

Untersuchungen der spektroskopischen, elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften von Übergangsmetall- komplexen mit stickstoffreichen Liganden

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Isabell Löw

(geb. Brändle)

aus Urach, jetzt Bad Urach

Hauptberichter:	Prof. Dr. Wolfgang Kaim
Mitberichter:	Prof. Dr. Renè Peters
Vorsitzender:	Prof. Dr. Bernhard Hauer
Tag der mündlichen Prüfung:	02.12.2015

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2015

Für meine Familie

**Sebastian Löw, Barbara Ensslin-Schmid,
Karl-Heinz Schmid, Susanne, Brigitte, Heinz und
Dr. Michael Ensslin**

und für unseren Sohn.

„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.“

(A. Einstein)

Es gibt zur zwei Arten zu leben. Entweder so als wäre nichts ein Wunder oder so als wäre
alles ein Wunder.

(A. Einstein)

Ex hoc momento, pendet aeternitas.

Die vorliegende Arbeit wurde von mir in der Zeit von Januar 2012 bis Juli 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Mein Dank gilt in erster Linie meiner Familie für die unerschöpfliche Hilfe die ich erhalten habe, ohne diese wären mein Studium und die anschließende Doktorarbeit nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Mann, Sebastian Löw, für seine Diskussionsbereitschaft, seine Geduld und seine Liebe.

Bei Herrn **Prof. W. Kaim** möchte ich mich für die Gelegenheit bedanken, dass ich diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte, für seine unermüdliche Geduld, seinen wertvollen wissenschaftlichen Rat und seine kostbare Zeit.

Mein Dank gilt ferner:

- ❖ Dipl. Chem. Alexa Paretzki für die anfänglichen Messungen der ESR-Spektren, für die immerwährende Diskussionsbereitschaft und für ihre Freundschaft,
- ❖ Dr. Brigitte Schwederski für die Durchsicht des Manuskripts und die professionelle Unterstützung,
- ❖ Dr. Mark Ringenberg für seine Unterstützung und seine Diskussionsbereitschaft,
- ❖ Dr. Ing. Jan Fiedler (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Department of Molecular Electrochemistry, Prag) für die spektroelektrochemischen Messungen,
- ❖ Dr. Ing. Stanislav Zališ (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Department of Electrocatalysis, Prag) für die DFT-Rechnungen,
- ❖ Dr. Wolfgang Frey (Institut für Organische Chemie) für die Durchführung der Röntgendiffraktometrie,
- ❖ Barbara Förtsch für die Elementaranalysen, Michaela Benzinger und Katharina Török für die Aufnahme der NMR-Spektren,
- ❖ Dr. Martina Bubrin, Dr. B. Schwederski und Dr. M. Ringenberg für die Verfeinerung der Strukturdaten,
- ❖ Dr. Anita Grupp für manche spektroelektrochemischen Messungen,
- ❖ Meinen drei Forschungspraktikanten Benjamin Diekmann, Johannes Mehnert und Sara Kanaske,
- ❖ und dem gesamten AK Kaim.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Die Liganden und ihre Komplexe.....	1
1.2	Die Kapitel in der Übersicht.....	3
2	Tetrazinliganden und ihre Derivate.....	6
2.1	Einleitung.....	6
2.2	Synthese und Charakterisierung	8
2.3	Molekülstrukturanalysen	9
2.4	Das Elektrochemische Verhalten von Tetrazinen	12
2.5	Cyclovoltammetrie	13
2.6	UV/Vis Spektroskopie.....	15
2.7	ESR Spektroskopie	17
2.8	Zusammenfassung.....	19
3	Rhenium-Carbonylkomplexe mit Tetrazinliganden.....	20
3.1	Einleitung.....	20
3.2	Synthese und Charakterisierung	23
3.3	Molekülstrukturanalysen	24
3.4	Cyclovoltammetrie	29
3.5	IR-Spektroelektrochemie.....	33
3.6	UV/Vis Spektroelektrochemie	37
3.7	ESR-Spektroelektrochemie.....	40
3.8	Ergebnisse der Katalyse von CO ₂ zu CO.....	44
3.9	Zusammenfassung.....	46
4	Zweikernige Rutheniumkomplexe mit ver-schiedenen Coliganden und ((NMe) ₂ -Tz).....	47
4.1	Einleitung.....	47
4.2	Synthese und Charakterisierung	50
4.3	Molekülstrukturanalysen	52
4.4	Cyclovoltammetrie	54
4.5	UV/Vis Spektroelektrochemie	59
4.6	ESR-Spektroelektrochemie.....	66
4.7	Zusammenfassung.....	71
5	Rutheniumkomplexe mit Tetrazinliganden	73

5.1	Einleitung.....	73
5.2	Synthese	75
5.3	Kristallstrukturanalysen.....	79
5.4	Cyclovoltammetrie	85
5.5	ESR-Spektroelektrochemie.....	92
5.6	UV/Vis Spektroelektrochemie	95
5.7	Zusammenfassung.....	103
6	Kupfer- und Metallcarbonylkomplexe des ⁱ Pr-BIAN-Liganden.....	105
6.1	Einleitung.....	105
6.2	Synthese und Charakterisierung	108
6.3	Kristallstrukturanalysen.....	111
6.4	Cyclovoltammetrie	115
6.5	ESR-Spektroelektrochemie.....	120
6.6	IR-Spektroelektrochemie.....	125
6.7	UV/Vis- Spektroelektrochemie.....	130
6.8	Zusammenfassung.....	139
7	Experimenteller Teil	141
7.1	Methoden und Geräte.....	141
7.2	Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien	144
7.3	Synthese der Tetrazinliganden.....	145
7.3.1	3-Methyl-6-(3-methylpyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (MeN-Tz)	145
7.3.2	3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N ₂ -Tz).....	146
7.3.3	3,6-Bis(3-methylpyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin ((MeN) ₂ -Tz)	147
7.3.4	3,6-Bis(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (bmtz) ^[22]	148
7.3.5	3-Methyl-6-(pyrazin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (NCN-Tz)	149
7.4	Synthese der Tetrazinkomplexe	150
7.4.1	[Re(CO) ₃ Cl(MeN-Tz)] (1).....	150
7.4.2	[Ru(acac) ₂ ((MeN)-Tz)]-(NMe-Tz(a))	150
7.4.3	[Ru(bpy) ₂ (MeN-Tz)](PF ₆) ₂ -(NMe-Tz(b)) ²⁺	151
7.4.4	[{Re(CO) ₃ Cl} ₂ ((MeN) ₂ -Tz)] (2 ₂).....	152
7.4.5	[{Ru(acac) ₂ } ₂ ((MeN) ₂ -Tz)]-((NMe) ₂ -Tz(aa)).....	153
7.4.6	[Ru(acac) ₂ ((MeN) ₂ -Tz)]-((NMe) ₂ -Tz(a))	153
7.4.7	[{Ru(byp) ₂ } ₂ ((MeN) ₂ -Tz)](PF ₆) ₄ - ((NMe) ₂ -Tz(bb)) ⁴⁺	154
7.4.8	[{Ru(byp) ₂ } ₂ ((MeN) ₂ -Tz)(Ru(acac) ₂)](PF ₆) ₂ -((NMe) ₂ -Tz(ab)) ²⁺	155

7.4.9	[Re(CO) ₃ Cl(NCN-Tz)] (3)	156
7.4.10	[Ru(acac) ₂ (NCN-Tz)]-(NCN-Tz(a))	157
7.4.11	[{(Ru(acac) ₂) ₂ (N ₂ -Tz)]-(N ₂ -Tz(aa))	157
7.4.12	[Ru(acac) ₂ (N ₂ -Tz)]-(N ₂ -Tz(a))	158
7.4.13	[Ru(acac) ₂ (bmtz)]-(bmtz(a))	159
7.4.14	[{(Ru(acac) ₂) ₂ (bmtz)]-(bmtz(aa))	160
7.5	Synthese von ⁱ Pr-BIAN ^[54]	160
7.6	Synthese der Metallcarbonylkomplexe	161
7.6.1	[Re(CO) ₃ Cl(ⁱ Pr-BIAN)]-(5)	161
7.6.2	[Mo(CO) ₄ (ⁱ Pr-BIAN)]-(6)	162
7.6.3	[W(CO) ₄ (ⁱ Pr-BIAN)]-(7)	163
7.6.4	[Cr(CO) ₄ (ⁱ Pr-BIAN)]-(8)	163
7.6.5	[(PPh ₃)Cu(ⁱ Pr-BIAN)]-(9)	164
8	Kapitel	165
8.1	Zusammenfassung	165
8.2	Summary	171
9	Anhang	177
9.1	Kristalldaten	177
9.2	Daten	180
9.3	Abkürzungsverzeichnis	188
9.4	Erklärung zur Eigenständigkeit der Arbeit	190
9.5	Lebenslauf	191
10	Literatur	193

1 Einleitung

1.1 Die Liganden und ihre Komplexe

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Koordinationsverbindungen der Übergangsmetallfragmente $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$, $[\text{W}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$ mit verschiedenen Tetrazinliganden und mit dem 1,2-Bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthen (^iPr -BIAN) Liganden. Diese Liganden werden als "nicht unschuldig" bezeichnet, was bedeutet, dass die physikalische Oxidationsstufe des Zentralteilchens in entsprechenden Komplexen nicht immer a priori festgelegt werden kann. Diese Definition geht auf C. K. Jorgensen zurück, der 1966 den Begriff „innocent“ definiert hat.^[1]

α -Diimin-Liganden haben in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen, nicht zuletzt aufgrund ihrer interessanten strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften. Weitere bekannte Vertreter dieser großen Ligandenklasse sind unter anderem 2,2'-Bipyridin (bpy), 1,10-Phenanthrolin (phen) oder auch 1,4-Diazabutadiene (DAB) (Abbildung 1.1.1).

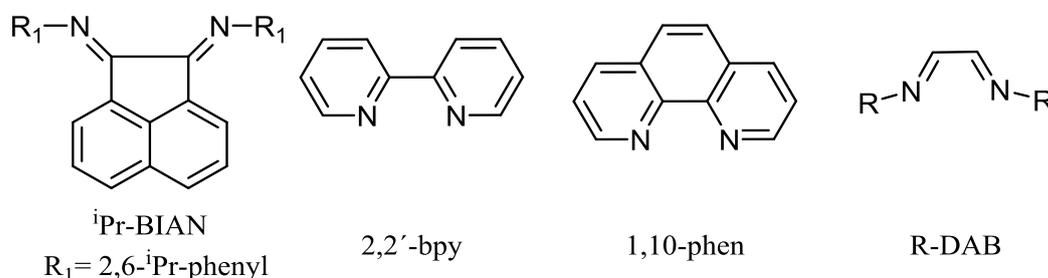


Abbildung 1.1.1: Ausgewählte α -Diiminliganden.

Liganden, die eine Azogruppe ($-\text{N}=\text{N}-$) enthalten, wie z. B. die cyclisch konjugierten Tetrazine, gelten generell als π -Elektronen-Mangelverbindungen.^{[2],[3]} Dieser Umstand führt zwar zu einer geringen Basizität der koordinierenden Stickstoffatome, welche aber dennoch für ihre umfangreiche Koordinationschemie bekannt sind.^{[2],[4],[5]}

Die Tetrazine und vor allem ihre 3,6-disubstituierten Derivate stellen eine lange bekannte Klasse von heterocyclischen Liganden dar,^{[6],[7]} deren Verwendung erst später durch ihre spezifischen elektronischen wie auch strukturellen Eigenschaften populär wurde.^[8] Die elektronischen Besonderheiten der Tetrazinliganden beruhen vor allem auf der guten

π -Akzeptoreigenschaft, welche auf einem sehr tiefliegenden π^* -Orbital und dem Elektronenmangel des Tetrazinrings beruht.^{[8]-[10]} Dieses fungiert gleichzeitig als leicht zu erreichendes Zielorbital für einen Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)^[11].

Weiterhin zählen die vornehmliche Lokalisation des Spins zwischen den vier zentralen Stickstoffatomen nach der ersten Reduktion und die großen LUMO-Koeffizienten eine zentrale Rolle,^{[12]-[16]} sowie die starke Stabilisierung des Anions ($K_c > 10^{17}$), die durch eine Coulombsche Abstoßung zweier nahe beieinanderliegender negativer Ladungen nach der zweiten Reduktion zustande kommt.^[10]

Zu den elektronischen Besonderheiten der 3,6-disubstituierten Tetrazine gehört die höhere Basizität der Stickstoffe in den Substituenten. Diese sorgen strukturell für eine erhöhte Haptizität (mehr Koordinationsstellen) und ermöglichen somit eine chelatisierende Koordination, welche die Stabilität der Komplexe erhöht. Die Derivate lassen sich zudem leicht herstellen, die Edukte (Hydrazin-Hydrat, 3-Methylpicolinnitril, 2-Pyrimidincarbonitril und Pyrazincarbonitril) sind meist preisgünstig und die Produkte lassen sich leichter handhaben als die reinen Tetrazine, da sie thermisch, photochemisch und elektrochemisch stabiler sind.^[8]

Abbildung 1.1.2 zeigt Beispiele für literaturbekannte und viel verwendete Tetrazinliganden wie 3,6-Bis(4-methyl-2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bmptz)^[17] und 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz)^[8].

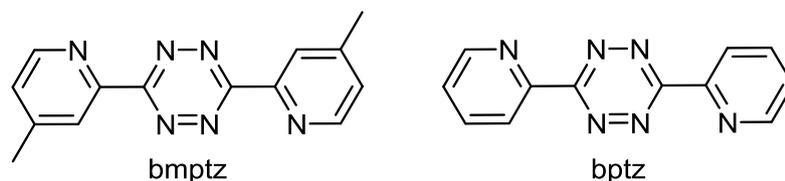


Abbildung 1.1.2: Viel verwendete und literaturbekannte Tetrazinliganden.

Diese und ähnliche Derivate dienen als Brückenliganden und sind somit Bis-chelat-Liganden. Zu deren Eigenschaften zählen eine außergewöhnlich hohe Metall-Metall-Bindungsfähigkeit, welche sowohl die Geometrie der Metallorbitale zueinander als auch den Metall-Metall-Abstand beeinflussen.^{[15],[18]} Zusammen mit den elektronischen Besonderheiten eröffnet das eine sehr effektive Orbitalüberlappung zwischen den Liganden und den Metallen, was Elektronen-Transfermechanismen ermöglicht und den Grad der elektronischen Kopplung bestimmt.^{[15],[19],[20]} Die denkbare Koordination eines zweiten elektrophilen Metallprecursors senkt das π^* -Orbital des Brückenliganden weiter ab und verschiebt somit die MLCT-Banden zu niedrigeren Energien.^{[3],[21]}

1.2 Die Kapitel in der Übersicht

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den zuvor literaturunbekannten unsymmetrisch disubstituierten Liganden 3-Methyl-6-(3-methylpyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (**NMe-Tz**), 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (**N₂-Tz**) und 3-Methyl-6-(pyrazin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (**NCN-Tz**) sowie den symmetrisch disubstituierten Liganden 3,6-Bis(3-methylpyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (**((NMe)₂-Tz**) und (**bmtz**)^[22] (Abbildung 1.2.1).

