

SYNTHESE, ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR
VON METALLKOMPLEXEN MIT
2,1,3-BENZOCHALKOGENADIAZOL-LIGANDEN UND
SPEKTROELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AUSGEWÄHLTER
ZWEIKERNKOMPLEXE

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

SEBASTIAN PLEBST

aus Bremen

Hauptberichter: Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Mitberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Vorsitzender: Prof. Dr. Sabine Laschat

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2015

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT STUTT GART

2015

Für Muddel, Papa und Kerstin

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2011 bis April 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, konstruktive Kritik, das große wissenschaftliche Interesse an der Arbeit, die sehr gute Betreuung, die allwöchentliche Bundesligarückschau und das mir entgegengebrachte Vertrauen danken.

Mein Dank gilt ferner

- Prof. Dr. Goutam Kumar Lahiri und seinem Arbeitskreis am IIT Bombay in Mumbai, allen voran Abhishek Mandal und Prasenjit Mondal, ohne die ein großer Teil dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- Dr. Ing. Jan Fiedler (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Department of Molecular Electrochemistry, Prag) für Tipps und Diskussion rund um die SEC.
- Dr. Ing. Stanislav Zális (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Department of Electrocatalysis, Prag) für DFT-Rechnungen
- Dr. Wolfgang Frey (Institut für Organische Chemie) für die Durchführung von Röntgendiffraktometrie
- Dr. Martina Bubrin für die Verfeinerung der Strukturdaten
- Barbara Förtsch für die Messung von Elementaranalysen und Katharina Török für NMR-Messungen
- Dr. Brigitte Schwederski für die Durchsicht des Manuskripts
- meinen Forschungspraktikanten (Andreas Tabler, Markus Kohler, Adrian Geyer und Mario Maute)
- Birgit Stadelmann für die zahllosen schönen Momente im und um das Labor
- Nina „Ljubavi“ Matic für die Durchsicht des Manuskripts und jedes aufmunternde Wort

Weiterhin danke ich Dr. Anita Grupp, Alexa Paretzki, Dr. Martina Bubrin, Dr. Michael „Hube“ Krafft, Vasileios „Willi“ Filippou, Marc Ringenberg und Sudipta „Dip“ Mondal und natürlich den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern die mich mal mehr mal weniger lange begleitet haben für die sehr angenehme Zeit bei den „Kaimlingen“ und für ihre stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	BENZOCHALKOGENADIAZOLKOMPLEXE.....	5
2.1	EINLEITUNG.....	5
2.2	WOLFRAMCARBONYLKOMPLEXE.....	8
2.2.1	Synthesen und Charakterisierung.....	8
2.2.2	Beschreibung und Aufklärung des Koordinationsverhaltens der BCD-Liganden im Festkörper und in Lösung.....	10
2.2.3	Elektrochemische Eigenschaften.....	19
2.2.4	IR-Spektroelektrochemie.....	20
2.2.5	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie.....	22
2.2.6	DFT-Analyse der reduzierten Spezies.....	24
2.3	RHENIUMCARBONYLKOMPLEXE.....	26
2.3.1	Synthese und Charakterisierung.....	26
2.3.2	Beschreibung und Aufklärung des Koordinationsverhaltens von BSD in $3^+(\text{BF}_4)$ im Festkörper und in Lösung.....	29
2.3.3	Elektrochemische Eigenschaften.....	34
2.3.4	ESR-Spektroskopie.....	35
2.3.5	DFT-Analyse.....	37
2.3.6	IR-Spektroelektrochemie.....	39
2.3.7	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie.....	41
2.4	ZWEIKERNKOMPLEXE DER BENZOCHALKOGENDIAZOLE.....	42
2.4.1	Zweikernige Wolframpentacarbonylkomplexe der Benzoalkogenadiazole.....	42
2.4.2	Rutheniumcyanidokomplexe der Benzoalkogenadiazole.....	43
3	DER BTDB-LIGAND UND SEINE KOORDINATIONSCHEMIE.....	45
3.1	EINLEITUNG.....	45
3.2	DAS FREIE BTDB-LIGANDENSYSTEM.....	47
3.2.1	Synthese und Charakterisierung.....	47
3.2.2	Elektrochemische Eigenschaften.....	48

3.2.3	ESR-, IR- und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	53
3.3	KOMPLEXE DES BTDB MIT RHENIUMPENTACARBONYLCHLORID	55
3.3.1	Synthesen und Charakterisierung.....	55
3.3.2	Elektrochemische Eigenschaften	57
3.3.3	ESR-Spektroelektrochemie	59
3.3.4	IR-Spektroelektrochemie	60
3.3.5	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie.....	64
3.4	REAKTIONEN MIT MOLYBDÄNHXACARBONYL	65
3.4.1	Synthese und Charakterisierung.....	65
3.4.2	Elektrochemische Eigenschaften	67
3.5	KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN VON BTDB-DMF	68
3.6	NÄHERE ERLÄUTERUNGEN ZUM CYCLOVOLTAMMETRISCHEN VERHALTEN VON BTDB.....	72
4	ZWEIKERNIGE RUTHENIUMKOMPLEXE DES 1,4-DIIMINO-9,10-	
	ANTHRACHINONS	75
4.1	EINLEITUNG.....	75
4.2	SYNTHESE UND STRUKTUR	77
4.3	ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN	83
4.4	MO-DFT-ANALYSE	85
4.5	ESR SPEKTROSKOPIE	89
4.6	UV/Vis/NIR-SPEKTROELEKTROCHEMIE.....	91
5	EIN- UND ZWEIKERNIGE RUTHENIUMKOMPLEXE DES	
	CIS-KONFIGURIERTEN NINDIGO-LIGANDENS	99
5.1	EINLEITUNG.....	99
5.2	SYNTHESE	101
5.3	STRUKTURELLE BESONDERHEITEN	102
5.4	ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN	109
5.5	ESR-SPEKTROSKOPIE.....	110
5.6	UV/Vis/NIR-SPEKTROELEKTROCHEMIE.....	115
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	125
6.1	METHODEN UND GERÄTE.....	125

6.2	LÖSUNGSMITTEL UND AUSGANGSMATERIALIEN	126
6.3	SYNTHESEN DER BCD-KOMPLEXE	127
6.3.1	W(CO) ₅ BCD (1/2).....	127
6.3.2	[Re(CO) ₃ (bpy)(BSD)]BF ₄ (3)	128
6.3.3	K ₆ [(Ru(CN) ₅) ₂ BCD] (4/5)	129
6.4	SYNTHESEN DES BTDB UND KOMPLEXE	131
6.4.1	BTDB (6)	131
6.4.2	(Re(CO) ₃ Cl) ₁₋₂ (BTDB) (7/8).....	132
6.4.3	(Mo(CO) ₅) ₂ (BTDB) (9)	133
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	135
8	SUMMARY.....	145
9	LITERATUR.....	155
10	ANHANG	165
10.1	ANHANG ZU 2.2.2.....	165
10.2	ANHANG ZU 2.3.....	165
10.3	ANHANG ZU KAP.3.2.3	166
10.4	ANHANG ZU KAP.4.2	167
10.5	ANHANG ZU KAP. 5.6	168
10.6	KRISTALLDATEN	172
10.7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	179

1 Einleitung

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit den 2,1,3-Chalkogenadithiazol-Systemen in Form des 2,1,3-Benzothiadiazols (BTD) bzw. des 2,1,3-Benzoselenadiazols (BSD) (Kap. 2) und des Bis ([1,2,5]thiadiazolo[2,3-c:5,6c'])-1,4-benzochinon (BTDB) (Kap. 3) und ihrer Koordinationschemie.

Die 2,1,3-Chalkogendithiazole zeichnen sich durch ihre energetisch niedrig liegenden π -Orbitale und die daraus resultierenden starken Akzeptoreigenschaften aus.^[1] Diese Eigenschaften machen sie besonders interessant für „lowbandgap“-Polymere^{[2],[3]}, bei denen im Wechsel Donor- und Akzeptoreinheiten vorliegen. Als eines der effizientesten Polymere hat sich das PCPDTBT^[4] erwiesen, in dem sich BTD-Einheiten (Akzeptor) mit substituierten Thiophen-Einheiten (Donor) abwechseln. Das BSD mit dem schwereren Homologen des Schwefels, dem Selen, erweist sich als ebenso geeignet für die Herstellung von Akzeptoreinheiten.^[5]

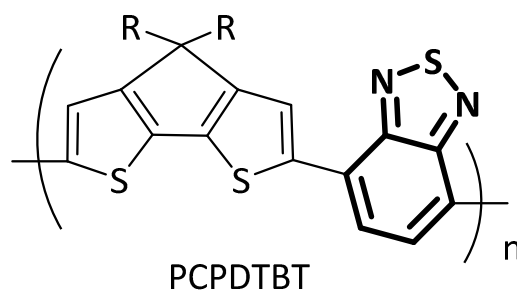


Abb. 1-1: PCPDTBT; das BTD-Monomer ist hervorgehoben.

Das nachfolgende Kapitel befasst sich mit den BSD/BTD-Molekülen als Liganden in der Komplexchemie. Hierbei werden die bereits bekannten Wolframcarbonylkomplexe^[6] mittels Röntgenstrukturanalyse, sowie moderner spektroelektrochemischer Methoden charakterisiert, mit dem erstmalig synthetisierten Rheniumbipyridinricarbonylkomplex $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{BSD})$ und seinen Eigenschaften verglichen und die Ergebnisse mit DFT-Rechnungen untermauert.

Das anschließende Kapitel 3 befasst sich mit eingehenden elektro- bzw. spektroelektrochemischen Untersuchungen des Bis-([1.2.5]thiadiazolo[2.3-c_5.6c'])-

1,4-benzochinons (BTDB) und seinen Metallkomplexen. Dabei konnten mit dem Rheniumtricarbonylchlorid ein- und zweikernige-, mit dem Molybdäntetracarbonyl lediglich einkernige Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der ausführlichen Charakterisierung der Redoxchemie der zweikernigen Rutheniumkomplexe des 1,4-Diimino-9,10-Anthrachinon-Liganden (H_4L) (Kap. 4) und des Indigo-bis(N-arylimin)-Liganden (Nindigo = NIN, Kap. 5). Dabei wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Lahiri am IIT-Bombay die Synthese von A. Mandal (Kap. 4) bzw. P. Mondal (Kap. 5) und die Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT-Rechnungen) bzw. Röntgenstrukturanalysen von Dr. Mobin durchgeführt.

Das Interesse an mehrkernigen Komplexen ist nicht erst seit der Entdeckung des „Berliner Blaus“ ein wichtiger Bestandteil der anorganischen (Koordinations-)Chemie. Während früher vor allem Synthese und Strukturaufklärung im Mittelpunkt der Forschung standen, sind heutzutage eher die Kommunikation der Metallfragmente^[8], bzw. der Einfluss der meist redoxaktiven Brückenliganden^[11] und die oft nicht triviale Zuordnung der Oxidationsstufen von großem Interesse. Um Aussagen über die elektronische Struktur des Brückenliganden und der Metallfragmente, sowohl im Grundzustand als auch in möglichen Redoxzuständen der unterschiedlichen Komplexe treffen zu können, ist eine genaue Charakterisierung und breite Palette an beispielhaften Vergleichsverbindungen erforderlich.

Das Ruthenium ist mit seinen gut bekannten Metallfragmenten $\{[Ru(acac)_2]\}$ und $\{[Ru(bpy)_2]^{2+}\}$ ^{[13]-[17]} mit ihren unterschiedlichen Donor/Akzeptoreigenschaften besonders geeignet Komplexe mit unterschiedlichen Brückenliganden zu untersuchen. Ist der Brückenligand ebenfalls redoxaktiv wie im Falle des Anthrachinons^[12] und seiner Derivate^[12] (H_4L , etc.), so ist es nicht verwunderlich, dass eine genaue Bestimmung und Zuordnung der Oxidationsstufen von Metall und Liganden erst nach umfangreichen elektro- sowie spektroelektrochemischen Untersuchungen möglich ist. Um das komplizierte Verhalten von zweikernigen Rutheniumkomplexen mit mehrfach redoxaktiven Brückenliganden (H_4L) besser verstehen oder sogar vorhersagen zu können sind daher möglichst viele ausgearbeitete Beispielsysteme notwendig.

Zwei Beispiele solcher Systeme werden hierbei in Kapitel 4 in Form des $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})\text{Ru}(\text{acac})_2]$ und des $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{L})\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ präsentiert. Die genauen elektronischen Strukturen aller Redoxstufen werden hierbei durch spektroelektrochemische Untersuchungen bestimmt und mittels DFT-Rechnungen bestätigt.

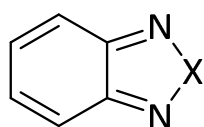
Neben dem Interesse an der elektronischen Struktur zweikerniger, vielfach redoxaktiver Komplexe besteht auch Interesse an Metallkomplexen industriell oder potentiell industriell nutzbarer Moleküle (s. auch Kap. 2 und 3), da durch Komplexierung die Eigenschaften der Moleküle gezielt verändert werden können. Das Nindigosystem^[18] bietet aufgrund seiner Ähnlichkeit zum industriell als Farbstoff genutzten Indigo nicht nur wirtschaftliches Interesse sondern auch akademisches Interesse durch seine cis/trans-Stereochemie und seine interessante Redoxchemie. Kapitel 5 beschäftigt sich sowohl mit dem einkernigen $(\text{Ru}(\text{bpy})_2)\text{NIN}$ -Komplex als auch mit dem zweikernigen $[(\text{Ru}(\text{bpy})_2)\text{NIN}(\text{Ru}(\text{acac})_2)]$ -Komplex des Nindigos und der vollständigen Charakterisierung aller möglicher Redoxzustände.

Insgesamt sollen mit dieser Arbeit weitere Beiträge zu einer Datensammlung über die Wechselwirkung redoxaktiver Liganden mit redoxaktiven Metallfragmenten geliefert werden, die letztlich eine Vorhersage von Komplexeigenschaften ermöglichen könnte.

2 Benzochalkogenadiazolkomplexe

2.1 Einleitung

Die 2,1,3-Benzochalkogendiazole (BCD) stellen eine attraktive Klasse organischer Heterocyclen dar. Erstmals synthetisiert und charakterisiert von Hinsberg im Jahre 1889^[1] traten sie jedoch für längere Zeit aus dem Fokus der Forschung.



X = S : 2,1,3-Benzothiadiazol (BTD)

X = Se : 2,1,3-Benzoselenadiazol (BSD)

Abb. 2-1: Die 2,1,3-Benzochalkogendiazole (ohne Sauerstoff- und Tellur-Analoga).

1951 wurden die verschiedenen Benzochalkogendiazole von Luzzati kristallisiert und strukturell untersucht^[20], woraufhin weitere Untersuchungen dieser Heterocyclen in Bezug auf ihren benzoiden bzw. *ortho*-Diimin-Charakter^{[24]-[31]} erfolgten. Erst als mit dem Aufkommen von organischen und anorganischen Solarzellen, sowie mit der Möglichkeit leitfähige Polymere darzustellen, andere Anforderungen als bisher an die organischen Systeme gestellt wurden, wurden auch die BCD wieder stärker untersucht.

Die BCD stellen schwach basische^[32], äußerst π -elektronenarme Heterocyclen^[6] mit wenig negativen Reduktionspotentialen dar. Diese Eigenschaften machen sie äußerst wertvoll als Akzeptoreinheiten^{[33],[34]} in Donor-Akzeptor Systemen für Anwendungen z.B. in der Solarenergie bzw. allgemein im Rahmen leitfähiger Polymere^[5].

Neben ihren vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten innerhalb der Polymerchemie finden die BCD auch Anwendung im Bereich Biologie, zum Beispiel als Cytotoxine^[36], als bioaktive Substanzen^[37] oder auch als Additive für Materialien auf DNA-Basis, um spezielle optische und elektronische Eigenschaften^[38] hervorzurufen. Aufgrund ihrer weitreichenden Bedeutung ist es interessant ihre elektrochemischen Eigenschaften eingehender zu untersuchen.

Neben ihren direkten Anwendungsmöglichkeiten sind die BCD auch als Liganden in der Komplexchemie von Bedeutung. Aufgrund ihrer geringen Basizität^[32] und ihrer Einzähnigkeit stellen sie zwar schwache Liganden dar, es sind jedoch Komplexe gerade mit elektronenreichen Metallen wie Wolfram(0)^[6], Kupfer(I/II)^[36], Kobalt(II)^[42], Silber(I)^[43] oder auch Platin(II)^{[41],[44]} bekannt. Aus ihren vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten ergeben sich weitere Fragestellungen, z.B. welche Koordinationsart mit den unterschiedlichen Metallfragmenten bevorzugt wird, sowie ob und wie sich das (Koordinations-)Verhalten während einer Redoxreaktion ändert.

Neben der direkten Koordination an die Chalkogenadiazol-Einheit (s. Abb. 2-2 links und mitte) sind zusätzliche Untersuchungen zu Donor-Akzeptorsystemen mit verbrückendem Platin(II) durchgeführt worden.^[41] Hierbei erfolgt die Bindung des Platin(II) nicht über die Thiadiazol-Einheit, sondern über eine an den Benzolring substituierte Alkenfunktion.

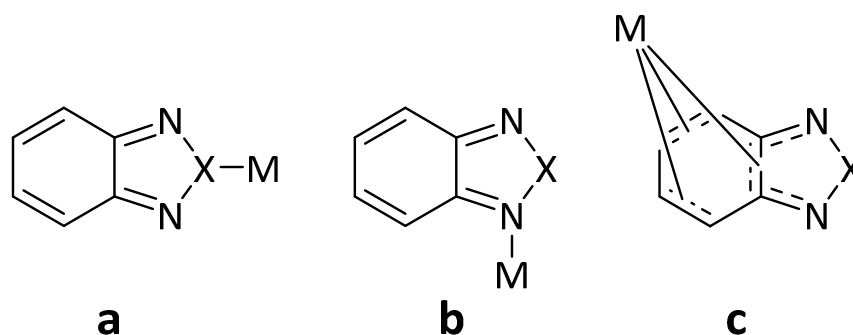


Abb. 2-2: Verschiedene Metallkoordinationsmöglichkeiten der 2,1,3-Benzochalkogendiazole.

Die Fragestellung der Mischkoordination bzw. eines Gleichgewichtes von verschiedenen Koordinationsisomeren wurde unabhängig voneinander von Kaim^[6] und de Vriez^[40] am Wolfram(0)pentacarbonyl-Benzoselenadiazol-Komplex durchgeführt. Aufgrund von ESR^[6]- bzw. NMR^[40]-Untersuchungen wurde hier ein oxidationszustands- und temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der stickstoffkoordinierten und einer selenkoordinierten Form postuliert.

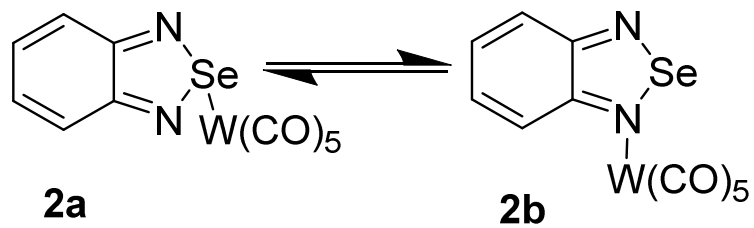


Abb. 2-3: Mögliche Isomere des $W(CO)_5$ -BSD-Komplexes.

Kapitel 2.2 beschäftigt sich mit diesem Phänomen und wird mittels moderner Methoden (wie UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Untersuchungen und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen) und erstmalig erlangten Ergebnissen (Einkristallstrukturanalyse) das Koordinationsverhalten der BCD am Beispiel der BCD-Wolframpentacarbonyl bzw. des neuen $Re(bpy)(CO)_3$ -BSD näher beleuchten.

2.2 Wolframcarbonylkomplexe

2.2.1 Synthesen und Charakterisierung

Die Synthese von Wolframcarbonylkomplexen der BCD-Liganden BTD und BSD wurde nach der Literaturvorschrift von Kaim 1984 durchgeführt^[6]. Hierbei wird ein Carbonylligand des Wolframhexacarbonyls mittels UV-Bestrahlung in Tetrahydrofuran (THF) abgespalten. Um Nebenprodukte zu vermeiden wird die Reaktion bei 0°C im Eisbad durchgeführt. Nach dreistündiger Bestrahlung wird das THF, um eine Konkurrenz-Situation in der Koordination zwischen THF und BCD-Liganden zu unterbinden, im Vakuum entfernt und der BCD-Ligand, gelöst in Dichlormethan, hinzugegeben.

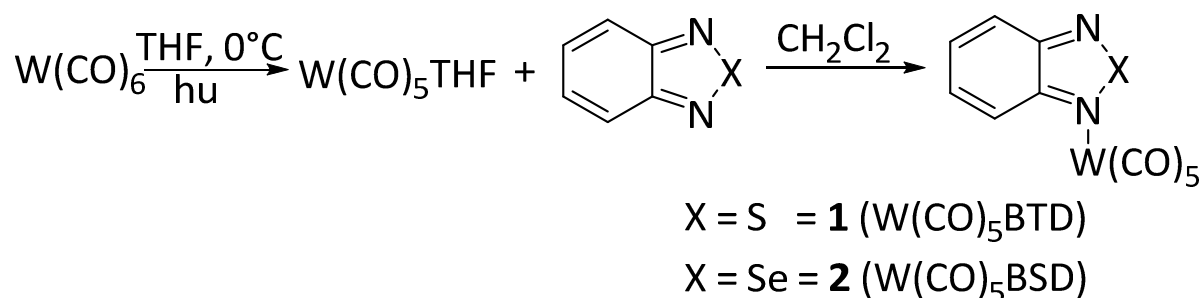


Abb. 2-4: Syntheschema für die Wolframpentacarbonyl-BCD-Komplexe **1** und **2**.

Beide Wolframcarbonylverbindungen **1** und **2** konnten kristallisiert werden. Geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten Dichlormethan- (**1**) bzw. Hexanlösung (**2**) bei -10°C erhalten werden. Aufgrund der geringen Qualität der Kristalle des W(CO)₅-BTd-Komplexes **1** wird auf eine detaillierte Diskussion der Bindungslängen von **1** verzichtet.

Sämtliche Kristalle wurden von Dr. Wolfgang Frey an einem Apex II duo -Diffraktometer der Firma Bruker bei -163 °C oder -173 °C gemessen. Anschließend wurde eine semiempirische oder numerische Absorptionskorrektur von Dr. Martina Bubrin durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels Patterson-Methoden gelöst und bis zur Konvergenz durch Verwendung der Kleinsten-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch das „riding-model“ an geometrisch sinnvolle Positionen gesetzt.

Tab. 2-1: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen **1** und **2**.

	1	2
Summenformel	C ₁₁ H ₄ N ₂ O ₅ SW	C ₁₁ H ₄ N ₂ O ₅ SeW
Molmasse	460.07	506.97
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P-1
a (pm)	787.04(13)	700.56(4)
b (pm)	1338.6(2)	823.86(5)
c (pm)	2478.3(4)	1201.57(7)
α (grad)	90	97.668(3)
β (grad)	95.753(5)	92.709(3)
γ (grad)	90	108.070(2)
V (pm ³)	259770(70)	650500(70)
Z	8	2
μ (mm ⁻¹)	9.073	11.696
T (K)	100.02	99.99
ρ _{berechn.} (g cm ⁻³)	2.353	2.588
F (000)	1712.0	464.0
θ Bereich (grad)	3.042 bis 50.104	3.436 bis 61.286
Daten/Einschränkungen/Param.	4606/532/362	3964/0/182
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0896, 0.2628	0.0122, 0.0266
R ₁ , wR ₂ (alle Daten)	0.0995, 0.2754	0.0140, 0.0270
GOF on F ²	1.131	1.049

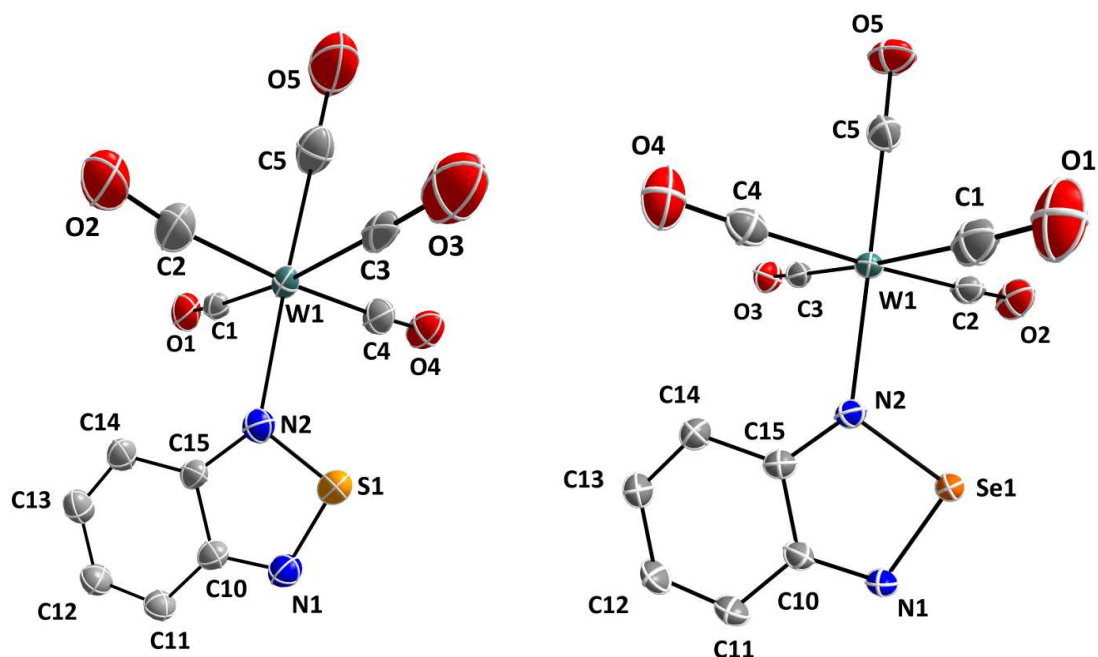


Abb. 2-5: Kristallstruktur von **1** (links) und **2** (rechts), berechnet und verfeinert von Dr. Martina Bubrin. Übersichtshalber werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt.

Anhand der Kristallstrukturdaten kann eindeutig gezeigt werden, dass die Koordination des Wolframcarbonylfragments an das Benzochalkogendiazol im Festkörper in beiden Komplexen **1** und **2** über ein Stickstoffatom der Chalkogenadiazoleinheit erfolgt.

2.2.2 Beschreibung und Aufklärung des Koordinationsverhaltens der BCD-Liganden im Festkörper und in Lösung.

Verschiedene frühere Untersuchungen (ESR-^[39] und NMR^[40]-Spektroskopie) des Benzoselenadiazolkomplexes **2** legten eine Koordinationsambivalenz (s. Abb. 2-3 Kap. 2.1) nahe. Um genauere Aussagen über die Koordination der Benzoselenadiazol-Einheit in gelöster Form treffen zu können wurden, neben spektroskopischen Untersuchungen DFT-Rechnungen von Dr. Stanislav Zálíš (Prag) mit Hilfe des „Gaussian 09 Program Package“^[45] durchgeführt.

Die Strukturen der beiden möglichen Isomeren **2a** (mit Koordination über ein Stickstoffatom) und **2b** (mit Koordination über das Selenatom) wurden optimiert.

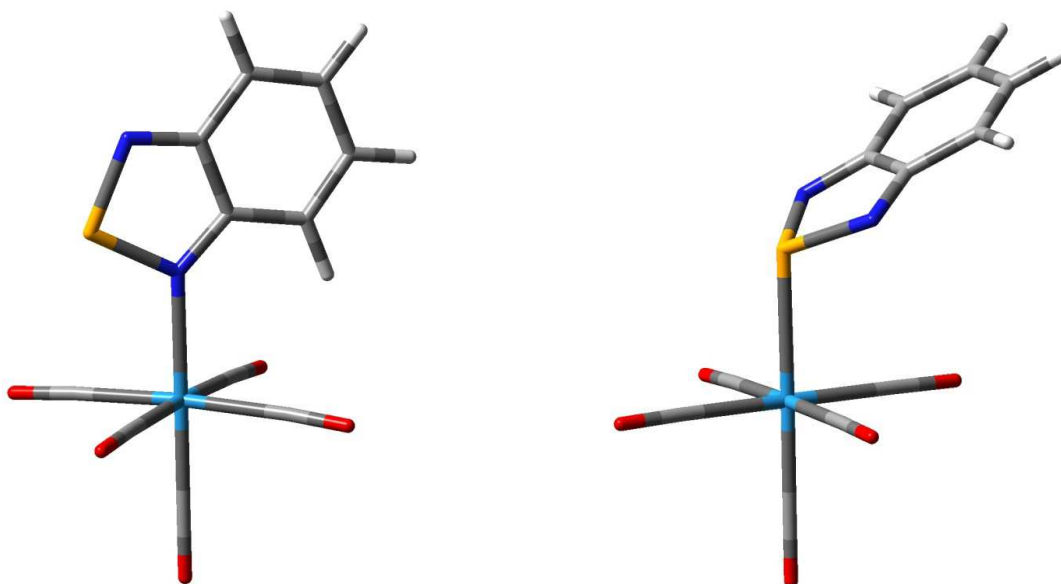


Abb. 2-6: DFT (PBE0^{[46],[47]} im Vakuum) berechnete Energieminima der beiden Isomeren **2a** und **2b** des W(CO)₅-BSD-Komplexes. Rechnungen durchgeführt von Dr. Stanislav Záliš.

Der über das Stickstoffatom gebundene Komplex **2a** stellt die Form mit der niedrigeren Energie dar, wobei die Energiedifferenz zwischen beiden Formen 0.42 eV = 40,52 kJ/Mol beträgt. Die Wahrscheinlichkeit, die Energiebarriere zwischen den Formen **2a** und **2b** zu überwinden, wird durch die Boltzmannverteilung beschrieben:

Formel 1: Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur eines Teilchens anhand der Boltzmannverteilung.

$$E_e = \frac{3}{2} k_B T_e$$

Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante, E_e die Energie (in eV) und T_e die Temperatur des Teilchens. Für $\Delta E \approx k_B T$ wird die Energiebarriere leicht überwunden, für $\Delta E \gg k_B T$ bzw. $\Delta E \ll k_B T$ gilt, dass die Energiebarriere nicht überwunden werden kann, bzw. zu vernachlässigen ist. Für das berechnete ΔE von 0.42 eV ergibt sich eine Temperatur von etwa 4874 K (Rechnung s. Anhang). Es muss daher davon ausgegangen werden, dass Komplex **2** nur in seiner über den Stickstoff gebundenen Isomerenform **2a** vorliegt. Die Berechnungen wurden jedoch unter Vakuumbedingungen ohne Einfluss von Lösungsmittelmolekülen durchgeführt. Um Aussagen über das Koordinationsverhalten in Lösung treffen zu können, wurden die NMR-Spektren der beiden Komplexe **1** und **2** untersucht.

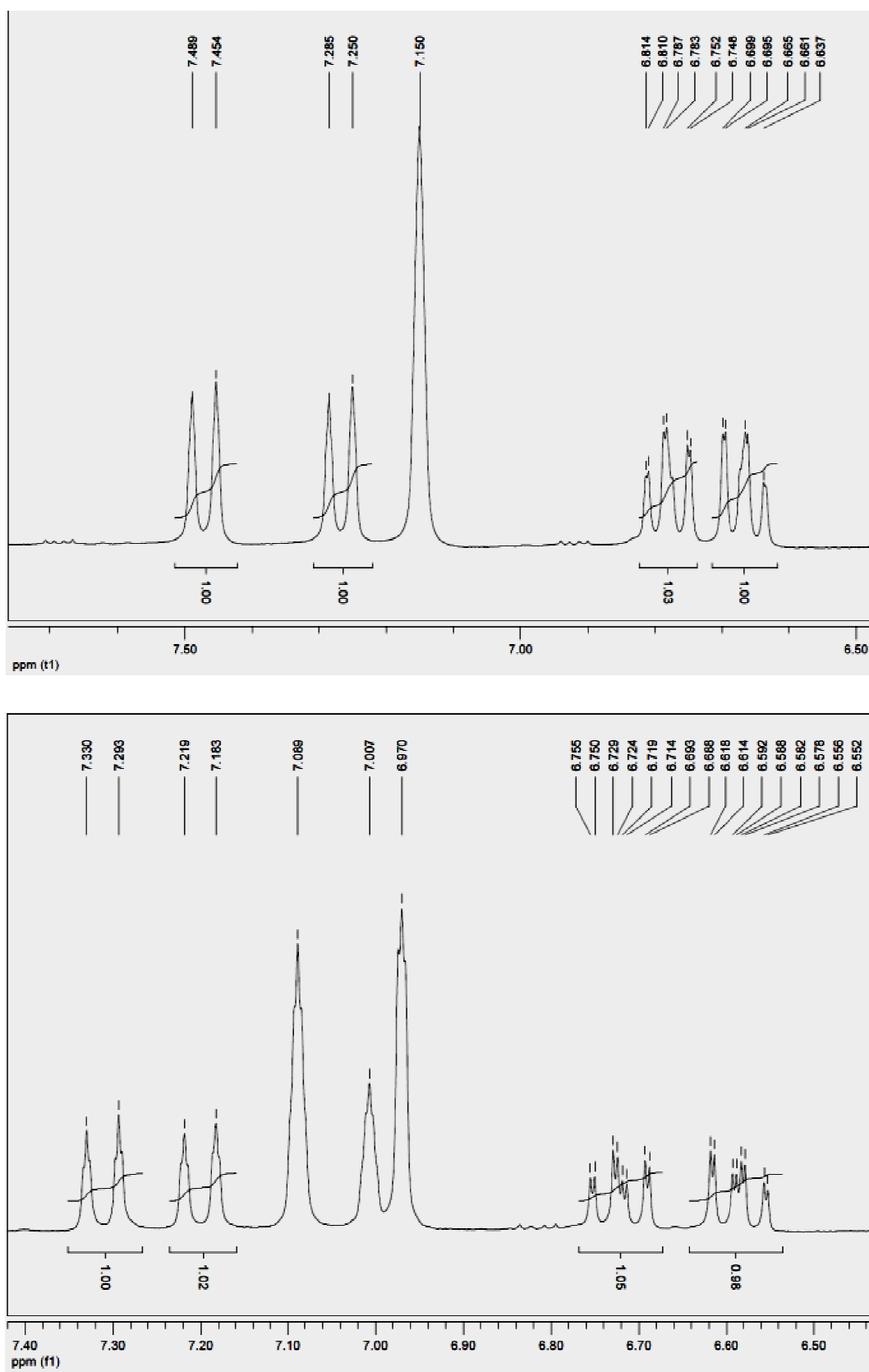


Abb. 2-7: Auszug der $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Komplexe **1** in C_6D_6 (oben) und **2** in $\text{d}^8\text{-Toluol}$ (unten).

Beide Komplexe zeigen vier unterschiedliche Protonensignale im Bereich von 6.5-7.5 ppm, die nur durch eine unsymmetrische Koordination des Wolframfragments erklärt werden können. Es liegt daraus folgend in den jeweiligen Lösungsmitteln (Benzol für **1** und Toluol für **2**) nur das über den Stickstoff koordinierte Isomer vor. Besonders die dreifache Dublettaufspaltung der an C12 und C13 gebundenen Protonen spiegelt dieses Koordinationsverhalten wieder.

Tab. 2-2: $^1\text{H-NMR}$ Signale von **1** und **2**.

Proton gebunden an	$\delta(\mathbf{1})$ [ppm]	$\delta(\mathbf{2})$ [ppm]
C11	7.2675 (d)	7.201 (d, tr)
C12	6.637 – 6.699 (d, d, d)*	6.585 (d, d, d)
C13	6.748 – 6.814 (d, d, d)*	6.7215 (d, d, d)
C14	7.4715 (d)	7.2965 (d, tr)

* = Kopplung nicht aufgelöst

Im Vergleich zu den freien Liganden sind die Komplexprotonen hochfeldverschoben (vgl. BTD mit $\delta = 7.7$ und 6.9 ppm und BSD mit $\delta = 7.6$ und 6.75 ppm). Die geringere Abschirmung der Liganden ist durch die erhöhte Ladungsdichte des Chalkogenadiazolringes und der damit einhergehenden Polarisierung des Kohlenstoffringes erklärbar.

Nachdem nun die Koordinationseigenschaften experimentell im Kristall und in Lösung bestimmt wurden, bleibt die Frage einer möglichen Umkoordination nach der Reduktion (für weitere Information zur Elektrochemie s. Kap. 2.2.3) von **1** bzw. **2**. Daher wurde von Dr. Zálíš die Energiebarriere zwischen den reduzierten Isomeren **2⁻a** und **2⁻b** berechnet. Die Berechnungen der Geometrie der anionischen Form erfolgten über die „UKS Näherung“. Geometrische Optimierungen und Schwingungsanalysen wurden für H, C, N, O, S und Se-Atome mit polarisierten triple- ζ Basissätzen 6-311G(3df)^[48] und für W^[49] mit quasirelativistischen Kern-Pseudopotentialen und dazugehörigen Basisfunktionen durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde mit dem „polarizable continuum model“ (PCM) beschrieben^[50]. Für die Energiebarriere der unterschiedlichen Koordinationsformen im Anion ergibt sich ein Wert von $\Delta E = 0.34$ eV = $32,80$ kJ/Mol, welches einer Temperatur von 3945.6 K entspricht. Die Feststellung, dass nur das stickstoffgebundene Isomer vorliegt, gilt also ebenfalls für die reduzierte Spezies.

Neben den möglichen Koordinationsisomeren des Selenadiazolkomplexes **2a** und **2b** ist auch die Frage des benzoiden Charakters der BCD-Liganden nach Koordination an ein Metallzentrum von Interesse.

Tabelle 2-3: Ausgewählte experimentelle und DFT- berechnete Bindungslängen von **1** (X = S) und **2** (X = Se).

Bindung	1 */ pm	2 / pm	2 / pm (DFT)
W1-N2	227(2)	224.2(1)	226.1
W1-C1	198(2)	206.1(2)	205.4
W1-C2	204(2)	205.8(2)	205.4
W1-C3	203(2)	203.5(2)	205.0
W1-C4	204(2)	204.7(2)	205.0
W1-C5	195(2)	198.1(2)	199.1
X1-N1	160(2)	178.7(1)	175.9
X1-N2	163(2)	181.1(1)	179.2
N1-C10	127(3)	133.0(2)	132.2
N2-C15	134(3)	133.7(2)	132.2
C10-C11	145(3)	142.8(2)	-
C10-C15	146(3)	144.6(2)	144.9
C11-C12	139(4)	136.1(2)	-
C12-C13	142(4)	143.0(2)	-
C13-C14	132(3)	136.4(2)	-
C14-C15	146(3)	142.8(2)	-
N1-Se**	-	282.3	-

*= ohne weitere Diskussion, aufgrund geringer Qualität.

**= intermolekularer Abstand (s. Text).

Aufgrund der stark unterschiedlichen Bindungslängen der C-N-Doppelbindungen N(2)-C(15) mit 133.7 pm und N(1)-C(10) mit 133.0 pm (vgl. C-N-Doppelbindung von 129 pm bzw. C-N-Einfachbindung 147 pm^[52]) im Chalkogenadiazolfragment kann nur auf eine ortho-Diimin-Struktur des Benzochalkogenadiazolfragment geschlossen werden.

Die Bindungslänge Se-N2 ist aufgrund der Koordination des starken π -Donors Wolfram(0) länger als die Bindungslänge Se-N1.

Bei den röntgenkristallographischen Untersuchungen von **1** und **2** fiel das unterschiedliche Kristallsystem der Strukturen ins Auge. Obwohl beide Strukturen nahezu identisch vorliegen, variiert das Kristallsystem von monoklin in **1** zu triklin in **2**.

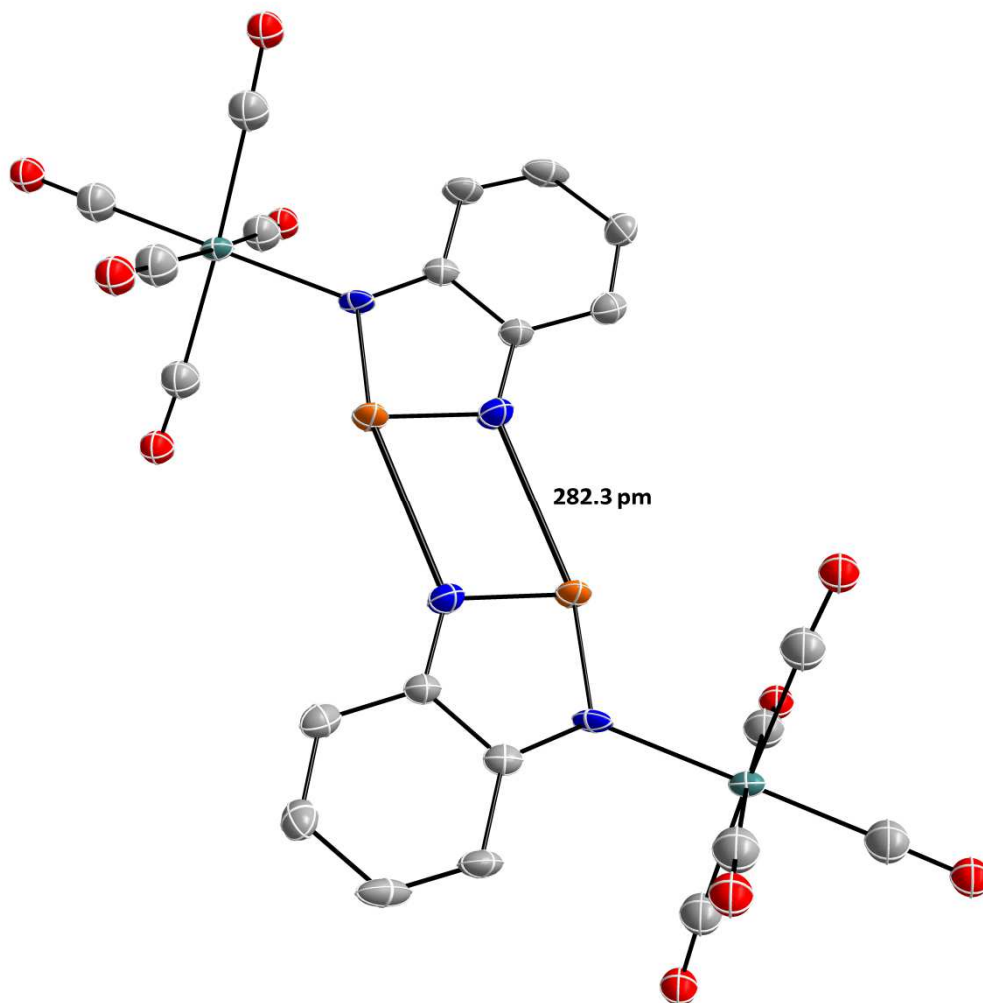


Abb. 2-8: Die Darstellung der Dimerisierung in **2**, berechnet und verfeinert von Dr. Martina Bubrin. Übersichtshalber werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt.

Dies lässt sich mit dem Ausbleiben von intermolekularen N-S-Wechselwirkungen in **1** erklären, denn während die unsubstituierten Liganden schwache intermolekulare N-S bzw. N-Se-Wechselwirkungen von 326.6 – 364.0 pm (N-S) bzw. 365.4 pm (N-Se) aufweisen^[20], zeigt Komplex **1** keinerlei Wechselwirkung zwischen Schwefel und Stickstoff. Komplex **2**

hingegen zeigt mit deutlicher Selen-Stickstoff-Wechselwirkung eine Art Dimerisierung. Der intermolekulare Abstand N-Se in **2** ist mit 282.3 pm deutlich kürzer als die Summe der van der Waals Radien der einzelnen Atome ($\sum r_{vdw}(\text{Se-N}) = 345 \text{ pm}^{[50]}$) und lassen so auf eine Assoziation zwischen Selen und Stickstoff schließen.

Das Ausbleiben der N-S-Wechselwirkung in Komplex **1** ist besonders in Anbetracht der signifikanten Verkürzung von 84.7 pm der intermolekularen N-Se-Wechselwirkungen (vgl. freies BSD mit 365.4 pm und **2** mit 280.7 pm) durch die Koordination an das Wolframpentacarbonyl-Fragment verwunderlich.

Stickstoff-Selen-Wechselwirkungen wurden schon 2005 von Cozzolino et al. untersucht^[53] und von Tong et al. mit Silber(I)nitrat und dem Benzoselenadiazolliganden zum Aufbau verschiedener Strukturmuster genutzt.^[54]

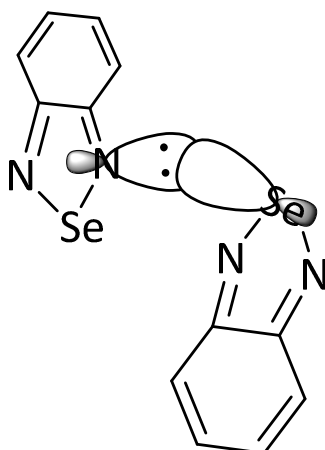


Abb. 2-9: Schematische Darstellung der Stickstoff-Selen-Wechselwirkung zwischen freien BSD-Liganden.

Genauere Untersuchungen zeigten^[55], dass die attraktive Wechselwirkung auf einer Delokalisation des freien Stickstoffelektronenpaares hin zum antibindenden σ^* -Orbital des Selenens beruht.

Um eine mögliche Dimerisierung bzw. Aggregation der Moleküle von **2** auch in Lösung zu überprüfen, wurde eine Konzentrationsreihenmessung durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde, um möglichst geringe Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Komplex zu gewährleisten, das unpolare n-Hexan gewählt.

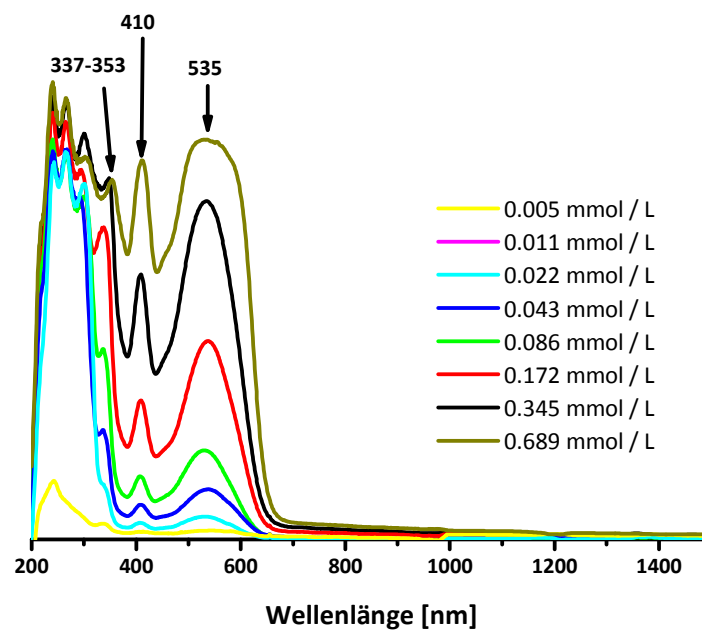


Abb. 2-10: UV/Vis-Messungen verschieden konzentrierter Lösungen von **2** in n-Hexan.

Hierbei lässt sich deutlich erkennen, dass auch bei Konzentrationen nahe der Löslichkeitsgrenze keine neuen Absorptionsbanden entstehen oder eine signifikante Verschiebung einzelner Absorptionsbanden zu beobachten ist. Daher kann gesagt werden, dass innerhalb von Lösungsmitteln keinerlei Aggregation stattfindet und die Komplexe als Monomere vorliegen.

Neben der Dimerisierung von **2** im Kristall (bzw. dem Verlust der Chalkogen-Stickstoff-Wechselwirkung in **1**) stellt die Schichtanordnung eine Besonderheit der kristallisierten $W(CO)_5$ -BCD-Komplexe dar.

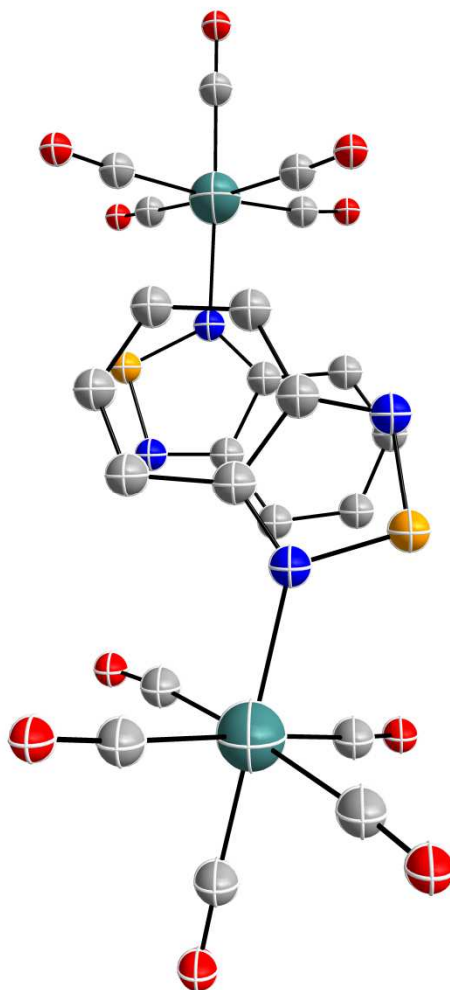


Abb. 2-11: Darstellung der π - π -Stapelwechselwirkung in **1**, berechnet und verfeinert von Dr. Martina Bubrin. Übersichtshalber werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt.

Während sich im freien Liganden die einzelnen Schichten gleichmäßig übereinander anordnen (s. Abb. 2-12 (rechts)), ist die Situation im substituierten System eine andere. Hier liegen die Komplexe um 180° gedreht vor.

Mit der Orientierungs-Änderung tritt auch eine Verstärkung der π - π -Wechselwirkung auf: Der Abstand der Schichten verkleinert sich von 390 pm im freien $\text{BTD}^{[20]}$ auf 380 pm in **1** und von 400 pm im freien $\text{BSD}^{[20]}$ auf 350 pm in **2**.

Vermutlich ist die durch den starken π -Donor Wolfram(0) erzeugte Polarisierung des Benzochalkogendiazol-Liganden der Grund für die unterschiedliche Staffelung der Komplexe **1/2** im Kristall. Neben der Polarisierung ist auch das sterisch anspruchsvolle

$W(CO)_5$ -Fragment eine Ursache für die gedrehte Staffelung, da die $W(CO)_5$ -Fragmente in der gedrehten Anordnung maximal weit voneinander entfernt sind.

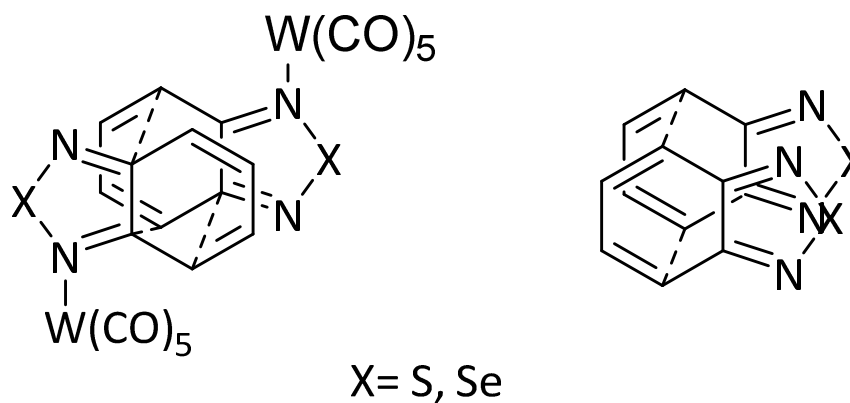


Abb. 2-12: Gesonderte Darstellung der Schichtstruktur der $W(CO)_5$ -BCD-Komplexe **1** und **2** (links) und der freien BCD-Liganden (rechts).

2.2.3 Elektrochemische Eigenschaften

Erstmalige Cyclovoltammetrische Untersuchungen wurden von S. Kohlmann und W. Kaim im Jahre 1989 publiziert.^[7]

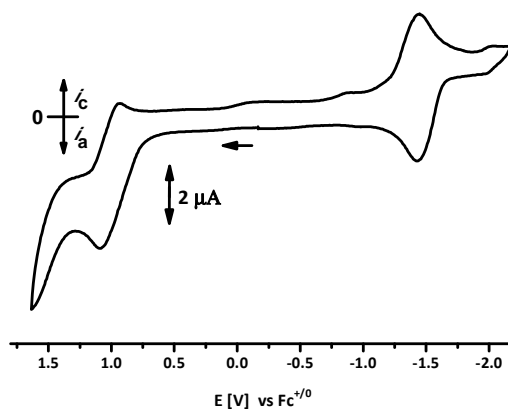


Abb. 2-13: Beispielhaftes Cyclovoltammogramm der Verbindung **2** in 0.1 M NBu_4PF_6/CH_2Cl_2 -Lösung bei 100 mV/s und Raumtemperatur.

Weiterhin wurden Elektronenspinresonanzmessungen durchgeführt.^[6] Der Übersicht halber und zur besseren Diskussion sind diese Daten in Tab. 2-4 zusammengefasst.

Tab. 2-4: Cyclovoltammetrische- und Elektronenspinresonanzdaten der freien BCD-Liganden^{[9],[10]} und ihrer Wolframkomplexe.^[6]

	BTD	W(CO) ₅ -BTD	BSD	W(CO) ₅ -BSD
Reduktionspotential ^[7]	-1.39*	-0.97**	-1.27*	-0.84**
$\Delta E(E_{(\text{lig})} - E_{(\text{komp})})$		-0.44		-0.43
ESR-Daten ^[6]	2.0043'	2.0057	2.0059''	2.0064

* in DMF/NBu₄ClO₄ vs. SCE | ** in CH₃CN/NBu₄ClO₄ vs. SCE |

' in THF nach Reduktion mit Kalium | '' in DMSO nach Kopplung mit DMPO

Wie aus den Daten erkennbar, ist mit der Koordination an ein Wolfram(0)-Pentacarbonylfragment eine anodische Verschiebung des Reduktionspotentials um ~0.4 V einhergehend. Neben der Struktur konnte mit den damaligen Mitteln die Reduktion bzw. die elektronische Struktur nur mit Elektronenspinresonanztechnik untersucht werden. Hierbei sind vor allem die unterschiedlichen g-Werte von **1** und **2** hervorzuheben. Diese deuten auf einen ligandenzentrierten Prozess mit relativ starker Beteiligung des Chalkogenatoms an der Spinverteilung im reduzierten Komplex hin.

2.2.4 IR-Spektroelektrochemie

Die Infrarot-spektroelektrochemischen Untersuchungen der Carbonylschwingungsbanden während der Reduktionen von **1** bzw. **2** zeigen ein identisches Verhalten für **1** bzw. **2**. Daher wird nur das IR-SEC-Spektrum von **1** näher ausgewertet, die Beobachtungen und Schlüsse sind übertragbar auf Komplex **2**.

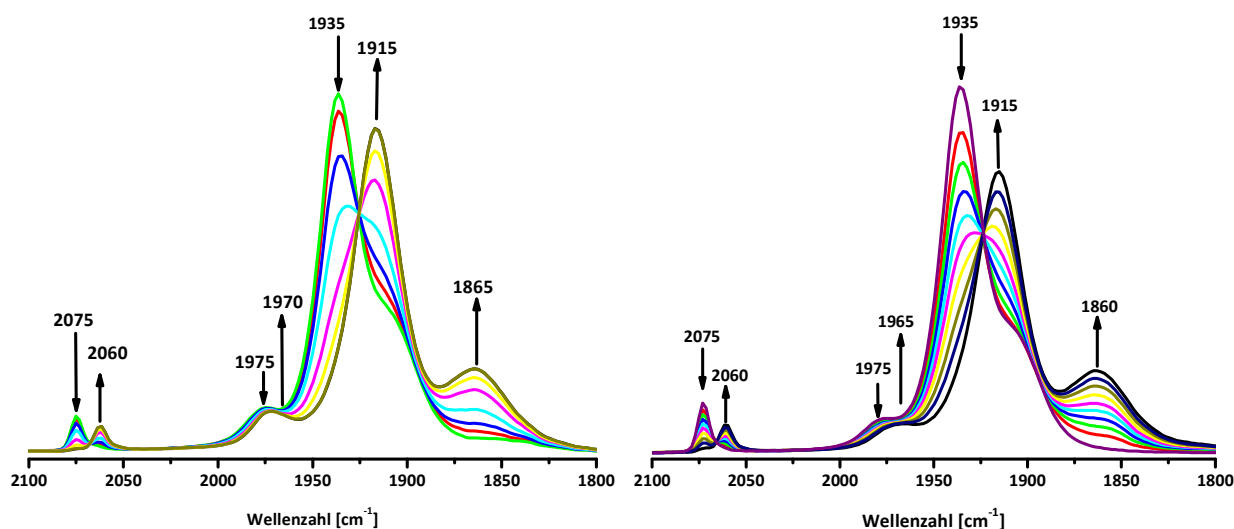


Abb. 2-14: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **1** (links) und **2** (rechts) im Bereich von 1800 bis 2100 Wellenzahlen bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

In der unreduzierten Form lassen sich Carbonylbanden bei 2075 cm^{-1} bzw. 1935 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1975 cm^{-1} erkennen. Die geringe Verschiebung der Carbonylschwingungsbanden in Gegenüberstellung zum Wolfram(0)hexacarbonyl von 2000 cm^{-1} zeigt die Oxidationsstufe von 0 für Wolfram an. Die unterschiedlichen Carbonylschwingungen können aus den Vergleichen mit anderen monodentaten Wolfram(0)pentacarbonylkomplexen besser analysiert werden. So zeigen DFT-Rechnungen und experimentelle SEC-IR Untersuchungen des $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{TCNE})]$ -Komplexes^[22] und IR Messungen ähnlicher Verbindungen^{[23]-[25]}, dass das Aufspaltungsmuster von **1** nicht unüblich ist und durch die recht hohen Schwingungszahlen die Elektronendichteververschiebung vom Metall zum BCD-Ligand widerspiegelt.

