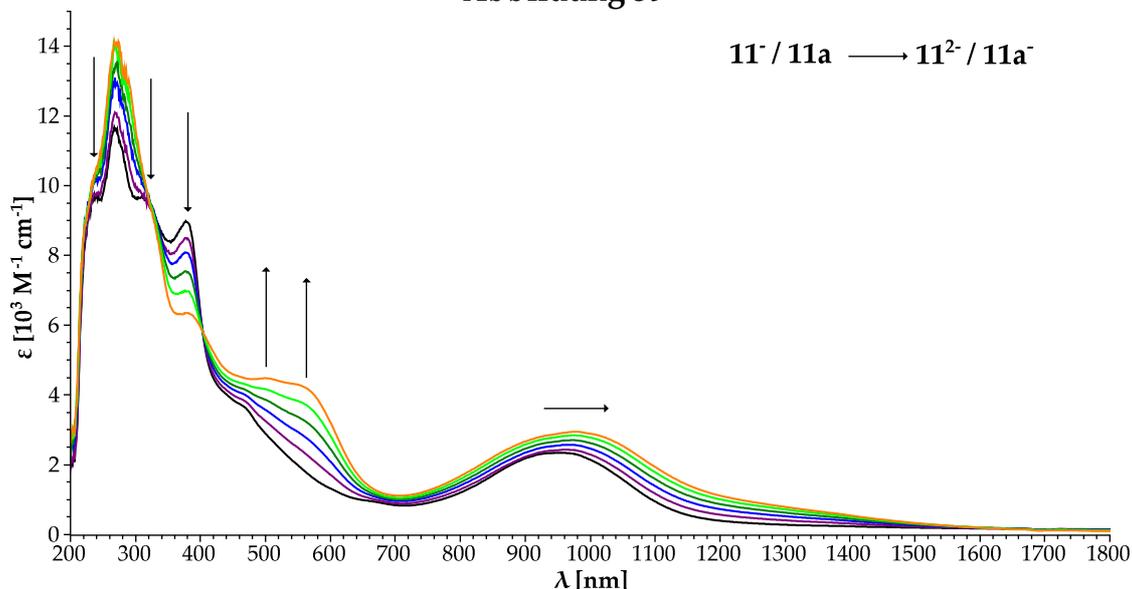


UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von **11**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂.

Während der Reduktion zum [Ru^{II}(Cym)(Cl)(μ-abcp^{•-})Ru^{II}(acac)₂]⁰ **11⁻** (Abbildung 48) erfährt der intensive energieärmste MLCT eine Rotverschiebung um 265 nm, was durch die Aufnahme des Elektrons von der {Ru(acac)₂}-Gruppe erklärt werden kann. Durch den erleichterten MLCT-Übergang des donativen Fragments erhöht sich die Elektronendichte am Brückenliganden, was zu einer Verschiebung des MLCT-Übergang vom {Ru(Cym)(Cl)}-Fragment ins π*(abcp) zu kleinerer Wellenlänge (18 nm) führt. In Verbindung **16**^[46] konnten wegen Überlagerung keine

Banden des durch Chloridabspaltung erhaltenen Produkts **16a** gefunden, mittels DFT, aber berechnet werden. Da im Spektrum die Schulter bei 469 nm nicht der Verbindung **11**⁻ zugeordnet werden kann, wäre es möglich, dass sich ebenfalls ein chloridfreies Nebenprodukt **11a** gebildet haben könnte.

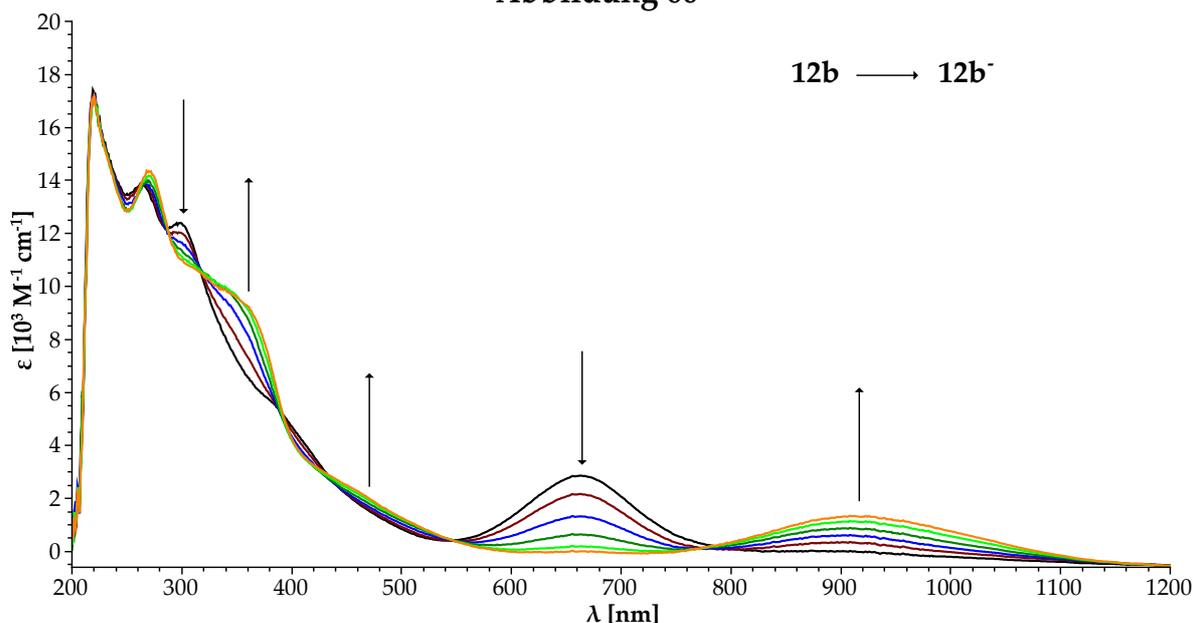
Abbildung 59



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von **11**⁻ / **11a**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂.

Wie in Abbildung 59 zu sehen ist, werden keine sauberen isosbestischen Punkte nach der zweiten Reduktion der Verbindung **11** erhalten. Das deutet auf die Existenz von mehr als zwei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Spezies hin. Wie schon im Cyclovoltammogramm klar erkennbar war, kommt es nach der ersten Reduktion partiell zu einer Abspaltung des Chlorids, weshalb noch eine zweite Spezies **11a** als [Ru^{II}(Cym)(μ-abc^{p•})Ru^{II}(acac)₂]⁺ formuliert werden kann. Ist die erste Reduktion noch zu 100 % reversibel, so ist dieser Prozess hingegen nach dieser Messmethode nur noch zu 90 % reversibel. Die Aufnahme des zweiten Elektrons kann entweder am Brückenliganden zur vollreduzierten Hydrazidoform oder am {Ru^{II}(Cym)}-Fragment geschehen. Wahrscheinlich ist aber eher ersteres. Ohne entsprechende DFT-Rechnungen kann allerdings an dieser Stelle keine Zuordnung der Banden erfolgen, da sich die erste Reduktion schon von den beiden literaturbekannten Verbindungen **16** und **17** unterscheidet.

Abbildung 60



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von **12b**,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂.

Leider konnte die Oxidation der Verbindung **12b** weder mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 noch mit 20 mV/s reversibel gemessen werden. Da die erste Reduktion der Verbindung **12a** und **12b** zum gleichen Ergebnis führt, ist nur die von **12b** dargestellt (Abbildung 60) und soll zusammen mit **12a** diskutiert werden.

Tabelle 54

Komplex	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
12a⁺	220 (8.28), 297 (6.08), 398 (2.99, s), 673 (2.10), 797 (2.26)
12a	235 (8.09), 264 (7.49), 298 (7.20), 404 (2.99, s), 660 (2.63)
12a⁻	234 (7.96), 272 (8.23), 367 (5.03), 472 (2.00, s), 922 (1.30)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **12aⁿ**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆.

Durch die Reduktion des Ru^{III} wird der energieärmste MLCT-Übergang um bis zu 262 nm rotverschoben. In Analogie zu **16** entspricht die Bande bei 367 nm zwei MLCT-Absorptionen von den beiden Metallen zu den jeweiligen π^* -Orbitalen der Co-Liganden acac und Cym. Wie schon in Verbindung **11** könnte die Schulter bei 496 nm einem chloridfreien Nebenprodukt zugeordnet werden. Da schon im

Spektrum der ersten reduzierten Spezies **12a^{•-}** und **12b^{•-}** zum Teil keine sauberen isosbestischen Punkte vorhanden sind, kann angenommen werden, dass die reduktionsinduzierte Abspaltung des Chlorids leichter geschieht als bei **11**.

Tabelle 55

Komplex	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
12b	219 (17.41), 264 (13.86), 299 (12.40), 382 (5.63, s), 665 (2.85)
12b^{•-}	220 (17.18), 271 (14.32), 360 (9.25), 496 (2.04, s), 916 (1.31)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindung **12bⁿ**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆.

4.7 Zusammenfassung

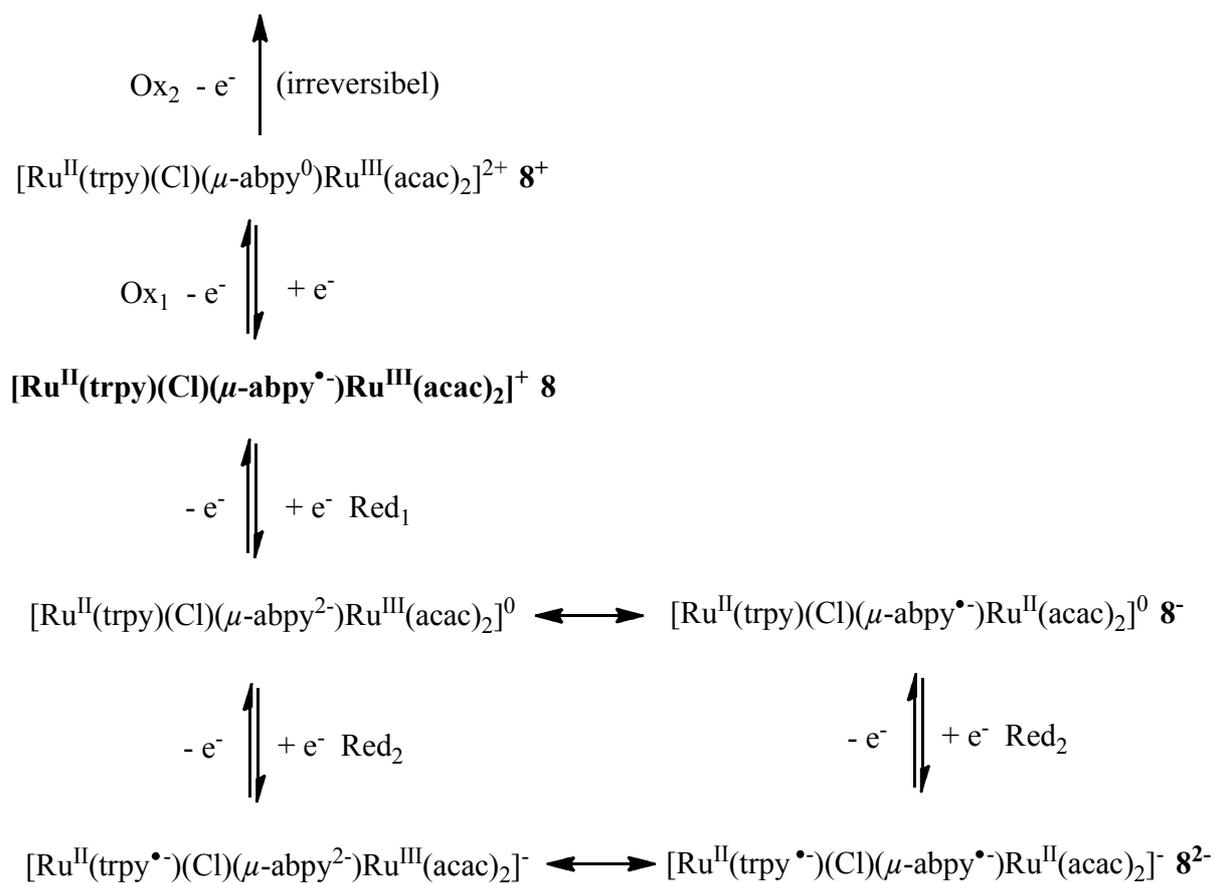
In diesem Kapitel wurden vier Verbindungen des Typs [Ru(L)(Cl)(μ -BL)Ru(acac)₂]⁺ (mit L = trpy, Cym; μ -BL = abpy, abcp, cabp) charakterisiert und hinsichtlich ihres elektrochemischen sowie spektroelektrochemischen Verhaltens untersucht und diskutiert. Alle Komplexe **8**, **11** und **12** liegen im Ausgangszustand als radikalverbrückte Ru^{II}Ru^{III}-Spezies vor, welche durch starke antiferromagnetische Kopplung des μ -BL^{•-} mit dem Ru^{III} diamagnetisch sind. Aufgrund der fehlenden IVCT/MMCT-Bande im Nahinfrarotbereich können sie als Klasse-I-System nach Robin/Day^[32] klassifiziert werden. Beim [Ru(Cym)(Cl)(μ -cabp)Ru(acac)₂]⁺ **12** konnten aufgrund des asymmetrischen Brückenliganden zwei Bindungsisomere **12a** und **12b** isoliert werden. Das **12a** koordiniert die {Ru(acac)₂}-Gruppe an den unsubstituierten und das π -akzeptive Fragment an den mit Chlor substituierten Pyrimidylring. Bei **12b** ist es umgekehrt.

Alle Verbindungen weisen in der Cyclovoltammetrie mindestens vier Redoxprozesse auf, wobei die erste Oxidation sowie die erste Reduktion immer reversibel sind. Durch das begrenzte Lösungsmittelfenster war allerdings bei Verbindung **8** keine dritte Reduktion und bei Verbindung **12b** keine zweite Oxidation messbar. Bei Reoxidation der zweiten Reduktion weisen die *p*-Cymol-haltigen Komplexe (**11,12**) eine nachgelagerte Welle auf, was für eine reduktionsinduzierte Abspaltung des Chlorids spricht.

In der ESR-Spektroelektrochemie wurde bei der Oxidation immer ein anisotropes für Ruthenium(III) charakteristisches ESR-Signal erhalten. Daher kann angenommen werden, dass die Oxidation an der Brücke zum neutralen Azoliganden stattfindet. Bei der Reduktion hingegen verhalten sich die π -akzeptiveren Brückenliganden abcp und cabp mit *p*-Cymol als Co-Liganden anders als Verbindung **8**.

Im Vergleich zu $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **16**^[46] besitzt der Komplex **8** nach Oxidation den höheren Metallanteil des SOMO, weswegen der MLCT des $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ -Fragments erschwert wird. Durch die Asymmetrie wird eine schwache Kopplung der gemischtvalenten $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Zwischenstufe induziert (Klasse II).

Abbildung 61



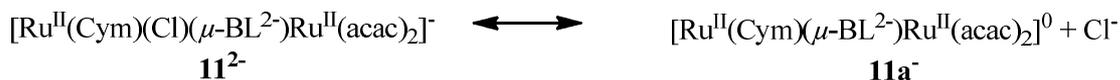
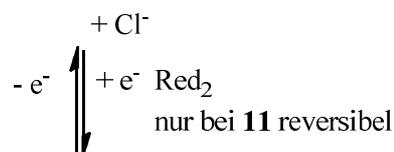
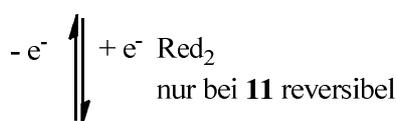
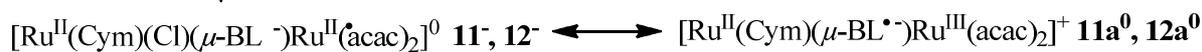
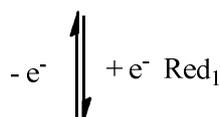
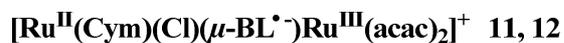
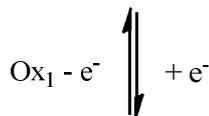
Redoxschema der Verbindung **8**.

Die Aufnahme des Elektrons erfolgt beim $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **8** am Brückenliganden. Das daraus resultierende abpy^{2-} überträgt ein Elektron auf die $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}$ -Gruppe, woraus ein anisotropes ESR-Signal mit einer für Ru^{III} untypisch

kleinen g-Anisotropie von 0.1327 hervorgeht. Diese durch intramolekularen Elektronentransfer generierte Mischform konnte schon bei der verwandten Verbindung $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **17**^[47] aufgeklärt werden. Die zweite Reduktion führt vermutlich zum einfach reduzierten Co-Liganden $\text{trpy}^{\bullet-}$. Die Bande bei 1600 nm könnte dabei einen interligand charge transfer (ILCT) zum $\text{abpy}^{\bullet-}$ darstellen. Schlussendlich kann festgestellt werden, dass sich Verbindung **8** hinsichtlich der Oxidation in der UV/VIS/-Spektroelektrochemie anders als die bereits literaturbekannten asymmetrischen Verbindungen verhält. Die Reduktionen hingegen verlaufen wie beim $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+}$ **17**. Deswegen kann nach Berücksichtigung aller Fakten folgendes Redoxschema für Verbindung **8** (Abbildung 61) aufgestellt werden.

Im Gegensatz zu **8** bildet sich bei den Verbindungen **11** und **12** mit π -akzeptiveren Brückenliganden in der UV/VIS/NIR-spektroelektrochemischen Oxidation keine IVCT-Bande im Nahinfrarotbereich aus. Demnach handelt es sich bei $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-BL}^0)\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+}$ ($\mu\text{-BL}$: abcp (**11**⁺), cabp (**12**⁺)) um eine gemischtvalente $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ -Spezies der Klasse I^[32]. Folglich beeinflusst nicht nur die Variation der Co-Liganden, sondern auch die Wahl des Brückenliganden die Kopplung zwischen den Metallzentren.

Abbildung 62



Redoxschema der Verbindungen **11** und **12**.

Die elektrochemische Reduktion der Komplexe **11**, **12a** und **12b** weist in der ESR-Spektroskopie ein isotropes Signal mit einem g-Faktor von $g \approx 2$ auf. Im Gegensatz zu den bereits bekannten Verbindungen ist der Spin nahezu vollständig auf dem Brückenliganden lokalisiert, wodurch eine Mischspezies durch intramolekularen Elektronentransfer ausgeschlossen werden kann. Demnach findet die erste Reduktion am Metall statt. Allerdings weisen die nicht sauberen isosbestischen Punkte in der UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie auf eine reduktionsinduzierte Chloridabspaltung hin (Abbildung 62). Normalerweise geschieht dies erst nach zweifacher Elektronenaufnahme. Die zweite Reduktion konnte nur noch bei Verbindung **11** reversibel gemessen werden. Das deutet auf einen langsameren EC-Mechanismus hin als bei **12** oder **17**, kann aber nicht zur Gänze unterdrückt werden.

Kapitel 5

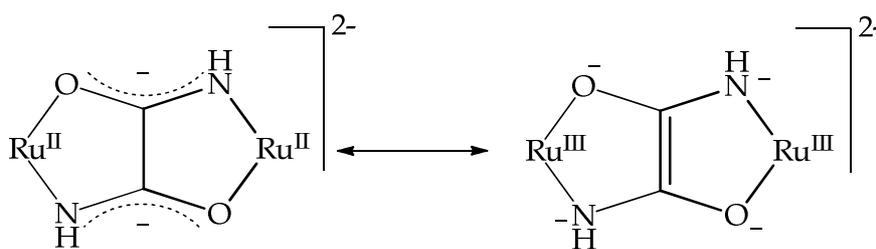
Asymmetrische thiocyanathaltige Zweikernkomplexe

5.1 Einleitung

Anfang der 70er Jahre beschrieben Kothe und Brickmann^[98] erstmals die Nullfeldaufspaltung für ein radikalisches, organisches Molekül mit einem Quartett-Zustand ($S = 3/2$). Durch die Zeemann-Wechselwirkung werden durch den Spin Hamiltonoperator die jeweils erhaltenen Energieniveaus $H_{\parallel z}$ und $H_{\perp z}$ im symmetrischen Fall $E = 0$ aufgespalten. Folglich kann es neben dem erlaubten Übergang $\Delta m = 1$ noch zwei weitere verbotene Übergänge $\Delta m = 2$ (Halbfeld) und $\Delta m = 3$ (Drittfeld) geben. Ist die Aufspaltung gering und das Spektrum konzentriert im $g = 2$ – Bereich, kann eine leichte Zuordnung des Spektrums zu einem Quartett-System erfolgen.

Nicht immer liefert ein solches System ein aufgelöstes ESR-Signal. Die literaturbekannte Verbindung $[(\mu\text{-oxa})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]$ ^[99] ($\text{oxa}^{2-} = \text{Oxamidato}(2-)$, Abbildung 63) beispielsweise besitzt einen $S = 1$ -Zustand mit einer antiferromagnetischen Spin-Spin-Kopplung.

Abbildung 63



denkbares non-innocent-Verhalten der Oxamidato-Brücke^[99].

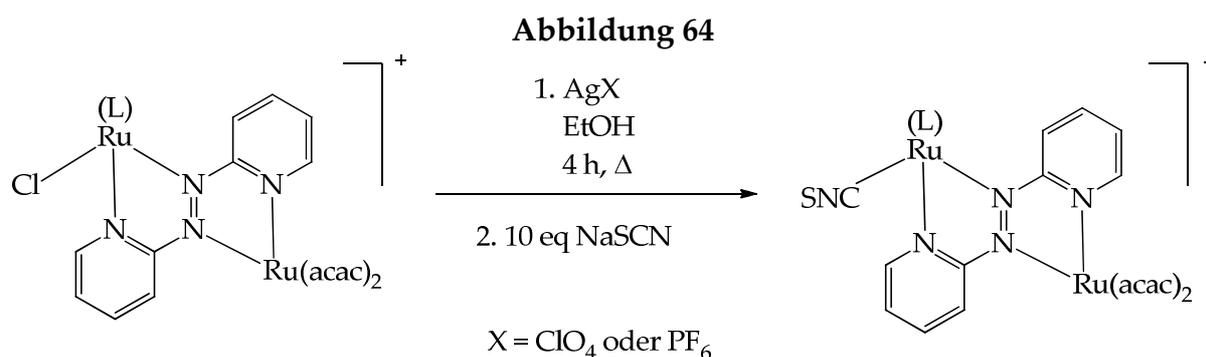
Wegen des Auftauchens einer IVCT/MMCT-Bande im Nahinfrarotbereich bei Elektronenentzug kann von einer metallzentrierten Oxidation zu $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ ausgegangen werden. Berechnungen zufolge liegt dort der $S = 3/2$ -Zustand der oxidierten Spezies um $\Delta E = 694.6 \text{ cm}^{-1}$ niedriger als der Dublett-Zustand.

Durch die Verwendung des kleinen Oxamidato als Brückenligand wird die Oxidation eines $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ -Fragments begünstigt. Demnach liegt die Fragestellung nahe, ob der Austausch des donativen Chloro-Liganden gegen das akzeptive Thiocyanat ebenfalls solch einen Einfluss auf die Oxidation bewirken könnte.

5.2 Synthese und Charakterisierung

5.2.1 Synthese

Der allgemeine Syntheseweg der Verbindungen **13** und **14** ist in Abbildung 64 gezeigt. Bei den Ambidenzisomeren von **14** steht das **a** für das S-gebundene und das **b** für das N-gebundene Isomer. Die in den Strukturen verwendete CNS-Schreibweise steht für ein nicht näher definiertes Isomer.



Syntheschema der Verbindungen **13** und **14**.

Um keine Mischkristalle zu erhalten wurde mit dem jeweiligen Silber(I)-Salz gearbeitet. Im ersten Schritt erfolgte die Dehalogenierung unter Rückfluss für mehrere Stunden. Die Triebkraft hierbei ist das geringe Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids in Ethanol. Durch Filtration des ausgefallenen AgCl und Zugabe des Thiocyanatsalzes im Überschuss konnten die Verbindungen **13** und **14** erfolgreich

synthetisiert werden. Durch Variation der Temperatur sowie der Reaktionszeit konnte bei Verbindung **14** sowohl das kinetische (S-gebundene Isomer, Raumtemperatur, 2 h) als auch das thermodynamische Produkt (N-gebundene Isomer, RT oder Δ , 12 h) erhalten werden. Im Gegensatz zum $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{CNS})(\text{abpy})]^+$ **7** konnte bei Komplex **13** nur das stickstoffgebundene Isomer erhalten werden. Vermutlich wird die Bildung des schwefelgebundenen Bindungsisomers durch die höhere Basizität des trpy Liganden beeinträchtigt.

Desweiteren wurde versucht, die Verbindungen $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **11** und $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-cabp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **12** ebenfalls zu den thiocyanathaltigen Zweikernkomplexen umzusetzen, was aber trotz Variation von Lösungsmittel, Temperatur und Reaktionszeiten erfolglos blieb. Auch die direkte Umsetzung ohne vorherige Dehalogenierung führte nicht zu dem gewünschten $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{CNS})(\mu\text{-abcp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ oder $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{CNS})(\mu\text{-cabp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$.