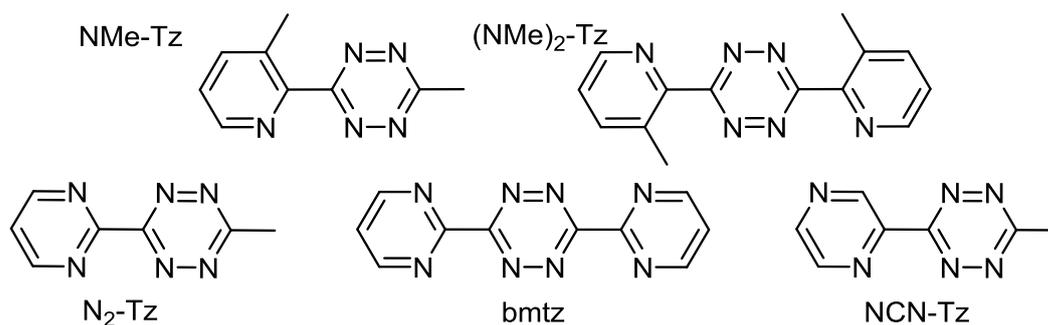


Abbildung 1.2.1: Die synthetisierten Liganden.

Weiterhin zählen die Synthese, die Charakterisierung, die Kristallstrukturanalyse, die elektrochemischen wie auch spektroskopischen Eigenschaften (UV/Vis, ESR) der Liganden wie auch der Einfluss der Substitution, ins besondere der unsymmetrischen Liganden, auf die Eigenschaften der Liganden zu zentralen Bestandteilen des Kapitels.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese von Übergangsmetallkomplexen zwischen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ und den Liganden (**NMe-Tz**), (**NCN-Tz**) und (**((NMe)₂-Tz**). Solche Systeme sind aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzbereiche unter anderem als molekulare Schalter, als Photosensibilatoren und in der Biodiagnostik beliebt.^[23] Der Einsatz in diesen Bereichen resultiert aus den interessanten elektrochemischen^{[23]–[25]}, photophysikalischen^{[26]–[28]} und photokatalytischen^{[23],[24],[29]–[32]} Eigenschaften derartiger Komplexe.

Bereits lange bekannt sind Komplexe mit aromatischen und symmetrischen α -Diimin-Ligandensystemen wie z. B. 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin.^{[33],[34]}

Die Verwendung von asymmetrischen Liganden soll das Spektrum der bisher bekannten Verbindungen erweitern. Eine weitere wichtige Anwendung stellt die elektrochemische^[23] oder photochemische^{[24],[29]} Reduktion von CO_2 zu CO dar. Für ein besseres Verständnis aktiver Katalysatoren wurden viele Liganden synthetisiert und untersucht.^{[11],[33]–[36]} Ein energetisch tief liegendes π^* -Orbital^{[25],[36]} fungiert hierbei als leicht zu erreichendes

Zielorbital für einen Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)^[11] mit möglichst langer Wellenlänge (Photosensibilisator-Funktion)^[37].

Kapitel vier beschäftigt sich mit den Zweikernkomplexen $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})](\text{PF}_6)_2$ (**(NMe)₂-Tz(aa)**), $[(\text{Ru}(\text{acac})_2)((\text{NMe})_2\text{-Tz})(\text{Ru}(\text{bpy})_2)](\text{PF}_6)_2$ (**(NMe)₂-Tz(ab)**)²⁺ und $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})](\text{PF}_6)_4$ (**(NMe)₂-Tz(bb)**)⁴⁺ (Abbildung 4.1.2).

Die Entwicklung neuer mehrkerniger Rutheniumkomplexe mit solchen Brückenliganden, die gemischtvalente Spezies stabilisieren können, steht seit Jahrzehnten im Mittelpunkt der wissenschaftlichen Forschung aufgrund der Verwendung als biologische Modelverbindungen, Photosensibilisatoren, in der molekularen Elektronik (Bauelemente) und für die Synthese von Substanzen zur Spaltung von DNA.^{[12],[14]-[16],[20],[38],[39]} So können Tetrazine mit ihrem delokalisierten π -System und ihrem energetisch tief liegenden π^* -Orbital zu einer starken intermetallischen Kopplung (energetische oder elektronische Transfers) beitragen, die auch schon im Ausgangszustand zur Bildung stabiler gemischtvalenter Komplexe mit langwelligen MLCT- bzw. IVCT-Banden fähig sind.^[40]

Die am besten untersuchte und oft diskutierte Eigenschaft dieser Komplexe ist die Elektronen-(De)lokalisierung $(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}})$ vs. $\text{Ru}^{2.5}/\text{Ru}^{2.5}$, Metall-Metall-Kopplungsfähigkeit). Um diese quantifizieren zu können, wurde die Komproportionierungskonstante (K_c) und die Zuteilung zu verschiedenen Klassen (I, II, III) nach Robin und Day eingeführt.^{[41]-[44]} K_c ist dabei umso größer, je stabiler der gemischtvalente Zustand und desto effektiver der elektronische Transfer über den Brückenliganden ist. Es werden sowohl der Einfluss des Metall-Metall-Abstandes (effektive Überlappung der metallzentrierten Orbitale) wie auch eine hohe lokale Elektronendichte im π^* -Orbital des Liganden als Einflüsse auf K_c diskutiert.^{[12],[13]}

Das fünfte Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese und der Untersuchung von Einkern- bzw. Zweikernkomplexen von $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ mit (**NMe-Tz**), (**(NMe)₂-Tz**), (**(NCN-Tz)**), (**(N₂-Tz)**) und (**bmtz**). Deren Verwendung führt ebenfalls zu sehr stabilen Komplexen mit interessanten elektro- und photochemischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu dem $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]$ -Metallfragment ist $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{L})]$ mit Acetylacetonat als elektronenschiebend und daher nur schlecht π -akzeptierend, aber dafür als σ -donativ zu betrachten.^{[45]-[48]} Die negativ geladenen Acetylacetonat-Coliganden, die zu einem neutralen Metallfragment führen,^[47] stabilisieren die Oxidationsstufe von Ruthenium in der $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{MeCN})_2]$ -Vorstufe zunächst zu +II. Allerdings kann es durch die Reaktion mit den Tetrazinen, dank ihres tief liegenden π^* -Orbitals zu einer kovalenten Bindungssituation

mit einer ausgeprägten Delokalisierung oder sogar zu einer „Metalloxidation“ durch eine „Ligandenreduktion“ während der Komplexbildung und damit zu einer $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{Tz}^-)]$ -Formulierung kommen.

Kapitel sechs beschäftigt sich mit dem „nicht-unschuldigen“ 1,2-Bis-(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthen (**ⁱPr-BIAN**), dessen Derivate in den 90iger Jahren des letzten Jahrhunderts von R. van Asselt und C. J. Elsevier^[49] zum ersten Mal beschrieben wurden. In den letzten Jahrzehnten wurden Komplexe mit dem ⁱPr-BIAN-Liganden bezüglich ihrer katalytischen Aktivität auf organische Moleküle, wie z.B. die Hydrierung von Alkenen^[50], die C-C-Bindungsbildung^[51] und im besonderen der Olefin-Polymerisation untersucht.^[52] Weiterhin existieren viele Beispiele aus der Koordinationschemie von Hauptgruppen- wie auch Übergangsmetallen.^{[50]–[68]}

Strukturell nimmt dieser Ligand durch die vier Isopropylgruppen viel Platz ein und kann daher das koordinierte Metall gut abschirmen,^{[55],[69]} was zu einer Reduktion der für das Metall üblichen Koordinationszahlen führen kann. Hervorzuheben ist ebenfalls die durch sein starres Acenaphthen-Rückgrat fixierte *s-cis*-Konformation (Abbildung 6.1.1)^[57], welche die Koordination an ein Metallzentrum erleichtert.

Elektronisch gesehen ist dieser Liganden für die Koordination an Übergangsmetalle sehr interessant durch das energetisch tiefliegende π^* -Orbital, die gute π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaft,^{[55],[69]–[71]} die von Fedushkin *et. al.* publizierte Multielektronenspeicherkapazität^{[58]–[61],[72]} und die beiden potentiell nahegelegenen unbesetzten Molekülorbitale ($\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ (LUMO) und $\pi^*(\text{Acenaphthen})$ (LUMO+1)), welche nach der ersten Reduktion um die Besetzung konkurrieren können.

Die Verwendung von Metallfragmenten in einer formell niedrigen Oxidationsstufe ist sinnvoll, da die Reduktion bis zu ihrer nullwertigen Form negative Potentiale benötigt und somit ein konkurrierender Prozess innerhalb des Lösemittelfensters verhindert werden kann. Weiterhin sind diese Metallfragmente generell dafür bekannt, die Reduktion von „nicht-unschuldigen“ Liganden wie z.B. α -Diimininen zu erleichtern.^{[10],[73],[74]}

Daher soll die Frage nach dem Verhalten von koordinativen Verbindungen nach Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (**5**), $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (**6**), $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (**7**), $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (**8**) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]\text{PF}_6$ (**9**), speziell die Möglichkeit der Aufnahme von bis zu vier Elektronen durch den Liganden und der sterische Einfluss des Liganden auf die Struktur der Komplexe untersucht werden.

2 Tetrazinliganden und ihre Derivate

2.1 Einleitung

Die Ligandenklasse der Tetrazine stellt eine bereits lang bekannte Klasse von heterocyclischen Liganden dar, deren erste bekannte Synthese von A. Pinner im Jahr 1893 durchgeführt wurde.^[6] Die Tetrazine leiten sich von der für die Komplexchemie sehr wichtigen Klasse der Pyridine ab und zwar durch den sukzessiven Austausch von drei CH-Einheit gegen die stärker π -akzeptierenden und σ -donativen sp^2 -hybridisierten N-Atome.^[8] Dabei stellt das 1,2,4,5-Isomer („s-Tetrazin“) die stabilste der drei bekannten Formen dar (Abbildung 2.1.1).^[75]

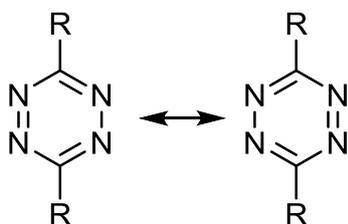


Abbildung 2.1.1: Mesomere Grenzstrukturen von „s-Tetrazin“.

Die Tatsache, dass die Tetrazine das elektronenärmste aromatische System in der klassischen H, C, N, O, S-Chemie darstellen^[76], führt zur Ausbildung einer sehr starken π -Akzeptorfunktion und in Folge davon eines energetisch sehr tief liegenden π^* -Molekülorbitals. Dies führt zum einen zu energiearmen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen, durch die die meisten Tetrazine pink erscheinen.^[8] Zum anderen lassen sich die meisten Tetrazine, ähnlich wie Chinone, sehr leicht ($E > -1.3$ V vs. Fc/Fc⁺) reduzieren (Abbildung 2.1.2).^[77]

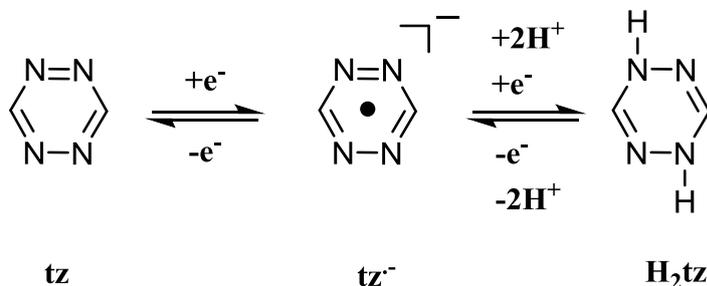


Abbildung 2.1.2: Allgemeines Redoxschema von Tetrazinen.

Die Steigerung der Basizität des Systems nach jeder Reduktion führt bei der zweifach reduzierten Spezies meist zu einer Protonierung.^[76] Die zweite Reduktion verläuft in den

meisten Fällen irreversibel ab und liegt meist über 1 V hinter der ersten Reduktion. Damit verbunden werden zwei Dinge klar: erstens besitzt das Anion eine hohe Stabilitätskonstante ($K_c > 10^{17}$) und zweitens weist der neutrale Ligand nur eine geringe Basizität auf, durch die Anwesenheit von vier elektronegativen Stickstoffatomen in einem Sechsring ($pK_{BH^+} < 0$).^[10]

Diese Situation führt auch zu einer Stabilisierung des unbesetzten a_u . Nach der ersten Reduktion ist das Elektron in diesem a_u Orbital vornehmlich über die vier Stickstoffatome delokalisiert.^[10]

Die geringe Basizität des neutralen Liganden sorgt für nur eine geringe σ -Donorfähigkeit^[10], was die Einführung von Derivaten sinnvoll macht.

Beliebte Tetrazin-Derivate stellen hier vor allem die bereits literaturbekannten Beispiele wie 3,6-Bis(4-methyl-2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bmptz)^[17], 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz)^[8], 3,6-Bis(2-pyrazinyl)-1,2,4,5-tetrazin (bpztz)^[25], (Abbildung 2.1.3) sowie der neu synthetisierte Ligand 3,6-Bis(3-methylpyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine ((NMe)₂-Tz) und 3,6-Bis(2'-pyrimidyl)-1,2,4,5-tetrazin (bmtz)^[22] dar (Abbildung 2.1.4).

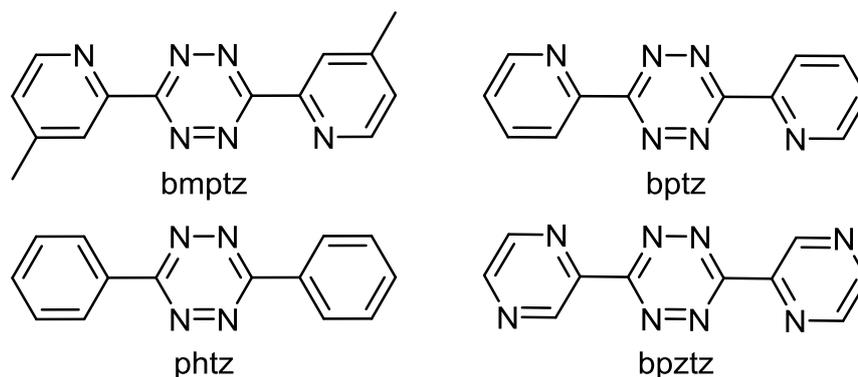


Abbildung 2.1.3: Viel verwendete und literaturbekannte Tetrazinliganden.

Die hier ebenfalls neu synthetisierten Liganden 3-Methyl-6-(3-methylpyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (NMe-Tz), 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N₂-Tz) und 3-Methyl-6-(pyrazin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (NCN-Tz) (Abbildung 2.1.4) sind unsymmetrisch disubstituiert und besitzen an der dritten Position eine funktionelle Gruppe und an der sechsten Position eine Methylgruppe. Diese Art von Tetrazinen in dieser Art nicht literaturbekannt.