Tab. 2-5: IR-Schwingungsbanden von **1ⁿ** und **2ⁿ**.

Komplex	Schwingung [cm^{-1}]
1	2075, 1975, 1935, 1920 (sh)
1⁻	2060, 1970, 1915, 1865
2	2075, 1975, 1935, 1915 (sh)
2⁻	2060, 1965, 1915, 1860

Während der Reduktion verschieben sich die Banden leicht um 15 bis 20 cm^{-1} zu niedrigeren Werten mit Ausnahme einer Bande, die bei 1865 cm^{-1} entsteht und einer Verschiebung von etwa 70 cm^{-1} entspricht. Verschiebungen in diesen Größenordnungen sind typisch für ligandenzentrierte Redoxvorgänge und decken sich mit den Beispielen aus der Literatur.^{[22]-[25]}

2.2.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Neben den Untersuchungen des Infrarotbereiches wurden UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Wie schon für die Infrarotmessungen sind die Ergebnisse der Komplexe **1** und **2** nahezu identisch. In diesem Fall wird daher nur das Spektrum für **2** diskutiert, die Ergebnisse gelten analog für **1**. Während der Messungen zeigte sich, dass die Komplexe während der Reduktion gegenüber UV-Licht instabil sind und unter Abspaltung von CO reagieren (vgl. Synthese der Komplexe). Die Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid ist nach der Messung in der OTTLE-Zelle^[21] als Gasbläschen auszumachen. Trotz der Zersetzung konnte ein Spektrum der reduzierten Form erhalten und ausgewertet werden.

Im Neutralzustand lässt sich eine Absorption im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ mit einem Absorptionskoeffizienten von $\epsilon = 3410 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erkennen. Dieser Übergang kann einem MLCT- ($d \rightarrow \pi^*$)-Übergang vom Wolfram zum BSD zugeordnet werden.^[56]

Neben der Absorption im sichtbaren Bereich sind zwei Absorptionen im UV-Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 240 nm ($\epsilon = 25205 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Diese Absorptionen sind aus vergleichen mit ähnlichen Systemen ligandeninternen $n \rightarrow \pi^*$ - bzw. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zuzuordnen.^[56]

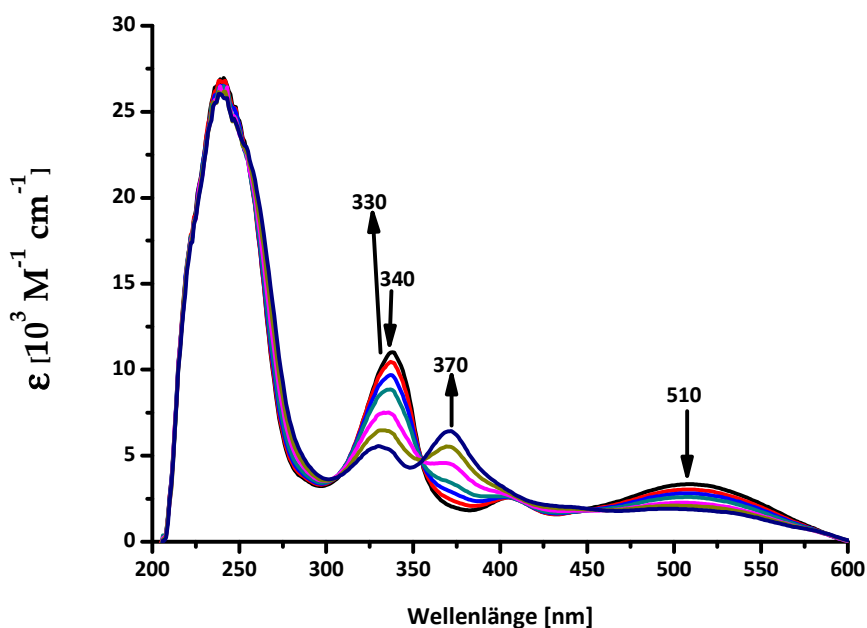


Abb. 2-15: Für **1** und **2** beispielhafte UV/Vis/NIR spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **2** zu **2⁻** bei Raumtemperatur in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₂Cl₂-Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Nach der Reduktion von **2** zu **2⁻** verschwindet die Bande im sichtbaren Bereich und eine neue Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 372 \text{ nm}$ mit einem ϵ von $6410 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bildet sich aus.

Tab. 2-6: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Daten von **1ⁿ** und **2ⁿ** in 0.1 M NBu₄PF₆ CH₂Cl₂-Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Komplex	$\lambda / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
1	240 (25950), 315 (10575), 395 (2645), 480 (5465)
1⁻	240 (25205), 320 (6300), 350 (5620), 395 (2630)
2	240 (27150), 340 (11100), 405 (2570), 510 (3410)
2⁻	240 (26085), 330 (5520), 370 (6410), 405 (2570)

2.2.6 DFT-Analyse der reduzierten Spezies

Um eine genauere Vorstellung der Reduktion und der Elektronendichteverteilung der reduzierten Spezies zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen der reduzierten Spezies von Dr. Stanislav Zálíš durchgeführt.

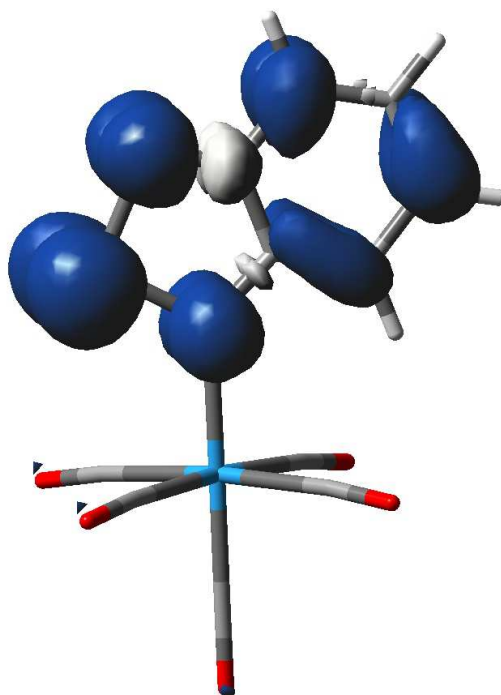


Abb. 2-16: Die Spindichteverteilung von 2^- , berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Das singly occupied molecular Orbital (SOMO) von 2^- zeigt eine 99,8 %-Beteiligung des Benzoselenadiazolligandens und eine nur 0,02 %-Beteiligung des Wolframs. Dies zeigt, dass die Reduktion der BCD-Komplexe auch nach der Koordination an Wolframcarbonyl-Fragmente nahezu ausschließlich ligandenzentriert abläuft.

Weiterhin wurden die Bindungslängen der reduzierten Spezies berechnet, zum einen, um mit der optimierten Geometrie der reduzierten Form das mögliche Se-W-Isomer zu berechnen, zum anderen aber auch, um die elektronische Struktur des BCD-Ligandens in der Reduktion besser zu verstehen.

Tabelle 2-7: Ausgewählte experimentelle und DFT optimierte Bindungslängen **2** und **2⁻**.

Bindung	2 / pm	2 / pm (DFT)	2⁻ / pm (DFT)
W(1)-N(2)	242.2(1)	226.1	223.2
Se(1)-N(1)	178.7(1)	175.9	182.9
Se(1)-N(2)	181.1(1)	179.2	179.4
N(1)-C(10)	133.0(2)	132.2	134.4
N(2)-C(15)	133.7(2)	132.2	135.4
C(10)-C(15)	144.6(2)	144.9	144.4

Bei der genaueren Betrachtung der Bindungslängen innerhalb des reduzierten Liganden wird deutlich, dass die ortho-Diimin-artige Struktur erhalten bleibt und die Ladungsdichte gleichmäßig auf den Liganden verteilt wird. Zu beachten ist die verringerte Bindungslänge zum Wolfram. Dies lässt sich am ehesten auf die erhöhte Elektronendichte am Stickstoffdonor und einer damit einhergehenden Stärkung der σ -Hinbindung zum Wolfram erklären.

2.3 Rheniumcarbonylkomplexe

2.3.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des Rhenium(I)bipyridintricarbonylchlorid erfolgte nach Literaturvorschrift^[57] aus dem Rheniumpentacarbonylchlorid mit einem Äquivalent Bipyridin in Toluol. Die anschließende Abspaltung des Chlorids wurde mit einer äquimolaren Menge an Silbertetrafluorborat in Dichlormethan vorgenommen.

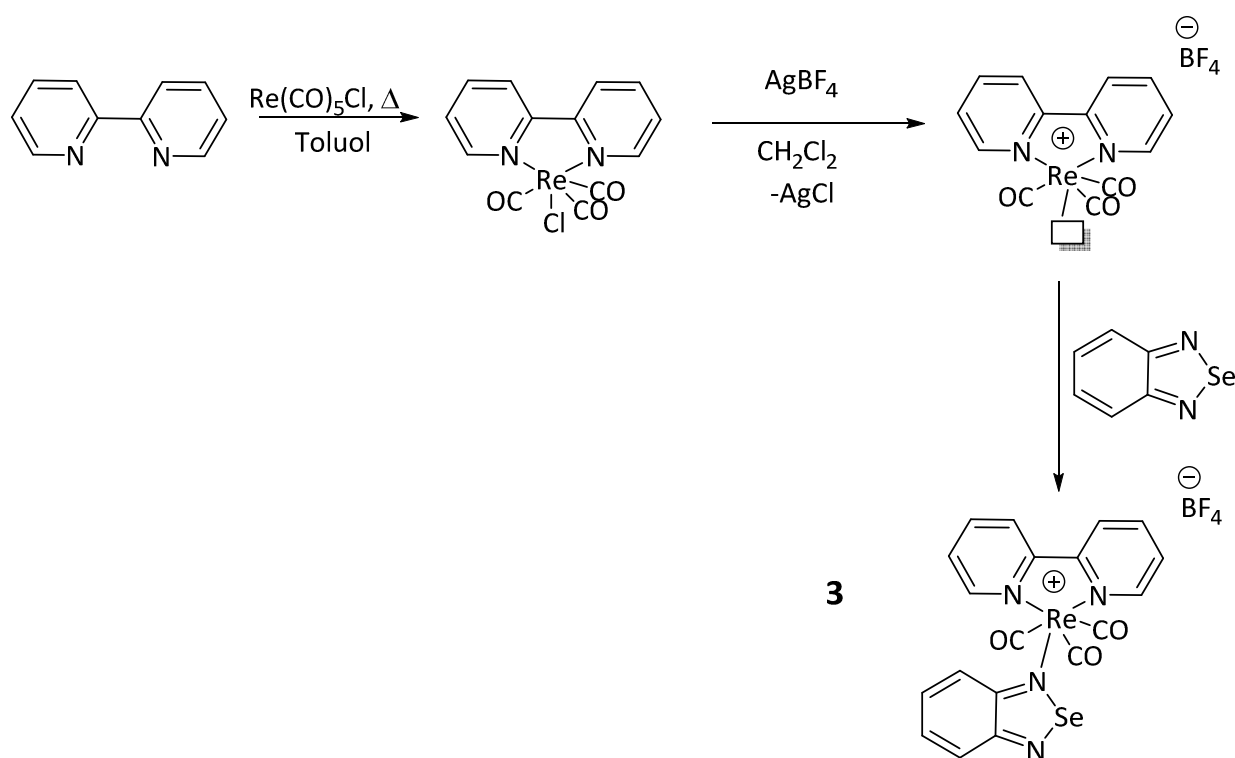


Abb. 2-17: Syntheschema von **3**.

Nach der Filtration des ausgefallenen Silberchlorids wurde der Benzoselenadiazolligand zur Lösung hinzugegeben und drei Stunden lang gerührt. Die Reinigung erfolgte mittels Umkristallisation aus Dichlormethan. Einkristalle von **3** konnten aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung bei -10°C erhalten werden.

Tab. 2-8: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindung **3**(BF₄)*CH₂Cl₂.

3 (BF ₄)*CH ₂ Cl ₂	
Summenformel	C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ ReSe, CCl ₂ H ₂ , BF ₄
Molmasse	781.22
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
a (pm)	1014.33(6)
b (pm)	1879.60(9)
c (pm)	1374.06(8)
α (grad)	90
β (grad)	111.554(3)
γ (grad)	90
V (pm ³)	243650(20)
Z	4
μ (mm ⁻¹)	6.763
T (K)	100(2)
F (000)	1480
θ _{Bereich} (grad)	1.93 bis 30.64
Daten/Einschränkungen/Param.	7533/0/325
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0273, 0.0211
R ₁ , wR ₂ (alle Daten)	0.0533, 0.0510
GOF on F ²	1.112

Ein analoger BTD-Komplex konnte zwar synthetisiert und mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen sowie cyclovoltammetrischen Untersuchungen angezeigt, nicht jedoch aufgereinigt werden (s. Anhang zu Kap. 2.3). Auch wenn die Ergebnisse von **1** und **2** ein analoges Verhalten (s. Kap. 2.2) von **3** und einem {BTd-Re}-Komplex erwarten lassen, wird auf Aussagen zu einem möglichen {BTd-Re}-Komplex verzichtet.

Die Kristalle wurden von Dr. Wolfgang Frey an einem Apex II duo-Diffraktometer der Firma Bruker bei $-163\text{ }^\circ\text{C}$ oder $-173\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Anschließend wurde eine semiempirische oder numerische Absorptionskorrektur von Dr. Martina Bubrin durchgeführt. Die Strukturen wurden von ihr mittels Patterson-Methoden gelöst und bis zur Konvergenz durch Verwendung der Kleinsten-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch das „riding-model“ an geometrisch sinnvolle Positionen gesetzt.

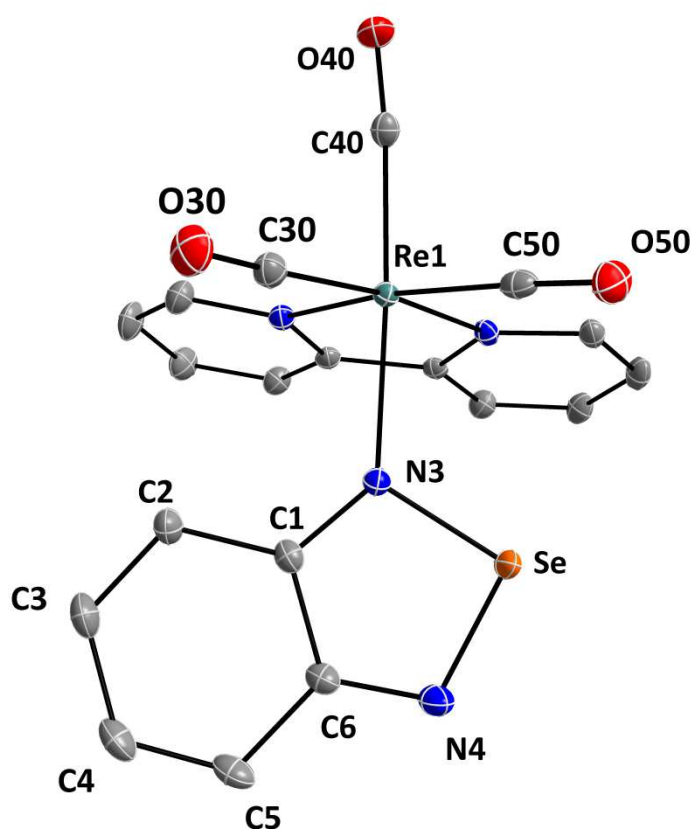


Abb. 2-18: Die Kristallstruktur von 3^+ , berechnet und verfeinert von Dr. Martina Bubrin. Wasserstoffatome, das BF_4^- -Anion und Dichlormethan (Lösungsmittel) werden übersichtlichkeitshalber nicht dargestellt.

Die Kristallstruktur von $3(\text{BF}_4)^+\text{CH}_2\text{Cl}_2$ zeigt die Koordination des *fac*-Tricarbonylrhenium(I)komplexfragments über ein Stickstoffatom des Benzoselenadiazol-Liganden.

Tabelle 2-9: Ausgewählte experimentelle und DFT-berechnete Bindungslängen von 3^+ .

Bindung	3^+ / pm	3^+ / pm (DFT)
Re(1)-N(3)	218.7(2)	221.5
Se(1)-N(3)	180.6(2)	181.8
Se(1)-N(4)	176.9(2)	176.0
N(3)-C(1)	133.9(3)	-
N(4)-C(6)	133.2(3)	-
C(1)-C(2)	142.4(3)	-
C(1)-C(6)	144.4(3)	-
C(2)-C(3)	136.1(3)	-
C(3)-C(4)	143.0(4)	-
C(4)-C(5)	134.8(4)	-
C(5)-C(6)	143.4(3)	-
C-O(cis)*	114.6(3)	114.7
C-O(cis)*	114.7(3)	114.7
C-O(trans)*	114.3(3)	114.3

*cis/trans in Bezug auf den BSD-Liganden

2.3.2 Beschreibung und Aufklärung des Koordinationsverhaltens von BSD in $3^+(\text{BF}_4)$ im Festkörper und in Lösung

Analog zu **2** wird auch hier der ortho-Diimin-Charakter des Benzoselenadiazolliganden bestimmt. Sowohl unterschiedliche Bindungslängen im Benzolring von 144.4 pm für C(1)-C(16) bis 134.8 pm für C(4)-C(5) (vgl. C-C(Benzol) mit 140 pm^[51]), als auch die C-N-Doppelbindungen N(4)-C(6) mit 133.2 pm und N(3)-C(1) mit 133.9 pm (vgl. C-N-Doppelbindung von 129 pm bzw. C-N-Einfachbindung mit 147 pm^[52]) im Selenadiazolfragment zeigen die ortho-Diimin-Struktur des Benzoselenadiazolfragments an.

Wie schon beim 5d-Element Wolfram (s. Kap. 2.2) ist auch mit dem Rheniumkomplexfragment eine Koordination über das schwere Selen denkbar. DFT-Rechnungen, durchgeführt von Dr. Stanislav Zálíš, mit optimierten Geometrien sowohl für die Selen-, als auch für die über den Stickstoff gebundene Form ergeben eine Energiedifferenz von 0.51 eV zugunsten der Stickstoffkoordination. Es kann daher auch in diesem System nicht von einer Umlagerung zwischen der selen- und der stickstoffkoordinierten Form ausgegangen werden.

Innerhalb des Kristalls lassen sich im Gegensatz zu anderen literaturbekannten Benzosenadiazol-Komplexen^{[20],[54]} sowie dem in Kap. 2.2 beschriebenen Wolframpentacarbonylkomplex keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Selen und Stickstoff erkennen.

Dies liegt am Einfluss des Tetrafluorboratanions, welches vernetzende Fluor-Wasserstoffbrücken ausbildet. Hierbei werden Bindungen zu den Wasserstoffatomen der Bipyridinringe (F—H = 206.1 pm - 279.8 pm), des Benzosenadiazolechtrings (250.9 pm), sowie des im Kristall eingeschlossenen Dichlormethans (218.8 pm) ausgebildet. Da die intermolekularen Wasserstoffbrücken mit Bindungslängen von 219 pm bis zu 280 pm stärker sind als die π - σ^* -Wechselwirkungen der Selenadiazole werden diese vorrangig ausgebildet und verdrängen die Stickstoff-Selen-Bindungen.

Tab. 2-10: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen der Vernetzung (s. Abb. 2-19) von $3^+(\text{BF}_4)$.

Bindung	3^+ / pm
F1-H1a	250.9(2)
F1-H1b	232.9(2)
F1-H1c	247.8(2)
F2-H2a	218.8(2)
F2-H2b	250.5(2)
F3-H3a	260.1(2)
F3-H3b	226.6(2)
F4-H4a	265.9(2)
F4-H4b	245.6(2)

Weiterhin wird durch den schwächer basischen Charakter des Re(I)-Fragments die Elektronendichte auf dem BSD-Liganden und daraus resultierend auf dem nicht koordinierenden Stickstoff verringert und schwächt so die N-Se-Wechselwirkungen zusätzlich.

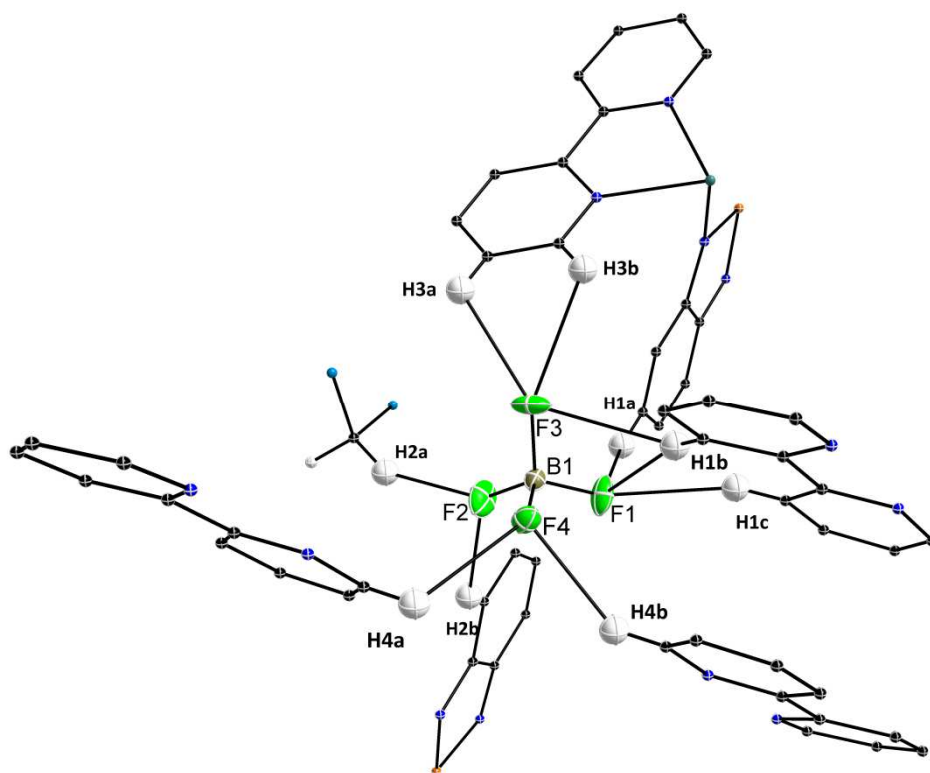


Abb. 2-19: Darstellung der Vernetzung von BF_4^- in $3(\text{BF}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, berechnet und verfeinert von Dr. Martina Bubrin. Das Tetrafluoroboratanion und die Wasserstoffatome mit Abständen kleiner als 300 pm zu den Fluoratomen sind vergrößert dargestellt, die übrigen Wasserstoffatome werden Übersichtlichkeitshalber nicht dargestellt.

Die weitere Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Abb. 2-20 zeigt einen Tieffeldausschnitt von $\delta = 9.8$ bis 7.4 ppm des Komplexes $3(\text{BF}_4)$ in d^6 -Aceton.

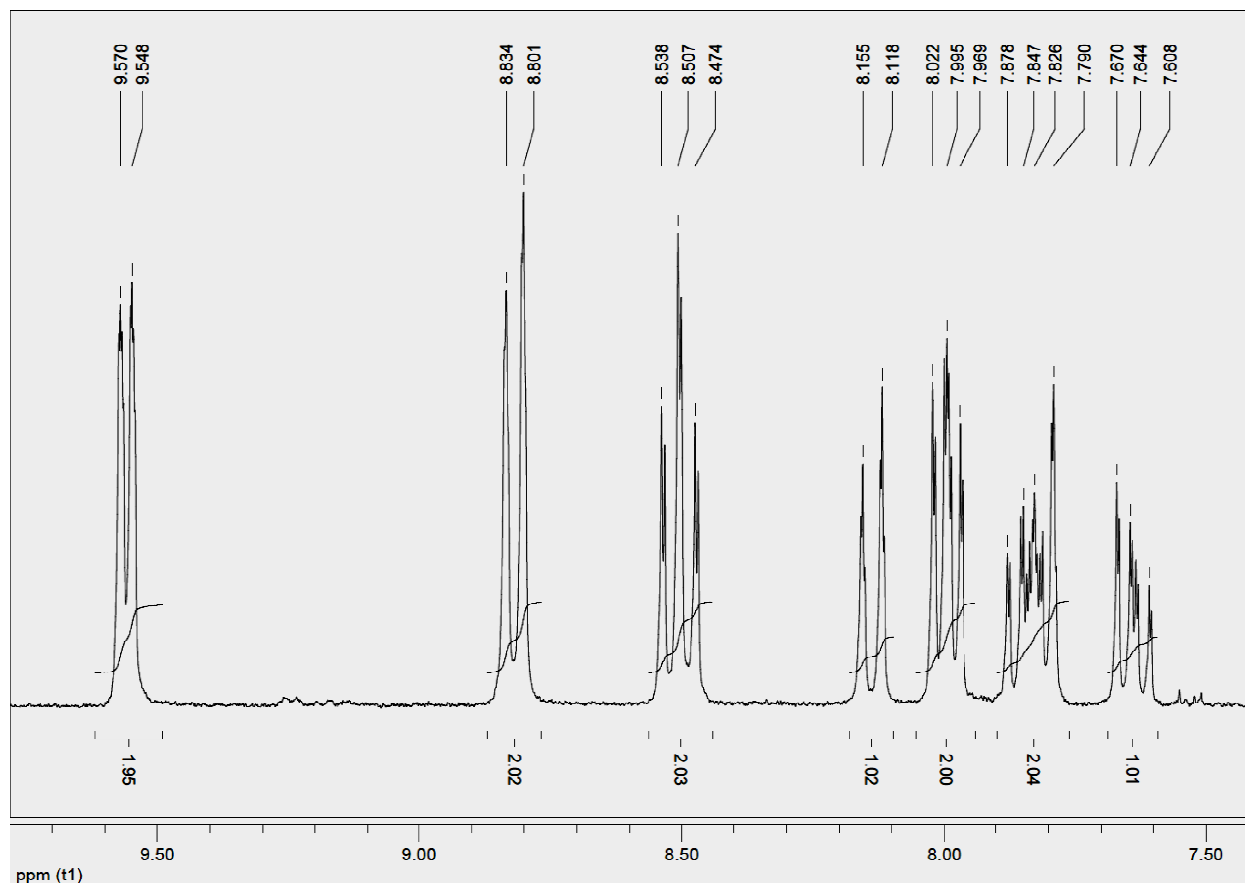


Abb. 2-20: Ein Ausschnitt des ^1H -NMR Spektrums von $\mathbf{3}^+$ in d^6 -Aceton.

Aufgrund der Aufspaltungsmuster und Vergleiche mit anderen literaturbekannten Bipyridinkomplexen wie dem $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}^{[66]}$ lassen sich die Signale bei $\delta = 9.56$, 8.82 , 8.51 , 8.00 ppm dem Bipyridinliganden zuordnen.

Mithilfe der Zuordnung der Bipyridinsignale und der Tatsache, dass im symmetrischen Bipyridin keine Protonensignale mit einem relativen Integral (in Bezug zu den anderen Protonensignalen) von eins existieren können, können die Signale bei $\delta = 7.64$, 7.85 und 8.14 ppm daher den Protonen am BSD zugeordnet werden. Die Aufspaltung zeigt ein ähnliches Muster wie die der Wolframverbindungen **1** und **2** und beweist damit ebenfalls die unsymmetrische Koordination des Metallfragments über ein Stickstoffatom des Benzoselenadiazols. Die Wasserstoffkerne an C3 und C4 zeigen eine Kopplung zu drei verschiedenen Wasserstoffatomen, während die Wasserstoffkerne an C2 und C5 eine Aufspaltung zu einmal einem Wasserstoffatom und einmal zu zwei identischen Wasserstoffatomen zeigen. Im Gegensatz zu **1** und **2** fallen bei **3** die Signale der Wasserstoffkerne von C3 und C5 zusammen. Auffällig ist die deutliche Hochfeldverschiebung

der Signale, die jedoch durch das unterschiedliche Lösungsmittel zu erklären ist (vgl. freies BSD in Benzol $\delta(\text{C2/C5}) = 7.6 \text{ ppm}$, $\delta(\text{C3/C4}) = 6.75 \text{ ppm}$ und freies BSD in Aceton $\delta(\text{C2/C5}) = 7.8 \text{ ppm}$, $\delta(\text{C3/C4}) = 7.55 \text{ ppm}$). Ebenfalls ein Effekt des veränderten Lösungsmittels ist die Hochfeldverschiebung der Wasserstoffatomsignale von C3 und C4, welche zusätzlich für das Aufeinanderfallen der Protonensignale von C3 und C5 sorgt.

Tab. 2-11: $^1\text{H-NMR}$ Signale von $\mathbf{3}^+(\text{BF}_4^-)$ und dem freien BSD jeweils in $\text{d}^6\text{-Aceton}$.

Proton gebunden an	δ [ppm] $\mathbf{3}^+$	δ [ppm] BSD
C2	8.14 (d, t, 1H)	7.80
C3 ^{*)}	7.88-7.79 (m, 2H)	7.55
C5 ^{*)}	7.88-7.79 (m, 2H)	7.80
C4	7.64 (d, d, d, 1H)	7.55
Bipyridin ^{**)}	9.56(d, t, 2H), 8.82(d, 2H), 8.51(t, d, 2H), 8.00 (m, 2H)	-

* Signale fallen zusammen

** Signale nicht weiter zugeordnet.

Anders als bei der Koordination von Wolframpentacarbonyl an den BSD-Liganden (**2**) zeigt sich nach der Koordination an das Rheniumbipyridinricarbonyl-Fragment in $\mathbf{3}^+$ eine Tieffeldverschiebung der Protonensignale. Die Tieffeldverschiebung zeigt die stärkere Abschirmung der Protonen in Komplex $\mathbf{3}^+$ an, die vermutlich durch die verstärkte Polarisierung des Benzosenadiazolliganden erzeugt wird. Ein erhöhter benzoider Charakter des BSD im Vergleich zu **2** oder dem freien BSD lässt sich aus dem Vergleich der Kristallstrukturen nicht erkennen und wird daher nicht für eine verstärkte Abschirmung sorgen.

2.3.3 Elektrochemische Eigenschaften

Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **3**(BF₄) in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₂Cl₂-Lösung zeigt drei Reduktionen im Potentialbereich des Lösemittelfensters.

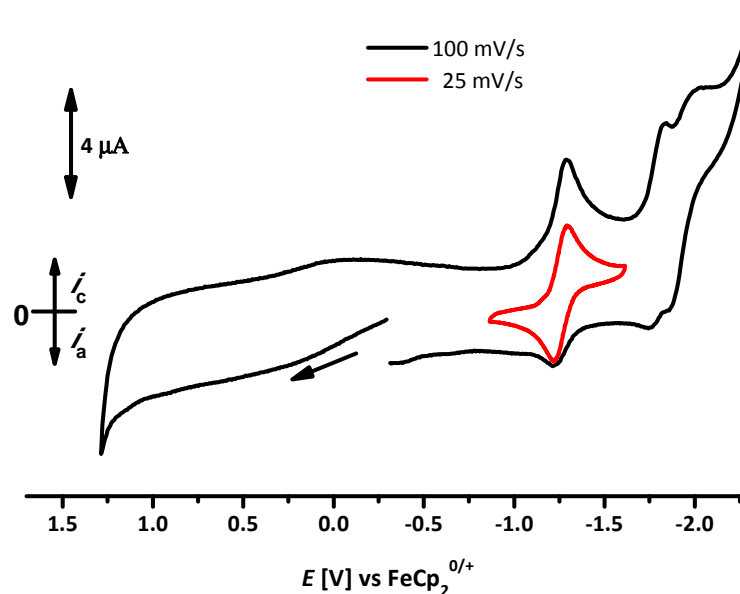


Abb. 2-21: Cyclovoltammogramm der Verbindung **3**(BF₄) in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₂Cl₂-Lösung bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s (schwarz) bzw. die erste Reduktion bei 25 mV/s (rot).

Die erste Reduktion mit einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1.25$ V gegen Ferrocen verläuft bei isolierter Betrachtung vollständig reversibel. Die zweite und dritte Reduktion bei ca. $E = -1.85$ V und -1.9 V sind nicht voneinander zu trennen und können aus Vergleichen mit ähnlichen Systemen^{[58],[59]} bipyridinzentrierten Reduktionen zugeordnet werden.

Im Vergleich zum freien BSD-Liganden ergibt sich ein anodischer Potentialshift von etwa 0.6 V, damit ist Änderung des Reduktionspotentials um etwa 0.2 V größer als die in den Wolframcarbonylkomplexen **1/2**. Aufgrund der geringeren Elektronendichte des {Re⁺(bpy)(CO)₃}-Fragments und der schwächeren π -Rückbindung zum BSD-Liganden ist diese Verschiebung nicht unerwartet.

Während sich die zweite und dritte Reduktion in spektroelektrochemischen Untersuchungen als irreversibel herausstellten, konnte die erste Reduktion genauer untersucht werden.

2.3.4 ESR-Spektroskopie

Um die einelektronen reduzierte Spezies $\mathbf{3}^0$ besser zu untersuchen und Aussagen über das SOMO von $\mathbf{3}^0$ treffen zu können, wurden ESR-Messungen von Dr. David Schweinfurth durchgeführt und simuliert. Die Reduktion erfolgte elektrochemisch an einer Pt-Elektrode in einer 0.1 M Lösung von Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumhexafluoroborat als Leitsalz.

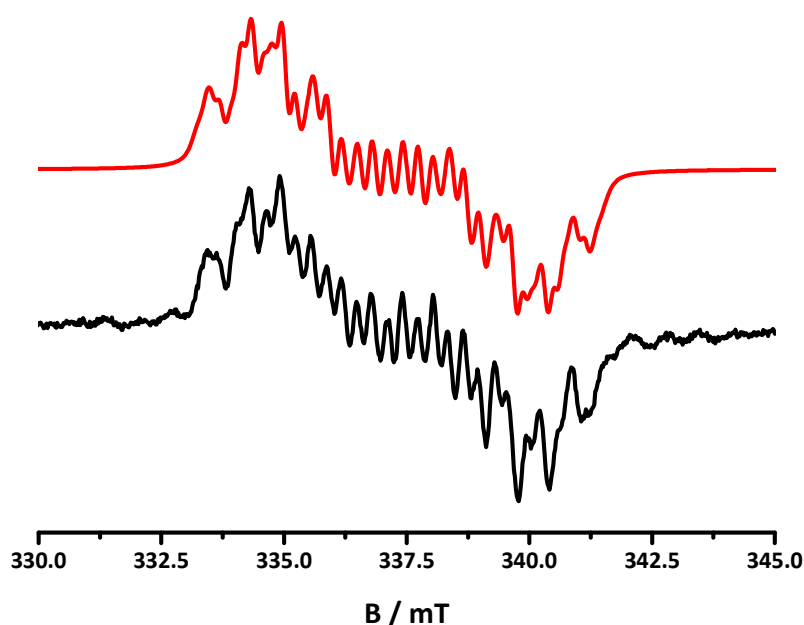


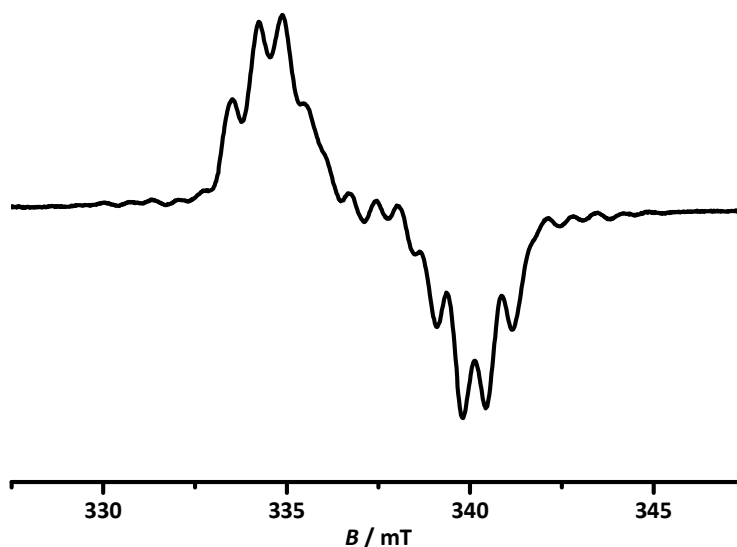
Abb. 2-22: ESR-Spektrum von $\mathbf{3}$ in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung nach Reduktion von $\mathbf{3}^+(\text{BF}_4)$ an einer Pt-Elektrode (schwarz, unten) und die Simulation (rot, oben) mit den Daten aus Tab. 2-12 sowie einer „Peak-to-Peak“-Linienbreite von 0.15 mT. Messung durchgeführt von Dr. David Schweinfurth.

Der g-Faktor von 2.0057 deutet auf eine am organischen Liganden zentrierte Reduktion mit geringem Metallanteil bzw. Schweratomeinfluss hin.

Tab. 2-12: Die ESR-Daten von **3** aus der Simulation (s. Abb. 2-22).

Substanz	g-Wert	$a(^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re})$ $I = 5/2$	$a(^{14}\text{N}), 2\text{N}$ $I = 1$	$a(^1\text{H}), 2\text{H}$ $I = 1/2$	$a(^1\text{H}), 2\text{H}$ $I = 1/2$
3	2.0057	0.94 mT	0.63 mT	0.21 mT	0.22 mT

Anhand der Hyperfeinaufspaltungen lässt sich die Position des ungepaarten Elektronenspins nicht genau bestimmen. Mit Hyperfeinaufspaltungen zu Rhenium, Stickstoff und zweimal zwei Wasserstoffatomen wäre sowohl eine benzoselenadiazolzentrierte Reduktion als auch eine bipyridinzentrierte Reduktion denkbar. Während die identischen ^{14}N -Hyperfeinaufspaltungen für eine symmetrische Spezies und daher für eine Reduktion auf dem Bipyridin sprechen würden, deutet das ^1H -Aufspaltungsmuster von vier Wasserstoffen eher auf eine benzoselenadiazolbasierte Reduktion hin. Ein zusätzliches Indiz für eine benzoselenadiazolzentrierte Reduktion zeigt sich anhand einer Messung mit größerer Modulationsamplitude, also verstärktem Signal, aber geringerer Auflösung.

**Abb. 2-23:** Das ESR-Spektrum von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung nach Reduktion von $\mathbf{3}^+(\text{BF}_4)$ an einer Pt-Elektrode mit einer Modulationsamplitude von 0.4 mT, gemessen von Dr. David Schweinfurth.

Hierbei lassen sich schwache Signale an den Außenbereichen des Hauptsignals erkennen, welche sich mit einer Beteiligung des nur in geringem Maße vorkommenden ESR-aktiven Selen-Isotopes ^{77}Se ($I = 1/2$, 7.6 %) erklären lassen. Untersuchungen für die BCD-Liganden, speziell für das BTD,^[60] zeigen hohe Elektronendichten auf den Chalkogenatomen, was den Einfluss von Selen auch für das rheniumsubstituierte System plausibel erscheinen lässt. Ebenfalls für eine hohe Spindichte auf dem Selen sprechen die g-Werte (mit einer deutlichen Abweichung von 0.0034 vom g-Wert des freien Elektrons mit 2.0023).

2.3.5 DFT-Analyse

Aufgrund der bisher nur vermuteten Lage der ersten Reduktion von $\mathbf{3}^+$ wurden TD-DFT Spindichte-Rechnungen von Dr. Stanislav Zálíš an $\mathbf{3}^0$ durchgeführt.

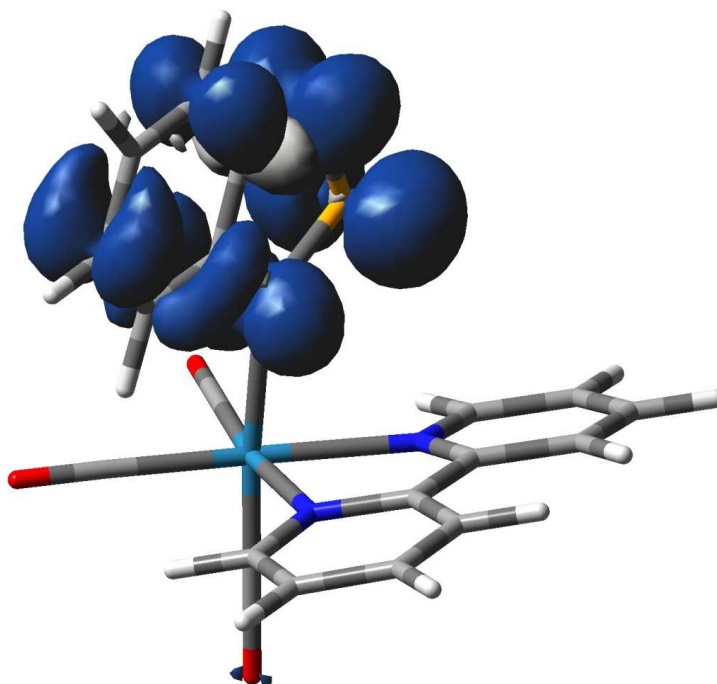


Abb. 2-24: Die Spindichteverteilung von $\mathbf{3}^0$ berechnet von Dr. Stanislav Zálíš mit dem Hybridfunktional PBE0. Das Lösungsmittel ist mit dem polarisierten Leitungsmodell (PCM/ CH_2Cl_2) beschrieben worden.

Die elektronischen Strukturen von **3** und **3⁺** wurden über Dichtefunktionaltheorie- (DFT-) Rechnungen mit Hilfe des „Gaussian 09 Programm Package“^[45] und der „Amsterdam Density Functional (ADF2014.01)“^{[61],[62]}-Programmpakete berechnet. Die Geometrien der „open shell form“ wurde mit der UKS Näherung berechnet. Niedrig liegende angeregte Energiezustände wurden durch „time dependent“-DFT (TD-DFT) mit den optimierten Geometrien der zugehörigen Redoxzustände berechnet. Für C, N, O und Se-Atome wurden sowohl für Geometrieoptimierungen als auch für Vibrationsanalyse die polarisierten triple- ζ Basissätze 6-311G(d)^[48] oder cc-pvdz- ζ Basissätze genutzt^[63], zusammen mit für quasirelativistische Kernpseudopotentiale optimierten Basisfunktionen für Rhenium.^[49]

Den Spindichterechnungen nach erfolgt die Reduktion von **3⁺** zu **3** ausschließlich in das BSD zentrierte LUMO-Orbital (Spindichte auf dem Rhenium ist -0.020). Hierbei ist jedoch anzumerken, dass der LUMO/LUMO+1-Abstand mit 0.3 eV sehr gering ist und daher eine Beteiligung des auf dem Bipyridin zentrierten LUMO+1 nicht vollständig auszuschließen ist.

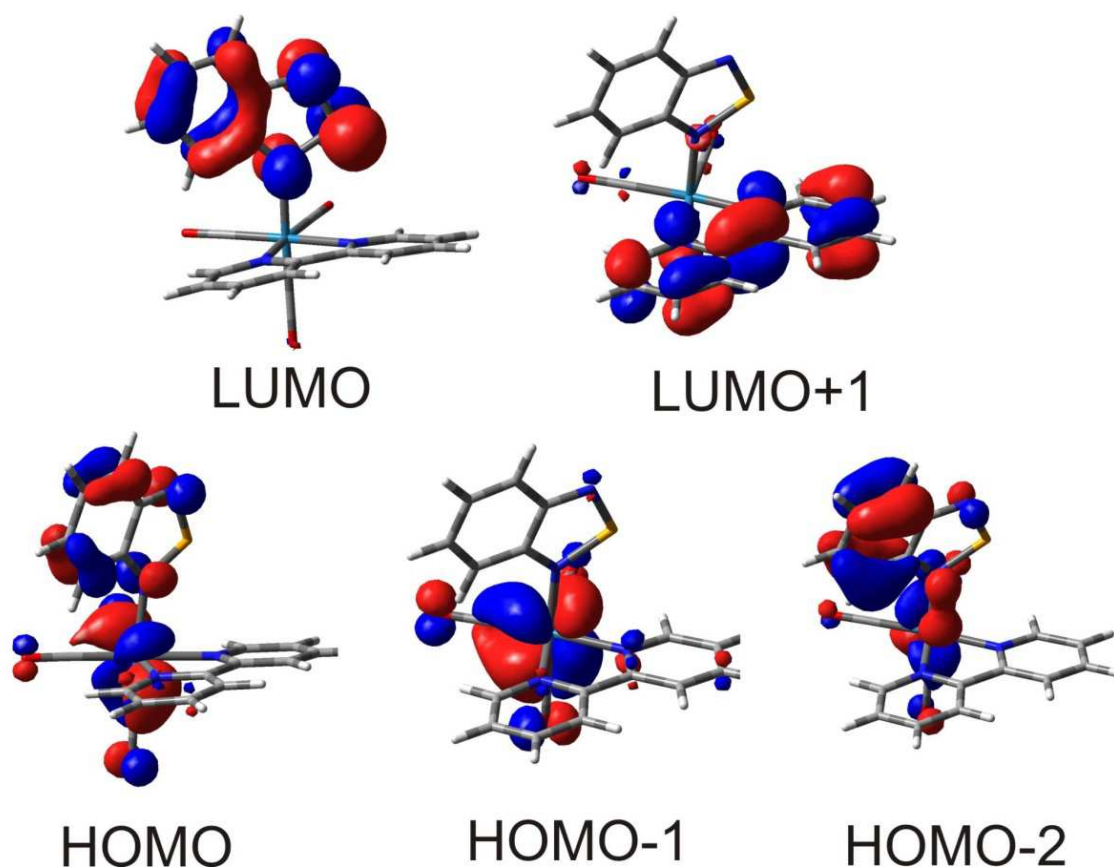


Abb. 2-25: Darstellung der Grenzorbitale für **3⁺** berechnet von Dr. Stanislav Záliš mit den zuvor beschriebenen Methoden und Basissätzen.

Das HOMO wird hauptsächlich aus den 5d-Orbitalen des Rheniums sowie einem Anteil der BSD-Orbitale gebildet.

Mit den Ergebnissen aus den DFT-Analysen zum SOMO von **3** (s. Abb. 2-24) lässt sich die Hyperfeinaufspaltung im ESR-Spektrum besser verstehen, zeigt doch sowohl das LUMO von **3⁺** als auch die Spindichteverteilung von **3** eine identische Elektronendichte auf den Stickstoffatomen, welche zu ähnlichen bzw. nahezu identischen Hyperfeinaufspaltungen führt.

2.3.6 IR-Spektroelektrochemie

Weitere Anhaltspunkte über die Struktur der reduzierten Spezies **3** gibt die IR-Spektroelektrochemie. Im Grundzustand zeigt **3⁺** drei Absorptionen im Bereich der Carbonylstreckschwingungen bei 2040, 1945 und 1935 cm^{-1} .

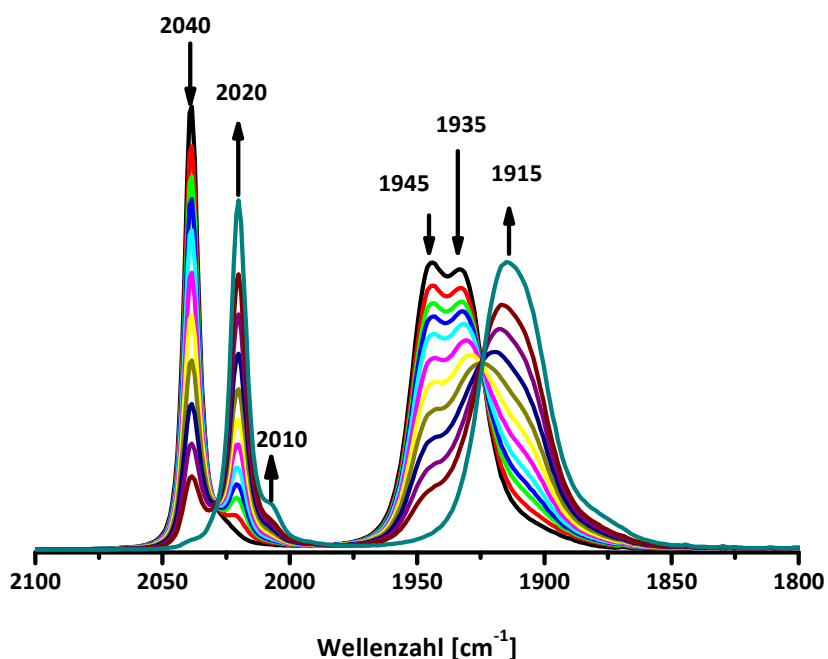


Abb. 2-26: IR spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **3⁺**(BF₄) zu **3** im Bereich von 1800 bis 2100 cm^{-1} bei Raumtemperatur in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₂Cl₂-Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Die Schwingung des Carbonylligandens trans zum BSD-Liganden ist hierbei mit 2039 cm^{-1} die energiereichste Schwingung und zeigt den elektronenziehenden trans-Einfluss^[64] des BSD-Liganden. Dies sorgt für eine schwächere π -Rückbindung vom Re(I) in die π^* -Orbitale des Carbonyls und damit einhergehend den stärkeren Dreifachbindungscharakter des trans stehenden Carbonylliganden. Dieser Effekt zeigt sich ebenfalls in der Kristallstruktur, mit einer um 0.4 pm verkürzten Bindungslänge des trans zum BSD-Liganden stehenden Carbonylliganden und kann durch DFT-Rechnungen bestätigt werden (s. Tabelle 2-9).

Nach der Reduktion zu **3** verschieben sich die Banden geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen (2039 zu 2020 cm^{-1} bzw. $1945/1935$ zu 1915 cm^{-1}), wobei die Schwingungen der cis-ständigen Carbonyle nach Reduktion zu einer breiten Schwingung bei 1915 cm^{-1} zusammenfallen. Aufgrund der Breite und Ähnlichkeit der Absorptionsbanden kann jedoch davon ausgegangen werden, dass dieser Effekt der unterschiedlichen Auflösungen von reduzierter und unreduzierter Form zuzuschreiben ist. Die Aussage kann mit DFT-Rechnungen untermauert werden, die einen Unterschied von acht Wellenzahlen anzeigen (1915 und 1907 cm^{-1}).

Bandenverschiebungen der am Rhenium koordinierten Carbonylliganden von maximal 30 Wellenzahlen (s. Abb. 2-26) bestätigen die ligandenzentrierte Reduktion. Die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen, also auch niedrigerer Energie und damit größerer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen lässt sich durch die erhöhte Ladungsdichte am Metallzentrum und daraus resultierender Stärkung der $d-\pi^*$ -Rückbindung erklären.

Tab. 2-13: Experimentelle und G09/PBE0/PCM-CH₂Cl₂ berechnete CO-Schwingungsfrequenzen von **3** und **3⁺**. Rechnungen durchgeführt von Dr. Stanislav Záliř.

Komplex	Wellenzahl [cm^{-1}]
3⁺	2040, 1945, 1935
3	2020 (2010 sh), 1915
3⁺ (DFT)	2040, 1945, 1935
3 (DFT)	2020, 1915, 1905

Die Ergebnisse der spektroelektrochemischen IR-Untersuchungen von $\mathbf{3}^+$ zu $\mathbf{3}$ lassen auf eine ligandenbasierte Reduktion schließen. Im Falle einer Reduktion des Metalles ist mit Änderungen von $80\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ der Carbonystreckschwingungsbanden zu rechnen. Die geringe Verschiebung von 30 Wellenzahlen zeigt daher eher ligandenbasierte Reduktion, lässt jedoch nicht erkennen auf welchem Liganden (BSD oder Bipyridin) die Reduktion erfolgt.

2.3.7 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Untersuchungen des UV/Vis/NIR-Spektrums von $\mathbf{3}^+$ zeigen eine schwache Absorption im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 390\text{ nm}$ mit einem Absorptionskoeffizienten von $\epsilon = 4000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der Grenzorbitalbetrachtungen für $\mathbf{3}^+$ (s. Abb. 2-25) kann hier von einem MLCT-Übergang aus dem hauptsächlich rheniumbasierten HOMO in das BSD-zentrierte LUMO ausgegangen werden.

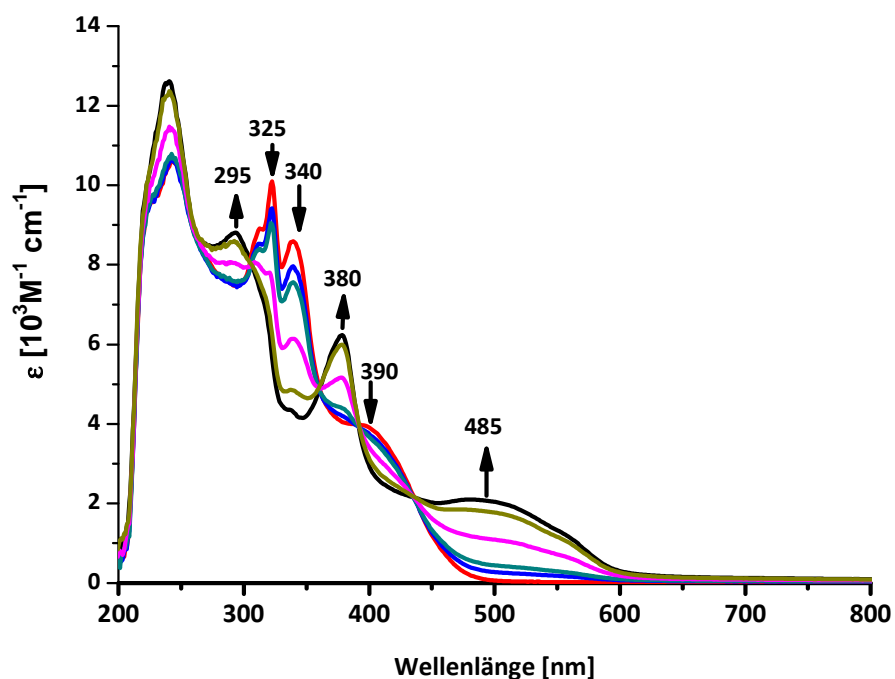


Abb. 2-27: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von $\mathbf{3}^+(\text{BF}_4)$ zu $\mathbf{3}$ bei Raumtemperatur in $0.1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Zusätzlich können weitere Absorptionen im UV-Bereich bei $\lambda_{\max} = 340, 325, 310$ und 240 nm mit höheren Extinktionskoeffizienten ausgemacht werden. Diese Absorptionen sind aus Vergleichen mit ähnlichen Systemen verschiedenen Intraligand-Übergängen des Bipyridin- bzw. des Benzoselenadiazolliganden zuzuordnen.^{[7],[66]}

Tab. 2-14: Absorptionen und Extinktionskoeffizienten von **3⁺** und **3**.

Komplex	λ_{\max} [nm] (ϵ [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$])
3⁺	312 (8913 sh), 323 (10092), 340 (8610), 390 (4002)
3	293 (8802), 379 (6226), 485 (2085)

sh = Schulter

Nach der Reduktion von **3⁺** zu **3** entstehen zwei neue Banden im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\max} = 485$ nm ($\epsilon = 2085 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max} = 380$ nm ($\epsilon = 6225 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sowie eine weitere Absorption im UV-Bereich bei 295 nm ($\epsilon = 8800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Während die Bande bei $\lambda_{\max} = 485$ nm am ehesten einen LMCT vom benzoselenadiazolbasierten SOMO in ein metallzentriertes Orbital darstellt, kann die Bande bei $\lambda_{\max} = 379$ nm einem LLCT vom benzoselenadiazolbasierten SOMO in ein π^* -Orbital der Bipyridine entsprechen.

2.4 Zweikernkomplexe der Benzochalkogendiazole

2.4.1 Zweikernige Wolframpentacarbonylkomplexe der Benzochalkogenadiazole

Analog zu den einkernigen Wolframpentacarbonylkomplexen der Benzochalkogenadiazole (s. Kapitel 2.2) können durch Variation des Lösungsmittels in der Synthese zweikernige Komplexe dargestellt werden. Die Synthese erfolgt analog zu den einkernigen Komplexen jedoch wird nach der UV-Bestrahlung des Wolframhexacarbonyls nur ein halbes Äquivalent in n-Hexan gelöstes Benzochalkogenadiazol addiert.

Die Redoxreaktionen der Komplexe erwiesen sich in den gängigen Lösungsmitteln als spektroelektrochemisch irreversibel bzw. es erfolgte eine Zersetzung zum einkernigen

Komplex. Ein Tausch der gängigen Spektroelektrolytmittel hin zu ionischen Flüssigkeiten könnte eine Möglichkeit darstellen die zweikernigen Komplexe doch noch spektroelektrochemisch zu untersuchen. Die Kristallisation der Komplexe gelang nicht.

2.4.2 Rutheniumcyanidokomplexe der Benzochalkogenadiazole

In Analogie zu den bereits synthetisierten $\text{Na}_6[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{BCD})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ -Komplexen **Fehler!** **Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** wurden die Rutheniumanaloge $\text{K}_6[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{BCD})\text{Ru}(\text{CN})_5]$ synthetisiert.