5.2.2 Charakterisierung

Die drei Komplexe **13**, **14a** und **14b** konnten mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie identifiziert werden. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie werden im nächsten Abschnitt 5.4 näher diskutiert. Alle Verbindungen haben ihren Hauptmassenpeak bei der jeweiligen berechneten Masse. Da alle Isotopenpeaks einen Abstand von 1 Da besitzen und die Hauptmassenpeaks bei voller Masse, also bei $z = 1$ zu finden sind, müssen diese einfach positiv geladen sein,.

Die Protonen der acac-Liganden des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **13** weisen eine chemische Verschiebung von 1.23-5.65 ppm auf. Aufgrund der geringen Differenz zum Chloro-Analogen **8** von $\Delta\delta = 0.03\text{-}0.08$ ppm ist der elektronische Ausgangszustand vermutlich ebenfalls eine antiferromagnetisch gekoppelte $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^\bullet/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Spezies. Ähnliches gilt für die Ambidenzisomere **14a** und **14b** gegenüber **16**^[46] ($\Delta\delta = 0.02\text{-}0.08$ ppm). Dementsprechend handelt es sich bei allen

Verbindungen um radikalverbrückte Ru^{II}/Ru^{III}-Spezies, die Substitution durch Thiocyanat beeinflusst dieses demnach nicht.

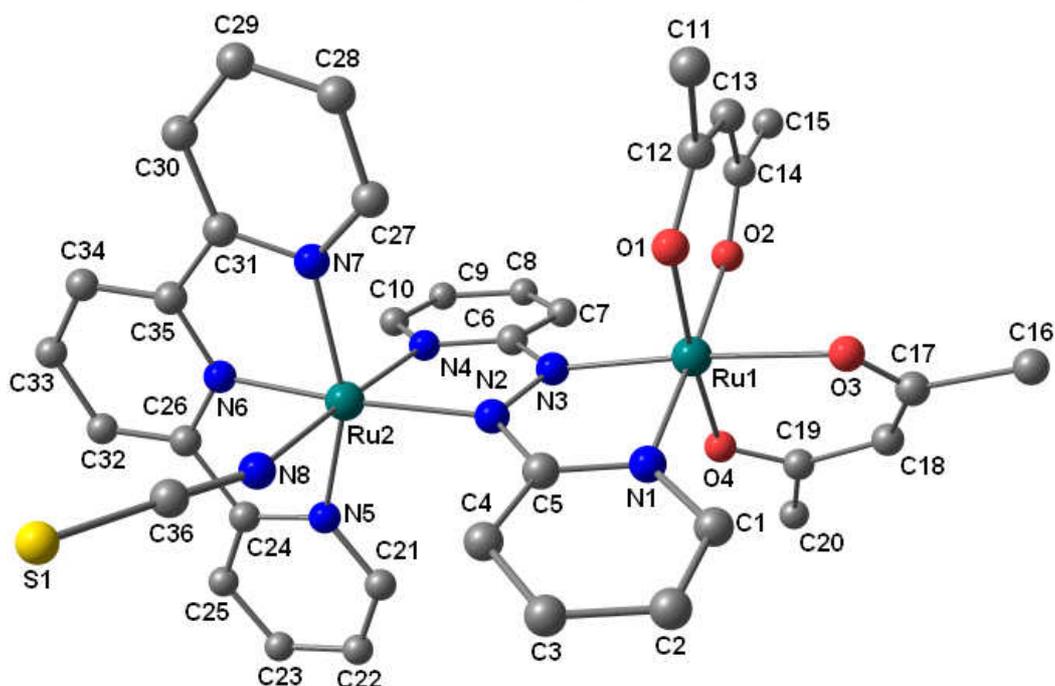
Das Proton mit der höchsten Verschiebung in **13**, welches vom Co-Liganden trpy und nicht vom Brückenliganden stammt, verschiebt sich, im Vergleich zu **8**, mit 0.41 ppm am stärksten. Die sonstigen Protonen können nicht zugeordnet werden.

Die ¹H-NMR-Spektren der Ambidenzisomere von [Ru(Cym)(CNS)(μ-abpy)Ru(acac)₂]⁺ **14a** und **14b** weisen im aromatischen Bereich ähnliche Verschiebungen auf. In der Kristallstruktur des Chloro-Analogen **16** besitzt das Chlorid einen großen intramolekularen Abstand zu den benachbarten Protonen^[46]. Es ist anzunehmen, dass ähnliches auch für das Thiocyanat gilt, was die vernachlässigbare Verschiebung von 0.01-0.04 ppm erklärt.

5.3 Struktur

Die mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnete Struktur der Verbindung **13** ist Abbildung 65 in dargestellt, ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 56.

Abbildung 65



berechnete Struktur der Verbindung **13** im Ausgangszustand,
berechnet von Dr. Hemlata Agarwala (IIT Bombay).

Der asymmetrische Zweikernkomplex **13** zeigt die erwartete „S-Frame“-Konfiguration^[100], der Torsionswinkel des C5-N2-N3-C6 berechnet sich auf 167.9°. Der Brückenligand abpy koordiniert über N1 und N3 das {Ru1(acac)₂}- und über N2 und N4 das {Ru2(trpy)(NCS)}-Fragment, jeweils unter Bildung fünfgliedriger Chelat-Ringe. Die berechnete Bindungslänge der Azo-Funktion N2-N3 beträgt 1.33531 Å und unterstützt somit die Formulierung einer Bindungsordnung von 1.5, da dies zwischen HN=NH (ca. 1.20 Å) und H₂N-NH₂ (ca. 1.45 Å) liegt^[17]. Zudem wurden in bereits literaturbekannten Verbindungen, wie dem [Ru(Cym)(Cl)(μ-abpy)Ru(acac)₂]⁺ **16** und dem [(μ-abpy)(Ru(acac)₂)₂], ähnliche Bindungslängen für [N-N][•]- erhalten^[46,92,93,101].

Tabelle 56

Bindungslängen [Å]			
Ru1-N1	2.0427	N2-N3	1.3353
Ru1-N3	1.9974	N8-C36 (NCS)	1.1908
Ru2-N2	2.1386	C36-S1 (NCS)	1.6197
Ru2-N4	2.0842		

Ausgewählte Bindungslängen der berechneten Struktur der Verbindung **13**.

Ein weiterer Hinweis auf eine gemischtvalente Spezies wird durch die Metall-Stickstoff-Bindungen erhalten. Generell kann durch die längeren Ru2-N- gegenüber den Ru1-N-Abständen von unterschiedlichen Oxidationsstufen der beiden Metalle (Ru^{II}, Ru^{III}) ausgegangen werden. Desweiteren zeigen sich auch Unterschiede in den Bindungslängen innerhalb der einzelnen Fragmente zu den jeweiligen Stickstoffatomen der Azo- und Pyridyl-Gruppen. Aufgrund des elektronenreichen acac bildet das Ru1 eine stärkere Rückbindung zum N3 der Azo-Funktion aus, wodurch diese um 0.045 Å kürzer ist als die Ru1-N1(py)-Bindung^[92,93]. In der elektronenarmen Komponente verhält es sich umgekehrt, sodass die Ru2-N4(py)- im Vergleich zur Ru2-N2(azo)-Bindung 0.054 Å länger ist.

Das Thiocyanat ist mit einem Winkel von 178.1° nahezu linear, was mit bereits bekannten Strukturen für stickstoffgebundene Komplexe gut übereinstimmt^[27,28,64].

Der berechnete CN-Abstand von 1.1908 Å liegt zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung (siehe Kapitel 2.3^[17]), die CS-Bindungslänge entspricht mit 1.1617 Å eher einer Doppelbindung. Im Vergleich zum [Ru(bpy)₂(NCS)₂]^[64] ist der Abstand zwischen dem Kohlenstoff und dem Stickstoff innerhalb des Thiocyanats bei **13** um 0.067 länger, was durch die Auswirkungen vom donativen {Ru(acac)₂}-Fragment erklärt werden kann.

5.4 IR-Spektroskopie

Die an den Verbindungen **13** und **14** vorgenommenen IR-spektrometrischen Messungen wurden am Festkörper und in Dichlormethan (**13**, **14a**) bzw. Acetonitril (**14b**) als Lösungsmittel vorgenommen. Die erhaltenen CN-Valenzschwingungen sind in Tabelle 57 dargestellt.

Jede der drei Verbindungen zeigt im Ausgangszustand eine Bande, wobei die Bereiche der CN-Valenzschwingung stark variieren. Wie auch in den vorherigen Kapiteln, kann keine Vorhersage über die Lage dieser Schwingung gemacht werden. So zeigen die beiden über Stickstoff koordinierten Komplexe **13** und **14b** für $\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}}$ einen Unterschied von 24 cm⁻¹, die Bande des S-gebundenen Isomers **14a** hingegen liegt bei 2095 cm⁻¹ und damit nahe an **13**. Die Ambidentisomere konnten über die Intensität dieser Bande identifiziert werden, welche für das S-gebundene Isomer nur ca. 1/3^[22] des Wertes für das N-gebundene Isomer beträgt.

Tabelle 57

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{NC(S)}} [\text{cm}^{-1}]$	
	Festkörper	Lösung
[Ru(trpy)(NCS)(μ -abpy)Ru(acac) ₂]ClO ₄ 13	2091	2099 ^a
[Ru(Cym)(SCN)(μ -abpy)Ru(acac) ₂]PF ₆ 14a	2095	2099 ^a
[Ru(Cym)(NCS)(μ -abpy)Ru(acac) ₂]PF ₆ 14b	2067	2060 ^b

CN-Valenzschwingungen der Verbindungen **13** und **14** im Ausgangszustand;
^a in CH₂Cl₂, ^b in CH₃CN.

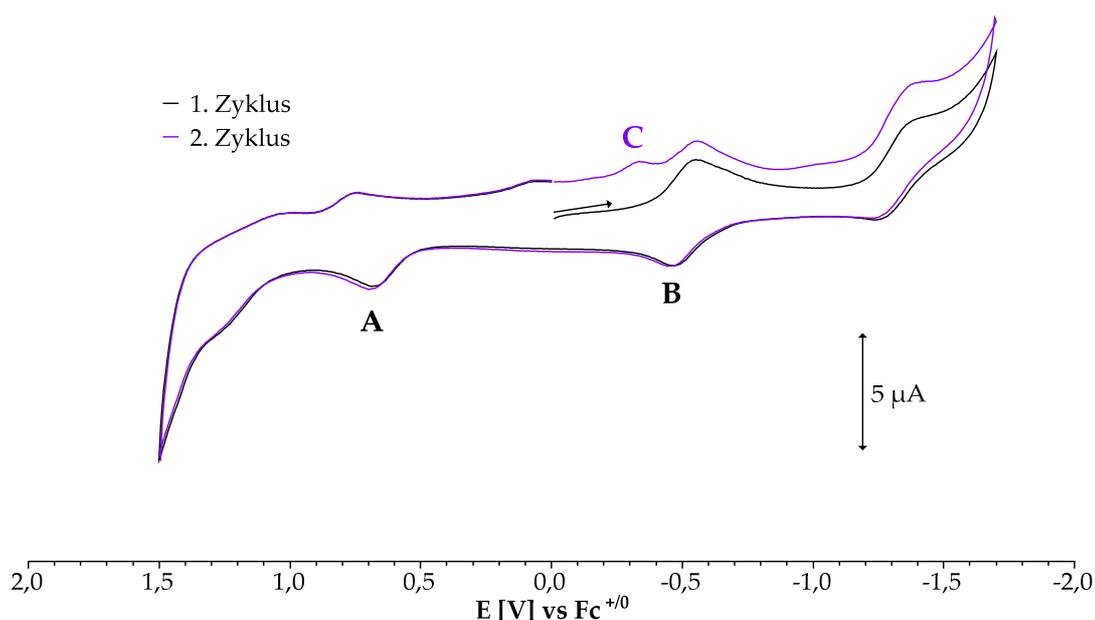
Die hohe Lage der CN-Valenzschwingung des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **13** kann durch die schwächere Rückbindung vom Metall erklärt werden. Durch die höhere π -Akzeptanz des Co-Liganden resultiert letztendlich ein stärkerer Dreifachbindungscharakter der CN-Bindung, woraus sich demnach die Bindungsordnung der CS-Bindung erniedrigen müsste. Bei Verbindung **14** verhält es sich genau umgekehrt, sodass weniger Energie zur Anregung der CN-Valenzschwingung im N-gebundenen Isomer nötig ist. Im schwefelgebundenen Bindungsisomer **14a** führt die bessere Rückbindung des Metalls zu einer Abschwächung der CS-Bindung und dementsprechend zu einer Stärkung der anderen Bindung.

Die Lage des $\bar{\nu}_{\text{NC(S)}}$ bei **13** ist um 14 cm^{-1} niedriger als im $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})(\text{abpy})]^+$ **7b**, was für ein $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cym})(\text{NCS})\}$ -Fragment spricht. Durch die stabilisierende Wirkung des Thiocyanats auf das Ru(III) erniedrigt sich die Bindungsordnung und die CN-Valenzschwingung wird bei kleinerer Energie gefunden^[25].

5.5 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrische Messung der Verbindung **13** erfolgte bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung aus Bu_4NClO_4 (Tetrabutylammoniumperchlorat) in CH_2Cl_2 (Dichlormethan). Die anderen Verbindungen wurden in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 (**14a**) bzw. CH_3CN (**14b**) gemessen. Bei allen Verbindungen wurde Platin als Arbeitselektrode, sowie als Gegenelektrode und Silber als Pseudoreferenzelektrode verwendet. Die angegebenen Potentiale aller Komplexe wurden auf das Redox-Paar Ferrocen / Ferrocenium ($(\text{Fc}) / (\text{Fc})^+$) bezogen. Die Peak-Potentiale sowie die Halbstufen-Potentiale der reversiblen Prozesse der Komplexe sind in nachfolgenden Tabellen 58 und 59 angegeben. Bei den in Klammern angegebenen Potentialen handelt es sich um das anodische (E_{pa}) beziehungsweise um das kathodische (E_{pc}) Peak-Potential.

Abbildung 66



Cyclovoltammogramm der Verbindung **13**, gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NClO_4 .

Die cyclovoltammetrische Messung des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **13** (Abbildung 66) weist vier Redoxprozesse auf, wobei nur die erste Reduktion (**B**) reversibel ist. Nach Durchlauf des ersten Zyklus nach Beginn auf der Reduktionsseite kann beim zweiten Zyklus eine Redoxwelle (**C**) vor der ersten Reduktion beobachtet werden, wobei es sich um eine um ca. 0.6 V nachgelagerte Welle der ersten Oxidation (**A**) handelt.

Tabelle 58

	$E_{1/2} (E_{pa} / E_{pc})$ [V]
2. Oxidation	- (1.23 / 0.75)
1. Oxidation (A)	- (0.68 / -0.33)
1. Reduktion (B)	-0.66 (-0.46 / -0.55)
2. Reduktion	- (-1.24 / -1.38)

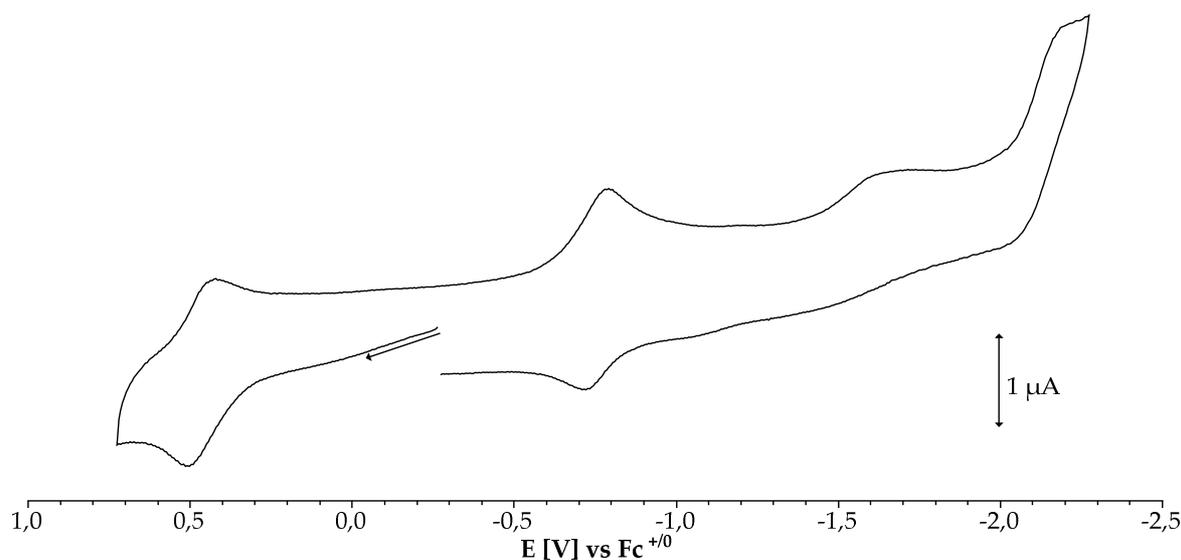
Potentiale der Verbindung **13**,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NClO_4 bei 100 mV/s.

Das anodische Peak-Potential der ersten Oxidation ist im Vergleich zum Chloro-Analogen **8** um 210 mV zu positiverem Potential verschoben. Dies könnte einerseits durch den Austausch, andererseits durch eine Veränderung des Ortes der

Oxidation erklärt werden. Neben der typischen Abgabe des Elektrons vom Brückenliganden, könnten auch das $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{NCS})\}$ - oder das $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}$ -Fragment oxidiert werden. Das Potential der ersten Reduktion hingegen ist unabhängig von der Substitution und spricht für eine Reduktion des Brückenliganden oder des $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}$ -Fragments.

Der Peak-Potential-Abstand für die Reduktion spricht mit 90 mV für einen Ein-Elektronen-Prozess. Der hohe Wert der Oxidation mit 350 mV könnte durch eine erhebliche Koordinationsänderung innerhalb des Moleküls erklärt werden. Denkbar wäre eine Abspaltung und Rekombination des Thiocyanat oder ein EC-Mechanismus. Es soll hier vorweg genommen werden, dass die Oxidation in der UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie vollständig reversibel verläuft. In der IR-Spektroelektrochemie ist, ebenso wie in der Cyclovoltammetrie, die Rückwelle verlagert, das Ausgangsspektrum kann aber bei negativerem Potential wieder erhalten werden. Der aus den Halbstufenpotentialen berechnete HOMO-LUMO-Abstand beträgt 1.07 V. Wie schon in Kapitel 4 geklärt, haben weder das Thiocyanat noch das 2,2':6',2''-Terpyridin keine oder nur sehr geringe Beteiligung an den Grenzorbitalen, womit der identische Wert des HOMO-LUMO-Abstand im Vergleich mit **8** erklärt werden kann.

Abbildung 67

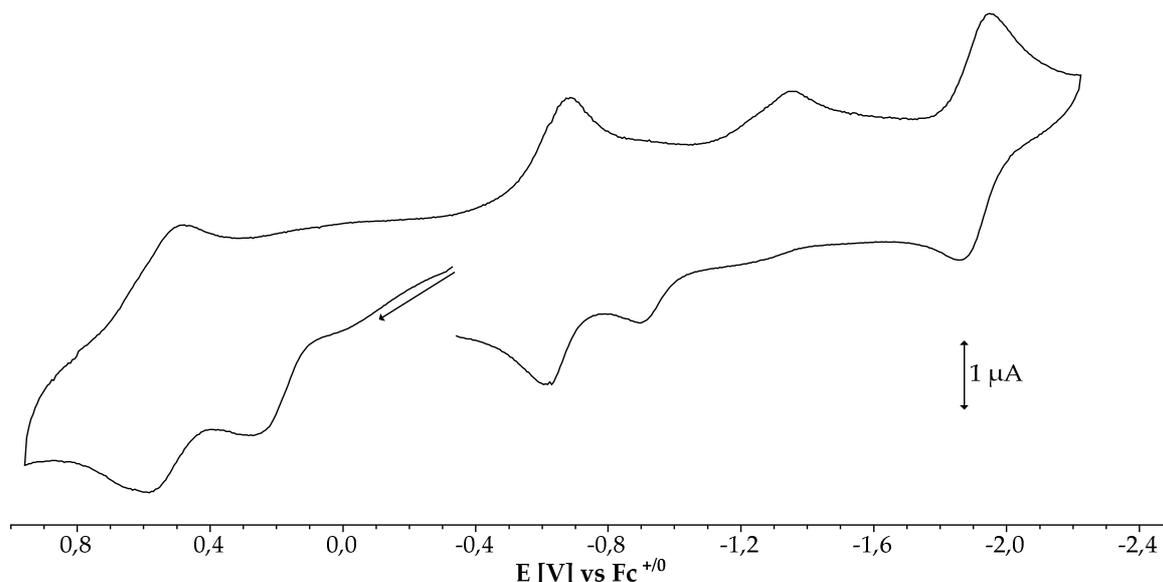


Cyclovoltammogramm der Verbindung **14a**, gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NPF_6 .

Die cyclovoltammetrischen Messung des S-gebundenen Isomers $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{SCN})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **14a** (Abbildung 67) zeigt vier Redoxprozesse, wobei die Oxidation und die erste Reduktion reversibles Verhalten aufweisen. Die zweite Oxidation ist bedingt durch das begrenzte Fenster des Dichlormethan (1.4 V) nicht detektierbar.

Die Redoxpotentiale sind nicht direkt mit dem Chloro-Komplex **16** vergleichbar, da hierfür ein anderes Lösungsmittel (Acetonitril) sowie eine andere Referenzelektrode (Saturated Calomel Electrode, SCE) verwendet wurde. Tendenziell kann eine Verschiebung der Potentiale zu negativeren Werten um ca. 300 mV beobachtet werden. Dieses könnte durch die bessere σ - und π -Donatoreigenschaft des koordinierten Schwefels erklärt werden, welches die höhere positive Ladung leichter stabilisieren kann. Die Peak-Potential-Abstände berechnen sich zu 80 mV (erste Oxidation) und 70 mV (erste Reduktion), folglich wird bei beiden Prozessen jeweils nur ein Elektron abgegeben bzw. aufgenommen. Die Energie für den Abstand der Grenzorbitale beträgt 1.20 V. Auch hier kann im Vergleich zum Chloro-Analogen **16** nur ein geringer Unterschied von 0.02 V und somit kein signifikanter Einfluss der Substitution festgestellt werden^[46].

Abbildung 68



Cyclovoltammogramm der Verbindung **14b**, gemessen bei Raumtemperatur,
Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, in CH₃CN, 0.1 M Bu₄NPF₆.

In Abbildung 68 ist das Cyclovoltammogramm des N-gebundenen Isomers **14b** dargestellt. Die Verbindung zeigt vier Redoxprozesse, wovon alle bis auf die zweite Reduktion reversibel sind. Allerdings kann bei 0.26 V, also vor der ersten Oxidation, eine zusätzliche Welle wahrgenommen werden, was eine weitere Untersuchung der Oxidationsseite mittels spektroelektrochemischen Messungen problematisch macht. Es kann angenommen werden, dass es sich um eine durch das höhere Potential ausgelöste Änderung der Koordinationsumgebung handelt. Vielleicht kommt es sogar zu einer Abspaltung und Rekombination des Thiocyanats, welche allerdings irreversibel verläuft.

Tabelle 59

	E _{1/2} (E _{pa} / E _{pc}) [V]	
	14a	14b
1. Oxidation	0.46 (0.50 / 0.42)	0.54 (0.59 / 0.50)
1. Reduktion	-0.74 (-0.78 / -0.71)	-0.64 (-0.61 / -0.67)
2. Reduktion	- (- / -1.61)	- (-0.89 / -1.35)
3. Reduktion	- (-2.04 / -2.20)	-1.89 (-1.85 / -1.94)

Potentiale der Verbindungen **14a** und **14b**,
RT, CH₃CN / 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 100 mV/s.

Die zweite Reduktion weist eine um 460 mV nachgelagerte Rückwelle auf. Ähnlich einer reduktionsinduzierten Eliminierung des Halogenids könnte es zu einer Abspaltung des Thiocyanats kommen um überschüssige Elektronendichte zu verringern. Im S-gebundenen Isomer **14a** ist dieser Vorgang schwerer rückgängig machbar, weshalb die Rückwelle komplett verschwindet. Generell kann eine Verschiebung der Potentiale um bis zu 100 mV zu positiveren Potential bei **14b** im Vergleich mit dem S-gebundenen Isomer festgestellt werden. Das donative Schwefelatom in **14a** stabilisiert die Oxidation, das akzeptive Stickstoffatom in **14b** die Reduktion, wodurch sich die Lage der Redoxwellen erklären lässt.