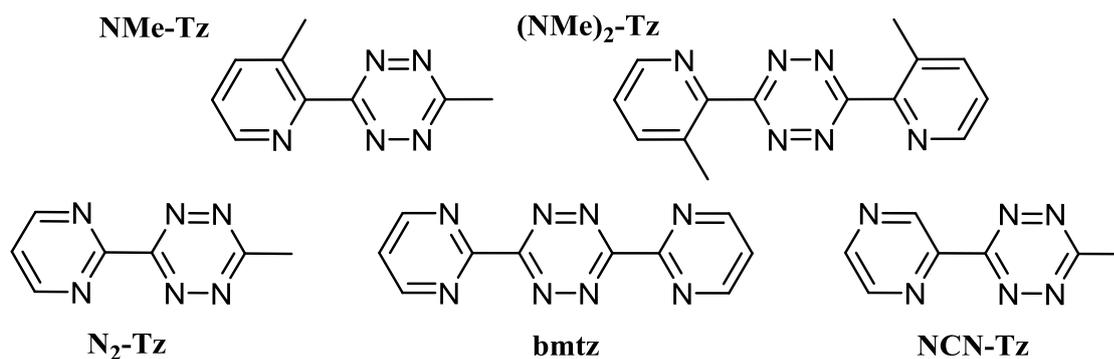


Abbildung 2.1.4: Die Liganden (NMe-Tz) (oben links), ((NMe)₂-Tz) (oben Mitte), N₂-Tz (unten links), bmtz^[22] (unten Mitte), NCN-Tz (unten rechts).

Durch die Substitution des Tetrazins wie in Abbildung 2.1.3 und 2.4.1 resultiert eine höhere Haptizität des potentiellen Liganden und somit das Vermögen Chelat-Komplexe zu bilden, was zu einer höheren Stabilität der Komplexe führt. Desweiteren lassen sich die Derivate leicht herstellen, die Edukte sind meist preisgünstig zu erhalten und die Produkte lassen sich leichter handhaben als die reinen Tetrazine, da sie thermisch, photochemisch und elektrochemisch stabiler sind.^[8]

Im Folgenden sollen in diesem Kapitel die Synthese, die Charakterisierung, die Kristallstrukturanalyse, die elektrochemischen wie auch spektroskopischen Eigenschaften (UV/Vis, ESR) aller in Abbildung 2.1.4 gezeigten Liganden diskutiert und verglichen werden. Dabei soll ein möglicher Einfluss der Substitution, im Besonderen der unsymmetrischen, auf die Eigenschaften der Liganden untersucht und mit denen der literaturbekannten Systeme verglichen werden.

2.2 Synthese und Charakterisierung

Die unterschiedlich substituierten Tetrazinliganden wurden alle in Anlehnung an die Synthese von A. Pinner ausgehend von den entsprechenden Nitrilen synthetisiert.^[6] Bei der Synthese von (N₂-Tz) musste vor der Zugabe von Hydrazin das Edukt mit 2 mL 30%iger HCl für 15 Minuten in Tetrahydrofuran aktiviert werden. Alle Synthesen wurden unter Schutzgas durchgeführt.

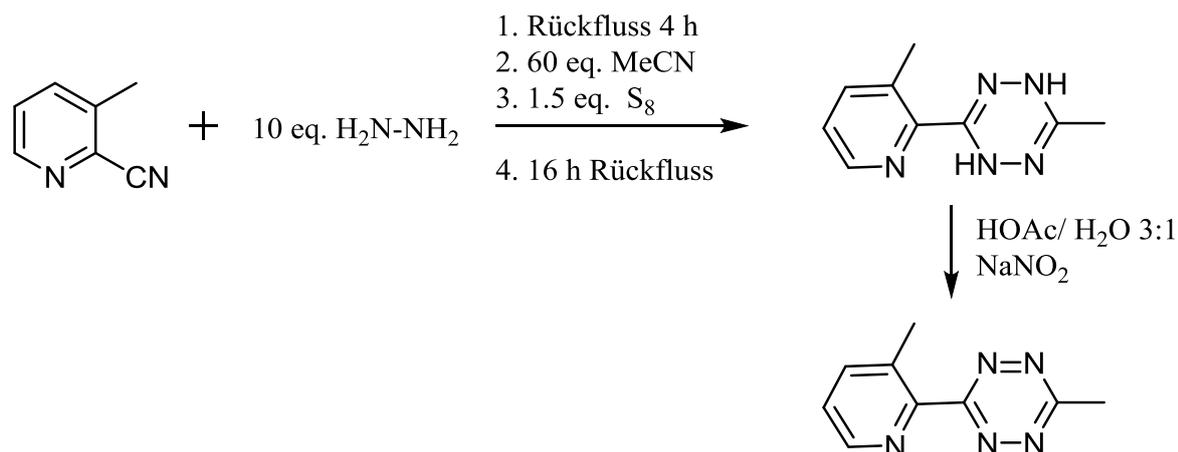


Abbildung 2.2.1 Allgemeines Reaktionsschema am Beispiel von NMe-Tz für die Synthese der Tetrazinliganden.

Alle Liganden wurden mit Hilfe von ¹H-NMR, Molekülstrukturanalyse, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert und auf Reinheit geprüft. Die Details zu den einzelnen Verbindungen sind dem experimentellen Teil in Abschnitt 7.3 zu entnehmen.

2.3 Molekülstrukturanalysen

Einkristalle von (NMe-Tz), ((NMe)₂-Tz) (N₂-Tz), und (NCN-Tz) konnten durch langsames Verdampfen von Dichlormethan bei -18° C erhalten werden. Die Kristallstruktur von bmtz wurde bereits veröffentlicht.^[22] Die Messung aller Kristalle wurde von Dr. Wolfgang Frey an einem Apex II duo der Firma Bruker bei -173 °C durchgeführt.

Die anschließende Absorptionskorrektur der Strukturen wurden von Dr. M. Bubrin mit dem Programm Olex2.solve (Charge Flipping) gelöst und mit Verwendung der Kleinsten-Fehlerquadrat-Methode (refinement package Gauss-Newton minimisation) bis zu deren Konvergenz verfeinert. Kristallographische Details und Parameter können im Anhang in Tabelle 9.1.1 für die gemessenen Liganden nachgeschlagen werden.

Die Abbildung 2.3.1 (NMe-Tz), 2.3.2 (N₂-Tz), und 2.3.3 (NCN-Tz) zeigen die Strukturen der entsprechenden Liganden, und ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel können Tabellen 3.3.1 und 3.3.2 entnommen werden.

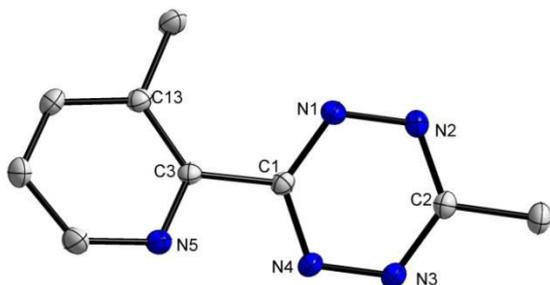


Abbildung 2.3.1 Molekülstruktur von (NMe-Tz).

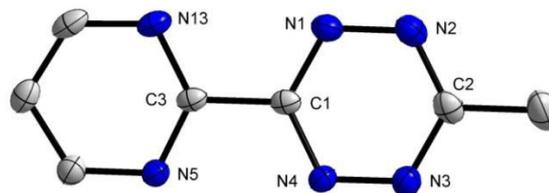


Abbildung 2.3.2 Molekülstruktur von (N₂-Tz).

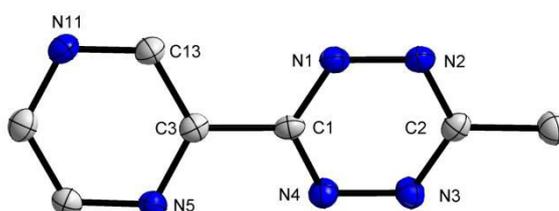


Abbildung 2.3.3: Molekülstruktur von (NCN-Tz).

Tabelle 2.3.1: Ausgesuchte Bindungslängen [Å] der Liganden.

Verbindung	(NMe-Tz)	(N ₂ -Tz)	((NMe) ₂ -Tz)	(bmtz) ^[22]	(NCN-Tz)
N1-N2	1.326(2)	1.331(3)	1.334(2)	1.329(2)	1.322(3)
N2-C2	1.339(2)	1.338(3)	1.342(2)	1.344(2)	1.345(4)
C2-N3	1.347(2)	1.342(3)	1.352(2)	--	1.344(3)
N3-N4	1.321(2)	1.328(3)	1.320(2)	--	1.334(3)
N4-C1	1.349(2)	1.342(3)	1.357(2)	--	1.341(3)
C1-N1	1.341(2)	1.341(3)	1.338(2)	1.339(2)	1.345(3)
C3-X5 ^{a)}	1.347(2)	1.332(1)	1.345(2)	1.333(2)	1.331(3)
C3-X13 ^{a)}	1.406(2)	1.333(5)	1.351(2)	1.335(2)	1.3943(1)

a) X= N oder C mit entsprechender Nummerierung.

Tabelle 2.3.2: Ausgesuchte Bindungswinkel [°] der Liganden.

Verbindung	(NMe-Tz)	(N ₂ -Tz)	((NMe) ₂ -Tz)	(bmtz) ^[22]	(NCN-Tz)
N1-N2-C2	117.87(11)	118.00(12)	117.41(11)	117.90(11)	118.30(12)
N2-C2-N3	124.33(12)	124.30(12)	124.31(11)	--	124.0(13)
C2-N3-N4	117.96(11)	117.90(12)	117.74(11)	--	118.00(12)
N3-N4-C1	117.48(11)	117.60(12)	117.73(11)	--	117.10(12)
N4-C1-N1	124.52(11)	124.60(12)	123.98(11)	124.85(11)	125.10(13)
C1-N1-N2	117.70(11)	117.47(12)	118.07(11)	117.26(11)	117.40(12)
α ^{a)}	29.8	9.9	37.2	12.5	23.4

Verbindung	(NMe-Tz)	(N ₂ -Tz)	((NMe) ₂ -Tz)	(bmtz) ^[22]	(NCN-Tz)
N1-C1-C3	116.40(14)	117.72(19)	119.73(10)	118.01(11)	116.71(9)
N4-C1-C3	119.08(14)	117.68(19)	116.28(10)	117.15(11)	118.13(9)
C1-C3-N13	123.24(14)	116.70(12)	122.94(11)	117.04(11)	120.49(9)
C1-C3-X5 ^{b)}	113.26(13)	115.99(18)	112.97(10)	115.71(11)	117.56(11)
N5-C3-X13 ^{b)}	123.49(15)	127.30(12)	124.09(11)	127.25(12)	121.95(9)

a) Winkel zwischen dem Tetrazinring und dem substituierten Ring, b) X= N oder C mit entsprechender Nummerierung.

Die freien Liganden haben ähnliche Strukturen wie z. B. bmtz^[22], bpztz^[25] und bmtz^[78] mit recht ähnlichen Bindungslängen von C-C und N-N innerhalb des Tetrazinrings von ca. 1.34 Å.^[8] Dieser Wert ist typisch für einen nicht reduzierten Liganden. Es handelt sich also in allen sechs Fällen um Neutralliganden.

Die Methylgruppen in ((NMe)₂-Tz) befinden sich allerdings nicht wie erwartet^[79] in einer anti-Konformation, sondern stehen syn zueinander (Abbildung 2.3.4). Dies ist vermutlich der Hauptgrund für den hohen Diederwinkel von 37.2° der Pyridinsubstituenten zur Ebene des Tetrazinrings im Vergleich zu bmtz^[78] (Methylgruppen in Parastellung zu N und einer trans-Stellung) mit einem Winkel von nur 10.5° (bptz 19.1°).^{[79],[78]} Als einen weiteren Effekt durch die Methylgruppen ergibt sich eine größere Bindungslänge von N4-C1 und N3-C2 (1.357(2)Å bzw. 1.352(2)) und eine kürzere Bindungslänge von C1-N1 (1.338(2)) im Vergleich zu den anderen Liganden.

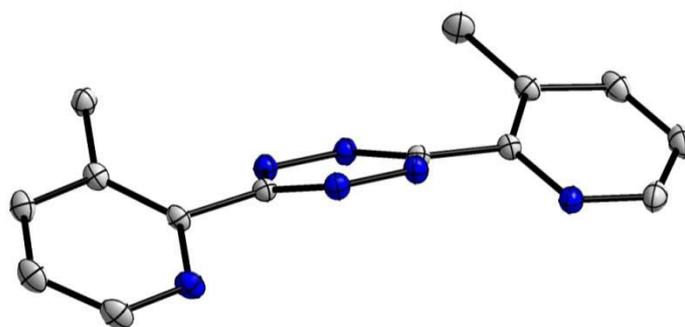


Abbildung 2.3.4: Seitliche Ansicht von ((NMe)₂-Tz), in der das Abknicken der Pyridinsubstituenten durch die Methylgruppen erkannt werden kann.

Der erhöhte Platzbedarf auch nur einer Methylgruppe zeigt sich in einem Diederwinkel von 29.8° bei (**NMe-Tz**). Auch die Reihenfolge von (**NCN-Tz**) > (**bmtz**) > (**N₂-Tz**) ($23.4^\circ, 12.5^\circ$ bzw. 9.9°) lässt sich durch den verminderten Raumanspruch von N gegenüber C-H gut erklären.^[25]

Der Austausch von C-H gegen N in den äußeren Ringen führt auch zu einer Elongation der C1-C3 Bindung von 1.45 \AA für phtz^[79] auf $1.491(3) \text{ \AA}$ in (**N₂-Tz**) und $1.49(2) \text{ \AA}$ (**bmtz**). Der Einbau von Methylgruppen führt ebenfalls zu einer Elongation dieser Bindung auf $1.486(2) \text{ \AA}$ in (**NMe-Tz**) und in (**(NMe)₂-Tz**). Im Falle von (**NCN-Tz**) in dem sich nur ein Stickstoffatom in der Orthoposition befindet wird die Bindung auf nur $1.478(4) \text{ \AA}$ verlängert.

Die Bindungslängen von X5-C3 und C3-X13 sind mit 1.35 \AA bei (**NMe-Tz**) und (**(NMe)₂-Tz**) länger als bei (**N₂-Tz**), (**bmtz**) und (**NCN-Tz**) durch den erhöhten Platzanspruch von C-H gegenüber N, desweiteren sind N-Atome elektronegativer als C-Atome.

Die Winkel N1-C1-C3 und C3-C1-N4 (die andere Seite verhält sich gleich) für (**(NMe)₂-Tz**) haben mit 119.73° und 116.28° die größten Werte aller Liganden. Eine gute Erklärung könnte die Abstoßung der freien Elektronenpaare der N-Atome geben, die trotz der extremen Verdrillung eine Rolle zu spielen scheint. Andererseits könnte es auch zu einer N-H Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren und einem der H-Atome aus der Methylgruppe kommen. Dies würde im besseren Einklang mit den recht kleinen Winkeln N4-C1-C3, C1-C3-N13 und C1-C3-N5 von durchschnittlich 116.71° für (**N₂-Tz**) und (**bmtz**) stehen. Der Winkel N5-C3-N13 ist aus Symmetriegründen entsprechend groß.

Aus diesen Werten lassen sich keine signifikanten strukturellen Unterschiede zwischen den freien Liganden in den unterschiedlich symmetrisch- oder asymmetrisch disubstituierten Formen feststellen.