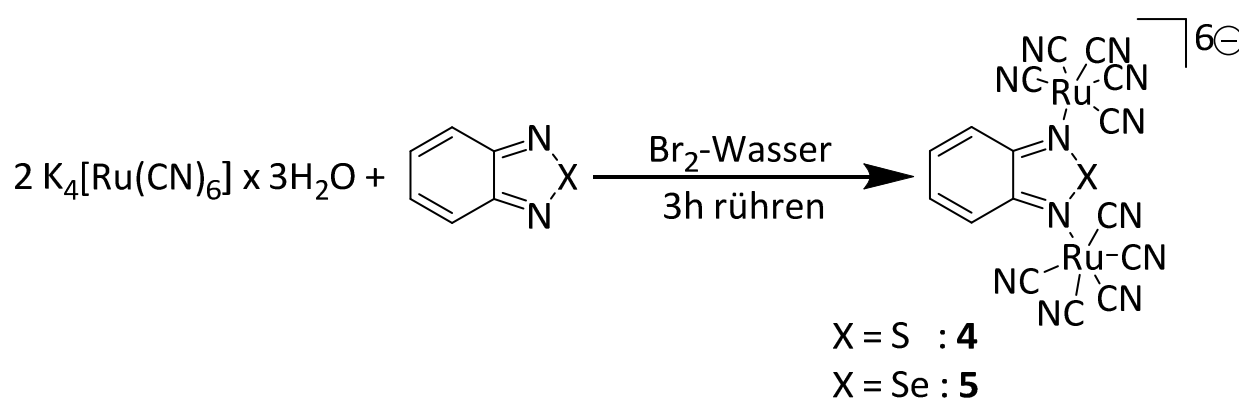


Abb. 2-28: Syntheschema der Verbindungen **4/5**.

Die Synthese der Komplexe erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Rex Shepherd et. Al.^[68] Hierzu wurden zwei Äquivalente Kaliumhexacyanoruthenat in Wasser gelöst mit einem Äquivalent Benzochalkogendiazol versetzt. Zu der Mischung wurde langsam eine Mischung aus Wasser, Brom und Kaliumbromid (0.01 M Br_2 , 0.1 M KBr) zugetropft. Die Reaktion zum tiefblauen (**4**) bzw. violettblauen (**5**) Endprodukt erfolgte umgehend. Die Lösung wurde nach vollständiger Zugabe des Bromwasser eine Stunde gerührt und unter Eiskühlung mit so viel kaltem Aceton versetzt bis das Produkt ausfiel. Der Endstandene Feststoff wurde einige Male mit Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum von Lösungsmittelrückständen befreit. Ein einkerniger Komplex konnte auch mit großem Überschuss an Benzochalkogenadiazolligand oder der Variation der Reaktionszeit nicht erhalten werden.

Obwohl die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu gering für spektroskopische Untersuchungen wie IR- oder UV/Vis/NIR-Spektroskopie war, so konnten doch Cyclovoltammogramme der Verbindungen in Acetonitril gemessen werden. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **4** und **5** zeigen zwei irreversible Oxidationen bei einem anodischen Spitzenpotentialen von $E = 0.4$ V bzw. 0.68 V. Eine mögliche Reduktion des Benzochalkogendiazolliganden konnte innerhalb des Lösungsmittelfensters nicht beobachtet werden.

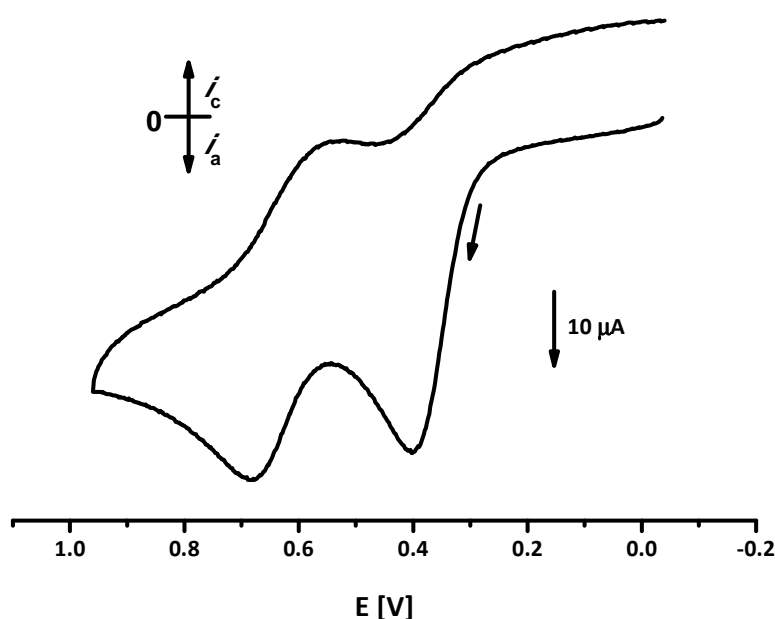


Abb. 2-29: Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **4** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und Raumtemperatur.

Wie schon bei den Eisenanaloga standen neben der Redoxchemie der Kationenaustausch und die damit einhergehende Löslichkeitserhöhung in organischen Lösungsmitteln im Vordergrund der Untersuchungen. Der Austausch wurde analog zu den Eisenkomplexen sowohl mit einer Sephadex-Ionenaustauschersäule (Säulenmaterial: Dowex W 50) als auch durch mehrstündiges Rühren in einer konzentrierten Tetrabutylammoniumchlorid-Lösung probiert. Zu beobachten war wie schon bei den Eisenanaloga kein vollständiger, sondern nur partieller (2-4 Kationen) Austausch.

3 Der BTDB-Ligand und seine Koordinationschemie

3.1 Einleitung

Neben dem 2,1,3-Benzochalkogendiazolen aus Kap. 2 sind weitere Systeme mit dem 2,1,3-Chalkogenadiazol-Gerüst von Bedeutung. Besonders erwähnenswert ist hierbei das Bis ([1,2,5]thiadiazolo[2,3-c:5,6c'])-1,4-benzochinon (BTDB).

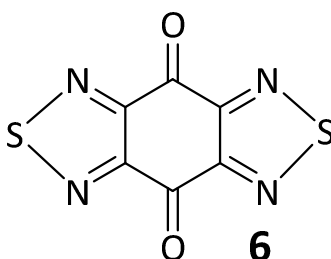


Abb. 3-1: Bis ([1,2,5]thiadiazolo[2,3-c:5,6c'])-1,4-benzochinon (BTDB) **6**.

Neben dem allgemeinen Interesse an unterschiedlich substituierten *para*-Benzochinonen^[69] und ihren Eigenschaften als Ligandensystem steht besonders die hohe Leitfähigkeit vieler BTDB-Derivate im Fokus der akademischen^[12] und kommerziellen Forschung. Hierbei bleiben die Bis-[1,2,5]thiadiazol-Einheiten erhalten und die Ketogruppen des *para*-Benzochinons werden substituiert, wobei etwa Thiophen- oder Ethylendicyano-Substituenten besonders im Fokus stehen.

Das BTDB wurde 1975 erstmals von R. Neidlein im Zusammenhang mit verschiedenen Thiadiazol(N-S-N)-Systemen vorgestellt und auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht.^{[70]-[73]} Hierbei zeigten Kristalle der BTDB-Moleküle Bandstrukturen mit intermolekularen Stickstoff-Schwefel-Abständen von 313 pm. Weiterhin wurden in Zusammenarbeit von R. Neidlein mit H. Bock und P. Hänel Elektronenspinresonanzuntersuchungen am chemisch mit Kalium reduzierten BTDB-System durchgeführt.^[71] Auch wenn BTDB und seine Derivate in Bezug auf ihre Anwendungen in leitfähigen Polymeren gut charakterisiert sind, erfolgten doch bisher keine elektrochemischen Untersuchungen dieses Systems. In Kap. 3.2 werden daher erstmals cyclovoltammetrische und spektroelektrochemische Untersuchungen am unkoordinierten BTDB-Molekül beschrieben und analysiert.

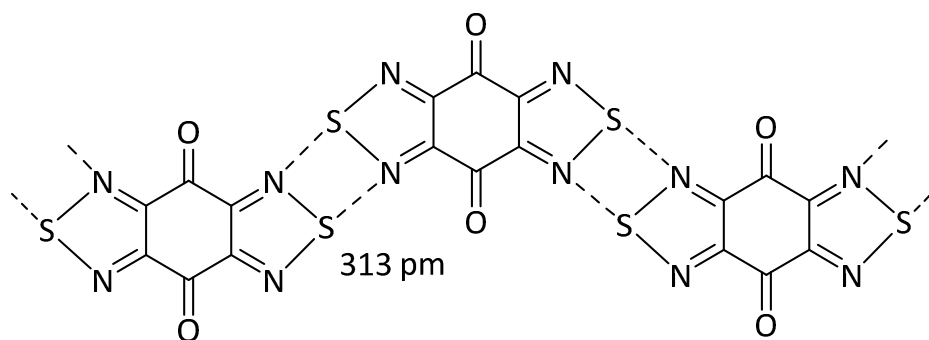


Abb. 3-2: Darstellung der Bandstruktur von BTDB im Kristall.^[71]

Ebenfalls sind Untersuchungen des BTDB als Ligand in der Koordinationschemie bisher nicht bekannt; in der Literatur finden sich bislang keine Beispiele für Metallkomplexe.

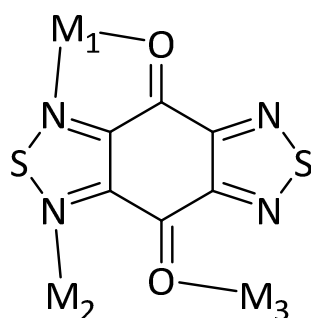


Abb. 3-3: Hypothetische Koordinationsalternativen des BTDB-Liganden.

Metallkomplexfragmente könnten in ein- oder zweizähliger Koordination sowohl an die Stickstoff- als auch an die Sauerstoffzentren binden.

Die Chelatkoordination ist hierbei allgemein aufgrund des Chelateffektes sowie durch die mit den Metallatomen entstehenden Fünfringe weiter bevorzugt, so dass diese Art der Koordination - sofern möglich - am wahrscheinlichsten ist.

Kap. 3.3 beschäftigt sich daher erstmalig mit den Reaktionen von BTDB und bis zu vier Äquivalenten Rhenumpentacarbonylchlorid und Molybdänhexacarbonyl. Es bildeten sich jedoch im Fall des Rhenumpentacarbonylchlorids nur ein- und zweikernige Komplexe und im Fall des Molybdänhexacarbonyls sogar nur ein einkerniger Komplex. Die entstehenden Komplexe werden daraufhin spektroskopisch und elektrochemisch untersucht.

3.2 Das freie BTDB-Ligandensystem

3.2.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des BTDB-Liganden erfolgte ausgehend vom Tetrachlor-*para*-benzoquinon, das zunächst in Anlehnung der Vorschrift von Himmel et al.^[74] zehn Stunden lang mit vier Äquivalenten Kaliumphthalimid in trockenem Acetonitril unter Rückfluss umgesetzt wurde.

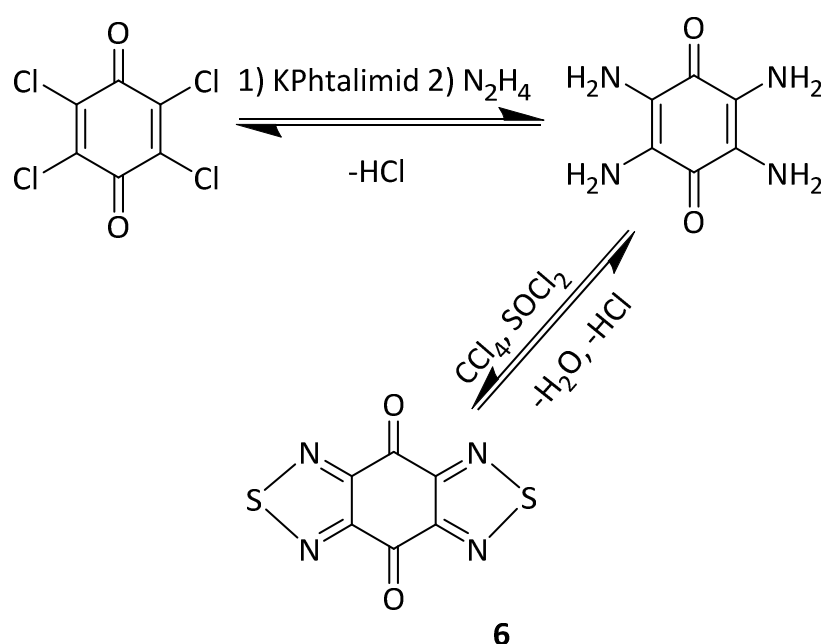


Abb. 3-4: Syntheschema des BTDB-Liganden **6**.

Das Lösungsmittel (Acetonitril) wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand erst zwei Stunden mit konzentrierter Hydrazin-Lösung (80 %) und nach Zugabe verdünnter Hydrazin-Lösung (~14 %) weitere 24 Stunden gerührt. Bei der Handhabung der konzentrierten Hydrazin-Lösung ist zu gewährleisten, dass sich die Hydrazin-Lösung nicht weiter aufkonzentriert, da reines Hydrazin explosionsartig zu Ammoniak und Stickstoff disproportionieren kann. Der ausgefallene Feststoff wurde dann nach der Vorschrift von R. Neidlein et. al.^[73] in trockenem Tetrachlormethan aufgenommen und mit frisch destilliertem Thionylchlorid 24 Stunden lang unter Rückfluss umgesetzt. Nach der Reaktion wurden Tetrachlormethan, Chlorwasserstoff und Wasser im Vakuum entfernt und ein schwarzer Feststoff blieb zurück. Die endgültige Aufreinigung erfolgte mittels Sublimation bei 200°C und unter erniedrigtem Druck (~1 mbar) und führte zu einem blass rötlichen

Feststoff. Aufgrund der sehr langsam ablaufenden Aufreinigung mittels Sublimation wurde auf eine Ausbeutebestimmung verzichtet. Die abschließende Charakterisierung des BTDB erfolgte mittels Elementaranalyse (s. Kap. 6.4), Cyclovoltammetrie (s. Kap. 3.2.2), und Infrarotspektroskopie (Kap. 3.3.2).

3.2.2 Elektrochemische Eigenschaften

Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **6** zeigt zwei Reduktionen und keinerlei Oxidationen.

Während die erste Reduktion bei $E_{1/2} = -0.93$ V unter allen untersuchten Bedingungen cyclovoltammetrisch reversibel ist, erweist sich der zweite Prozess als stark von der Wahl des Leitsalzes abhängig.

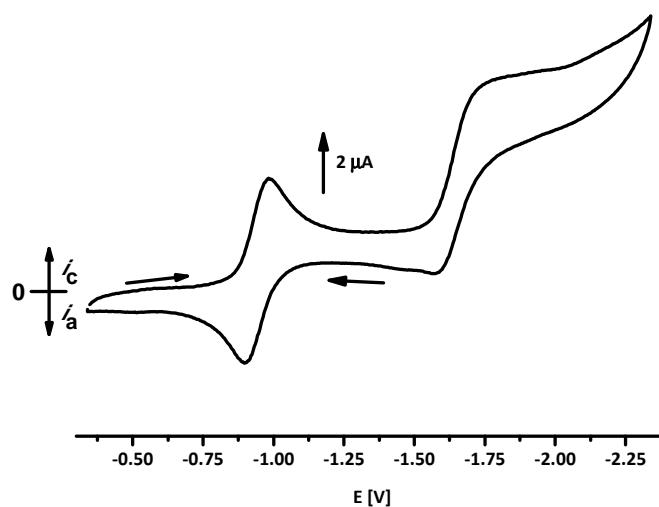


Abb. 3-5: Cyclovoltammogramm der Verbindung **6** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 100 mV/s, ohne Abbildung des anodischen Abschnittes.

Untersuchungen mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz zeigen ein stark geschwindigkeitsabhängiges Verhalten der zweiten Reduktion bei etwa $E_{\text{pkat}} = -1.75$ V (E_{pkat} gibt hierbei das kathodische Spitzenpotential an), wobei die Reduktionswelle mit zunehmender Geschwindigkeit ausgeprägter wird. Während bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten ($v < 100$ mV/s) zwar ein Anstieg des Stromflusses zu beobachten

ist, lässt sich erst bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ($v > 100 \text{ mV/s}$) die zweite Reduktion erkennen (vgl. Abb. 3-5 und Abb. 3-6). Dies lässt sich mit dem Verhältnis zwischen dem kathodischen Spitzenpotential i_c und dem anodischen Spitzenpotential i_A quantifizieren. So lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit das Verhältnis i_c/i_A sich einem Wert von eins annähert, welcher als ein Maß für die Reversibilität der cyclovoltammetrischen Reaktion genommen werden kann.^[75]

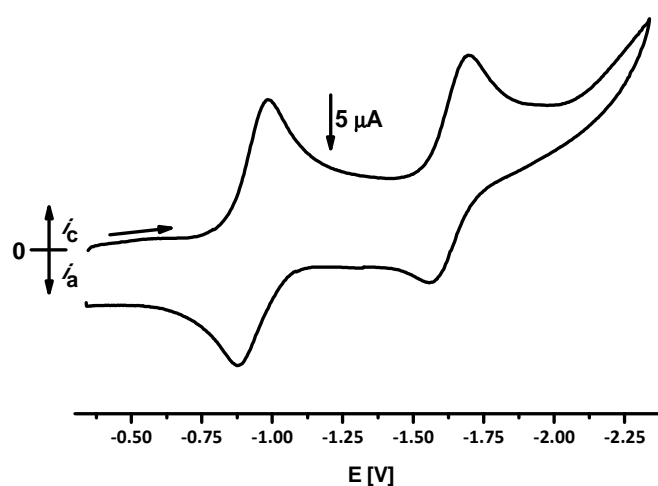


Abb 3-6: Cyclovoltammogramm der Verbindung **6** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 1000 mV/s, ohne Abbildung des anodischen Abschnittes.

Tab. 3-1: Vergleich von kathodischen und anodischen Spitzenpotentialen der zweiten Reduktion von **6** für Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s und 1 V/s.

Vorschubgeschwindigkeit	i_c [μA]	i_A [μA]	i_c/i_A
100 mV/s	5.25	1.41	3.72
1 V/s	11.6	9.5	1.22

Anders sieht das cyclovoltammetrische Verhalten von **6** mit Tetrabutylammoniumtetrafluorborat als Leitsalz aus. In diesem Fall sind beide Reduktionen über einen weiten Bereich an Vorschubgeschwindigkeiten als cyclovoltammetrisch reversibel anzusehen. Die Komproportionierungskonstante K_c (berechnet aus $RT \ln K_c = nF(\Delta E)$, $\Delta E =$ Differenz der Redoxpotentiale zwischen aufeinanderfolgenden Redoxprozessen^[112]) ist hierbei $6.9 \cdot 10^{11}$.

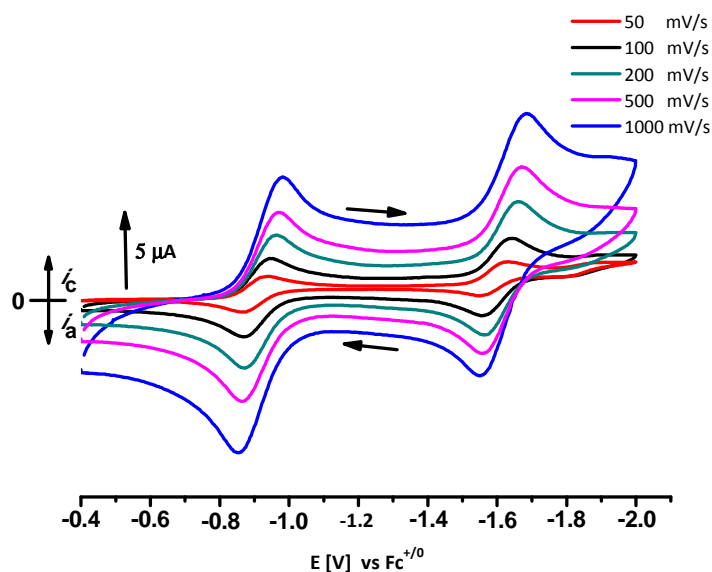


Abb. 3-7: Cyclovoltammogramm der Verbindung **6** in 0.1 M NBu_4BF_4 CH_2Cl_2 in Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten bei Raumtemperatur.

Wiederum unterschiedlich ist das Verhalten von **6** bei „differential-pulse-Voltammetrie“ (dpV)-Untersuchungen. Hierbei zeigt sich, dass die zweite Reduktion im Cyclovoltammogramm eine weitere dritte Reduktion (Red3) verdeckt.

Tab. 3-2: Cyclovoltammetrische Daten der Verbindung **6** aus den Messungen mit 0.1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung.

	Red1	Red2	K_c
6	-0.93 V	-1.65 V	$6.9 \cdot 10^{11}$

Die Fläche der zweiten Reduktion ist kleiner als die Fläche der ersten Reduktion, was entweder darauf hindeutet, dass die erste und zweite Reduktion von zwei unterschiedlichen Spezies stammen, oder dass bei den Prozessen eine unterschiedliche Anzahl Elektronen von der Kathode auf die Substanz übertragen werden. Der zweite Fall ist aufgrund des nicht-ganzzahligen Verhältnisses der Flächen von Red1 und Red2 ($\frac{A_{Red1}}{A_{Red2}} = \sim 0.75$; s. Tab. 3-3) auszuschließen. Dass die zweite und/oder die dritte Reduktion einer Verunreinigung entstammt, kann aus folgendem Grund ausgeschlossen werden: Die Addition der beiden Flächen von Red2 und Red3 ergibt in guter Näherung die Fläche von Red1 ($A_{Red2} + A_{Red3} = A_{Red1}$; s. Tab. 3-3). Abweichungen von 1-11 % ($\frac{A_{Red2} + A_{Red3}}{A_{Red1}} * 100$) können in diesem Fall den

Messungenauigkeiten, dem mathematischen Fehler bei der Integration sowie dem Vergleich der Flächen zugeschrieben werden. Dieser Zusammenhang zwischen den Reduktionen ließ sich in allen Messungen bestätigen und kann daher mit den Elementaranalysen und den IR-Spektroskopischen Ergebnissen als Beweis für die Reinheit des Produktes genommen werden.

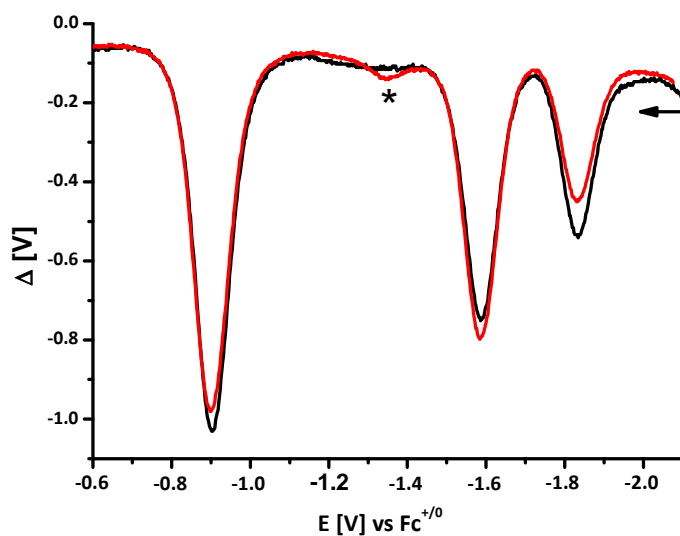


Abb. 3-8: „Differential pulse“-Voltammogramme nach 4 s (rot) bzw. 5 min Wartezeit (eq-Zeit) bei einem Potential von -1.7 V. Die Erläuterung des Sternes erfolgt im Fließtext.

Ebenfalls bei den dpV-Untersuchungen fiel auf, dass sich die Fläche des zweiten und dritten Reduktionspeaks veränderte, je nachdem wie lange die Lösung einem Potential mit $E < -1.7$ V ausgesetzt wurde. Mit zunehmender Zeit wuchs die Fläche des dritten Peaks an und die Fläche des zweiten Peaks wurde verringert.

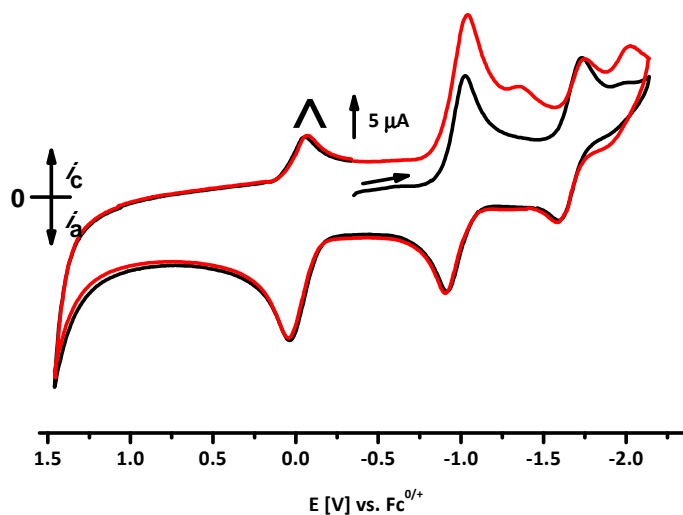
Diese Effekte sind in etwa gleich groß. Dies lässt auf eine elektrokatalysierte Reaktion von **6** schließen, die Einfluss auf die zweite Reduktion hat. Für alle weiteren Überlegungen wird dieses Produkt der Reaktion von **6** in Zukunft **6*** genannt. Genauere Vermutungen, warum diese Reaktion nur die zweite Reduktion betrifft und welche Reaktion ablaufen könnte, werden in Kap. 3.5 mit allen spektroskopischen und kristallographischen Ergebnissen angestellt.

Tab. 3-3: Vergleich der mittels dpV-Methode ermittelten Flächen der Reduktionen 1-3 von Verbindung **6**.

Zeit	A(Red1)	A(Red2)	A(Red3)	A(Red2)+A(Red3)	Abweichung-%
0*	2.35	2.08	0.384	2.46	4.89 %
4 s	2.28	1.75	0.571	2.32	1.75 %
20 s	2.09	1.58	0.752	2.33	11.2 %
5 min	1.66	1.11	0.625	1.73	4.43 %
10 min	1.71	1.12	0.71	1.83	7.04 %

Neben den bisher genannten Effekten tritt selten ein weiterer Reduktionspeak bei etwa $E = -0.9$ V auf. Dieser Peak ist sehr schwach und ist daher nicht in jeder Messung zu erkennen (s. auch Stern in Abb. 3-8).

Neben der Katalyse bei höheren Potentialen zeigt auch Ferrocenium (Fc^+) eine katalytische Wirkung auf die Reaktion von **6** zu **6***.

**Abb. 3-9:** Cyclovoltammogramm der Verbindung **6** in 0.1 M NBu_4BF_4 CH_2Cl_2 bei 1000 mV/s bei Raumtemperatur mit Ferrocen, Zyklus 2 in rot. Ferrocen ist mit \wedge gekennzeichnet.

Nach Zugabe von Ferrocen ist zu erkennen, dass die Reduktionen von **6** im ersten Zyklus unverändert vorliegen und erst nach der Oxidation von Ferrocen zu Ferrocenium verschoben

werden. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Rückreduktion des Ferrocens kleiner ausfällt, was auf eine Reaktion des Ferroceniums schließen lässt.

3.2.3 ESR-, IR- und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, sind ESR-Untersuchungen bereits von H. Bock und P. Hänel durchgeführt worden.^[71] Diese elektrochemisch generierte Spezies konnte nach Reduktion von **6** an einer Pt-Elektrode in 0.1 M NBu₄PF₆/Dichlormethan-Lösung durch Messung und Simulation (s. Anhang zu Kap. 3.2.2.1) bei Raumtemperatur bestätigt werden.

Das Spektrum (s. Abb. 3-14) der einelektronenreduzierten Spezies **6**⁻ zeigt ein ESR-Signal mit einem g-Wert von 2.0051 und Hyperfeinaufspaltungen zu vier identischen Stickstoffatomen mit einer Hyperfeinaufspaltungskonstante von $a = 0.056$ mT. Identische Werte sind für die mit Kalium elektrochemisch reduzierte Verbindung **6**⁻ 1988 von H. Bock und P. Hänel ermittelt worden.^[71]

H. Bock et al. schlossen aus dem g-Faktor, der geringen Stickstoff Hyperfeinaufspaltung und aus HMO-McLachlan-Rechnungen auf das SOMO von **6**⁻. Hierbei zeigte sich, dass sowohl die Stickstoffatome, als auch die Carbonylgruppen nur eine sehr geringe π -Spinpopulation aufweisen. Die Hauptspindichte liegt mit etwa 75 % auf den beiden Schwefelzentren. Daraus wäre zu folgern, dass die erste Reduktion nahezu vollständig auf den Schwefelatomen der Benzothiadiazolzentren stattfindet und die Carbonylgruppen an der Reduktion nicht beteiligt sind.

Erstmalig waren hier IR- und UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Messungen möglich, wobei jedoch die äußerst geringe Löslichkeit für experimentelle Probleme sorgte. Aus diesem Grund ist u. a. kein genauer Extinktionskoeffizient bestimmbar, weswegen im Folgenden nur die qualitative Bandenlage ausgewertet wird.

Das IR-Spektrum von **6** (s. Anhang zu Kap. 3.2.2.1) zeigt eine charakteristische Carbonylschwingungsbande bei 1715 cm^{-1} . Während der Reduktion von **6** zu **6**⁻ an einer Pt-Elektrode erfolgt lediglich ein schwacher Intensitätsrückgang dieser Bande, was bestätigt, dass die Carbonylgruppen kaum an der Spindelokalisation der einfach reduzierten Spezies beteiligt sind.

Interessanter als die IR-Spektroelektrochemie sieht die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie aus. Während der unreduzierte Ligand **6** nur Absorptionen im UV-Bereich bei Wellenlängenmaxima <300 nm aufweist, zeigt der reduzierte Ligand **6⁻** zwei Banden im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 790$ nm und 455 nm sowie eine Bande im nahen UV mit $\lambda_{\text{max}} = 335$ nm.

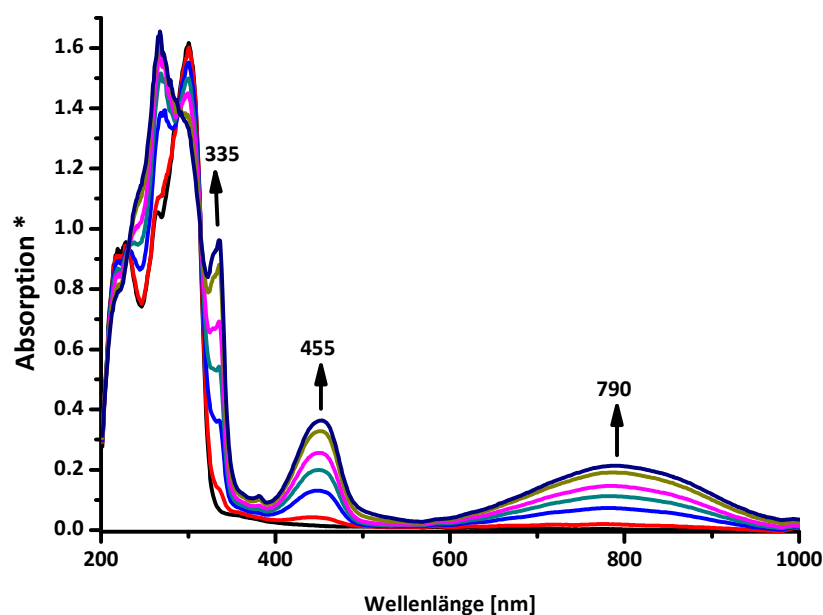


Abb. 3-10: : UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **6** zu **6⁻** bei Raumtemperatur in 0.1 M NEt₄PF₆/CH₂Cl₂-Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Die UV-Banden im unreduzierten Ligandensystem **6** können π - π^* -Übergängen innerhalb der aromatischen Systeme zugeordnet werden und sind für diese Art System zu erwarten.^[72] Die auffälligen Banden des reduzierten Ligandensystems **6⁻** im sichtbaren Bereich des Spektrums bei 455 nm und 790 nm können aus dem Vergleich mit anderen ähnlichen reduzierten organischen Systemen einen $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang^[76] bzw. einem $D_0 \rightarrow D_1$ -Übergang des Radikalanions zugeordnet werden.^{[77],[78]}

Tab. 3-4: SEC-UV/Vis/NIR-Absorptionsbanden von **6** und **6⁻**.

Substanz	Absorptionen [nm]
6	300, 265, 230
6⁻	790, 455, 335, 265

Die zweite Reduktion erweist sich als spektroelektrochemisch irreversibel.

Unter den gleichen Gesichtspunkten wie schon bei den BCD-Liganden wurde das Komplexierungsverhalten des BTDB-Liganden untersucht. Während einige Metallpräkursoren wie $[\text{Cu}(\text{dppf})]^+$, $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ erstaunlicherweise keinerlei Reaktion mit dem BTDB zeigten, reagierten $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zwar deutlich, die Analyse der entstandenen Komplexe war jedoch aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit nur eingeschränkt möglich. Aufgrund dieser Tatsache sollen im folgenden die Reaktionen und möglichen spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion von BTDB mit einem bzw. zwei Äquivalenten $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zwar beschrieben werden, eine vollständige Untersuchung der Komplexe sowie absolute Aussagen gerade auch über die Koordinationseigenschaften des BTDB-Liganden können hier jedoch nicht getroffen werden.

3.3 Komplexe des BTDB mit Rheniumpentacarbonylchlorid

3.3.1 Synthesen und Charakterisierung

Die Synthese von $[(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})(\text{BTDB})]$ **7** bzw. $[(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})_2(\text{BTDB})]$ **8** erfolgte mit einem bzw. zwei Äquivalenten $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und dem BTDB-Liganden. Der Ligand sowie die entsprechende Menge an Rheniumcarbonylchlorid wurden in Toluol sechs Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene rötlich-dunkelbraune (**7**) bzw. hellbraune Feststoff (**8**) wurde abfiltriert, mit heißem DMF gewaschen und anschließend bei 80°C im Vakuum getrocknet. Da eine Kristallisation des Komplexes nicht gelang, wurde das Koordinationsverhalten soweit möglich anhand der IR-Spektroskopie und Elementaranalyse festgemacht.

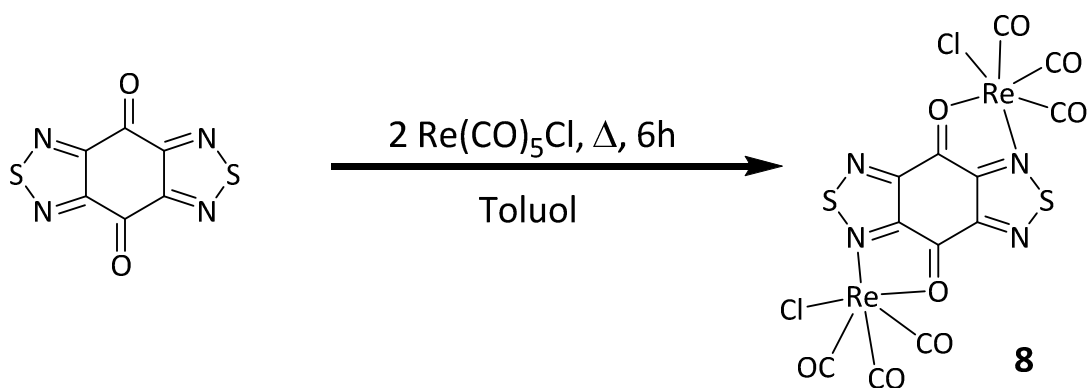


Abb. 3-11: Syntheschema am Beispiel der Reaktion zu **8**.

Anhand des aus der Elementaranalyse erhaltenen Kohlenstoffanteils von 18.14 % und einem Stickstoffanteil von 6.76 % kann Koordinationsmöglichkeit **8c** ausgeschlossen werden. Aufgrund der geringen Unterschiede in ihrem Kohlenstoff- und Stickstoffanteil von Koordinationsmöglichkeiten **8b**, **8d** und **8a** kann hier allein durch die Elementaranalyse keine Aussage getroffen werden. Um eine konkrete Aussage über die Koordination treffen zu können, ist ein Vergleich der Infrarotspektren von **6** und **7** bzw. **8** von Nöten.

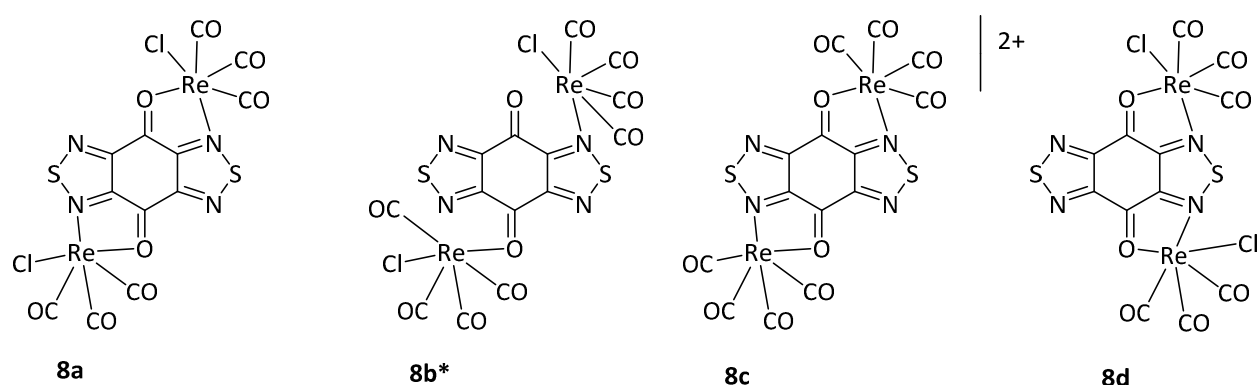


Abb. 3-12: Darstellung verschiedener Koordinationsmöglichkeiten von **8**. Koordinationsmöglichkeit **b*** soll eine einzähnige Koordination entweder über die Stickstoffatome oder über die Sauerstoffatome symbolisieren.

Im Vergleich der Infrarotspektren von **6** und **8** ist ein Verschwinden der Carbonylschwingungsbande des freien Ligandens bei 1715 cm^{-1} zu erkennen. Dies zeigt die Koordination beider Sauerstoffatome an die Rheniumkomplexfragmente und schließt somit Koordinationsmöglichkeit **b** aus.

Tab. 3-5: Berechnete Kohlenstoff- und Stickstoffanteile für Koordinationsmöglichkeiten **8a-d** sowie der gefundene Kohlen- und Stickstoffanteil in **8**.

	8a, 8d	8b	8c*	Gef. 8
C	17.25	18.86	20.49	18.14
N	6.71	6.28	6.83	6.76

* = Ein Gegenion wurde nicht einberechnet.

Koordinationsmöglichkeit **d** ist sowohl von der Elementaranalyse als auch der Infrarotspektroskopie nicht auszuschließen, die Vorarbeiten zu den BCD-Liganden (s. Kap. 2) lassen diese Möglichkeit jedoch eher unwahrscheinlich erscheinen, weswegen die Koordinationsmöglichkeit **a** als wahrscheinlichste Möglichkeit bleibt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Koordination der beiden Rheniumfragmente in **8** wahrscheinlich nach Koordinationsmöglichkeit **a** erfolgt. Eine Koordination nach Möglichkeit **d** kann allerdings nicht völlig ausgeschlossen werden.

Ebenfalls sind mögliche *syn-* / *anti*-Isomeren nicht zu erkennen. Aufgrund der Ergebnisse aus der IR-Spektroskopie (s. Kap. 3.3.4) kann von einem Isomerengemisch (s. Abb. 3-16) ausgegangen werden.

Die Koordination von **7** kann als analog zu der Koordination von **8** angesehen werden. Daraus ergibt sich als wahrscheinliche Formel für Verbindung **7** $[(CO)_3Re(BTDB)Cl]$. Die Elementaranalyse (s. Kap. 6.4) wird aus diesen Gründen ebenfalls nicht weiter diskutiert.

3.3.2 Elektrochemische Eigenschaften

Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **7** und **8** in 0.1 M NBu_4BF_4/CH_2Cl_2 -Lösung zeigen jeweils eine irreversible Oxidation bei $E = 1.1$ V und zwei Reduktionen, von denen die erste cyclovoltammetrisch reversibel verläuft und die zweite ein Verhalten analog zu der des freien BTDB-Liganden **6** zeigt (höhere Reversibilität bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten, Umwandlung in ein nicht näher definiertes Produkt mit unterschiedlichem Redoxverhalten, s. Kap. 3.2.2). Die Oxidation erfolgt sowohl für **7** als auch für **8** bei $E_{pa} = 1.1$ V. Die Fläche der

Oxidation ist deutlich kleiner in Komplex **7** als in Komplex **8**. Der Vergleich mit anderen Rheniumcarbonyl-Komplexen $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]^{[66]}$ oder auch $[\text{Re}(\text{dab})(\text{CO})_3\text{Cl}]^{[66]}$ zeigt, dass die Oxidation eine Oxidation von Re^{I} zu Re^{II} darstellt, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass beide Rheniumkomplexfragmente in **8** simultan oxidiert werden und somit keinerlei Kommunikation zwischen den Rhenium-Fragmenten besteht. Für alle weiteren Überlegungen bezüglich des Systems **8** werden die Rheniumatome als isoliert und als Klasse I System nach der Robin-Day-Klassifikation^[8] angesehen.

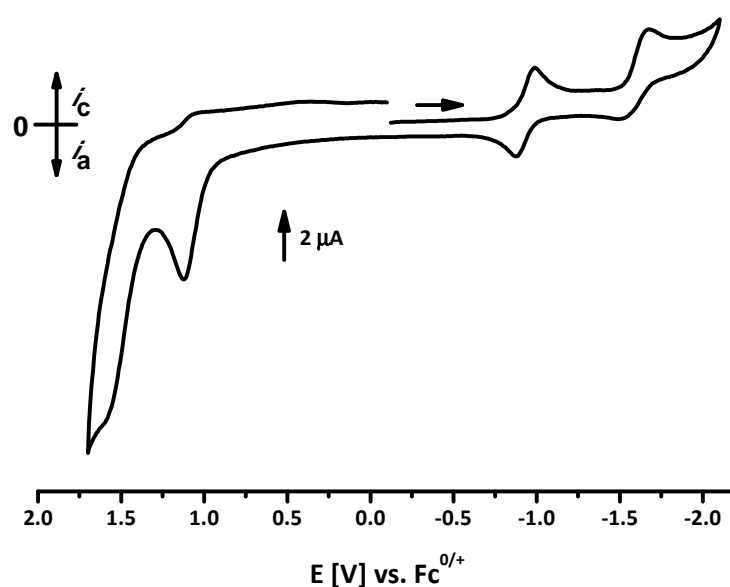


Abb. 3-13: Cyclovoltammogramm der Verbindung **8** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei 100 mV/s (gilt analog für Verbindung **7**).

Die Reduktionen von **7** und **8** zeigen im Vergleich zum unkoordinierten Ligandensystem **6** keine Potentialverschiebung für Verbindung **7** und nur eine sehr geringe Potentialverschiebung für Verbindung **8** und lassen daher auf eine eher schwache Koordination der Rheniumatome an den BTDB-Liganden schließen. Sie treten für Verbindung **7** bei $E_{1/2} = -0.93$ V und $E = -1.67$ V und für Verbindung **8** bei $E_{1/2} = -0.96$ V und $E = -1.7$ V auf. Diese leichte Verschiebung zu anodischeren Potentialen (etwa -0.03 V) ist jedoch so gering, dass dieser Shift ein Effekt der Geräte/Messungsgenauigkeiten sein könnte und daher nicht weiter diskutiert wird.

Tab. 3-6: Cyclovoltammetrische Daten in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung der Verbindungen **7** und **8** im Vergleich zum freien Liganden **6**.

	$E_{\text{pa}}(\text{Ox})$	$E_{1/2}(\text{Red1})$	$E_{\text{pc}}(\text{Red2})$
6	-	-0.93 V	-1.67 V
7	1.1 V	-0.93 V	-1.67 V
8	1.1 V	-0.96 V	-1.7 V

Die Komproportionierungskonstanten K_c bleiben aufgrund der nahezu unveränderten Lage der Reduktionen gleich.

3.3.3 ESR-Spektroelektrochemie

Nach Einelektronenreduktion der Verbindungen **7/8** an einer Pt-Elektrode in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Dichlormethan}$ -Lösung zu den Verbindungen **7⁻** bzw. **8⁻** konnten Elektronenspinresonanzmessungen durchgeführt werden.

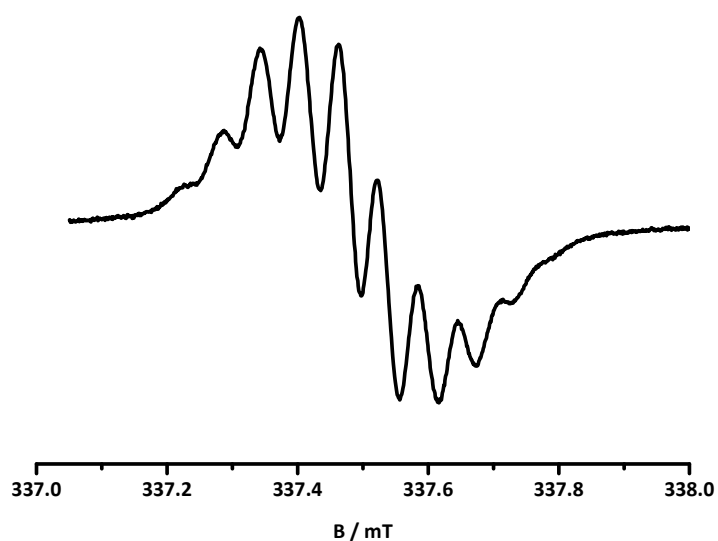


Abb. 3-14: ESR-Spektrum von **7⁻** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur. Spektrum gilt analog auch für Verbindung **8⁻**.

Die erhaltenen Ergebnisse sind gleich für **7**⁻ und **8**⁻ und zeigen ein Spektrum identisch zu dem Spektrum des freien, einfachreduzierten BTDB-Liganden **6**⁻. Aufgrund der identischen Spektren sollen im Folgenden die Spektren von **7**⁻ und **8**⁻, als ein Spektrum diskutiert werden.

Das Spektrum (s. Abb. 3-14) der einelektronenreduzierten Spezies **7**⁻/**8**⁻ zeigt ein ESR-Signal mit einem g-Wert von 2.0051 und einer Hyperfeinaufspaltungskonstanten zu vier identischen Stickstoffatomen von $a = 0.056$ mT. Identische Werte sind für die Verbindung **6**⁻ von H. Bock ermittelt worden.^[71]

Wie schon in den cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigt dies den geringen Einfluss des Rheniumcarbonylfragments auf den BTDB-Liganden, dass die Auswirkung einer Koordination nicht messbar ist.

Eine andere Erklärung wäre, dass die Rheniumfragmente während der Reduktion abgespalten werden und so der freie BTDB-Ligand **6**⁻ gemessen wird. Nachfolgend beschriebene spektroelektrochemische Untersuchungen des IR- und UV/Vis/NIR-Bereiches zeigen jedoch, dass eine Abspaltung zumindest im Fall der Verbindung **7** nicht erfolgt. Aufgrund des spektroelektrochemisch nicht reversiblen Verhaltens der Reduktion von **8** zu **8**⁻ kann diese Aussage für Verbindung **8** jedoch nicht verifiziert werden.

Tab. 3-7: ESR-Daten der Verbindungen **6**⁻-**8**⁻ bei Raumtemperatur in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₂Cl₂-Lösung reduziert an einer Platinelektrode.

	g-Wert	Hyperfeinaufspaltung 4* ¹⁴ N
6 ⁻	2.0051	0.056 mT
7 ⁻	2.0051	0.056 mT
8 ⁻	2.0051	0.056 mT

3.3.4 IR-Spektroelektrochemie

Die in Dimethylformamid gemessenen IR-Spektren von **7** und **8** zeigen charakteristische Absorptionen im Bereich von 2120-1800 cm⁻¹, also im Bereich metallkoordinierter Carbonylschwingungen.

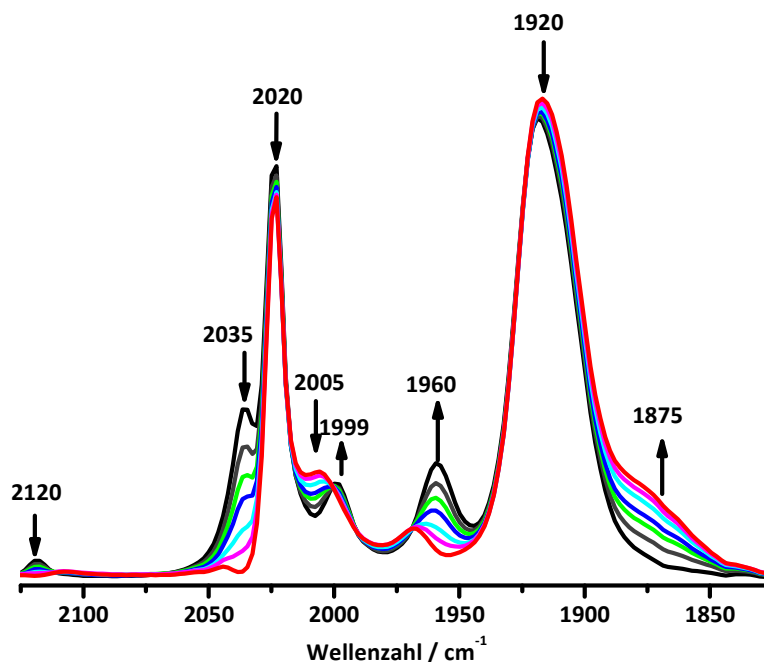


Abb. 3-15: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **7** zu **7⁻** bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{DMF}$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Verbindung **7** zeigt sechs gut aufgelöste Schwingungen bei $\hat{\nu} = 2120, 2035, 2020, 2005, 1960$ und 1920 cm^{-1} . Die große Anzahl an Schwingungen lässt sich mit Hilfe der unterschiedlichen Isomere von **7** erklären. Die Wellenzahlen der metallkoordinierten Carbonyle variieren über den trans-Effekt^[64], je nachdem ob der ihnen gegenüberliegende Ligand ein Elektronendonator oder ein Elektronenakzeptor ist. Die Absorption bei 2118 cm^{-1} , also der Carbonylschwingung mit der höchsten Energie und daraus resultierend der schwächsten π -Rückbindung vom Metall zum Carbonyl, ist daher der Schwingung mit dem schwächsten Elektronendonator (bzw. stärkstem Elektronenakzeptor) in trans-Stellung zuzuordnen. Unter den Gesichtspunkten ist die Schwingung bei 2118 cm^{-1} einer Carbonylschwingung mit einer weiteren *trans*-stehendem Carbonylgruppe zuzuordnen (Diastereomermöglichkeit **y** und **z**). Aufgrund der schwachen Intensität dieser Bande kann die Aussagen getroffen werden, dass Diastereomerenmöglichkeit **x** deutlich im Überschuss vorliegt.

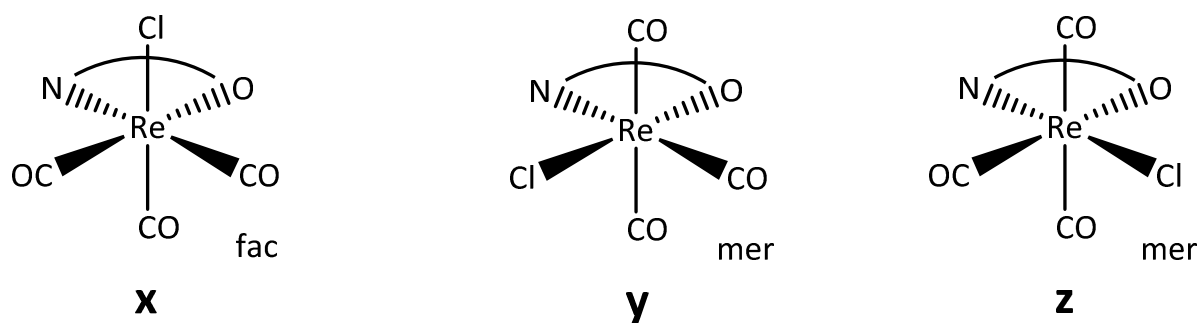


Abb. 3-16: Unterschiedliche Diastereomere am Beispiel **7** mit Fokus auf dem Rheniumatom und N—O als BTDB-Ligand.

Der Diastereomereffekt zeigt sich in Verbindung **8** nicht. Anders als in Verbindung **7** sind in Komplex **8** nur drei Absorptionen bei $\hat{\nu} = 2005, 1965$ und 1895 cm^{-1} zu erkennen. Diese Absorptionen sind jedoch deutlich breiter (vgl. Abb. 3-15 und Abb. 3-17) als in Verbindung **7** und sind daher mehr als drei Absorptionsbanden zuzuordnen. Durch die höhere Anzahl möglicher Isomere in **8** (Zwei Stereozentren mit zwei Diastereomermöglichkeiten) und den daraus resultierenden unterschiedlichen Carbonylschwingungsbanden kann davon ausgegangen werden, dass in Verbindung **8** die Auflösung zu schlecht ist um einzelne Banden auszumachen und das Spektrum eine Überlagerung vieler Absorptionsbanden zeigt.

Zusätzlich zu den metallkoordinierten Carbonylschwingungsbanden lässt sich in Verbindung **7** noch eine schwache Bande bei 1715 cm^{-1} erkennen, die dem verbleibendem unkomplexierten Carbonyl des BTDB-Liganden zugeordnet werden kann. Erwartungsgemäß tritt diese Bande in Verbindung **8** nicht auf.

Neben den ungeladenen Verbindungen **7** und **8** wurden auch Untersuchungen der an einer Dünnschicht-Pt-Elektrode einfach reduzierten Spezies **7**⁻ und **8**⁻ durchgeführt. Die Reduktion der Verbindung **8** erwies sich hierbei als spektroelektrochemisch irreversibel, was sich in einem starken Intensitätsabfall aller metallkoordinierten Carbonylschwingungen und dem Anstieg der dem freien BTDB-Liganden zugeordneten Carbonylschwingungsbande bei $1715 \text{ Wellenzahlen}$ zeigte.

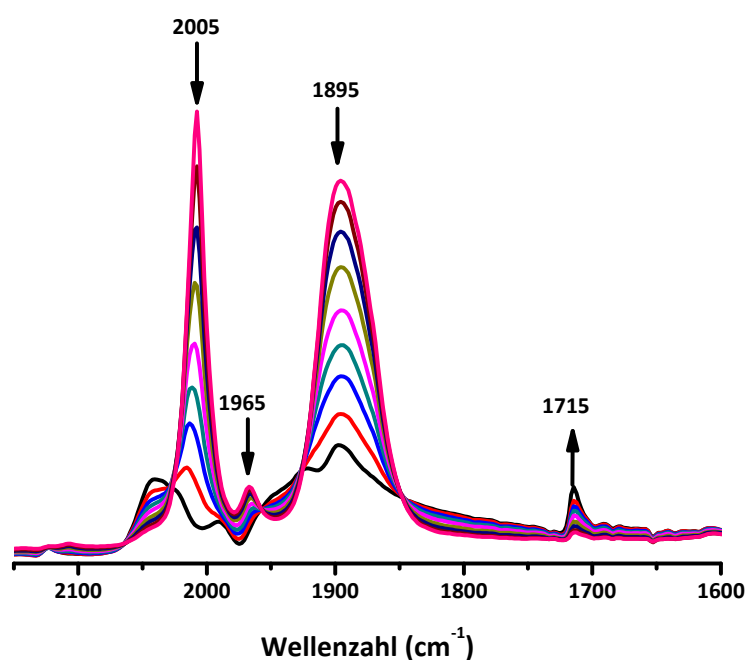


Abb. 3-17: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der irreversiblen Reduktion von **8** zu **8⁻** in 0.1 M NEt₄BF₄/DMF-Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Verbindung **7** ist dagegen reversibel zu **7⁻** reduzierbar (s. Abb. 3-15) und zeigt Absorptionsbanden bei $\hat{\nu}$ = 2043, 2020, 2005, 1970, 1915 und eine Schulter bei 1875 cm⁻¹. Die Größe der Verschiebungen, die maximal 70 cm⁻¹ (2118 -> 2043 cm⁻¹) beträgt, deutet auf eine ligandenbasierte Reduktion hin. Anders als die cyclovoltammetrischen und ESR-Ergebnisse jedoch vermuten lassen, zeigt sich in der Infrarotspektroelektroskopie ein Einfluss des Rheniumatoms auf die Reduktion von **7**. Warum dieser Einfluss weder in der Lage des cyclovoltammetrischen Potentials noch in den Elektronenspinresonanzuntersuchungen zu erkennen ist, kann ohne weiterführende Analysen dieses und ähnlicher Systeme nicht ermittelt werden.

Tab. 3-8: Experimentelle CO-Schwingungsfrequenzen von **7/8** und **7⁻**.

Komplex	Wellenzahl [cm ⁻¹]
7⁻	2043, 2020, 2005, 1970, 1915, 1875 (sh)
7	2120, 2035, 2020, 2000, 1960, 1920
8	2005, 1965, 1895

(sh = Schulter)

Die Oxidationen zu den Komplexkationen 7^+ bzw. 8^+ erwiesen sich als IR-spektroelektrochemisch irreversibel und werden daher nicht weiter betrachtet.

3.3.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit (sowohl in DMF als auch in Propylencarbonat) konnten keine Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Hinzukommend können die Ergebnisse und Schlüsse auf die Situation im Komplex **7** aufgrund der schwachen Absorptionen verfälscht sein. Komplex **8** war so unlöslich, dass keine verwertbaren UV/Vis/NIR-Spektren erhalten werden konnten.

Das UV/Vis/NIR-Spektrum der Verbindung **7** zeigt nur einen kleinen Unterschied zu dem Spektrum des freien BTDB-Liganden.