5.6 ESR-Spektroelektrochemie

Die X-Band-ESR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Reduktion von **13** erfolgte bei Raumtemperatur und 110 K in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 (Tetrabutylammoniumperchlorat) in Dichlormethan. Für die Reduktionen der Verbindungen **14a** und **14b** wurde eine 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 bzw. CH_3CN verwendet und bei 110 K gemessen. Die paramagnetischen Spezies der oben genannten Redoxprozesse wurden mit Hilfe einer Zwei-Elektroden-Konfiguration in einem ESR-Kapillar-Röhrchen^[86] elektrochemisch in situ generiert. Die Verbindungen **13** und **14a** wurden mit Hilfe von Thianthreniumperchlorat in Dichlormethan chemisch oxidiert und bei 110 K gemessen. Alle Komplexe sind im Ausgangszustand diamagnetisch (ESR-inaktiv).

In den Tabellen 62, 64 und 66 sind die experimentell gefundenen g-Faktoren, bei g-Anisotropie der isotrope Mittelwert ($g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$), sowie die anisotropen g-Faktoren (g_1, g_2, g_3) und die berechnete g-Anisotropie ($\Delta g = g_1 - g_3$) der paramagnetischen Redoxspezies angegeben. Die Simulation der ESR-Spektren erfolgte unter Verwendung der Programme WINEPR/Simfonia von BRUKER. Die Parameter der Simulation für die sind in den Tabellen 61, 63 und 65 angegeben

Ausgehend vom Ausgangszustand $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy}^{\bullet\cdot})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$ können nach Oxidation theoretisch drei Spezies formuliert werden (Abbildung 69).

Abbildung 69

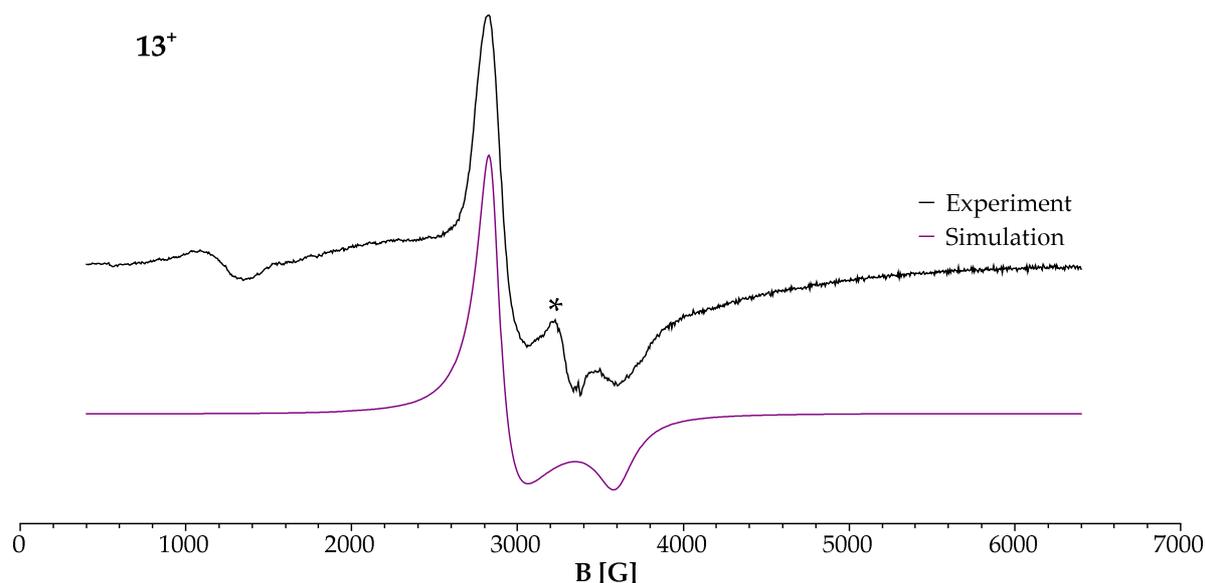
- (A) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy}^0)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^{2+}$
 (B) $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy}^{\bullet\cdot})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^{2+}$
 (C) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy}^{\bullet\cdot})\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{acac})_2]^{2+}$

L = trpy oder Cym

Mögliche Zustände nach Oxidation des Ausgangszustandes
 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy}^{\bullet\cdot})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$

In Möglichkeit **A** findet die Oxidation am Brückenliganden statt, es kann also ein für Ruthenium(III) typisches Dublett-Signal erwartet werden. Die Variante **B** führt durch Oxidation des Rutheniums am akzeptiven Fragment zu einem $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{abpy}^{\bullet\cdot}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -System. Im Zustand **C** wird das Elektron aus dem $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}$ -Fragment entfernt. Beide Möglichkeiten **B** und **C** führen zu einem Quartett-Zustand mit einem Spin von $3/2$.

Abbildung 70



X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von 13^+
 gemessen von Alexa Paretzki
 bei 110 K nach chemischer Oxidation in CH_2Cl_2 .

Tabelle 60

Simulationsparameter: g-Faktoren: g_1, g_2, g_3 $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$ $\Delta g = g_1 - g_3$ Lorentz/Gauß-Verhältnis: Lo/Ga Linienbreiten: $\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3 / G$	Komplex	12⁺
	g_1	2.370
	g_2	2.312
	g_3	1.882
	g_{iso}	2.202
	Δg	0.488
	Lo/Ga	0.00
	ΔB_1	85.00
	ΔB_2	215.00
	ΔB_3	160.00

Simulationsparameter der oxidierten Spezies **13⁺**.

Die X-Band-ESR-Spektroelektrochemie der oxidierten Spezies **13⁺** zeigt bei 110 K ein anisotropes metallbasiertes Signal erhalten (Abbildung 70). Zusätzlich wird bei 1232 G eine weitere Resonanz beobachtet. Da keine der drei Möglichkeiten **A**, **B** oder **C** ein Halbfeldsignal zulässt, kann diese Resonanz einem Drittfeldsignal zugeordnet werden, was einem verbotenen Übergang mit $\Delta m = 3$ für ein System $S = 3/2$ entspricht. Der Redoxprozess muss also an einem von den beiden Metallen stattfinden, wodurch Variante **A** ausgeschlossen wird. Mit dieser Erkenntnis muss **13⁺** entweder als $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{BL}^\bullet/\text{Ru}^{\text{III}}$ (d^5/d^5) (Abbildung 69, Variante **B**) oder als $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{BL}^\bullet/\text{Ru}^{\text{IV}}$ (d^6/d^4) (Abbildung 69, Variante **C**) beschrieben werden. In der ersten Kombination addieren sich alle drei Spins, Ruthenium(IV) mit annäherender oktaedrischen Koordinationsumgebung liegt im Triplett-Zustand ($S = 1$) vor^[102].

Das zusätzliche Signal (*) besitzt einen g-Faktor von 2.051 und kann damit nicht auf Oxidationsmittel Thiantrenium zurück geführt werden. Wahrscheinlicher ist ein Abbauprodukt, welches Ruthenium(III) beinhaltet.

Im Vergleich dazu findet die Oxidation des Chloro-Analogen **8⁺** am Brückenliganden statt, unterstützt durch den donativen Chlorid-Liganden. Zu diesem Zeitpunkt kann festgestellt werden, dass durch Substitution mit dem π -akzeptiven Pseudohalogenid die Elektronenabgabe vom Brückenliganden nun nicht mehr bevorzugt wird.

Tabelle 61

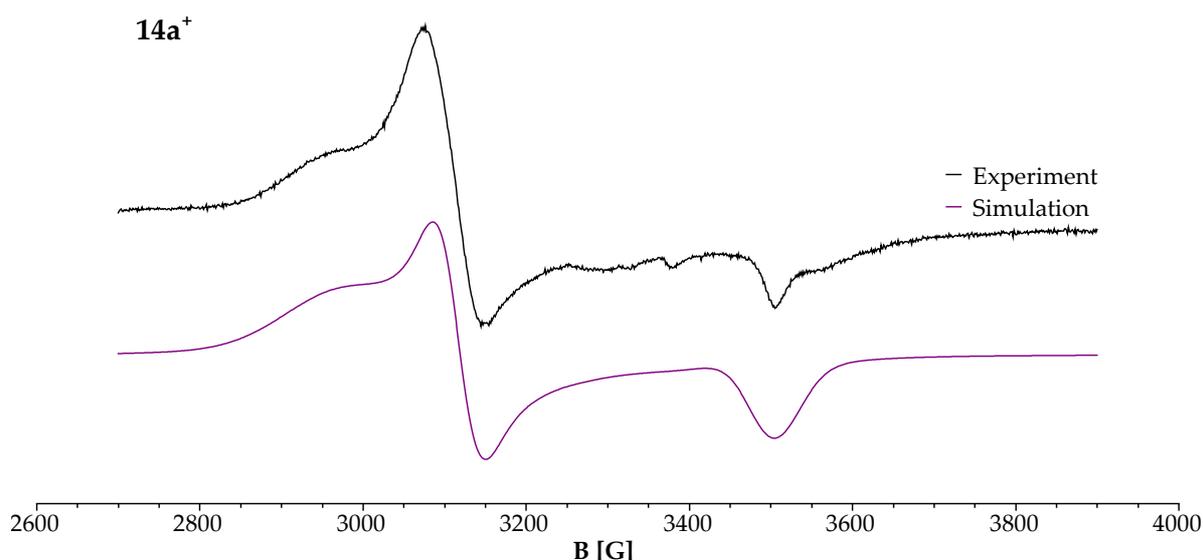
Komplex	13 ⁺ (110 K)
g_{iso}^a	2.067
g_1	2.394
g_2	2.281
g_3	1.882
$\Delta g = g_1 - g_3$	0.512

Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie der Verbindungen 13⁺, bei 110 K und RT nach chemischer Oxidation in CH₂Cl₂,

$$^a g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}.$$

Die durch elektrochemische Reduktion erhaltene Spezies 13[•] zeigte bei Raumtemperatur ein nur wenig intensives isotropes Signal, bei 110 K ist kein eindeutiges Ergebnis feststellbar. Aus dem g-Faktor von 1.999 könnte geschlossen werden, dass bei RT der Spin hauptsächlich auf dem Liganden liegt. Da bei 110 K kein interpretierbares Signal gemessen werden konnte, kann die Möglichkeit eines intramolekularen Elektronentransfers des Spins, wie es beim Chloro-Analogen 8[•] der Fall ist, nicht ausgeschlossen werden.

Abbildung 71



X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von 14a⁺,
gemessen von Alexa Paretzki,
bei 110 K nach chemischer Oxidation in CH₂Cl₂.

Tabelle 62

Simulationsparameter: g-Faktoren: g_1, g_2, g_3 $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$ $\Delta g = g_1 - g_3$ Lorentz/Gauß-Verhältnis: Lo/Ga Linienbreiten: $\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3$ / G	Komplex	14a⁺
	g_1	2.290
	g_2	2.171
	g_3	1.926
	g_{iso}	2.134
	Δg	0.364
	Lo/Ga	0.50
	ΔB_1	130.00
	ΔB_2	48.00
	ΔB_3	60.00

Simulationsparameter der oxidierten Spezies **14a⁺**.

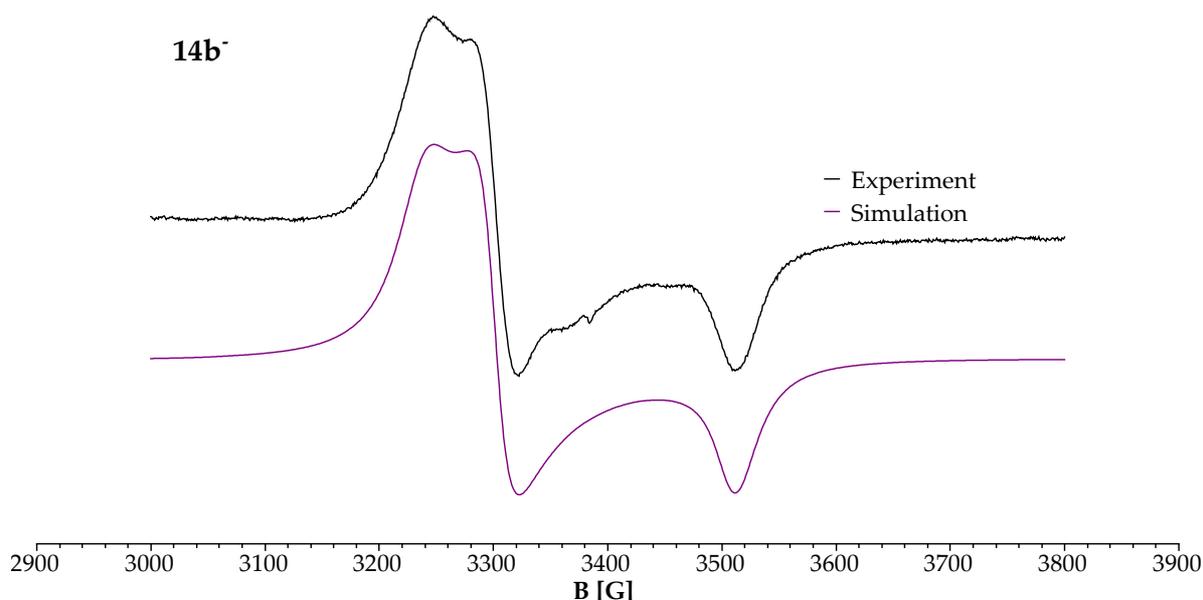
Die durch chemische Oxidation (mit Hilfe von Thianthreniumperchlorat) erzeugte Spezies $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{SCN})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+}$ **14a⁺** zeigt ein typisches Ruthenium(III)-artiges ESR-Signal^[97] (Abbildung 71). Der isotrope g-Faktor mit 2.132 spricht für einen metallzentrierten Spin. Im Vergleich zum Chloro-Analogen **16⁺** ist die g-Anisotropie um 0.082 höher, was einen höheren Metallbeitrag am entstandenen SOMO nahe legt. Die Abgabe des Elektrons erfolgt demnach vom Brückenliganden und die oxidierte Spezies kann als $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cym})(\text{SCN})(\mu\text{-abpy}^0)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^{2+}$ formuliert werden.

Tabelle 63

Komplex	14a⁺ ^a	14a⁻ ^b
$g_{\text{iso}}^{\text{c}}$	2.132	2.148
g_1	2.290	n.r.
g_2	2.162	n.r.
g_3	1.927	n.r.
$\Delta g = g_1 - g_3$	0.362	< 0.xxx

Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie der Verbindungen **14a⁺** und **14a⁻**,
 110 K, ^achem. Oxidation / CH_2Cl_2 ; ^b CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 ,
^c $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$.

Die elektrochemisch erzeugte Radikalspezies **14a⁻** weist auch bei 110 K nur ein wenig intensives Signal auf. Es ist keine Anisotropie sichtbar, der isotrope g-Faktor kann mit 2.148 dennoch bestimmt werden. Mit diesem hohen Wert kann von einem eher metallzentrierten Spin ausgegangen werden, die Reduktion erfolgt demnach auf dem Brückenliganden. Wie vorher beschrieben könnte eine Dissoziation des Thiocyanats nach der ersten Reduktion erfolgen, wodurch sich das wenig intensive ESR-Signal erklären ließe. Im Vergleich zu Verbindung **16⁻** sind beide isotrope g-Faktoren mit einem Unterschied von 0.007 nahezu identisch. Dementsprechend beeinflusst die Substitution des Chlorids durch das schwefelgebundene Thiocyanat die Lokalisation der Elektronenaufnahme nicht.

Abbildung 72

X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von **14b⁻**,
gemessen von Alexa Paretzki,
bei 110 K in einer 0.1 M Lösung von Bu₄NPF₆ in CH₃CN.

Tabelle 64

Simulationsparameter:	Komplex	14b [•]
g-Faktoren: g_1, g_2, g_3	g_1	2.095
$g_{iso} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$	g_2	2.053
$\Delta g = g_1 - g_3$	g_3	1.928
Lorentz/Gauß-Verhältnis: Lo/Ga	g_{iso}	2.027
Linienbreiten: $\Delta B_1, \Delta B_2, \Delta B_3 / G$	Δg	0.167
	Lo/Ga	0.00
	ΔB_1	35.50
	ΔB_2	24.50
	ΔB_3	27.50

Simulationsparameter der reduzierten Spezies 14b[•].

Das X-Band-ESR-Spektrum des reduzierten N-gebundenen Isomers 14b[•] zeigt ein anisotropes Signal mit einem gemittelten isotropen g-Faktor von 2.022 (Abbildung 72). Im Vergleich zum S-gebundenen Isomer ist dieser um 0.127 kleiner, was auf einen höheren Ligandenanteil am entstandenen SOMO nahe legt.

Tabelle 65

Komplex	14b [•]
g_{iso}^a	2.025
g_1	2.085
g_2	2.048
g_3	1.929
$\Delta g = g_1 - g_3$	0.156

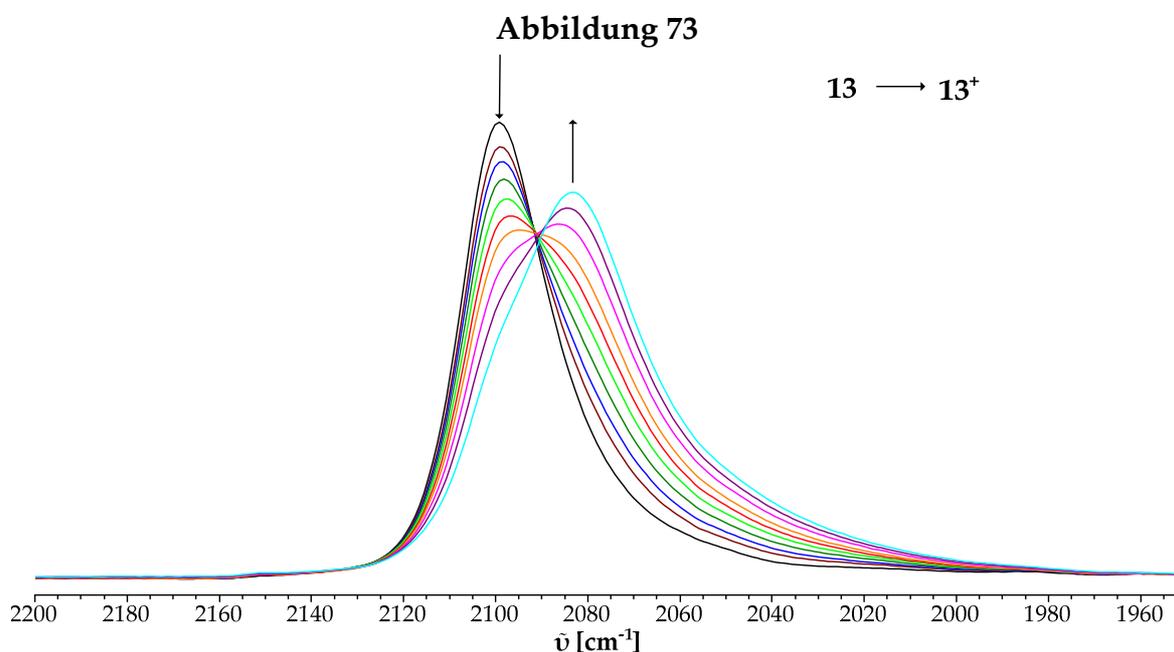
Isotrope sowie anisotrope g-Faktoren und g-Anisotropie der Verbindung 14b[•],
110 K, CH₃CN / 0.1 M Bu₄NPF₆, $g_{iso} = \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$.

Im Vergleich zum Chloro-Analogen 16^[46] ist die g-Anisotropie von 14b[•] um 0.351 geringer, liegt jedoch näher an der g-Anisotropie des [Ru(bpy)₂(μ-abpy)Ru(acac)₂]⁺ 17[•] (0.034)^[47]. Daraus kann aufgrund des π-akzeptiven NCS auf eine leichtere Überführung des Elektrons vom abpy²⁻ auf das {Ru^{III}(acac)₂}-Fragment geschlossen und die erhöhte Elektronendichte besser kompensiert werden. Folglich ist die

reduktionsinduzierte Abspaltung des Pseudohalogenids im N-gebundenen Isomer gegenüber dem S-gebundenen Isomer erschwert.

5.7 IR-Spektroelektrochemie

Die Messungen der Verbindung **13** wurden in einer OTTLE-Zelle^[63] (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell) bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Bu_4NClO_4 -Lösung in Dichlormethan durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 66 sind die CN-Valenzschwingung der reversibel erreichbaren Redoxzustände aufgeführt.



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindung **13** (reversible Oxidation),
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

In Abbildung 73 ist die reversible Oxidation des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **13** dargestellt. Wie schon in der Cyclovoltammetrie ist die Re-Reduktion zu negativem Potential verschoben, das Ausgangsspektrum kann aber wieder zurück erhalten werden. Während der Oxidation verschiebt sich die CN-Valenzschwingung um 17 cm^{-1} zu niedrigerer Energie, was für eine marginale Änderung der Bindungsordnung spricht. Dementsprechend spricht dieses nicht für eine Oxidation an dem $\{\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})\}$ -Fragment, da eine höhere Verschiebung von mind. 34 cm^{-1} erwartet werden kann (siehe Kapitel 3.6). Desweiteren kommt es nicht zu einer

Aufspaltung der Bande da auch hier nur ein Pseudohalogenid enthalten ist, welches im Einklang mit den Erkenntnissen des $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^{2+} 5^+$ steht (siehe Kapitel 3.6)

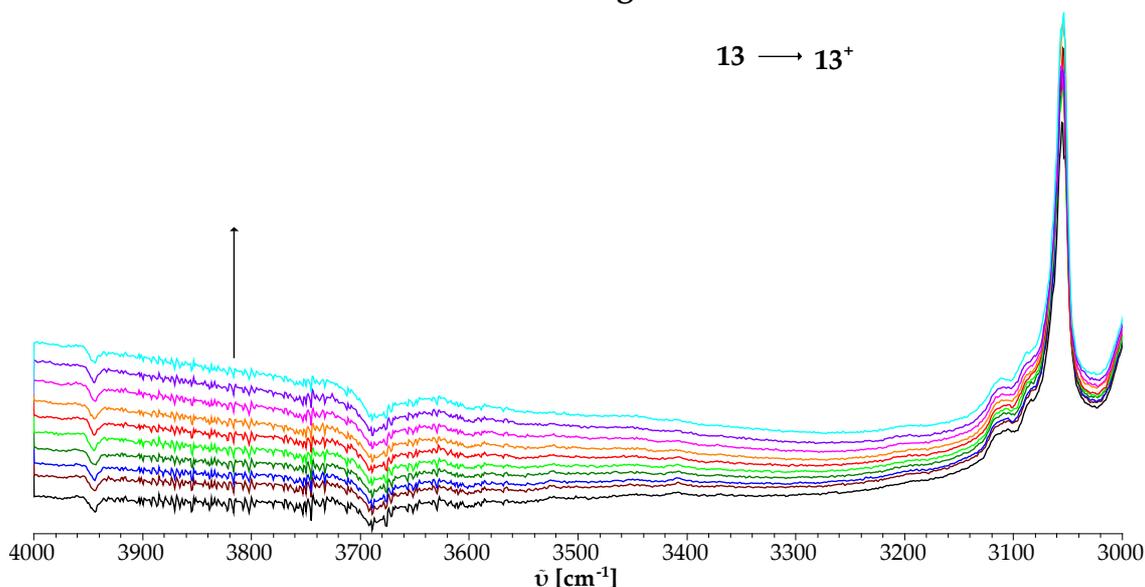
Tabelle 66

	$\tilde{\nu}_{\text{NC(s)}} [\text{cm}^{-1}]$
13⁺	2082, 4000
13	2099
13⁻	2103, 4000

CN-Valenzschwingung der Redoxspezies der Verbindung **13ⁿ**,
RT, CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4ClO_4 .

Zusätzlich zu der Verschiebung entsteht im Nahinfrarotbereich eine neue Elektronenabsorptions-Bande (Abbildung 74), welche ihr Maximum außerhalb der Messgrenze ($> 4000 \text{ cm}^{-1}$) des verwendeten Detektors besitzt.