2.4 Das Elektrochemische Verhalten von Tetrazinen

Das erwähnte energetisch tiefliegende π^* MO (a_u) der Tetrazine ist den vier Tetrazinstickstoffatomen lokalisiert und bildet in den meisten Fällen das LUMO. Dies ist auch der Grund für die leichte Reduzierbarkeit dieser Liganden.^[77] Eine Knotenebene durch die 3,6-Position lokalisiert den Spin im Anion auf das a_u -Orbital und verhindert somit eine LUMO-Beteiligung der Substituenten.^[73] Allerdings sind auch Tetrazine bekannt, die zwei energetisch sehr naheliegende MOs als LUMO und LUMO-1 besitzen, welche eine Überkreuzung in deren Energien zeigen können^[80] (Abbildung 2.4.1).

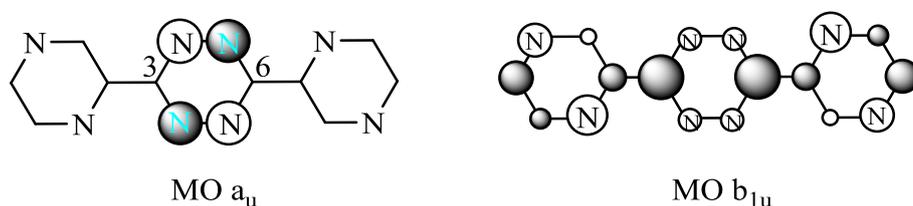


Abbildung 2.4.1: Schematische Darstellung von LUMO (a_u) und LUMO-1 (b_{1u}).^[73]

Das Zielorbital nach einfacher elektrochemischer Reduktion aller hier vorgestellten Liganden stellt allerdings nur das an den Tetrazinstickstoffatomen lokalisierte a_u -Orbital dar.

Wie in den folgenden Kapiteln zu sehen sein wird, kann eine Beteiligung des MO b_{1u} aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden: Die Potentiale der ersten Reduktion im Cyclovoltammogramm müssten deutlich unterschiedlich (in dem Fall höher) sein und die Abstände (< 1.14 V) zwischen erster und zweiter, irreversibler Reduktion sollten demnach geringer sein. Auch die viel zu ähnlichen Lagen der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden im UV/Vis, die starke Verdrillung der Ringe gegeneinander (vgl. Kapitel 2.3), welche die Energie des b_{1u} zu höheren Energien verschiebt, die sehr ähnlichen g -Werte von 2.004- 2.005 und die trotz allem nicht genug linienreichen ESR-Spektren sprechen gegen diese Beteiligung des LUMO-1.^[80]

2.5 Cyclovoltammetrie

In Abbildung 2.5.1 ist stellvertretend für alle gemessenen Liganden das Cyclovoltammogramm von ($\text{N}_2\text{-Tz}$) dargestellt, die Daten aller Liganden sind in Tabelle 2.5.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.5.1 Elektrochemische Potentiale^{a)} der Liganden

Verbindung	E1 ($E_{1/2}$ [V])	ΔE [mV]	$E_{2_{pc}}$ [V]	$E_{2_{pc}}-E1$
(NMe-Tz)	-1.34	150 ^{b)}	-2.59	1.25
($\text{N}_2\text{-Tz}$)	-1.26	70	-2.39	1.14
((NMe)₂-Tz)	-1.19	90	-2.51	1.32
(bmtz) ^[77]	-1.12	k.A.	-2.17	1.02
(NCN-Tz)	-1.23	70	-2.67	1.44
bmpzt ^[11]	-1.23	k.A.	-2.8	1.54
bpztz ^[9]	-1.1	k.A.	-2.4	1.27
bptz ^[2]	-1.2	k.A.	-2.81	1.85
phtz ^[10]	-1.28	100	--	k.A.

a) E vs. Fc^0/Fc^+ , CH_3CN , 0.1 M TBAP, RT, $v=100$ mV/s, Pt; b) bei $v=25$ mV/s liegt ΔE bei 90 mV; c): Die zweite Reduktion liegt außerhalb des Lösemittelfensters (> 3.25 V), d) in DMF gemessen.

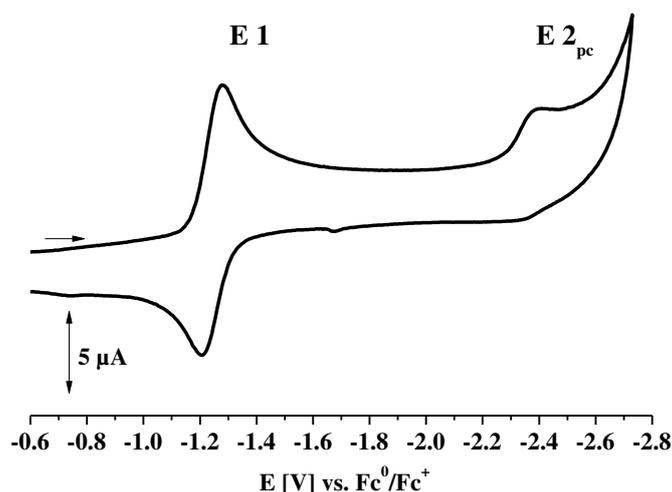


Abbildung 2.5.1: Cyclovoltammogramm von ($\text{N}_2\text{-Tz}$), in CH_3CN / 0.1 M TBAP, RT, $v=100$ mV/s, mit einer Pt-Elektrode.

Eine typische Eigenschaft der Liganden stellt ihre leichte Reduzierbarkeit dar, die bei den meisten literaturbekannten Tetrazinen unter ca. -1.1V- -1.3 V gegen Fc/Fc^+ liegt.^[77] Durch einen Vergleich der Werte aus Tabelle 2.5.1 ist unter anderem zu erkennen, dass, mit Ausnahme von phtz, alle symmetrischen 3,6-disubstituierten Liganden ein niedrigeres

Potential aufweisen als die asymmetrisch substituierten Liganden. Dies könnte mit einer besseren Elektronendichteverteilung auf zwei aromatisch substituierten Liganden nach der Reduktion zusammenhängen. Die Methylgruppe der asymmetrisch substituierten Liganden ist als elektronenschiebend zu betrachten, diese Tatsache spiegelt sich im Vergleich der Potentiale von (**NMe-Tz**) (-1.34 V) zu (**N₂-Tz**) (-1.25 V), (**NCN-Tz**) (-1.23 V)) wieder. Desweiteren fällt hierbei auf, dass nicht nur die Methylgruppe im Phenylring sondern auch eine reine Phenylsubstitution zu einer erschwerten Reduktion beiträgt (vgl. phtz). Das höhere Potential von (**N₂-Tz**) und (**NCN-Tz**) ist bedingt durch die π -akzeptierenden Stickstoffatome, wobei deren Stellung im Ring nur eine geringe Relevanz aufweist.

Aus dem direkten Vergleich der einfach asymmetrisch substituierten Liganden ergibt sich eine maximale Potentialdifferenz von 0.12 V, im Vergleich dazu liegt die Potentialdifferenz bei den entsprechenden symmetrisch 3,6-disubstituierten Liganden im Bereich von 0.13-0.15 V. Die unterschiedlichen Substitutionen wirken sich in beiden Fällen also nur gering auf die Reduzierbarkeit der Liganden aus, was an der in Kapitel 2.4 angesprochenen Knotenebene in der 3,6-Position liegt. Dass es dennoch geringe Unterschiede in den Reduktionspotentialen gibt könnte an dem in Kapitel 2.3 angesprochenen Diederwinkel liegen. Durch diesen könnte eine Spindelokalisation auch über den gesamten Liganden erfolgen.

Die erste Reduktion ist typischerweise bei allen Liganden reversibel (ΔE 70- 90 mV), die zweite liegt zwischen -1.14 und >-1.9 V und ist irreversibel. Durch diese Tatsache ist das Monoanion mit K_c 10^{18} - 10^{33} (Formel 2.5.1) ungewöhnlich stabil. Dies kommt durch starke coulombsche Wechselwirkungen innerhalb eines Ringes in der zweifach reduzierten Spezies Tz^{2-} (s. Abbildung 2.1.2) zustande.

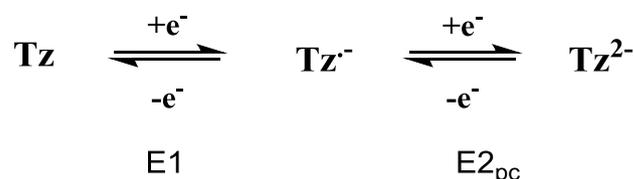


Abbildung 2.5.2 Allgemeines Redoxschema für die Tetrazinliganden.

$$K_C = \frac{[M^{\cdot-}]^2}{[M][M^{-2}]} = 10^{\frac{nF\Delta E}{RT}}$$

Formel 2.5.1: Komproportionierungskonstante $K_c^{[15]}$, mit $\Delta E = E1-E2_{pc}$, F= Faraday Konstante, R= allg. Gaskonstante, T= Temperatur, n= Anzahl der übertragenen Elektronen.

2.6 UV/Vis Spektroskopie

Abbildung 2.6.1 zeigt stellvertretend für alle Tetrazine das UV/Vis-Spektrum von (NCN-Tz).

Wie bereits schon in der Einleitung erwähnt, ist das energetisch tiefliegende π^* MO (a_u) ein gut geeignetes Ziel für Übergänge, die bis in den sichtbaren Bereich reichen.^{[8],[76]} Diese liegen bei den meisten Tetrazinen im Bereich von 520-550 nm mit molaren Extrinktionskoeffizienten von 100 bis 1000 L/mol cm, und sind für die meist rote bis pinke Farbe der Liganden verantwortlich ($n \rightarrow \pi^*$). Weitere Absorptionen zeigen sich im Bereich von ca. 220-380 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$).

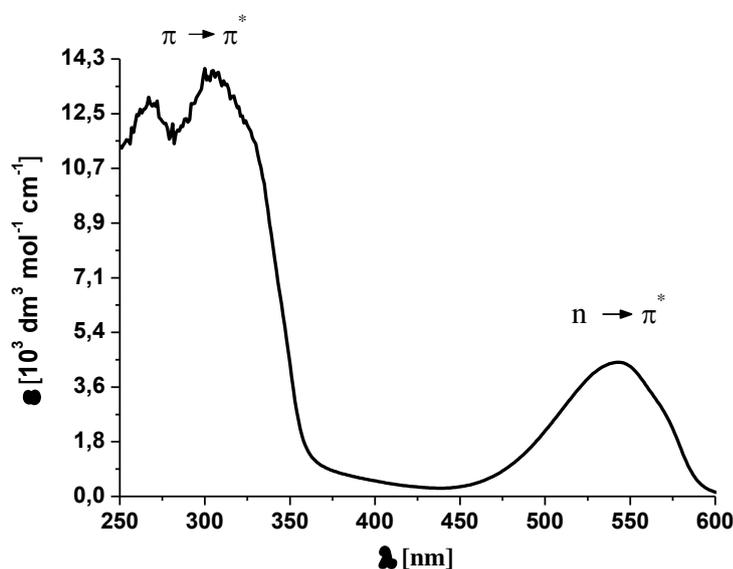


Abbildung 2.6.1: UV/Vis-Spektrum von (NCN-Tz), RT in CH₂Cl₂.

Tabelle 2.6.1: Daten zur Absorption der Liganden gemessen in CH₂Cl₂.

Verbindung	λ_{\max} [nm] (ϵ^a)
(NMe-Tz)	541 (5.00)
(N ₂ -Tz)	542 (3.86)
((NMe) ₂ -Tz)	538 (4.80)
(bmtz) ^[77]	537 (4.27)
(NCN-Tz)	546 (4.36)

a) Molare Extinktionskoeffizienten in 10³ dm³/mol*cm.

Es wurde bereits durch die Literatur belegt, dass die Substitutionen nur wenig Einfluss auf die Lage der Banden haben^[76], wie auch aus den Werten in Tabelle 2.6.1 für die aufgeführten Liganden zu erkennen ist, da diese sich nur marginal voneinander

unterscheiden. Auch ein Vergleich mit den Daten aus der Cyclovoltammetrie scheint deshalb nur wenig sinnvoll.

Die UV/Vis Spektren der Liganden wurden auch in CH_3CN , Tetrahydrofuran und Toluol gemessen (Werte s. Anhang, Tabelle 9.2.1). Die hypsochrome Verschiebungen der Maxima lagen im Bereich von 8-12 nm für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der damit als nur gering solvatochrom zu betrachten ist. Somit kann von einem wenig polaren Zustand der Liganden ausgegangen werden. Die Verschiebungen des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs sind noch geringer, allerdings sind die Banden in $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ gut sichtbar separiert und in Toluol ist nur eine schmale Bande zu erkennen.

2.7 ESR Spektroskopie

Die neutralen Liganden sind alle diamagnetisch und nicht ESR-aktiv, daher erfolgte die Generierung der anionischen Spezies aller Liganden insitu in einem Kapillar-ESR-Röhrchen mit einer Zwei-Elektroden-Konfiguration^[81] unter Schutzgas in einer 0.1M Bu_4NPF_6 -Lösung in Dichlormethan. Die Spektren wurden bei 300 K aufgenommen und zeigen gut aufgelöste Signale durch die oben genannte Lokalisierung. Die Liganden $((\text{NMe})_2\text{-Tz})^\cdot$ und $(\text{bmtz})^\cdot$ zeigen ein gut aufgespaltenes Nonett entsprechend vier äquivalenter Stickstoffatome (^{14}N : $I = 1$) mit einer für diese Liganden typischen Hyperfeinaufspaltung von 5.21-5.59 Gauß. In Abbildung 2.7.1 ist beispielhaft das Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz})^\cdot$ gezeigt.

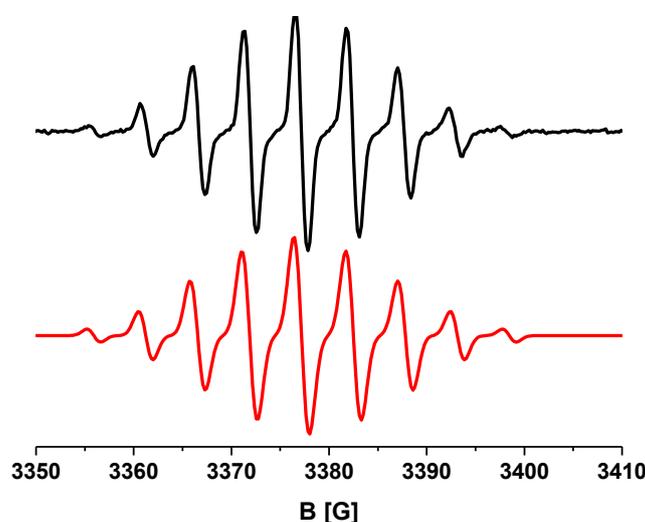


Abbildung 2.7.1: X-Band ESR Spektrum der elektrochemisch generierten Spezies $((\text{NMe})_2\text{-Tz})^\cdot$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, 300 K, $r_{\text{ms}}=0.4 \text{ G}$, Simulation unten.

Tabelle 2.7.1: ESR Daten der elektrochemisch generierten Spezies der Liganden.