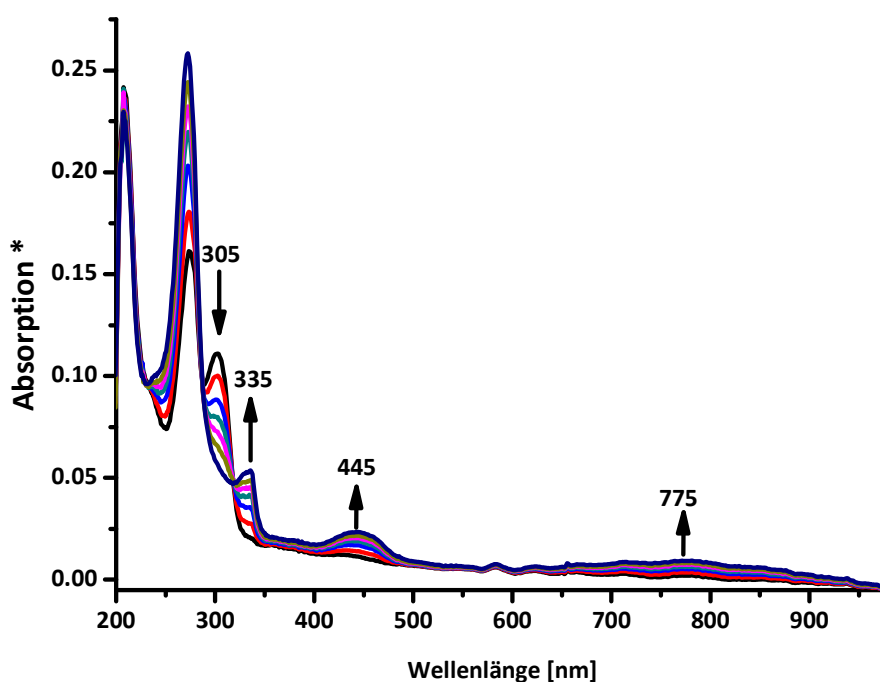


Abb. 3-18: UV/Vis/NIR spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **7** zu **7⁻** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Wie schon **6** ($\lambda_{\text{max}} = 300, 265, 230 \text{ nm}$) zeigt Komplex **7** drei Absorptionen ($\lambda_{\text{max}} = 305, 275, 205 \text{ nm}$) mit Verschiebungen von 5-25 nm. Auffällig ist das Ausbleiben einer sonst für Rheniumcarbonylkomplexe charakteristischen MLCT-Bande im Bereich um 400 nm, was jedoch am wahrscheinlichsten der geringen Löslichkeit zuzuschreiben ist. Die MLCT-Banden sind deutlich weniger (oft Faktor zehn und höher) intensiv als Absorptionen im UV-Bereich und wären damit im Spektrum der Verbindung **7** unterhalb der Nachweisgrenze.^[65]

Nach der Reduktion zeigt Verbindung **7⁻** weiterhin ein identisches Verhalten mit geringen Verschiebungen der Absorptionsbanden zu **6⁻**. Verschiebungen von bis zu 15 nm zeigen den geringen Einfluss des Rheniumfragments und lassen auf eine ligandenzentrierte Reduktion deuten. Die Interpretation der Banden ist analog zu der Interpretation der Banden von **6⁻** (s. Kap. 3.2.3).

Tab. 3-9: UV/Vis/NIR-Absorptionen von **7** und **7⁻**.

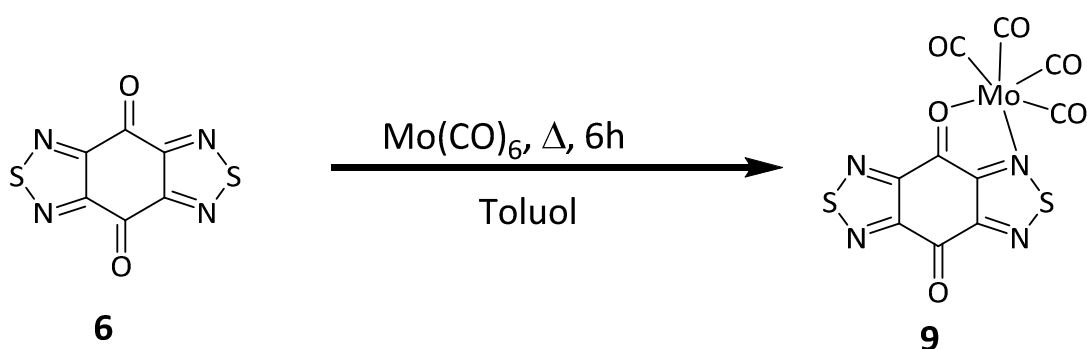
Substanz	Absorptionen [nm]
7	305, 275, 205
7⁻	775, 445, 335, 270
6⁻	790, 455, 335, 265

Die Oxidation zu dem Komplexkation **7⁺** erwies sich als UV/Vis/NIR-spektroelektrochemisch irreversibel und wird daher nicht weiter betrachtet.

3.4 Reaktionen mit Molybdänhexacarbonyl

3.4.1 Synthese und Charakterisierung

Die Reaktion mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ erfolgt analog zur Reaktion mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (s. Abb. 3-11). Der BTDB-Ligand wird mit einem Äquivalent Molybdänhexacarbonyl sechs Stunden in Toluol refluxiert, der entstandene hellbraun-beige Feststoff wird abfiltriert und mit heißem DMF gewaschen.



Im Gegensatz zu den Rheniumkomplexen **7** und **8** kann die Zusammensetzung von **9** und die daraus resultierende Koordination über die Elementaranalyse nicht eingengt werden. Die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten (**a - c**) werden hierbei, wie in Abb. 3-19 gezeigt, definiert.

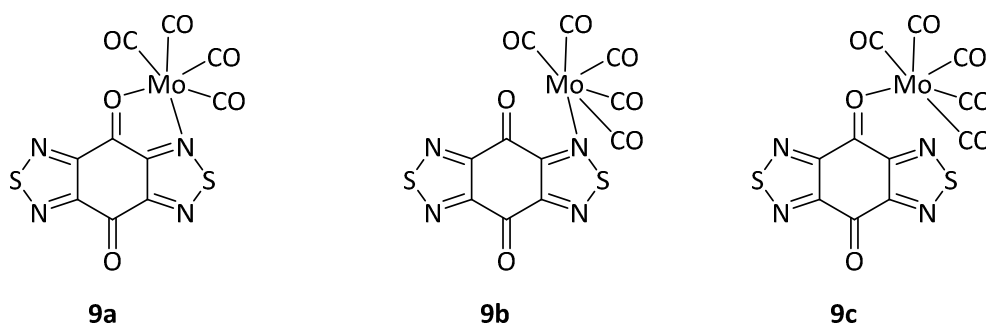


Abb. 3-19: Darstellung der verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten von **9**.

Wie in Tab. 3-10 zu erkennen liegen die erhaltenen Kohlenstoff- und Stickstoffwerte zu nah beieinander um aus diesen Werten auf die Koordination des Molybdän-Fragments schließen zu können.

Tab. 3-10: Kohlen- und Stickstoffanteil der Koordinationsmöglichkeiten **9a-c** und der gefundene Kohlen- und Stickstoffanteil in **9**.

	9a	9b,c	Gef. 9
C	27.79	28.71	28.26
N	12.96	12.17	12.45

Um die Art der Koordination des Molybdän-Fragments an den BTDB-Liganden endgültig bestimmen zu können sind weitere Messungen von Nöten. Diese konnten jedoch aufgrund

der geringen Stabilität von **9** nicht durchgeführt werden. In Lösung war nach wenigen Stunden ein Zerfall des Komplexes zu beobachten und auch im Festkörper zersetzt sich der Komplex binnen weniger Tage.

Es gelang allerdings ein Cyclovoltammogramm der Verbindung **9** zu messen sowie ein Zerfallsprodukt von Komplex **9** zu kristallisieren und röntgenkristallographisch zu untersuchen (s. Kap. 3.5). Aufgrund der Struktur und den vorhergehenden Untersuchungen zu den Verbindungen **6-8** sind Überlegungen zu der redoxkatalytisch erzeugten Verbindung **6*** möglich.

3.4.2 Elektrochemische Eigenschaften

Die Cyclovoltammetrie von **9** zeigt große Analogie zu den isoelektronischen Verbindungen **7** und **8**. Es werden drei Redoxreaktionen, eine irreversible Oxidation bei $E_{\text{pan}} = 1.3 \text{ V}$ (E_{pan} gibt hierbei das anodische Spitzenpotential an) und zwei Reduktionen bei $E = -0.95 \text{ V}$ und $E = -1.7 \text{ V}$ beobachtet.

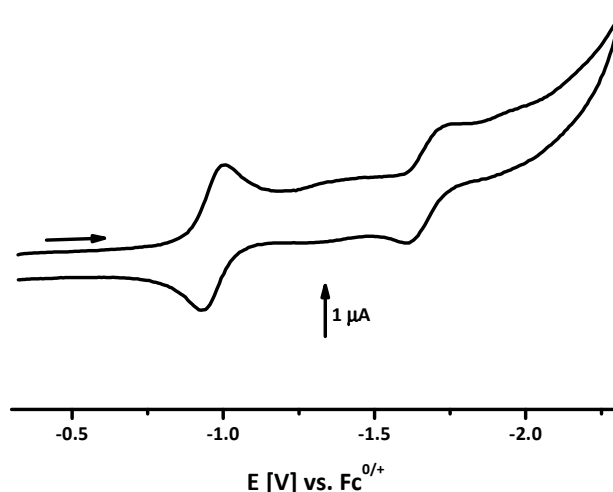


Abb. 3-20: Cyclovoltammogramm der Verbindung **9** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_4\text{PF}_6$ bei 100 mV/s bei Raumtemperatur, ohne Abbildung des anodischen Abschnitts.

Während die erste Reduktion cyclovoltammetrisch reversibel mit einem Spitzenpotentialabstand von etwa 60 mV verläuft, verläuft die zweite Reduktion mit einem Spitzenpotentialabstand von etwa 110 mV nicht reversibel. Wie schon in **7** und **8** stellt die irreversible Oxidation eine Oxidation des Metalls, in diesem Fall des Molybdäns von Mo^0 zu Mo^{+1} dar, die Reduktionen sind ligandenzentrierte Prozesse des BTDB-Liganden. Die Redoxreaktionen von Komplex **9** erwiesen sich als spektroelektrochemisch irreversibel, daher wurde auf weitere Untersuchungen der Redoxreaktionen verzichtet.

Tab. 3-11: Cyclovoltammetrische Daten von **9** im Vergleich zum freien Liganden **6**.

	Ox	Red1	Red2	Kc
6	-	-0.93 V	-1.67 V	$6.9 \cdot 10^{11}$
9	1.3 V	-0.95 V	-1.7 V	$6.9 \cdot 10^{11}$

3.5 Kristallographische Untersuchungen von BTDB-DMF

Wie bereits in Kap. 3.4 beschrieben konnte ein Zersetzungsprodukt von Komplex **9** kristallisiert werden. Hierfür wurde Komplex **9** in DMF gelöst und über mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

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

Tab. 3-12: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindung **10**.

10	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₈ N ₁₂ O ₈ S ₄
Molmasse	740.82
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (pm)	791.49(7)
b (pm)	1315.9(1)
c (pm)	1466.5(1)
α (grad)	90
β (grad)	90
γ (grad)	90
V (pm ³)	152740(20)
Z	2
μ (mm ⁻¹)	0.382
T (K)	100(2)
P _{berechn.} (g cm ⁻³)	1.611
F (000)	768
θ _{Bereich} (grad)	1.55 bis 30.724
Daten/Einschränkungen/Param.	4715/0/220
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0441, 0.1081
R ₁ , wR ₂ (alle Daten)	0.0415, 0.1068
GOF on F ²	1.189

Die Kristallstruktur des Zersetzungsproduktes von **9**, Verbindung **10** zeigt, dass an die Ketogruppen des BTDB-Liganden **6** zwei Dimethylformamideinheiten addiert werden. Der Bindungslängenvergleich mit dem freien Liganden **6**^[73] zeigt, dass sich die Bindungslängen innerhalb der Benzothiadiazolringe im Rahmen der Standardabweichung nicht ändern (s. Tab. 3-13). Aufgrund der unveränderten Bindungslängen kann die elektronische Situation innerhalb der Benzothiadiazoleinheiten von **6** und **10** als identisch angesehen werden.

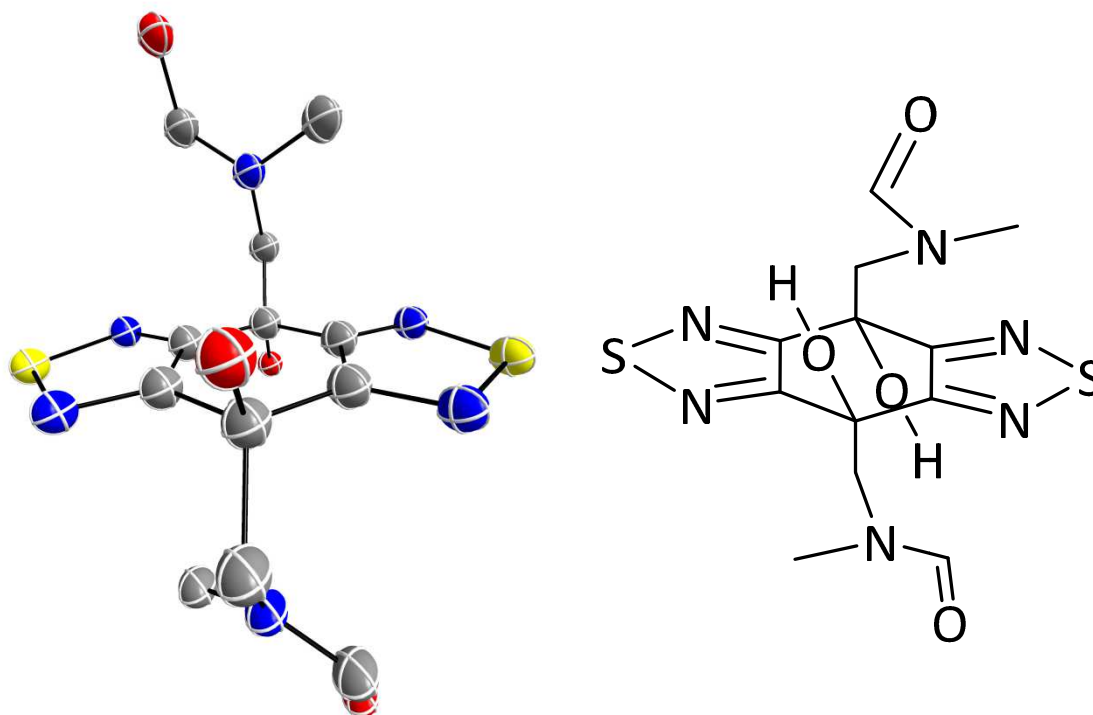


Abb. 3-21: Die Kristallstruktur von **10**, berechnet und verfeinert von Dr. Martina Bubrin. Übersichtlichkeitshalber werden die Wasserstoffatome dargestellt.

Anders sieht die Situation im Keton-Fragment aus, da die Addition des DMFs an das Kohlenstoffatom der Carbonyleinheit des BTDB-Ligandens **6** erfolgt. Hierbei wird formal die Ketogruppe von **6** zum Alkohol reduziert und die addierte Methylgruppe des Dimethylformamides oxidiert. Diese Art Reaktion von Ketonen mit DMF ist in der Literatur unbekannt. R. Neidlein et al. beschrieben allerdings Verbindung **6** als zur „Disubstitution neigend“. Ob hierbei eine Reaktion mit dem Lösungsmittel (Dimethylformamid) oder anderen potentiellen Substituenten gemeint ist, wurde nicht näher erläutert.

Über den vermutlichen Ablauf der Reaktion zu Verbindung **10** kann nur spekuliert werden. Einige Reaktionswege bzw. Reaktionsbedingungen sind allerdings aus den Vergleichen mit den stabilen Verbindungen **7** und **8** auszuschließen.

Aufgrund der Stabilität von **7** und in Abstrichen auch **8** (Verbindung **8** erweist sich in spektroelektrochemischen Untersuchungen als irreversibel) kann angenommen werden, dass die (metallkoordinierten) Carbonyle keinerlei direkten Einfluss auf die Reaktion haben.

Aus selbigem Grund ist die Reaktion von **9** zu **10** unter Einflussnahme von Lichtquanten unwahrscheinlich.

Tab. 3-13: Bindungslängenvergleich der Bindungen in den Benzothiadiazolringen zwischen dem freien BTDB-Ligand **6** und Verbindung **10**.

Bindungslänge in pm	6 ^[73]	10
C-C	142.6(4)	142.4(3)
C-N	133.2(4)	132.8(3)
N-S	161.8(3)	162.9(2)

Der offensichtliche und bedeutenste Unterschied liegt im Austausch des Metalls von Rhenium (in **7** und **8**) zu Molybdän (in **9**). Vergleicht man die Potentiale von **7/8** und **9**, so lässt sich vor allem ein gravierender Unterschied in der Lage der Oxidation feststellen. Während die Reduktionen kaum verschoben und an nahezu identischen Potentialen stattfinden, ist der Unterschied der Oxidationen erheblich. Vermutlich ist jedoch nicht die Lage der Oxidation entscheidend, sondern der daraus ersichtliche Lewisäure-Charakter des koordinierenden Metallfragments. Die im Vergleich zu Verbindung **7/8** bei positiveren Potentialen liegende Oxidation von **9** zu **9**⁺ zeigt die niedrigere Elektronendichte am Molybdänatom und die daraus resultierende höhere Lewisäurestärke des Metallfragments. Die höhere Lewisäurestärke kann mit dem Austausch des Chloridions gegen einen Carbonylliganden erklärt werden. Die eher elektronenschiebende Cl⁻-Gruppe wird hierbei durch den stark elektronenziehenden Carbonylliganden ersetzt und sorgt so trotz geringerer Oxidationsstufe am Metall für eine größere Säurestärke. Dieser Effekt alleine wird jedoch wahrscheinlich nicht zu Verbindung **10** führen, eine weitere Reaktion oder Vorkoordination an das Dimethylformamidmolekül wird ebenfalls nötig sein. Eine Zwischenstufe, in der das Molybdän ein DMF-Molekül und den BTDB-Liganden nur einfach gebunden in seiner Ligandensphäre aufweist, ist denkbar und kann für eine eventuell nötige Vorkoordination sorgen. Weitere Untersuchungen sind jedoch nötig, um einen genauen Reaktionsverlauf bestimmen zu können.

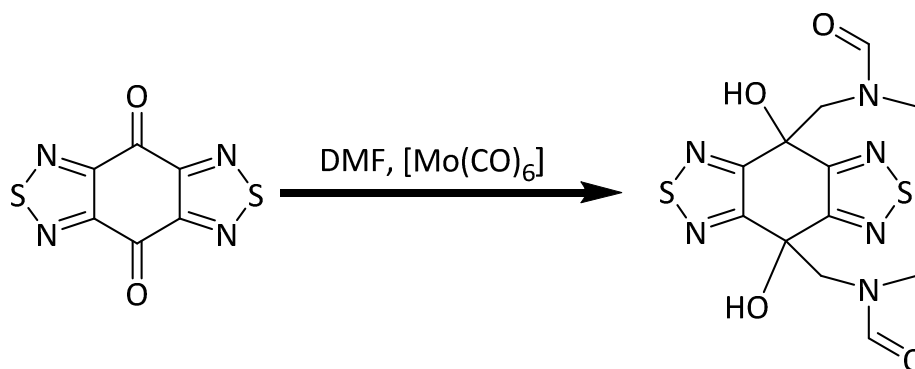


Abb. 3-22: Addition von Dimethylformamid an das BTDB.

Aufgrund der sehr geringen Ausbeuten und der problematischen Aufreinigung konnten an Verbindung **10** keine cyclovoltammetrischen oder andere elektrochemischen Untersuchungen vorgenommen werden.

3.6 Nähere Erläuterungen zum cyclovoltammetrischen Verhalten von BTDB

Aufgrund der Identifizierung von Verbindung **10** als Zersetzungprodukt von **9** ist es nun möglich das elektrochemische Verhalten von Verbindung **6** zu verstehen.

Verbindung **6** zeigt in der Cyclovoltammetrie zwei reversible Reduktionen. Wird längere Zeit ein Potential mit $E < -1.7 \text{ V}$ an Verbindung **6** gelöst in $0.1 \text{ M NBU}_4\text{PF}_6$ Dichlormethan angelegt, so lässt sich erkennen, dass sich die zweite Reduktion teilweise zu geringerem Potential verschiebt. Diese Verschiebung ist mittels „differential-pulse“-Methode verfolgbar und zeigt sich in einer Verringerung der Fläche der zweiten Reduktion und einer im gleichen Maße anwachsenden Fläche der dritten Reduktion. Da die Fläche der ersten Reduktion identisch bleibt ist nicht von einer Zersetzung der Verbindung **6** auszugehen, sondern von einer elektrochemisch katalysierten Reaktion. Weiterhin zeigen Untersuchungen mit Ferrocen, dass die Reaktion von Ferrocenium (nicht jedoch von Ferrocen) katalysiert wird.

Aufgrund der ESR- und UV/Vis/NIR-Ergebnisse ist bekannt, dass die erste Reduktion hauptsächlich an der Benzothiadiazol-Einheit abläuft und die Ketogruppen nur einen sehr geringen Anteil an dem SOMO von 6^- haben.

Vereint man diese Erkenntnisse nun mit denen der Kristallstruktur des Zersetzungsproduktes von **10** und der von R. Neidlein beschriebenen „Neigung zu Substitutionsreaktionen“,^[73] lässt sich das auf den ersten Blick merkwürdige cyclovoltammetrische Verhalten von **6** verstehen.

Es erscheint am plausibelsten, dass eine Substitutionsreaktion an einer der beiden Ketogruppen erfolgt, zu einem Produkt ähnlich der Verbindung **10**. Aufgrund der geringen Auswirkung auf die Benzothiadiazoleinheiten der zweifach substituierten Spezies **10**, sollte eine einfache Substitution keinen Einfluss auf die erste benzothiadiazolbasierte Reduktion von **6** zu **6⁻** haben. Betrachtet man nun jedoch eine zweite Reduktion und den dort wahrscheinlich deutlich stärkeren Einfluss der Ketogruppen, so ist eine cyclovoltammetrische Verschiebung der zweiten Reduktion einleuchtend.

Die selten beobachtete Verschiebung der ersten und der zweiten Reduktion (s. Abb. 3-8 S. 51 „Stern“) stellt möglicherweise die zweifach substituierte Form der Verbindung **6** dar. Aufgrund der kleineren Wahrscheinlichkeit einer doppelten Substitution und der Diffusion der Moleküle wird diese nur selten bzw. unregelmäßig erkennen zu sein.

Neben der Elektrokatalyse kann die Reaktion zum Substitutionsprodukt **6*** auch katalytisch durch Ferrocenium erfolgen. Diese Reaktion wird wahrscheinlich die höhere Lewis-Säurestärke des Ferroceniums gegenüber dem Ferrocen nutzen und so die Reaktion ähnlich wie das Molybdän in 3.5 katalysieren. Ob die Reaktion wirklich Lewissäure katalysiert abläuft, können nur weitergehende Experimente zeigen.

Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens bei unterschiedlichen Leitsalzen kann von einer Substitution durch das Leitsalz ausgegangen werden.

4 Zweikernige Rutheniumkomplexe des 1,4-Diimino-9,10-Anthrachinons

4.1 Einleitung

1,4-Disubstituierte 9,10-anthrachinone werden als Präkursoren zur Farbstoffherstellung und als potentiell antineoplastische Mittel genutzt.^[12] Die Donorsubstituenten (O oder N) an den 1,4-Positionen können mit den Chinon-Sauerstoffen zweizählige, nicht-unschuldige Brückenchelatligenanden bilden.

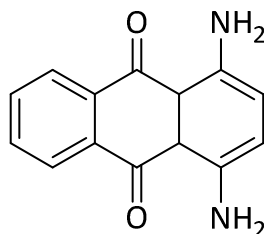


Abb. 4-1: 1,4-Diamino-9,10-Anthrachinon (H_4L).

In Kombination mit Ruthenium-Komplexfragmenten ergibt sich eine vielfältige Redoxchemie mit dem zum Semichinon und weiter zum Dianion reduzierbaren Anthrachinon (s. Abb. 4-2) und dem Ruthenium in möglichen Oxidationsstufen von +II bis +IV, was zu komplexen Valenz- und Spinzuständen führt.^[12]

Verantwortlich für die komplexen und schwierig zu bestimmenden Zustände sind sowohl die nah beieinander liegenden Ligand/Metall-Grenzorbitale als auch die in hohem Maße kovalenten Bindungen.^[81] Verschiedene einkernige^[18] und einige mehrkernige^[82] Ruthenium-Chinon-Komplexe mit verschiedenen Koordinationsumgebungen wurden experimentell und durch quantenchemische Rechnungen untersucht.

Aufgrund des nicht vorhersagbaren elektronischen Zustandes der Ruthenium-Chinon-Systeme ist eine breite Anzahl Beispiele von Nöten, um aus diesen Trends bzw. Eigenschaftsparallelen ableiten zu können.

Daher werden im Folgenden zwei neuartige zweikernige Ruthenium-Komplexe mit dem 1,4-Diimino-9,10-anthrachinon-Liganden (H_2L) vorgestellt. Aufgrund der unterschiedlichen

Substituenten am Ruthenium ist es möglich, sowohl den elektronenreichen als auch den elektronenarmen Fall zu studieren. Hierfür wird im ersten Fall der Acetylacetonat-Koligand (acac^-) und im zweiten Fall der π -Akzeptor 2,2'-Bipyridin genutzt.^{[13]-[17]}

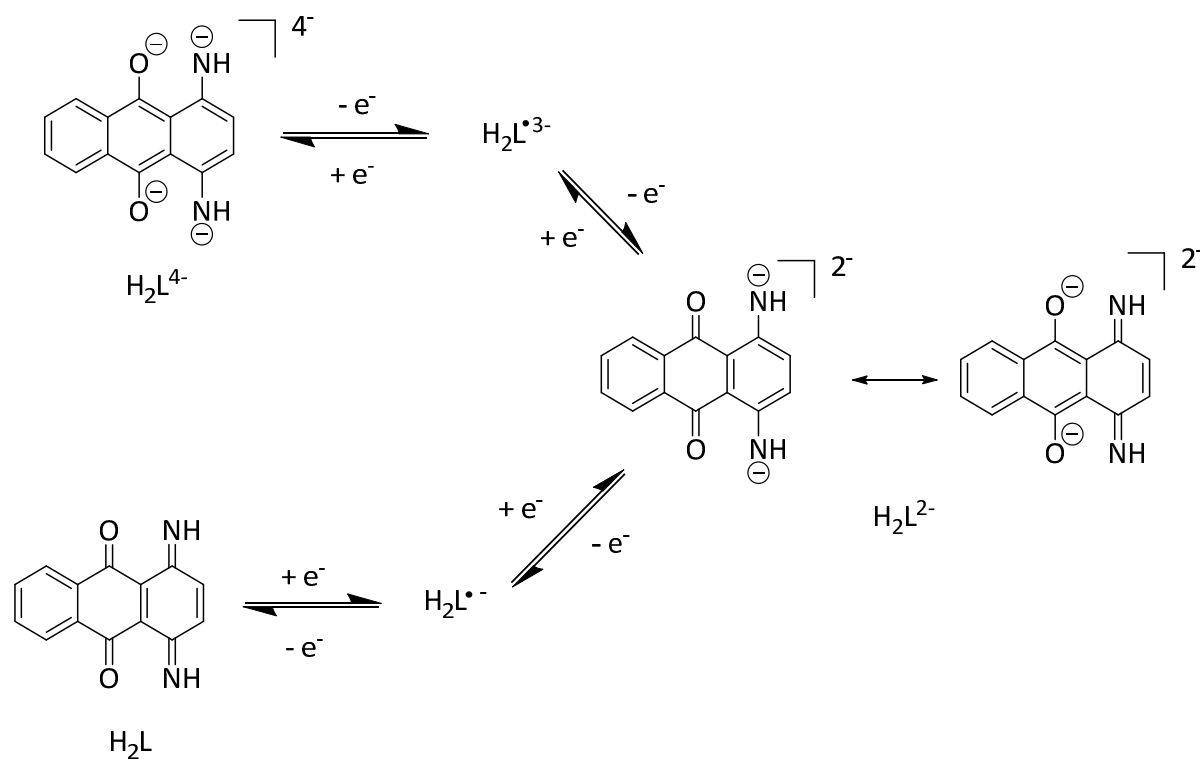


Abb. 4-2: Redoxschema des 1,4-Diimino-9,10-anthrachinons (H_2L).

4.2 Synthese und Struktur

Die Synthesen und cyclovoltammetrischen Messungen der Komplexe $[(\text{acac})_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{L})\text{Ru}(\text{acac})_2]$ **11** und $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{L})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_3$ **12** $(\text{ClO}_4)_3$ wurden von A. Mandal am IIT Bombay durchgeführt.^[83] Für die Darstellungen wurde der 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon-Ligand (H_2L) mit zwei Äquivalenten $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ bzw. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{EtOH})_2]^{2+}$ in refluxierendem Ethanol in Gegenwart von Triethylamin als Base umgesetzt. Die Aufreinigung der Komplexe erfolgte mittels Säulenchromatographie, mit neutralem Aluminiumoxid als Trägermaterial und einer 3:1/6:1 Mischung $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$ für **11/11'** bzw. einer 6:1 Mischung $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ für **12** $(\text{ClO}_4)_3$.

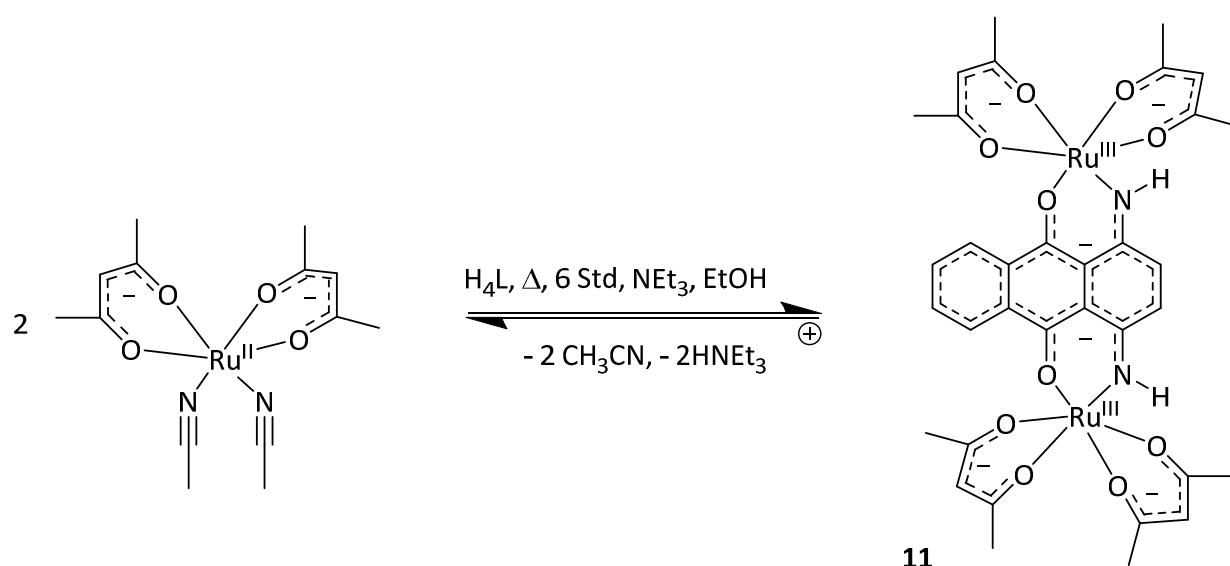


Abb. 4-3: Syntheseschema von **11**.

So konnten die neutralen paramagnetischen Komplexe $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]$ als *rac* (racemische) ($\Delta\Delta/\Lambda\Lambda$) **11** und meso-Formen ($\Delta\Lambda$) **11'**, sowie das dreifach positiv geladene $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^-)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{3+}$ **12**³⁺ als Tris(perchlorat) mit dem Trikation in der meso-Form erhalten werden.

Trotz des Paramagnetismus von **11** konnte ein gut aufgelöstes ¹H-NMR Spektrum mit chemischen Verschiebungen von $\delta = 11.5$ bis -13.5 ppm in CD_3Cl erhalten werden. Die hohen Verschiebungswerte sind Folge eines paramagnetischen „contact shift“ Effektes.^{[42c,d],[44a],[45]} Die Diastereomeren **11** und **11'** zeigen leicht unterschiedliche Signale.

Anders verhält sich die paramagnetische und ESR-aktive Substanz **12**. Sie zeigt ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum mit breiten Signalen und chemischen Verschiebungen von $\delta = 5$ bis 13 ppm.

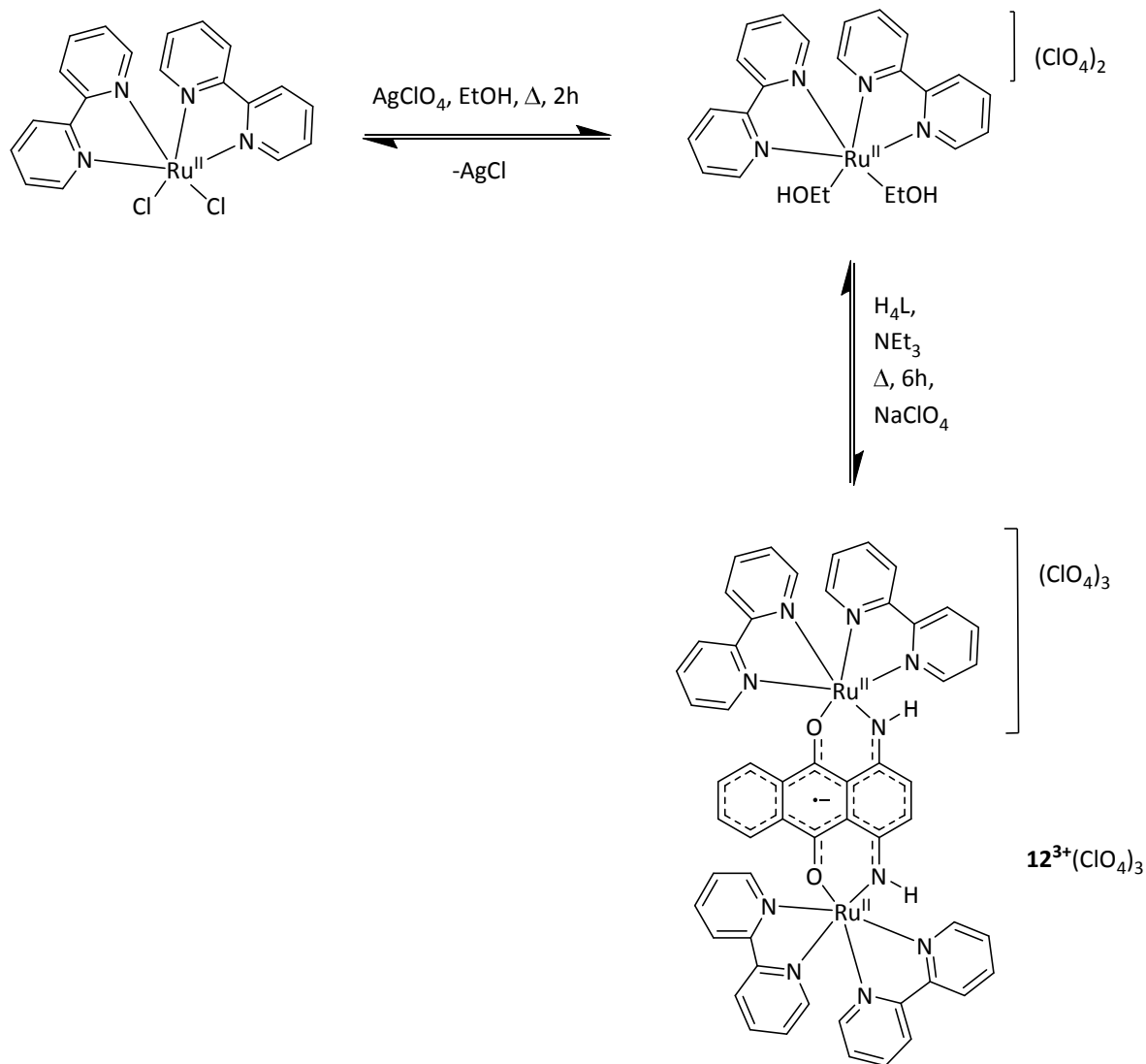


Abb. 4-4: Syntheschema von **12**.

Sowohl von den Diastereomeren **11** und **11'** als auch von **12**(ClO_4)₃ konnten Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Diese wurden Dr. S. M. Mobin an einem „SUPER NOVA Diffractometer“ der Firma CCD Agilent Technologies (Oxford Diffraction) gemessen. Anschließend wurden die Strukturen mit der direkten Methode gelöst und mit der kleinsten Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch das „riding-Model“ an geometrisch sinnvolle Positionen gesetzt.

Tab. 4-1: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen **11**, **11'** und **12**.

	11 (rac)	11' (meso)	12 (ClO ₄) ₃
Summenformel	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₁₀ Ru ₂	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ O ₁₀ Ru ₂	C ₅₄ H ₄₀ Cl ₃ N ₁₀ O ₁₄ Ru ₂
Molmasse	834.79	834.79	1361.45
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	<i>Pnma</i>	P2 ₁ / <i>m</i>
a (pm)	1084.07(5)	1518.00(12)	1932.68(9)
b (pm)	1193.48(6)	1726.48(10)	1935.22(3)
c (pm)	1466.25(6)	1443.10(13)	1105.99(5)
α (grad)	97.885(4)	90	90
β (grad)	107.085(4)	90	132.208(7)
γ (grad)	101.924(4)	90	90
V (pm ³)	173404(14)	378210(50)	306400(20)
Z	2	4	3
μ (mm ⁻¹)	0.929	0.852	5.782
T (K)	150(2)	150(2)	150(2)
P _{berechn.} (g cm ⁻³)	1.599	1.466	1.476
F (000)	844	1688	1370
θ Bereich (grad)	2.99 bis 25.00	2.82 bis 25.00	3.84 bis 72.32
Daten/Beschränkungen/Param.	6082/0/441	3434/11/220	6188/0/383
R ₁ , wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0.0470, 0.1138	0.1048, 0.2274	0.0506, 0.1436
R ₁ , wR ₂ (alle Daten)	0.0614, 0.1254	0.1278, 0.2424	0.0535, 0.1466
GOF on F ²	1.075	1.083	1.037

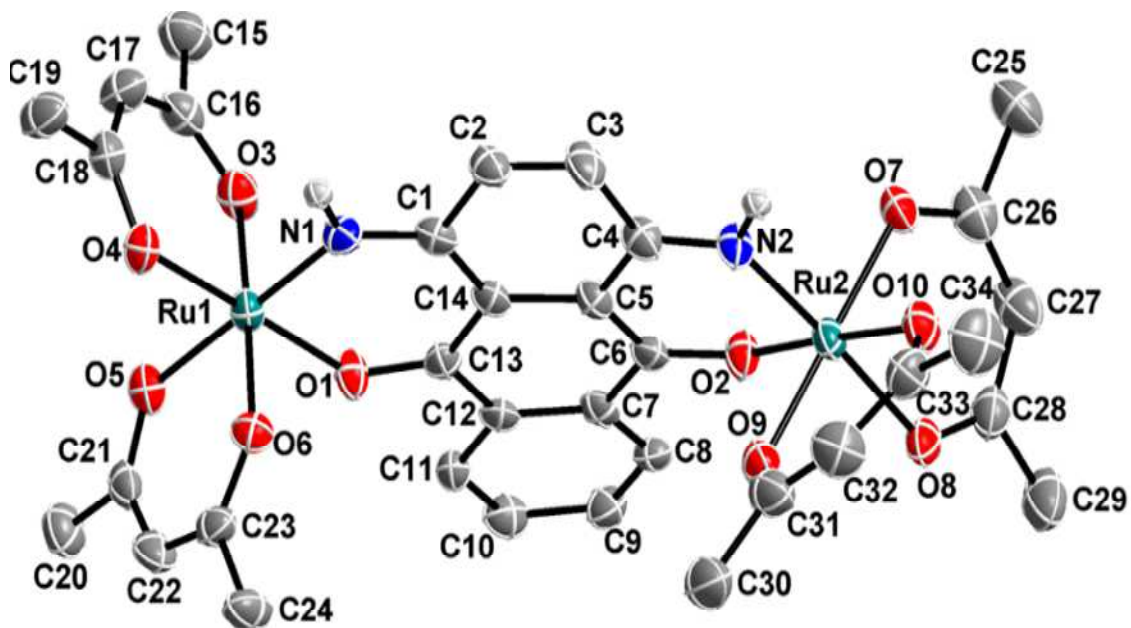


Abb. 4-5: Die Kristallstruktur von **11** (rac) im Kristall von A. Mandal. Berechnet und verfeinert von Dr. Shaikh Mobin. Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet worden, Wasserstoffatome werden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Kristallisiert von A. Mandal.

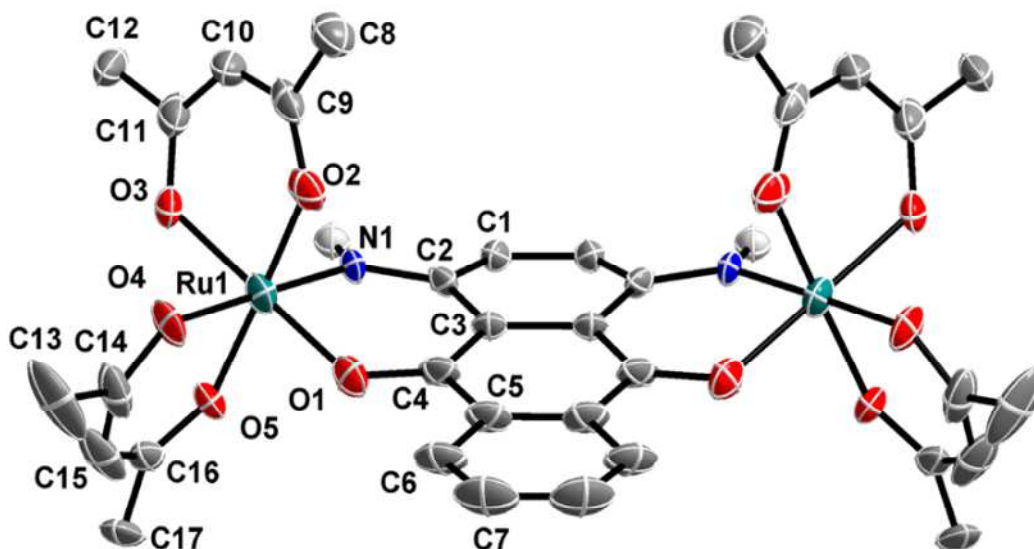


Abb. 4-6: Die Kristallstruktur von **11'** (meso) im Kristall von A. Mandal. Berechnet und verfeinert von Dr. Shaikh Mobin. Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet worden, Wasserstoffatome werden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Kristallisiert von A. Mandal.

Abb. 4-5 und Abb. 4-6 zeigen die beiden Diastereomere von **11**. Die Anwesenheit der metallkoordinierten NH-Gruppen sowie der negativ geladenen Sauerstoffatome des Acetylacetonat-Substituenten ermöglichen intermolekulare Wasserstoffbrücken in den Kristallen von **11** und **11'**. Diese beeinflussen die Packung der Kristalle. In beiden Fällen koordiniert der nahezu planare, zweifach negativ geladene Brückenligand mit zwei äquivalenten $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac}_2)]^+$ -Fragmenten über seine O, NH-Donorgruppen und bildet so mit jedem Metallion einen sechsgliedrigen β -Ketiminato-Chelatring aus.^{[42e],[86]}

Tab. 4-2: Ausgewählte experimentelle (in pm) und von R. Ray DFT (durchgeführt mit (U)B3LYP und den Basissätzen 6-31G(d) und LanL2DZ s. auch Kap. 4.4)-berechnete Bindungslängen (in pm) der Verbindungen **11** und **11'**.

Bindung	11	11 (ber.)	11'
Ru(1)-N(1)	193.6 (4)	197.2	194.0 (7)
Ru(1)-O(1)	197.4 (3)	201.8	198.3 (8)
Ru(1)-O(2)			198.2 (8)
Ru(2)-N(2)	194.5 (4)	197.1	
C(1)-N(1)	131.4 (6)	133.6	
C(2)-N(1)			131.7 (10)
C(13)-O(1)	128.2 (6)	128.2	
C(4)-O(1)			129.3 (11)
C(4)-N(2)	131.6 (6)	133.5	
C(6)-O(2)	129.5 (6)	128.4	

Die Längen der C-O- und C-N-Bindungen des koordinierten H_2L^{2-} sowie die C-C-Abstände zeigen die Relevanz des Redoxschemas für den 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon Liganden (s. Abb. 4-2). Dass die Bindungslängen zwischen Einfach-(C-C: 154 pm; C-N: 147 pm; C-O: 143 pm)^[87] und Doppelbindungen (C-C: 134 pm; C-N: 129 pm; C-O: 120 pm)^[87] liegen, zeigt die hohe elektronische Flexibilität und die Mesomeriestabilisierung des H_2L^{2-} -Liganden. Die Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen zur Anthrachinonbrücke (mit 196 - 198 pm) und zum Acetylacetonat-Substituenten (mit 198 – 208 pm) sowie die Ruthenium-Amin-Bindungen (mit 194 pm) liegen im für Ru^{III} erwarteten Bindungslängenbereich.^{[84],[88]}

In den Systemen **11** und **11'** sind die mittleren Bindungslängen zum Sauerstoff des H_2L^{2-} -Brückenliganden etwas kürzer (6 pm) als die mittleren Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen der Acetylacetonat-Substituenten, woraus auf eine etwas stärkere Bindung des Rutheniums zum Anthrachinon-Liganden geschlossen werden kann. Dieser Effekt ist deutlicher für Ru2 zu erkennen. Der Koordinationsoktaeder der Rutheniumionen ist leicht verzerrt mit Bindungswinkeln von 80° - 100° (s. Anhang zu Kap. 4.2). Erwähnenswert ist zudem der leicht unterschiedliche Ru-Ru-Abstand zwischen der rac-Form **11** mit 812.3 pm und der meso-Form **11'** mit 806.0 pm. Die etwas längeren Bindungen zu Ru2 sowie die schlechtere Qualität des **11'** Kristalls können als Erklärung für die unterschiedlichen Metallabstände dienen.

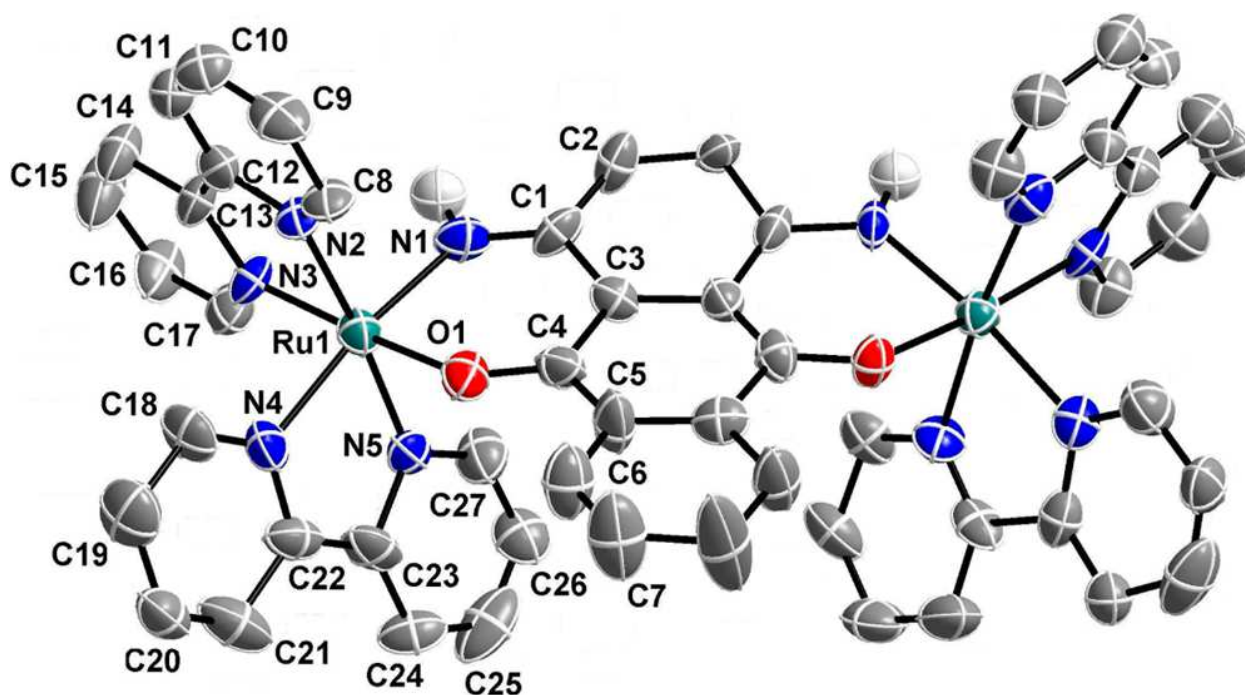


Abb: 4-7: Die Kristallstruktur von $12^{3+}(\text{ClO}_4)_3$ im Kristall von A. Mandal. Berechnet und verfeinert von Dr. S. Mobin. Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet worden, Wasserstoffatome und Perchloratanionen werden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Der Vergleich der Bindungslängen im Anthrachinonsystem von **11** bzw. **11'** mit **12**(ClO₄)₃ zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit nur geringe Unterschiede auf (vgl. Tab. 4-2 und Tab. 4-3). Die Ru-NH und Ru-O-Bindungen in **12**(ClO₄)₃ sind mit Bindungslängen von 198.0 pm und 202.3 pm deutlich länger (ca. 4 pm) als die vergleichbaren Bindungen in **11** mit Bindungslängen von 193.6 pm / 194.5 pm und 195.6 pm / 197.4 pm bzw. in **11'** mit 194.0 pm und 198.3 pm. Diese Diskrepanz kann mit der unterschiedlichen Ladungsverteilung begründet werden (Ru^{II}-H₂L⁻ in [**12**](ClO₄)₃ im Vergleich zu Ru^{III}-H₂L²⁻ in **11** bzw. **11'**). Die durchschnittlichen Ru-N(bpy) Bindungslängen von 206 pm (205.1 pm - 207.5 pm) stehen im Einklang mit analogen [Ru^{II}(bpy)₂]-Komplexen von durchschnittlich 204 pm (203.1 pm - 206 pm).^[89] Der Ru-Ru-Abstand ist mit 823.8 pm deutlich länger als in **11** und **11'**, welcher durch die unterschiedliche elektronische Situation (Ru^{III} zu Ru^{II}, bzw. H₂L²⁻ zu H₂L^{•-}) erklärt werden kann.

Tab. 4-3: Ausgewählte experimentelle (in pm) und von R. Ray DFT (durchgeführt mit (U)B3LYP und den Basissätzen 6-31G(d) und LanL2DZ (s. auch Kap. 4.4)-berechnete Bindungslängen (in pm) der Verbindung **12**(ClO₄)₃.

Bindung	12 ³⁺ / pm	12 ³⁺ / pm (DFT)
Ru(1)-N(1)	198.0 (3)	203.0
Ru(1)-O(1)	202.3 (3)	207.6
Ru(1)-N(2)	205.6 (3)	210.5
Ru(1)-N(3)	205.1 (3)	209.7
Ru(1)-N(4)	207.5 (3)	213.8
Ru(1)-N(5)	205.9 (3)	212.1

4.3 Elektrochemische Eigenschaften

Die Komplexe **11**, **11'** und **12**(ClO₄)₃ weisen wie erwartet multiple Redoxprozesse innerhalb des Lösungsmittelfensters (CH₃CN) auf. Cyclovoltammetrische Messungen wurden von A. Mandal am IIT Bombay durchgeführt.^[83] Die Diastereomere **11** und **11'** zeigen ein nahezu identisches elektrochemisches Verhalten^{[82],[90]} mit einer reversiblen Oxidation (Ox) und zwei

ebenfalls reversiblen Reduktionen (Red1/Red2) (s. Tab. 4-4). ESR- und spektroelektrochemische UV/Vis/NIR-Untersuchungen zeigen, dass sowohl die Oxidation als auch beide Reduktionen Einelektronen-Prozesse sind.

Tab. 4-4: Elektrochemische Daten der Komplexe **11** und **12**(ClO₄)₃ in 0.1 M NEt₄ClO₄ CH₃CN-Lösung bei 100 mV/s Vorschubgeschwindigkeit gemessen von A. Mandal.

Komplex	E _{1/2} [V] (ΔE [mV]) vs. SCE				K _c		
	Ox	Red1	Red2	Red3	K _{c1}	K _{c2}	K _{c3}
[11]	0.41 (70)	-0.72 (70)	-1.16 (80)	-	10 ^{19.12}	10 ^{7.44}	
[11]'	0.39 (70)	-0.74 (70)	-1.17 (90)	-	10 ^{19.12}	10 ^{7.27}	
[12]³⁺	0.37 (80)	-0.06 (80)	-1.56 (60)	-1.76 (180)	10 ^{7.28}	10 ^{25.38}	10 ^{3.38}

Die Potentialunterschiede zwischen den aufeinanderfolgenden Redoxprozessen Ox/Red1 und Red1/Red2 führen zu Komproportionierungskonstanten von $K_{c1} = 10^{19}$ bzw. $K_{c2} = 10^7$ ($RT \ln K_c = nF(\Delta E)$).^{[91],[92]} Der entsprechende sauerstoffsubstituierte Komplex mit einer 1,4-Dioxido-9,10-anthrachinon-Brücke ((acac)₂Ru^{III}(μ-QL²⁻)(acac)₂Ru^{III}) zeigt jeweils zwei reversible Oxidationen bei den Halbstufenpotentialen $E_{1/2} = 1.13$ V und 0.82 V bzw. Reduktionen bei $E_{1/2} = -0.51$ V und -0.94 V im Lösungsmittelfenster (CH₃CN).^[82] Die stärker basischen Iminogruppen sorgen für eine kathodische Potentialverschiebung zu niedrigeren Oxidationspotentialen und negativeren Reduktionspotentialen.

Komplex **12**(ClO₄)₃ zeigt eine reversible Oxidation und mehrere Reduktionen im Potentialfenster des Acetonitrils. Neben der ersten reversiblen Reduktion sind außerdem zwei weitere Bipyridin-basierte Reduktionen (Red2 und Red3) zu erkennen. Der analoge sauerstoffsubstituierte [(bpy)₂Ru^{II}(μ-QL²⁻)Ru^{II}(bpy)₂]²⁺-Komplex (μ-QL = 1,4-Dioxido-9,10-Anthrachinon) zeigt hingegen zwei reversible Oxidationen und drei reversible Reduktionen, allerdings in Dimethylformamid.^[93] Auch bei diesem System ist der kathodische Potentialshift durch den Austausch einer Sauerstoffgruppe durch eine Iminogruppe zu erkennen, wie auch der Unterschied der beiden Systeme in der elektronischen Struktur ({Ru₂(μ-QL)}²⁺ im Vergleich zu {Ru₂(μ-H₂L)}³⁺).

4.4 MO-DFT-Analyse

Aufgrund der vielseitigen elektronischen Zustandsmöglichkeiten sowohl des Rutheniums(II/III/IV) als auch des nicht-unschuldigen Anthrachinonsystems (s. Abb. 4-2) ist eine weitergehende Analyse der Grundzustände (**11**, **11'** und **12³⁺**) und der zugänglichen Redoxprozesse nötig und wird neben den spektroelektrochemischen Untersuchungen durch umfangreiche DFT-Rechnungen bereitgestellt. Die in diesem Kapitel gezeigten Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurden von R. Ray durchgeführt.^[83] „Full geometry optimizations“ wurden für **11⁺**, **11**, **11⁻**, **12³⁺** und **12⁺** mit (U)B3LYP und für **11²⁻**, **12⁴⁺** und **12²⁺** mit (R)B3LYP durchgeführt.^[94] Alle Elemente mit Ausnahme von Ruthenium wurden dem 6-31G(d) Basisset zugeordnet. Das LanL2DZ Basisset mit effektivem Kernpotential wurde für Ruthenium genutzt.^[95] Schwingungsfrequenzberechnungen wurden durchgeführt um sicherzustellen, dass die optimierten Geometrien lokale Minima darstellen und nur positive Eigenwerte aufweisen. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm „Gaussian09“ durchgeführt.^[96] Vertikale elektronische Übergänge basierend auf den B3LYP-optimierten Geometrien wurden für **11⁺**, **11**, **11⁻** und **11²⁻** sowie für **12⁴⁺**, **12³⁺**, **12²⁺** und **12⁺** mit dem Formalismus zeitabhängiger (time dependent = TD)-DFT^[97] Rechnungen und in Acetonitril mit dem „conductor-like polarizable continuum model“ (CPCM) berechnet.^[98] „Chemissian 1,7“^[99] wurde für Fragment-Beteiligungen verschiedener Gruppen zu den Molekülorbitalen genutzt. Alle berechneten Strukturen wurden mit dem Programm ChemCraft visualisiert.^[100]

Tab. 4-5: Von R. Ray DFT-berechnete Spindichte nach Mulliken für die paramagnetischen Formen von **11ⁿ** und **12ⁿ**.

Komplex	Ru1	Ru2	H ₂ L	acac/bpy
[11]⁺ (S = 3/2)	0.861	0.865	0.804	0.471
[11] (S = 1)	0.74	0.737	0.368	0.154
[11]⁻ (S = 1/2)	0.231	0.219	0.534	0.017
[12]³⁺ (S = 1/2)	0.128	0.128	0.752	-0.008
[12]⁺ (S = 1/2)	-0.004	-0.004	-0.002	1.009

Unter Berücksichtigung des nicht-unschuldigen Verhaltens von Ruthenium in Verbindung mit H_2L^{2-} kann die reversibel generierte Spezies $\mathbf{11}^+$ (bzw. $\mathbf{11}^{+\bullet}$) entweder als gemischtvalentes System $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{acac})_2]^+$ oder als homovalentes radikal-verbrücktes System $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\bullet-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$ vorliegen. Allerdings deuten brückendominierte SOMOs in $\mathbf{11}$ ($S = 1$) (SOMO1: Ru1 = 21%, und $\text{H}_2\text{L} = 72\%$) und $\mathbf{11}^+$ ($S = 3/2$) (SOMO1: Ru1 = 21%, und $\text{H}_2\text{L} = 72\%$) als auch die Mulliken-Spindichteverteilung von Ru1 = 0.861, Ru2 = 0.865 und $\text{H}_2\text{L} = 0.804$ für $\mathbf{11}^+$ auf eine gemischte Situation mit einem hauptsächlichen Anteil von $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\bullet-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$ und einem weniger starken Anteil von $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{acac})_2]^+$ hin.