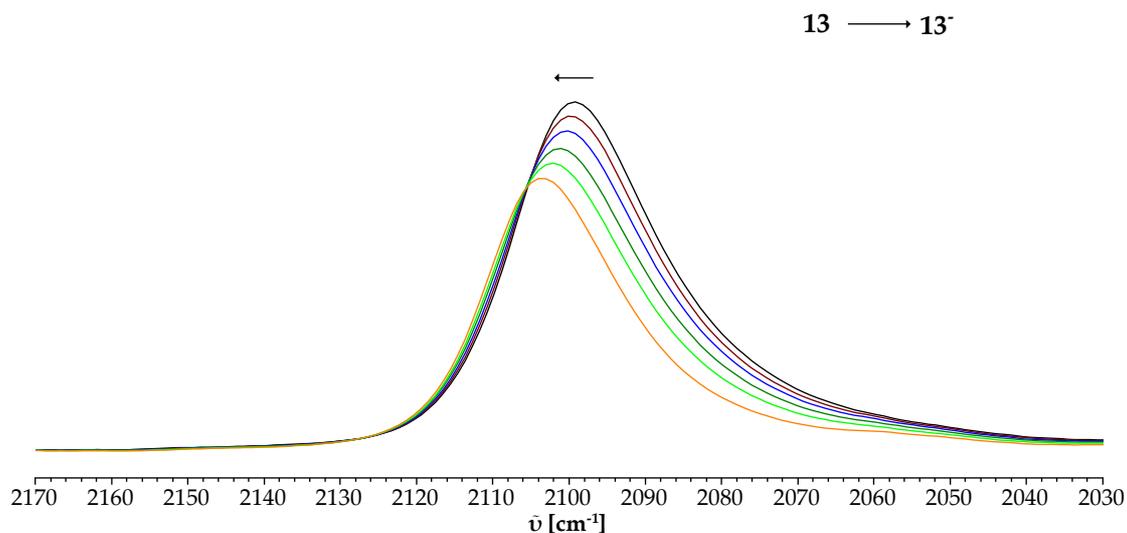
Abbildung 74



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindung **13** (reversible Oxidation),
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Diese Bande kann einem IVCT/MMCT-Übergang zwischen zwei unterschiedlich oxidierten Rutheniumzentren zugeordnet werden. Kombiniert man die Höhe der Verschiebung der CN-Valenzschwingung und die Bande im Nahinfrarotbereich mit den Ergebnissen aus der ESR-Spektroelektrochemie, so kann die oxidierte Spezies **13⁺** als $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy}^*)\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{acac})_2]^{2+}$ definiert werden.

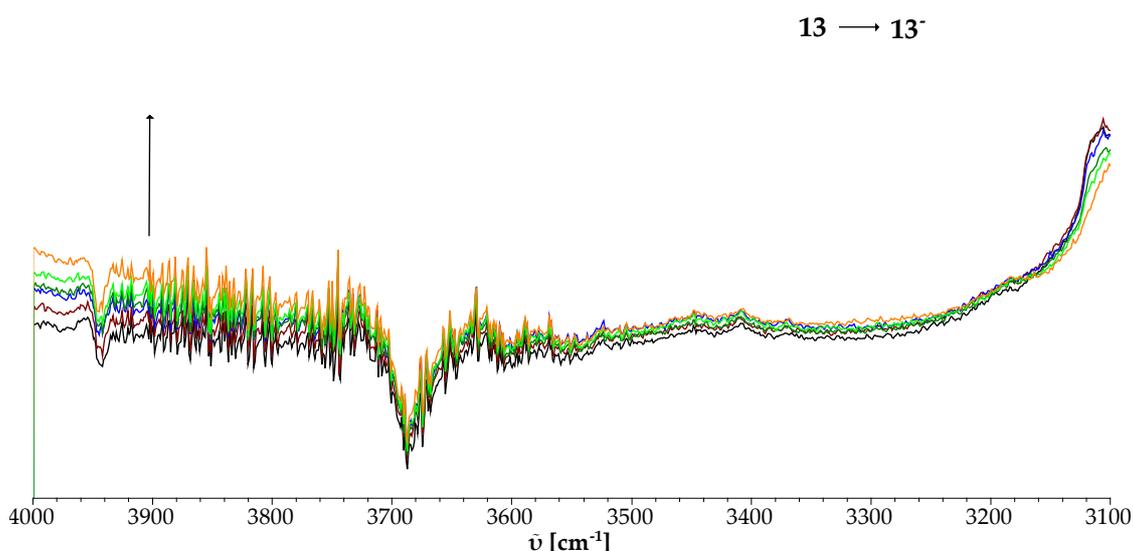
Abbildung 75



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindung **13** (reversible Reduktion),
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Während der Reduktion der Verbindung **13** verschiebt sich die CN-Valenzschwingung um 4 cm^{-1} zu höherer Wellenzahl und verliert dabei etwas an Intensität (Abbildung 75). Zusätzlich kann am Rande des Spektrums bei 4000 cm^{-1} (Abbildung 76) eine sich im Nahinfrarotbereich befindliche neue Bande gefunden werden, welche aber weit weniger intensiv ist als bei der Oxidation.

Abbildung 76



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindung **13** (reversible Reduktion),
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Diese könnte ähnlich wie bei **13**⁺ einen IVCT-Übergang eines gekoppelten Ru^{II}/Ru^{III}-Systems darstellen und würde die postulierte Übertragung eines Elektrons innerhalb des Moleküls untermauern. Die Verschiebung der CN-Valenzschwingung ist durch die erhöhte Elektronendichte des {Ru(trpy)(NCS)}-Fragments und die resultierende erhöhte Rückbindung des Metalls erklärbar. Allerdings spielt es hierbei keine Rolle, ob die Reduktion am abpy oder am {Ru(acac)₂}-Fragment stattfindet.

Bei der Verbindung [Ru(Cym)(CNS)(μ-abpy)Ru(acac)₂]⁺ **14** konnte für beide Ambidenzomere keine reversibel durchführbaren Messungen erhalten werden. Während der Messung der irreversiblen ersten Reduktion bildet sich bei beiden Komplexen jeweils eine neue Bande bei 2055 cm⁻¹. Diese entspricht der CN-Valenzschwingung des ungebundenen Thiocyanats. Wie schon in der cyclovoltammetrischen Messung diskutiert, kann von einer reduktionsinduzierten Pseudohalogenid-Abspaltung ausgegangen werden, die überschüssige Elektronendichte wird durch Dissoziation verringert, unabhängig um welches Isomer es hierbei handelt.

5.8 UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie

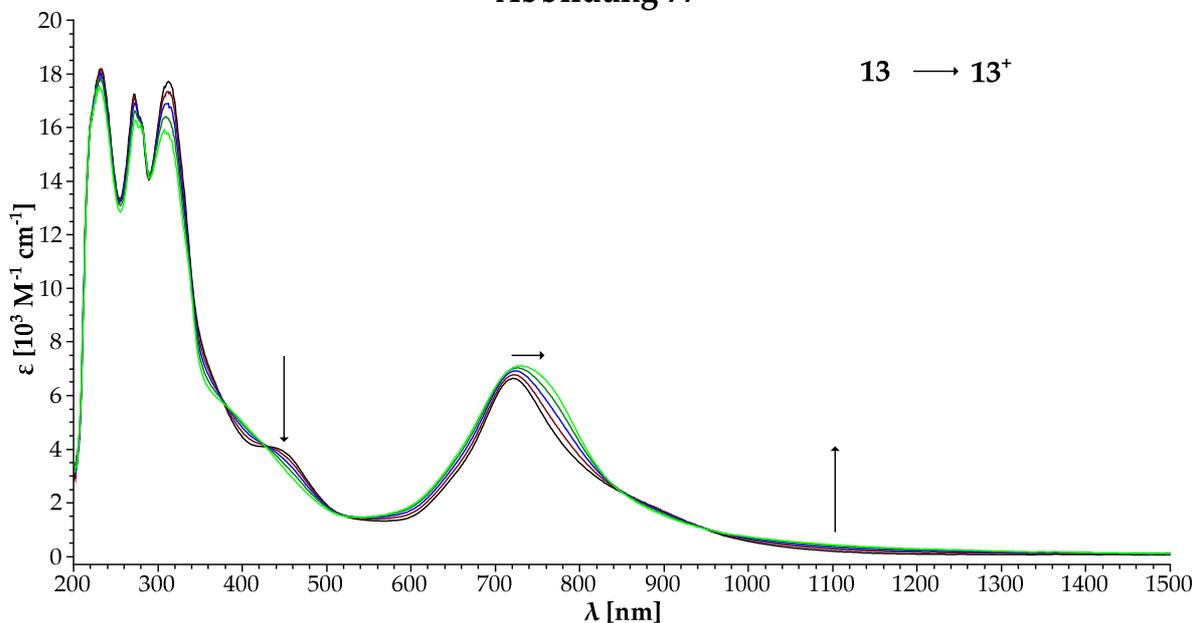
Alle Messungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[63] (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell) bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Bu₄NClO₄-Lösung in Dichlormethan (Verbindung **13**) oder in einer 0.1 M Bu₄NPF₆-Lösung in Dichlormethan (**14a**) bzw. Acetonitril (**14b**) durchgeführt.

In den nachfolgenden Tabellen 68-70 sind die lokalen Bandenmaxima aller hier diskutierten Koordinationsverbindungen nach Oxidation beziehungsweise Reduktion aufgeführt.

Im Ausgangszustand zeigen alle Verbindungen starke π-π*-Übergänge im UV-Bereich. Die bereits bekannten MLCT-Übergänge der Rutheniumzentren ins π*-Orbital des abpy liegen bei 624-721 nm bzw. 379-447 nm. Im Vergleich zu den Chloro-Analoga **8** bzw. **16**^[46] kann kein signifikanter Einfluss des Thiocyanats auf die Lage der Bandenmaxima beobachtet werden. Die in den Kapitel 2 und 3

beschriebenen Übergänge des 2π -Orbitals vom Schwefel in ein leeres d-Orbital des Rutheniums können hier nicht gefunden werden, da diese wahrscheinlich von anderen intensiveren charge transfer-Absorptionen überlagert werden.

Abbildung 77



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Oxidation von **13**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Die Oxidation des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **13** generiert zwei wenig intensive Banden im sichtbaren sowie im Nahinfrarotbereich (Abbildung 77). Desweiteren verschiebt sich die intensive MLCT-Bande des $\text{Ru}(d\pi)/\text{acac}(\pi)$ -Übergangs um 14 nm zu geringerer Energie. Der Übergang des $\{\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})\}$ -Fragments in das $\pi^*(\text{abpy})$ -Molekülorbital bei 447 nm verschwindet während des Redoxprozess.

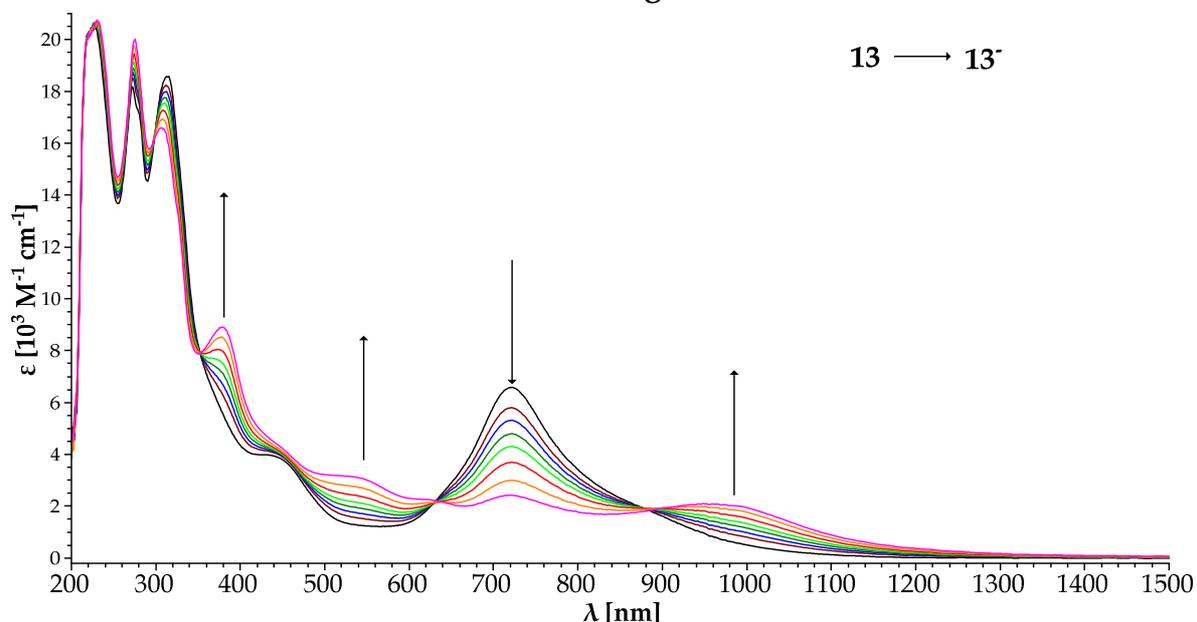
Tabelle 67

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
13⁺	230 (17.52), 273 (16.28), 310 (15.77), 735 (7.08), 1099 (0.43), 2100 (0.06)
13	228 (20.41), 272 (18.16), 314 (18.56), 447 (3.85, s), 721 (6.59)
13⁻	230 (20.73), 275 (20.00), 306 (16.59), 379 (8.90), 539 (3.10), 983 (2.03)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **13ⁿ**,
RT, CH_2Cl_2 / Bu_4NClO_4 .

Die Bande im Nahinfrarotbereich besitzt ihr Maximum, wie schon in der IR-Spektroelektrochemie, außerhalb des Messfensters (> 2200 nm). Im Einklang mit den Ergebnissen aus der ESR- und IR-Spektroelektrochemie kann diese Bande einem IVCT/MMCT-Übergang zwischen den beiden unterschiedlich oxidierten Metallzentren zugeordnet werden. Die intensivste Bande bei 735 nm stellt, in Analogie zum $[(\mu\text{-oxa})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}]^{+199}$, einen LMCT-Übergang vom acac zum $\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{d}\pi)$ dar. Allerdings kann durch die geringe Rotverschiebung von 14 nm das Verschwinden der MLCT-Bande aus dem Ausgangszustand bei 721 nm nicht mehr klar detektiert werden und erscheint stattdessen als Verschiebung. Desweiteren liegt unter dieser Bande ebenfalls der MLCT-Übergang des $\{\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})\}$ -Fragments zum Brückenliganden. Die neue, schwach intensive Bande bei 1099 nm kann entweder einem weiteren IVCT/MMCT-Übergang zwischen den beiden Metallzentren oder einem weiteren LMCT des donativen Co-Liganden acac zum Ru^{IV} . Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den vorherigen, woraus folglich die Formulierung von $\mathbf{13}^+$ als $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy}^+)\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{acac})_2]^{2+}$ unterstützt wird.

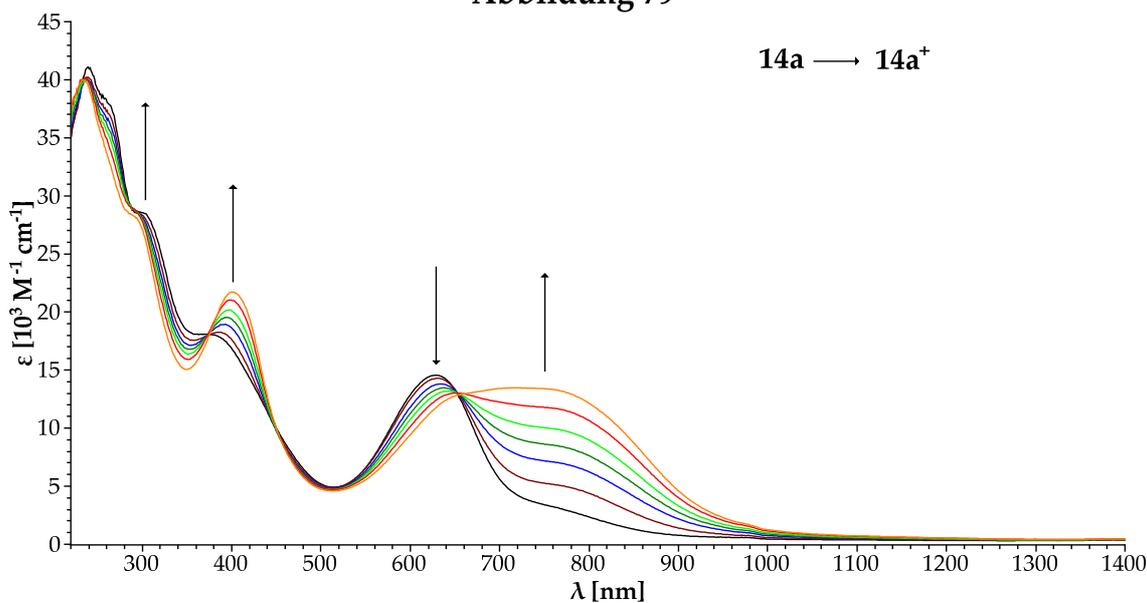
Abbildung 78



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von $\mathbf{13}$,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NClO_4 in CH_2Cl_2 .

Die neutral geladene reduzierte Spezies **13⁻** zeigt das gleiche Spektrum (Abbildung 79) wie das Chloro-Analogen **8⁻**. Wie schon in früheren Kapiteln geklärt wurde, nimmt das Thiocyanat keinen Einfluss auf das LUMO beziehungsweise auf den Ort der Reduktion. Dementsprechend können zwei der drei neu generierten Banden (983 nm und 539 nm) MLLCT-Übergängen vom $\text{abpy}(\pi)/\text{Ru}(\pi)$ ins π^* -Orbital des trpy und des abpy zugeordnet werden. Die dritte Bande bei 379 nm entspricht einem MLLCT $\text{Ru}(d\pi)/\text{abpy}(\pi)/\text{acac}(\pi) \rightarrow \text{trpy}(\pi^*)$ Aufgrund dieser Tatsache kann zudem von einem intramolekularen Elektronentransfer ausgegangen werden, was durch die ESR-Spektroskopie nicht eindeutig geklärt werden konnte. Folglich kann **13⁻** als Mischform zwischen $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy}^{\bullet-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^0$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^0$ angesehen werden.

Abbildung 79



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Oxidation von **14a**,
gemessen von Dr. Jan Fiedler,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 .

Die Oxidation des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{SCN})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **14a** ist in Abbildung 79 dargestellt. Während des Redoxprozesses verschwinden die beiden MLCT-Banden und es formieren sich vier neue Banden. Die Bande bei niedrigster Wellenlänge entspricht wie im Chloro-Analogen **16⁺**^[46] dem MLCT-Übergang des $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ -Fragments ins π^* -Orbital des abpy, da dieser durch den Austausch unbeeinflusst bleibt.

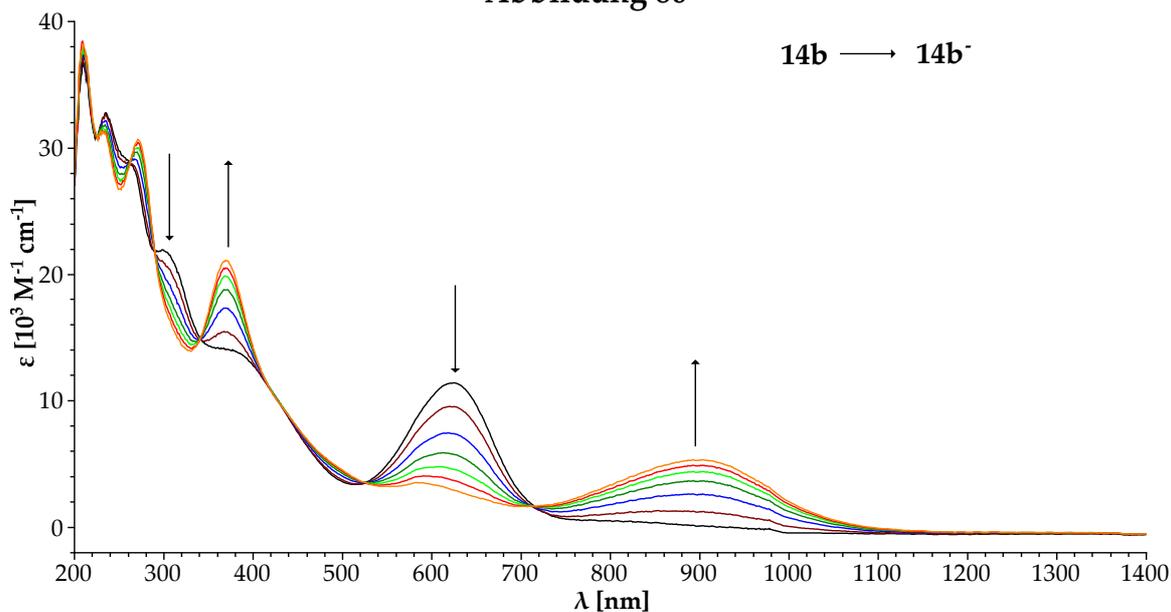
Tabelle 68

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
14a⁺	234 (39.99), 292 (28.11), 401 (21.70, s), 651 (12.81), 752 (13.38), 2150 (0.28)
14a	239 (41.09), 262 (37.90), 303 (28.48, s), 384 (17.93), 628 (14.56)
14a⁻	234 (36.89), 271 (38.09), 371 (25.10), 883 (8.21)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **14aⁿ**,
RT, CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆.

Die Bande im visuellen Bereich ist im Vergleich zu **16⁺** sehr breit, welches durch Überlagerung zweier Banden verursacht wird. Die erste Bande bei 651 nm entspricht dem LMCT-Übergang des Thiocyanats, welcher durch die Lokalisation des 2π -Orbitals am Schwefel des Thiocyanats sowie der verringerten Elektronendichte innerhalb des Moleküls erleichtert wird. Die zweite Bande bei 752 nm wird in Analogie zum Chloro-Analog **16⁺** dem MLCT-Übergang des π -akzeptiven Fragments zum oxidierten Brückenliganden zugeordnet, die Rotverschiebung um 27 nm wird durch das donative schwefelgebundene Thiocyanat erklärbar. Durch das Auftauchen einer schwachen IVCT-Bande bei 2150 nm im Nahinfrarotbereich kann **14a⁺** als gemischt-valente Ru^{II}/Ru^{III}-Spezies der Klasse II nach Robin/Day^[32] betrachtet werden.

Abbildung 80



UV-VIS/NIR-spektroelektrochemische Reduktion von **14b**,
bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu₄NPF₆ in CH₃CN.

Durch die schnellere Messmethode können die ersten Reduktionen der beiden Ambidenzisomere des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **14a** und **14b** mittels UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie im Gegensatz zur IR-Spektroelektrochemie reversibel gemessen werden. Da beide Verbindungen dasselbe Spektrum zeigen, sollen sie hier nebeneinander diskutiert werden. Durch die erhaltenen isosbestischen Punkte kann auf eine langsamere reduktionsinduzierte Abspaltung des Thiocyanats als die des Chlorids geschlossen werden.

Tabelle 69

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], s: Schulter)
14b	209 (37.11), 235 (32.78), 265 (28.60), 303 (21.76), 389 (s, 13.57), 625 (11.42)
14a	209 (38.22), 233 (31.27), 271 (30.68), 369 (21.11), 894 (5.31)

Lokale Bandenmaxima der Redoxspezies der Verbindungen **14a**,
RT, CH_3CN / Bu_4NPF_6 .

Während des Redoxprozesses (Abbildung 80) verschwinden beide MLCT-Banden und es werden zwei neue Banden generiert, wobei eine bei rund 900 nm und die zweite bei rund 370 nm liegt. In Analogie zu **16** kann die Bande bei niedrigster Energie einem Übergang $\text{Ru}(d\pi)/\text{acac}(\pi)$ ins LUMO zugeschrieben werden, während für die zweite insgesamt fünf Übergänge berechnet wurden. Vornehmlich handelt es sich hierbei um CT-Übergänge vom $\text{Ru}(d\pi)$ in die π^* -Orbitale der Co-Liganden acac und Cym sowie des Brückenliganden.

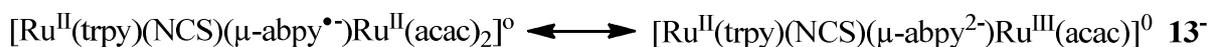
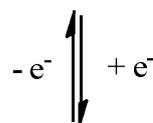
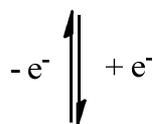
5.9 Zusammenfassung

Alle hier synthetisierten und diskutierten Verbindungen des Typs $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **13** und **14** besitzen einen antiferromagnetisch gekoppelten radikalverbrückten $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Ausgangszustand. Für das $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **13** konnte der elektronische Ausgangszustand mit Hilfe einer DFT-berechneten Struktur unterstützt werden. Durch den basischen Co-Liganden trpy kann bei Verbindung **13** nur das N-gebundene Isomer erhalten werden, im Gegensatz zu Verbindung **14** ($-\text{SCN}$ **14a**, $-\text{NCS}$ **14b** mit $\text{L} = \text{Cym}$). Die

cyclovoltammetrischen Messungen zeigten für jede Verbindung vier Redoxprozesse, wobei immer die erste Reduktion und bei **14a** die erste Oxidation reversibel ist. Die Elektronenabgabe von **13** ist zwar elektrochemisch irreversibel, spektroelektrochemisch hingegen nicht. Desweiteren konnte kein signifikanter Einfluss des Thiocyanats auf den HOMO-LUMO-Abstand festgestellt werden.