Verbindung	$a_{N(Tz)}$	a_N	a_H	g_{iso}	LW [G]
(NMe-Tz)	5.21	--	1.71	2.0046	0.5
(N ₂ -Tz)	5.20	--	1.50	2.0046	1.0
((NMe) ₂ -Tz)	5.24	--	--	2.0044	0.4
(bmtz)	5.24	--	--	2.0043	1.0
(NCN-Tz)	5.28	--	1.50	2.0045	1.0

Die Liganden (NMe-Tz), (N₂-Tz) und (NCN-Tz) zeigen als elektrochemisch einfach reduzierte Anionen Signale mit mehr als neun Linien. Diese Linien kommen durch die Kopplung mit drei äquivalenten Wasserstoffatomen (¹H: I=1/2) der Methylgruppe am Tetrazinring zustande, die mit

$$\prod (2nI + 1)$$

Formel 2.7.1: Formel zur Berechnung der Linienanzahl. n= die Anzahl der äquivalenten Kerne, I= Kernspin.

zu insgesamt 36 Linien (Formel 2.7-1 ergibt ein Quartett von Nonett) aufspalten würden. Beispielhaft ist in Abbildung 2.7.2 das ESR-Spektrum von (NCN-Tz⁻) mit darunterliegender Simulation gezeigt, die entsprechenden Werte können Tabelle 2.7.1 entnommen werden.

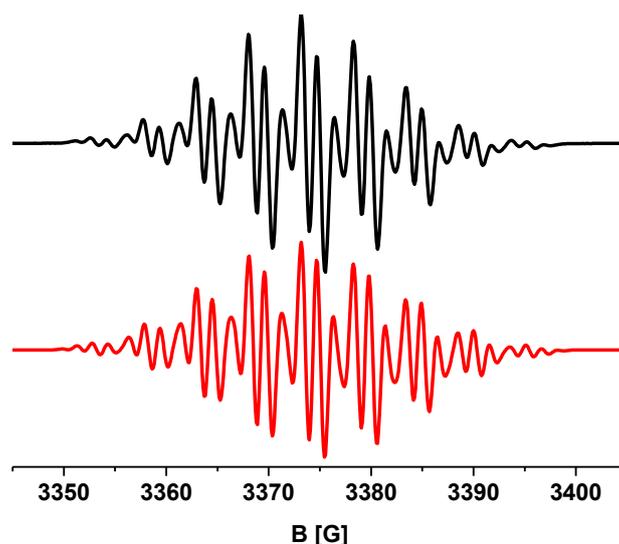


Abbildung 2.7.2: X-Band ESR Spektrum der elektrochemisch generierten Spezies (NCN-Tz⁻), CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP, 300K, rma=0.4 G, Simulation unten.

Das ESR-Spektrum von ($\text{NCN-Tz}^{\cdot-}$) (Abbildung 2.7.2) konnte mit je vier äquivalenten Tetrazinstickstoffatomen und drei äquivalenten Wasserstoffatomen (Tz-CH_3) mit einer Linienbreite von 0.9 G simuliert werden. Offensichtlich scheint die asymmetrische Substitution der Liganden in diesem Fall keine großen elektronischen Auswirkungen auf die Stickstoffatome zu haben, so dass die vier zentralen Stickstoffatome als äquivalent erscheinen können. Aus dem Spektrum sind nur 27 der 36 Linien zu erkennen. Die reduzierte Anzahl kommt durch eine nicht ausreichend gute Auflösung zustande. Die ESR-Spektren von ($\text{NMe-Tz}^{\cdot-}$) ($\text{NCN-Tz}^{\cdot-}$) und ($\text{N}_2\text{-Tz}^{\cdot-}$) zeigen ebenfalls zusätzliche Kopplungen zu den drei Wasserstoffatomen von Tz-CH_3 . Eine Kopplung zu den Stickstoffatomen im Pyridin-, Phenyl- bzw. Pyrazinring ist nicht zu erkennen. Falls eine solche vorhanden sein sollte, müssten die Kopplungskonstanten unter 0.4 G liegen, was allerdings für Stickstoff (auch für eine $J=2$ Kopplung) nicht logisch erscheint. Somit ist Spin nach Reduktion nur auf die Tetrazineinheit und die Methylgruppe (Tz-CH_3) lokalisiert. Diese Lokalisierung trägt möglicherweise auch den relativ großen Diederwinkeln ($9.9\text{-}37.2^\circ$) zwischen den Ringen in den Liganden Rechnung. Außerdem kann die Wechselwirkung des Elektronenspins zu den Heteroaromaten über die 3-Position durch die Knotenebene im SOMO stark beeinträchtigt bzw. komplett unterbunden sein. Einen Unterschied in den Kopplungskonstanten oder den g-Werten der verschieden substituierten Liganden konnte in nur sehr geringem Maße erkannt werden und dient somit nicht als Vorlage zu weiteren Diskussionen.

2.8 Zusammenfassung

Vier der fünf hier vorgestellten 1,2,4,5-Tetrazin-Liganden (Abbildung 2.1.4) wurden in dieser Arbeit neu synthetisiert. Drei davon sind funktionell asymmetrisch, die anderen beiden sind symmetrisch in den 3,6-Positionen substituiert und dienen als Vergleich. Von allen Liganden konnten Kristallstrukturdaten erhalten und diskutiert werden. Die erhaltenen Werte für die Diederwinkel ($9.9-29.8^\circ$) zeigen Abhängigkeiten von der Art der Substitution. Die symmetrischen Liganden mit den beiden Methylgruppen weisen große Diederwinkel auf, die kleinsten Winkel hierbei werden für die weniger sterisch anspruchsvollen stickstoffhaltigen Heteroringe gefunden. Die erste Reduktion liegt für alle Liganden reversibel bei relativ wenig negativem Potential, wobei die asymmetrisch substituierten Liganden etwas schwerer reduziert werden können. Die zweite Reduktion ist für alle Liganden irreversibel und liegt deutlich ($1.14 - < 2.2\text{V}$) hinter der ersten. Insgesamt sind die Unterschiede in den Potentialen allerdings ziemlich gering.

Die UV/Vis Spektren wurden in Dichlormethan, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Toluol aufgenommen. Dabei ist λ_{max} für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im sichtbaren für alle Liganden recht ähnlich und es konnte nur eine schwache negative Solvatochromie gezeigt werden.

Mit Hilfe der ESR-Spektren konnte gezeigt werden, dass das LUMO von ((NMe)₂-Tz) und **bmtz** nur auf die Tetrazinstickstoffatome (MO a_u), bei (NMe-Tz), (N₂-Tz), und (NCN-Tz) auf die Tetrazinstickstoffatome und die drei Wasserstoffatome der Methylgruppe (CH₃-Tz) lokalisiert ist. Damit kann verdeutlicht werden, dass diese Methylgruppe einen elektronischen Einfluss hat, im Gegensatz zu den (stickstoffhaltigen) Heteroringen. Grund hierfür ist zum einen der hohe Diederwinkel und zum anderen die Knotenebene in der dritten Position. Sowohl die g-Werte also auch die Kopplungskonstanten für die Stickstoff- bzw. Wasserstoffatome variieren aufgrund der Lokalisation nur wenig.

3 Rhenium-Carbonylkomplexe mit Tetrazinliganden

3.1 Einleitung

Bereits lange bekannt sind Komplexe der Art $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L}_x)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), wobei die aromatischen α -Diimin-Ligandensysteme wie z. B. 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin samt vieler Derivate die am besten untersuchten Liganden (L_x) darstellen.^{[33],[34]} Diese Systeme sind aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzbereiche unter anderem als molekulare Schalter, als Photosensibilatoren und in der Biodiagnostik sehr beliebt.^[23] Der Einsatz in diesen Bereichen resultiert aus den interessanten elektrochemischen^{[25],[24],[23]}, photophysikalischen^{[26]–[28]}, und photokatalytischen^{[25],[23],[29]–[32]} Eigenschaften dieser Komplexe, die außerdem energetisch leicht erreichbare angeregte Zustände aufweisen, in die Elektronendichte nach optischer Anregung transferiert werden kann.^[32]

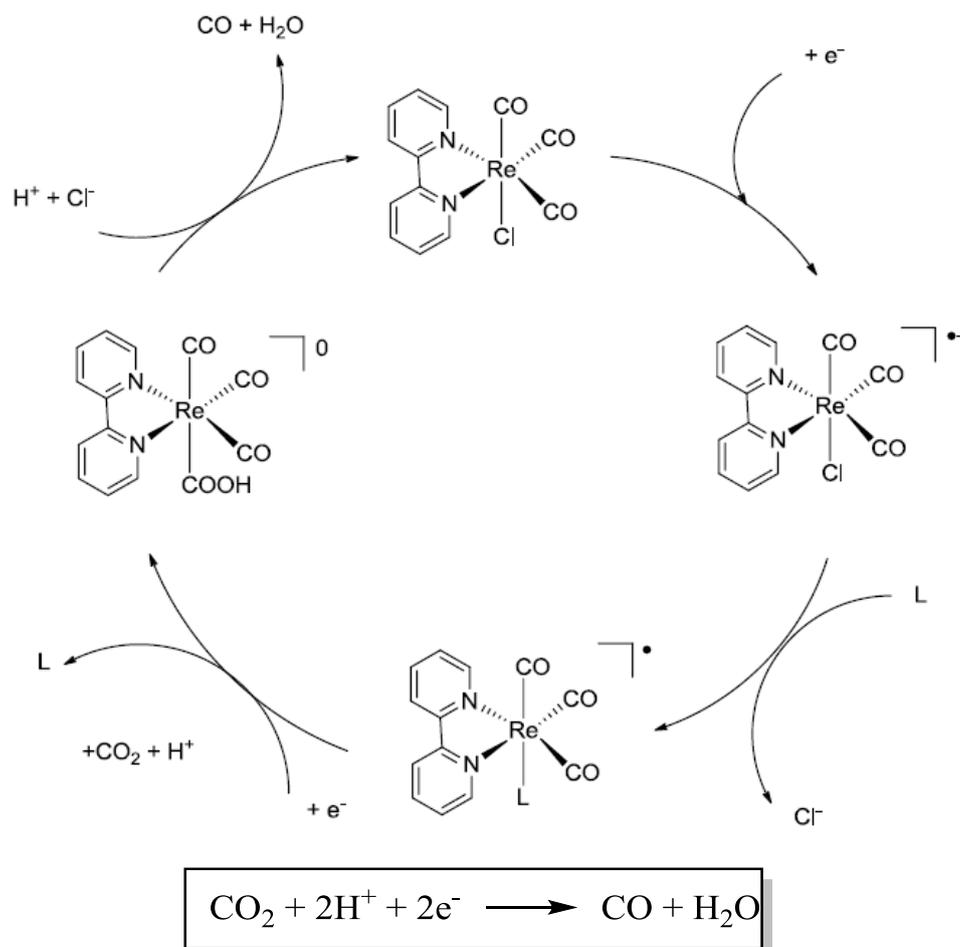


Abbildung 3.1.1: Katalytischer Zyklus für die elektrochemische Aktivierung von CO_2 ^{[23],[29]}

Dabei sind vor allem die Verbindungen mit 2,2'-Bipyridin dafür bekannt, die elektrochemische^[23] oder photochemische^{[24],[29]} Reduktion von CO₂ zu CO zu katalysieren. Bei der elektrochemischen Katalyse (Abbildung 3.1.1) wird zunächst ein Elektron auf den Komplex übertragen, danach erfolgt die für die Katalyse essentielle Abspaltung des nun labil gebundenen Coliganden (hier: Cl⁻)^{[32],[36],[37],[73],[82]-[84]} um dann CO₂ anlagern und zu CO reduzieren zu können. In einem letzten Schritt wird mit Hilfe von H⁺ und Cl⁻ CO abgespalten und somit wieder der Ausgangskomplex erhalten.

Bei der photochemisch induzierten Katalyse durch einen Rheniumkomplex wird dieser im ersten Schritt in einen optisch angeregten Zustand versetzt, gleichzeitig läuft ein sogenannter Opferoxidationsvorgang (z. B. Oxidation von Triethanolamin (TEOA): TEOA → TEOA⁺) ab. Das hierbei freiwerdende Elektron wird in das durch die optische Anregung unbesetzte HOMO des *Photosensibilisators* Re* (reduktives Quenchen) übertragen. Nach Abspaltung des labil gebundenen Coliganden kann der Komplex als *homogener Katalysator* in einem ersten Schritt CO₂ binden und in einem Folgeschritt zu CO reduzieren.^{[24],[29]}

Für ein besseres Verständnis dieser aktiven Katalysezentren wurden viele Liganden synthetisiert und untersucht. Zu diesen zählen Verbindungen die eine^{[33]-[35]} oder auch zwei [Re(CO)₃Cl]-Einheiten binden können.^{[11],[35],[36]} Als wichtige Eigenschaft für solche Liganden zählt in beiden Fällen, dass sie ein energetisch tiefliegendes π*-Orbital für die Aufnahme eines Elektrons nach Reduktion^[77] (niedriges Reduktionspotential) besitzen.^{[25],[36]} Dieses fungiert gleichzeitig als leicht zu erreichendes Zielorbital für einen Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)^[11] mit möglichst langer Wellenlänge (Photosensibilisator)^[37], der dann für eine Destabilisation des Halogens am Rhenium sorgen kann.^{[29],[32],[35]-[37],[73],[82],[83]} Wie 2,2'-Azobipyridin^{[3],[10],[36]} oder 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz)^{[36],[3]} besitzen Liganden mit einer Azofunktion (N=N-C=N) ein solches energetisch tiefliegendes π*-Orbital. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Tetrazinliganden in der vorliegenden Arbeit stellt die gute Charakterisierungsmöglichkeit durch aufgelöste ESR-Spektren dar, da nach Reduktion das Elektron zwischen den vier zentralen Stickstoffatomen lokalisiert vorliegt.^[8] Diese lokale hohe π-Elektronendichte sorgt für relativ wenige, gut separierte Linien und eine optimale Metall-Ligand-Wechselwirkung, vor allem bei den Liganden, die zwei Metallzentren verbinden können.^[84] Weiterhin kann eine Verbreiterung des Signals durch schnelle Elektronen-Austauschprozesse mit dem Vorhandensein nur einer äquivalenten

Koordinationsmöglichkeit zu dem Metallzentrum verhindert werden.^[84] Um katalytisch wirksam zu sein, benötigt ein Komplex eine freie Koordinationsstelle für die Anlagerung eines Substrates. Die elektrochemisch induzierte Labilisierung eines Coliganden in solchen Komplexen ist zum Einen von der Art des verwendeten Coliganden abhängig, zum Anderen sollte die π -Akzeptorfähigkeit des Liganden nach erfolgter Reduktion erniedrigt sein,^[85] was zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Metall und damit zu einer größeren Abstoßung eines bereits elektronenreichen Coliganden wie z. B. Chlorid führt. Genau diese Erhöhung des pK_B -Werts nach Reduktion ist eine wichtige Eigenschaft der Tetrazinliganden und macht diese daher zu idealen Liganden. Weiterhin ist die Verwendung von asymmetrischen Liganden interessant, da bislang kaum Komplexe solcher Verbindungen bekannt sind.