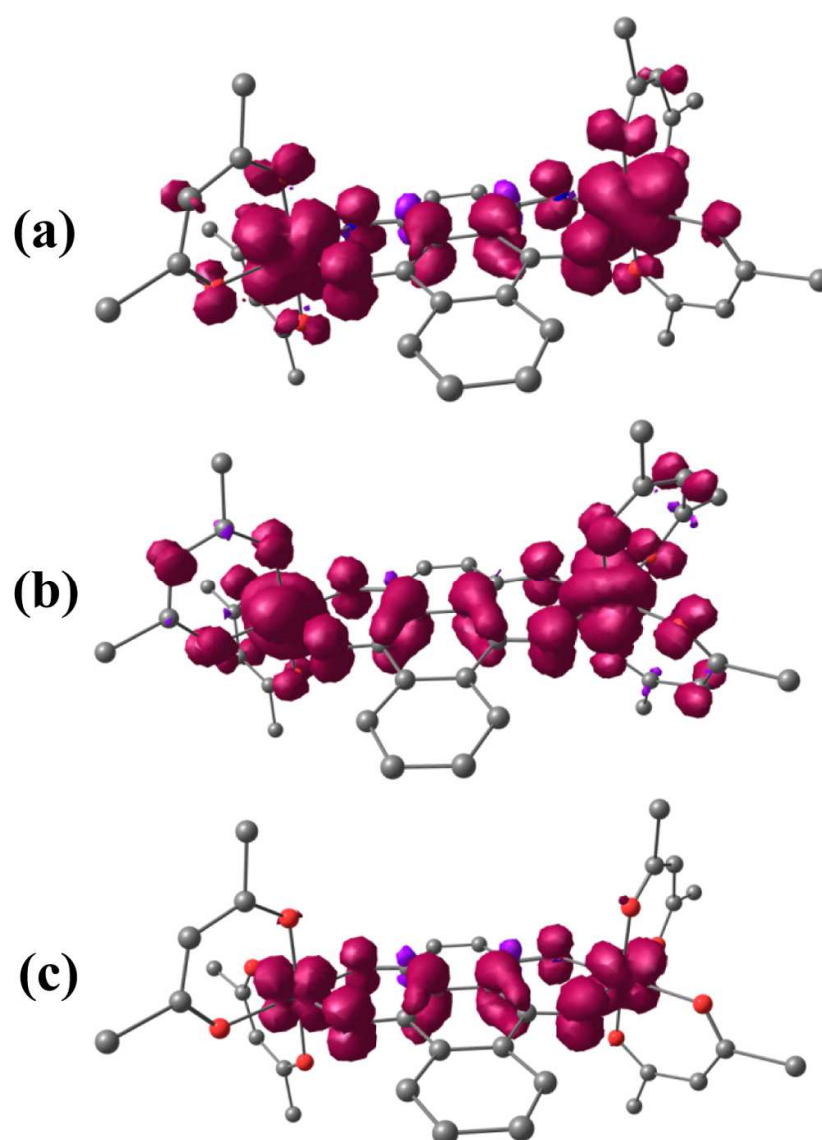


Abb. 4-8: Spindichteverteilungen für (a) $\mathbf{11}$ ($S = 1$), $\mathbf{11}^+$ ($S = 3/2$) und (c) $\mathbf{11}^-$ ($S = 1/2$).

Anders sieht die Situation nach der Reduktion von **11** aus. Obwohl die starke Metallbeteiligung des β -LUMO von **11** ($S = 1$) mit Ru (68 %) und H_2L (32 %) eine Metall-basierte Reduktion vermuten lässt, zeigt doch sowohl das SOMO von **11**⁻ ($S = 1/2$) mit Ru (39 %) und H_2L (50 %) als auch die Mulliken-Spindichteverteilung ($Ru_1 = 0.231$, $Ru_2 = 0.219$ und $H_2L = 0.534$) eine Resonanzsituation zwischen $[(acac)_2Ru^{III}(\mu-H_2L^{\bullet-})Ru^{III}(acac)_2]^-$ und $[(acac)_2Ru^{III}(\mu-H_2L^{2-})Ru^{II}(acac)_2]^-$ für **11**⁻. Der Vergleich zu den analogen 1,4-Dioxido-9,10-anthrachinon-Komplexen^[82] zeigt, dass die Imino-Derivate stärker gemischte Metall-Ligand-Grenzorbitale haben. Dies kann zum einen der Größe des Stickstoffes und der daraus folgenden besseren Orbitalüberlappung, als auch der geringeren Elektronegativitätsdifferenz (Ru/N im Vergleich zu Ru/O) geschuldet sein.

Die Molekülorbitale sowohl von **11**⁻ ($S = 1/2$) (β -LUMO: Ru = 45 % und $H_2L = 44$ %), als auch von **11**²⁻ ($S = 0$) (HOMO: Ru = 36 % und $H_2L = 56$ %) lassen auf eine resonanzbasierte Struktur des zweifach reduzierten **11**²⁻ von $[(acac)_2Ru^{III}(\mu-H_2L^{4-})Ru^{III}(acac)_2]^{2-}$ und $[(acac)_2Ru^{II}(\mu-H_2L^{2-})Ru^{II}(acac)_2]^{2-}$ schließen.

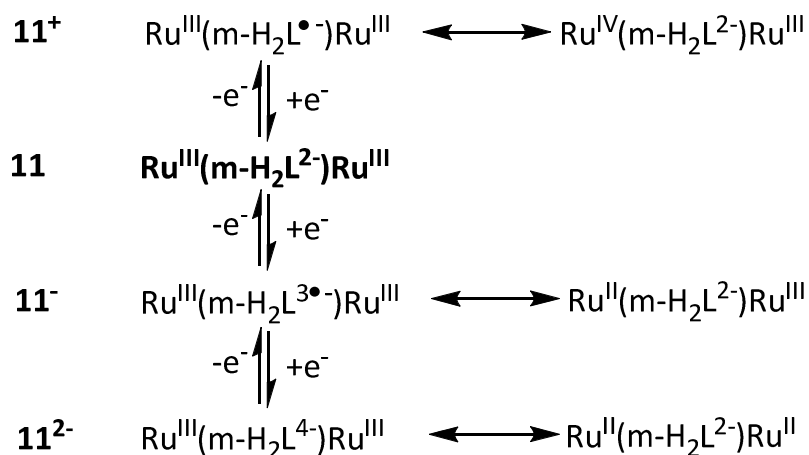


Abb. 4-9: Redoxschema für **11**ⁿ.

Die Bipyridin-substituierten Komplexe zeigen sowohl für **12**³⁺ ($S = 1/2$, Ru = 31 % und $H_2L = 61\%$) als auch für die oxidierte Spezies von **12**⁴⁺ ($S = 0$, Ru = 23 % und $H_2L = 71\%$) ein Brückenligand-dominiertes SOMO/HOMO, was für **12**⁴⁺ zu einer aus hauptsächlich $[(bpy)_2Ru^{II}(\mu-H_2L^0)Ru^{II}(bpy)_2]^{4+}$ und einer geringer beteiligten $[(bpy)_2Ru^{II}(\mu-H_2L^{\bullet-})Ru^{III}(bpy)_2]^{4+}$ gemischten Spezies führt.

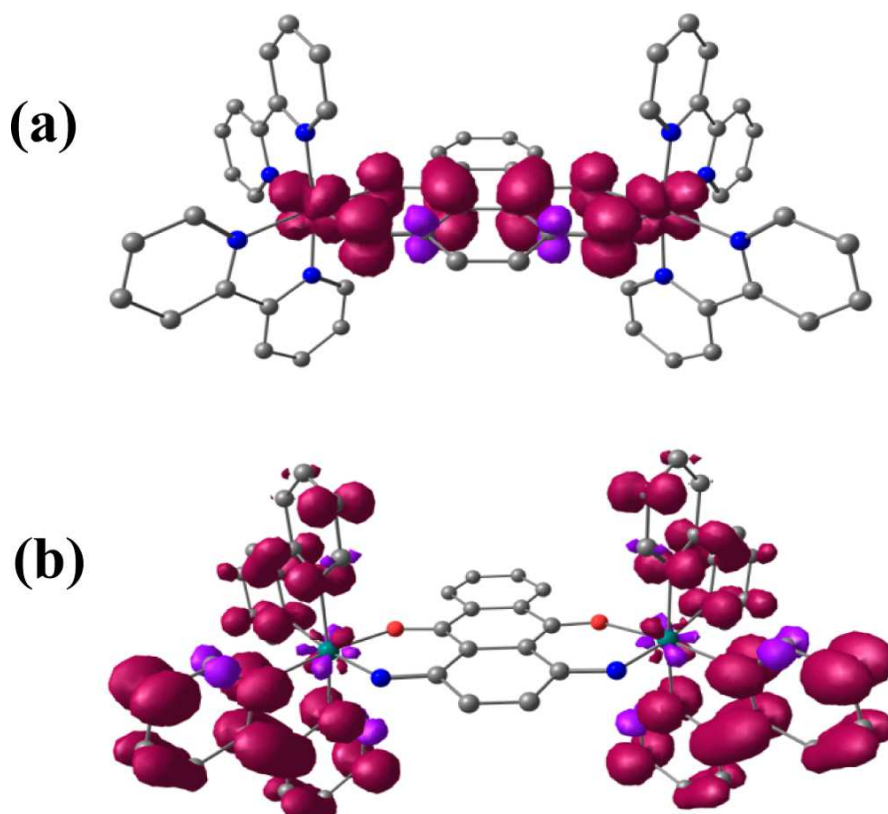


Abb. 4-10: Spindichtevertellungen von (a) $\mathbf{12}^{3+}$ ($S = 1/2$) und (b) $\mathbf{12}^+$ ($S = 1/2$).

Im Gegensatz hierzu zeigt die 1,4-Dioxido-9,10-anthrachinon-Spezies ein hauptsächlich gemischtvalentes $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Verhalten.^[82] Die erste Reduktion von $\mathbf{12}^{3+}$ zu $\mathbf{12}^{2+}$ ist mit geringem Metallanteil ebenfalls auf der Iminobrücke zentriert. Sowohl das β -LUMO von $\mathbf{12}^{3+}$ ($\text{Ru} = 29\%$ und $\text{H}_2\text{L} = 61\%$) als auch das HOMO von $\mathbf{12}^{2+}$ ($S = 0$, $\text{Ru} = 21\%$ und $\text{H}_2\text{L} = 72\%$) zeigen die dominante Spezies $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ an. Wie erwartet erfolgt die zweite und dritte Reduktion auf den Bipyridin-Liganden.

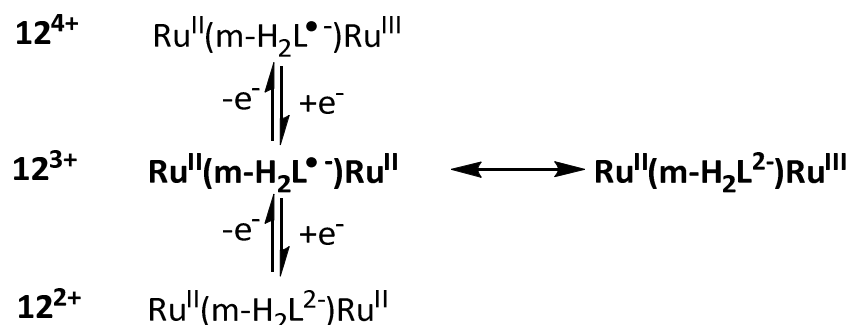


Abb. 4-11: Redoxschema von $\mathbf{12}^{\text{nt}}$.

4.5 ESR Spektroskopie

Sowohl die neutrale Form **11** als auch die Einelektronen-oxidierten bzw. -reduzierten Formen von **11** wurden mit der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie untersucht; Signale konnten jedoch weder bei Standardbedingungen noch bei 110 K nicht detektiert werden. Auch eine chemische Reduktion mit Cobaltocen lieferte kein detektierbares Signal. Offensichtlich lassen die Relaxationszeiten von **11** eine $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung mit verschobenen Signalen zu, schließen allerdings ESR-Untersuchungen aus. Den DFT-Rechnungen zufolge (s. Kap. 4.4) führt eine Einelektronenreduktion von **11** zu einer gemischten Situation von $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\bullet 3-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^-$ und $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$, während hingegen die Einelektronenoxidation zu einer Spezies **11**⁺ mit einer Mischung aus $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\bullet})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$ und $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{acac})_2]^+$ führt. Diese Konfigurationen der Komplexe zeigen schnelle ESR-Relaxationen aufgrund großer Spindichte am Metall mit seiner hohen Spin-Bahn-Kopplung.^[102] So kann aus den verschobenen $^1\text{H-NMR}$ -Signalen und der Nichtbeobachtbarkeit von ESR-Signalen für **11** und **11'** der DFT-berechnete Grundzustand von $S = 1$ bestätigt werden.

12(ClO₄)₃ zeigt zum einen verbreiterte (und stark verschobene) Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, aber auch ein rhombisches ESR-Signal in gefrorener Lösung (CH₂Cl₂) bei 110 K. Das Ausbleiben eines ESR-Signals bei Raumtemperatur sowie die Anisotropie mit g-Faktoren von $g_1 = 2.0665$, $g_2 = 1.998$ und $g_3 = 1.9625$ bzw. einem $\langle g \rangle = [1/3(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)]^{1/2} = 2.009$ zeigen eine signifikante, wenn auch nicht dominante Metallbeteiligung an.

Als eine ungefähre Richtlinie für die Beteiligung des Rutheniums mit seiner großen Spin-Bahn-Kopplungskonstante^[101] am SOMO kann $\Delta g = g_1 - g_3$ genutzt werden.^[18] Das relativ große^[18] Δg von 0.104 zeigt eine Mischung aus ligandenzentriertem $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\bullet})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{3+}$ und metallzentriertem $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$ an.

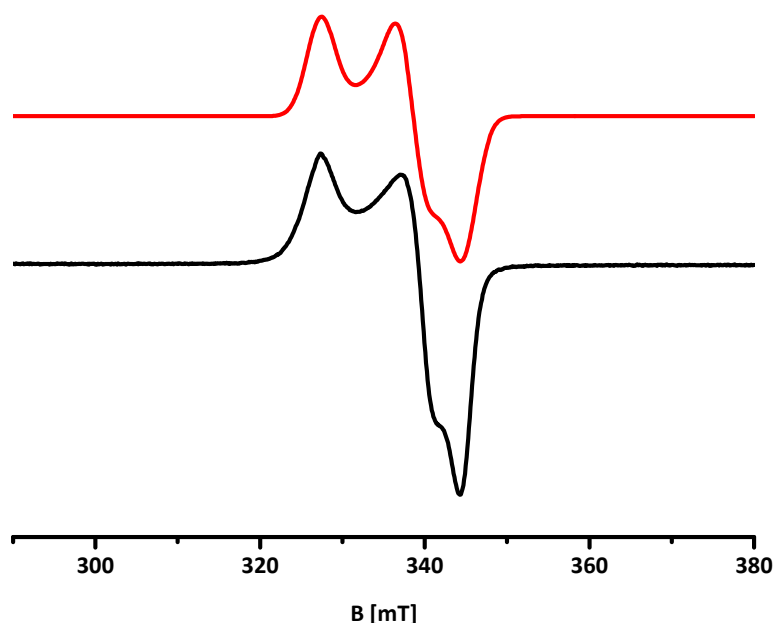


Abb. 4-12: ESR-Spektrum von $\mathbf{12}^{3+}(\text{ClO}_4)_3$ in CH_3CN (schwarz, unten) bei 110 K und die Simulation (rot, oben) mit den Daten aus Tab. 4-6 mit einer „Peak-to-Peak“ Linienbreite (Gaussian) von 1 mT und (Lorentzian) 0.6 mT.

Die beobachtete Metallbeteiligung am Grundzustand von $\mathbf{12}^{3+}$ steht im Einklang mit den Spindichte-Berechnungen nach Mulliken ($\text{Ru1} = 0.128$, $\text{Ru2} = 0.128$ und $\text{H}_2\text{L} = 0.752$). Erwartungsgemäß führen hier Einelektronen-Redoxschritte zu einer nicht ESR-aktiven Spezies.

Tab. 4-6: ESR-Daten von $\mathbf{12}^{3+}$ in CH_3CN bei 110 K.

$\mathbf{12}^{3+}$	
g_1	2.067
g_2	1.998
g_3	1.963
$\langle g \rangle$	2.009
Δg	0.104

4.6 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Für eine nähere Untersuchung sowohl der schon mittels ESR untersuchten als auch der diamagnetischen Redoxzustände wurden spektroelektrochemische UV-Vis-NIR Untersuchungen mit Hilfe einer OTTLE-Zelle^[21] („optically transparent thin-layer electrochemical cell“) durchgeführt (s. Abb. 5-14 bis Abb. 5-20). Zusätzlich wurden die von R. Ray durchgeführten TD-DFT Rechnungen als Grundlage für eine detailliertere Betrachtung der UV/Vis/NIR-Übergänge genutzt. Es wurden spektroelektrochemische Messungen ausschließlich für das *racemische* Gemisch **11** und nicht für die *meso*-Form **11'** durchgeführt.

Oxidation von **11** zu **11**⁺ in Acetonitril führt zu einem Verschwinden der schwachen Intraligandbande ($H_2L(\pi) \rightarrow H_2L(\pi^*)$). Auffallend ist die große Differenz zwischen der beobachteten Bande ($\lambda_{\max} = 1170$ nm) und dem berechneten Übergang ($\lambda = 883$ nm; s. auch Tab. 4-7).

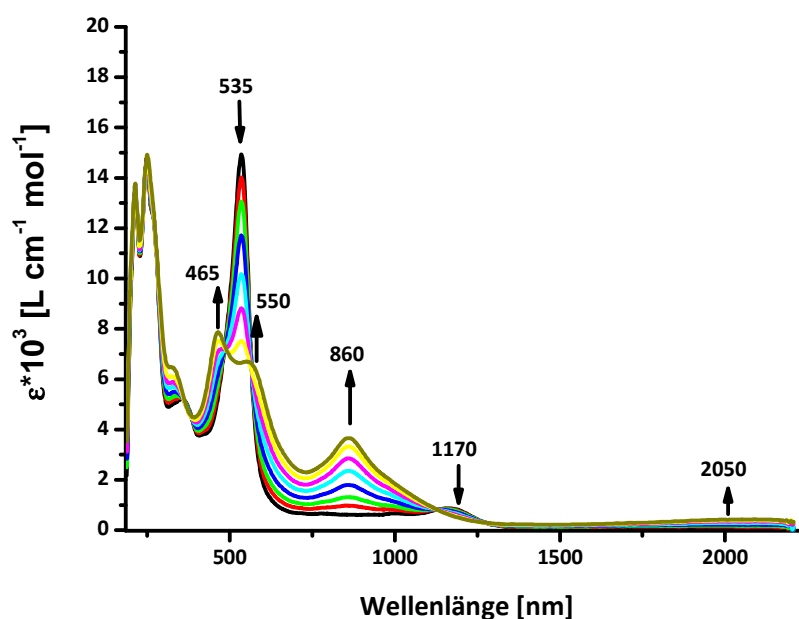


Abb. 4-13: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von **11** zu **11**⁺ bei Raumtemperatur in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₃CN-Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Weiterhin verschiebt sich bei Oxidation der intensive ($\epsilon = 15000$ M⁻¹ cm⁻¹) LMCT ($acac(\pi) \rightarrow Ru(d\pi)$) von $\lambda_{\max} = 535$ nm (TD-DFT: $\lambda = 541$ nm) um 15 nm zu $\lambda_{\max} = 550$ nm (TD-DFT:

$\lambda = 564 \text{ nm}$) in $\mathbf{11}^+$. Nach der Oxidation entsteht eine neue Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 860 \text{ nm}$ (TD-DFT: $\lambda = 886 \text{ nm}$), die einem d-d-Übergang im Metall zugeordnet werden kann. Ebenfalls entsteht eine schwache NIR-Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 2050 \text{ nm}$ (TD-DFT: $\lambda = 2881 \text{ nm}$); bei der experimentellen Bestimmung der Wellenlänge ist jedoch zu beachten, dass die Bande am Rand des Messbereiches liegt und eine schwache Intensität von nur $\epsilon = 450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweist, wodurch die exakte Bestimmung des Maximums eine hohe Fehleranfälligkeit aufweist. Diese beiden Übergänge spiegeln die beiden alternativen Konfigurationen $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\bullet-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$ und $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{acac})_2]^+$ wieder. Weitere Oxidationen sind spektroelektrochemisch irreversibel.

Tab. 4-7: Vergleich experimenteller mit TD-DFT (B3LYP/CPCM/CH₃CN) – berechneten Elektronenübergängen für $\mathbf{11}^n$, berechnet von R. Ray.

λ (nm), exp (TD-DFT)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (f)	Übergang (Beteiligung)	Charakter
$\mathbf{11}^+ (S = 3/2)$			
2050 (2881)	450 (0.001)	HOMO(β) \rightarrow LUMO+2(β) (0.82)	Ru(d π)/acac(π) \rightarrow Ru(d π)/H ₂ L(π^*)
860 (886)	3700 (0.023)	HOMO-1(β) \rightarrow LUMO(β) (0.96)	Ru(d π) \rightarrow Ru(d π)
550 (564)	6700 (0.006)	HOMO-7(β) \rightarrow LUMO+1(β) (0.59)	acac(π) \rightarrow Ru(d π)/H ₂ L(π^*)
465 (479)	7900 (0.007)	HOMO-4(β) \rightarrow LUMO+2(β) (0.70)	acac(π)/Ru(d π) \rightarrow Ru(d π)/H ₂ L(π^*)
330 (325)	6500 (0.074)	HOMO-6(β) \rightarrow LUMO+3(β) (0.46)	acac(π) \rightarrow H ₂ L(π^*)
$\mathbf{11} (S = 1)$			
1170 (883)	900 (0.006)	SOMO1(α) \rightarrow LUMO(α) (0.87)	H ₂ L(π) \rightarrow H ₂ L(π^*)
535 (541)	15000 (0.028)	HOMO-5(β) \rightarrow LUMO(β) (0.55)	acac(π) \rightarrow Ru(d π)
345 (346)	5220 (0.010)	HOMO(β) \rightarrow LUMO+6(β) (0.29)	Ru(d π) \rightarrow acac(π^*)
		HOMO-1(β) \rightarrow LUMO+6(β) (0.21)	Ru(d π) \rightarrow acac(π^*)
$\mathbf{11}^- (S = 1/2)$			
2200 (2157)	700 (0.048)	HOMO-1(β) \rightarrow LUMO(β) (0.88)	Ru(d π) \rightarrow Ru(d π)/H ₂ L(π^*)
690 (634)	11330 (0.040)	HOMO-2(β) \rightarrow LUMO+1(β) (0.46)	Ru(d π) \rightarrow H ₂ L(π^*)
460 (450)	6190 (0.001)	HOMO-2(β) \rightarrow LUMO+3(β) (0.43)	Ru(d π) \rightarrow acac(π^*)
$\mathbf{11}^{2-} (S = 0)$			
705 (724)	14600 (0.016)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (0.60)	Ru(d π) (π^*) \rightarrow acac(π^*)
455 (470)	5300 (0.003)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (0.36)	Ru(d π) (π^*) \rightarrow acac(π^*)
		HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (0.32)	Ru(d π) (π^*) \rightarrow acac(π^*)
355 (357)	3260 (0.003)	HOMO-4 \rightarrow LUMO+4 (0.31)	Ru(d π) \rightarrow acac(π^*)

f: Oszillatorstärke()

Die Einelektronen-Reduktion führt zum Auftreten von zwei MLCT-Banden im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\max} = 460$ nm und 690 nm (TD-DFT: $\lambda = 450$ nm und 634 nm), die beide aus Übergängen vom d-Orbital des Rutheniums in das π^* -Orbital einmal des Acetylacetonats und einmal des π^* -Orbitals des Anthrachinonliganden resultieren.

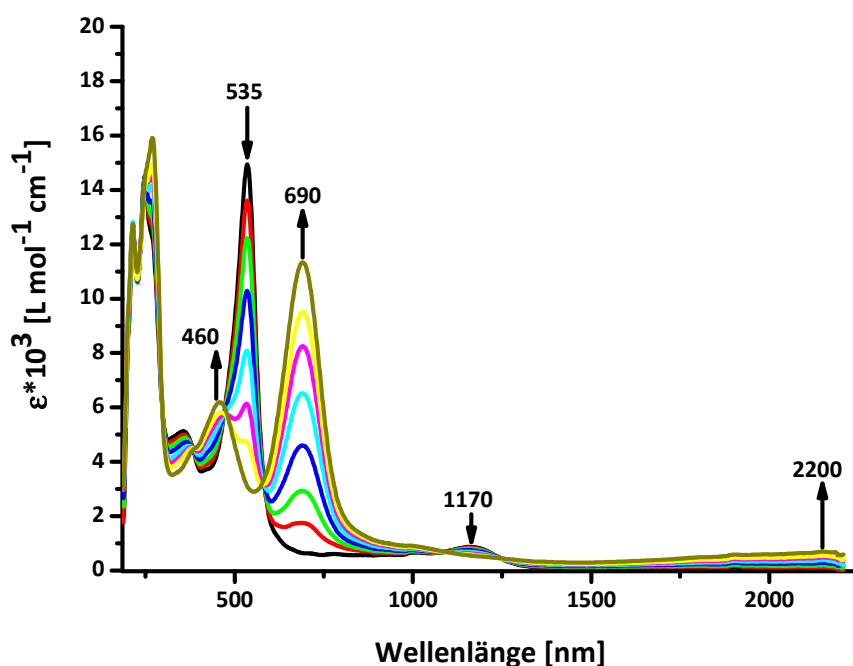


Abb. 4-14: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Reduktion von **11** zu **11⁻** bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Im nahen Infrarotbereich entsteht eine neue breite Bande bei $\lambda_{\max} \approx 2200$ nm (TD-DFT: $\lambda_{\max} = 2157$ nm), die einem Übergang aus dem d-Orbital des ersten Rutheniums ($d(\text{Ru}1)$) in ein $d\pi(\text{Ru}2)/\pi^*(\text{H}_2\text{L})$ -gemischtes Orbital, zugeordnet werden kann. Der Übergang ist dementsprechend ein IVCT („Intervalence-Charge-Transfer“) eines schwach koppelnden $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}\}$ -Systems (Robin-Day-Klassifikation: II^[8]) gemischt mit einem homovalenten radikalverbrückten $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\bullet 3-})\text{Ru}^{\text{III}}\}$ -System.^[102]

Die zweite Reduktion zu $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{4-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^{2-} \leftrightarrow [(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^{2-}$ zeigt eine intensive Absorption bei $\lambda_{\max} = 705$ nm (TD-DFT: $\lambda = 724$ nm) mit einem Absorptionskoeffizienten von $\epsilon = 14600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sowie eine weitere Absorption bei $\lambda_{\max} = 455$ nm (TD-DFT: $\lambda_{\max} = 470$ nm) mit einem Absorptionskoeffizienten von

$\epsilon = 5300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Beide Absorptionen können MLCT-Übergängen aus dem $d\pi(\text{Ru})$ in das $\pi^*(\text{acac})$ zugeordnet werden.

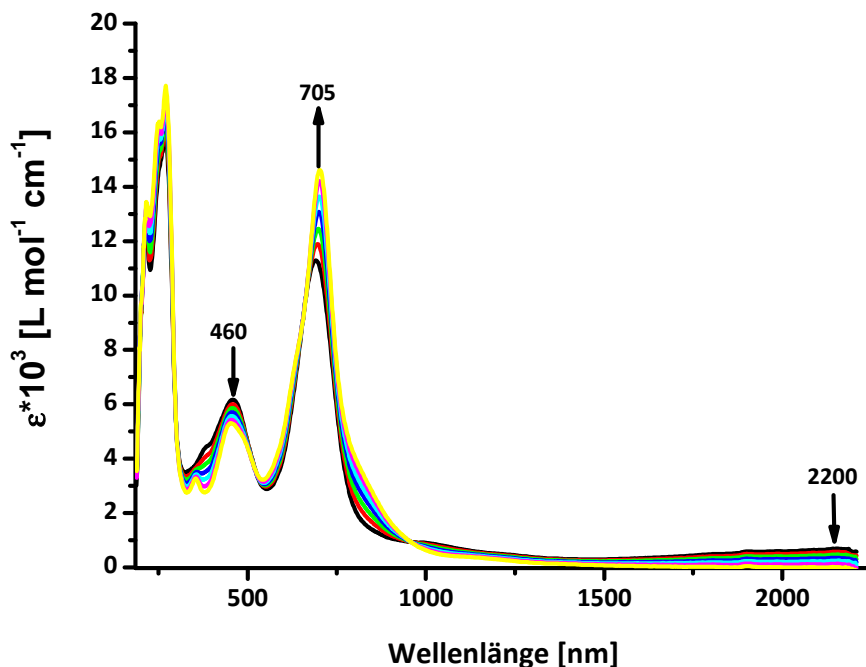


Abb. 4-15: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der zweiten Reduktion von $\mathbf{11}^{\cdot-}$ zu $\mathbf{11}^{2-}$ bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Komplex $\mathbf{12}(\text{ClO}_4)_3$ zeigt signifikante NIR-Absorptionen bei 1530 und 1950 nm (TD-DFT: 1442 nm), die einem MLCT-Übergang (Metal-Ligand-Charge-Transfer) ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{H}_2\text{L})$) zugeordnet werden können.^[103] Obwohl das Auftreten von energetisch niedrig liegenden (langwelligen) Banden für radikal-verbrückte Dirutheniumkomplexe keine Besonderheit ist,^[102] ist doch das Auftreten von zwei NIR-Maxima der großen Spinbahnkopplung des Metalls zuzuschreiben, wodurch verbotene Übergänge höherer Multiplizität erlaubt werden. Dieser Effekt ist besonders für Diosmiumsysteme bekannt, in dem die Spinbahnkopplungskonstante noch erheblich größer ist.^[103]

Tab. 4-8: TD-DFT (B3LYP/CPCM/CH₃CN) – berechnete Elektronenübergänge für **12ⁿ**,
 berechnet von R. Ray.

λ (nm), exp (TD-DFT)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹) (f)	Übergang (Beteiligung)	Charakter
12⁴⁺ (S = 0)			
1100 (1120)	10500 (1.107)	HOMO-1 → LUMO+2 (0.44) HOMO-3 → LUMO (0.42)	Ru(dπ) → Ru(dπ) Ru(dπ) → Ru(dπ)
590 (567)	4500 (0.081)	HOMO-6 → LUMO (0.61)	bpy(π) → Ru(dπ)
505 (561)	11430 (0.255)	HOMO → LUMO+1 (0.54)	H ₂ L(π) → H ₂ L(π*)
425(427)	5300 (0.034)	HOMO-4 → LUMO+1 (0.58)	Ru(dπ)/H ₂ L(π) → H ₂ L(π*)
360 (361)	4800 (0.033)	HOMO-20 → LUMO (0.36) HOMO-18 → LUMO (0.32)	bpy(π) → Ru(dπ) bpy(π) → Ru(dπ)
12³⁺ (S = 1/2)			
1950	3400 ^(s.Text)		
1530 (1442)	3000 (0.197)	HOMO(β) → LUMO(β) (0.94)	Ru(dπ) → H ₂ L(π*)
1000 (sh)	1065 (0.042)	HOMO-1(β) → LUMO(β) (0.97)	Ru(dπ) → H ₂ L(π*)
550 (563)	9100 (0.163)	HOMO-1(α) → LUMO(α) (0.69)	Ru(dπ) → H ₂ L(π*)
360 (356)	5190 (0.018)	HOMO-11(α) → LUMO(α) (0.35)	bpy(π)/H ₂ L(π) → H ₂ L(π*)
12²⁺ (S = 0)			
540 (530)	10600 (0.143)	HOMO-1 → LUMO+4 (0.48)	Ru(dπ) → H ₂ L(π*)
440 (440)	5220 (0.006)	HOMO → LUMO+10 (0.63)	H ₂ L(π) → bpy(π*)
365(364)	5800 (0.001)	HOMO-1 → LUMO+7 (0.42)	Ru(dπ) → bpy(π*)
12⁺ (S = 1/2)			
615 (613)	7400 (0.022)	HOMO-3(α) → LUMO(α) (0.64)	Ru(dπ) → bpy(π*)
605 (595)	7340 (0.039)	SOMO(α) → LUMO+13(α) (0.92)	bpy(π) → H ₂ L(π*)
370 (373)	6800 (0.010)	HOMO-2(α) → LUMO+6(α) (0.63)	Ru(dπ) → bpy(π*)

f: Oszillatorstärke

Aus ESR-Untersuchungen ergeben sich stark Ligand/Metall-gemischte SOMOs, sowohl für radikal-verbrückte als auch für gemischtvalente Systeme, die beide NIR-Absorptionen erzeugen können.^[102] Dennoch weisen TD-DFT-Rechnungen für die NIR-Übergänge und für den Übergang im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\max} = 550$ nm, TD-DFT: $\lambda = 563$ nm) auf $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{H}_2\text{L})$ -Übergänge hin. Dies würde die radikal-verbrückte Alternative der gemischtvalenten Alternative favorisieren. Neben den diskutierten Übergängen sind weitere ligandenbasierte Übergänge ($\pi(\text{bpy})/\pi(\text{H}_2\text{L}) \rightarrow \pi^*(\text{H}_2\text{L})$ sowie Übergänge in das $\text{bpy}(\pi^*)$ -Orbital ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$) bei niedrigeren Wellenlängen zu beobachten.

Oxidation von **12³⁺** zu $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^0)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{4+}$ bzw. $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^\bullet)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{4+}$ (**12⁴⁺**) führt zum Verschwinden der beiden NIR-Absorptionen. Ersetzt werden diese durch eine intensive ($\epsilon = 10500$ M⁻¹ cm⁻¹) Bande bei $\lambda_{\max} = 1100$ nm (TD-DFT: $\lambda = 1120$ nm). Durch

TD-DFT-Rechnungen lässt sich diese Bande zwei MMCTs $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow d\pi(\text{Ru})$ zuordnen, was für die gemischtvalente, radikalverbrückte Situation ($[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{\bullet-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{4+}$) sprechen würde.^[90] Die weiteren Absorptionen im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$, 530 nm und 425 nm , TD-DFT: $\lambda = 567 \text{ nm}$, 561 nm und 427 nm) werden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen am Brückenliganden ($\lambda = 530 \text{ nm}$ und 425 nm) bzw. $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ -Übergängen zugeordnet ($\lambda = 590 \text{ nm}$). Weitere Oxidationen erweisen sich als irreversibel und werden daher nicht näher untersucht.

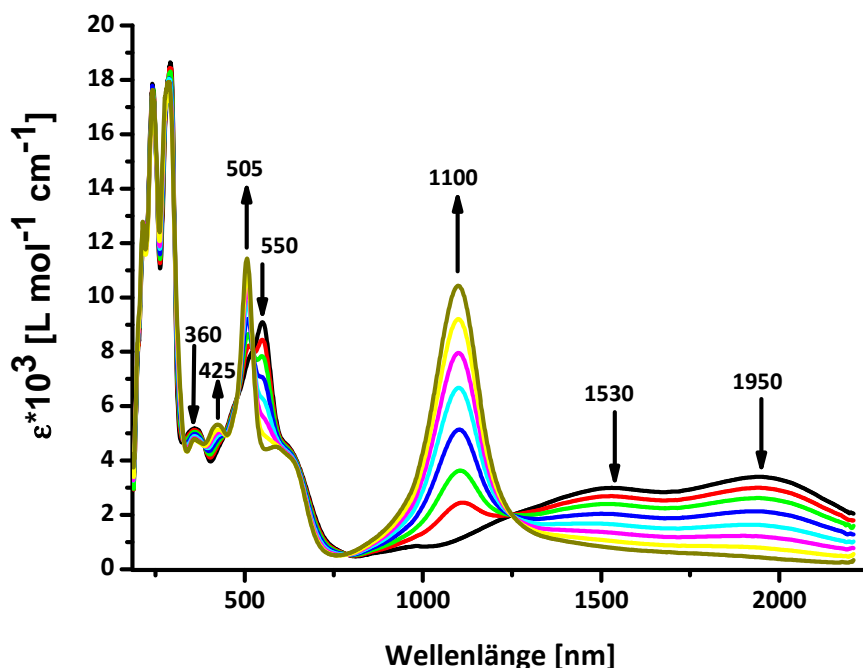


Abb. 4-16: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Oxidation von 12^{3+} zu 12^{4+} bei Raumtemperatur in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6 \text{ CH}_3\text{CN}$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Die erste Reduktion von 12^{3+} zu 12^{2+} zeigt ebenso wie die Oxidation ein Verschwinden der beiden NIR-Banden. Die MLCT-Absorption aus dem $\pi(\text{Ru})$ -Orbital in das $\pi^*(\text{H}_2\text{L}^{2-})$ -Orbital bleibt mitsamt der schwachen Schultern bei $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}$ (TD-DFT: $\lambda = 530 \text{ nm}$) erhalten. Weiterhin tauchen Interligand- ($\pi(\text{H}_2\text{L}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$) bei $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$; TD-DFT: $\lambda = 440 \text{ nm}$) und MLCT-Übergänge ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$) bei $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$; TD-DFT: $\lambda = 364 \text{ nm}$) auf. Diese Übergänge lassen sich am besten ausgehend von der

$[(bpy)_2Ru^{II}(\mu-H_2L^{2-})Ru^{III}(bpy)_2]^{2+}$ -Konfiguration beschreiben. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den vorher beschriebenen DFT- und ESR-Ergebnissen (s. Kap.: 4.4 und 4.5).

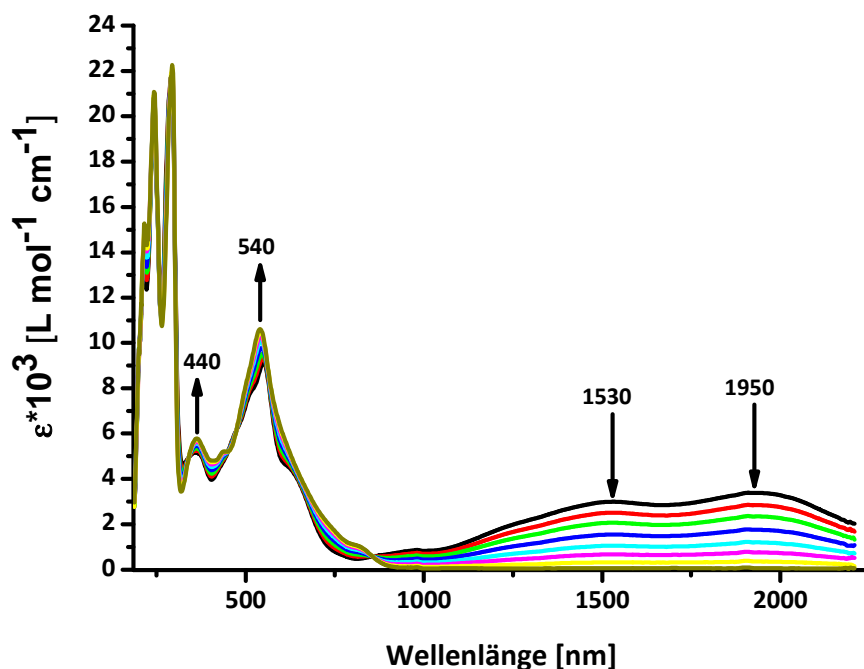


Abb. 4-17: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Reduktion von 12^{3+} zu 12^{2+} bei Raumtemperatur in 0.1 M NBu_4PF_6 CH_3CN -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Die zweite Reduktion zu 12^+ zeigt Übergänge bei 614 nm (TD-DFT: $\lambda = 613$ nm) und 606 nm (TD-DFT: $\lambda = 595$ nm). Aus TD-DFT-Rechnungen lassen sich diese Übergänge einem $Ru(d\pi) \rightarrow \pi^*(bpy)$ -Übergang (614 nm) und einem $\pi(bpy) \rightarrow \pi^*(H_2L)$ -Übergang (606 nm) zuordnen.

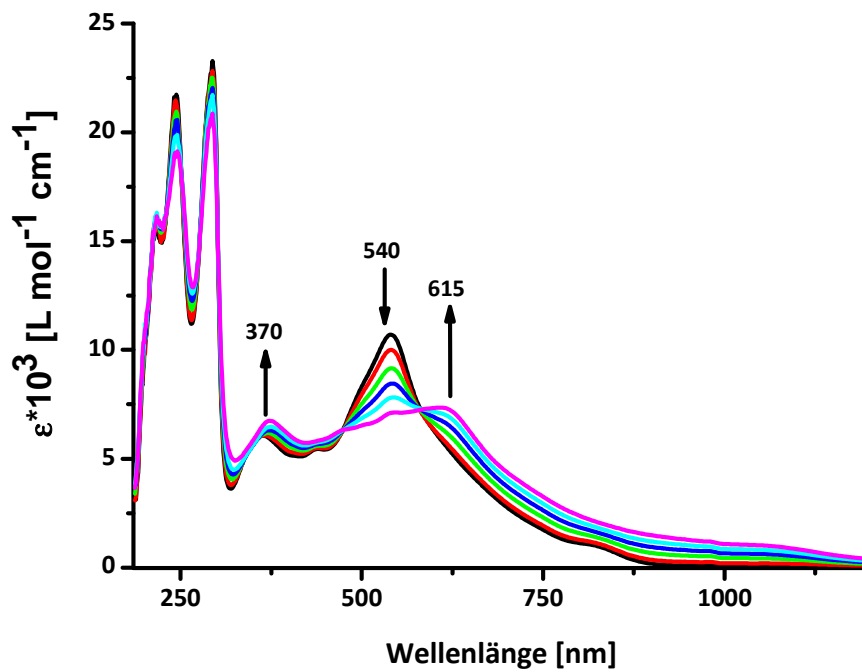


Abb. 4-18: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der zweiten Reduktion von 12^{2+} zu 12^+ bei Raumtemperatur in 0.1 M NBu_4PF_6 CH_3CN -Lösung in einer OTTE-Zelle.^[21]

5 Ein- und zweikernige Rutheniumkomplexe des cis-konfigurierten Nindigo-Ligandens

5.1 Einleitung

Erst kürzlich wurde Nindigo (NIN = Indigo-bis(N-arylimin)), ein Derivat des Indigo-Farbstoffes, zu der großen Anzahl an nicht-unschuldigen, verbrückenden Liganden hinzugefügt, und es stellt mit seinen vier, durch stufenweise Reduktion und Deprotonierung verfügbaren Oxidationsstufen einen interessanten Vertreter dieser Gruppe dar.^[82]

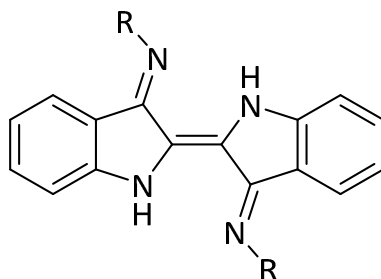


Abb. 5-1: Nindigo (NIN = Indigo-bis(N-arylimin)).

Homodinukleare Komplexe von Nindigo wurden mit B^[106], Pd^{[105],[107]}, Co^{[108],[109]} und Ru^[82] berichtet, auch ein gemischtes System mit Pd und B ist bekannt.^[107] Gemeinsam ist diesen Komplexen die trans-Konfiguration des Brückenliganden.

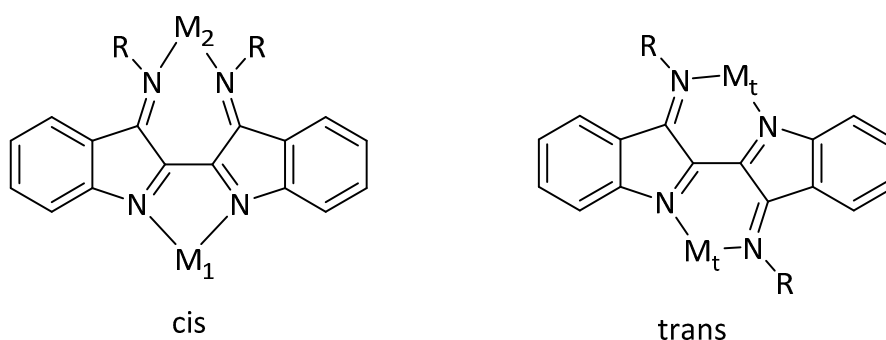


Abb. 5-2: Konfigurationsalternativen zweikerniger Nindigo⁰-Metallkomplexe.

Hicks et al. zeigten 2013, dass eine cis-Konfiguration zumindest im einkernigen Fall mit $M_1 = Pd^{II}$ möglich ist.^[107] Hierbei zeigte sich, dass Nindigo nicht wie sonst üblich in seiner β -Diketiminato-Form einen sechsgliedrigen Chelatring (M_t) formt, sondern einen

fünfgliedrigen Ring mit den Indol-Stickstoffen bildet (M_1). In der einfach komplexierten Indolform sind die extern liegenden Stickstoffe über eine Wasserstoffbrücke verbunden („ M_2 “ = H). Während die Komplexe von Palladium^[106] und Bor^{[105],[107]} mit redoxaktiven Liganden wie dem Nindigo nur schwer Einelektronen-Redoxreaktionen eingehen, ist dies bei Komplexen des Rutheniums der Fall.^[82] Die Rutheniumkomplexe sind daher besonders gut geeignet zur Untersuchung möglicher gemischtvalenter Zustände.

Im Folgenden wird nun erstmalig ein ungewöhnlicher einkerniger, *cis*-konfigurierter Komplex mit dem weitreichend genutzten und untersuchten^{[13]-[17]} $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Fragment gezeigt und seine Vorläuferfunktion für einen zweikernigen Rutheniumkomplex mit einem $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und einem $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Fragment (acac = Acetylacetonat = 2,5-Pentandionat) beschrieben.

5.2 Synthese

Die Synthesen der Komplexe wurden von P. Mondal am IIT Bombay in Mumbai durchgeführt.^[110] Hierbei wurde zuerst der einkernige Komplex **13**(ClO₄) in refluxierendem Ethanol mittels des in situ generierten [Ru(bpy)₂(EtOH)₂]²⁺ und des Nindigos in Gegenwart von einem Äquivalent Triethylamin als Base synthetisiert.

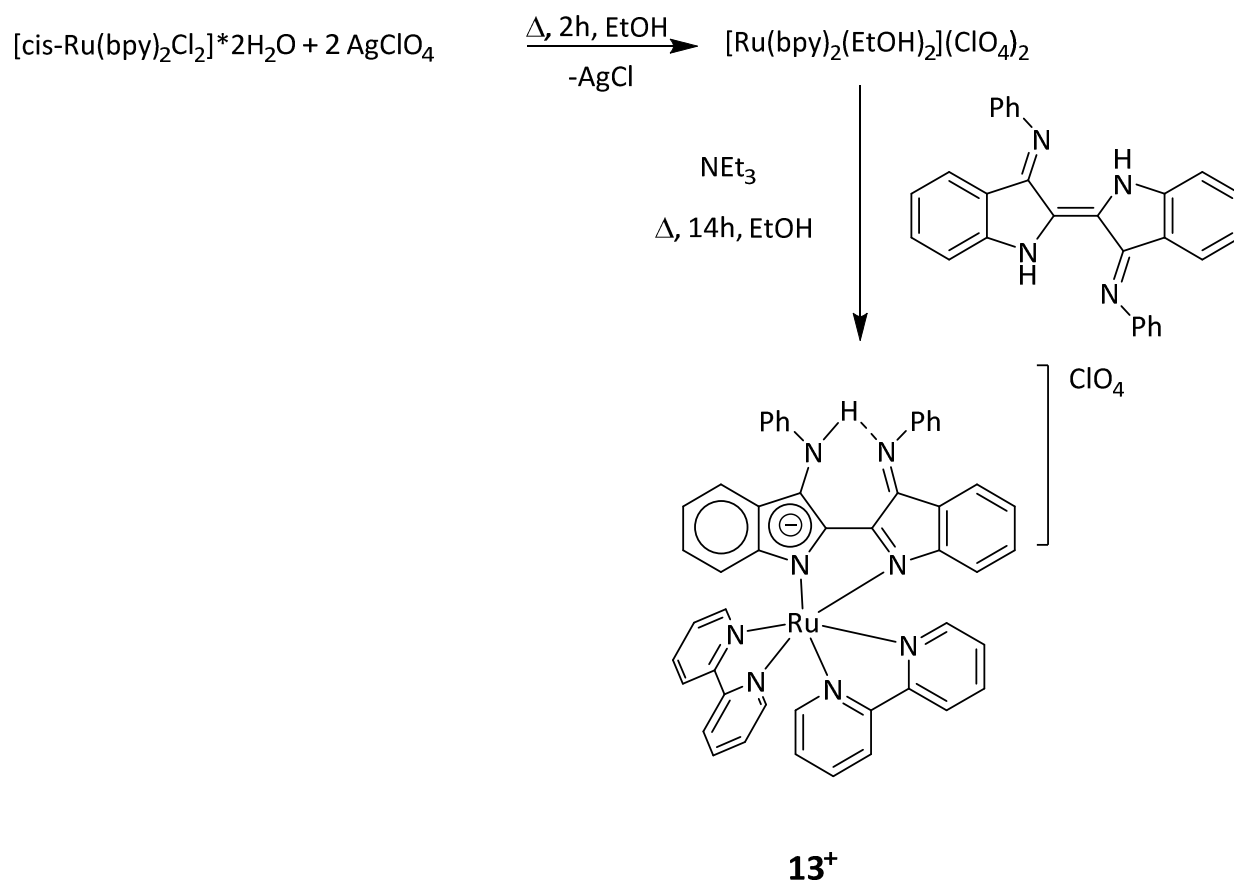


Abb. 5-3: Syntheschema der Verbindung **13**(ClO₄).

Der einkernige Komplex **13**(ClO₄) zeigte keinerlei Reaktion mit einem erneuten Überschuss an [Ru(bpy)₂(EtOH)₂]²⁺. Es konnte jedoch durch Zugabe eines Äquivalentes Ru(acac)₂(CH₃CN)₂ und Triethylamin in Anwesenheit eines Überschusses an Natriumperchlorat der Komplex **14**²⁺(ClO₄)₂ erhalten werden. Beide Komplexe konnten chromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt und kristallisiert werden.

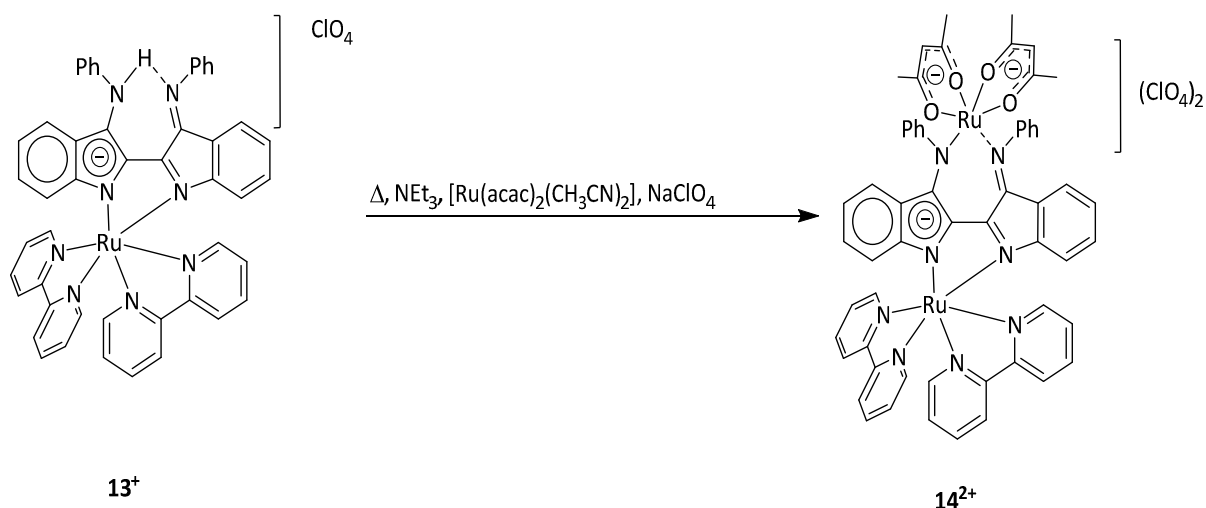


Abb. 5-4: Syntheschema der Verbindung $14(\text{ClO}_4)_2$.

5.3 Strukturelle Besonderheiten

Kristalle der Verbindungen 13^+ und 14^{2+} konnten aus einem Lösungsmittelgemisch von 2:1 Dichlormethan/Toluol bzw. 1:1 Dichlormethan/n-Hexan durch langsames Verdampfen der Lösungsmittel von P. Mondal gewonnen werden. Sämtliche Kristalle wurden von Dr. Shaikh M. Mobin am IIT Bombay in Mumbai an einem „SUPER NOVA Diffractometer“ der Firma CCD Agilent Technologies (Oxford Diffraction) gemessen, die Strukturen mit der direkten Methode gelöst und durch Verwendung der kleinsten Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch das „riding-Model“ an geometrisch sinnvolle Positionen gesetzt.

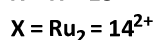
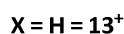
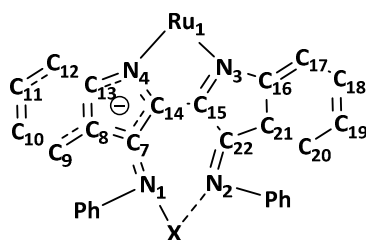


Abb. 5-5: Nummerierung der Komplexe 13^+ und 14^{2+} .

Tab. 5-1: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen **13⁺** und **14²⁺**.

	13⁺ (ClO ₄)	14²⁺ (ClO ₄) ₂
Summenformel	C ₅₅ H ₄₃ N ₈ O ₄ RuCl	C ₅₈ H ₄₈ N ₈ Cl ₂ O ₁₂ Ru ₂
Molmasse	1016.49	1322.08
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
a (pm)	1224.50(7)	951.75(4)
b (pm)	1364.73(6)	2511.98(14)
c (pm)	1531.41(8)	2749.90(11)
α (grad)	99.265(4)	90
β (grad)	110.594(5)	95.044(4)
γ (grad)	90.416(4)	90
V (pm ³)	235870(20)	654890(50)
Z	2	4
μ (mm ⁻¹)	0.446	0.603
T (K)	150(2)	150(2)
P _{berechn.} (g cm ⁻³)	1.431	1.341
F (000)	1044	2680
θ_{Bereich} (grad)	2.99 bis 25.00	3.08 bis 25.00
Daten/Einschränkungen/Parameter	8297/0/626	11509/0/743
R ₁ , wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0.0451, 0.1036	0.1485, 0.2818
R ₁ , wR ₂ (alle Daten)	0.0616, 0.1134	0.1485, 0.2818
GOF von F ²	1.025	1.016

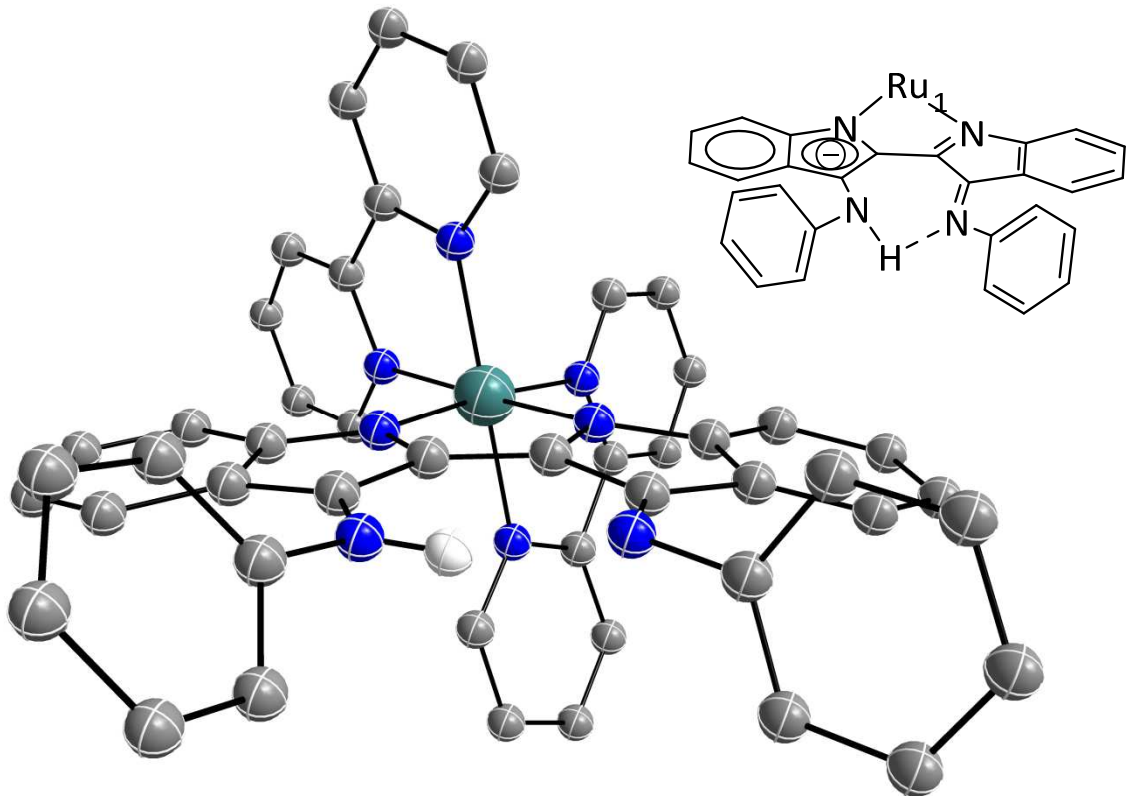


Abb. 5-6: Kristallstruktur von $\mathbf{13}^+$ im Kristall von P. Mondal, berechnet und verfeinert von Dr. S. Mobin. Übersichtshalber werden das Perchlorat-Anion, Wasserstoffatome (mit Ausnahme des verbrückenden Wasserstoffatoms) und Toluol (Lösungsmittel) nicht gezeigt. Oben rechts Lewisformel.