Die durch chemische Oxidation erzeugte Spezies **13⁺** zeigt in der ESR-Spektroskopie bei 110 K ein anisotropes Signal mit einem isotropen g-Faktor von 2.067 erhalten. Zusätzlich wird eine weitere Resonanz bei ca. 1200 G erhalten, welches einem Quartett-Zustand mit einem verbotenen Übergang von $\Delta m = 3$ für ein System $S = 3/2$ entspricht. Durch das Vorhandensein dieses Drittfeldsignals kann die oxidierte Spezies **13⁺** nach theoretischen Betrachtungen nur noch entweder als $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{abpy}^{\bullet-}/\text{Ru}^{\text{III}}$ oder $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^{\bullet-}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ formuliert werden. In Kombination mit der IR- und UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie kann davon ausgegangen werden, dass der Redoxprozess auf dem $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}$ -Fragment stattfinden muss. Dieses wird durch die geringe Verschiebung der CN-Valenzschwingung um 17 cm^{-1} und das Auftauchen einer IVCT-Bande im Nahinfrarotbereich unterstützt. Demnach beeinflusst das Thiocyanat zwar nicht die Lage der Grenzorbitale, aber durch die verringerte Elektronendichte des $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{NCS})\}$ -Fragments wird die Oxidation des Ru(III) begünstigt und die des Brückenliganden unterdrückt.

Abbildung 81



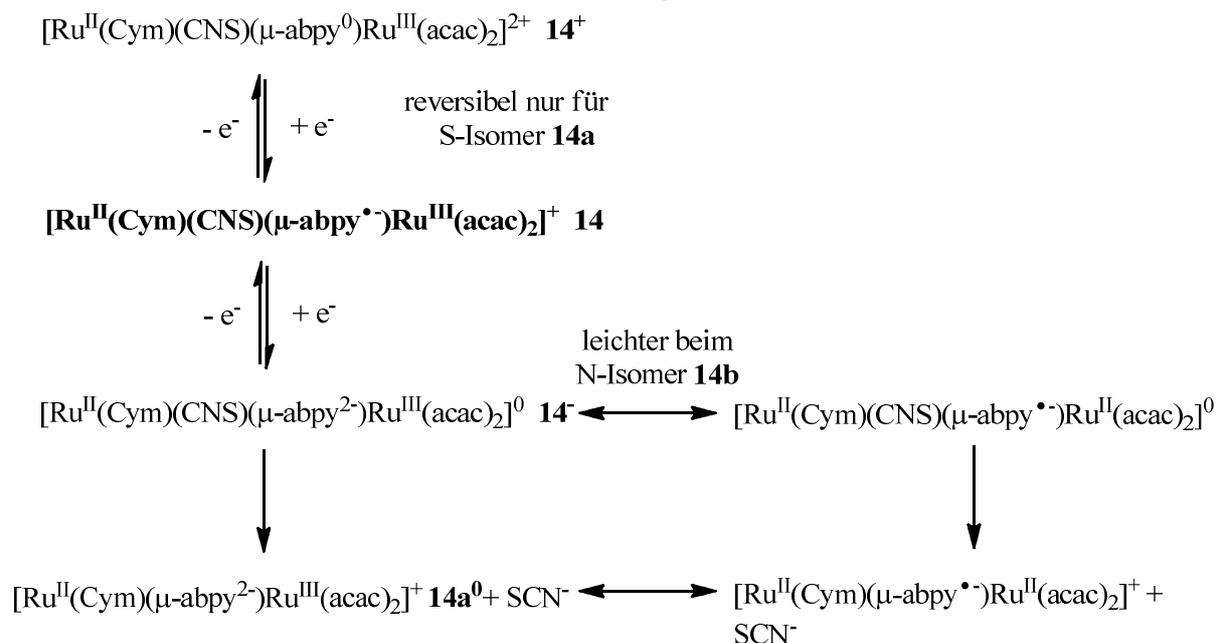
Redoxschema der Verbindung **13**.

Die reduzierte Spezies **13⁻** zeigt in der ESR-Spektroskopie bei Raumtemperatur ein isotropes Signal mit einem ligandenzentrierten Spin, woraus eine Elektronenaufnahme des Ru^{III} resultiert. Aus der IR-Spektroelektrochemie kann eine nur geringe Erhöhung des Dreifachbindungscharakters der CN-Bindung festgestellt werden. Erst aus der UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie kann im Vergleich zum Chloro-Analogen **8⁻** auf eine Übertragung des Elektrons vom {Ru^{II}(acac)₂}-Fragment auf das abpy⁻ geschlossen werden, sodass zwei Grenzzustände für **13⁻** formuliert werden kann (Abbildung 81).

Im Gegensatz zu Verbindung **13** konnte bei den Ambidenzisomeren in der Cyclovoltammetrie nach der ersten Reduktion eine Eliminierung des Pseudohalogenids beobachtet werden, um die hohe Elektronendichte zu kompensieren. Dieses konnte zudem in der IR-Spektroelektrochemie durch das Auftauchen der CN-Valenzschwingung des ungebundenen NCS⁻ bei 2055 cm⁻¹ verifiziert werden, wodurch der Redoxprozess nicht mehr reversibel gemessen werden konnte.

Die reversible Oxidation des [Ru(Cym)(SCN)(μ-abpy)Ru(acac)₂]⁺ **14a** verläuft wie beim Chloro-Analogen **16⁺**^[46] auf dem Brückenliganden, woraus ein anisotropes ESR-Signal mit einem isotropen g-Faktor von 2.132 resultiert. Die Bandenverschiebung während des Redoxprozess in der UV/VIS/NIR-Spektroskopie ähnelt dem des **16⁺**, wobei die Breite der intensivsten Bande bei 752 nm auf eine Überlagerung zweier Übergänge schließen lässt. Neben dem bekannten MLCT-Übergang des {Ru(trpy)(NCS)}-Fragments zum oxidierten Brückenliganden kann der zweite einem LMCT des 2π-Orbitals des Schwefels in ein leeres d-Orbital des Rutheniums zugeordnet werden, welcher durch die erniedrigte Elektronendichte erleichtert wird.

Abbildung 82



Redoxschema der Verbindung **14**.

Die isotropen g-Faktoren der reduzierten Spezies **14a⁻** und **14b⁻** weisen einen Unterschied von 0.127 auf. Wie aufgrund der Eigenschaften der unterschiedlichen Koordinationsenden des Thiocyanats zu erwarten ist, \u00e4hneln das S-gebundene Isomer st\u00e4rker dem von **16**^[46], woraus eine hohe Metallbeteiligung am SOMO resultiert. Bei **14b⁻** hingegen ist dieser Beitrag deutlich geringer, wodurch es demnach zu einer leichteren \u00dcbertragung des Elektrons zwischen dem Br\u00fcckenliganden und dem donativen Fragment kommt (Abbildung 82). Es verh\u00e4lt sich also eher wie das $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+}$ **17**^[47].

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen einen nicht zu vernachl\u00e4ssigbaren Einfluss des Thiocyanats auf die Redox Eigenschaften dieses Typs von Komplexen. Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Wahl des Br\u00fcckenliganden, sondern auch ein Austausch des Chlorids die Lokalisation und Stabilisierung von Oxidationsstufen beeinflusst. Durch die reduktionsinduzierte Dissoziation des Pseudohalogenids sind diese Verbindungen als Bindungszentren f\u00fcr die homogene Katalyse^[103] interessant.

Kapitel 6

Experimenteller Teil

6.1 Sicherheitsaspekte

Unter Verwendung von geeigneter Schutzausrüstung wurden alle Umsetzungen und Aufarbeitungen in einem Abzug durchgeführt. Die Sicherheitsdaten der Produkte sind nicht verfügbar und können deswegen nicht angegeben werden.

6.2 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von folgenden Unternehmen bezogen:

2,2'-Bipyridin (99 %) [ABCR], Ruthenium(III)chlorid hydrat (99.9 %) [ABCR], 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin [Acros], Natrium perchlorate (98%) [ABCR], 2,2':6,2''-Terpyridin (98%) [ABCR], 2-Aminopyridine [ABCR], Nitrosobenzene [Aldrich], Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat [ABCR], Silber(I) perchlorate [ABCR], 4,4',4''-Tri-tert-Butyl-2,2':6,2''-terpyridine [Aldrich], α -Phellandrene, Natriumhypochloritlösung [Merck], Ammoniumhexafluorophosphat [ABCR], Silber(I) hexafluorophosphat [ABCR].

Die oben genannten Edukte wurden keiner weiteren Reinigung unterzogen und in der verfügbaren Qualität verwendet.

Die weiteren verwendeten Lösungsmittel wurden über den jeweils geeigneten Trocknungsmittel unter Argon-Atmosphäre absolutiert.

Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel, 60 Dm [Merck] oder mit Aluminiumoxid durchgeführt.

Das verwendete Argon (5.0) [Air Liquid] wurde direkt eingesetzt.

6.3 Geräte und Messtechnik

6.3.1 Elementaranalyse

Frau B. Förtsch führte die CHN-Verbrennungsanalysen an einem Perkin Elmer Analyser 240 durch.

6.3.2 NMR- Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden von Frau K. Török und Frau Benzinger an einem Bruker AV 250 Spektrometer (Resonanzfrequenzen: ^1H = 250.133 MHz; ^{13}C = 60.000) aufgenommen. Positive Vorzeichen stehen für eine Tieffeldverschiebung relativ zur Resonanzfrequenz des jeweiligen Standards. Als interner Standard diente bei der ^1H -NMR-Spektroskopie das ^1H -Signal des protonierten Anteils des deuterierten Lösungsmittels. Der Bezugspunkt für diese Signale ist jeweils das Resonanzsignal von Tetramethylsilan (TMS: $\delta = 0.00$ ppm)

6.3.3 Cyclovoltammetrie

Die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen erfolgte an einem Potentiostaten / Galvanostaten des Typs M 273 A mit einem Funktionsgenerator des Typs M 175 der Firma E&G. Die Informationsverarbeitung wurde mit Hilfe des Programms Electrochemistry PowerSuite von Princeton Applied Research durchgeführt. Die Messanordnung bestand aus einer Dreielektrodenkonfiguration, wobei als Arbeitselektrode Glassy Carbon oder Platin, als Gegenelektrode Platin und als Pseudo-Referenzelektrode Silber verwendet wurde. Sämtliche Messungen erfolgten unter Argon-Atmosphäre in Dichlormethan, Acetonitril beziehungsweise in Propylene carbonat mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat oder Tetrabutylammoniumperchlorat (0.1 M) als Leitsalz. Als interner Standard diente Decamethylferrocen / Decamethylferrocenium ($\text{Fc}^* / (\text{Fc}^*)^+$) und Ferrocen / Ferrocenium ($\text{Fc} / (\text{Fc})^+$), wobei schlussendlich alle Messungen auf Ferrocen / Ferrocenium geeicht wurden.

6.3.4 Massenspektrometrie

Die Spektren wurden an einem Bruker Daltronics Mikrotof-Q-Massenspektrometer von Frau K. Wohlbold und Herr J. Trinkner aufgenommen. Die angewendete Methode war ESI (Elektronenspray-Ionisation).

6.3.5 Infrarot- Spektroskopie

Festkörper-IR-Spektren wurden an einem Nicolet 6700 FTIR-Spektrometer über einen MCTA-Detektor auf einer Smart Orbit Einheit mit Diamant-Kristall aufgenommen.

6.3.6 UV/VIS-Spektroskopie

Die Messung von Absorptionsspektren wurde an einem UV 160 von Shimadzu in 10 mm Quarzküvetten der Firma Helma durchgeführt.

6.3.7 UV/VIS/NIR- und IR- Spektroelektrochemie

Die UV/VIS/NIR- und IR-spektroelektrochemischen Messungen wurden teilweise von Herrn Dr. Ing. J. Fiedler durchgeführt. Für erstere Messungen wurde ein TIDAS Diodenarray Spektrometer der Firma J&M verwendet. Die IR-SEC wurde an einem Nicolet 6700 FTIR-Spektrometer über einen MCTA-Detektor durchgeführt. Alle Messungen und Elektrolysen erfolgten in einer OTTLE-Zelle^[63] (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell), wobei die Fenster dieser Messzelle aus Calciumfluorid (der Abstandshalter aus Polyethylen) bestehen. Die Messzelle besitzt drei integrierte Elektroden, wobei als Arbeits- und Gegenelektrode ein Platinnetz und als Pseudo-Referenzelektrode ein Silberblech verwendet wurde. Die Verfolgung des Stromflusses während der Elektrolyse erfolgte über einen analogen x/y-Schreiber.

6.3.8 ESR- Spektroelektrochemie

Alle Messungen wurden von Frau Dipl. Chem. Alexa Paretzki an einem Bruker EMX-Spektrometer im X-Band bei Raumtemperatur und 110 K durchgeführt. Paramagnetische Spezies wurden durch Elektrolyse mit einer Zweielektrodenanordnung (Platindrähte) *in situ* generiert. Die Messungen erfolgten in Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Elektrolyt. Die Auswertung wurde mit Hilfe des Programm Bruker WINEPR durchgeführt.

6.3.9 DFT-Rechnung

Die optimierte Struktur des Ausgangszustandes wurde von Frau Dr. Hemlata Agarwala (IIT Bombay) mittels DFT (Dichtefunktionaltheorie) unter Verwendung des Programm-Pakets *Gaussian03*^[104] berechnet. Im Rahmen der Rechnungen wurde der Basisfunktionssatz LANL2DZ^[105] für das Ruthenium und für die übrigen Atome die 6-31G(d) polarisierten split-valence double-zeta Basissätze verwendet. Zur Optimierung der Struktur wurde das (R)B3LYP-Dichtefunktional^[106] benutzt. Die berechnete Struktur wurde mittels *ChemCraft* visualisiert^[107].

6.4 Synthesen

Soweit nicht anders angegeben wurden sämtliche Arbeitsschritte, bis auf die Filtration und die Säulenchromatographie unter inerter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Standard Schlenktechnik durchgeführt.

Die Verbindungen abpy^[108], pap^[109], abcp bzw. cabp^[94], [Ru(Cym)(Cl)₂]₂^[110], [Ru(trpy)Cl₃]^[111], [Ru(trpy*)Cl₃]^[84], [Ru(trpy)(abpy)(Cl)]ClO₄^[77], [Ru(acac)₂(CH₃CN)₂]^[112], [Ru(acac)₂(abpy)]^[92,93], [Ru(Cym)(bpy)(Cl)]PF₆^[38], [Ru(Cym)(bpy)(CNS)]PF₆^[27], [Ru(trpy)(bpy)(Cl)]^[77], [Ru(trpy*)(bpy)(Cl)]PF₆^[84], [Ru(trpy)(bpy)(CNS)]^[57], [Ru(pap)₂(Cl)₂]^[58], [Ru(pap)₂(CNS)₂]^[26], [Ru(Cym)(Cl)(μ-abpy)Ru(acac)₂]^[46] PF₆ wurden nach literaturbekanntem Vorschriften hergestellt.

6.4.1 Abweichende Arbeitsvorschriften

- a) $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{CNS})_2]$: statt $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ wurde das $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{Cl})_2]$ als Vorstufe verwendet.
- b) $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$: Da nach der ersten Fällung mit NH_4F_6 zwei Banden erhalten wurde, wurde der Vorgang langsam wiederholt und der Feststoff mit viel demineralisiertem Wasser gewaschen.
- c) abcp/cabp : statt Lithiumhypochlorit wurde Natriumhypochlorit verwendet.

6.4.2 Darstellung des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{MeO}_2\text{bpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6 - 15$

Eine Lösung aus $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})_2]_2$ (0.10 g, 0.16 mmol) und 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin (0.11 g, 0.51 mmol) in 20.0 mL Methanol wurde über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Das Lösungsmittel wurde zur Hälfte im Vakuum eingengt und das Gemisch mit 10.0 mL gesättigter Bu_4NPF_6 -Lösung in Methanol versetzt. Der entstandene orangene Feststoff wurde abfiltriert und mit 5.0 mL Methanol und 5.0 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.18 g (0.29 mmol, 90 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250 MHz): δ [ppm] = 1.03 (d, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$, $^3\text{J} = 6.9$ Hz); 2.19 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-Cym}$); 2.61 (sept, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$, $^3\text{J} = 6.9$ Hz); 4.04 (s, 6 H, O-CH_3); 5.62 (d, 2 H, H^B , $^3\text{J} = 6.4$ Hz); 5.83 (d, 2 H, H^A , $^3\text{J} = 6.4$ Hz); 7.21 (dd, 2 H, 5-H, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, $^4\text{J} = 2.8$ Hz); 7.79 (d, 2 H, 3-H, $^4\text{J} = 2.8$ Hz); 9.05 (d, 2 H, 6-H, $^3\text{J} = 6.6$ Hz).

Massenspektrometrie:

HRMS (ESI) = $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Ru}$; berechnet: 487.0724, gefunden: 487.0733

MS (ESI): m/z (%) = 481.07 (14.1), 482.08 (3.5), 483.07 (10.6), 484.07 (35.3), 485.07 (41.2), 486.07 (62.3), 487.07 (100) $[\text{M}]^+$, 488.07 (37.6), 489.07 (76.5), 490.07 (17.6), 491.07 (17.6), 492.07 (4.7).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{PRu}$

berechnet [%]: C: 41.81, H: 4.15, N: 4.43

gefunden [%]: C: 42.22, H: 4.16, N: 4.57.

6.4.3 Darstellung des [Ru(Cym)(MeO₂bpy)(SCN)]PF₆ - 4

Eine Lösung aus der Verbindung **15** (0.15 g, 0.23 mmol) und Natriumthiocyanat (0.05 g, 0.71 mmol) in 25.0 mL Methanol wurde für zwei Stunden unter Rückfluss rühren gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten Bu₄NPF₆-Lösung versetzt und über Nacht im Gefrierschrank stehen gelassen. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert.

Vorbereitung für die Säulenchromatographie:

Quecksilber(I)nitrat (5.0 g) wird mit 100.0 mL Acetonitril vermischt. Nach Zugabe von wenig konzentrierter Salpetersäure, wodurch sich das HgNO₃ vollständig auflöst, wurde Aluminiumoxid (100.0 g) zugegeben und das Gemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur rühren gelassen. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum entfernt und der Feststoff über Nacht am Hochvakuum getrocknet.

Der gelbe Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt, wobei als stationäre Phase die Quecksilber/Aluminiumoxid-Mischung und als Laufmittel Acetonitril dient. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff nochmals über Aluminiumoxid mit Acetonitril gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.085 g (0.13 mmol, 55 %) erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN): δ[ppm] = 1.03 (d, 6 H, (CH₃)₂-CH, ³J = 6.9 Hz); 2.21 (s, 3 H, CH₃-Cym); 2.60 (sep, 1 H, (CH₃)₂-CH, ³J = 6.9 Hz); 4.05 (s, 6 H, O-CH₃); 5.65 (d, 2 H, H^A, ³J = 6.4 Hz); 5.86 (d, 4 H, H^B, ³J = 6.1 Hz); 7.24 (dd, 2 H, 5-H, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 2.8 Hz); 7.86 (d, 2 H, 3-H, ⁴J = 2.8 Hz), 8.88 (d, 2 H, 6-H, ³J = 6.6 Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): C₂₃H₂₆N₃O₂RuS, berechnet: 510.08, gefunden: 510.08.

MS (ESI): m/z (%) = 504.08 (9.9), 505.08 (1.2), 506.08 (3.7), 507.08 (30.9), 508.08 (37.0), 509.08 (53.1), 510.08 (100) [M]⁺, 511.08 (20.9), 512.08 (53.1), 513.08 (9.9), 514.08 (1.2).

Elementaranalyse: C₂₃H₂₆F₆N₃O₂PRuS

berechnet [%]: C: 42.20, H: 4.00, N: 6.42

gefunden [%]: C: 41.56, H: 4.01, N: 6.40.

6.4.4 Darstellung von [Ru(trpy*)(bpy)(NCS)] - 5

Eine Lösung aus [Ru(trpy*)(bpy)(Cl)]PF₆ (0.055 g, 0.065 mmol) und Silber(I)hexafluorophosphat (0.017 g, 0.065 mmol) in 15.0 mL Ethanol wurde vier Stunden unter Rückfluss rühren gelassen. Anschließend wurde das ausgefallene Silberchlorid abfiltriert und das Filtrat mit Natriumthiocyanat (0.053 g, 0.65 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingeeengt und der entstandene Feststoff mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid erst mit Dichlormethan / Aceton (5:1), dann mit 1:1 als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 0.05 g (0.058 mmol, 88 %) erhalten.

¹H-NMR (d-Aceton, 250 MHz): δ [ppm] = 1.37 (s, 18 H, CH₃-^tBu); 1.63 (s, 9 H, CH₃-^tBu); 7.13 (m, 1 H); 7.43 (dd, 2 H, ³J = 5.9 Hz, ⁴J = 2.1 Hz); 7.52 (m, 1 H), 7.74 (d, 2 H, ³J = 5.9 Hz); 7.85 (td, 1 H, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz); 8.17 (td, 1 H, ³J = 7.45, ⁴J = 1.1 Hz); 8.42 (td, 1 H, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz); 8.63 (d, 1 H, ³J = 7.8 Hz); 8.78 (d, 2 H, ⁴J = 1.7 Hz); 8.91 (s, 3 H); 9.77 (ddd, 1 H, ³J = 5.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.7 Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): C₃₈H₄₃N₆RuS; berechnet: 717.23, gefunden: 717.23

MS (ESI): m/z (%): 711.23 (12.5), 712.23 (6.3), 713.23 (6.3), 714.23 (33.8), 715.23 (60.0), 716.23 (62.5), 717.23 (100.0) [M]⁺, 718.23 (42.5), 719.23 (62.5), 720.24 (23.8), 721.24 (5.0), 722.23 (1.3).

Elementaranalyse: C₃₈H₄₃F₆N₆PRuS

berechnet [%]: C: 52.95, H: 5.03, N: 9.75

gefunden [%]: C: 52.90, H: 5.02, N: 9.76.

6.4.5 Darstellung des [Ru(TPA)(NCS)₂] - 6

Eine Lösung aus [RuCl(TPA)]₂(ClO₄)₂ (0.03 g, 0.029 mmol) wurde in 5.0 mL Methanol durch Einleitung von Argon für 3 Minuten entgast. Nach Zugabe von Natriumthiocyanat (0.014 g, 0.17 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluss rühren gelassen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde unter

Schutzgas filtriert und mit 10.0 mL Methanol sowie 10.0 mL Diethylether gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit Dichlormethan / Acetonitril (1:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.014 g (0.028 mmol, 96 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250 MHz): δ [ppm] = 4.37 (s, 2 H, CH_2 (axial)); 4.71 und 4.87 (d, AB_q , 4 H, CH_2 (äquatorial), $J^{\text{AB}} = 14.9$ Hz); 6.92 (d, 1 H, pyr-H3 (ax), $^3J = 8$ Hz); 7.17 (t, 1 H, pyr-H5 (ax), $^3J = 7.0$ Hz); 7.25 (t, 2 H, pyr-H5 (äq), $^3J = 6.0$ Hz); 7.35 (d, 2 H, pyr-H3 (äq), $^3J = 7.9$ Hz); 7.44 (td, 1 H, pyr-H4 (ax), $^3J = 7.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz); 7.67 (td, 2 H, pyr-H4 (äq), $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz); 8.70 (dd, 2 H, pyr-H6 (äq), $^3J = 6.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz); 9.07 (dd, 1 H, pyr-H6 (äx), $^3J = 7.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz).

Massenspektrometrie:

HRMS (ESI): $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{RuS}_2\text{Na}$; berechnet: 530.9974; gefunden: 530.9965

MS (ESI): m/z (%) = 525.00 (16.4), 526.99 (9.4), 527.99 (40.0), 528.99 (41.1), 529.99 (60.0), 530.99 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 531.99 (29.4), 532.99 (64.7), 534.00 (16.4), 534.99 (5.9), 535.99 (1.2).

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{RuS}_2$

berechnet [%]: C: 47.32, H: 3.57, N: 16.56

gefunden [%]: C: 46.96, H: 3.55, N: 16.57.

6.4.6 Darstellung des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{CNS})]\text{ClO}_4 - 7$

Eine Lösung aus $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{Cl})]\text{ClO}_4$ (0.12 g, 0.18 mmol), Silber(I)perchlorat (0.04 g, 0.18 mmol) und Ammoniumthiocyanat (0.07 g, 0.90 mmol) in 20.0 mL Aceton wurde über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der entstandene Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit Dichlormethan / Acetonitril (1:1) als Laufmittel aufgereinigt. Die erste Fraktion wurde als N-gebundenes Isomer identifiziert, welche nochmals mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit Dichlormethan / Methanol 1: 0.0025 aufgereinigt wurde. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 0.07 g

(0.05 mmol, 57 %) erhalten. Die zweite Fraktion konnte als SCN verifiziert werden und wurde als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 0.034 g (0.05 mmol, 28 %) erhalten.

S-gebundenes Isomer 7a:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250 MHz): δ [ppm] = 7.19-7.32 (m, 5 H); 7.62-7.69 (m, 2 H); 7.81 (ddd, 1 H, $^3\text{J} = 4.8$ Hz, $^4\text{J} = 1.8$ Hz, $^4\text{J} = 0.9$ Hz); 7.98 (dd, 3 H, $^3\text{J} = 11.7$ Hz, $^3\text{J} = 5.6$ Hz); 8.09-8.18 (m, 2 H); 8.27-8.39 (m, 5 H); 8.79 (d, 1 H, $^3\text{J} = 8.1$ Hz); 9.97 (d, 1H, $^3\text{J} = 4.7$ Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{RuS}$; berechnet: 577.049, gefunden: 577.05

MS (ESI): m/z (%): 571.05 (11.9), 572.05 (4.8), 573.05 (4.8), 574.05 (26.2), 575.05 (34.5), 576.05 (61.9), 577.05 (100.0) $[\text{M}]^+$, 578.05 (26.2), 579.05 (52.4), 580.05 (14.3), 581.05 (3.6).