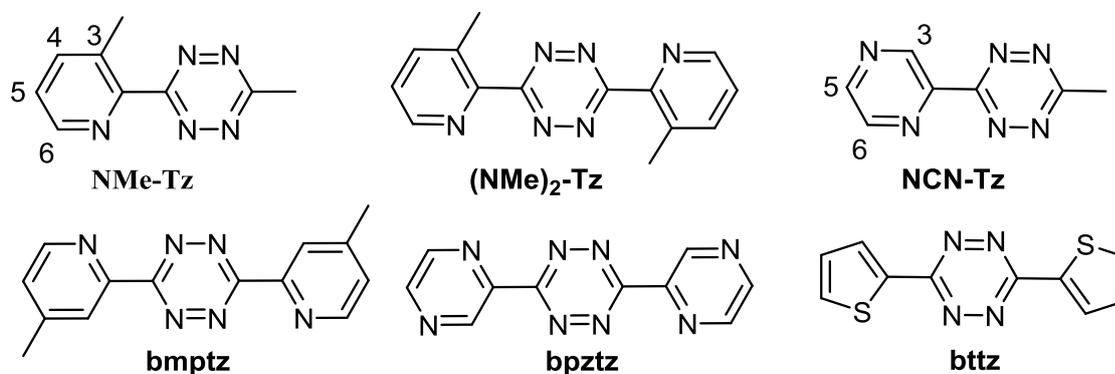


Abbildung 3.1.2: In diesem Kapitel verwendete Liganden (oben). Unten: Liganden die in diesem Kapitel in Vergleichskomplexen verwendet werden.

In diesem Kapitel werden die zwei neuen einkernigen Komplexe $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NMe-Tz})]$ (**1**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NCN-Tz})]$ (**3**) sowie der neue zweikernige Komplex $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})]$ (**2**) (Abbildung 3.1.3) bezüglich ihrer Synthese und Charakterisierung durch Cyclovoltammetrie, UV/Vis/NIR-, IR-Spektroelektrochemie, Kristallstruktur ((**1**) und (**3**)) sowie ESR-Spektroskopie beschrieben und hinsichtlich ihrer elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften verglichen. Weiterhin wird die katalytische Aktivität von (**2**) mit Hilfe von elektrochemischen, photochemischen und speziellen ESR-Messmethoden näher beleuchtet.

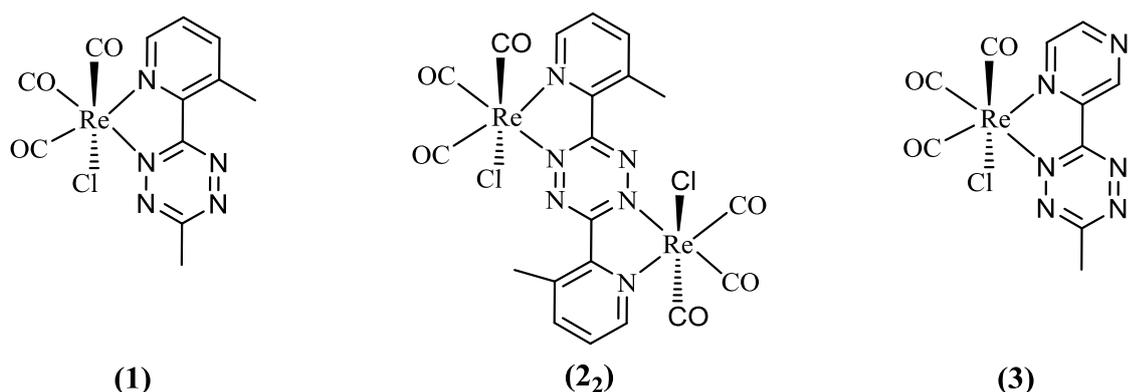


Abbildung 3.1.3: Übersicht über Synthetisierte Komplexe mit Benennung ((1)-(3)).

3.2 Synthese und Charakterisierung

Die Komplexe wurden wie in Abbildung 3.2.1 am Beispiel von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})]$ (**2₂**) beschrieben unter Argon-Schutzatmosphäre synthetisiert. Die einkernigen Komplexe wurden entsprechend mit nur einem Äquivalent $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ in Tetrahydrofuran mit einer Reaktionszeit von fünf Stunden dargestellt. Durch die thermische Substitution von vier bzw. zwei Carbonylen konnten die drei Komplexe (1)-(3) mit Ausbeuten von 37-60 % erhalten werden. Komplexe von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ mit (**N₂-Tz**) und (**bmtz**) sowie der einkernige Komplex mit (**(NMe)₂-Tz**) konnten weder durch thermische noch über photochemische Substitution erhalten werden, da im Fall von (**(NMe)₂-Tz**) der zweikernige Komplex bevorzugt gebildet wird, wie das auch bei der Verbindung $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-(bmpztz)})]^{[86]}$ der Fall ist.

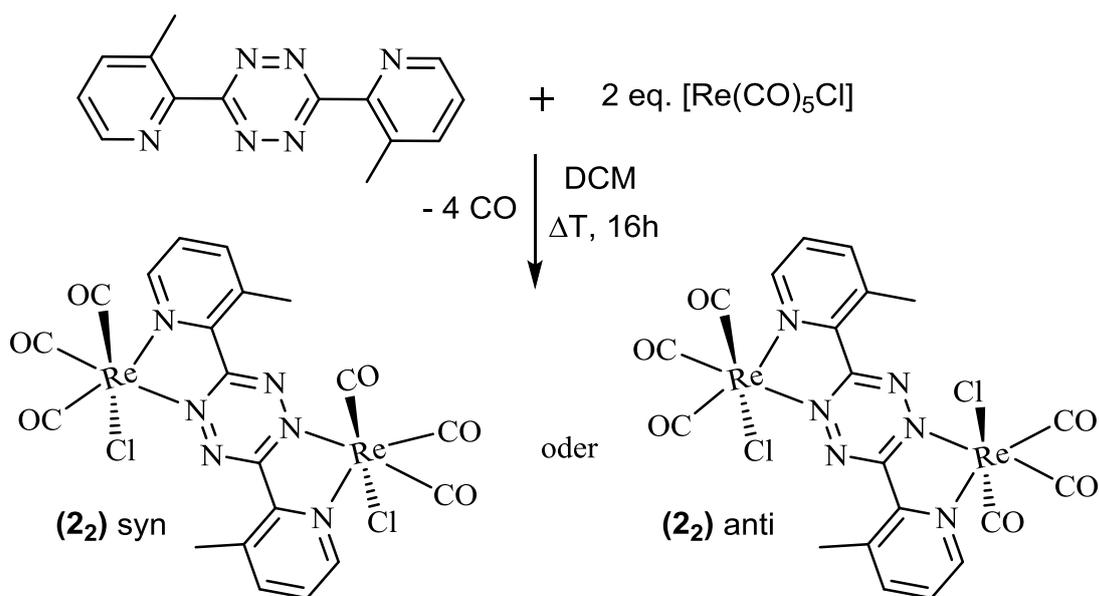


Abbildung 3.2.1: Allgemeine Synthese für die Rheniumkomplexe am Beispiel von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2((\text{MeN})_2\text{-Tz})]$.

Abbildung 3.2.2 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung (**2**), wie sie nach Umkristallisieren erhalten wurde. Da nur ein Set an Signalen existiert, liegt die Verbindung vermutlich isomerenrein vor. Ob es sich dabei jedoch um die syn- oder anti-Konformation handelt, lässt sich aus den NMR-Daten nicht erkennen.

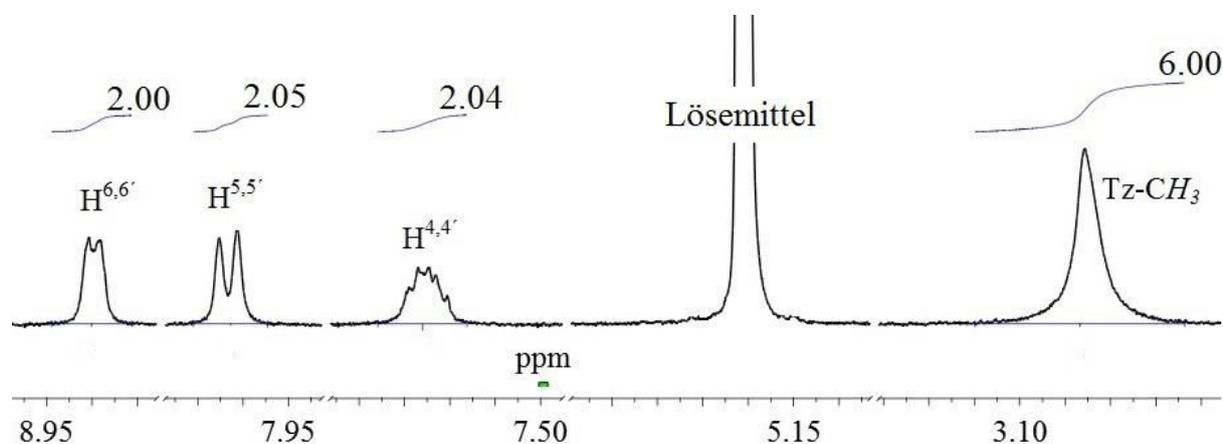


Abbildung 3.2.2: ^1H -NMR-Spektrum von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})]$ (**2**) gemessen in CD_2Cl_2 bei 250 Hz.

Wie in Tabelle 3.2.1 zu erkennen ist, kommt es im Zuge der Komplexbildung für alle Komplexe zu der literaturbekannten Tieffeldverschiebung aller Protonensignale um bis zu 0.6 ppm.^[87] Die Entschirmung der Protonen ist für (NMe-Tz) , $((\text{NMe})_2\text{-Tz})$ und (**1**) und (**2**) vergleichbar, in (NCN-Tz) und (**3**) sorgt das Vorhandensein eines weiteren Stickstoffatoms für eine stärkere Tieffeldverschiebung der angrenzenden Protonen.

Tabelle 3.2.1: ^1H -NMR-Daten der Liganden und entsprechenden Komplexe.

Ligand Komplex	δ [ppm]; Protonen im Tetrazinring				δ [ppm]; Methylgruppen	
	3	4	5	6	C-CH ₃	Tz-CH ₃
(NMe-Tz)	--	7.45	7.79	8.61	2.43	3.05
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NMe-Tz})]$ (1)	--	7.65	8.04	9.03	3.06	3.23
$((\text{NMe})_2\text{-Tz})$	--	7.45	7.91	8.72	2.61	--
$[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})]$ (2)	--	7.62	8.01	8.9	3.03	--
(NCN-Tz)	9.68	--	8.84	8.87	--	3.11
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NCN-Tz})]$ (3)	10.10	--	9.09	9.09	--	3.19

gemessen in CD_3CN bei 250 Hz, die Nummerierung der Protonen ist Abbildung 3.1.2 zu entnehmen.

Die genauen NMR-Daten, Elementaranalysen, UV/Vis-Daten und die Daten der Massenspektrometrie können dem experimentellen Teil im Abschnitt 7.4 entnommen werden.

3.3 Molekülstrukturanalysen

Rote Einkristalle von **(1)** und **(3)** wurden nach ein bzw. zwei Wochen bei -18° durch langsame Diffusion von Pentan aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten. Kristalle von **(2)** konnten aus CD_2Cl_2 in einem NMR-Röhrchen nach zwei Wochen bei Raumtemperaturen erhalten werden. Die Messung der Kristalle wurde von Dr. Wolfgang Frey an einem Apex II duo der Firma Bruker bei 100 K durchgeführt. Die anschließenden Absorptionskorrekturen der Strukturen wurden von Dr. M. Bubrin, Dr. B. Schwederski und Dr. R. Ringenberg vorgenommen. Die Strukturen wurden mit dem Programm Olex2.solve (Charge Flipping) gelöst und unter Verwendung der Kleinsten-Fehlerquadrat-Methode (refinement package Gauss-Newton minimisation) bis zur Konvergenz verfeinert.

Der Komplex **(3)** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle ebenso wie **(1)** ohne den Einbau von Lösemittelmolekülen. Der Komplex **(1)** (Abbildung 3.3.1 links) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ in guter Qualität ($R_1 = 0.0260$, $wR_2 = 0.1116$), **(3)** und **(2)** (Abbildungen 3.3.1 rechts und 3.3.2) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ ebenfalls in guter Qualität ($R_1 = 0.0381$, $wR_2 = 0.0935$; 0.0281 , $wR_2 = 0.0681$). Die übrigen Kristallstrukturdaten finden sich im Anhang in Tabelle 9.1.2.

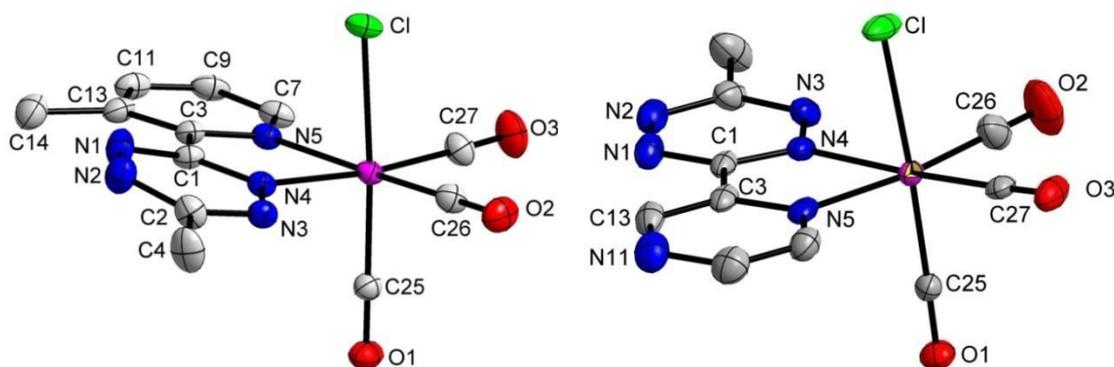


Abbildung 3.3.1: Molekülstruktur von **(1)** (links) und Molekülstruktur von **(3)** (rechts), abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%; die H-Atome wurden aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen.

Ausgesuchte Bindungslängen und –winkel finden sich in den Tabellen 3.3.1 und 3.3.2.

Tabelle 3.3.1: Ausgesuchte Bindungslängen für **(1)**, **(2)**, **(3)** und $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}(\text{bmpzt}))]$ **(4)**.^[87]

[Å]	(1)	(2)	(3)	(4) ^[87]
N1-N2	1.279(5)	1.320(6)	1.306(8)	1.351(6)
N3-N4	1.326(3)	1.320(6)	1.325(7)	1.361(2)
N1-C1	1.353(5)	1.365(6)	1.344(6)	k.A.
N4-C1	1.356(4)	1.325(6) ^{b)}	1.342(7)	1.362(7)

C1-C3	1.470(4)	1.473 (6)	1.452(8)	k.A.
C3-X5	1.356(4)	1.365(6)	1.358(7)	1.352(8)
Re-N4	2.130(3)	2.094(4)	2.120(5)	2.107(5)
Re-N5	2.1748(2)	2.179(4)	2.171(5)	2.190(5)
Re-Cl	2.4724(8)	2.4670(12)	2.4604(5)	2.465(2)
Re-C25	1.925(4)	1.921(5)	1.920(5)	1.953(7)
Re-C26	1.911(3)	1.915(5)	1.915(8)	1.934(7)
Re-C27	1.936(4)	1.957(5)	1.918(6)	1.961(7)
[Å]	(1)	(2 ₂)	(3)	(4) ^[87]
C25-O1	1.144(4)	1.150(6)	1.146(6)	1.108(8)
C26-O2	1.161(4)	1.155(6)	1.156(10)	1.149(8)
C27-O3	1.154(5)	1.140(6)	1.145(7)	1.139(8)

a) X= N oder C mit entsprechender Nummerierung, b) (C1-N2)

Tabelle 3.3.2: Ausgesuchte Bindungs- und Torsionswinkel für (1), (2₂), (3) und [Re(CO)₃Cl]₂(μ-(bmptz)) (4).