Abb. 5-6 zeigt die Koordination von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ an die Indol-Stickstoffatome des Nindigo-Liganden in $\mathbf{13}^+$. Die ungewöhnliche cis-Konfiguration des Nindigo-Liganden lässt sich auf die große Vorliebe des $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ zu einer α -Diimin-artigen Koordination zurückführen. Diese Vorliebe ist gut an der nahezu identischen Bisswinkelgröße der Bipyridin-Liganden ($78.77(11)^\circ$ bzw. $78.82(11)^\circ$) und des Nindigo-Liganden ($77.61(11)^\circ$) zu erkennen. Ein *trans*-konfigurierter Nindigo-Ligand hätte einen Bisswinkel von $\sim 90^\circ$ ^[104] und würde damit eine unvorteilhafte Verzerrung des $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Fragments nach sich ziehen.

Tab. 5-2: Ausgewählte Bindungswinkel von 13^+ (Bindungslängen s. Abb. 5-3).

Bindungswinkel [°]	exp.
N(3)-Ru(1)-N(4)	77.61(11)
N(4)-C(14)-C(7)	111.2(3)
N(4)-C(14)-C(15)	114.4(3)
C(14)-C(15)-N(3)	117.3(3)
N(3)-C(15)-C(22)	111.1(3)

Die exozyklischen Stickstoffe sind in 13^+ über eine asymmetrische Wasserstoffbrücke mit einem N-H—N-Winkel von 165° und einem Abstand N(H)—N von 276 pm verbunden.

Die Bindungslängen in den sechsgliedrigen Kohlenstoffringen (Ring₁ (C₁₆-C₂₁) und Ring₂ (C₈-C₁₃)) sind stark unterschiedlich. Während die Bindungslängen in Ring₁ mit 138.1 pm bis 140.9 pm im Bereich der Benzolbindungslängen liegen (Benzol: 140 pm^[87]), weichen die Bindungslängen in Ring₂ mit 136.1 pm bis 143.6 pm deutlich von denen des Benzols ab.

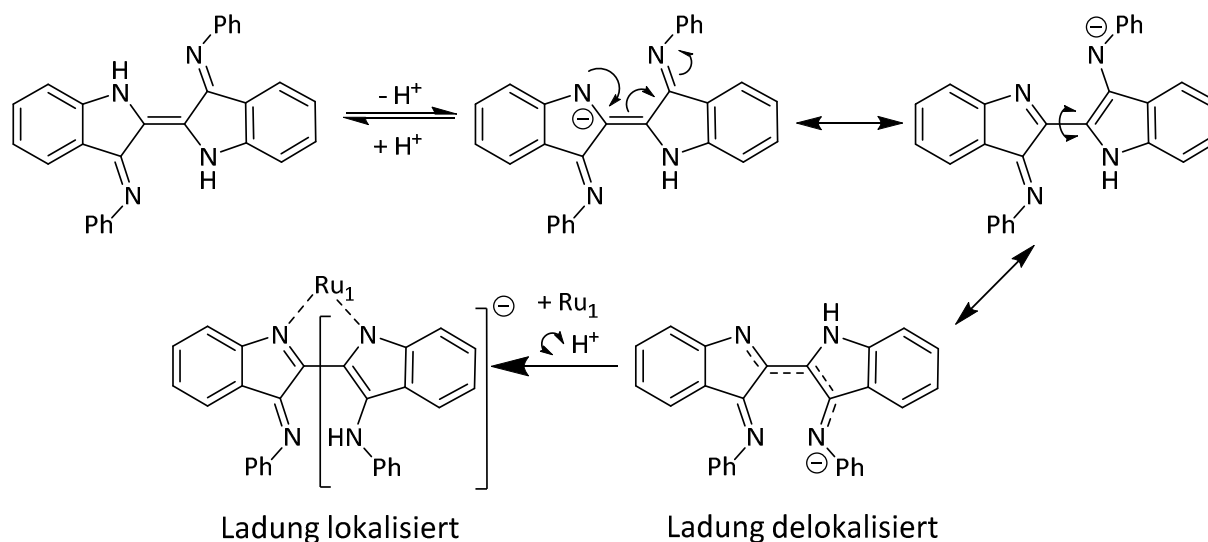


Abb. 5-7: Wahrscheinlicher Mechanismus der Deprotonierung mit anschließender Umlagerung vom *trans*-Nindigo zum *cis*-Nindigo gefolgt von Tautomerisierung und Komplexbildung durch Ru₁ (Ru₁ = [Ru(bpy)₂]).

Ebenso unterscheiden sich die beiden fünfgliedrigen Pyrroleinheiten (s. Abb. 5-5) deutlich in ihren Bindungslängen. Besonders hervorzuheben sind hierbei die Bindungen N₄-C₁₄ mit

139.2(4) pm und N₃-C₁₅ mit 134.9(4) pm. Während N₄-C₁₄ eher einer Einfachbindung entspricht (C-N = 147 pm), entspricht N₃-C₁₅ eher einer Doppelbindung (C=N = 130 pm). Die Bindung C₁₄-C₁₅ hat mit 141.1(5) pm nach der Koordination an das Ru₁-Fragment eher einen Einfachbindungscharakter zwischen zwei sp²-Hybrid-Kohlenstoffen, als einen Doppelbindungscharakter (vgl. C-C(sp²) = 147 pm und C=C = 134 pm). Die Bindungslängendifferenzen der beiden Indoxyl-Einheiten zeigen die ungleiche Ladungsverteilung nach der Deprotonierung und Komplexierung des Nindigos (s. Abb. 5-7), welche aufgrund der Einfachbindung von C₁₄-C₁₅ möglich ist. Die unterschiedliche Ladungsverteilung zeigt sich auch in den kürzeren (1.5 pm) Bindungslängen der Indol-Stickstoffe (N₃-Ru₁ = 208.6(3) pm N₄-Ru₁ = 207.1(3) pm) zum Ru₁-Fragment. Die DFT-Rechnungen stimmen mit den experimentellen Werten überein.

Tab. 5-3: Ausgewählte experimentelle (s. Abb. 5-5) und DFT-berechnete Bindungslängen (pm) von **13**⁺ im Kristall von P. Mondal mit den DFT-Rechnungen von Dr. S. Mobin.

Bindung	Exp	Ber
Ru(1)-N(3)	208.6(3)	212.5
Ru(1)-N(4)	207.1(3)	211.8
C(14)-C(15)	141.1(5)	140.5
N(1)-H(1)	92(5)	103.5
N(2)- -H(1)	187.2	177.1
N(1)-(H)N(2)	276.7(5)	276.2
C(7)-C(8)	142.0	143.2
C(16)-C(21)	140.9	142.0
C(21)-C(22)	147.5	147.0
C(15)-C(22)	146.9	149.0
C(7)-C(14)	141.7	144.4
C(8)-C(13)	143.6	143.8

Ein zweikerniger Komplex konnte mit [Ru(bpy)₂]²⁺ nicht erhalten werden, allerdings war es möglich, einen zweikernigen cis-konfigurierten Ruthenium-Nindigo-Komplex [(bpy)₂Ru(NIN)Ru(acac)₂]²⁺(ClO₄)₂ mit dem basischeren [Ru(acac)₂] zu synthetisieren.

Die Kristallstruktur von 14^{2+} (s. Abb. 5-8) zeigt eine $\Delta\Lambda$ -Konfiguration der Moleküle und die bisher nur für Ru-Komplexe mit gesättigten Liganden^[111] beobachtete Koordination zu einem Siebenring über die beiden exocyclischen Stickstoffatome.

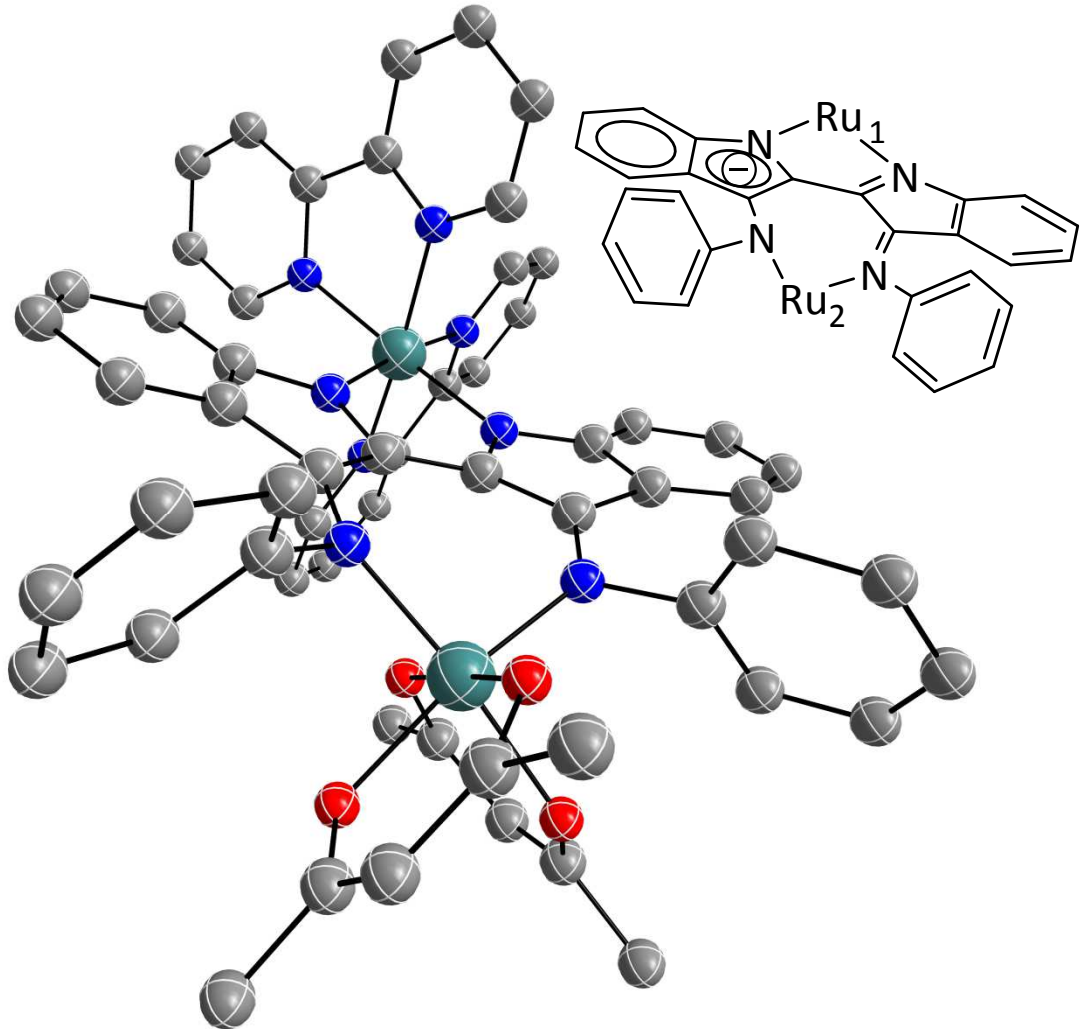


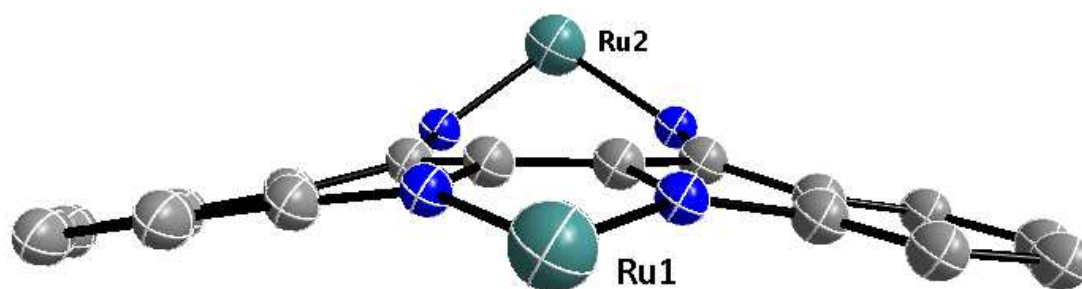
Abb. 5-8: Kristallstruktur von 14^{2+} im Kristall von P. Mondal berechnet und verfeinert von Dr. S. Mobin. Übersichtshalber werden die Perchlorat-Anionen und Wasserstoffe nicht gezeigt.

Aufgrund der nahezu unveränderten Situation des planaren Fünfringes mit dem $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Fragment wird das zweite Rutheniumfragment über die Nindigo-Ebene erhoben und bildet so eine Briefumschlag-(„Envelope“-)Konformation des siebengliedrigen Ring. Der Abstand des angehobenen Ru₂ zur Ruthenium-Nindigo-Ebene beträgt 73.5 pm.

Tab. 5-4: Ausgewählte Bindungswinkel von 14^{2+} .

Bindungswinkel [°]	exp.
N(3)-Ru(1)-N(4)	76.7(3)
N(1)-Ru(2)-N(2)	96.8(3)
N(4)-C(14)-C(7)	109.2(8)
N(4)-C(14)-C(15)	113.8(8)
C(14)-C(15)-N(3)	111.8(7)
N(3)-C(15)-C(22)	111.1(3)
N(2)-C(22)-C(15)	111.8(7)
N(1)-C(7)-C(14)	123.4(9)

Die Bindungslängen in der Nindigobrücke sowie der Stickstoff-Ruthenium-Bindungen lassen auf eine gemischtvalente Situation mit einem Tris(diimin)-koordiniertem Ruthenium in der Oxidationsstufe +II, einem durch zwei Acetylacetonatgruppen stabilisierten Ruthenium in der Oxidationsstufe +III und einem einfach reduzierten Liganden schließen. Der Diamagnetismus weist auf eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen Ruthenium(III) und dem einfach reduzierten Nindigo hin und kann durch DFT Rechnungen und Elektronenspinresonanzuntersuchungen (s. Kap. 5.4) bestätigt werden.


Abb. 5-9: Reduzierte Darstellung von 14^{2+} mit besonderem Augenmerk auf die Nindigo-Ebene, berechnet und verfeinert von Dr. Shaikh M. Mobin.

Ein Vergleich mit dem trans-konfigurierten Zweikernkomplex $[\text{Ru}(\text{acac})_2]_2\text{NIN}^{[104]}$, in dem beide Rutheniumatome eine Oxidationsstufe von +II aufweisen und der Nindigo-Ligand in seiner unreduzierten Form vorliegt, zeigt die große elektronische Flexibilität dieses Systems.

Tab. 5-5: Ausgewählte experimentelle (im Kristall von P. Mondal) und von Dr. S. Mobin DFT-berechnete Bindungslängen (pm) der Komplexe $\mathbf{13}^+$, $\mathbf{14}^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{acac})_2]_2\text{NIN}^{[104]}$.

Bindung	$\mathbf{13}^+$		$\mathbf{14}^{2+}$		$[\text{Ru}(\text{acac})_2]_2\text{NIN}^{[104]}$		
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	
Ru(1)-N(3)	208.6(3)	212.5	205.8(6)	212.2	Ru-N(In)	199.2(3)	204.0
Ru(1)-N(4)	207.1(3)	211.8	204.4(7)	212.0			
Ru(2)-N(1)	-	-	202.9(9)	206.1	Ru-N(ex)	197.6(3)	203.4
Ru(2)-N(2)	-	-	196.3(7)	201.4			
C(14)-C(15)	141.1(5)	140.5	141.8(12)	143.1		141.2(7)	141.9
N(1)-C(7)	136.3(5)	135.6	129.6(12)	131.0			
N(2)-C(22)	130.5(4)	129.6	136.5(10)	134.0			
N(4)-C(14)	139.2(4)	139.0	138.5(10)	133.5			
C(7)-C(14)	141.7(5)	144.4	145.3(13)	148.5			
C(15)-C(22)	146.8(5)	149.0	144.1(10)	145.5			
N(3)-C(15)	134.9(4)	135.5	133.9(10)	135.0			
N(1)-H(1)	92(5)	103.5	-	-			
N(2)- - -H(1)	187.2	177.1	-	-			

5.4 Elektrochemische Eigenschaften

Beide Komplexe $\mathbf{13}^+(\text{ClO}_4)$ und $\mathbf{14}^{2+}(\text{ClO}_4)_2$ weisen mehrere Redoxprozesse innerhalb des Acetonitril-Lösungsmittelfensters auf. Die Komproportionierungskonstanten ($RT \ln K_c = nF(\Delta E)$, ΔE = Differenz der Redoxpotentiale zwischen aufeinanderfolgenden Redoxprozessen^[112]) variieren hierbei zwischen 10^3 und 10^{13} . Cyclovoltammetrische Messungen wurden von P. Mondal durchgeführt.^[110]

Tab. 5-6: Elektrochemische Daten der Komplexe $\mathbf{13}^+(\text{ClO}_4)$ und $\mathbf{14}^{2+}(\text{ClO}_4)_2$ in 0.1 M NEt_4ClO_4 CH_3CN -Lösung gemessen von P. Mondal.

	$E_{1/2}$ [V] vs. SCE (ΔE (mV))						K_c			
	Ox2	Ox1	Red1	Red2	Red3	Red4	K_{c1}	K_{c2}	K_{c3}	K_{c4}
$\mathbf{13}(\text{ClO}_4)$	0.54	0.06	-0.82	-1.02	-1.7	-	1.4*	2.5*	3.4*	-
	(80)	(70)	(80)	(80)	(100)		10^8	10^3	10^{11}	
$\mathbf{14}(\text{ClO}_4)_2$	1.54	0.67	-0.29	-0.85	-1.34	-1.68	5.6*	3.1*	2.0*	5.8*
		(80)	(70)	(70)	(80)	(160)	10^{13}	10^9	10^8	10^5

Auffallend ist hierbei, dass $\mathbf{13}^+$ bei deutlich niedrigeren Potentialen als $\mathbf{14}^{2+}$ oxidiert wird, während die Reduktionsprozesse für $\mathbf{14}^{2+}$ leichter sind als die vergleichbaren Prozesse für $\mathbf{13}^+$. Dieses Verhalten zeigt den elektronenziehenden Einfluss der Ruthenium-Komplexfragmente auf das System. Endgültige Aussagen können jedoch erst nach den im Folgenden beschriebenen eingehenderen spektroelektrochemischen Untersuchungen der einzelnen Redoxschritte getroffen werden.

5.5 ESR-Spektroskopie

Zur genaueren Beschreibung der Elektronenverteilung wurden ESR-spektroskopische Untersuchungen an den Einelektronen- reduzierten bzw. oxidierten Formen durchgeführt. Hierbei zeigten Elektronenspinresonanzuntersuchungen der Reduktion von $\mathbf{13}^+$ zu $\mathbf{13}$ in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei Raumtemperatur ein wenig aufgelöstes organisches Signal mit ^{14}N -Hyperfeinaufspaltungen (s. Simulation und Tab. 5-7) von 0.325 mT und 0.360 mT.

Die unterschiedlichen Aufspaltungen der Stickstoffatome gehen aus der Simulation hervor und können der asymmetrischen Wasserstoffverbrückung und Gesamtstruktur zugeschrieben werden (s. Abb. 5-7). Aufgrund des g-Wertes von 2.0025 und des schon bei Raumtemperatur messbaren Signales wird auf eine Reduktion am Nindigo-Liganden mit nur geringer Beteiligung des Rutheniums geschlossen. Dieses deckt sich mit der von R. Ray nach Mulliken berechneten Spindichte von nur 1.4 % auf dem Rutheniumatom (s. Tab. 5-9). Zu

erwähnen ist auch die starke Beteiligung der Bipyridin-Liganden am SOMO („Single Occupied Molecular Orbital“ = Einfach besetztes Molekülorbital) der reduzierten Spezies mit 24.9 %, die die weitreichende Delokalisation des SOMOs zeigt.

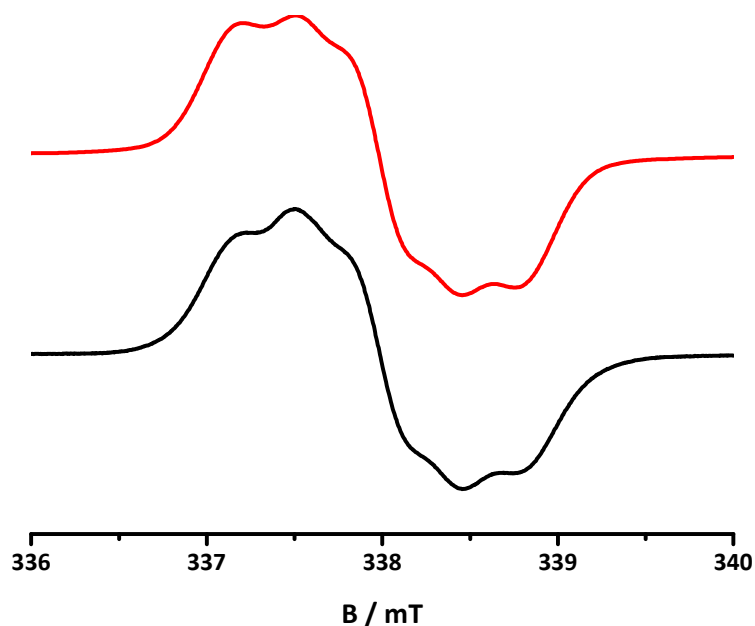


Abb. 5-10: ESR-Spektrum von **13** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung nach Reduktion an einer Pt-Elektrode (schwarz, unten) bei Raumtemperatur und die Simulation mit den Werten aus Tab. 5-7 (rot, oben).

Die Oxidation von $\mathbf{13}^+$ zu $\mathbf{13}^{2+}$ liefert, eventuell unter Abspaltung von H^+ , nur in gefrorener Lösung bei 110 K ein Signal. Diese Tatsache, sowie die große g -Anisotropie von $\Delta g = g_1 - g_3 = 0.085$ lässt auf eine stärkere Metallbeteiligung des SOMOs schließen. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der nach Mulliken DFT-berechneten Spindichte von 12.5 % auf dem Rutheniumatom (s. Tab. 5-9).

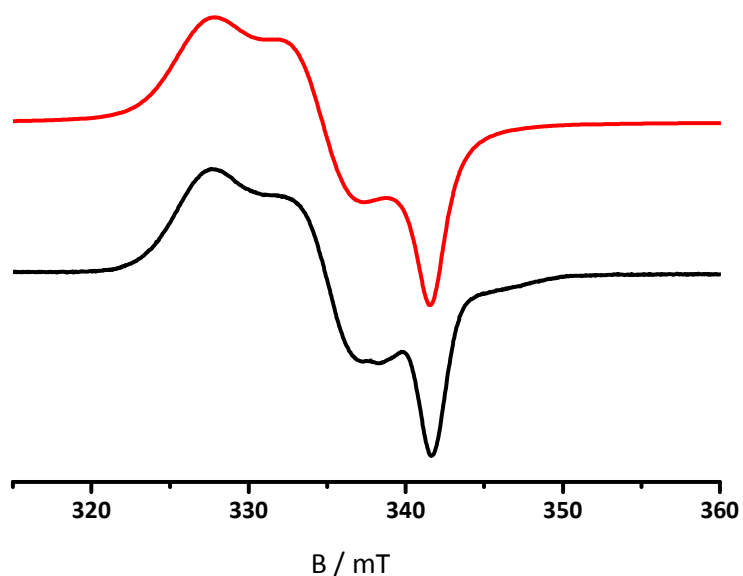


Abb. 5-11: ESR-Spektrum von 13^{2+} nach Oxidation von 13^+ an einer Pt-Elektrode in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei 110 K (schwarz, unten) und die Simulation mit den Werten aus Tab. 5-7 (rot, oben).

Tab. 5-7: ESR-Daten der elektrochemisch an einem Pt-Draht erzeugten Einelektronen-oxidierten/-reduzierten Formen von 13^+ in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung.

	13^{2+} (110 K)	13 (295 K)
g_1	2.067	
g_2	2.022	
g_3	1.982	
$\langle g \rangle$	2.024	2.003
Δg	0.085	

$\langle g \rangle = [1/3(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)]^{1/2}$; $\Delta g = g_1 - g_3$;

Anders sieht das Verhalten des zweikernigen Komplexes 14^{2+} aus. Hier zeigen sowohl die Reduktion als auch die Oxidation eine starke Metallbeteiligung am SOMO der jeweiligen Spezies.

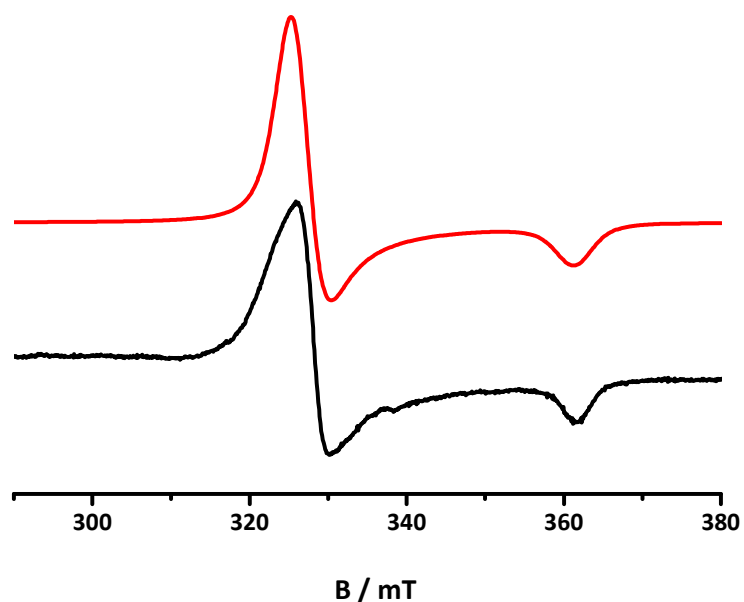


Abb. 5-12: ESR-Spektrum bei 110 K von $\mathbf{14}^+$ in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung nach Reduktion von $\mathbf{14}^{2+}$ an einer Pt-Elektrode (schwarz, unten) und die Simulation mit den Werten aus Tab. 5-8 (rot, oben).

In Übereinstimmung mit den DFT-Berechnungen, einer g -Anisotropie von $\Delta g = 0.23$ und einem nahezu axialen Signal ($g_1 \approx g_2$) kann bei der Reduktion auf eine Beteiligung sowohl des Nindigo-Liganden als auch des $\text{Ru}(\text{acac})_2$ -Fragmentes am einfach besetzten Orbital geschlossen werden.

Tab. 5-8: ESR-Daten der einfach oxidierten/reduzierten Formen von $\mathbf{14}^{2+}$.

	$\mathbf{14}^{3+}$	$\mathbf{14}^+$
g_1	2.37	2.06
g_2	2.14	
g_3	1.83	1.80
$\langle g \rangle$	2.11	1.93
Δg	0.54	0.23

Die Oxidation hingegen erfolgt ohne Beteiligung des Nindigo-Liganden. Die sehr große g-Anisotropie von $\Delta g = 0.54$ zeigt^[113] eine nahezu vollständige Lokalisation des Elektrons auf dem Metall.

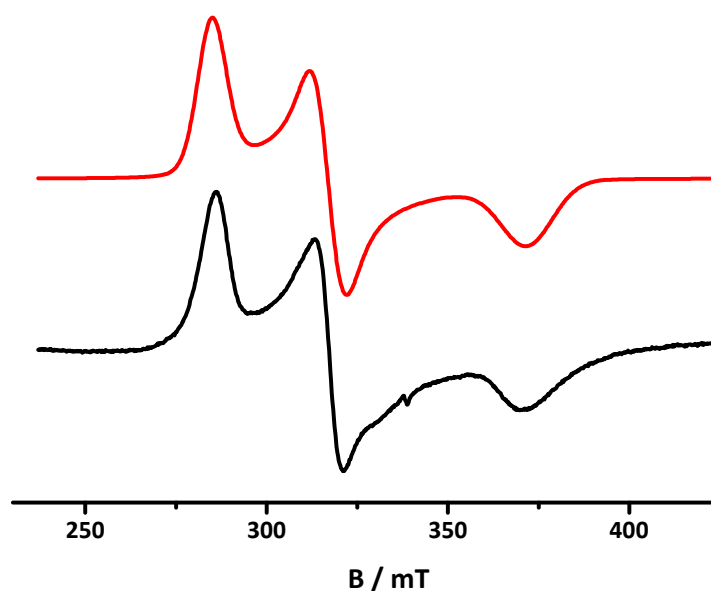


Abb. 5-13: ESR-Spektrum von 14^{3+} in 0.1 M NBu_4PF_6 CH_3CN -Lösung oxidiert an einer Pt-Elektrode bei 110 K (schwarz, unten) und die Simulation mit den Werten aus Tab. 5-8 (rot, oben).

Die Spindichteberechnungen, die 72.9 % Mulliken-Spindichte auf dem Metallzentrum liefern, decken sich mit diesen Ergebnissen.

Tab. 5-9: Von R. Ray DFT-berechnete Spindichte nach Mulliken für die paramagnetischen Formen von 13^n und 14^n .

Komplex	Ru ₁	Ru ₂	bpy	acac	HL / L
13^{2+}	0.125	-	-0.006	-	0.879
13	-0.014	-	0.249	-	0.803
14^{3+}	-0.012	0.729	0	0.335	-0.027
14^+	0.008	0.567	0.008	0.044	0.369

5.6 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Für eine nähere Untersuchung sowohl der schon mittels ESR untersuchten als auch erstmalig der diamagnetischen Redoxzustände wurden spektroelektrochemische UV/Vis/NIR Untersuchungen mit Hilfe einer OTTLE-Zelle^[21] („optically transparent thin-layer electrochemical cell“) durchgeführt (s. Abb. 5-14 bis Abb. 5-20). Zusätzlich wurden von R. Ray TD-DFT Rechnungen aufgrund der besonderen Bedeutung sowohl des Tris(chelat)-ruthenium-Fragmentes^{[16],[17]} als auch der Indigo/Nindigo-Systeme^{[106],[114]} durchgeführt.

Das UV/Vis/NIR-Spektrum von $\mathbf{13}^+$ zeigt eine breite NIR-Absorption bei $\lambda_{\max} = 1085$ nm. Die Absorption kann nach TD-DFT-Rechnungen hauptsächlich einem HOMO-LUMO Übergang mit starkem MLCT-Charakter aus einem Nindigo/Ruthenium gemischten Orbital in das π^* -Orbital der Bipyridin-Liganden zugeordnet werden (s. Tab. 5-10). Im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\max} = 740$ nm und 485 nm) sind weitere MLCT-Übergänge von tieferliegenden HOMOs zu erkennen.

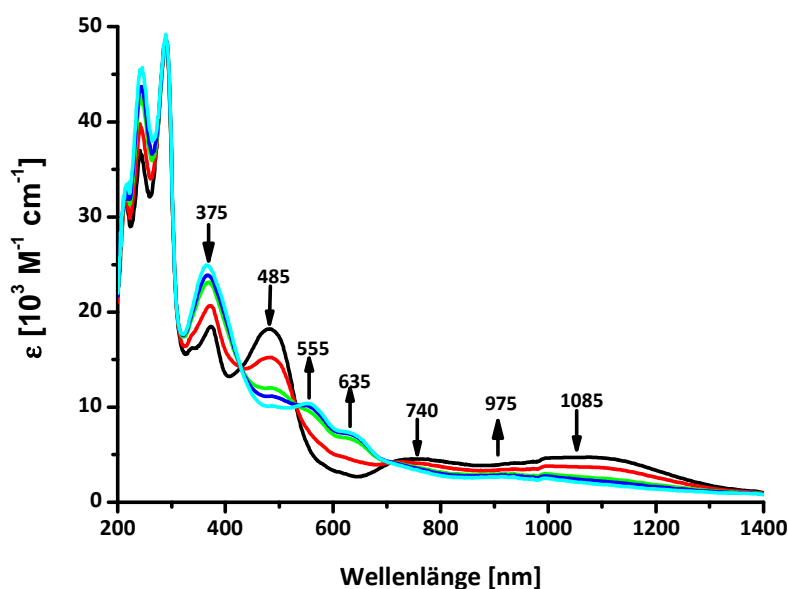


Abb. 5-14: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von $\mathbf{13}^+$ zu $\mathbf{13}$ bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Tab. 5-10: Experimentelle und TD-DFT (B3LYP/CPCM/CH₃CN) – berechnete Elektronenübergänge für **13ⁿ** berechnet von R. Ray.

λ (nm), exp (TD-DFT)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹) (f)	Übergang (Beteiligung)	Charakter
13 (S = ½)			
975 (1007)	2510 (0.033)	HOMO(β) → LUMO(β) (0.85)	HL(π) → bpy(π^*)
635 (587)	7270 (0.127)	SOMO(α) → LUMO+6(α) (0.81)	bpy(π)/HL(π) → HL(π^*)
555 (545)	10420 (0.146)	HOMO-2(β) → LUMO+2(β) (0.84)	Ru(d π)/HL(π) → HL(π^*)
365 (338)	24930 (0.124)	SOMO(α)-8 → LUMO(α) (0.37)	HL(π) → bpy(π^*)/HL(π^*)
13⁺ (S = 0)			
1085 (1006)	4730 (0.126)	HOMO → LUMO (0.70)	HL(π)/Ru(d π) → bpy(π^*)
		HOMO-1 → LUMO (0.11)	HL(π)/Ru(d π) → bpy(π^*)
740 (700)	4520 (0.058)	HOMO-1 → LUMO (0.69)	HL(π)/Ru(d π) → bpy(π^*)
485 (489)	18190 (0.235)	HOMO-4 → LUMO (0.54)	HL(π)/Ru(d π) → bpy(π^*)
		HOMO-3 → LUMO (0.38)	Ru(d π)/HL(π) → bpy(π^*)
375 (434)	18500 (0.221)	HOMO → LUMO + 7 (0.61)	HL(π)/ → HL(π^*)
		HOMO → LUMO+5 (0.25)	HL(π) → bpy(π^*)
335 (348)	16210 (0.105)	HOMO-1 → LUMO+7 (0.51)	HL(π)/Ru(d π) → HL(π^*)
		HOMO-1 → LUMO+5 (0.21)	HL(π)/Ru(d π) → bpy(π^*)
13²⁺ (S = ½)			
1265 (1302)	3120 (0.004)	HOMO(β) → LUMO(β) (0.96)	HL(π)/Ru(d π) → HL(π^*)
1105 (1065)	2820 (0.051)	SOMO(α) → LUMO(α) (0.93)	HL(π) → HL(π^*)
830 (796)	10120 (0.135)	HOMO-1(β) → LUMO(β) (0.90)	HL(π) → HL(π^*)
615 (599)	8660 (0.089)	HOMO(β) → LUMO+1(β) (0.67)	HL(π)/Ru(d π) → HL(π^*)
		SOMO-1(α) → LUMO(α) (0.46)	HL(π)/Ru(d π) → HL(π^*)
490 (474)	14890 (0.174)	HOMO-3(β) → LUMO+1(β) (0.58)	Ru(d π) → HL(π^*)
435 (438)	16360 (0.103)	SOMO(α) → LUMO+3(α) (0.61)	HL(π) → bpy(π^*)
330 (326)	19000 (0.090)	HOMO(β) → LUMO+5(β) (0.38)	HL(π)/Ru(d π) → bpy(π^*)
		HOMO(β) → LUMO+8(β) (0.28)	HL(π)/Ru(d π) → HL(π^*)
13³⁺ (S = 0)			
600 (626)	19860 (0.173)	HOMO-3 → LUMO (0.55)	HL(π)/Ru(d π) → HL(π^*)
		HOMO-4 → LUMO (0.32)	Ru(d π)/bpy(π) → HL(π^*)
495 (506)	22680 (0.251)	HOMO-9 → LUMO (0.44)	bpy(π)/HL(π) → HL(π^*)
		HOMO-1 → LUMO+1 (0.41)	HL(π)/Ru(d π) → HL(π^*)
395 (449)	21880 (0.101)	HOMO-3 → LUMO+1 (0.67)	HL(π)/Ru(d π) → HL(π^*)

f: Oszillatorstärke

Nach der auf dem Nindigo lokalisierten Reduktion zu **13** tritt ein Ligand-zu-Ligand ($\pi(\text{Nindigo}) \rightarrow \pi^*(\text{Bipyridin})$) Charge-Transfer (LLCT) bei $\lambda_{\text{max}} = 906 \text{ nm}$ auf. Weiterhin sind im sichtbaren Bereich verschiedene Übergänge aus hauptsächlich Nindigo- oder Bipyridin-basierten Orbitalen in das π^* -Orbital des Nindigos ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\lambda_{\text{max}} = 635, 555 \text{ und } 365 \text{ nm}$) zu erkennen.

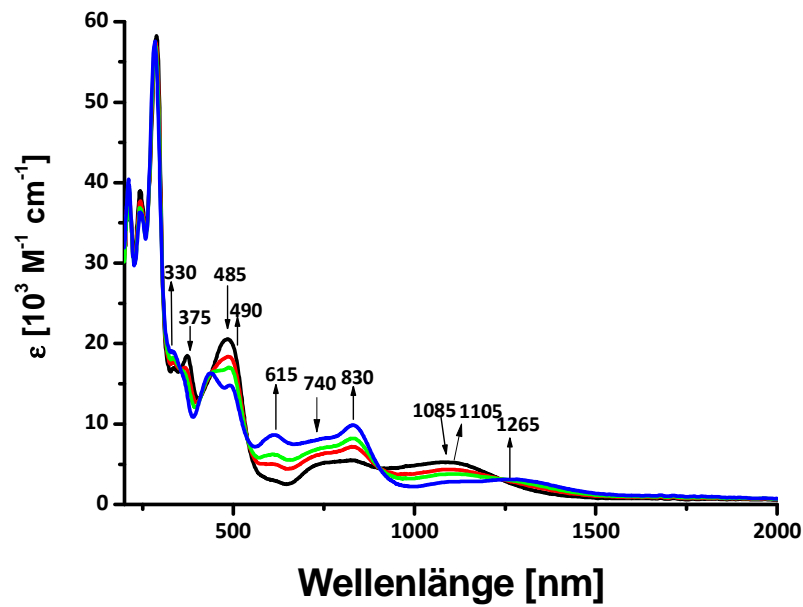


Abb. 5-15: UV/Vis-NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Oxidation von **13⁺** zu **13²⁺** bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Die Einelektronen-oxidierte Spezies **13²⁺**, die gemäß ESR-Spektroskopie sowohl Metall- als auch Ligand-Beteiligung am SOMO aufweist, zeigt NIR-Absorptionen bei $\lambda_{\text{max}} = 1265 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 1105 \text{ nm}$. Wie auch schon bei der Reduktion beschrieben erfolgen die sichtbaren und NIR-Übergänge hauptsächlich aus den π -Orbitalen des Nindigos, teilweise mit Metallbeteiligung in die π^* -Orbitale des Nindigo-Liganden.

Die zweite Oxidation von **13²⁺** zu **13³⁺** (s. Abb. 5-16) zeigt ähnliche Übergänge wie die einfach oxidierte Spezies, allerdings bei niedrigeren Wellenlängen, also höherer Energie. Dieser Trend lässt sich auf die höhere Ladung des Komplexes und eine damit einhergehende energetische Absenkung der besetzten Orbitale zurückführen.

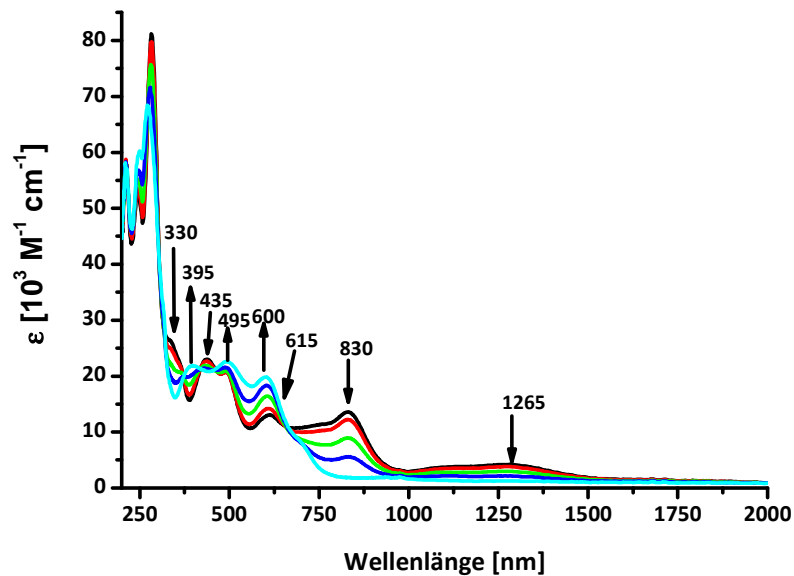


Abb. 5-16: UV-Vis-NIR spektroelektrochemische Untersuchung der zweiten Oxidation von 13^{2+} zu 13^{3+} bei Raumtemperatur in 0.1 M NBu_4PF_6 CH_3CN -Lösung in einer OTTE-Zelle.^[21]

Ebenfalls kann die erhöhte Metallbeteiligung (s. Anhang zu Kap. 5.6) der am Elektronenübergang beteiligten HOMO/SOMO-Orbitale zu diesem Effekt beitragen und würde auch die teilweise starken Änderungen der Absorptionskoeffizienten erklären (von $\epsilon = 8660 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu $\epsilon = 19860 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Anhand der spektroelektrochemischen UV-Vis-NIR- und Elektronenspinresonanz-Untersuchungen lässt sich das folgende Redoxschema für das System 13^n aufstellen (s. Abb. 5-17).

Die Frage, ob die Oxidation unter Protonenabspaltung stattfindet oder nicht, konnte allerdings nicht abschließend geklärt werden. Es erscheint jedoch als sehr wahrscheinlich, dass die erste bzw. vor allem die zweite Oxidation unter Verlust eines Protons stattfindet.

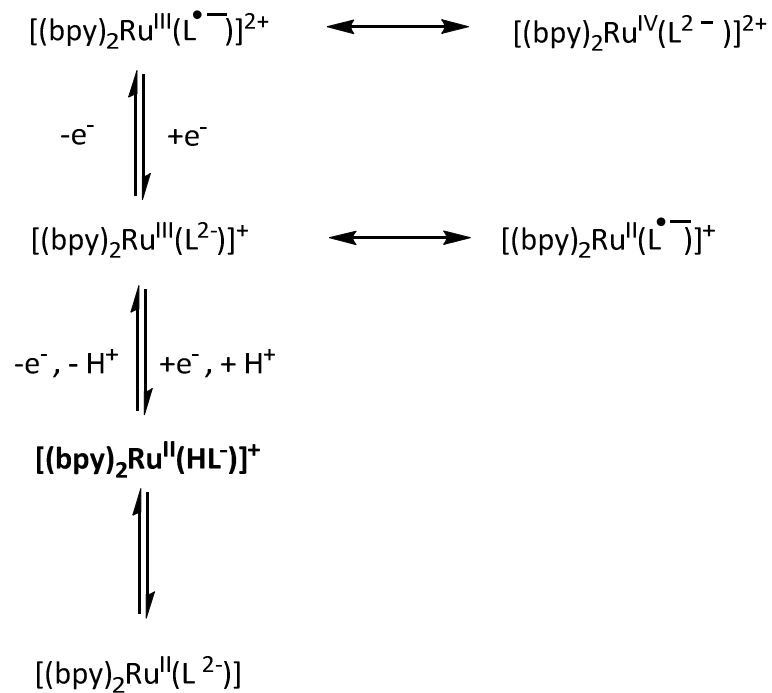


Abb. 5-17: Zuordnung der Oxidationsstufen im Redoxschema von **13ⁿ**.

Der Zweikernkomplex **14²⁺** zeigt starke Absorptionen im sichtbaren Bereich. Die stärkste Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$ mit ($\epsilon = 35810 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist einem Übergang aus dem Nindigo/Ruthenium/Acetylacetonat-HOMO in das π^* -Orbital der Bipyridine zuzuordnen (s. Tab. 5-11). Weitere Absorptionen im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$ oder $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ können verschiedenen Übergängen mit Mischcharakter wie etwa MLCT/LLCT zugeordnet werden.

Tab. 5-11: TD-DFT (B3LYP/CPCM/CH3CN) – berechnete Elektronenübergänge für **14ⁿ**
berechnet von R. Ray.

λ (nm), exp (DFT)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$) (f)	Übergang (Beteiligung)	Charakter
14 (S = 1)			
725 (692)	15000 (0.099)	HOMO-1(β) \rightarrow LUMO(β) (0.56)	Ru2(d π)/acac(π) \rightarrow bpy(π^*)
		HOMO-3(β) \rightarrow LUMO(β) (0.56)	L(π)/Ru1(d π) \rightarrow bpy(π^*)
645 (664)	16290 (0.031)	HOMO-3(β) \rightarrow LUMO(β) (0.68)	L(π)/Ru1(d π) \rightarrow bpy(π^*)
515 (528)	25580 (0.080)	HOMO-4(β) \rightarrow LUMO(β) (0.61)	L(π)/acac(π)/Ru1(d π) \rightarrow bpy(π^*)
		SOMO1(α) \rightarrow LUMO+7(α) (0.35)	L(π)/bpy(π) \rightarrow bpy(π^*)
		SOMO1(α) \rightarrow LUMO+8(α) (0.35)	L(π)/bpy(d π) \rightarrow acac(π^*)
360 (362)	35860 (0.036)	HOMO-11(β) \rightarrow LUMO(β) (0.55)	L(π) \rightarrow bpy(π^*)
14⁺ (S = ½)			
1370 (1243)	3450 (0.012)	HOMO-3(β) \rightarrow LUMO(β) (0.58)	L(π)/Ru1(d π) \rightarrow bpy(π^*)
		HOMO-1(β) \rightarrow LUMO(β) (0.45)	Ru2(d π)/acac(π)/L(π) \rightarrow bpy(π^*)
1125 (1070)	3850 (0.032)	HOMO(β) \rightarrow LUMO(β) (0.64)	L(π)/Ru2(d π)/acac(π) \rightarrow bpy(π^*)
710 (683)	17650 (0.103)	SOMO-3(α) \rightarrow LUMO(α) (0.53)	Ru2(d π)/L(π) \rightarrow bpy(π^*)
		SOMO-4(α) \rightarrow LUMO(α) (0.53)	L(π)/Ru1(d π) \rightarrow bpy(π^*)
570 (639)	19930 (0.081)	SOMO-4(α) \rightarrow LUMO(α) (0.53)	L(π)/Ru1(d π) \rightarrow bpy(π^*)
515 (482)	24370 (0.047)	SOMO-7(α) \rightarrow LUMO(α) (0.53)	Ru1(d π) \rightarrow bpy(π^*)
		SOMO-6(α) \rightarrow LUMO(α) (0.34)	L(π)/acac(π) \rightarrow bpy(π^*)
350 (328)	30370 (0.081)	SOMO(α) \rightarrow LUMO+10(α) (0.27)	L(π) \rightarrow acac(π^*)
		HOMO-2(β) \rightarrow LUMO+8(β) (0.24)	Ru2(d π)/acac(π) \rightarrow L(π^*)/acac(π^*)
14²⁺ (S = 0)			
650 (618)	35810 (0.298)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (0.40)	Ru2(d π)/L(π)/acac(π) \rightarrow bpy(π^*)
575 (599)	27010 (0.049)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (0.65)	L(π)/acac(π) \rightarrow L(π^*)/Ru2(d π)
455 (477)	21670 (0.135)	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 (0.46)	acac(π)/L(π)/Ru1(d π) \rightarrow bpy(π^*)
340 (356)	26410 (0.037)	HOMO-14 \rightarrow LUMO+1 (0.53)	bpy(π) \rightarrow bpy(π^*)
14³⁺ (S = ½)			
735 (689)	21160 (0.188)	SOMO-2(α) \rightarrow LUMO(α) (0.49)	acac(π)/L(π)/Ru2(d π) \rightarrow L(π^*)
		HOMO-6(β) \rightarrow LUMO(β) (0.34)	L(π)/acac(π)/Ru2(d π) \rightarrow L(π^*)/Ru2(d π)/acac(π^*)
555 (602)	19790 (0.088)	HOMO-7(β) \rightarrow LUMO(β) (0.34)	L(π)/Ru2(π)/acac(π) \rightarrow L(π^*)/Ru2(d π)/acac(π^*)
440 (461)	20200 (0.100)	SOMO-4(α) \rightarrow LUMO+1(α) (0.58)	L(π) \rightarrow L(π^*)
		HOMO-16(β) \rightarrow LUMO(β) (0.33)	L(π) \rightarrow L(π^*)/Ru2(d π)/acac(π^*)
405 (422)	19740 (0.058)	HOMO-12(β) \rightarrow LUMO+1(β) (0.53)	bpy(π) \rightarrow L(π^*)/Ru2(d π)

f: Oszillatorstärke

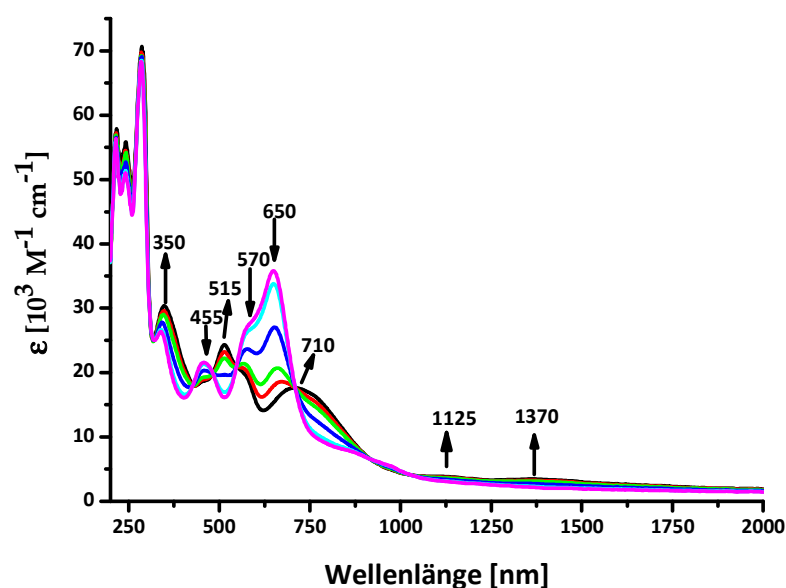


Abb. 5-18: UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Reduktion von 14^{2+} zu 14^+ bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Nach einfacher Reduktion zu 14^+ sind einige schwache Absorptionen im nahen Infrarotbereich bei $\lambda_{\text{max}} = 1370 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 1125 \text{ nm}$ zu erkennen. Nach TD-DFT-Analyse können die Absorptionen einem Übergang aus einem hauptsächlich metallbasierten (Ru_2) HOMO in das π^* -Orbital der Bipyridine zugeordnet werden. Die Absorptionen im sichtbaren Bereich sind ebenso Übergängen in das π^* -Orbital der Bipyridine zuzuordnen, allerdings mit stärkerer Beteiligung des Ru_1 am SOMO/HOMO (s. Tab. 5-11).

Die zweite Reduktion zeigt eine ähnliche elektronische Situation mit der Ausnahme, dass die Übergänge zu höheren Energien, also kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind. Dieser Effekt lässt sich mit der unterschiedlichen Beteiligung des Bipyridins an den LUMOs erklären. Während im einfach reduzierten Fall das LUMO nach DFT-Rechnungen eine Bipyridin-Beteiligung von 93 % aufweist, ist es im zweifach reduzierten Komplex nur noch zu 56 % beteiligt. Die starke Beteiligung des Nindigos von 37 % an dem LUMO von 14 sorgt für eine Heraufsetzung der Orbitalenergie und somit zu höherenergetischen Übergängen.

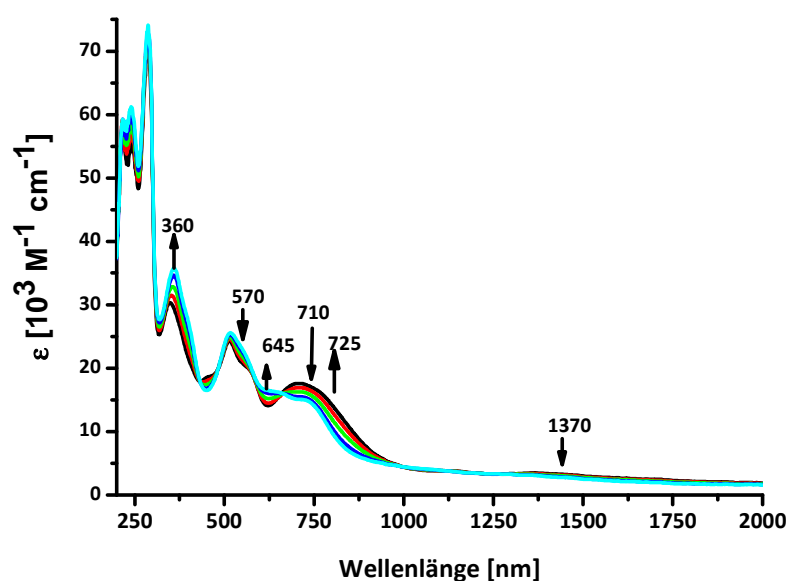


Abb. 5-19: UV-Vis-NIR spektroelektrochemische Untersuchung der zweiten Reduktion von 14^+ zu 14 bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung in einer OTTE-Zelle.^[21]

Die Oxidation von 14^{2+} zu 14^{3+} erfolgt wie schon die Oxidation von 13^+ zu 13^{2+} am Nindigo. Die dominante Bande im sichtbaren Bereich von 14^{3+} liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 735 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Der Übergang erfolgt hauptsächlich in das π^* -Orbital des Nindigo aus einem gemischtem Orbital mit acac/Ru(2)/Nindigo-Beteiligung.

Die experimentellen und berechneten Ergebnisse lassen keinen Rückschluss auf eventuelle IVCT-Banden zu, wodurch das System einem Klasse I System nach Robin/Day zuzuordnen wäre.^[8]

Der starke Einfluss der Bipyridin-Substituenten auf das Redoxverhalten des Komplexes wird in einem Vergleich der Systeme 14^{2+} und $[\text{Ru}(\text{acac})_2]_2\text{NIN}$ deutlich. Während beide Rutheniumatome im $[\text{Ru}(\text{acac})_2]_2\text{NIN}$ eine Oxidationsstufe von +II aufweisen^[104], ist die Oxidationsstufe des Acetylacetonat-substituierten Rutheniumatoms in 14^{2+} +III. Legt man die Ergebnisse des $[\text{Ru}(\text{acac})_2]_2$ -Komplexes zugrunde, sollte nun eine Reduktion von 14^{2+} zu einer Reduktion des Ru_2 von Ru(III) zu Ru(II) führen. Tatsächlich wird jedoch der Nindigo-Ligand reduziert, was zu einem $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}^2)\text{Ru}^{\text{III}}$ -System führt.

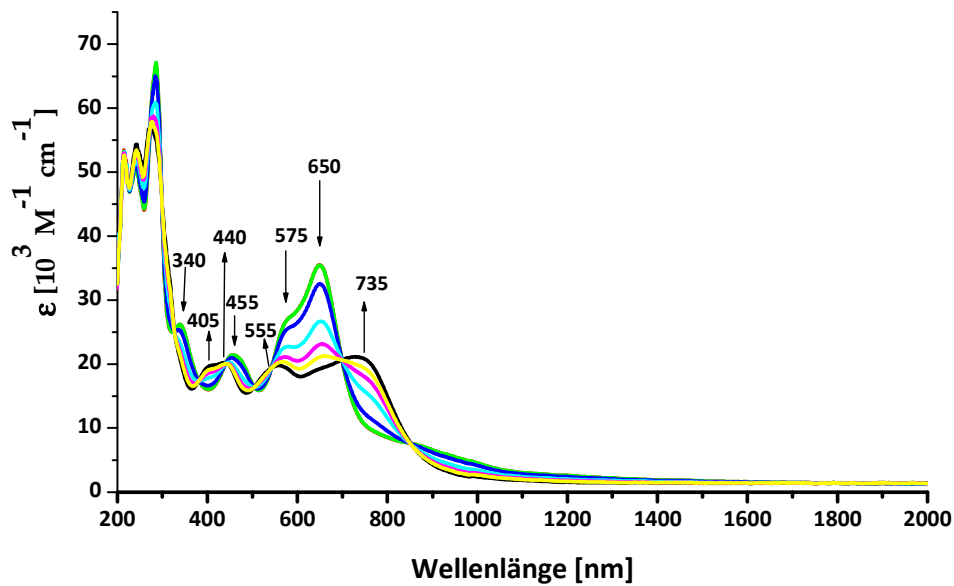


Abb. 5-20: UV-Vis-NIR spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von $\mathbf{14}^{2+}$ zu $\mathbf{14}^{3+}$ bei Raumtemperatur in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung in einer OTTLE-Zelle.^[21]

Anhand der spektroelektrochemischen UV-Vis-NIR- und Elektronenspinresonanz-Untersuchungen lässt sich das folgende Redoxschema für das System $\mathbf{14}^n$ aufstellen.