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ClN}_8\text{O}_4\text{RuS}$

berechnet [%]: C: 46.14, H: 2.83, N: 16.57

gefunden [%]: C: 46.05, H: 2.84, N: 16.59.

N-gebundenes Isomer 7b:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ [ppm] = 7.09 (d, 3 H, $^3\text{J} = 5.4$ Hz); 7.36 (d, 1 H, $^3\text{J} = 8.3$ Hz); 7.53-7.62 (m, 1 H); 7.73 (d, 1 H, $^3\text{J} = 6.0$ Hz); 7.87 (t, 3 H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz); 7.99-8.09 (m, 2 H); 8.10-8.28 (m, 6 H), 8.72 (d, 1 H, $^3\text{J} = 8.6$ Hz); 10.03 (d, 1 H, $^3\text{J} = 4.0$ Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{RuS}$; berechnet: 577.049, gefunden: 577.05

MS (ESI): m/z (%): 571.05 (11.9), 572.05 (4.8), 573.05 (4.8), 574.05 (26.2), 575.05 (34.5), 576.05 (61.9), 577.05 (100.0) $[\text{M}]^+$, 578.05 (26.2), 579.05 (52.4), 580.05 (14.3), 581.05 (3.6).

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ClN}_8\text{O}_4\text{RuS}$

berechnet [%]: C: 46.14, H: 2.83, N: 16.57

gefunden [%]: C:46.09, H: 2.84, N: 16.55.

6.4.7 Darstellung des [Ru(trpy)(Cl)(μ -abpy)Ru(acac)₂]ClO₄ - 8

Eine Lösung aus [Ru(acac)₂(abpy)] (0.10 g, 0.2 mmol) und [Ru(trpy)Cl₃] (0.88 g, 0.2 mmol) in 40.0 mL Ethanol/ demin. Wasser- Gemisch (3:1) wurde mit Triethylamin (0.02 g, 0.2 mmol) versetzt und über Nacht unter Rückfluss rühren gelassen. Das Ethanol wurde im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch mit 5.00 mL gesättigter Natriumperchloratlösung versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit steigendem Gradienten des Laufmittels (Dichlormethan / Acetonitril: 10:1, 7:1, 6:1, 3:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.114 g (0.12 mmol, 60 %) erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN, 250 MHz): δ [ppm] = 1.26 (s, 3 H, CH₃-acac); 1.89 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.21 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.28 (s, 3 H, CH₃-acac); 5.25 (s, 1 H, CH-acac); 5.70 (s, 1 H, CH-acac); 7.08-7.12 (m, 1 H); 7.23-7.34 (m, 3 H); 7.49 (ddd, 1 H, ³J = 7.1 Hz, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz); 7.54 (ddd, 1 H, ³J = 5.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁴J = 0.7 Hz); 7.80 (ddd, 1 H, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, ⁴J = 0.7 Hz); 7.85-7.92 (m, 2 H); 7.97 (dd, 1 H, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz); 8.09 (ddd, 1 H, ³J = 7.3 Hz, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz); 8.14-8.29 (m, 3 H); 8.44-8.52 (m, 2 H); 8.65 (dd, 1 H, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.7 Hz); 8.72 (ddd, 1 H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁴J = 0.7 Hz); 10.16 (ddd, 1 H, ³J = 5.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁴J = 0.6 Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): C₃₅H₃₃Cl₁N₇O₄Ru₂; berechnet: 854.04, gefunden: 854.04

MS (ESI): m/z (%) = 845.04 (2.5), 846.04 (5.6), 847.04 (9.9), 848.04 (23.4), 849.04 (23.4), 850.04 (48.2), 851.04 (64.2), 852.04 (72.8), 853.04 (93.8), 854.04 (100) [M]⁺, 855.04 (74.1), 856.04 (66.6), 857.04 (33.3), 858.04 (33.3), 859.04 (7.4), 860.04 (2.5), 861.04 (1.2).

Elementaranalyse: C₃₅H₃₃N₇Cl₂O₈Ru₂ + H₂O + CH₃CN

berechnet [%] = C: 43.92, H: 3.79, N: 10.73,

gefunden [%] = C: 43.82, H: 3.77, N: 10.71.

6.4.8 Darstellung von des [Ru(acac)₂(abcp)] - 9

Eine Lösung aus [Ru(acac)₂(CH₃CN)₂] (0.10g, 0.26 mmol) und 2,2'-Azobis(5-chloropyrimidin) (0.07 g, 0.28 mmol) in 20.0 mL Ethanol wurde über Nacht unter Rückfluss rühren gelassen. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid erst mit Dichlormethan, dann mit Dichlormethan/Acetonitril 1:1 aufgereinigt. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 0.052 g (0.09 mmol, 34 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 1.86 (s, 3 H, CH₃-acac); 1.89 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.01 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.44 (s, 3 H, CH₃-acac); 5.28 (s, 1 H, CH-acac); 5.51 (s, 1 H, CH-acac); 8.23 (d, 1 H, 3-H, ⁴J = 2.7 Hz); 8.61 (d, 1 H, 5-H, ⁴J = 2.7 Hz); 8.77 (s, 2 H, 3'-H, 5'H).

Elementaranalyse: C₁₈H₁₈Cl₂N₆O₄Ru + H₂O

berechnet [%]: C: 38.52, H: 3.78, N: 13.47

gefunden [%]: C: 38.45, H: 3.77, N: 13.49.

6.4.9 Darstellung von des [Ru(acac)₂(cabp)] - 10

Eine Lösung aus [Ru(acac)₂(CH₃CN)₂] (0.10 g, 0.26 mmol) und 5-Chloroazobis(pyrimidin) in 30.0 mL Ethanol wurde über Nacht unter Rückfluss rühren gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum wurde der entstandene Feststoff mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid erst mit Dichlormethan, dann mit Acetonitril/Dichlormethan (1:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 0.045 g (0.08 mmol, 30 %) erhalten.

¹H-NMR(CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 1.84 (s, 3 H, CH₃-acac); 1.87 (s, 3 H, CH₃-acac); 1.89 (s, 6 H, CH₃-acac); 1.95 (s, 3 H, CH₃-acac); 1.99 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.42 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.43 (s, 3 H, CH₃-acac); 5.23 (s, 1 H, CH-acac); 5.26 (s, 1 H, CH-acac); 5.49 (s, 1 H, CH-acac); 5.52 (s, 1 H, CH-acac); 7.34 (dd, 1 H, 2-H, ³J = 5.8 Hz, ³J = 4.5 Hz); 7.43 (t, 1 H, 2'-H, ³J = 4.8 Hz); 8.25 (d, 1 H, H^B, ³J = 2.8 Hz); 8.28 (dd, 1 H, 1-H, ³J = 5.8 Hz,

$^4J = 2.2$ Hz); 8.60 (d, 1 H, H^C , $^3J = 2.8$ Hz); 8.72 (dd, 1 H, 3-H, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz); 8.77 (s, 2 H, H^A); 8.84 (d, 2 H, 1'-H, $^3J = 4.8$ Hz).

Elementaranalyse: $C_{18}H_{19}ClN_6O_4Ru + H_2O$

berechnet [%] = C: 40.19, H: 3.93, N: 15.62

gefunden [%] = C: 40.09, H: 3.94, N: 15.60.

6.4.10 Darstellung des $[Ru(Cym)(Cl)(\mu-abcp)Ru(acac)_2]ClO_4 - 11$

Eine Lösung aus $[Ru(acac)_2(abcp)]$ **9** (0.1 g, 0.18 mmol) und $[Ru(Cym)(Cl)_2]_2$ (0.056 g, 0.09 mmol) in 10.0 mL Ethanol wurde über Nacht unter Rückfluss rühren gelassen. Das Lösungsmittel wurde zur Hälfte im Vakuum eingeeengt und das Reaktionsgemisch mit 5.0 mL gesättigter Natriumperchlorat-Lösung versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan / Acetonitril (2:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.106 g (0.115 mmol, 64 %) erhalten.

1H -NMR (d-Aceton, 250 MHz): δ [ppm] = 1.03 (d, 3 H, CH_3 - iPr , $^3J = 3.6$ Hz); 1.10 (d, 3 H, CH_3 - iPr , $^3J = 3.4$ Hz); 1.95 (s, 3 H, CH_3 -acac); 1.98 (s, 3 H, CH_3 -acac); 2.17 (s, 3 H, CH_3 -acac); 2.23 (s, 3 H, CH_3 -acac); 2.30 (m, 1H, CH - iPr); 2.37 (s, 3 H, CH_3 -Cym); 5.34 (s, 1 H, CH -acac); 5.65 (s, 1 H, CH -acac); 6.15 (m, 2 H, H^A -Cym), 6.60 (m, 2 H, H^B -Cym); 8.13 (d, 1 H, abcp, $^4J = 2.7$ Hz); 9.01 (d, 1 H, abcp, $^4J = 2.7$ Hz); 9.03 (d, 1 H, abcp, $^4J = 2.7$ Hz); 10.09 (d, 1 H, abcp, $^4J = 2.7$ Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): $C_{28}H_{32}Cl_3N_6O_4Ru_2$; berechnet: 826.96, gefunden: 826.96

MS (ESI): m/z (%) = 781.00 (4.0), 782.00 (6.0), 783.00 (13.0), 784.00 (24.0), 785.00 (24.0), 786.00 (46.0), 787.00 (60.0), 788.00 (76.0), 789.00 (98), 790.00 (100) $[M-Cl]^+$, 791.00 (84.0), 792.00 (92.0), 793.00 (44.0), 794.00 (48.0), 795.00 (14.0), 796.00 (10.0), 818.96 (3.0), 819.86 (3.0), 820.96 (20.0), 821.96 (10.0), 822.96 (16.0), 823.96 (22.0), 824.96 (23.0), 825.96 (22.0), 826.96 (23.0) $[M]^+$, 827.96 (12.0), 828.96 (14.0), 829.96 (4.0), 830.96 (4.0).

Elementaranalyse: $C_{28}H_{32}Cl_4N_6O_8Ru_2$

berechnet [%] = C: 36.37, H: 3.49, N: 9.09

gefunden [%] = C: 36.30, H: 3.49, N: 9.07.

6.4.11 Darstellung des [Ru(Cym)(Cl)(μ -cabp)Ru(acac)₂]ClO₄ - 12

Eine Lösung aus [Ru(acac)₂(cabp)] **10** (0.05 g, 0.09 mmol) und [Ru(Cym)(Cl)₂]₂ (0.029 g, 0.048 mmol) in 10.0 mL Ethanol wurde über Nacht unter Rückfluss rühren gelassen. Das Lösungsmittel wurde zur Hälfte im Vakuum eingeeengt und das Reaktionsgemisch mit 5.0 mL gesättigter Natriumperchlorat-Lösung versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel erst mit Dichlormethan / Acetonitril (1:1), dann mit Methanol aufgereinigt. Die Produkte wurden als grüne Feststoffe erhalten.

1. Fraktion **12a**:

Ausbeute: 0.032 g (0.031 mmol, 34 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 250 MHz): δ [ppm] = 1.02 (d, 3 H, CH₃-ⁱPr, ³J = 3.6 Hz); 1.05 (d, 3 H, CH₃-ⁱPr, ³J = 3.4 Hz); 1.95 (s, 3 H, CH₃-acac); 1.98 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.13 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.21 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.30 (m, 1H, CH-ⁱPr); 2.36 (s, 3 H, CH₃-Cym); 5.40 (s, 1 H, CH-acac); 5.63 (s, 1 H, CH-acac); 5.84 (m, 2 H, H^A-Cym), 6.20 (m, 2 H, H^B-Cym); 7.94 (dd, 1 H, 2-H, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz); 8.84 (dd, 1 H, 3-H, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz); 8.91 (d, 1 H, H^D, ⁴J = 2.7 Hz); 9.60 (dd, 1 H, 1-H, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 9.68 (d, 1 H, H^C, ⁴J = 2.7 Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): C₂₈H₃₃Cl₂N₆O₄Ru₂; berechnet: 911.00, gefunden: 911.00

MS (ESI): m/z (%) = 744.01 (1.2), 745.03 (1.2), 746.03 (1.2), 747.03 (3.7), 748.03 (4.9), 749.03 (11.1), 750.03 (24.7), 751.03 (23.5), 752.03 (46.9), 753.03 (64.2), 754.03 (75.3), 755.03 (93.8), 756.03 (100.0) [M-Cl]⁺, 757.03 (71.5), 758.03 (80.2), 759.03 (30.9), 760.03 (33.3), 761.03 (7.4), 762.03 (4.9), 763.03 (1.2).

Elementaranalyse: C₂₈H₃₃Cl₃N₆O₈Ru₂

berechnet [%] = C: 37.78, H: 3.74, N: 9.44

gefunden [%] = C: 37.40, H: 3.73, N: 9.39.

2. Fraktion 12b:

Ausbeute: 0.033 g (0.032 mmol, 36 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250 MHz): δ [ppm] = 1.02 (d, 3 H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$, $^3\text{J} = 3.6$ Hz); 1.05 (d, 3 H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$, $^3\text{J} = 3.4$ Hz); 1.95 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-acac}$); 1.98 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-acac}$); 2.20 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-acac}$); 2.26 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-acac}$); 2.30 (m, 1H, $\text{CH-}^i\text{Pr}$); 2.34 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-Cym}$); 5.37 (s, 1 H, CH-acac); 5.63 (s, 1 H, CH-acac); 5.86 (m, 2 H, H^{A}), 6.23 (m, 2 H, H^{B}); 7.94 (dd, 1 H, 2-H, $^3\text{J} = 6.0$ Hz, $^4\text{J} = 2.7$ Hz); 8.84 (dd, 1 H, 3-H, $^3\text{J} = 6.0$ Hz, $^4\text{J} = 2.7$ Hz); 8.91 (d, 1 H, H^{D} , $^4\text{J} = 2.6$ Hz); 9.64 (dd, 1 H, 1-H, $^3\text{J} = 6.0$ Hz, $^4\text{J} = 2.7$ Hz), 9.72 (d, 1 H, H^{C} , $^4\text{J} = 2.7$ Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{Ru}_2$; berechnet: 911.00, gefunden: 911.00

MS (ESI): m/z (%) = 744.01 (1.2), 745.03 (1.2), 746.03 (1.2), 747.03 (3.7), 748.03 (4.9), 749.03 (11.1), 750.03 (24.7), 751.03 (23.5), 752.03 (46.9), 753.03 (64.2), 754.03 (75.3), 755.03 (93.8), 756.03 (100.0) $[\text{M-Cl}]^+$, 757.03 (71.5), 758.03 (80.2), 759.03 (30.9), 760.03 (33.3), 761.03 (7.4), 762.03 (4.9), 763.03 (1.2).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_8\text{Ru}_2$

berechnet [%] = C: 37.78, H: 3.74, N: 9.44

gefunden [%] = C: 37.53, H: 3.74, N: 9.41.

6.4.12 Darstellung des $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]\text{ClO}_4$ 13

Eine Lösung aus $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]\text{ClO}_4$ **8** (0.05 g, 0.06 mmol) und Silber(I)perchlorat (0.124 g, 0.6 mmol) in 25.0 mL Ethanol wurde vier Stunden unter Rückfluss rühren gelassen. Nach Filtration des ausgefallenen Silberchlorids wurde das Reaktionsgemisch mit Natriumthiocyanat (0.024 g, 0.16 mmol) versetzt und über Nacht weiter unter Rückfluss rühren gelassen. Nach nochmaliger Filtration wurde das Filtrat im Vakuum eingengt und der entstandene Feststoff mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit Dichlormethan / Acetonitril (1:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.053 g (0.055 mmol, 91 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) : d [ppm] = 1.23 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-acac}$); 1.91 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-acac}$); 2.15 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-acac}$); 2.20 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-acac}$); 5.27 (s, 1 H, CH-acac); 5.65 (s, 1 H, CH-acac); 7.05-7.19 (m, 5 H); 7.40 (d, 1 H, $^3\text{J} = 4.9$ Hz); 7.45 (d, 1 H, $^3\text{J} = 6.3$ Hz); 7.65 (m, 2 H); 8.00-8.04 (m, 1 H); 8.20 (d, 1 H, $^3\text{J} = 6.6$ Hz); 8.33-8.41 (m, 3 H); 8.59 (td, 2 H, $^3\text{J} = 7.7$ Hz, $^4\text{J} = 1.1$ Hz); 8.81 (d, 1 H, $^3\text{J} = 6.8$ Hz); 9.75 (d, 1 H, $^3\text{J} = 5.6$ Hz).

Massenspektrometrie:

HRMS (ESI): $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ru}_2\text{S}$; berechnet: 877.0445, gefunden: 877.0431

MS (ESI): m/z (%) = 865.04 (1.2), 866.04 (1.2), 867.04 (1.2), 868.04 (5.0), 869.04 (8.7), 870.04 (11.3), 871.04 (26.3), 872.04 (30.0), 873.04 (45.0), 874.04 (72.5), 875.04 (86.3), 876.04 (91.3), 877.04 (100.0) $[\text{M}]^+$, 878.04 (72.5), 879.04 (71.2), 880.04 (26.3), 881.04 (23.8), 882.04 (6.3), 883.04 (2.5).

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{ClN}_8\text{O}_8\text{Ru}_2\text{S}$

berechnet [%] = C: 44.33, H: 3.41, N: 11.49

gefunden [%] = C: 43.87, H: 3.42, N: 11.43.

6.4.13 Darstellung des $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$ - 14

Eine Lösung aus $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$ (0.05 g, 0.06 mmol) und Silber(I)hexafluorophosphat (0.016 g, 0.06 mmol) in 20.0 mL Ethanol wurde für vier Stunden unter Rückfluss rühren gelassen. Das ausgefallene Silberchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat mit Natriumthiocyanat (0.05, 0.66 mmol) versetzt. Je nach gewünschtem Isomerenverhältnis wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur unterschiedlich lang rühren gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel erst mit Dichlormethan / Acetonitril (3:1) und dann mit reinem Acetonitril als Laufmittel aufgereinigt. Die Produkte wurden als grüne Feststoffe erhalten.

S-gebundenes Isomer **14a**:

Reaktionszeit: 2 h.

Ausbeute: 0.015 g (0.016 mmol, 27 %).

¹H-NMR (CD₃CN, 250 MHz): δ [ppm] = 1.03 (d, 3 H, CH₃-ⁱPr, ³J = 6.9 Hz); 1.10 (d, 3 H, CH₃-ⁱPr, ³J = 6.9 Hz); 1.97 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.00 (s, 3 H, CH₃-acac) 2.14 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.16 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.43 (s, 3 H, CH₃-cym); 2.46 (m, 1 H, CH-ⁱPr); 5.39 (s, 1 H, CH-acac), 5.77 (s, 1 H, CH-acac); 5.88-6.03 (m, 4 H, H^A, H^B); 7.76 (d, 1 H, ³J = 5.3 Hz); 7.79 (m, 1 H); 7.95 (m, 3 H); 8.36 (dd, 1 H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.7 Hz); 8.89 (dd, 1 H, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.8 Hz); 9.29 (dd, 1 H, ³J = 5.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): C₃₁H₃₆N₅O₄Ru₂S; berechnet: 778.06, gefunden: 778.06

MS (ESI): m/z (%): 769.06 (5.0), 770.06 (6.3), 771.06 (13.8), 772.06 (32.5), 773.06 (28.8), 774.06 (53.8), 775.06 (78.8), 776.06 (82.5), 777.06 (98.8), 778.06 (100.0) [M]⁺, 779.06 (67.5), 780.06 (80.0), 781.06 (25.0), 782.06 (23.8), 783.06 (5.0).

Elementaranalyse:

berechnet [%] = C: 40.39, H: 3.94, N: 7.60

gefunden [%] = C: 40.01, H: 3.93, N: 7.53.

N-gebundenes Isomer **14b**:

Reaktionszeit: 12 h.

Ausbeute: 0.027 g (0.029 mmol, 48 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ [ppm] = 1.04 (d, 3 H, CH₃-ⁱPr, ³J = 6.2 Hz); 1.12 (d, 3 H, CH₃-ⁱPr, ³J = 6.3 Hz); 1.98 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.04 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.16 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.44 (s, 3 H, CH₃-acac); 2.45 (s, 3 H, CH₃-cym); 2.48 (m, 1 H, CH-ⁱPr); 5.43 (s, 1 H, CH-acac); 5.79 (s, 1 H, CH-acac); 5.94 (m, 3 H, H^A, H^B), 6.16 (d, 1 H, H^B, ³J = 6.5 Hz); 7.75 (d, 1 H, ³J = 5.0 Hz); 7.95 (d, 1 H, ³J = 6.1 Hz); 8.01 (m, 2 H); 8.14 (d, 1 H, ³J = 9.0 Hz); 8.35 (d, 1 H, ³J = 8.3 Hz); 8.88 (d, 1 H, ³J = 7.8 Hz); 9.26 (d, 1 H, ³J = 6.9 Hz).

Massenspektrometrie:

MS (ESI): $C_{31}H_{36}N_5O_4Ru_2S$; berechnet: 778.06, gefunden: 778.06

MS (ESI): m/z (%): 769.06 (5.0), 770.06 (6.3), 771.06 (13.8), 772.06 (32.5), 773.06 (28.8), 774.06 (53.8), 775.06 (78.8), 776.06 (82.5), 777.06 (98.8), 778.06 (100.0) $[M]^+$, 779.06 (67.5), 780.06 (80.0), 781.06 (25.0), 782.06 (23.8), 783.06 (5.0).

Elementaranalyse:

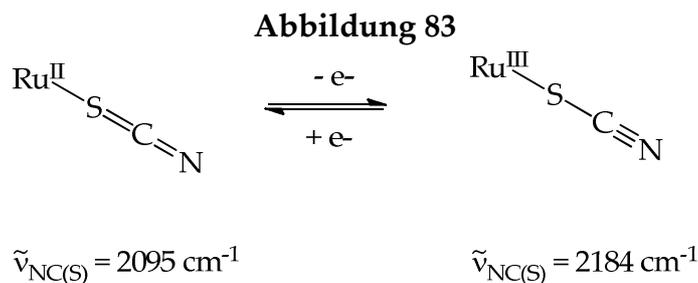
berechnet [%] = C: 40.39, H: 3.94, N: 7.60

gefunden [%] = C: 40.25, H: 3.94, N: 7.59.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden vorwiegend thiocyanathaltige Koordinationsverbindungen des Rutheniums und verschiedener Co-Liganden mit Hilfe der ESR-, IR- und UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie auf ihr Elektronentransferverhalten untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Rolle des Thiocyanats und dessen Einfluss auf die Redoxeigenschaften. Im $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ konnte bereits eine stabilisierende Wirkung des Pseudohalogenids auf die oxidierte Spezies nachgewiesen werden^[25], weshalb diese und ähnliche^[3] Verbindungen als Sensibilisatorkomplex in der „dye sensitised solar cell“^[1,2] genutzt werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollten zuvor erhaltene eigene Ergebnisse^[25] durch Untersuchungen an literaturbekannten^[26,27,57] und selbstentwickelten Verbindungen unterstützt werden, wobei auch die Eigenschaft des Thiocyanats als ambidenter Ligand zu berücksichtigen war. Die Vorhersage, wann es zu welchem Bindungsisomer kommt oder in welchem Verhältnis es gebildet wird, ist nicht immer generell möglich. Tendenziell konnte mit wenig π -akzeptierenden Co-Liganden wie 2,2'-Bipyridin oder 2,2':6',2''-Terpyridin (Verbindung 3 und 5) nur die stickstoffgebundene Variante erhalten werden. In Kombination mit den stärkeren π -Akzeptoren *p*-Cymol oder 2,2'-Azobispyridin wurden beide Ambidenzisomere isoliert (Verbindungen 2 und 7) und beim $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{CNS})_2]$ 1 ist durch den starken π -Akzeptor 2,2'-Phenylpyridin der schwefelgebundene Komplex 1a das thermodynamisch stabilere Produkt. Durch diese Verbindung konnte die für das $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{SCN})_2]$ ^[25] mit DFT berechnete Verschiebung der CN-Valenzschwingung während der Oxidation erstmals experimentell belegt werden. Diese verlagert sich im Gegensatz zum N-gebundenen Isomer zu höheren Wellenzahlen, die Bindungsordnung nimmt also während des Redoxprozesses zu (Abbildung 83).