Winkel [°]	(1)	(2 ₂)	(3)	(4) ^[87]
N4-Re-N5	74.47(9)	75.13(15)	75.40(18)	75.3(2)
N4-Re-C26	98.45(12)	96.32(17)	96.5(2)	k.A.
C26-Re-C27	88.32(14)	87.8 (2)	89.7(3)	92.2(3)
C27-Re-N5	98.44(12)	100.46(18)	98.1(2)	98.9(2)
Winkel [°]	(1)	(2 ₂)	(3)	(4) ^[87]
Cl-Re-N5	82.85(7)	83.88(10)	85.11(12)	85.2(1)
Cl-Re-N4	84.13(7)	83.44(11)	82.61(12)	87.6(1)
Cl-Re-D ^{a)}	81.80(7)	82.00(10)	82.25(12)	k.A.
Cl-Re-C25	176.72(11)	176.24(14)	177.24(15)	175.9(2)
D ^{a)} -Re-C25	94.40(2)	94.43(17)	95.10(18)	k.A.
C25-Re-N5	94.62(11)	93.97(17)	93.36(19)	94.3(2)
C25-Re-N4	93.20(12)	93.03(17)	94.79(19)	96.2(2)
N5-C3-C1	113.1(3)	112.8(4)	114.8(5)	115.1(5)
C3-C1-N4	116.3(3)	116.1(4)	116.7(4)	115.0(5)
C3-N5-Re	117.99(19)	116.5(3)	115.9(4)	116.1(4)
C1-N4-Re	117.5(2)	117.0(3)	117.2(4)	118.6(4)
C26/C27-N5/N4	0.1 (2)	0.1(3)	2.8(3)	k.A.
N5/C13-N1/N4	7.2(2)	7.5(2)	0.4(3)	k.A.

a) D = Centroid zwischen N4 und N5.

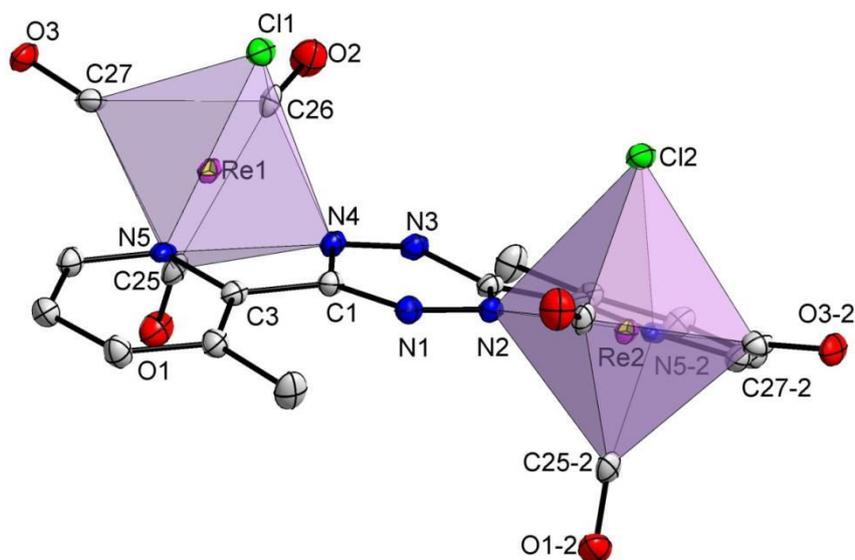


Abbildung 3.3.2: Molekülstruktur von $(\mathbf{2}_2)$, abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%; die H-Atome wurden aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen. Darstellung mit Oktaedern, um den geringeren Cl-Cl-Abstand besser sehen zu können.

Wie für viele ähnliche Komplexe bereits bekannt ist,^[36] bildet sich auch hier bei $(\mathbf{1})$, $(\mathbf{2}_2)$ und $(\mathbf{3})$ ausschließlich die Konfiguration mit Chlorid transständig zu CO (faciale Anordnung). Mit den von 90° abweichenden Winkeln um die Rheniumatome lassen sich verzerrt oktaedrische Strukturen aller beschriebenen Komplexe ableiten. Im Fall von $(\mathbf{2}_2)$ bildet eine Kante der Elementarzelle die Spiegelebene senkrecht durch den Liganden, was zu einer hohen Symmetrie des Komplexes führt, wodurch nur ein Satz von Werten in Tabelle 3.3.2 angegeben werden muss.

Wie auch schon mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3.2.2) vermutet wurde, liegt $(\mathbf{2}_2)$ isomerenrein vor. Obwohl eine *anti*-Konfiguration der Chloride bevorzugt wäre,^{[86],[88]} wie das auch im Fall von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-(bmptz)})]$ ^[87] oder vergleichbaren Komplexen mit *abpy*^[36] der Fall ist, zeigt $(\mathbf{2}_2)$ in Bezug auf die Ebene durch $[\text{Re}_2(\mu\text{-(NMe)}_2\text{-Tz})]$ eine *syn*-Konfiguration. Diese ist vermutlich auf die höhere Symmetrie zurückzuführen, die im Fall von $(\text{NMe})_2\text{-Tz}$ sterisch nicht benachteiligt ist. Die Verdrillung der Pyridinringe um $7.5(3)$ bzw. $8.5(3)^\circ$ zu der zentralen Tetrazineinheit resultiert in einem Cl1-Cl2-Abstand von $5.535(5)$ im Vergleich zu $6.790(7) \text{ \AA}$ von Re1-Re2. Dies lässt sich auch in Abbildung 3.3.2 an den zueinander gekippten Oktaedern leicht erkennen. Eine weitere Besonderheit ist das Abknicken beider Pyridinringe in die gleiche Richtung (nach unten), die für andere Rheniumkomplexe mit Tetrazinliganden bis jetzt nicht beschrieben wurde.

Aus dem Vergleich der Bindungslängen der freien (Tabelle 2.3.1) und komplexierten Liganden (Tabelle 3.3.1) ist zu erkennen, dass die Liganden während der Komplexbildung

nicht reduziert wurden. In allen drei Fällen trifft also eine $[\text{Re}^+(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Tz})]$ -Formulierung zu. Gegenüber dem freien Liganden ist N1-N2 in **(1)** um 0.041 Å kürzer, wohingegen sich die übrigen Bindungslängen im Tetrazinring mit 0.001-0.009 Å nur marginal unterscheiden. In **(3)** unterscheiden sich alle Bindungslängen ebenfalls nicht im Vergleich zu freien Liganden. Aber auch im Falle von **(2₂)** tritt diese untypische Verkürzung der N1-N2-Bindung um 0.01 Å auf, auch die N2-C1- und N1-C1-2-Bindungen sind entsprechend verkürzt, während die N3-C1 Bindung marginal verlängert wird. Die Verkürzung zwischen N1-N2 in **(1)** und **(2₂)** ist schwer zu verstehen, da durch eine π -Rückbindung von Re(I) in das π^* -Orbital des Liganden mehr Elektronendichte vorhanden sein müsste, welches zu einer Verlängerung der Bindungslängen im Tetrazinring führen sollte.^[89] Dieses untypische Verhalten wurde aber auch bei anderen Liganden mit einer Azofunktion bereits beobachtet.^{[36],[90]}

Im Vergleich zum freien Liganden ist die C1-C3-Bindung in **(1)**, **(2₂)** und **(3)** um 0.010 Å, 0.013 Å bzw. 0.017 Å verkürzt. Grund hierfür ist die Koordination von N5 und N4 an das Rheniumatom mit einem Winkel von ca. 75 °. Der $\text{N}_{\text{Tz}}\text{-Re-N}_{\text{Pyrazin}}$ -Winkel ist für **(3)** mit 75.40(18) ° ungefähr der Mittelwert der entsprechenden Winkel in $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}(\text{bpztz}))]$ ^[25] (74.5(4)° und 76.0(4)°) was durch die Koordination mit nur einem Rheniumatom verursacht wird. Die $\text{N}_x\text{-N}_y$ -Bindungen sind für die asymmetrisch substituierten Liganden in den Komplexen generell kleiner (1.279(5)-1.326(3) Å) als für die symmetrisch substituierten ((1.351(6)-1.361(2) Å), was ebenfalls an dem fehlenden Einfluss eines zweiten Metallfragments liegen kann, wobei **(2₂)** durch eine hohe Symmetrie eine Ausnahme bildet.

Wie Tabelle 3.3.1 zu entnehmen ist, sind die Re-N_{Tz} -Bindungslängen für **(1)** (2.130(3) Å) und **(3)** (2.120(5) Å) nahezu gleich, was auf einen geringen Einfluss der Substitution auf den Tetrazinring schließen lässt. Der Vergleich mit **(2₂)** (2.094(4) Å) und den literaturbekannten Zweikernkomplexen (**(4)** 2.107(5) Å) zeigt eine marginale aber konsequente Verkürzung dieser Bindung. Die Bindungslängen Re-N_5 unterscheiden sich für **(1)** (2.1748(2) Å), **(2₂)** (2.179(4) Å) und **(3)** (2.171(5) Å) innerhalb der Fehlergrenzen nicht, weshalb kein Einfluss der elektronenschiebenden Methylgruppen noch des zusätzlichen elektronenakzeptierenden Stickstoffatoms in **(3)** auf die π -Rückbindung zu erkennen ist. Der Effekt der Methylgruppen kann durch die Verdrillung der Pyridinringe in **(1)** und **(2₂)** (7.2(2) und 7.5(3) Å) zu dem Tetrazinring (Störung der π -Konjugation) vermindert sein. Diese kann in **(1)** und **(2₂)** vermutlich durch die räumlichen Abstoßung

der CH₃-Gruppen mit dem Chloratomen zustande kommen. Die bessere π -Akzeptoreigenschaft des Tetrazinrings gegenüber dem Pyridin- bzw. Pyrazinring ist aus dem Vergleich der Bindungslängen von Re-N_{Tz} (2.095(4)-2.130(3) Å) und Re-N_{Py/Pz} (2.171(5)-2.190(5) Å) zu erkennen. Je kürzer die Bindung desto besser die π -Akzeptorfähigkeit.

Alle CO-Bindungsabstände (Tabelle 3.3.1) in **(1)**, **(2₂)** und **(3)** lassen sich mit den Werten für bereits literaturbekannte Rhenium(I)tricarbonylkomplexe mit Tetrazin-Liganden vergleichen und weisen mit Bindungslängen von 1.108(8)-1.161(4) Å eindeutig Doppelbindungscharakter auf. Bei dem Vergleich der CO-Bindungsabstände in **(3)** fällt auf, dass alle ungefähr gleich sind im Gegensatz zu **(1)** und **(4)**, die einen kürzeren CO-Bindungslängenabstand in para-Stellung zu Chlorid (1.108(8)-1.144(4) Å) im Vergleich zu den Stickstoffatomen (1.139(8)-1.154(4) Å) zeigen. Die para-Stellung von N_{Tz} oder N_{Pz/Py} zeigt nur sehr geringe Unterschiede in den CO-Bindungsabständen zwischen den Einkern- und den Zweikernkomplexen. Eine Ausnahme stellt dabei **(2₂)** dar, in dem die CO-Bindungsabstände von 1.140(6) (trans zu N_{Tz}) über 1.150(6) (trans zu Chlorid) zu 1.155(6) Å (trans zu N_{Py}) sukzessiv steigen und deutlich voneinander verschieden sind, was an der Koordination eines zweiten Metallfragments an den Liganden liegen kann.

Die CO-Bindungslängen in den Zweikernkomplexen sind generell kürzer als in den Einkernkomplexen. Dieser Unterschied spiegelt eine schlechtere π -Akzeptanz der asymmetrisch substituierten Liganden wider. Diese wird durch eine erhöhte Elektronendichte an Rheniumatom und damit auch an CO, welche zu einer Verlängerung der CO-Bindungslängen durch die Besetzung des π^* -Orbitals führt, herbei geführt. Dies erklärt auch die Verkürzung der CO-Bindungslänge in para-Stellung zu dem elektronenziehenden Coliganden Chlorid. Die geringen Unterschiede in **(3)** zeigen, dass die Pyrazin-Einheit in **(NCN-Tz)** besser π -akzeptierend ist als die Pyridin-Einheit in **(NMe-Tz)**.

Mit Hilfe eines manuell eingeführten Centromers zwischen N4 und N5 konnte der N4/N5-Re-Abstand in **(1)** zu 1.713(3) Å bestimmt werden und ist somit größer als in **(3)** mit 1.697(3) Å, genauso wie der N4/N5-Cl-Abstand in **(1)** mit 2.800(7) Å im Vergleich zu **(3)** (2.794(8) Å). Dies lässt sich auch mit Hilfe eines Vergleiches der Strukturen beider Komplexe abschätzen, da die Ebene durch C27-C26 in **(3)** um 2.8(3)° und in **(1)** um 0.1(1)° zur Ebene N4-N5 in Richtung Ligand gekippt ist.

3.4 Cyclovoltammetrie

Um das elektrochemische Verhalten der Komplexe beurteilen zu können, wurden von allen drei Verbindungen Cyclovoltammogramme (CV) aufgenommen.

Die Abbildungen 3.4.1 und 3.4.2 zeigen typische Cyclovoltammogramme am Beispiel von Komplex (3), die Daten aller Verbindungen sind in Tabelle 3.4.1 zusammengefasst. Alle Cyclovoltammogramme wurden mit einer Platin-Arbeits Elektrode in 0.1 M TBAP im entsprechenden Lösungsmittel bei 100mV/s und Raumtemperatur aufgenommen.

Die Cyclovoltammogramme von (1) und (2) befinden sich im Anhang in Abbildungen 9.2.1 und 9.2.2.

Tabelle 3.4.1: Elektrochemische Potentiale E^e und ΔE (Red $_{2pc}$ -Red $_1$)^d der neu synthetisierten Komplexe im Vergleich mit den freien Liganden und literaturbekanntesten Verbindungen.

Verbindung	Red $_1$ ^e	Red $_{2pc}$ ^e	R $_{2pc}$ -R $_1$ ^f	Ox $_1$ ^e	Ox $_2$ ^e
(NMe-Tz) ^d	-1.34 (150)	-2.59 ^a	1.25	--	--
(1) ^d (25 mV/s)	-0.80 (70)	-1.94 ^a	1.34	0.94 ^a	--
bmptz ^d [87]	-1.23 ^b	-2.80 ^a	1.63	--	--
[{Re(CO) $_3$ Cl} $_2$ (μ -(bmptz))] (4) ^c [87]	-0.26 ^b	-1.64 ^b	1.38	--	--
((NMe) $_2$ -Tz) ^d	-1.19 (90)	-2.51 ^a	1.32	--	--
(2) ^d	-0.34 (80)	-1.37 (140)	1.05	0.98 ^a	1.3 ^a
bpztz ^d [87]	-1.10 ^b	-2.40 ^a	1.30	--	--
[{Re(CO) $_3$ Cl} $_2$ (μ -(bpztz))] (5) ^d [87]	-0.31 ^b	-1.39 ^b	1.08	--	--
(NCN-Tz) ^d	-1.23 (70)	-2.67 ^a	1.44	--	--
(3) ^c	-0.32 (70)	-1.45 ^a	1.13	1.55 ^a	--

a) Kathodisches Peakpotential des irreversiblen Prozesses (E_{pc}), b) k.A., c) gemessen in CH_2Cl_2 , d) gemessen in CH_3CN , e) [V] vs. Fc^0/Fc^+ ; f) [mV].