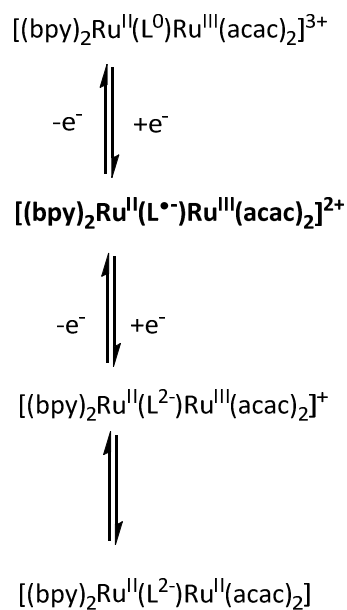


Abb. 5-21: Zuordnung der Oxidationsstufen im Redoxschema von $\mathbf{14}^n$.

6 Experimenteller Teil

6.1 Methoden und Geräte

Röntgendiffraktometrie wurde von Dr. Wolfgang Frey [Bruker Apex II Duo], mit monochromatischer Molybdän- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm; Monochromator: Graphit) bei 100 K durchgeführt. Strukturverfeinerung erfolgte durch Dr. Martina Bubrin, mit dem Programm SHELXL-97.^[116] In ORTEP-Darstellungen sind die Schwingungsellipsoide der Atome mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dargestellt. Wasserstoffatome, Solvate und Hexafluorophosphat-Gegenionen wurden zur Verdeutlichung weggelassen.

$^1\text{H-NMR}$ Spektren wurde von Katharina Török auf einem Bruker AV 250 Spektrometer ($^1\text{H-NMR}$: 250.1 MHz) aufgenommen. Als interner Standard diente bei $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das ^1H -Signal des jeweiligen Lösungsmittels. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entgast.

Cyclovoltammetrie wurden mit Geräten der Firma EG&Princeton Applied Research durchgeführt. Dies umfasst den Potentiostat/Galvanostat M 273 A und der Funktionsgenerator M 175. Als Messprogramm wurde Electrochemistry PowerSuite von Princeton Applied Research verwendet. Die Elektrodenanordnung bestand aus einer Dreielektrodenkonfiguration, aus Arbeitselektrode (Glaskohlenstoff, Gold oder Platin), Gegenelektrode (Platin) und einer Referenzelektrode (Silberdraht). Die Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre in einer 0.1 molaren Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat/Dichlormethan-Lösung durchgeführt (0.1 M TBAP/DCM-Lösung). Als interner Standard kamen die Systeme Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) oder Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ($\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$) zur Verwendung. Alle Potentiale sind gegen Fc/Fc^+ angegeben.^[115] Falls keine Vorschubgeschwindigkeit oder Arbeitselektrode explizit angegeben wurde, verlief die Messung mit 100 mV/s und einer Glaskohlenstoffelektrode.

Spektroelektrochemische UV/Vis/NIR- und IR-Messungen wurden an einem TIDAS Diodenarray der Firma J&M Analytik AG (UV/VIS/NIR) bzw. einem Nicolet 6700 FT-IR

Spektrometer von Thermo SCIENTIFIC in einer OTTE-Zelle^[21] (optically transparent thin-layer electrochemical cell) durchgeführt.

ESR-spektroelektrochemische Messungen wurden mit einem BRUKER EMX (X-Band) durchgeführt. Die elektrochemische Erzeugung paramagnetischer Spezies erfolgte *in situ* in einer Zweielektroden-Kapillare^[117] in 0.1 M TBAP/Solvens-Lösung. Simulationen der experimentellen Spektren wurden mit dem Programm Easyspin^[118] vorgenommen.

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

DFT-Rechnungen wurden in Kooperation mit Dr. Stanislav Zálíš (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Department of Electrocatalysis, Prag) angefertigt. Zum Einsatz kam das Programm Gaussian 09.C01^[119] mit dem Programmpaket Amsterdam Density Functional (ADF2012.01)^[120].

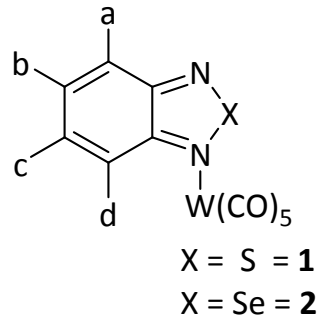
6.2 Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

Alle Synthesen und Aufreinigungsschritte wurden mit Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon 5.0 verwendet [Air Liquide]. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln^[121] unter Argon-Atmosphäre absolutiert und anschließend entgast.

Als **Ausgangsmaterialien** dienten 2,1,3-Benzothiadiazol (99 %) [ABCR], 2,1,3-Benzoselenadiazol (98 %) [Sigma-Aldrich], Wolframhexacarbonyl (98 %) [Merck], *p*-Chloranil () [ABCR], *p*-Chloranil (97%) [ABCR], Hydrazin (35 %- / 80 %-Lösung in Wasser) [Sigma-Aldrich], Kaliumhexacyanoruthenat [ABCR], Rheniumpentacarbonylchlorid (98 %) [ABCR], Silbertetrafluoroborat (98 %) [Sigma-Aldrich], Molybdänhexacarbonyl (98 %) [Sigma-Aldrich], 2,2'-Bipyridin (98 %) [Sigma-Aldrich] und Kalium-Phtalimid (98 %) [ABCR]. Die Ausgangsmaterialien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

6.3 Synthesen der BCD-Komplexe

6.3.1 $W(CO)_5BCD$ (1/2)



Vorschrift für **1**:

Die Synthesen der Wolframcarbonylkomplexen mit den BCD-Liganden BTD und BSD wurden nach der Literaturvorschrift von Kaim aus dem Jahre 1984 durchgeführt^[6].

Es wurden 100 mg (0.284 mmol) Wolframhexacarbonyl in 25 mL Tetrahydrofuran gegeben und unter starkem Rühren drei Stunden bei 0°C mit UV-Licht bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittel wurde das gelbe $W(CO)_5(THF)$ als Feststoff erhalten, welcher anschließend in 20 mL Dichlormethan gelöst wurde. Zu der gelben Lösung wurden 39 mg (0.284 mmol) 2,1,3-Benzothiadiazol gegeben und drei Stunden rühren gelassen. Das Produkt konnte nach Entfernen des Lösungsmittels analysenrein in quantitativer Ausbeute (bzgl. BTD) als roter (**1**) bzw. orangener (**2**) Feststoff isoliert werden.

1H -NMR (Benzol- d^6): δ [ppm] = 6.67 (br ddd, 1H(d)), 6.79 (br ddd, 1H(a)), 7.27 (d, 1H, (b), $^3J_{HH} = 8.75$ Hz), 7.47 (d, 1H(c), $^3J_{HH} = 8.75$ Hz)

br = breit

Elementaranalyse:

$C_{11}H_4N_2O_5SW$	C %	H %:	N %:
berechnet:	28.72	0.88	6.09
gefunden:	27.95	0.64	5.56

Verbindung **2** wurde analog dargestellt:

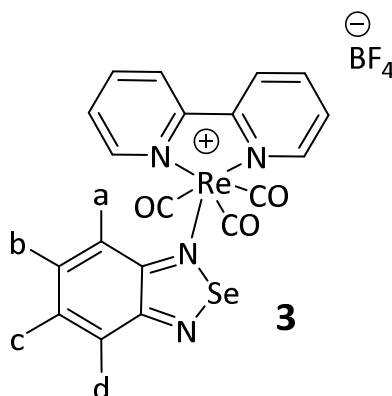
$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d^8): δ [ppm] = δ [ppm] = 6.59 (ddd, 1H(d), $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1$ Hz), 6.72 (br ddd, 1H(a), $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.25$ Hz), 7.20 (d, 1H(b), $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz), 7.31 (d, 1H(c), $^3J_{\text{HH}} = 9.25$ Hz)

br = breit

Elementaranalyse:

$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{SeW}$	C %	H %:	N %:
berechnet:	26.06	0.80	5.53
gefunden:	25.95	0.74	5.56

6.3.2 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{BSD})]\text{BF}_4$ (**3**)



Die Synthese des Rhenium(I)bipyridintricarbonylchlorids erfolgte nach Literaturvorschrift^[57]. Es wurden 150 mg (0.41 mmol) Rheniumpentacarbonylchlorid und 65 mg 2,2'-Bipyridin wurden in 40 mL Toluol gegeben und fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung fiel das Rhenium(I)bipyridintricarbonylchlorid als analysenreiner gelber Feststoff aus.

Anschließend wurden 100 mg (0.22 mmol) des Rhenium(I)bipyridintricarbonylchlorid in 35 mL Dichlormethan gelöst und mit 42 mg (0.22 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Die Lösung wurde im Dunkeln über Nacht gerührt. Der dabei entstandene weiße Feststoff (Silberchlorid) wurde über Ceolithe abfiltriert und das Filtrat mit 40 mg (0.22 mmol) 2,1,3-Benzoselenadiazol versetzt. Nach fünf stündigem rühren wurde die Lösung eingeeengt und über Nacht bei -8°C aufbewahrt. Das gelb-orangefarbene Produkt kristallisierte analysenrein aus.

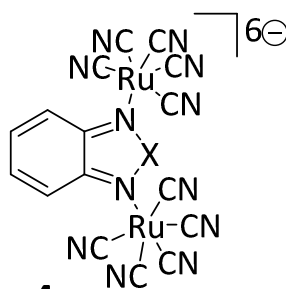
$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d^6): δ [ppm] = δ [ppm] = 7.64 (br m, 1H), 7.88-7.79 (br m, 2H), 8.00 (br m, 2H), 8.14 (br d, t, 1H), 8.51 (br t, d, 2H), 8.82 (br d, 2H), 9.56 (br d, t, 2H).

br = breit

Elementaranalyse: $3(\text{BF}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{SeReBCl}_3\text{F}_4$	C %	H %:	N %:
berechnet:	28.94	1.79	7.10
gefunden:	27.55	1.88	6.56

6.3.3 $\text{K}_6[(\text{Ru}(\text{CN})_5)_2\text{BCD}] (4/5)$



X = S : 4

X = Se : 5

Die Synthese der Komplexe erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Rex Shepherd et. Al.^[68]

0.48 g (1 mmol) $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ wurden in 100 mL Wasser gelöst und mit 69 mg (0.5 mmol) 2,1,3-Benzothiadiazol versetzt. Zu der Mischung wurde unter Rühren 100 mL Bromwasser (0.1 M Br_2 , 0.1 M KBr) langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt und anschließend mit kaltem Aceton bis zum Ausfallen des Produktes versetzt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit kaltem Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum von Lösemittelresten befreit. Das Produkt konnte in guter Ausbeute (62 %) analysenrein erhalten werden.

Elementaranalyse:

$C_{11}H_4N_7K_6SRu$	C %	H %:	N %:
berechnet:	21.95	0.67	16.29
gefunden:	21.95	1.04	15.50

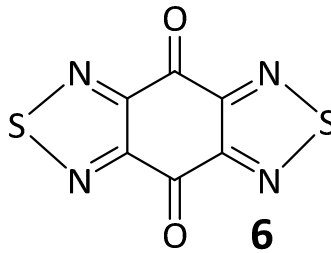
Verbindung **5** wurde analog dargestellt:

Elementaranalyse:

$C_{11}H_4N_7K_6SeRu$	C %	H %:	N %:
berechnet:	20.36	0.62	15.11
gefunden:	19.52	0.84	14.99

6.4 Synthesen des BTDB und Komplexe

6.4.1 BTDB (6)



Die Synthese des BTDB erfolgte ausgehend vom Tetrachlor-*para*-benzoquinon zum Tetraammino-*para*-benzoquinon nach der Vorschrift von Himmel et. Al.

100 mg (0.41 mmol) Tetrachlor-*para*-benzoquinon und 304 mg (1.64 mmol) Kaliumphthalimid wurden in 150 ml Acetonitril zehn Stunden auf 50°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und das Produkt unbearbeitet erst zwei Stunden in 20 mL konzentrierter Hydrazin-Lösung (80 % in H₂O) und anschließend 24 Stunden in 100 mL verdünnter Hydrazin-Lösung (~14 % in H₂O) gerührt.

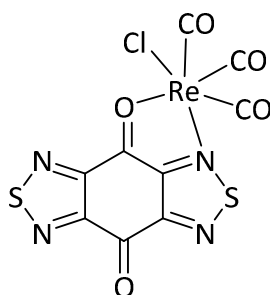
Der Feststoff wurde unbearbeitet in 40 mL trockenem Tetrachlormethan aufgenommen und langsam mit 30 mL (0.41 mmol) Thionylchlorid versetzt und 24 Stunden refluxiert. Nach 24 Stunden wurden Lösungsmittel und Reaktanden im Vakuum entfernt bis ein schwarzer Feststoff blieb. Die endgültige Aufreinigung erfolgte mittels Sublimation bei 200°C unter erniedrigtem Druck (~1 mbar) und führte zu einem analysenreinen blass rötlichen Feststoff.

IR(CO): 1715 cm⁻¹

Elementaranalyse:

C ₆ N ₄ O ₂ S ₂	C %	N %:
berechnet:	32.14	24.99
gefunden:	32.02	24.76

6.4.2 $(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})_{1-2}(\text{BTDB})$ (7/8)



7

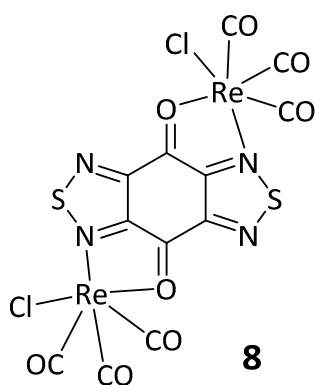
100 mg (0.28 mmol) Rheniumpentacarbonylchlorid wurden mit 38 mg (0.28 mmol) in 100 mL Toluol gegeben und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene rötlich-braune (**7**) bzw. hellbraune (**8**) Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit heißem DMF gewaschen. Anschließend wurde das DMF bei 80°C im Hochvakuum entfernt.

IR(CO): (Re) 2120, 2035, 2020, 2000, 1960, 1920 cm^{-1} , (BTDB) 1715 cm^{-1}

Elementaranalyse:

$\text{C}_9\text{N}_4\text{ClReO}_5\text{S}_2$	C %	N %:
berechnet:	20.40	10.57
gefunden:	19.84	10.86

Verbindung **8** wurde analog mit der doppelten Menge Rheniumpentacarbonylchlorid dargestellt:



IR(CO): 2005, 1965, 1920 cm^{-1}

Elementaranalyse:

$\text{C}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Re}_2$	C %	N %:
berechnet:	17.25	6.71
gefunden:	18.14	6.76

6.4.3 $(\text{Mo}(\text{CO})_5)_2(\text{BTDB})$ (9)

Die Verbindung wurde analog zu Verbindung **7** und **8** dargestellt.

IR(CO): Aufgrund der Instabilität von **9** wurde kein IR gemessen (s. Kap. 3.4).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{10}\text{N}_4\text{MoO}_6\text{S}_2$	C %	N %:
berechnet:	27.79	12.96
gefunden:	28.26	12.45

7 Zusammenfassung

Kapitel 2 und 3 dieser Dissertation beschäftigen sich mit den Koordinationseigenschaften von 2,1,3-Benzochalkogenadiazol-Liganden (BCD) (Kap. 2) in Verbindung mit Wolfram- und Rheniumkomplexfragmenten sowie mit dem Di-Benzochalkogenadiazol-System des Bis ([1,2,5]thiadiazolo[2,3-c:5,6c']-1,4-benzochinon (BTDB) und seinen Rheniumcarbonylkomplexen (Kap. 3).

Erstmalig konnten röntgenkristallographisch analysierbare Kristalle der Wolfram-benzochalkogendiazol-pentacarbonylkomplexe $[W(CO)_5(BCD)]$ **1** und **2** erhalten und Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden (Kap. 2). Diese zeigen, dass das Wolfram in beiden Fällen ausschließlich über ein Stickstoffatom an die BCD-Liganden bindet (Abb. 7-1).

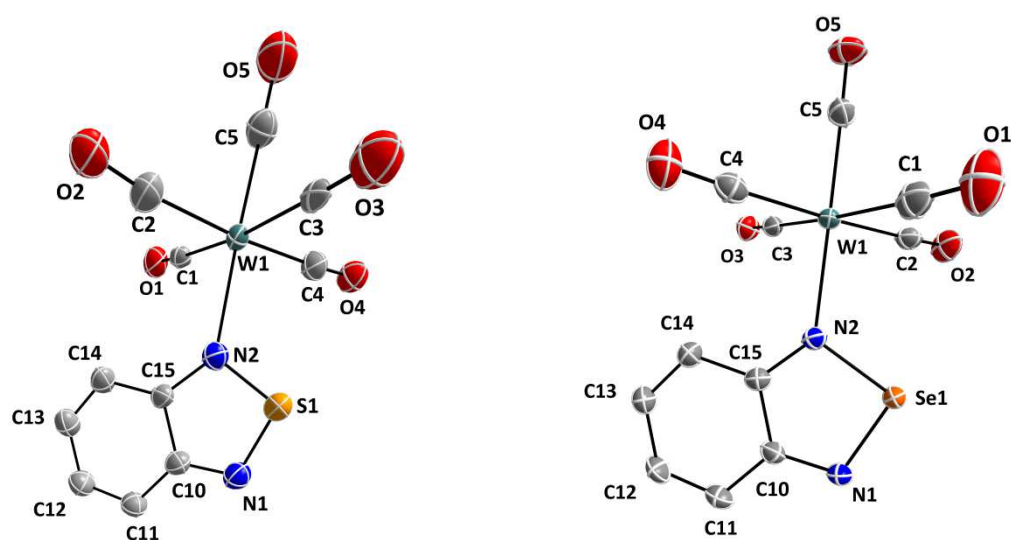


Abb. 7-1: Molekülstrukturen von **1** (links) und **2** (rechts) im Kristall.

Anhand dieser Daten konnten Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Rechnungen durchgeführt werden, durch welche zwei bislang ungeklärte bzw. kontrovers diskutierte^{[6],[40]} Fragestellungen geklärt wurden. Zum einen konnte gezeigt werden, dass die Energiebarriere zwischen einer stickstoff- und einer selenkoordinierten Form auch in Lösungsmitteln so hoch ist (0.42 eV für $W(CO)_5BSD$ **2** und 0.34 eV für das reduzierte $[W(CO)_5(BSD)]^-$ **2**), dass unter Normalbedingungen kein Übergang zwischen den beiden Koordinationsformen möglich ist. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass trotz der Koordination an das

Wolframpentacarbonyl-Fragment das „single occupied molecular Orbital“ (SOMO) der einelektronenreduzierten Spezies 1^- bzw. 2^- keinen wesentlichen Metallanteil aufweist und nahezu komplett ligandenzentriert ist.

Neben der strukturellen und rechnerischen Analyse der Komplexe **1** und **2** konnten erstmalig spektroelektrochemische Messungen im UV/Vis-Bereich durchgeführt werden, die die aus den Rechnungen postulierten Folgerungen der ligandenzentrierten Reduktion und des Ausbleibens einer „Umkoordination“ bestätigen. Die Oxidationen der Komplexe wurden aufgrund cyclovoltammetrischer Irreversibilität nicht weiter untersucht.

Neben der eingehenderen Untersuchung der Wolframkomplexe wurde erstmalig der neue Komplex **3**[BF₄] mit dem Rhenium(bipyridin)tricarbonyl-Fragment und dem Benzoselenadiazol-Ligand gemäß Abb. 7-2 synthetisiert.

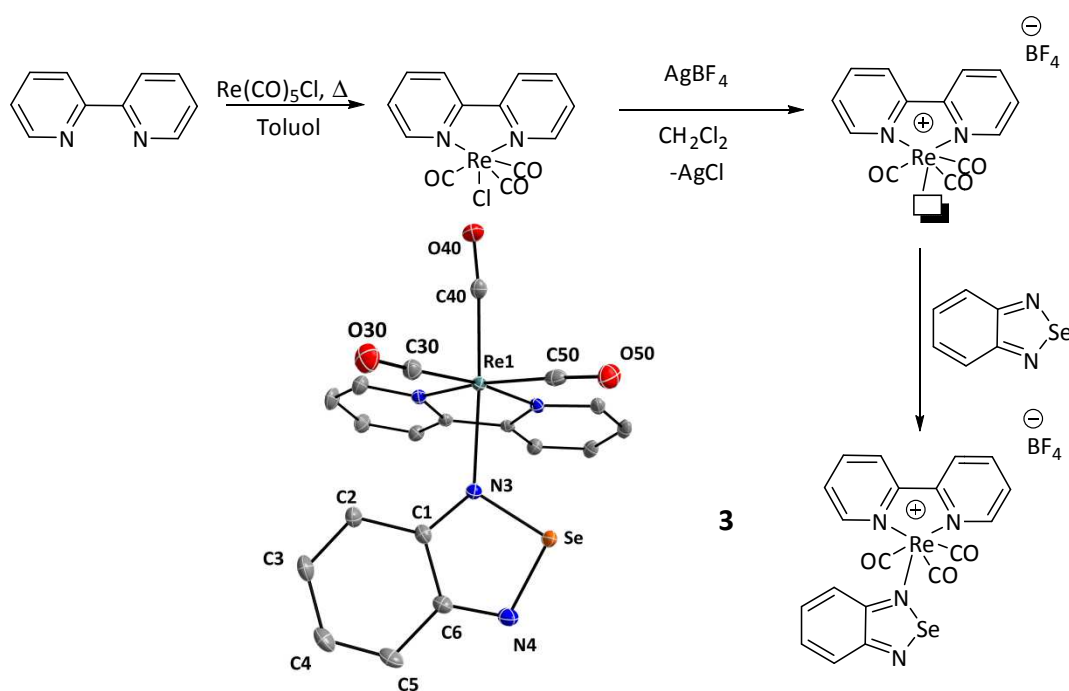


Abb. 7-2: Syntheschema und Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Auch Komplex **3**(BF₄) konnte komplett charakterisiert und mittels spektroelektrochemischen Untersuchungen und DFT-Rechnungen analysiert werden.

In spektroelektrochemischen Messungen des IR- und UV/Vis-Bereiches zeigt auch Verbindung **3**⁺, dass die Einelektronenreduktion vollständig ligandenzentriert abläuft. Hinzukommend konnte erstmals die durch Rechnungen postulierte hohe Elektronendichte

auf den Chalkogenatomen in den reduzierten Spezies durch Hyperfeinaufspaltung mit dem ^{77}Se -Isotop in Elektronenspinresonanzmessungen direkt nachgewiesen werden.

Der Fokus von Kapitel 3 waren die spektroelektrochemischen Eigenschaften des BTDB-Systems **6** (s. Abb. 7-4) und sein Verhalten als Ligand. BTDB ist zweifach reduzierbar; mit einer reversiblen ersten Reduktion, gefolgt von einer zweiten Reduktion. Während auch die zweite Reduktion reversibel abläuft, wenn NBu_4BF_4 als Leitsalz verwendet wird, weist sie mit NBu_4PF_6 als Leitsalz irreversibles Verhalten auf:

Mit Hilfe von „differential-pulse“-Voltammogrammen konnte gezeigt werden, dass bei Potentialen unterhalb des Potentials der zweiten Reduktion (bei ca. $E_{\text{pc}} = -1.7 \text{ V}$ vs. Ferrocen) der BTDB-Ligand in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung reagiert und eine zweite elektroaktive Spezies **6*** mit einer zu **6** identischen ersten Reduktion und einer um etwa -0.1 V verschobenen zweiten Reduktion entsteht. Eine Variation der Equilibrierungszeit, in der die aus **6** und $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ in Dichlormethan bestehende Lösung einem Potential mit $E < -1.7 \text{ V}$ ausgesetzt wird, zeigt, dass nach längerer Zeit mehr **6*** entsteht.

Bei Untersuchungen der Reaktion von BTDB mit Molybdänhexacarbonyl (**9**) konnte ein Folgeprodukt isoliert und kristallographisch analysiert werden.

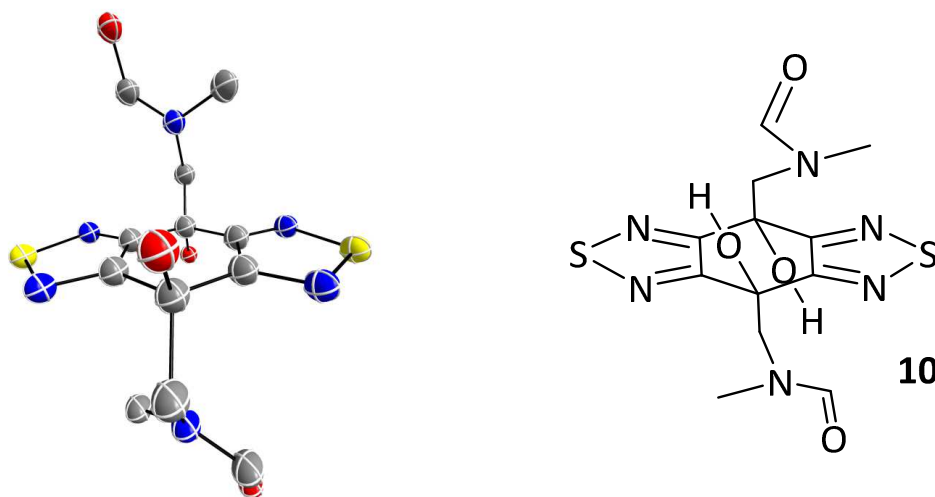


Abb. 7-3: Die Kristallstruktur von **10**, erhalten aus einer Lösung aus DMF und **9**.

Aus den spektroelektrochemischen (ESR, UV/Vis, IR) Ergebnissen und dem Vergleich mit vorangegangenen Untersuchungen von H. Bock, P. Hänel und R. Neidlein^[71] zur ersten Reduktion des BTDBs konnte gezeigt werden, dass eine reduktive Substitution des BTDBs (wie in **9**) zu einer Potentialänderung der zweiten Reduktion führen würde, jedoch die erste Reduktion, welche weitgehend an der Benzothiadiazol-Einheit stattfindet (Spindichte Sauerstoff: ~0.1 %), unverändert belassen würde. Da sich in den cyclovoltammetrischen Untersuchungen eine Leitsalzabhängigkeit des Verhaltens der zweiten Reduktion zeigte, wird auf eine Substitutionsreaktion des Leitsalzes an das BTDB zu einer Verbindung **6*** analog zu **9** geschlossen. Dieses Substitutionsprodukt (**6***) des freien Liganden entsteht auch über Katalyse durch das in den cyclovoltammetrischen Messungen als Standard eingesetzte Ferrocen/Ferrocenium (Fc^+), welches hingegen nicht isoliert werden konnte.

Zusätzlich zu dem Informationsgewinn über den freien Liganden **6** konnten zwei neue Komplexe **7/8** mit Rheniumpentacarbonylchlorid synthetisiert und teilweise charakterisiert werden.

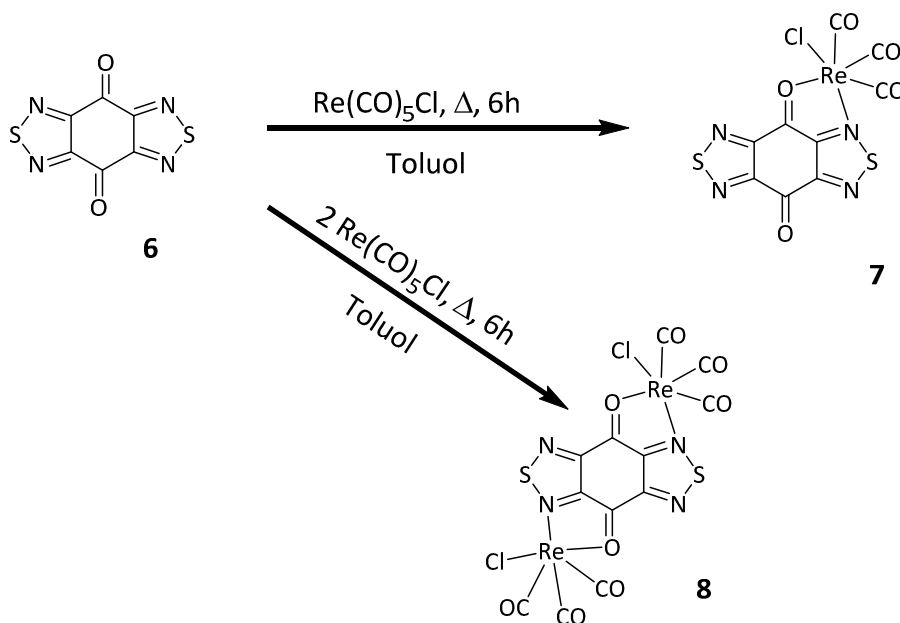


Abb. 7-4: Syntheschema für **7** und **8**.

Die Zusammensetzung konnte durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie nachgewiesen werden: Aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln war es allerdings nicht möglich, die absolute Koordination der Rheniumfragmente zu bestimmen. Während die Zweikernstruktur **8** sich als

spektroelektrochemisch irreversibel erwies, konnten spektroelektrochemische Untersuchungen von **7** durchgeführt und so der Einfluss des Rheniumtetracarbonyls analysiert werden.

Der erste Teil dieser Dissertation (Kapitel 2 und 3) konnte die Auswirkungen einer Wolfram/Rhenium-Koordination auf die Eigenschaften der BCD- und BTDB-Liganden zeigen und weitere Aufschlüsse bezügl. der der spektroskopischen Eigenschaften liefern. Anschließend an diese Arbeit müssten nun weitere Forschungen zeigen wie stark sich eine Komplexierung der BCD/BTDB-Liganden auf die elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften der aus BCD bestehenden Polymere auswirkt.

In Kap. 4 wurden von A. Mandal aus der Arbeitsgruppe G. K. Lahiri zur Verfügung gestellte Zweikernkomplexe des 1,4-Diimino-9,10-anthrachinons (H_4L) mit den elektronenreichen $\{Ru(acac)_2\}^-$ (**11** (*rac*) bzw. **11'** (*meso*)) und den elektronenarmen $\{Ru(bpy)_2\}^{2+}$ -Fragmenten (**12**³⁺(ClO₄)₃ (*meso*)) untersucht.

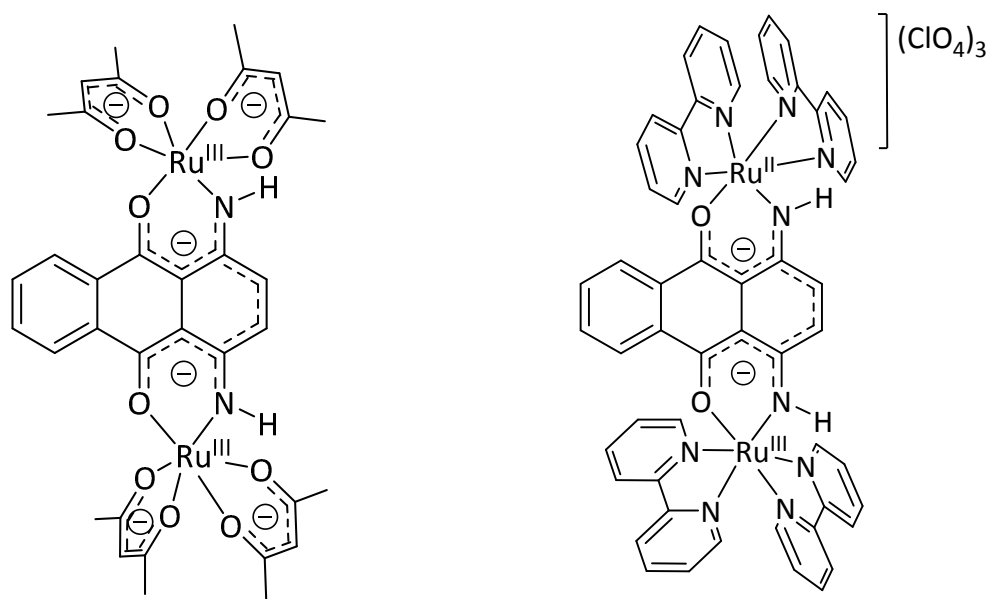


Abb. 7-5: Struktur-Formeln der Verbindungen **11** und **12**³⁺(ClO₄)₃, wie sie aus Kristallstrukturdaten sowie über spektroskopische Ergebnisse ermittelt werden konnten.

Da Untersuchungen ein elektrochemisch identisches Verhalten der beiden Diastereomere **11** und **11'** belegen, wurden ESR- und spektroelektrochemische UV/Vis/NIR-Messungen nur am racemischen Gemisch **11** durchgeführt.

Sowohl die neutrale Form von **11** als auch dessen einelektronen-oxidierte und -reduzierte Formen wurden mit der ESR-Spektroskopie untersucht; Signale konnten jedoch weder bei Standardbedingungen noch bei 110 K detektiert werden. Die schnellen Relaxationszeiten der Komplexe schließen ESR-Untersuchungen aus und bestätigen zusammen mit den verschobenen $^1\text{H-NMR}$ Signalen den berechneten Spinzustand von $S = 1$. Im Gegensatz dazu zeigt Verbindung **12**(ClO₄)₃ ein rhombisches ESR-Signal in gefrorener 0.1 M NBu₄PF₆/Dichlormethan-Lösung bei 110 K. Das Ausbleiben eines Signales bei Raumtemperatur und die Anisotropie der g-Faktoren ($\langle g \rangle = 2.009$ und $\Delta g = 0.104$) weisen auf eine signifikante Metallbeteiligung in am SOMO des Brückenliganden hin. Die Einelektronen-Redoxschritte von **12**³⁺ führten erwartungsgemäß zu nicht ESR-aktiven Spezies.

Die Komplexe weisen eine große Anzahl redoxaktiver Schritte auf. Neben den zu erwartenden Banden im UV/Vis-Bereich, die verschiedenen MLCT-, d-d-, oder Intraligand-Übergängen zugeordnet werden konnten, sind vor allem Banden im nahen Infrarotbereich sowohl für die oxidierte ($\lambda_{\text{max}} = 2050 \text{ nm } \mathbf{11}^+$) als auch für die reduzierte Form ($\lambda_{\text{max}} = 2200 \text{ nm } \mathbf{11}^-$) auffallend. Diese Banden werden „intervalence Charge Transfer“ (IVCT)-Übergängen zwischen Ru(dπ)/acac(π) und Ru(dπ)/H₂L(π*) (**11**⁺) bzw. Ru(dπ) und Ru(dπ)/H₂L(π*) (**11**⁻) zugeordnet.

Anhand der UV/Vis/NIR-Daten und DFT-Rechnungen konnte folgendes Redoxschema aufgestellt werden:

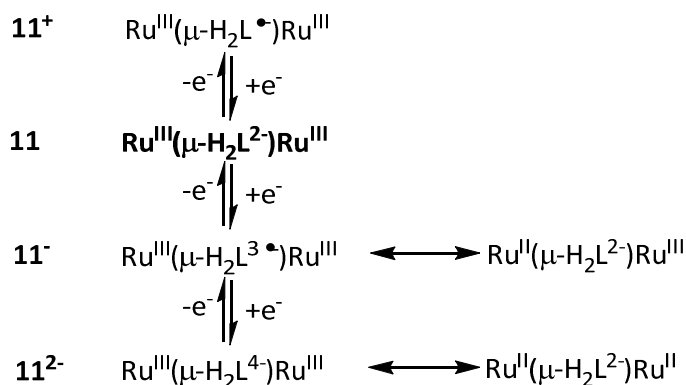


Abb. 7-6: Redoxschema von $\mathbf{11}^n$.

Verbindung $\mathbf{12}^{3+}(\text{ClO}_4)_3$ mit den elektronenarmen $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Fragmenten weist zwei NIR-Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 1530 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 1950 \text{ nm}$ auf.

Die bei der Reduktion von $\mathbf{12}^{3+}$ zu $\mathbf{12}^{2+}$ gefundenen Absorptionen bestätigen die berechnete Bandenlage (s. Tab. 4-8). Der reduzierte Komplex lässt sich daher am besten durch eine $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Konfiguration beschreiben.

Aus den UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Untersuchungen in Verbindung mit DFT-Rechnungen konnte das folgende Redoxschema für Verbindung $\mathbf{12}^{3+}$ aufgestellt werden:

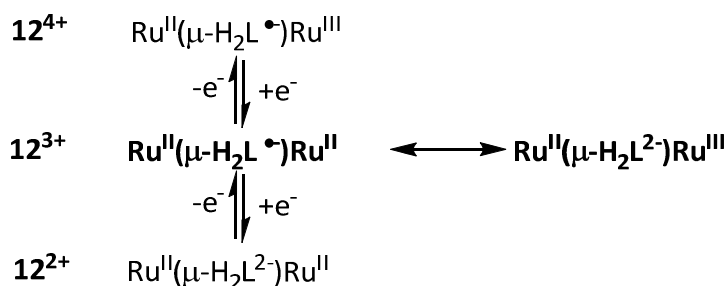


Abb. 7-7: Redoxschema von $\mathbf{12}^{n+}$.

Kap. 5 befasst sich mit ESR-, sowie spektroelektrochemischen UV/Vis/NIR-Messungen der von P. Mondal aus der Arbeitsgruppe G. K. Lahiri zur Verfügung gestellten einkernigen $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NIN})$ - ($\mathbf{13}^+$) als auch der zweikernigen $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NIN})\text{Ru}(\text{acac})_2$ -Komplexe ($\mathbf{14}^{2+}$; NIN = Indigo-bis(N-phenylimin)).

Besonders hervorzuheben ist die ungewöhnliche *cis*-Konfiguration des Nindigos in den beiden Komplexen ($\mathbf{13}^+$ und $\mathbf{14}^{2+}$) (s. Abb 7-8). Es konnten an den einelektronen-reduzierten bzw. -oxidierten Spezies ESR-Messungen durchgeführt werden; erwartungsgemäß zeigen die diamagnetischen Ausgangszustände $\mathbf{13}^+$ bzw. $\mathbf{14}^{2+}$ keine ESR-Signale. Das ESR-Spektrum von $\mathbf{13}$ zeigt das Signal eines organischen Radikals mit einem g-Wert von 2.0025, welches mit zwei ^{14}N -Hyperfeinaufspaltungen (0.325 mT bzw. 0.360 mT) simuliert wurde. Die unterschiedlichen Hyperfeinaufspaltungen können der asymmetrischen Struktur von $\mathbf{13}$ zugeschrieben werden. Einelektronen-Oxidation zu $\mathbf{13}^{2+}$ ergibt bei 110 K ein ESR-Signal, das mit einer stärkeren Beteiligung des Metalls am SOMO erklärt werden kann. Mulliken DFT-Rechnungen der Spindichte beziffern die Rutheniumbeteiligung auf 12.5 % (s. Tab. 5-9). Die Einelektronen-Reduktion bzw. -Oxidation des zweikernigen Komplexes $\mathbf{14}^{2+}$ deuten auf ein anderes Verhalten hin. Hier zeigen beide Prozesse bei 110 K eine starke Metallbeteiligung mit g-Anisotropien von $\Delta g = 0.23$ für $\mathbf{14}^+$ und $\Delta g = 0.54$ für $\mathbf{14}^{3+}$.

Die Komplexe zeigen im Lösungsmittelfenster (0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung) fünf cyclovoltammetrisch reversible Redoxprozesse auf, von denen jeweils drei Prozesse, zwei Oxidationen und eine Reduktion für $\mathbf{13}^+$ bzw. eine Oxidation und zwei Reduktionen für $\mathbf{14}^{2+}$ spektroelektrochemisch (UV/Vis/NIR) reversibel sind.

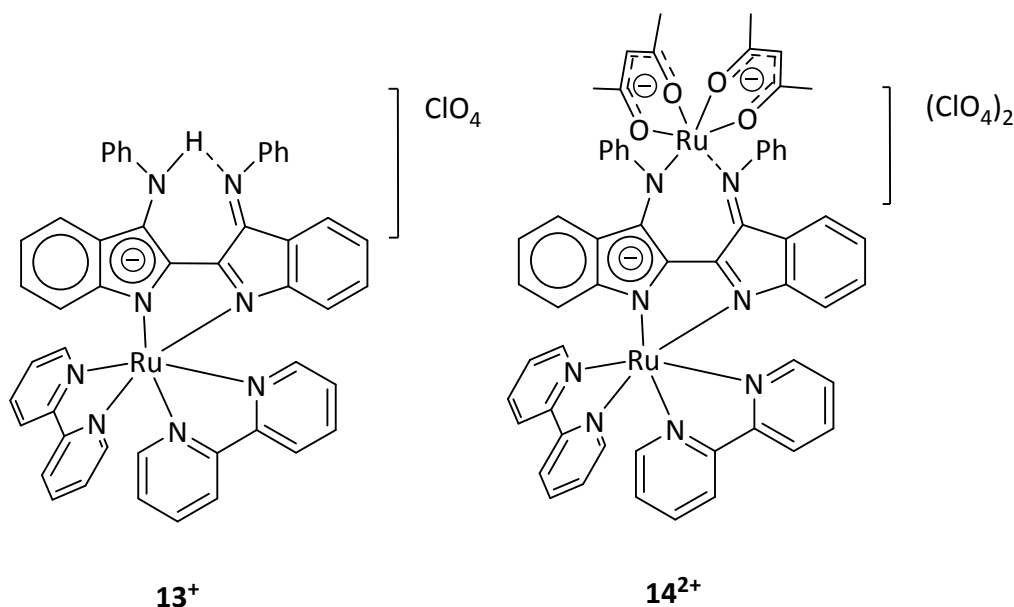


Abb 7-8: Struktur-Formeln von $\mathbf{13}^+$ und $\mathbf{14}^{2+}$, wie sie aus den Kristallstrukturdaten sowie durch spektroskopische Ergebnisse ermittelt werden konnten.

Der Grundzustand von $\mathbf{13}^+$ wird hauptsächlich von drei Absorptionen mit starkem MLCT-Charakter bei $\lambda_{\max} = 1050, 756$ und 484 nm bestimmt, die nach Reduktion durch neue, hauptsächlich nindigobasierte Intraligand-Übergänge ersetzt werden. Einelektronen Oxidation zu $\mathbf{13}^{2+}$ führt zu verschiedenen NIR-Übergängen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine der Oxidationen unter Protonenabspaltung stattfindet. Anhand der UV/Vis/NIR-Daten und DFT-Rechnungen konnte das folgende Redoxschema aufgestellt werden:

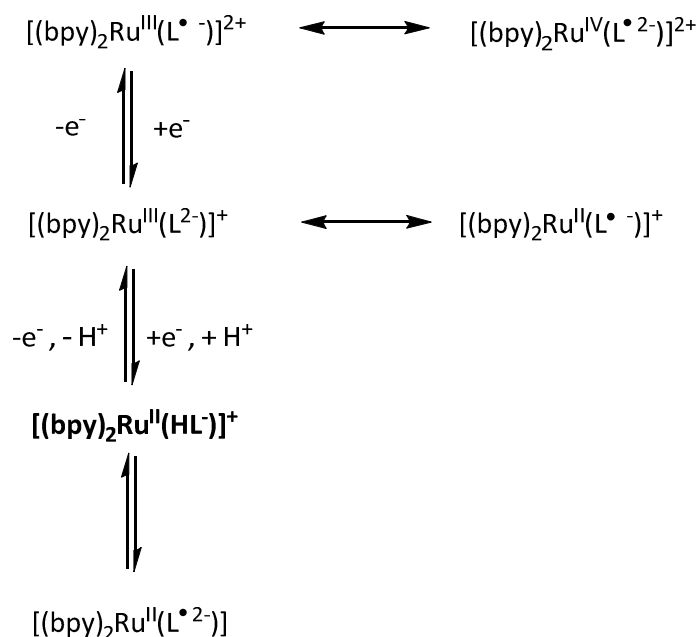


Abb. 7-9: Zuordnung der Oxidationsstufen im Redoxschema von $\mathbf{13}^n$.

Das UV/Vis/NIR-Spektrum des Grundzustandes von $\mathbf{14}^{2+}$ zeigt eine starke Absorption bei $\lambda_{\max} = 650$ nm ($\epsilon = 35810 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) was in Kombination mit DFT-Rechnungen auf einen $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}^{\bullet})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^{2+}$ -Zustand schließen lässt. Die erste Oxidation von $\mathbf{14}^{2+}$ zu $\mathbf{14}^{3+}$ erfolgt wie schon für die Oxidation von $\mathbf{13}^+$ zu $\mathbf{13}^{2+}$ am Nindigo-Brückenliganden.

Das UV/Vis/NIR-Spektrum der ersten Reduktion zu $\mathbf{14}^+$ zeigt NIR-Banden bei $\lambda_{\max} = 1370$ und 1124 nm, welche auf einen gemischtvalenten Zustand schließen lassen, welcher nur nach Reduktion des Nindigos erhalten werden kann.

Aus den UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Untersuchungen in Verbindung mit DFT-Rechnungen konnte das folgende Redoxschema aufgestellt werden:

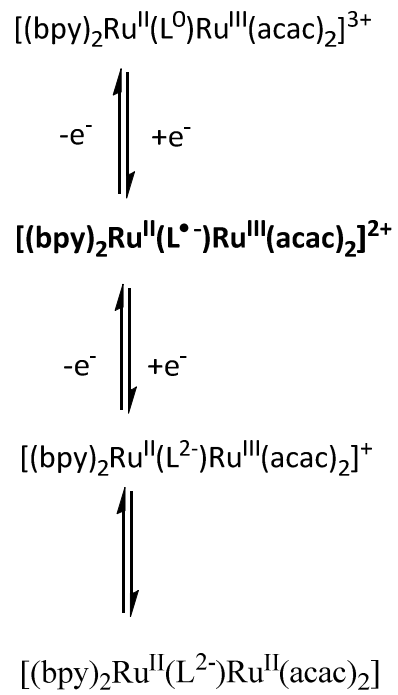


Abb. 7-10: Zuordnung der Oxidationsstufen im Redoxschema von **14ⁿ**.

8 Summary

The discussion dealing with the coordination properties of the 2,1,3-benzochalcogenadiazole ligands (BCD) are found in Chap. 2, which is combined with the tungsten- and rheniumcomplexfragments as well as with the di-benzochalkogenadiazolesystem of bis ([1,2,5]thiadiazolo[2,3-c:5,6c']-1,4-benzochinon (BTDB) and the rheniumcarbonylcomplexes are discussed in Chap. 3.

Quality crystals of the tungstenbenzochalcogenadiazolepentacarbonylcomplexes $[W(CO)_5(BCD)]$ **1/2** were obtained and allowed for xray structural analysis (Chap. 2). The structures show that the tungsten is bonded exclusively though the nitrogen.

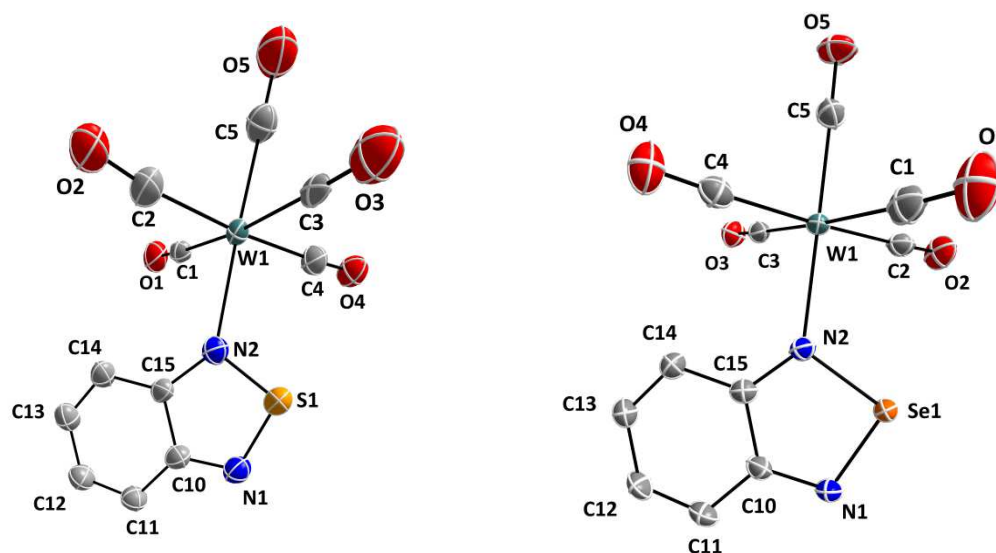


Fig. 8-1: Molecular structures of **1** (left) and **2** (right) in the crystal.

With these structures it was possible to perform DFT calculations. The DFT calculations helped to clarify two unsettled or rather controversial questions. ^{[6],[40]} On the one hand it could be shown that even in solvents the energy barrier between a nitrogen coordinated and a selenium coordinated form is high (0.42 eV for $W(CO)_5BSD$ **2** and 0.34 eV for the reduced $[W(CO)_5(BSD)]^-$ **2⁻**). Therefore it was concluded that under standard conditions the transition between both forms is not possible. On the other hand, it could be shown that despite the coordination to tungstenpentacarbonyl the singly occupied molecular orbital (SOMO) of the one electron reduced species **1⁻** and **2⁻** feature no substantial metal contribution and therefore the reduction is completely ligand based.

Beside the structural and theoretical analysis of Complex **1** and **2**, it was possible to perform spectroelectrochemical UV/Vis/NIR measurements. This confirmed the DFT calculations which show purely ligand character. The irreversible oxidations were not investigated.

In addition to the deeper study of the tungstencomplexes the new complex **3**⁺[BF₄⁻] containing one Rhenium(bipyridine)tricarbonylfragment and the BSD ligand was synthesized according to figure 8-2.

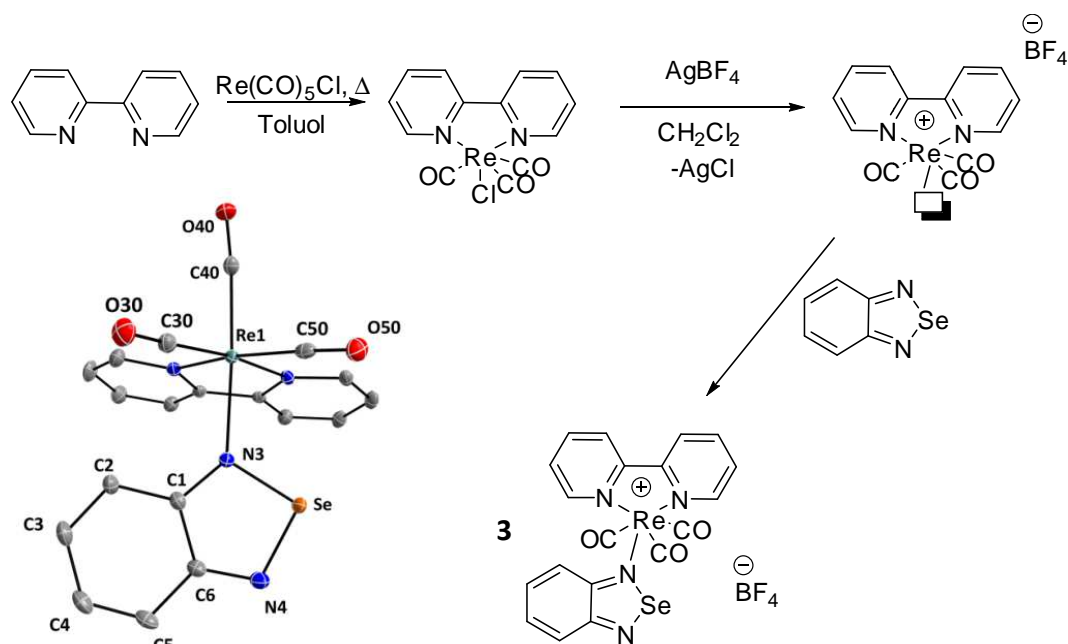


Fig. 8-2: Synthesis pattern and molecular structure of **3**⁺[BF₄⁻] in the Crystal.

Also complex **3**⁺[BF₄⁻] was fully characterized and analyzed by spectroelectrochemical Measurements and DFT calculations.

In spectroelectrochemical measurements in the IR and UV/Vis region it is shown that the one electron reduction occurs solely at the ligand. Additionally the DFT calculated high electron density on the chalcogenatoms was indicated by the hyperfinecoupling to the ⁷⁷Se isotope in electron paramagnetic measurements.

Chapter 3 engaged the spectroelectrochemical properties of the BTDB complex **6** (s. Fig. 8-4) and its behavior as a ligand. BTDB is capable of being reduced by two electrons, with a reversible first reduction followed by a second reduction. The second reduction is reversible if NBu₄BF₄ is used as supporting electrolyte, but irreversible if NBu₄PF₆ is used as supporting electrolyte.

Aided by differential pulse voltammetry it was shown that at potentials below anodic to the second reduction ($E_{pc} < -1.7$ V vs. ferrocen) of the BTDB ligand, results in a reaction forming a second electroactive species **6*** with an identical first reduction and a second reduction anodically shifted (-0.1 V).

A variation of the „Equilibrierungszeit“ (EQtime) (time the solution is exposed to a potential with $E < -1.7$ V) shows, that **6*** is dependent on the EQtime (the higher the EQtime the higher the **6*** concentration).

During the investigation of the reaction from molybdenumhexacarbonyl with BTDB (**9**), a secondary product was isolated and analyzed cristallographically.

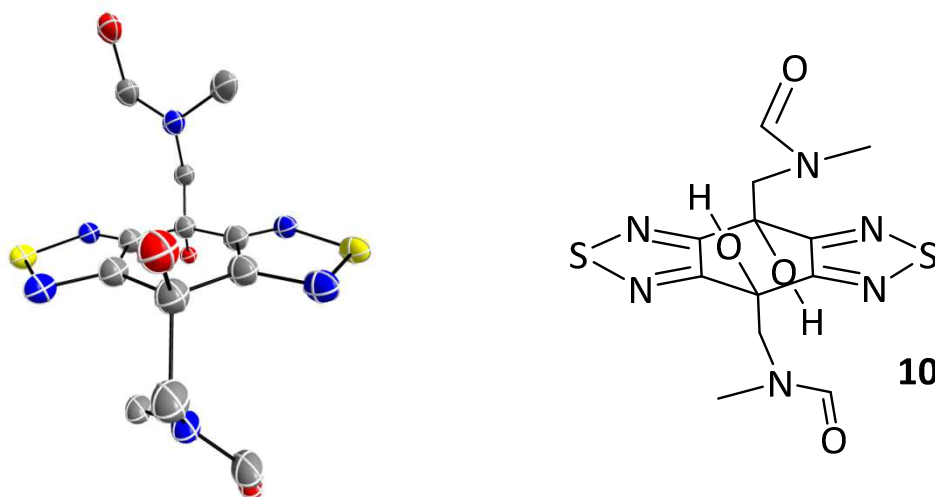


Fig. 8-3: Molecular structure of **10**, obtained from a solution of DMF and **9**.

From the spectroelectrochemical (EPR, UV/Vis, IR) results and the comparison to earlier investigations from H. Bock, P. Hänel and R. Neidlein^[71] it was shown that a reductive substitution of BTDB (as in **10**) leads to a shift of the second reduction, yet keeping the potential of the first reduction which occurs mainly on the benzothiadiazole unit (Spindensity Oxigen: 0.1 %). Due to the electrolyte dependency of the second reduction it is reasonable to assume that a substitution reaction occurs to a substance **6*** similar to **10**. This not isolatable product (**6***) of the free ligand forms also catalytically with ferrocen/ferrocenium which is used as a standard in cyclovoltammetry.

In addition to the knowledge from the free Ligand **6** it was possible to synthesize and partially characterize two new Complexes **7/8** with Rheniumpentacarbonylchloride.

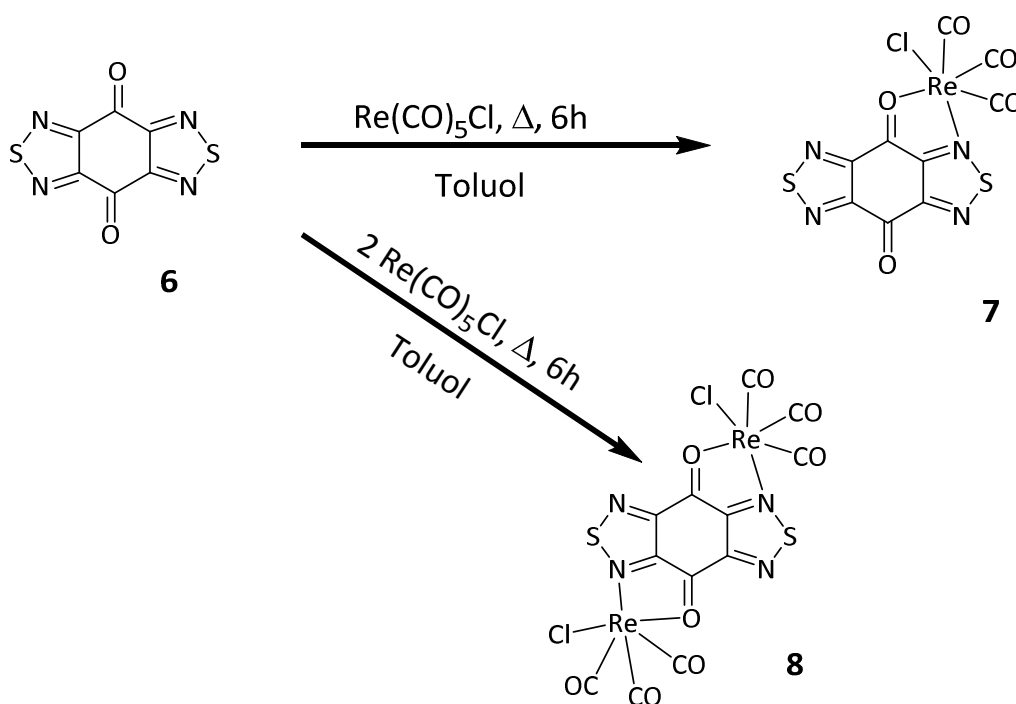


Fig. 8-4: Synthesis pattern for **7** and **8**.

The composition was determined by elemental analysis, IR spectroscopy and cyclic voltammetry, but through low solvability in common solvents it was not possible to define the absolute coordination of the rhenium fragments. While spectroelectrochemical measurements were not possible for **8**, the influence of the rhenium tetracarbonyl could be analyzed via spectroelectrochemical investigations of **7**.