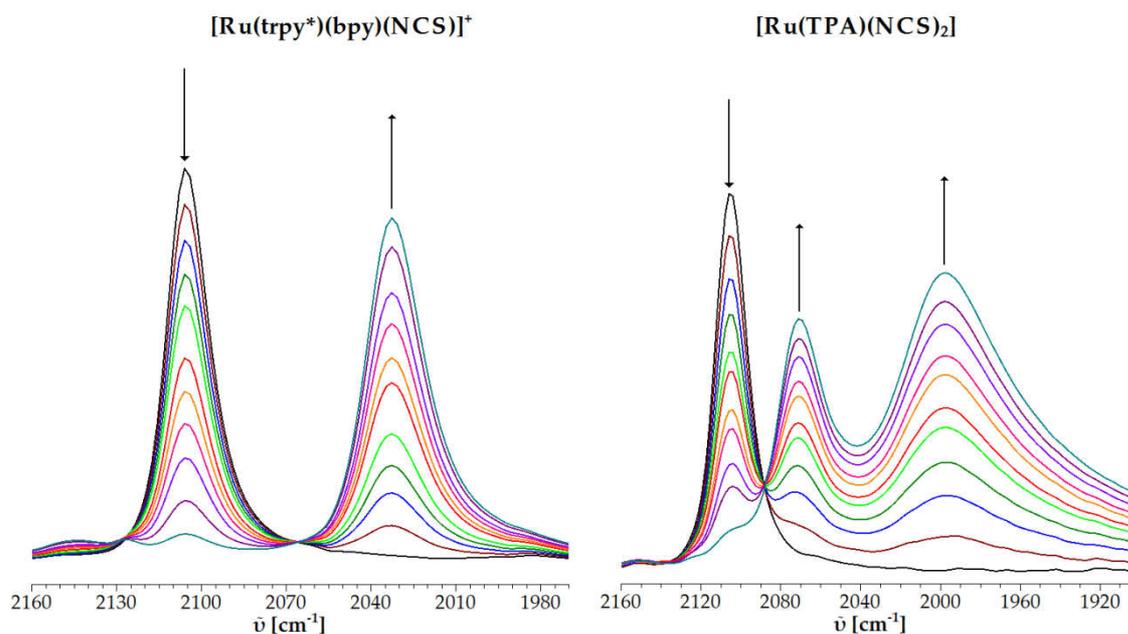


Bindungsänderung während der Oxidation von Verbindung **1a**.

In Systemen mit Nitrosyl als Liganden gibt die die Verschiebung der NO-Streckschwingung während der Oxidation erste Hinweise auf die Lokalisation des Redoxprozesses^[113-116]. Bei den IR-spektroelektrochemisch verfolgten reversiblen Oxidationen des $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** und $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{NCS})_2]$ **6** verschieben sich die CN-Valenzschwingungen nicht unter 34 cm^{-1} . Ähnliche Werte ($34\text{-}83 \text{ cm}^{-1}$) konnten auch für das $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ ^[25] bestimmt werden. Durch Zuführen eines Oxidationsmittels konnten für beide Verbindungen in der ESR-Spektroskopie jeweils ein metallzentrierter Spin etabliert werden, es handelt sich demnach um Ru^{III} -Spezies. Die Höhe der Verschiebung kann folglich als Richtwert für die Oxidation des koordinierten Metalls betrachtet werden.

Neben der Verschiebung konnte für das $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ ^[25] noch eine Aufspaltung der Bande beobachtet werden, da durch den Redoxprozess die zufällige Entartung der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung aufgehoben wird. Im $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{NCS})_2]$ **6** konnte dieses ebenfalls beobachtet werden (Abbildung 84, rechts), das $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** hingegen zeigt dieses Verhalten nicht (Abbildung 84, links).

Abbildung 84



IR-spektroelektrochemische Messung der Verbindungen 5 (links) und 6 (rechts) (reversible Oxidation), bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung aus Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 .

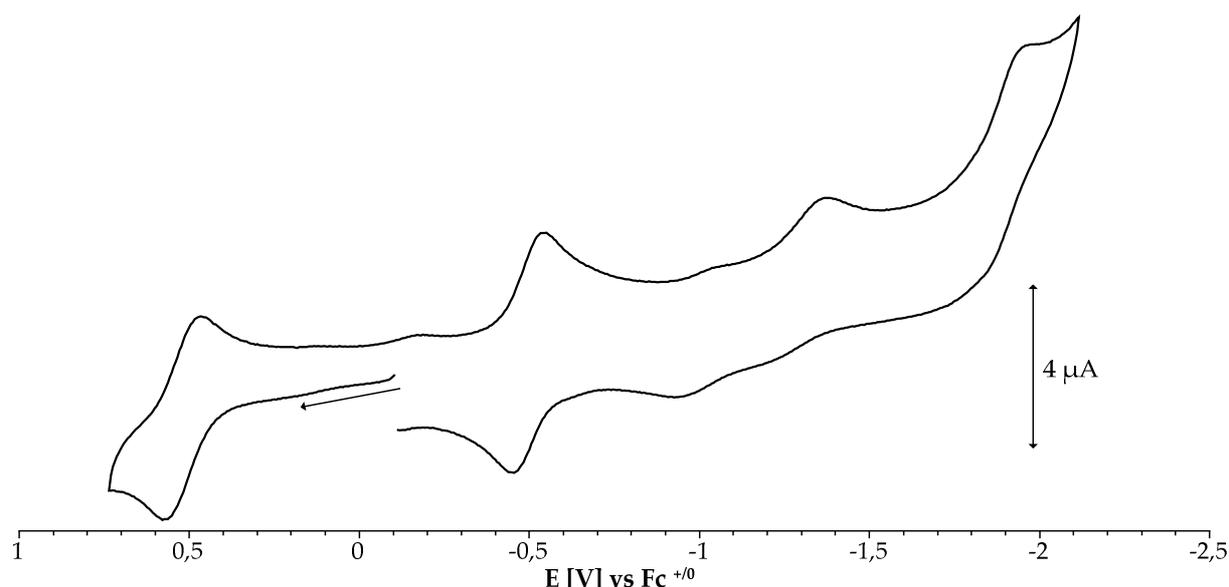
Dieses Phänomen steht im Zusammenhang mit der Anzahl an gebundenen Thiocyanatmolekülen. Ist im Molekül nur ein Thiocyanat vorhanden, so wird auch nur eine Bande nach der Oxidation erhalten. Koordinieren zwei Thiocyanatmoleküle in *cis*-Konfiguration in dem Komplex wird die im Ausgangszustand zufällige Entartung der symmetrischen und asymmetrischen CN-Valenzschwingung aufgehoben und zwei Banden erhalten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Zweikernkomplexe untersucht, welche durch Koordination eines donativen und eines akzeptiven Fragments an einen Brückenliganden asymmetrisch sind. Um den Einfluss des Thiocyanats beurteilen zu können, wurden in Kapitel 4 zuerst die Chloro-Analoga diskutiert. Durch die Ergebnisse der Spektroelektrochemie sowie den Vergleich mit literaturbekannten Komplexen konnte dem Redox-Ausgangszustand der Verbindungen 8, 11 und 12 die Formulierung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{Cl})(\mu\text{-BL}^{\bullet})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$ zugewiesen werden. Die Oxidation läuft bei allen Systemen immer auf dem Brückenliganden ab, sodass in der ESR-Spektroskopie ein typisches Ruthenium(III)-Signal mit hohen g-Faktoren und

hoher g -Anisotropie erhalten wird. In der UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie hingegen können Unterschiede festgestellt werden. Während das $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+}$ **8** durch das Auftauchen einer IVCT-Bande im NIR-Bereich als Klasse II-System nach Robin/Day^[32] angesehen werden kann, wird wegen der erhöhten π -Akzeptoreigenschaft des Brückenliganden bei **11** ($[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$) und **12** ($[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-cabp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$) eine solche Bande nicht gefunden. Die Kopplung zwischen beiden Metallen lässt sich demnach nicht nur über die Variation des Co-Liganden L sondern auch über die Wahl des Brückenliganden kontrollieren.

Auch die Reduktionen der Komplexe **8**, **11** und **12** verlaufen unterschiedlich. Die kombinierte Analyse aus Cyclovoltammetrie, ESR- und UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemie ergab für die erste Reduktion bei Verbindung **8** eine Mischform von $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{abpy}^{2-}$ und $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^{\bullet-}$. Die zweite Elektronenaufnahme ist auf den redoxaktiven Co-Liganden konzentriert und verhindert so die bei **11** (Abbildung 86) und **12** gefundene reduktionsinduzierte Abspaltung des Chlorids.

Abbildung 85

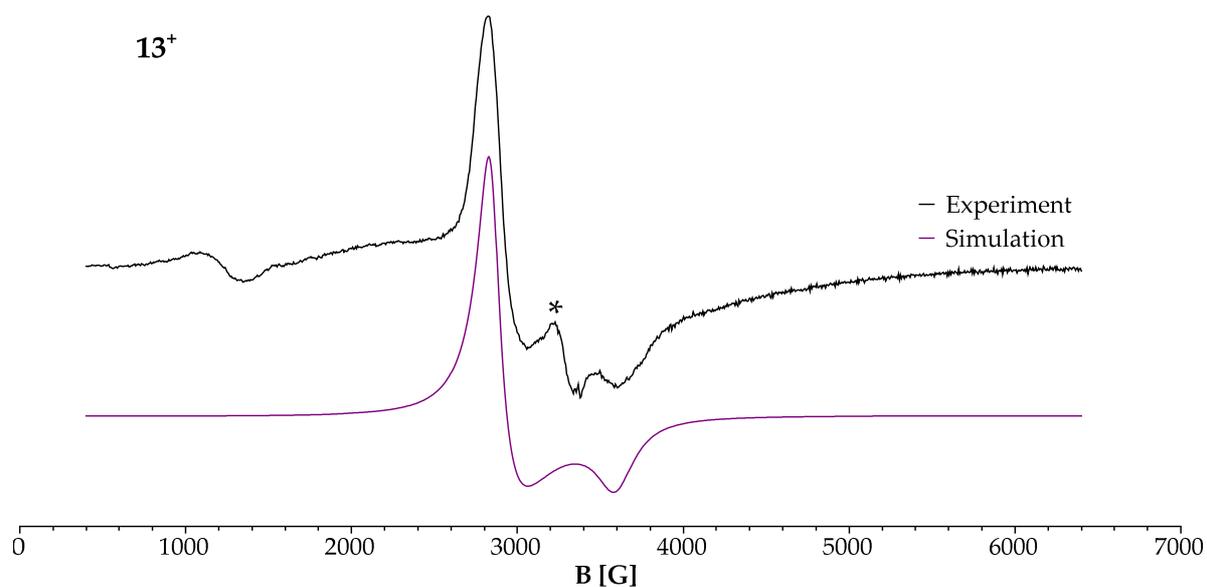


Cyclovoltammogramm der Verbindung **11**; gemessen bei Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s; in CH_2Cl_2 , 0,1 M Bu_4NPF_6 .

Aufgrund der erhöhten π -Akzeptoreigenschaft des *p*-Cymol gegenüber des 2,2':6',2''-Terpyridin konnte nach der Umsetzung des von G.K. Lahiri et al.^[46] publizierten $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ mit KSCN beide Ambidenzisomere **14a** und **14b** erhalten werden. Im Gegensatz zum $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{abpy})(\text{CNS})]^+$ **7** ließ sich nach der Synthese von $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$ **13** nur das N-gebundene Isomer identifizieren.

Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie wird für den Redox-Ausgangszustand von **13** eine ungekoppelte gemischtvalente Spezies ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{NCS})(\mu\text{-abpy}^\bullet)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$) berechnet. Nach chemischer Oxidation zeigt das **13**⁺ in der ESR-Spektroskopie bei 110 K ein rhombisches Signal (Abbildung 86), ähnlich dem des Chloro-Analogen **8**⁺. Allerdings kann bei 1200 G eine zusätzliche Resonanz beobachtet werden. Nach Elektronenabgabe des Ausgangszustandes können theoretisch drei Zustände formuliert werden (**A** = $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^0/\text{Ru}^{\text{III}}$, **B** = $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{abpy}^\bullet/\text{Ru}^{\text{III}}$, **C** = $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^\bullet/\text{Ru}^{\text{IV}}$). Variante **A** führt zu einem für Ruthenium(III) typischen Dublett und kann deshalb ausgeschlossen werden. Beide Varianten **B** und **C** erzeugen kein Halbfeldsignal, sodass die Resonanz einem Quartett-Zustand entspricht, welcher einen verbotenen Übergang mit $\Delta m = 3$ für ein System $S = 3/2$ zulässt. Im Hinblick auf die daraus verbliebenen Möglichkeiten zur Erklärung des Drittelfeldsignal muss **13**⁺ entweder als $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{abpy}^\bullet/\text{Ru}^{\text{III}}$ - oder als $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^\bullet/\text{Ru}^{\text{IV}}$ -System vorliegen. Erst durch Zuhilfenahme der IR-spektroelektrochemischen Erkenntnisse kann ersteres System ausgeschlossen werden.

Abbildung 86



X-Band-ESR-Spektrum und Simulation von 13^+ ,
gemessen von Alexa Paretzki,
gemessen bei 110 K nach chemischer Oxidation in CH_2Cl_2 (*Abbauprodukt).

Bei Oxidation des vom Thiocyanat koordinierten Metalls kann eine Verschiebung der CN-Valenzschwingung von mindestens 34 cm^{-1} erwartet werden. Die geringe Verschiebung der Bande von 17 cm^{-1} spricht demnach für eine Lokalisation des Redoxprozesses außerhalb des $\{\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})\}$ -Fragments. Zudem taucht im Nahinfrarotbereich eine IVCT-Bande auf, weswegen zwei unterschiedlich oxidierte Metallzentren vorliegen müssen. Im Gegensatz zum Chloro-Analogen **8**, dessen Oxidation auf dem Brückenliganden konzentriert ist, wird durch das Pseudohalogenid die schwerere Konversion des Ru^{III} zu Ru^{IV} favorisiert.

Die reduzierten Spezies der beiden Ambidenzisomere **14a** und **14b** ($[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$, **a** = SCN, **b** = NCS) weisen schon in der ESR-Spektroskopie unterschiedliches Verhalten auf. Während das schwefelgebundene Isomer **14a** einen hohen Metallanteil am SOMO aufweist, ist im N-gebundenen Isomer die g -Anisotropie untypisch klein für einen rein metallzentrierten Spin. Demnach führt das π -akzeptive Stickstoffatom zu einer leichteren Überführung eines Elektrons innerhalb des Moleküls und **14b** kann wie das **8** als Mischform von $\text{Ru}^{\text{II}}/\mu\text{-BL}^2/\text{Ru}^{\text{III}}$ und $\text{Ru}^{\text{II}}/\mu\text{-BL}^{\bullet}/\text{Ru}^{\text{II}}$ angesehen werden.

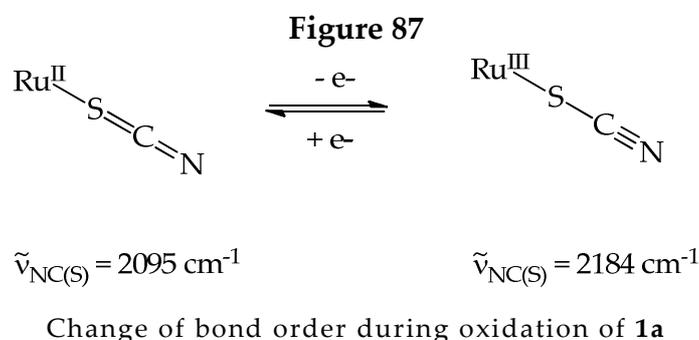
Trotzdem kommt es bei beiden Bindungsisomeren nach dem Redoxprozess zu einer Abspaltung des Pseudohalogenids.

Wie gezeigt werden konnte, stellt das Thiocyanat trotz seiner Eignung als Sonde in der IR-Spektroelektrochemie eine besondere Herausforderung dar. Zum einen erweist sich die Synthese und darauffolgende Trennung der Ambidenzisomere als schwierig, zum anderen können die Redoxeigenschaften sowohl positiv, als auch negativ durch diesen Liganden beeinflusst werden. Die semistabile Bindung führt nach Elektronenaufnahme oftmals zu einer Abspaltung des Pseudohalogenids, andererseits kann es durch sein 2π -Orbital hohe Oxidationsstufen stabilisieren.

Summary

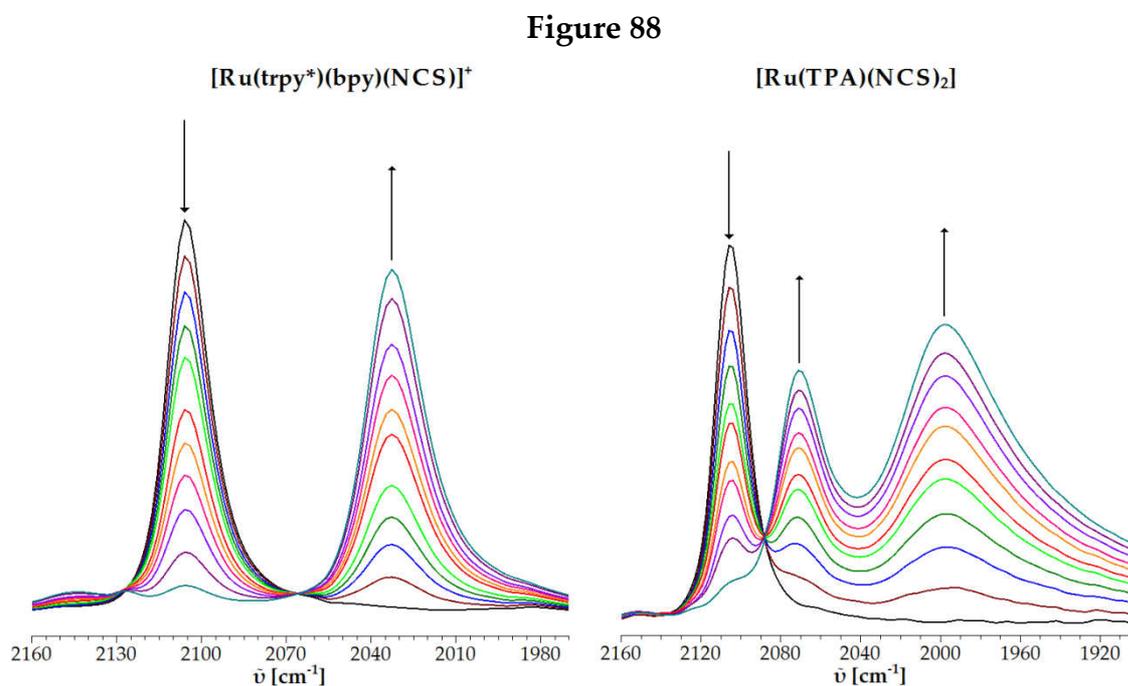
In this work ruthenium complexes with predominantly thiocyanate ligands were synthesized and characterized. The complexes with different coligands were studied by IR-, EPR- and UV/VIS/NIR-spectroelectrochemical methods in order to investigate the electron transfer behavior and the redox properties of these compounds, respectively. The main focus therefore is on the role of thiocyanate and its effect on the redox properties. The studies of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]^{[25]}$ has been demonstrated a stabilizing effect of the pseudo-halide in the oxidized species. Hence these and similar^[3] complexes are used as sensitizers in the “dye sensitized solar cell”^[1,2].

In the first part of this work previously published results^[25] should be supported by analyses of known^[26,27,57] and new complexes, where at the ambident nature of the pseudo-halide should be considered. When it comes to linkage isomerism or N/S-linked isomer ratio the prediction is not generally possible. Weak π -acceptors, like 2,2'-bipyridine or 2,2':6',2''-terpyridine (complexes **3** and **5**), tend to form only the N-linked variant. In combination with the stronger π -acceptors *p*-cymene or 2,2'-azobispyridine both linkage isomers were isolated (compound **2** and **7**). The thermodynamically stable product in $[\text{Ru}(\text{pap})_2(\text{CNS})_2]$ is the S-bonding complex **1a**, because 2,2'-phenylazopyridine is a strong π -acceptor. For the first time DFT calculated CN band shift for $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{SCN})_2]^{[25]}$ were experimentally proven by complex **1a**. In contrast to the N-linked isomer **1a** shows a shift to higher energy as well as an increase in bond order (Figure 87).



In systems with nitrosyl ligand the shifts of the NO valence vibration during oxidation is preliminary evidence for the localization of the redox process^[113–116]. In the IR-spectroelectrochemically studies reversible oxidations of the $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** and $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{NCS})_2]$ **6** the shift of the N-C frequencies are not smaller than 34 cm^{-1} . Similar values ($34\text{--}83 \text{ cm}^{-1}$) were also determined for $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ ^[25]. By adding an oxidizing agent in each case a metal centered spin could be generated for both compounds as evident from EPR spectroscopy, indicating a Ru^{III} - species. The dimension of the shift can therefore be considered as a criterion for oxidation of the coordinated metal.

In addition to the shift, a splitting of the band in $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ was observed, hence the nearly degeneracy of the symmetric and asymmetric valence vibration is resolved by the redox process. In $[\text{Ru}(\text{TPA})(\text{NCS})_2]$ **6** this could also be observed (Figure 88, right). The $[\text{Ru}(\text{trpy}^*)(\text{bpy})(\text{NCS})]^+$ **5** doesn't show this behavior (Figure 88, left).



IR-spectroelectrochemical measurement of **5** (left) and **6** (right)
(reversible oxidation),
measured at room temperature in a 0.1 M solution of Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 .

This phenomenon can be associated with the number of bonded thiocyanate molecules. In the molecule, where only one thiocyanate is present, after oxidation

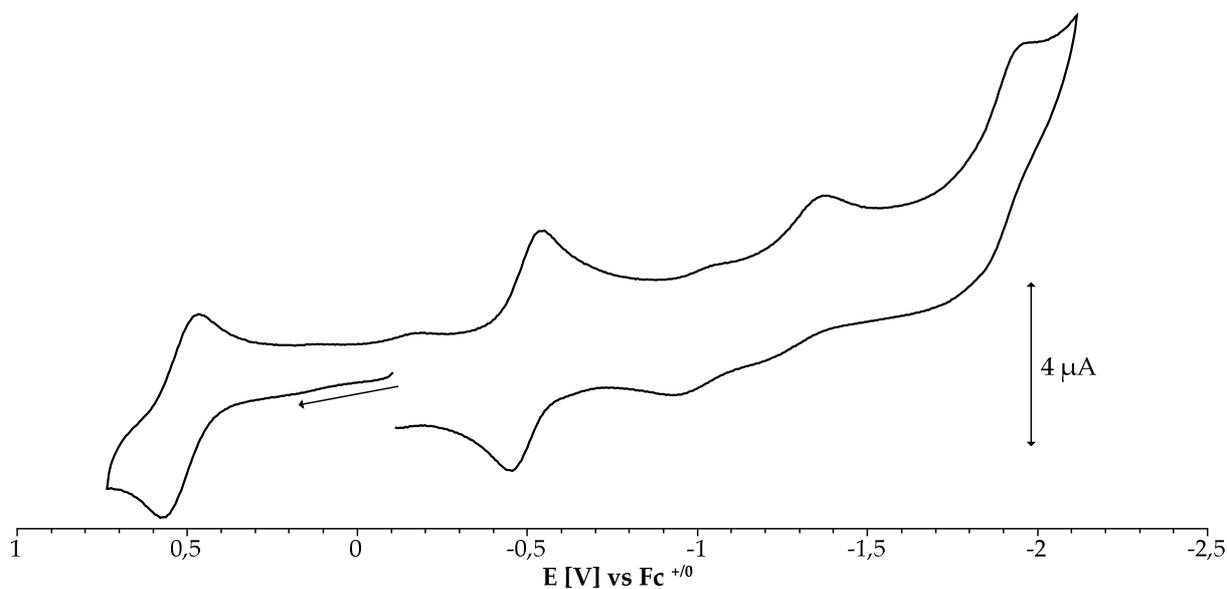
only one band was obtained. If the metal is coordinated by two thiocyanates in *cis*-configuration, the random degeneracy of the symmetric and asymmetric valence vibration is canceled and after oxidation it gets two bands.

In the second part of this work binuclear complexes are investigated, which are asymmetrical through coordination of a σ -donor and π -acceptor fragment to a bridging ligand. In order to assess the influence of thiocyanate, the chloro analogues were discussed earlier in Chapter 4. By the results of the spectroelectrochemistry and comparison with complexes known from the literature, the redox native state of the compounds of **8**, **11** and **12** can be formulated as $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{Cl})(\mu\text{-BL}^\bullet)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$. In all systems the oxidation is always localized on the bridging ligands, hence in EPR spectroscopy a typical ruthenium(III) signal is obtained showing high *g*-values and high *g*-anisotropy. In the UV/VIS/NIR spectroelectrochemistry, however, differences can be observed.

The $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{2+}$ **8**⁺ can be classified as a class II system according to Robin/Day^[32], because an IVCT band arises upon redox process in the NIR region. Due to the increased π -acceptor property of the bridging ligand in **11** ($[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-abcp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$) and **12** ($[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{Cl})(\mu\text{-cabp})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$), no such a band is exhibited. The coupling between both metals can be therefore not only controlled by the variation of the coligands L but also by the choice of the bridging ligand.

The reductions of the complexes **8**, **11** and **12** differ in progress. The combined analysis of cyclic voltammetry, EPR and UV/VIS/NIR spectroelectrochemistry revealed a hybrid form of $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{abpy}^{2-}$ and $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^{\bullet-}$ for the first reduction in compound **8**. The second conversion $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{8}^{2-}$ is mainly localized on the redox-active coligand, thus preventing the reductive elimination of the chloride, found for **11** and **12**.

Figure 89



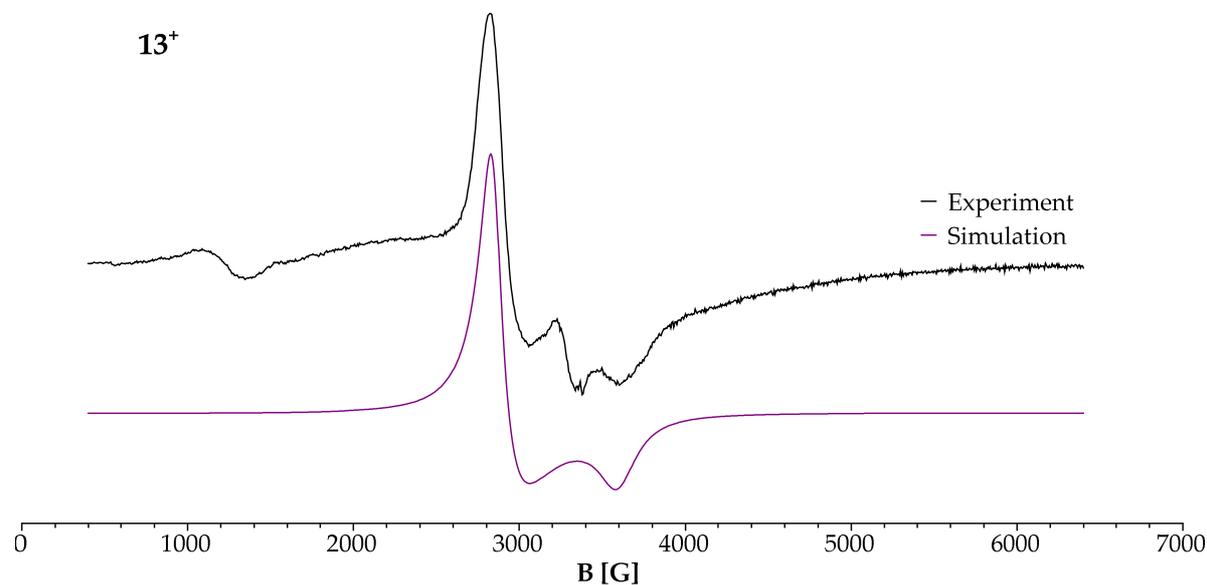
Cyclic voltammogram of **11**; measured at room temperature, scan rate 100 mV/s; in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆.

Due to the stronger π -acceptor *p*-cymene compared to 2,2':6',2''-terpyridine, the transformation of the [Ru(Cym)(Cl)(μ -abpy)Ru(acac)₂]⁺, published by G. K. Lahiri et al.^[46], with KSCN results in both linkage isomers **14a** and **14b**. After the synthesis of [Ru(trpy)(NCS)(μ -abpy)Ru(acac)₂]⁺ **13**, only the N-linked isomer could be identified, in contrast to [Ru(trpy)(abpy)(CNS)]⁺ **7**.

With the help of density functional theory the redox native state of **13** was calculated to be an uncoupled mixed valent species ([Ru^{II}(trpy)(NCS)(μ -abpy[•])Ru^{III}(acac)₂]⁺). After chemical oxidation the **13**⁺ exhibits a rhombic EPR-signal (Figure 90) at 110 K, similar to the one of the chloro analogue **8**⁺ is obtained. Indeed at 1200 G an additionally resonance can be observed. After electron donation of the initial state theoretically three states can be formulated (**A** = Ru^{II}/abpy⁰/Ru^{III}, **B** = Ru^{III}/abpy[•]/Ru^{III}, **C** = Ru^{II}/abpy[•]/Ru^{IV}). Alternative **A** leads to a typical metal centered signal and therefore it can be excluded. Both possibilities **B** and **C** produce no half field signal, so that the resonance corresponds to a quartet state, which allows a forbidden transition with $\Delta m = 3$ for a system $S = 3/2$. Taking into account the possibilities to explain the third field signal, **13**⁺ must be present as Ru^{III}/abpy[•]/Ru^{III} or

$\text{Ru}^{\text{II}}/\text{abpy}^{\bullet-}/\text{Ru}^{\text{IV}}$. The former system can be excluded with the help of the IR spectroelectrochemical conclusions.

Figure 90



X-band-EPR-spectra and simulation of 13^+ ,
measured by Alexa Paretzki,
at 110 K after chemical oxidation in CH_2Cl_2 .

During oxidation of the thiocyanate coordinated metal a shift of the CN valence vibration of at least 34 cm^{-1} is expected. The small shift of only 17 cm^{-1} suggests that the redox process is not localized on the $\{\text{Ru}(\text{trpy})(\text{NCS})\}$ -fragment. In addition an IVCT band appears in the near infrared range, which indicates two differently oxidized metal centers. In contrast to the chloro analogue **8**, its oxidation is localized on the bridging ligand, thus more difficult conversion of Ru^{III} to Ru^{IV} is induced by the pseudo halide.

The reduced species of both linkage isomers **14a** and **14b** ($[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{CNS})(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]^+$, **a** = SCN, **b** = NCS) exhibit a different behavior in EPR spectroscopy. While the sulfur bonded isomer **14a** has a high metal contribution to the SOMO, the g-anisotropy in the N-linked isomer is uncharacteristically small for a purely metal centered spin. Accordingly, the π -acceptor nitrogen atom leads to an easier electron transfer of an electron within the molecule and **14b** can be considered as a mixed form of $\text{Ru}^{\text{II}}/\mu\text{-BL}^2/\text{Ru}^{\text{III}}$ and

$\text{Ru}^{\text{II}}/\mu\text{-BL}^{\bullet}/\text{Ru}^{\text{II}}$ like **8**. Regardless, in both linkage isomers after the redox process to an elimination of the pseudo halide occurs.

As was shown, the thiocyanate is an extraordinary challenge, despite its suitability as a probe in the IR spectroelectrochemistry. On the one hand the synthesis and subsequent separation of the linkage isomers turn out to be difficult. On the other hand redox properties can be affected positively and negatively by this ligand. The semi-stable binding often results in reductive elimination of the pseudo halide after electron uptake, but the 2π orbital can stabilize high oxidation states.

Literaturverzeichnis

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- [2] M. Grätzel, DE0333641, **1989**.
- [3] P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, Le Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613–1624.
- [4] W. Weuffen, H. Decker (Eds.) *Thiocyanat ein bioaktives Ion*, **2004**, I.S.M.H. Verlag, Sarow.
- [5] H. Paetzelt, K.H. Lüdde, *Wiss. Z. Univ. greifswald Med. R.* **1987**, 36, 31–33.
- [6] A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 959–961.
- [7] J. Lewis, R. S. Nyholm, P. W. Smith, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4590.
- [8] Mitchell, P. C. H., Williams, R. J. P., *J. Chem. Soc.* **1960**, 1912.
- [9] A. Turco, C. Pecile, *Nature* **1961**, 191, 66–67.
- [10] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *Chemical Physics Letters* **24**, 93, 567–571.
- [11] M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6928–6935.
- [12] E. König, G. Ritter, *Physics Letters A* **1973**, 43, 488–490.
- [13] a) N. Suemura, M. Ohama, S. Kaizaki, *Chem. Commun.* **2001**, 1538–1539; b) K. Ichianagi, J. Hebert, L. Toupet, H. Cailleau, P. Guionneau, J.-F. Létard, E. Collet, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 60408; c) D. C. Figg, R. H. Herber, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2170–2173.
- [14] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 720.
- [15] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.
- [16] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg (Eds.) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, **2007**, de Gruyter, 102, Berlin.
- [18] L. Di Sipio, L. Oleari, G. de Michelis, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 7–12.
- [19] H. B. Gray, D. F. Gutterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3364–3371.

-
- [20] R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 407–445.
- [21] A. Tramer, *J. Chim. Phys.* **1962**, 59, 232.
- [22] C. Pecile, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 210–214.
- [23] a) J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 205–221; b) J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 225–245; c) A. H. Norbury, A. I. P. Sinha, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1970**, 24, 69; d) D. W. Meek, P. E. Nicpon, V. I. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5351–5359.
- [24] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1958**, 12, 265.
- [25] S. Kämper, A. Paretzki, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2097–2104.
- [26] M. Kakoti, S. Chaudhury, A. K. Deb, S. Goswami, *Polyhedron* **1993**, 12, 783–789.
- [27] L. Vandenberg, M. R. Buck, D. A. Freedman, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9134–9136.
- [28] A. Cadranel, P. Alborés, S. Yamazaki, V. D. Kleiman, L. M. Baraldo, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5343–5450.
- [29] a) E. I. Solomon, D. W. Randall, T. Glaser, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 595–632; b) E. I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 623.
- [30] a) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988–3989; b) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1086–1094.
- [31] T. Scheiring, W. Kaim, J. A. Olabe, A. R. Parise, J. Fiedler, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 300–302, 125–130.
- [32] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, Volume 10, 247–422.
- [33] a) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391–444; b) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 135–157.
- [34] R. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 599–610.
- [35] a) R. Hage, J. G. Haasnoot, H. A. Nieuwenhuis, J. Reedijk, D. J. A. De Ridder, J. G. Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9245–9251; b) Y. Halpin, D. Dini, H. M. Y. Ahmed, L. Cassidy, W. R. Browne, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2799–2807; c) H. M. Y. Ahmed, N. Coburn, D. Dini, J. J. D. de Jong, C. Villani, W. R.
-

- Browne, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5861–5863; d) M. Heilmann, S. Frantz, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 821–829; e) T. Ito, N. Imai, T. Yamaguchi, T. Hamaguchi, C. H. Londergan, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1400–1405; f) T. Ito, N. Imai, T. Yamaguchi, T. Hamaguchi, C. H. Londergan, C. P. Kubiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1376–1381; g) C. H. Londergan, C. P. Kubiak, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5962–5969; h) J. C. Salsman, S. Ronco, C. H. Londergan, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 547–554; i) J. C. Salsman, C. P. Kubiak, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2382–2383; j) C. H. Londergan, Salsman, J. Catherine, B. J. Lear, C. P. Kubiak, *The Molecules and Methods of Chemical, Biochemical and Nanoscale Electron Transfer, Part 1 In honour of Noel S. Hush on his 80th birthday* **2006**, *324*, 57–62.
- [36] S. Greulich, W. Kaim, A. F. Stange, H. Stoll, J. Fiedler, S. Záliš, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3998–4002.
- [37] W. Kaim, R. Reinhardt, S. Greulich, J. Fiedler, *Organometallics* **2003**, *22*, 2240–2244.
- [38] W. Kaim, R. Reinhardt, M. Sieger, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4453–4459.
- [39] W. Kaim, T. Sixt, M. Weber, J. Fiedler, *J. Organometall. Chem.* **2001**, *637–639*, 167–171.
- [40] U. Kölle, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 567–570.
- [41] M. Ladwig, W. Kaim, *J. Organometall. Chem.* **1991**, *419*, 233–243.
- [42] T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *Organometallics* **2001**, *20*, 1437–1441.
- [43] T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *Organometallics* **2001**, *20*, 3209.
- [44] T. Sixt, M. Sieger, M. J. Krafft, D. Bubrin, J. Fiedler, W. Kaim, *Organometallics* **2010**, *29*, 5511–5516.
- [45] R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 118–127.
- [46] A. Das, T. M. Scherer, A. D. Chowdhury, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1675–1684.
- [47] A. Das, T. M. Scherer, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11007–11018.

-
- [48] T. Hamaguchi, K. Ujimoto, I. Ando, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10455–10457.
- [49] a) A. A. Rachford, J. J. Rack, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14318–14324; b) A. A. Rachford, J. L. Petersen, J. J. Rack, *Dalton Trans.* **2007**, 3245; c) E. Alessio, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4203–4242.
- [50] P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861–884.
- [51] T. Naota, A. Tanna, S. Kamuro, S.-I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6842–6843.
- [52] a) A. DelMedico, S. S. Fielder, Lever, A. B. P., W. J. Pietro, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1507–1513; b) A. DelMedico, P. R. Auburn, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1583–1584.
- [53] a) D. P. Fairlie, Y. Ilan, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1029–1037; b) Z. N. da Rocha, K. Q. Ferreira, M. Silva, É. C. de Oliveira, G. Chiericato, E. Tfouni, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5385–5392.
- [54] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- [55] B. Sarkar, R. Hübner, R. Pattacini, I. Hartenbach, *Dalton Trans.* **2009**, 4653.
- [56] M. Shivakumar, K. Pramanik, P. Ghosh, A. Chakravorty, *Chem. Commun.* **1998**, 2103–2104.
- [57] W. K. Seok, S. W. Moon, M. Y. Kem, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, 1207–1210.
- [58] S. Goswami, A. R. Chakravarty, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2246–2250.
- [59] a) D. A. Buckingham, I. I. Creaser, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 655–661; b) H.-H. Schmidtke, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2522–2523.
- [60] a) M. F. Farona, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 857–862; b) T. E. Sloan, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1268–1273.
- [61] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713–6722.
- [62] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [63] M. Krejčík, M. Daněk, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179–187.
-

-
- [64] R. H. Herber, G. Nan, J. A. Potenza, H. J. Schugar, A. Bino, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 938–942.
- [65] G. M. Bryant, J. E. Fergusson, H. K. Powell, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 257.
- [66] E. König, S. Kremer, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *5*, 87–90.
- [67] T. Shida, *Electronic absorption spectra of radical ions*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [68] M. Krejčík, S. Zális, M. Ladwig, W. Matheis, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 2007.
- [69] P. S. Braterman, J. I. Song, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4678–4682.
- [70] P. S. Braterman, J.-I. Song, S. Kohlmann, C. Vogler, W. Kaim, *J. Organometall. Chem.* **1991**, *411*, 207–213.
- [71] W. A. Fordyce, G. A. Crosby, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1023–1026.
- [72] W. A. Fordyce, K. H. Pool, G. A. Crosby, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1027–1030.
- [73] D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1853.
- [74] D. B. MacQueen, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2313–2320.
- [75] J. Reedijk, *Proc. Natl. acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3611–3616.
- [76] L. Mishra, A. K. Yadaw, R. Sinha, A. K. Singh, *Indian J. Chem. Sect. A* **2001**, 913–928.
- [77] E. Corral, A. C. Hotze, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 830–838.
- [78] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275–288.
- [79] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [80] A. Das, T. M. Scherer, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4390–4397.
- [81] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752–9765.
- [82] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10682–10684; b) W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10498–10500.
- [83] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 343–348.
- [84] T. Ben Hadda, H. Le Bozec, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 103–107.
-

-
- [85] T. Kojima, T. Amano, Y. Ishii, M. Ohba, Y. Okaue, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4076–4085.
- [86] W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 173–178.
- [87] a) N. Kaveevivitchai, R. Zong, H.-W. Tseng, R. Chitta, R. P. Thummel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2930–2939; b) M. J. Root, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1464–1471.
- [88] F. Weisser, R. Huebner, D. Schweinfurth, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5727–5736.
- [89] N. Doslik, Dissertation, Universität Stuttgart, **1998**.
- [90] W. Kaim, N. Doslik, S. Frantz, T. Sixt, M. Wanner, F. Baumann, G. Denninger, H.-J. Kümmerer, C. Duboc-Toia, J. Fiedler et al., *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 183–194.
- [91] S. Frantz, H. Hartmann, N. Doslik, M. Wanner, W. Kaim, H.-J. Kümmerer, G. Denninger, A.-L. Barra, C. Duboc-Toia, J. Fiedler et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10563–10571.
- [92] B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, G. K. Lahiri, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3532–3542.
- [93] B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5655–5658.
- [94] N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2521–2522.
- [95] B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5800–5803.
- [96] a) A. J. L. Pombeiro, C. Amatore, *Trends in molecular electrochemistry*, Marcel Dekker and Fontis Media, New York, **2004**; b) B. Sarkar, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14706–14707.
- [97] S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6469–6473.
- [98] a) G. Kothe, E. Ohmes, J. Brickmann, H. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 938–940; b) J. Brickmann, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2807.
-

-
- [99] H. Agarwala, T. M. Scherer, S. Maji, T. K. Mondal, S. M. Mobin, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jiménez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5667–5675.
- [100] a) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 463–488; b) W. Kaim, S. Kohlmann, J. Jordanov, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598*, 217–234.
- [101] a) N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2521–2522; b) N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 2403–2404; c) K. Pramanik, M. Shivakumar, P. Ghosh, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 195–199.
- [102] a) T. Kojima, Y. Hirai, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ikemura, T. Ogura, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8627–8631; b) T. Kojima, Y. Hirai, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ikemura, T. Ogura, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8449–8453.
- [103] a) L. J. Hounjet, M. J. Ferguson, M. Cowie, *Organometallics* **2011**, *30*, 4108–4114; b) M. Ito, A. Watanabe, Y. Shibata, T. Ikariya, *Organometallics* **2010**, *29*, 4584–4592; c) K. Matsumura, N. Arai, K. Hori, T. Saito, N. Sayo, T. Ohkuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10696–10699.
- [104] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B.
-

- Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [105] a) T. H. Dunning Jr., P. J. Hay (Eds.) *Modern Theoretical Chemistry*, **1976**, Schaefer, H. F., III, New York; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [106] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [107] D. A. Zhurko, G. A. Zhurko, *ChemCraft 1.5*, Plimus: San Diego, CA, **2011**, <http://www.chemcraftprog.com>.
- [108] A. Kirpal, E. Reiter, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1927**, *60*, 664–666.
- [109] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281.
- [110] G. T. Giuffredi, S. Purser, M. Sawicki, A. L. Thompson, V. Gouverneur, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 910–920.
- [111] B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1404–1407.
- [112] T. Kobayashi, Y. Nishina, K. Shimizu, G. P. Satô, *Chem. Lett.* **1988**, 1137–1140.
- [113] T. M. Scherer, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2009**.
- [114] A. K. Das, B. Sarkar, C. Duboc, S. Strobel, J. Fiedler, S. Záliš, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4306–4309.
- [115] A. K. Das, B. Sarkar, C. Duboc, S. Strobel, J. Fiedler, S. Záliš, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4242–4245.
- [116] S. M. Carter, J. Lee, C. A. Hixson, D. R. Powell, R. A. Wheeler, M. J. Shaw, G. B. Richter-Addo, *Dalton Trans.* **2006**, 1338.

Abkürzungen

(abcp)	2,2'-Azobis(5-chloro-pyrimidin)
(abpy)	2,2'-Azobispyridin
(acac)	2,4-Pentadionato- = Acetylacetonato-
(BL)	Brückenligand
(bpy)	2,2'-Bipyridin
(cabp)	5-Chloroazo-bis(pyrimidin)
(CNS)	undefiniert gebundenes Thiocyanat
CV	Cyclovoltammtrie
(Cym)	<i>para</i> -Cymol
(Et ₂ dc bpy)	Diethyl-2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäureester
(Fc) / (Fc) ⁺	Ferrocen / Ferrocenium
(L)	Co-Ligand
(MeO ₂ bpy)	4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin
(NCS)	stickstoffgebundenes Thiocyanat
(oxa)	Oxamidato
(pap)	2,2'-Phenylazopyridin
(SCN)	schwefelgebundenes Thiocyanat
(TPA)	Tri(2-pyridylmethyl)amin
(trpy)	2,2'-6',2''-Terpyridin
(trpy*)	4,4',4''-Tri-tert-Butyl-2,2':6,2''-terpyridine
äq	äquatorial
aromat. (NMR)	aromatisch
CN	Cyanid

CT	charge transfer
d (NMR)	Dublett
dd (NMR)	Dublett von Dublett
ddd (NMR)	Dublett von Dublett von Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dt (NMR)	Dublett von Triplet
e ⁻	Elektron
E _{pa}	anodisches Peak-Potential
E _{pc}	kathodisches Peak-Potential
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
h	Stunden
HOMO	h ighest o ccupied m olecular o rbital
HRMS	h igh r esolution m ass s pectrometry
IL	intraligand
IR	Infrarot
IVCT	i ntervalence c harge t ransfer
KSCN	Kaliumthiocyanat
LLIVCT	l igand to l igand i ntervalence c harge t ransfer
LMCT	l igand to m etal c harge t ransfer
LUMO	l owest u noccupied m olecular o rbital
m (NMR)	Multiplet
MLCT	m etal to l igand c harge t ransfer

MLLCT	metal/ligand to ligand charge transfer
MLLLCT	metal/ligand/ligand to ligand charge transfer
MMCT	metal to metal charge transfer
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
n.r.	not resolved
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Kern-Spin-Resonanz
phen	1,10-Phenantrolin
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
s (NMR)	Singulett
sept (NMR)	Septett
SOMO	single occupied molecular orbital
t (NMR)	Triplett
td (NMR)	Triplett von Dublett
UV	Ultraviolett
VIS	Visible
$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$, ν_{CN}	CN-Valenzschwingung
δ (NMR)	chemische Verschiebung

Danksagung

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

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. phil. nat. Wolfgang Kaim danken, dass er mir ermöglicht hat, diese Arbeit anzufertigen. Weiterhin möchte ich mich für die interessante Aufgabenstellung, engagierte Betreuung, wissenschaftliche Diskussionsbereitschaft, seinen Rat, seine Geduld und die Möglichkeit eines Forschungsaufenthaltes am IIT Bombay bedanken.

Desweiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Goutam Kumar Lahiri für die Betreuung, wissenschaftliche Diskussionsbereitschaft, seinen Rat und seine Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes in Indien bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. G. K. Lahiri und im speziellen Herrn Dr. Amit Das, Frau Dr. Hemlata Agarwala, Frau Dr. Prinaka De und Frau Dr. Tanaya Kundu für ihre freundliche Unterstützung und den vielen schönen Teepausen, Abendessen etc. während meines Aufenthaltes. Ferner möchte ich mich bei Frau Dr. Hemlata Agarwala für die DFT-Rechnungen bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Fr. Dipl. Chem. Alexa Paretzki für die ESR-Messungen und bei Herrn Dr. Jan Fiedler für die IR- sowie UV/VIS/NIR-spektroelektrochemischen Messungen bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung meines Indienaufenthaltes möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bedanken.

Natürlich danke ich auch dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Kaim für ihre Freundlichkeit und stete Diskussionsbereitschaft.

Bei meinen Freunden möchte ich mich bedanken für ihre stets offenen Ohren und den Ansporn über meine eigenen Grenzen hinweg zu gehen.

Meinen Großeltern, meiner Mutter und meinen Geschwistern Anne, Miriam und Tobias gilt mein besonderer Dank für ihren Rückhalt in stürmischen Zeiten. Zudem möchte ich mich bei meinem Patenkind bedanken, die mich immer wieder zum Lachen bringt.

Zuletzt möchte ich mich bei meinem Freund und Lebenspartner Thomas Scherer bedanken, der mir mit seiner bedingungslosen Liebe, seinem Rat und seinem Rückhalt über viele Hürden hinweg geholfen hat.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, 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 ein Literaturzitat gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Stuttgart, den 18. Januar 2014

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Sara Kämper
Geburtsdatum 31.03.1984
Geburtsort Münster (NRW)
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand ledig
Anschrift Mozartstr. 20
70180 Stuttgart

Beschäftigungen

10/2010 - 11/2013 wissenschaftliche Angestellte am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
08/2010-10/2010 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
01/2010-07/2010 studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
02/2009-10/2009 studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
10/2007-10/2009 studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

Auslandsaufenthalt

02/2011 Forschungsaufenthalt am IIT Bombay in Mumbai, Indien

Ausbildung

08/2010-02/2014 Anfertigung der Dissertation in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Kaim, IAC, Universität Stuttgart
„Redoxeigenschaften von Rutheniumkomplexen mit Chloro- und Thiocyanatoliganden“

- 01/2010-07/2010 Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Kaim, IAC, Universität Stuttgart
„Spektroelektrochemische Untersuchungen von Sensibilisator-komplexen des Rutheniums und Iridiums“
- 10/2004-07/2010 Studium der Chemie (Studiengang: Diplomchemie) an der Fakultät Chemie, Universität Stuttgart
- 09/2000-07/2004 Besuch des Ernährungswissenschaftliches Gymnasium an der Mildred-Scheel-Schule in Böblingen, allgemeine Hochschulreife
- 09/1994-07/2000 Besuch der Otto-Rommel-Realschule in Holzgerlingen, Mittlere Reife

Weiterbildung:

- 05/2011 European Patent Academy Seminar AW34-2011,
“Chemistry and patents – A successful liaison for innovation”
- 11/2010 Blockseminar, *“Grundzüge des gewerblichen Rechtsschutzes”*

Publikationen:

“Solar Cell Sensitizer Models [Ru(bpy-R)₂(NCS)₂] Probed by Spectroelectrochemistry”,
 S. Kämper, A. Paretzki, J. Fiedler, S. Zálíš, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2097-2104