The first section (Chapter 2 and 3), show the impact on the tungsten/rhenium coordination on the properties of BCD and BTDB ligands.

Further researches need to show how the complexation influences the electronic and spectroscopic properties of the polymers containing BCD or BTDB monomers.

In Chap. 4 the from A. Mandal of the work group G. K. Lahiri provided metal complexes of 1,4-Diimino-9,10-anthraquinone (H_4L) with either electron rich $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ (**11** (*rac*)) respectively **11'** (*meso*)) or electron poor $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}^{2+}$ fragments (**12**³⁺(ClO_4)₃ (*meso*)) were investigated. The diastereomers **11** and **11'** show similar electrochemical behaviour and therefore EPR and spectroelectrochemical UV/Vis/NIR measurements were done only for the racemic mixture **11**.

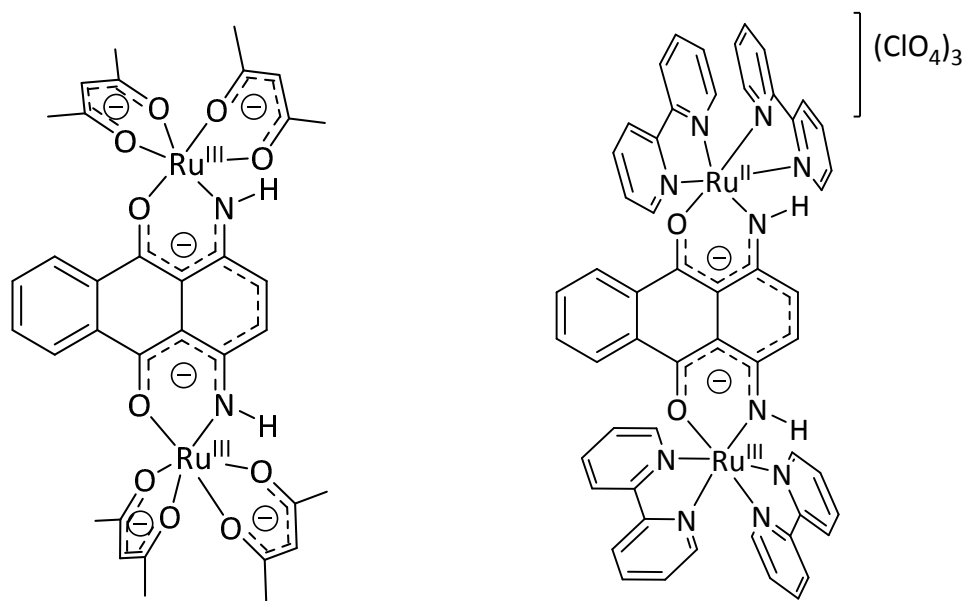


Fig. 8-5: Compound **11** und **12**³⁺(ClO₄)₃.

The neutral form **11** as well as the one electron oxidized/reduced species were investigated by EPR spectroscopy. It was not possible at room temperature or 110 K to detect any EPR signals. The fast relaxation times of the complexes exclude EPR measurements and confirm together with the shifted ¹H NMR signals the calculated spinstate of $S = 1$.

Unlike **11** compound **12**(ClO₄)₃ shows a rhombic EPR signal in 0.1 M NBu₄PF₆ dichloromethane solution at 110 K. The absence of any signal at room temperature and the anisotropy of the g -values ($\langle g \rangle = 2.009$ und $\Delta g = 0.104$) point toward a significant metal participation with the SOMO of the bridging ligand. As expected one electron redox steps led to an EPR silent species.

The complexes show several redox steps. Beside the expected UV/Vis absorptions, which could be attributed to several MLCT, d-d, or intraligand transitions, the bands in the near infrared for the oxidized ($\lambda_{\text{max}} = 2050 \text{ nm}$ **11**⁺) as well as for the reduced form ($\lambda_{\text{max}} = 2200 \text{ nm}$ **11**⁻) were noticeable. These bands were attributed to some intervalence charge transfer (IVCT) transitions between Ru(d π)/acac(π) and Ru(d π)/H₂L(π^*) (**11**⁺) respectively Ru(d π) and Ru(d π)/H₂L(π^*) (**11**⁻).

On the basis of the UV/Vis/NIR data and DFT calculations the following redox schema for **11** was constructed:

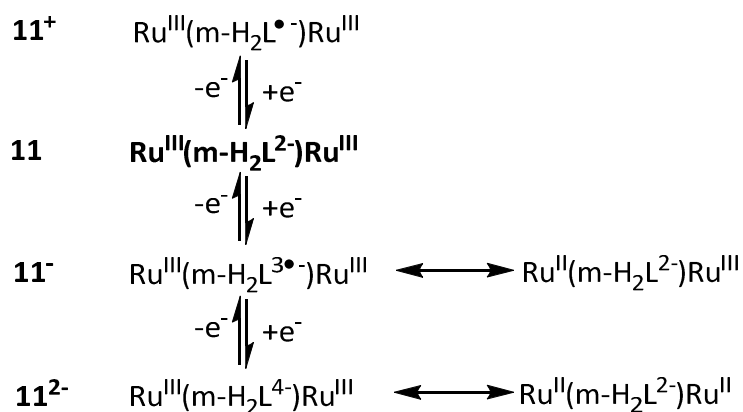


Fig. 8-6: Redox schema of $\mathbf{11}^n$.

Compound $\mathbf{12}^{3+}(\text{ClO}_4)_3$ with the electron poor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ fragments shows two NIR bands at $\lambda_{\text{max}} = 1530 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{max}} = 1950 \text{ nm}$. The absorptions detected for the reduction from $\mathbf{12}^{3+}$ to $\mathbf{12}^{2+}$ confirmed the calculated transitions (s. tab. 4-8), therefore the reduced complex is best described as $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$.

On the basis of the UV/Vis/NIR data and DFT calculations the following redox schema for $\mathbf{12}^{3+}$ was constructed:

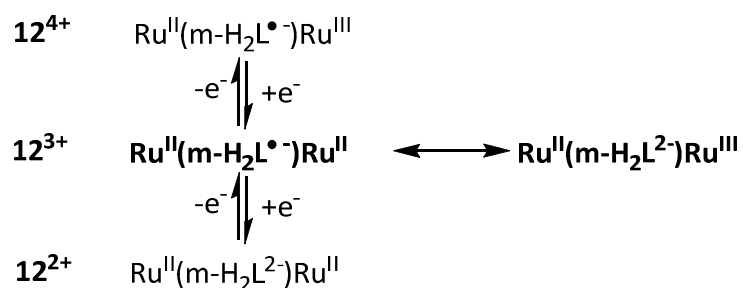


Abb. 8-7: Redox schema of $\mathbf{12}^{n+}$.

Chapter 5 deals with EPR, as well as spectroelectrochemical UV/Vis/NIR measurements of the from P. Mondal of the work group G. K. Lahiri provided metal complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NIN})](\text{ClO}_4)$ ($\mathbf{13}^+$) and $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NIN})\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{ClO}_4)_2$ ($\mathbf{14}^{2+}$; NIN = Indigo-bis(N-phenylimin)).

Especially it is to mention that the Nindigo ligand in both complexes ($\mathbf{13}^+$ und $\mathbf{13}^{2+}$) (s. Fig. 8-8) is unusual *cis* configured. It was possible to perform EPR measurements of the

one electron reduced as well as the one electron oxidized species, as expected, the diamagnetic ground state $\mathbf{13}^+$ and $\mathbf{14}^{2+}$ show no EPR signals. The EPR Spectrum of $\mathbf{13}$ displays an organic centered radical simulated with a g-value of 2.0025 and two ^{14}N hyperfinecouplings (0.325 mT and 0.360 mT). The two different hyperfinecouplings can be attributed to the asymmetric structure of $\mathbf{13}$. One electron oxidation at 110 K leads to a signal with a more metal centered SOMO. Mulliken DFT spindensity calculations number the involvement of ruthenium to 12.5 % (s. Tab. 5-9).

The one electron reduction and oxidation of $\mathbf{14}^{2+}$ shows different behaviours. Both processes have strong metal involvement with g anisotropies of $\Delta g = 0.23$ for $\mathbf{14}^+$ and $\Delta g = 0.54$ for $\mathbf{14}^{3+}$.

The substances reveal five redox processes within the solvent window (0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ solution) of which in each case three processes, two oxidations and one reduction for $\mathbf{13}^+$ and one oxidation and two reductions for $\mathbf{14}^{2+}$, are all spectroelectrochemically reversible.

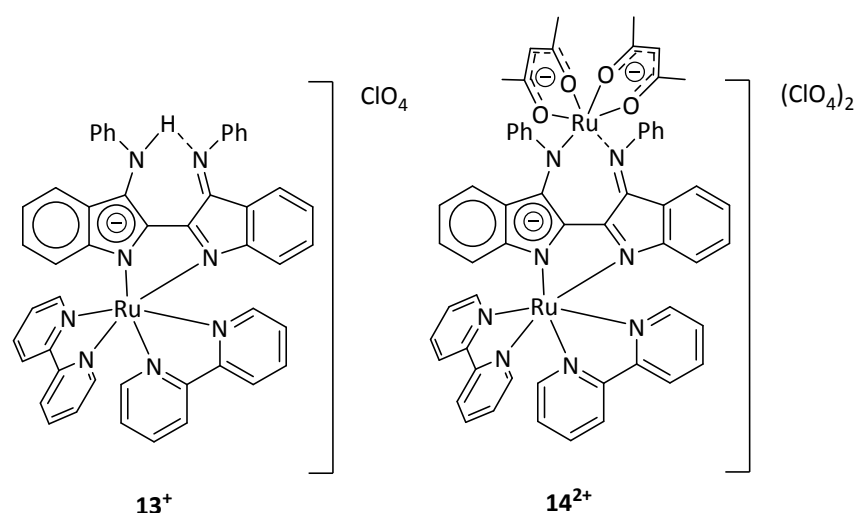


Fig 8-8: Compound $\mathbf{13}^+$ und $\mathbf{14}^{2+}(\text{ClO}_4)_2$.

The ground state of $\mathbf{13}^+$ is determined mostly by three absorptions with strong MLCT character at $\lambda_{\text{max}} = 1050, 756$ and 484 nm, which are replaced after the reduction by mainly nindigo based intraligand transitions.

One electron oxidation to $\mathbf{13}^{2+}$ leads to various NIR transitions. The oxidation occurs likely under abstraction of a proton.

Based on the UV/Vis/NIR data and DFT calculations the following redox schema for $\mathbf{13}^+$ could be constructed:

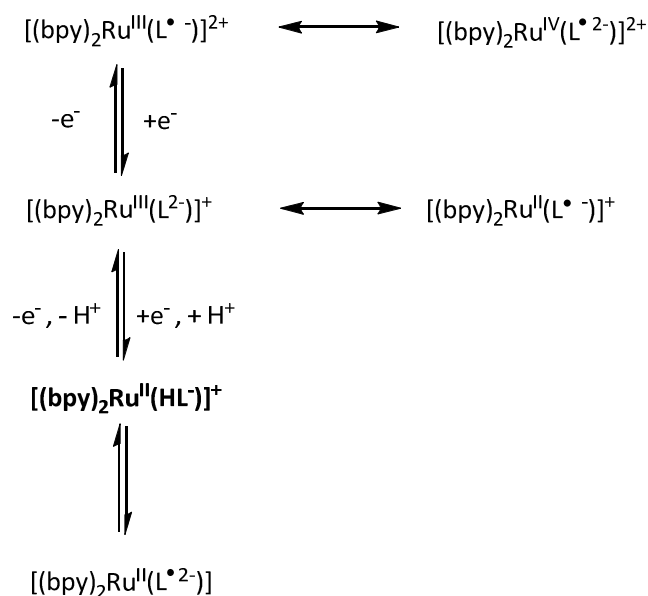


Fig. 8-9: Redox schema of $\mathbf{13}^n$.

The UV/Vis/NIR spectrum from $\mathbf{14}^{2+}$ shows a strong absorption at $\lambda_{\text{max}} = 650$ nm ($\epsilon = 35810 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) which leads in combination with DFT calculations to a $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}^\bullet)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^{2+}$ situation. Like the oxidation of $\mathbf{13}^+$ to $\mathbf{13}^{2+}$, the first oxidation from $\mathbf{14}^{2+}$ to $\mathbf{14}^{3+}$ occurs at the nindigo bridge.

UV/Vis/NIR analysis of the first reduction to $\mathbf{14}^+$ shows two NIR transitions at $\lambda_{\text{max}} = 1370$ and 1124 nm which suggest a mixed valence state, which is only possible after the reduction of nindigo.

Based on the UV/Vis/NIR data and DFT calculations the following redox schema could be constructed:

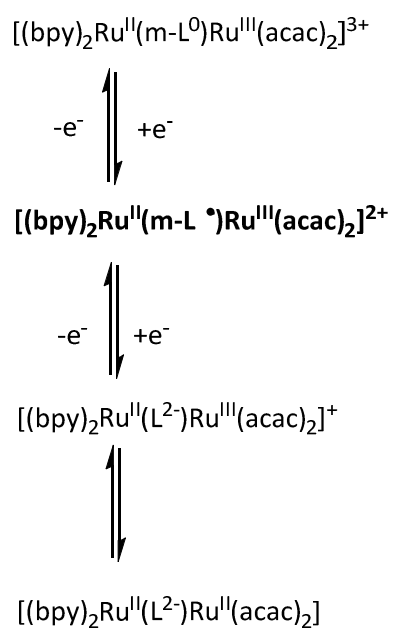


Abb. 8-10: Redox schema of **14ⁿ**.

9 Literatur

- [1] S. Kohlmann, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 101, L21.
- [2] G. G. Wallace, T. E. Campbell, P. C. Innis: *Putting function into fashion: Organic conducting polymer fibres and textiles*. In: *Fibers and Polymers*. 8, **2007**.
- [3] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 347.
- [4] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, 40, 1981.
- [5] F. B. Koyuncu, E. Sefer, S. Koyuncu, E. Ozdemir, *Polymer* **2011**, 5772.
- [6] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 264, 317.
- [7] S. Kohlmann, W. Kaim, *Z. anorg. allg. Chem.* **1989**, 575, 97.
- [8] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* **1967**, 247.
- [9] Berndt, A., Jones, M.T., Lehnig, M., Lunazzi, L., Placucci, G., Stegmann, H.B., Ulmschneider, K.B, *Organic anionic radicals/ Organische Anionische Radikale*, Springer, Berlin-Heidelberg, **1980**.
- [10] Z. Barbierikova, A. Stasko, J. Semanova, D. Dvoranova, M. Karabin, M. Bella, V. Milata, V. Brezova *Monatsh. Chem.* **2014**, 145, 1449.
- [11] W. Kaim *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9752.
- [12] (a) Suzuki, T.; Kabuto, C.; Yamashita, Y.; Mukai, T.; Miyashi, T.; Saito, G. *Bull. Chem. SOC. Jpn.* **1988**, 61, 483. (b) Suzuki, T.; Yamashita, Y.; Kabuto, C.; Miyashi, T. *J. Chem. SOC Chem. Commun.* **1989**, 1102. (c) Ugawa, A.; Iwasaki, K.; Kawamoto, A.; Yakushi, K.; Yamashita, Y.; Suzuki, T. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 14718. (d) Tsubata, Y.; Suzuki, T.; Yamashita, Y.; Mukai, T.; Miyashi, T. *Heterocycles* **1992**, 33, 337. (e) Yamashita, Y.; Tanaka, S.; Imaeda, K.; Inokuchi, H.; Sano, M. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5517. (f) Yamashita, Y.; Miyashi, T. *Chem. Lett.* 1988, 661. J. W. Lown, *Pharmacol. Ther.* **1993**, 60, 185.
- [13] W. Kaim, G.K. Lahiri, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1778.
- [14] S. Ernst, P. Hänel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. J. Roth, *Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1733.
- [15] S. Roy, B. Sarkar, H.-G. Imrich, J. Fiedler, S. Zálíš, R. Jiménez -Aparicio, F. A. Urbanos, S. M. Mobin, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 9273.

- [16] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- [17] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *77*, 347.
- [18] (a) Das, A. K.; Hübner, R.; Sarkar, B.; Fiedler, J.; Záliš, S.; Lahiri, G. K.; Kaim, W. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8913–8921. (b) Das, D.; Mondal, T. K.; Chowdhury, A. D.; Weisser, F.; Schweinfurth, D.; Sarkar, B.; Mobin, S. M.; Urbanos, F. A.; Jiménez-Aparicio, R.; Lahiri, G. K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8377–8390. (c) Agarwala, H.; Das, D.; Mobin, S. M.; Mondal, T. K.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 216–225. (d) Das, D.; Sarkar, B.; Kumbhakar, D.; Mondal, T. K.; Mobin, S. M.; Fiedler, J.; Urbanos, F. A.; Jiménez-Aparicio, R.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11030–11040. (e) Das, D.; Mondal, T. K.; Mobin, S. M.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9800–9810. (f) Das, D.; Das, A. K.; Sarkar, B.; Mondal, T. K.; Mobin, S. M.; Fiedler, J.; Záliš, S.; Urbanos, F. A.; Jiménez-Aparicio, R.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11853–11864. (g) Patra, S.; Sarkar, B.; Mobin, S. M.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2003**, *43*, 6469–6473. (h) Maji, S.; Patra, S.; Chakraborty, S.; Mobin, S. M.; Janardanan, D.; Sunoj, R. B.; Lahiri, G. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 314–323. (i) Bag, N.; Lahiri, G. K.; Basu, P.; Chakravorty, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 113–117. (j) Bag, N.; Pramanik, A.; Lahiri, G. K.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 40–45. (k) Ebadi, M.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 467–474. (l) Metcalfe, R. A.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4762–4771. (m) Masui, H.; Lever, A. B. P.; Dodsworth, E. S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 258–267. (n) Schwederski, B.; Kaim, W. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 123–126. (o) Masui, H.; Lever, A. B. P.; Auburn, P. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2402–2410. (p) Haga, M.; Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 447–453. (q) Salmonsén, R. B.; Abelleira, A.; Clarke, M. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 385–387. (r) Waldhör, E.; Schwederski, B.; Kaim, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2109–2111. (s) Pierpont, C. G. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 415–433. (t) Pierpont, C. G.; Attia, A. S. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 33–51. (u) Pierpont, C. G.; Lange, C. W. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331–442. (v) Dei, A.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sorace, L. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827–835. (w) Lever, A. B. P.; Gorelsky, S. I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 153–167. (x) Bhattacharya, S. *Polyhedron* **1994**, *13*, 451–456. (y) Kurihara, M.; Daniele, S.; Tsuge, K.; Sugimoto,

- H.; Tanaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 867–875. (z) Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P.; Ebadi, M. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 97–105.
- [19] O. Hinsberg, *Ber. Dt. chem. Ges.* **1889**, 2895.
- [20] V. Luzzati, *Acta Cryst.* **1951**, 4, 193.
- [21] F. Hartl, H. Luyten, H. A. Nieuwenhuis, G. Schoemaker, *Appl. Spectrosc.* 1994, 48, 1522.
- [22] M. Bublin, M. J. Krafft, L. Steudle, R. Hübner, J. S. Field, S. Zálíš, W. Kaim *Organometallics* **2012**, 6305.
- [23] Herberhold, M. *Metal π Complexes* Elsevier: Amsterdam, **1972**; Vol. II, p 301.
- [24] Stolz, I. W.; Dobson, G. R.; Sheline, R. K. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1264.
- [25] Kaim, W.; Kohlmann, S.; Ernst, S.; Olbrich-Deussner, B.; Bessenbacher, C.; Schulz, A. J. *Organomet. Chem.* **1987**, 321, 215.
- [26] F. L. Tobiasson, J. H. Goldsetin, *Spectrochim. Acta* **1969**, 25A, 1027.
- [27] N. M. D. Brown, P. Bladon, *Spectrochim. Acta* **1968**, 29A, 1869.
- [28] R. W. Hill, L. E. Sutton, *J. Chim. Phys.* **1949**, 46, 244.
- [29] J. W. Linett, R. M. Rosenberg, *Tetrahedron* **1964**, 20, 53.
- [30] G. T. Strom, G. A. Russell. *J. Am. Chem. Soc.* **165**, 87, 3326.
- [31] G. W. H. Cheeseman, C. J. Turner, *Org. Magn. Res.* **1974**, 6, 430.
- [32] J. Neve, M. Hanocq, L. Molle, *Microchim. Acta* **1980**, 41.
- [33] C. Edder, P. B. Armstrong, K. B. Prado, J. M. J. Frechet, *Chem. Commun.* **2006**, 1965.
- [34] M. Helgesen, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, R. A. J. Janssen, *Chem. Mater.* **2009**, 21(19), 4669.
- [35] S. V. Potts, L. J. Barbour, D. A. Haynes, J. M. Rawson, G. O. Lloyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12948.
- [36] G. S. Papaefstathiou, A. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Psycharis, P. Gatteschi, S. P. Perlepes, *Crystal Growth & Design* **2001**, 1, 191.
- [37] A. Weissenberger, E. C. Taylor, J. V. Metzger, *The chemistry of Heterocyclic Compounds: Thiazole and its Derivates part I*, John Wiley, New York, **1979**.
- [38] F. Garo, R. Häner, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2801.
- [39] W. Kaim, V. Kasack, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 712.
- [40] R. Meij, T. A. M. Kaandorp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 203.

- [41] Z. D. Alejandro, J. Metta-Magana, J. E. Nunez, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7188.
- [42] G. S. Papaefstathiou, A. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Psycharis, A. Gantis, S. P. Perlepes, A. Escuer, R. Vicente, E. G. Bakalbassis *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 371.
- [43] M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Nakamura, S. Akiyama, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1284.
- [44] M. M. Muir, M. E. Cadiz, A. Baez, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 151, 209.
- [45] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [46] J. P. Perdew, K. Burke and M. Enzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
- [47] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
- [48] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, 6104.
- [49] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.
- [50] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669.
- [51] M. A. Fox, J. K. Whitesell: *Organische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.
- [52] D. B. Grotjahn, A. J. Apponi, M. A. Brewster, X. Ju, L. M. Ziurys, *Angew. Chem* **1998**, 110, 2824.
- [53] A. F. Cozzolino, I. Vargas-Baca, S. Mansour, A. H. Mahmoudkhani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3184.
- [54] A. J. Zhou, S. L. Zheng, Y. Fang, M. L. Tong, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4457.
- [55] M Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am Chem. Soc.* **1996**, 118, 8077.

- [56] R. D. Gordon, R. F. Yang, *J. Mol. Spectros.* **1971**, 39, 295.
- [57] W. Kaim, H. E. A. Kramer, C. Vogler, J. Rieker, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 107.
- [58] A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organomet.* **1996**, 15, 236.
- [59] D. B. MacQueen, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7470.
- [60] T.-S. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 43, 338.
- [61] 2. G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 931-967.
- [62] 3. ADF 2010.01, SCM, Vrije Universiteit, Amsterdam, <http://www.scm.com>, Amsterdam, The Netherlands, Editon edn., **2005**.
- [63] Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358.
- [64] L. H. Gade *Koordinationschemie*, Viley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [65] Mulliken, R. S.; Person, W. B. *Molecular Complexes*. New York and London: Wiley-Interscience, **1969**.
- [66] A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organomet.* **1996**, 15, 236.
- [67] S. Plebst, Universität Stuttgart (Diplomarbeit), **2010**.
- [68] C. R. Johnson, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1983**, 1117.
- [69] F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.* **1844**, 51, 145.
- [70] a) R. Neidlein und P. Leinberger, *Chem.-Ztg.* 99, 433 (1975). b) R. Neidlein und P. Leinberger, *Angew. Chem.* 87, 811 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* c) R. Neidlein und P. Leinberger, *Chem.-Ztg.* 99, 465 (1975). d) R. Neidlein und P. Leinberger, *Chem.-Ztg.* 101, 35 (1977). e) R. Neidlein und P. Leinberger, *Synthesis* 1977, 63. f) R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, *Chem. Ber.* 110, 3149 (1977). g) R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, *Chem. Ber.* 111, 698 (1978). h) R. Neidlein, P. Leinberger und A. Hotzel, *Org. Mass Spectrom.* 12, 628 (1977). i) R. Neidlein und W. Lehr, *Chem.-Ztg.* 104, 111 (1980). j) R. Neidlein und W. Lehr, *Chem.-Ztg.* 104, 200 (1980). k) R. Neidlein und W. Lehr, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 314, 478 (1981). l) R. Neidlein und W. Lehr, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 314, 650 (1981). m) R. Neidlein und W. Lehr, *Heterocycles* 16, 1187 (1981)
- [71] H. Bock, P. Häbel, R. Neidlein, *Phosphorus and Sulfur* **1988**, 39, 235.
- [72] E. Breitmaier, G. Jung *Organische Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [73] R. Neidlein, D. Tran-Viet, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, H-P. Geserich, W. Ruppel, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2898.

- [74] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833.
- [75] P. Zanello, *Inorganic electrochemistry, theorie, practice and application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [76] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6545.
- [77] A. Viehbeck, M. J. Goldberg, C. A. Kovac, *J. Elektrochem. Soc.* **1990**, 137, 1460.
- [78] S. F. Rak, T. H. Jozefiak, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4794.
- [79] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833.
- [80] a) A. DelMedico, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, J. W. Pietro, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2654. b) C. J. da Cunha, E. S. Dodsworth, M. A. Monteiro, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5399.
- [81] C. Remenyi, M. J. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11399.
- [82] (a) Kumbhakar, D.; Sarkar, B.; Das, A.; Das, A. K.; Mobin, S. M.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Dalton Trans.* **2009**, 43, 9645–9652. (b) Ghumaan, S.; Sarkar, B.; Maji, S.; Puranik, V. G.; Fiedler, J.; Urbanos, F. A.; Jiménez-Aparicio, R.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10816–10828. (c) Kumbhakar, D.; Sarkar, B.; Maji, S.; Mobin, S. M.; Fiedler, J.; Urbanos, F. A.; Jiménez-Aparicio, R.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17575–17583. (d) Maji, S.; Sarkar, B.; Mobin, S. M.; Fiedler, J.; Urbanos, F. A.; Jimenez-Aparicio, R.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5204–5211. (e) Ghumaan, S.; Mukherjee, S.; Kar, S.; Roy, D.; Mobin, S. M.; Sunoj, R. B.; Lahiri, G. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4426–4441. (f) Kar, S.; Sarkar, B.; Ghumaan, S.; Janardanan, D.; van Slageren, J.; Fiedlar, J.; Puranik, V. G.; Sunoj, R. V.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4901–4911. (g) Patra, S.; Sarkar, B.; Ghumaan, S.; Fiedler, J.; Zálíš, S.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Dalton Trans.* **2004**, 750–753. (h) Chakarborty, S.; Laye, R. H.; Paul, R. L.; Gonnade, R. G.; Puranik, V. G.; Ward, M. D.; Lahiri, G. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1172–1179. (i) Ghumaan, S.; Sarkar, B.; Patra, S.; van Slageren, J.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2005**, 45, 3210–3214. (j) Braunstein, P.; Demessence, A.; Siri, O.; Taquet, J.-P. *C. R. Chim.* **2004**, 7, 909–913. (k) Masui, H.; Freda, A. L.; Zerner, M. C.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 141–152. (l) Ernst, S.; Hänel, P.; Jordanov, J.; Kaim, W.; Kasack, V.; Roth, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1733–1738. (m) Ernst, S.; Kasack, V.; Bessenbacher, C.; Kaim,

- W. Z. *Naturforsch.* **1987**, 42b, 425–430. (n) Ward, M. D.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275–288. (o) Kasack, V.; Kaim, W.; Binder, H.; Jordanov, J.; Roth, E. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1924–1933. (p) Auburn, P. R.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2551–2553. (q) Metcalfe, R. A.; Vasconcellos, L. C. G.; Mirza, H.; Franco, D. W.; Lever, A. B. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2653–2667. (r) Shukla, A.; Das, A. *Polyhedron* **2000**, 19, 2605–2611. (s) Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1712–1714. (t) Dei, A.; Gatteschi, D.; Pardi, L. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1442–1444. (u) Bruni, S.; Cariati, F.; Dei, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 186, 157–160. (v) Joulie, L. F.; Schatz, E.; Ward, M. D.; Weber, F.; Yellowless, L. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 799–804. (w) Joss, S.; Reust, H.; Ludi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 981–982.
- [83] A. Mandal, H. Agarwala, R. Ray, S. Plebst, S. M. Mobin, J. L. Priego, R. Jiménez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 6082.
- [84] (a) Patra, S.; Sarkar, B.; Ghumaan, S.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6108–6113. (b) Patra, S.; Sarkar, B.; Ghumaan, S.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Dalton Trans.* **2004**, 754–758. (c) Kar, S.; Chanda, N.; Mobin, S. M.; Datta, A.; Urbanos, F. A.; Puranik, V. G.; Jimenez-Aparicio, R.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4911–4920. (d) Ghumaan, S.; Sarkar, B.; Patra, S.; Parimal, K.; Slageren, J. V.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Dalton Trans.* **2005**, 706–712. (e) Patra, S.; Miller, T. A.; Sarkar, B.; Niemeyer, M.; Ward, M. D.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4707–4713. (f) Patra, S.; Mondal, B.; Sarkar, B.; Niemeyer, M.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1322–1327. (g) Kar, S.; Chanda, N.; Mobin, S. M.; Urbanos, F. A.; Niemeyer, M.; Puranik, V. G.; Jimenez-Aparicio, R.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1571–1579. (h) Maji, S.; Sarkar, B.; Patra, S.; Fiedler, J.; Mobin, S. M.; Puranik, V. G.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1316–1325.
- [85] (a) Das, A.; Scherer, T.; Maji, S.; Mondal, T. K.; Mobin, S. M.; Urbanos, F. A.; Jiménez-Aparicio, R.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7040–7049. (b) Koiwa, T.; Masuda, Y.; Shono, J.; Kawamoto, Y.; Hoshino, Y.; Hashimoto, T.; Natarajan, K.; Shimizu, K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6215–6223. (c) Eaton, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3097–3102. (d) Palmer, R. A.; Fay, R. C.; Piper, T. S. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 875–881. (e) Holm, R. H.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5658–5663. (f) Fay,

- R. C.; Piper, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 500–504. (g) Chen, J.-L.; Zhang, X.-U.; Zhang, L.-Y.; Shi, L.-X.; Chen, Z.-N. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1037–1043.
- [86] (a) Hashimoto, T.; Hara, S.; Shiraishi, Y.; Natarajan, K.; Shimizu, K. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 874–875. (b) Hashimoto, T.; Hara, S.; Shiraishi, Y.; Yamauchi, M.; Natarajan, K.; Shimizu, K. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 2207–2216.
- [87] M. A. Fox, J. K. Whitesell *Organische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.
- [88] Chao, G. K. J.; Sime, R. L.; Sime, R. J. *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 2845–2849.
- [89] T. Kundu, A. D. Chowdhury, D. De, S. M. Mobin, A. Dutta, G. K. Lahiri *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4484.
- [90] a) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Jarnadanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 5655. b) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, G. K. Lahiri, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3532.
- [91] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.
- [92] a) Richardson, D. E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 60, 107–129. b) Evans, C. E. B.; Naklicki, M. L.; Rezvani, A. R.; White, C. A.; Kondratiev, V. V.; Crutchley, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13096–13103. (c) Creutz, C.; Newton, M. D.; Sutin, N. J. *Photochem. Photobiol., A* **1994**, 82, 47–59.
- [93] G. G. Sadler, R. N. Gordon, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 180, 271.
- [94] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [95] (a) Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141. (b) Fuentealba, P.; Preuss, H.; Stoll, H.; Szentpaly, L. V. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 89, 418–422.
- [96] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.;

- Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09 (Revision A.02)*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
- [97] (a) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 454–464. (b) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 8218–8225. (c) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439–4450.
- [98] (a) Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995–2001. (b) Cossi, M.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 4708–4718. (c) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669–681.
- [99] Leonid, S. *Chemission 1.7*; **2005–2010**. Available at <http://www.chemission.com>.
- [100] Zhurko, D. A.; Zhurko, G. A. ChemCraft 1.5; Plimus: San Diego, CA. Available at <http://www.chemcraftprog.com>.
- [101] J. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, **2007**.
- [102] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2503.
- [103] W. Kaim, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1650.
- [104] P. Mondal, F. Ehret, M. Bubrin, A. Das, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 8467.
- [105] G. Nawn, K. M. Waldie, S. R. Oakley, B. D. Peters, D. Mandel, B. O. Patrick, R. McDonald, R. G. Hicks, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9826.
- [106] G. Nawn, S. R. Oakley, M. B. Majewski, R. McDonald, B. O. Patrick, R. G. Hicks, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 612.
- [107] G. Nawn, R. McDonald, R. G. Hicks, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10912.
- [108] S. Fortier, O. González-del Moral, C.-H. Chen, M. Pink, J. J. Le Roy, M. Murugesu, D. J. Mindiola, K. G. Caulton, *Chem. Comm.* **2012**, 48, 11082.
- [109] S. Fortier, J. J. Le Roy, C.-H. Chen, V. Vieru, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, D. J. Mindiola, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14670.
- [110] P. Mondal, S. Plebst, R. Ray, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9348.

- [111] a) Pal, S.; Pal, S. *Polyhedron* 2003, 22, 867. (b) Chiu, W.-H.; 433 Guo, C.-X.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 540. 434. (c) Grasa, G. A.; Zanotti-Gerosa, A.; Medlock, J. A.; Hems, W. P. *Org. Lett.* 2005, 7, 1449. (d) Arai, N.; Akashi, M.; Sugizaki, S.; Ooka, H.; 436 Inoue, T.; Ohkuma, T. *Org. Lett.* 2010, 12, 3380.
- [112] Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.
- [113] S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6469.
- [114] a)H. Zollinger, *Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd ed.; VCH: Weinheim, Germany, **1991**. b)L. Serrano-Andrés, B. O. Roos *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 717. c) E. Steingruber, *Indigo and Indigo Colorants. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2004**, 1.
- [115] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- [116] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen: Germany, 1997.
- [117] W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 173.
- [118] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42.
- [119] M. J. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Blonio, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. E. M. Hada, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, O. K. Y. Honda, H. Nakai, T. Vreven, J. A. M. Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, J. T. S.S. Iyengar, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01., Gaussian, Inc, Wallingford CT, **2009**.
- [120] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- [121] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, 3. ed., Pergamon Pr., Oxford [u.a.], **1988**.

10 Anhang

10.1 Anhang zu 2.2.2

Rechnung zu 2.2.2.:

Es gilt mit $k_B = 8.6173324(78) \cdot 10^{-5}$ eV:

$1 \text{ eV} = 1.16045 \cdot 10^4 \text{ K}$, daraus folgt direkt $0.42 \text{ eV} = 4873.89 \text{ K}$.

Analog für 0.34 eV : 3945.6 K .

10.2 Anhang zu 2.3

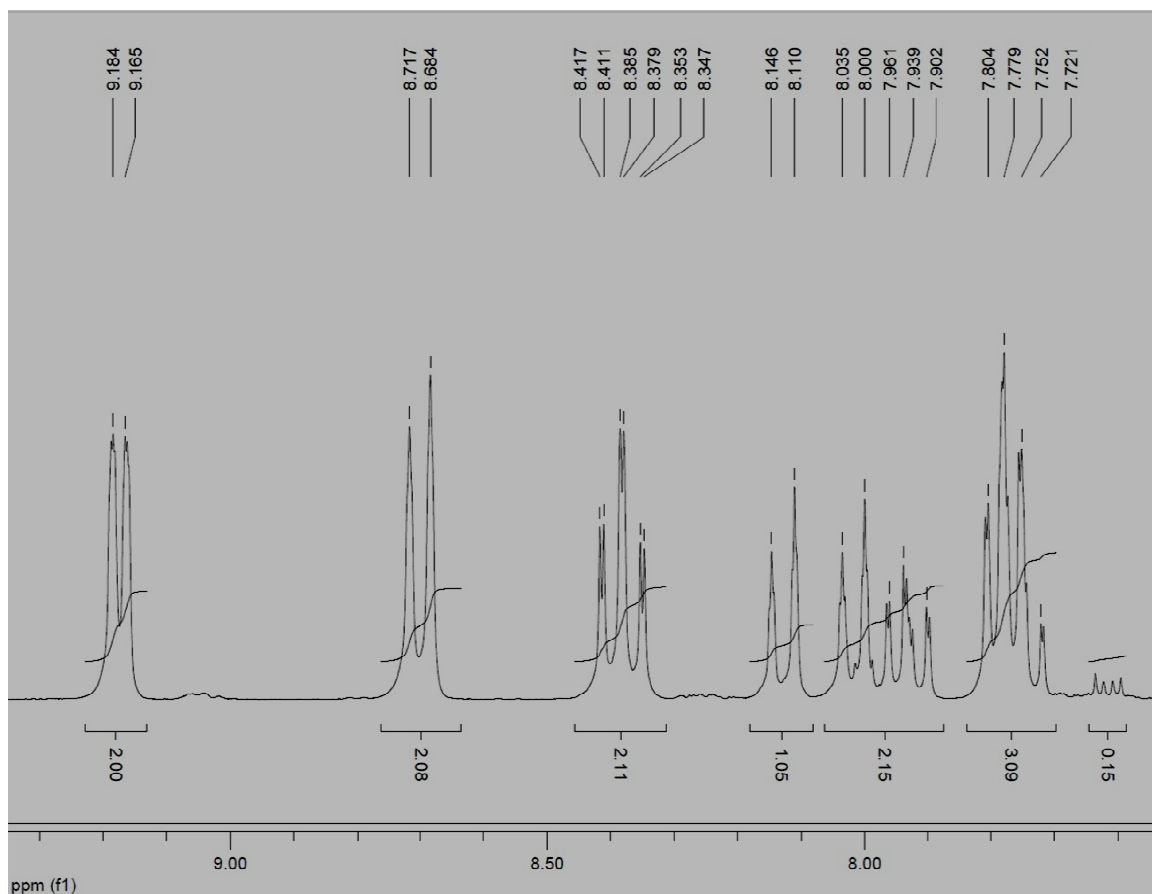
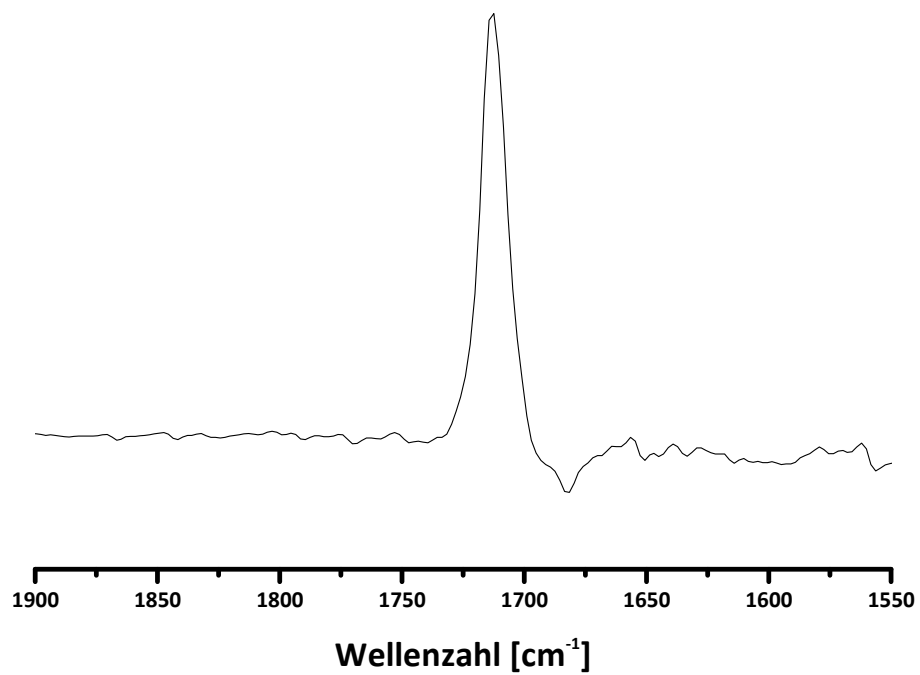


Abb. 10-1: NMR Spektrum von $[\text{Re}(\text{BTD})(\text{CO})_3\text{Cl}]\text{PF}_6$.

10.3 Anhang zu Kap.3.2.3**Abb. 10-2:** IR Spektrum von BTDB in DMF.

10.4 Anhang zu Kap.4.2

Tab. 10-1: Ausgewählte experimentelle und DFT (UB3LYP/6-31G*/LanL2DZ) berechnete Bindungswinkel von **1** und **1'**.

bond angle (deg)	1	1	1'				
	(X-ray)	(DFT) (<i>S</i> =1)	(X-ray)				
N(1)-Ru(1)-O(1)	89.71(15)	87.58	89.0(3)				
N(1)-Ru(1)-O(2)	-	-	91.9(3)				
N(1)-Ru(1)-O(3)	92.96(15)	92.76	91.3(3)				
N(1)-Ru(1)-O(4)	89.78(15)	92.21	177.3(3)				
N(1)-Ru(1)-O(5)	178.29(14)	177.96	89.9(3)				
N(1)-Ru(1)-O(6)	89.90(15)	90.11	-	O(2)-Ru(2)-O(8)	87.94(13)	90.84	-
O(1)-Ru(1)-O(2)	-	-	86.7(4)	O(2)-Ru(2)-O(9)	86.25(14)	89.32	-
O(1)-Ru(1)-O(3)	88.60(14)	88.55	179.7(3)	O(2)-Ru(2)-O(10)	177.99(14)	179.32	-
O(1)-Ru(1)-O(4)	178.42(13)	179.74	88.5(4)	O(7)-Ru(2)-O(8)	91.53(14)	89.04	-
O(1)-Ru(1)-O(5)	89.69(13)	90.49	93.4(3)	O(7)-Ru(2)-O(9)	178.57(13)	176.49	-
O(1)-Ru(1)-O(6)	91.10(13)	92.11	-	O(7)-Ru(2)-O(10)	85.88(14)	88.67	-
O(2)-Ru(1)-O(3)	-	-	93.3(3)	O(8)-Ru(2)-O(9)	89.12(14)	87.50	-
O(2)-Ru(1)-O(4)	-	-	87.1(3)	O(8)-Ru(2)-O(10)	90.25(14)	89.84	-
O(2)-Ru(1)-O(5)	-	-	178.2(3)	O(9)-Ru(2)-O(10)	92.84(14)	90.74	-
O(3)-Ru(1)-O(4)	92.91(14)	91.31	91.3(4)				
O(3)-Ru(1)-O(5)	85.42(14)	87.82	86.6(3)				
O(3)-Ru(1)-O(6)	177.12(13)	177.08	-				
O(4)-Ru(1)-O(5)	90.86(13)	89.73	91.1(3)				
O(4)-Ru(1)-O(6)	87.41(13)	88.04	-				
O(5)-Ru(1)-O(6)	91.72(13)	89.33	-				
N(2)-Ru(2)-O(2)	88.57(15)	88.05	-				
N(2)-Ru(2)-O(7)	89.86(15)	89.90	-				
N(2)-Ru(2)-O(8)	176.35(15)	178.45	-				
N(2)-Ru(2)-O(9)	89.57(15)	93.57	-				
N(2)-Ru(2)-O(10)	93.22(15)	91.27	-				
O(2)-Ru(2)-O(7)	95.05(14)	91.31	-				

10.5 Anhang zu Kap. 5.6

Tab. 10-2: MO-Zusammensetzungen von 13^{2+} im $S = \frac{1}{2}$ -Zustand berechnet von R. Ray.

MO	energy (eV)	% composition		
		Ru	bpy	HL
α -MO				
LUMO+7	-5.780	1	15	84
LUMO+6	-5.856	2	90	9
LUMO+5	-5.874	2	94	4
LUMO+4	-5.953	6	93	2
LUMO+3	-6.159	4	92	3
LUMO+2	-6.970	7	92	1
LUMO+1	-7.002	4	94	1
LUMO	-7.593	2	2	96
SOMO	-9.617	14	3	83
HOMO-1	-10.263	33	4	63
HOMO-2	-10.362	12	1	87
HOMO-3	-10.749	75	13	12
HOMO-4	-10.815	30	5	64
HOMO-5	-10.881	1	0	99
HOMO-6	-11.013	56	12	32
HOMO-7	-11.100	9	2	89
β -MO				
LUMO+7	-5.849	1	97	1
LUMO+6	-5.871	2	97	1
LUMO+5	-5.951	6	92	2
LUMO+4	-6.155	5	92	3
LUMO+3	-6.965	7	92	2
LUMO+2	-6.987	5	93	1
LUMO+1	-7.364	2	2	97
LUMO	-8.262	14	5	81
HOMO	-10.070	31	3	66
HOMO-1	-10.331	4	1	95
HOMO-2	-10.504	38	6	56
HOMO-3	-10.688	79	14	7
HOMO-4	-10.876	3	1	97
HOMO-5	-10.914	62	13	25
HOMO-6	-10.923	39	8	53
HOMO-7	-11.063	4	1	95

Tab. 10-3: MO-Zusammensetzungen von 13^{3+} im S= 0-Zustand berechnet von R. Ray.

MO	energy (eV)	% composition		
		Ru	bpy	HL
LUMO+7	-8.216	2	2	96
LUMO+6	-8.292	4	94	2
LUMO+5	-8.472	5	86	9
LUMO+4	-8.591	1	9	90
LUMO+3	-9.321	5	93	1
LUMO+2	-9.369	5	94	1
LUMO+1	-10.269	3	1	96
LUMO	-11.497	16	3	80
HOMO	-12.867	4	1	95
HOMO-1	-13.181	40	5	56
HOMO-2	-13.269	1	0	99
HOMO-3	-13.555	36	6	57
HOMO-4	-13.596	72	16	12
HOMO-5	-13.797	58	15	27
HOMO-6	-13.846	4	1	95
HOMO-7	-13.992	35	17	49

Tab. 10-4: MO-Zusammensetzungen von **14**⁺ im S= 1/2-Zustand berechnet von R. Ray.

MO	energy (eV)	% composition				
		Ru(acac)	Ru(bpy)	acac	bpy	L
<i>α</i> -MO						
LUMO+7	-2.595	2	3	10	4	81
LUMO+6	-3.501	0	2	1	97	1
LUMO+5	-3.535	0	2	0	96	1
LUMO+4	-3.623	0	7	0	91	1
LUMO+3	-3.865	0	4	0	93	3
LUMO+2	-4.404	4	1	1	4	89
LUMO+1	-4.590	0	8	0	88	4
LUMO	-4.665	0	5	0	93	2
SOMO	-5.770	16	7	4	4	69
HOMO-1	-6.609	47	1	42	0	10
HOMO-2	-6.997	65	1	26	0	8
HOMO-3	-7.257	40	13	12	3	31
HOMO-4	-7.316	11	20	7	3	59
HOMO-5	-7.489	12	4	72	1	11
HOMO-6	-7.596	10	10	26	1	53
HOMO-7	-7.884	0	79	0	13	8
<i>β</i> -MO						
LUMO+7	-3.496	0	2	1	96	1
LUMO+6	-3.533	0	2	0	96	1
LUMO+5	-3.622	0	7	0	91	1
LUMO+4	-3.862	0	4	0	92	3
LUMO+3	-4.089	39	2	9	3	47
LUMO+2	-4.212	7	2	2	2	88
LUMO+1	-4.581	0	8	0	90	1
LUMO	-4.666	0	4	0	94	2
HOMO	-6.247	35	6	20	2	37
HOMO-1	-6.641	57	3	21	1	17
HOMO-2	-6.883	68	2	16	1	13
HOMO-3	-7.200	0	21	4	3	71
HOMO-4	-7.413	10	2	77	0	11
HOMO-5	-7.522	7	9	28	1	55
HOMO-6	-7.732	17	1	43	0	38
HOMO-7	-7.876	0	80	0	12	7

Tab. 10-5: MO-Zusammensetzungen von 14^0 im S= 1-Zustand berechnet von R. Ray.

MO	energy (eV)	% composition				
		Ru(acac)	Ru(bpy)	acac	bpy	L
α -MO						
LUMO+7	-0.134	2	0	81	1	16
LUMO+6	-0.232	3	3	27	3	64
LUMO+5	-0.913	0	2	0	96	2
LUMO+4	-1.045	0	2	1	96	1
LUMO+3	-1.069	0	8	0	90	1
LUMO+2	-1.325	0	5	0	92	3
LUMO+1	-2.151	0	9	0	83	8
LUMO	-2.279	2	4	1	56	37
SOMO1	-2.748	2	2	1	45	50
SOMO2	-3.490	17	7	4	5	67
HOMO-2	-4.286	55	1	33	0	10
HOMO-3	-4.579	69	1	21	0	8
HOMO-4	-4.688	4	29	1	5	61
HOMO-5	-4.834	48	15	10	3	24
HOMO-6	-5.230	2	42	28	3	22
HOMO-7	-5.283	3	45	35	8	8
β -MO						
LUMO+7	-0.831	0	2	0	96	2
LUMO+6	-1.002	0	3	1	96	1
LUMO+5	-1.043	0	8	0	90	1
LUMO+4	-1.299	0	5	0	91	4
LUMO+3	-1.524	9	1	2	2	86
LUMO+2	-1.756	31	4	7	6	52
LUMO+1	-1.850	0	6	0	91	3
LUMO	-2.048	2	5	1	89	3
HOMO	-3.797	38	8	15	3	37
HOMO-1	-4.218	63	3	20	1	14
HOMO-2	-4.449	73	2	15	0	10
HOMO-3	-4.569	1	24	1	4	70
HOMO-4	-5.068	3	18	19	3	58
HOMO-5	-5.243	7	2	81	0	9
HOMO-6	-5.270	0	76	1	13	10
HOMO-7	-5.474	10	35	28	6	21

10.6 Kristalldaten

Kristalldaten für [W(CO)₅(BTD)] (1)

Tab. 10-6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [W(CO)₅(BTD)] (1)

Summenformel	C ₁₁ H ₄ N ₂ O ₅ SW	
Molmasse	460.07	
Temperatur	100.02 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	a = 7.8704(13) Å	α = 90°
	b = 13.386(2) Å	β = 95.753(5)°
	c = 24.783(4) Å	γ = 90°
Volumen	2597.7(7) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	2.353 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	9.073 mm ⁻¹	
F(000)	1712	
Kristallgröße	0.08 x 0.67 x 0.38 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.521 bis 25.052°	
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -29 ≤ l ≤ 29	
Anzahl gemessener Reflexe	31429	
Unabhängige Reflexe	4606 [R(int) = 0.0625]	
Vollständigkeit bzgl. theta = 30.54°	96.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. Transmission	? und ?	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameters	4606 / 532 / 362	
GOF bezüglich F ²	1.131	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.2896, wR ₂ = 0.2628	
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0995, wR ₂ = 0.2754	
Größtes Maximum und Minimum	5.678 und -3.869 e.Å ⁻³	

Kristalldaten für $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{BSD})]$ (2)**Tab. 10-7:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{BSD})]$ (2)

Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{SeW}$	
Molmasse	506.97	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 7.0388(8)$ Å	$\alpha = 97.701(5)^\circ$
	$b = 8.2758(9)$ Å	$\beta = 92.803(5)^\circ$
	$c = 12.0799(14)$ Å	$\gamma = 108.006(4)^\circ$
Volumen	$660.12(13)$ Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2.551 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	11.525 mm ⁻¹	
F(000)	464	
Kristallgröße	$0.74 \times 0.32 \times 0.08$ mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	2.62 bis 30.48°.	
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 6, -8 \leq k \leq 11, -17 \leq l \leq 17$	
Anzahl gemessener Reflexe	3902	
Unabhängige Reflexe	3683 [R(int) = 0.0364]	
Vollständigkeit bzgl. theta = 30.54°	96.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. Transmission	? und ?	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameters	3902 / 0 / 181	
GOF bezüglich F ²	1.050	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.607, wR_2 = 0.1672$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0589, wR_2 = 0.1697$	
Größtes Maximum und Minimum	0.001 und 0.00 e.Å ⁻³	

Kristalldaten für $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{BSD})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**)**Tab. 10-8:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{BSD})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**)

Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{ReSe}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{BF}_4$	
Molmasse	781.22	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Zelldimensionen	$a = 10.1433(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.7960(9)$ Å	$\beta = 111.554(3)^\circ$
	$c = 13.7406(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2436.5(2)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.130 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.763 mm ⁻¹	
F(000)	1480	
Kristallgröße	$0.36 \times 0.28 \times 0.27$ mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.93 bis 30.64° .	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -25 \leq k \leq 26, -19 \leq l \leq 19$	
Anzahl gemessener Reflexe	7533	
Unabhängige Reflexe	6690 [$R(\text{int}) = 0.0330$]	
Vollständigkeit bzgl. $\theta = 30.54^\circ$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. Transmission	0.1945 und 0.2606	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Restraints / Parameters	7533 / 0 / 325	
GOF bezüglich F^2	1.112	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0211, wR_2 = 0.0510$	
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0273, wR_2 = 0.0533$	
Größtes Maximum und Minimum	0.003 und 0.000 e.Å ⁻³	

Kristalldaten für BTDB-DMF (10)

Tab. 10-9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für BTDB-DMF (10)

Summenformel	$C_{24}H_{28}N_{12}O_8S_4$	
Molmasse	740.82	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 7.9149(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.1593(12)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 14.6647(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1527.4(2)$ Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.611 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.382 mm ⁻¹	
F(000)	768	
Kristallgröße	$0.20 \times 0.16 \times 0.13$ mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.55 bis 30.72°.	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -21 \leq l \leq 18$	
Anzahl gemessener Reflexe	38004	
Unabhängige Reflexe	4715 [R(int) = 0.0422]	
Vollständigkeit bzgl. theta = 30.54°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. Transmission	0.9535 und 0.09268	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameters	4715 / 0 / 220	
GOF bezüglich F ²	1.189	
Endgültige R-Werte [I > 2sigma(I)]	$R_1 = 0.0415, wR_2 = 0.1068$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0441, wR_2 = 0.1081$	
Größtes Maximum und Minimum	0.000 und 0.000 e.Å ⁻³	

Kristalldaten für *rac* [(acac)₂Ru^{III}(μ-H₂L²⁻)Ru^{III}(acac)₂] (**11**)

Kristalldaten für *meso* [(acac)₂Ru^{III}(μ-H₂L²⁻)Ru^{III}(acac)₂] (**11'**)

Kristalldaten für [(bpy)₂Ru^{II}(μ-H₂L⁻)Ru^{II}(bpy)₂]³⁺(ClO₄)₃ (**12**)

Siehe Literatur.^[83]

Kristalldaten für [(NIN)Ru(acac)₂]⁺(ClO₄) (13)

Summenformel	C ₅₅ H ₄₃ ClN ₈ O ₄ Ru	
Molmasse	1016.49	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 1	
Zelldimensionen	a = 12.2450(7) Å b = 13.6473(6) Å c = 15.3141(8) Å	α = 99.265(4)° β = 110.594(5)° γ = 90.416(4)°
Volumen	2358.7(2) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.431 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.446 mm ⁻¹	
F(000)	1044	
Kristallgröße	0.23 x 0.18 x 0.15 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	2.9888 bis 32.1589°.	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Anzahl gemessener Reflexe	17188	
Unabhängige Reflexe	8297 [R(int) = 0.0357]	
Vollständigkeit bzgl. theta = 30.54°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. Transmission	0.9361 und 0.9043	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameters	8297 / 0 / 626	
GOF bezüglich F ²	1.025	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0451, wR ₂ = 0.1036	
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0616, wR ₂ = 0.1134	
Größtes Maximum und Minimum	0.001 und 0.000 e.Å ⁻³	

Kristalldaten für $[(bpy)_2Ru(NIN)Ru(acac)_2]^{2+}(ClO_4)_2$ (**14**)

Summenformel	$C_{58}H_{48}Cl_2N_8O_{12}Ru_2$	
Molmasse	1322.08	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 9.5175(4)$ Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 25.1198(14)$ Å	$\beta = 95.044(4)^\circ$
	$c = 27.4990(11)$ Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$6548.9(5)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.341 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.603 mm ⁻¹	
F(000)	2680	
Kristallgröße	$0.33 \times 0.26 \times 0.22$ mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	3.2820 bis 22.4490°.	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -29 \leq k \leq 29, -32 \leq l \leq 32$	
Anzahl gemessener Reflexe	61842	
Unabhängige Reflexe	11509 [R(int) = 0.0983]	
Vollständigkeit bzgl. theta = 30.54°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. Transmission	0.8787 und 0.8257	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameters	11509 / 0 / 743	
GOF bezüglich F ²	1.016	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0921, wR_2 = 0.2451$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1485, wR_2 = 0.2818$	
Größtes Maximum und Minimum	0.01 und 0.000 e.Å ⁻³	

10.7 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BCD	2,1,3-Benzochalkogendiazol
BSD	2,1,3-Benzoselenadiazol
BTD	2,1,3-Benzothiadiazol
BTDB	Bis ([1,2,5]thiadiazolo[2,3-c:5,6c'])-1,4-benzochinon
bpy	2,2'-Bipyridin
CO	Kohlenmonoxid
d	Duplett
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
ESR	Elektronenspinresonanz
Fc	Ferrocen
H ₂ L	1,4-Diimino-9,10-anthrachinons
H ₄ L	1,4-Diamino-9,10-Anthrachinon
IIT	Indian Institute of Technology
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
MO	Molekülorbital
NIN	Nindigo Indigo-bis(N-phenylimin)

NIR Nah Infrarot

NMR Nuclear Magnetic Resonance

OTTLE optically transparent thin-layer electrochemical cell

SEC Spektroelektrochemie

Tab. Tabelle

THF Tetrahydrofuran

tr Triplett

UV Ultraviolett

Vis "visibel" = Sichtbar

SCE Saturated Calomel Electrode Kalomelelektrode