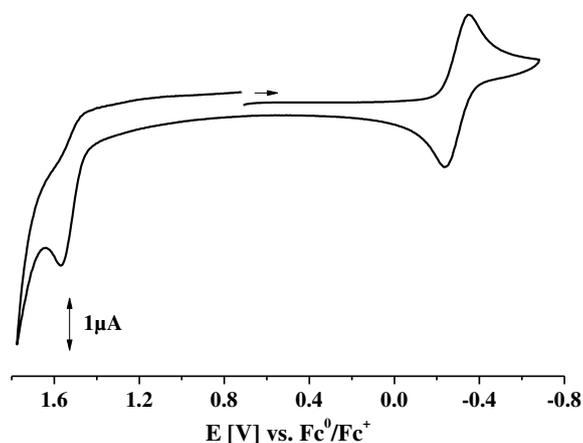


Abbildung 3.4.1: CV von [Re(CO) $_3$ Cl(NCN-Tz)] (3) gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAP, RT, Pt und $v = 100$ mV/s.

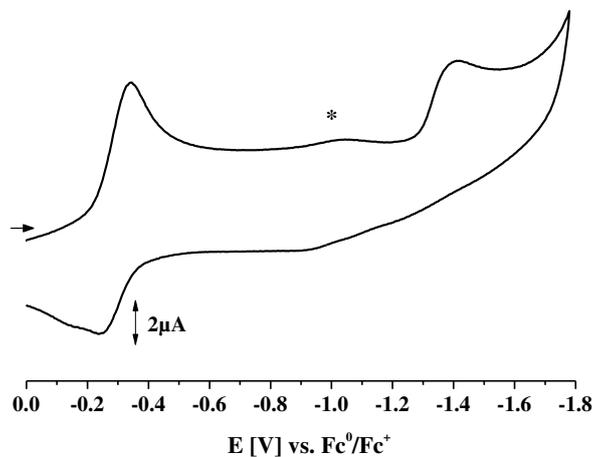


Abbildung 3.4.2: CV von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NCN-Tz})]$ (**3**) gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, RT, Pt und $v=100 \text{ mV/s}$.

Alle gemessenen Komplexe zeigen für alle Vorschubgeschwindigkeiten bei Raumtemperatur und bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ eine reversible erste Reduktion, eine zweite irreversible Reduktion, für die Einkernkomplexe eine und für die Zweikernkomplexe zwei irreversible Oxidationen.

Die erste Reduktion, bei der ein Elektron in des π^* -Orbital des entsprechenden Liganden addiert wird,^[86] ist für (**2**₂) und (**3**) reversibel, für (**1**) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s quasireversibel. Die Komplexe lassen sich alle deutlich leichter reduzieren ($0.74\text{-}1.04 \text{ V}$) als die freien Liganden. Dies liegt zum einen an einer energetischen Absenkung aller Orbitale durch die Komplexierung mit einem stark elektropositiven Metall und zum anderen an einer Verminderung der Elektronendichte im Liganden a) durch die σ -Hinbindung zum Metall und b) durch eine Delokalisation der Elektronendichte über den ganzen Komplex. (**1**) lässt sich wegen des asymmetrisch substituierten Liganden, der gleich zwei elektronenschiebende Methylgruppen besitzt schwerer reduzieren.

Die neu synthetisierten Einkernkomplexe lassen sich schwerer reduzieren als die bereits literaturbekannten zweikernigen Komplexe, da sich die Elektronendichte auch nur auf einen Heteroring verteilen kann. Dabei zeigt (**1**) das deutlich niedrigste Reduktionspotential (-0.80 V) im Vergleich zu (**3**) (-0.32 V) bedingt durch zwei elektronenschiebende Methylgruppen, wobei die leichtere Reduzierbarkeit von (**3**) bedingt ist durch die beiden elektronenakzeptierenden Stickstoffatome im Pyrazinring. Dieser Logik folgend hat (**2**₂) (-0.34 V) ein höheres Potential, da beide Methylgruppen an den Pyridinringen lokalisiert sind. Die Situation spiegelt sich für (**1**) und (**3**) auch in der Lage

der Reduktionspotentiale der freien Liganden wieder, wobei die Differenz nach Komplexbildung bei **(3)** (ΔE 0.91 V) größer ausfällt als in **(1)** (ΔE 0.74 V), was auf eine bessere π -Akzeptanz in (**NCN-Tz**) und eine höhere σ -Donorstärke in (**NMe-Tz**) hindeutet. Die gleiche Situation ergibt sich für die zweite irreversible Reduktion, wobei die Potentialdifferenz zwischen erster und zweiter Reduktion in **(3)** mit 1.13 V kleiner ist als in **(1)** (1.34 V). In Analogie zu anderen literaturbekannten Verbindungen wird nach der ersten Reduktion das Chlorid abgespalten (Halogenaktivierung) und die Re-Oxidation der chloridfreien Spezies findet bei weniger negativem Potential statt.^{[36],[85]} In Abbildung 3.4.2 ist das an einer Verbreiterung der Reoxidationswelle von E1 bei ca. -0.1 V zu erkennen. Die mit "*" gekennzeichnete Stelle zeigt eine Lösemittelsubstitution nach der Abspaltung von Chlorid.^[11]

(2₂) lässt sich hingegen mit 0.98 V etwas schwerer oxidieren als **(1)**, was an der elektronenschiebenden Tetrazin-Methylgruppe in (**NMe-Tz**) liegen kann (schlechterer π -Akzeptor). Allerdings lassen sich die beiden Verbindungen durch das Vorhandensein einer verschiedenen Anzahl von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Einheiten schlecht vergleichen. Die Peakpotentiale für die Oxidationen der hier neu synthetisierten Verbindungen steigen entsprechend einer steigenden π -Akzeptorfähigkeit des Liganden **(1)** < **(2₂)** < **(3)**,^[91] da hierdurch weniger Elektronendichte am Metall verbleibt. Dass die Oxidationen in **(4)** und **(5)** außerhalb des Lösemittelfensters liegen, und damit ein deutlich höheres Oxidationspeakpotential besitzen als für **(2₂)** kann sicher nicht nur durch die fehlenden Methylgruppen in bpztz oder der Metaposition der Methylgruppe im Pyridin- zum Tetrazinring im bmptz begründet sein, sondern hat sicher auch etwas mit der bereits genannten strukturellen Änderungen in der Struktur durch die Oxidation zu tun. Diese Argumentation kann auch durch die recht ähnlichen Reduktionspotentiale ((-1.10) - (-1.23 V)) der freien Liganden gestützt werden.

Der bereits beschriebene^{[11],[87],[91],[92]}, vorherrschende Metallcharakter der bei der Oxidationen beteiligten Orbitale sorgt bei allen drei Komplexen für $\text{Re}^{\text{+I}} \rightarrow \text{Re}^{\text{+II}}$ Oxidationen, die irreversibel verlaufen und auf eine mögliche CO-Abspaltung in der instabilen Re^{II} -Spezies (CO-Aktivierung) hinweisen,^{[11],[86]} welche durch das Fehlen eines kathodischen Gegenpeaks (bekannter EC-Mechanismus) sichtbar ist. Im Cyclovoltammogramm von **(2₂)** sind - entsprechend zweier Rheniumatome (Abbildung 9.2.2) - zwei Oxidationen zu erkennen, die 0.32 V auseinanderliegen. Dies bedeutet, dass es eine Kommunikation der Metallzentren nach der ersten Oxidation geben muss, wodurch

das zweite Metallzentrum später oxidiert wird. Welcher Art diese Kommunikation ist soll hier wegen der Irreversibilität der zweiten Oxidation nicht besprochen werden.

Für die relative Lage der ersten Reduktionspotentiale der zweikernigen Komplexe können die gleichen Argumente wie für die Potentiale der Komplexe mit den asymmetrisch substituierten Liganden verwendet werden, wobei die Potentiale von ((NMe)₂-Tz) (-1.19 V) und (bmptz) (-1.23 V) nur marginal verschieden sind. Dementsprechend sollten die Reduktionspotentiale der Reduktion in der Reihe (5) < (4) < (2₂) folgen. Allerdings lautet die gemessene Reihenfolge (4) < (5) < (2₂). Eine Erklärung könnte auch hier wieder die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel bei (4) sein, da es zu deutlich anderen Potentialen durch die Verwendung eines anderen Lösemittels kommen kann. Insgesamt sind aber auch hier die Unterschiede in den Potentialen als eher gering zu betrachten und der Einfluss des Stickstoffatoms bzw. der Methylgruppe an verschiedenen Positionen im Pyridinring ist relativ gering.

In Abbildung 3.4.3 werden die oben gemachten Aussagen zusammen gefasst:

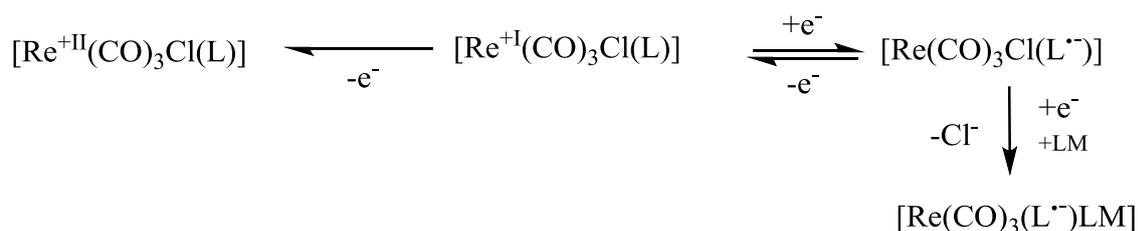


Abbildung 3.4.3: Redoxschema für die Komplexe (1), (3) und entsprechend mit zwei Metallfragmenten für (2₂).

Die zweiten Reduktionen sind für die Komplexe (1)-(3) alle irreversibel. Dieser Schritt kann einem EC-Mechanismus zugeordnet werden, welcher der [Re(CO)₃(L^{•-})]⁻-bzw. der [{Re(CO)₃]₂(μ-L^{•-})]⁻ Spezies nach dem Verlust des Halogens (Chlorid) zugeordnet werden kann.^[93] Die R_{2pc}-R₁-Werte zeigen dabei, dass das Chlorid in der Reihenfolge (1) < (3) < (2₂) leichter abgespalten wird.

3.5 IR-Spektroelektrochemie

Alle Messungen zur IR-Spektroelektrochemie wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung von Bu₄NPF₆ in Dichlormethan unter Verwendung einer optisch-transparenten Dünnschichtzelle (OTTLE-Zelle) durchgeführt.^[91]

Das Auftreten von drei Carbonylschwingungen in allen SEC-IR-Spektren der gemessenen Verbindungen spiegelt zum einen die asymmetrische Substitution der *fac*-[Re(CO)₃Cl]-Einheit^[94] ((**2**)) und zum anderen auch den asymmetrischen Aufbau (zwei nicht äquivalente Stickstoffatome) der Liganden ((**1**), (**3**)) wider.^[86] Es handelt sich hierbei um A₁, A₂ und B-Übergänge. Die Größenordnung der Aufspaltung der zweifach entarteten Rasse E in A₁ und B ist von der Größenordnung der Störung durch den Coliganden Chlorid und von der Störung durch den asymmetrischen Aufbau des Tetrazinliganden abhängig, wodurch eine Reduktion der Symmetrie von C_{3v} zu C_s erfolgt ist.^{[94],[95]}

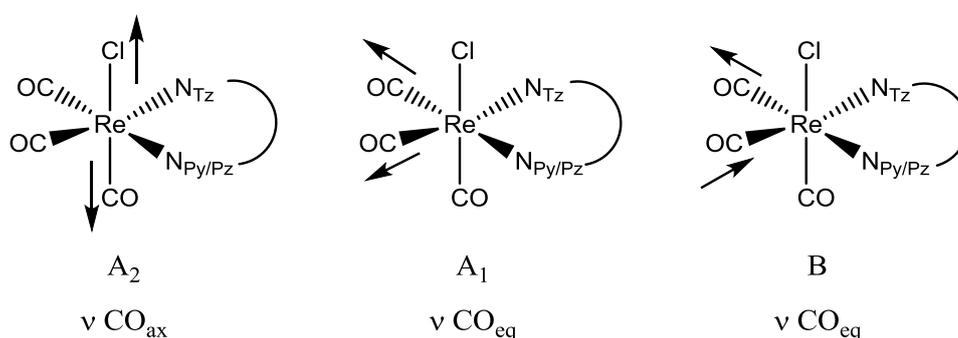


Abbildung 3.5.1: Mögliche asymmetrische CO-Valenzschwingungen in Rheniumkomplexen.^[94]

Die Bande bei höheren Wellenzahlen kann dabei der CO_{ax}-Einheit zugeschrieben werden und wird im Folgenden als A-Bande bezeichnet, die zwei anderen werden dem asymmetrischen Aufbau der Liganden und dem Chloridliganden zugrundegelegt (CO_{eq}) und werden im Folgenden als E-Banden bezeichnet.

Um nun die Richtigkeit von Abbildung 3.4.3 zu bestätigen wurden für die Komplexe (**1**)-(**3**) IR-SEC-Messungen der reversiblen ersten Reduktionen aufgenommen. Diese Carbonylschwingungsbanden sind literaturbekannt und treten auch bei vergleichbaren Komplexen mit andern Liganden die eine Azofunktion besitzen auf.^{[25],[26],[31],[32],[35],[85],[86],[96]} Die Carbonylschwingungen liegen energetisch nahe beieinander und da während der Reduktion nur in diesem Bereich Veränderungen des Spektrums bemerkt wurden, wird nur dieser Abschnitt in Abbildungen 3.5.2 und 3.5.4 dargestellt. Das Spektrum von (**3**) befindet sich in Anhang (s. Abbildung 9.2.3) und alle Werte können Tabelle 3.5.1 entnommen werden. Die ersten Reduktionen sind für alle gemessenen Komplexe auch spektroskopisch reversibel, d.h. nach Reoxidation konnte die Ausgangsintensität der Verbindungen zu über 95% wieder hergestellt werden. Aufgrund der Irreversibilität der zweiten Reduktionen sowie der Oxidationen und wurde auf die Messung der IR-Spektroelektrochemie an dieser Stelle verzichtet.

Tabelle 3.5.1: CO-Streckschwingungsfrequenzen zu den IR-spektroelektrochemischen Messungen von (1)-(3).

Verbindung ^{a)}	ν [cm ⁻¹]			Δ
	A-	E-Banden		
(1)	2031	1942	1919	
(1 ^{•-})	2011	1905	1882	20/37/37
(2 ₂)	2013	1951	1930	
(2 ₂ ^{•-})	2009	1911	1888	4/40/42
(3)	2036	1954	1926	
(3 ^{•-})	2015	1913	1886	18/41/40
[{Re(CO) ₃ Cl} ₂ (μ-(bmptz))] ^[11]	2015	1954	1931	
[{Re(CO) ₃ Cl} ₂ (μ-(bmptz))] ^{•-}	2012	1914	1887	3/40/44

a) Gemessen in CH₂Cl₂/0.1 M TBAP bei RT, Pt-Elektroden.

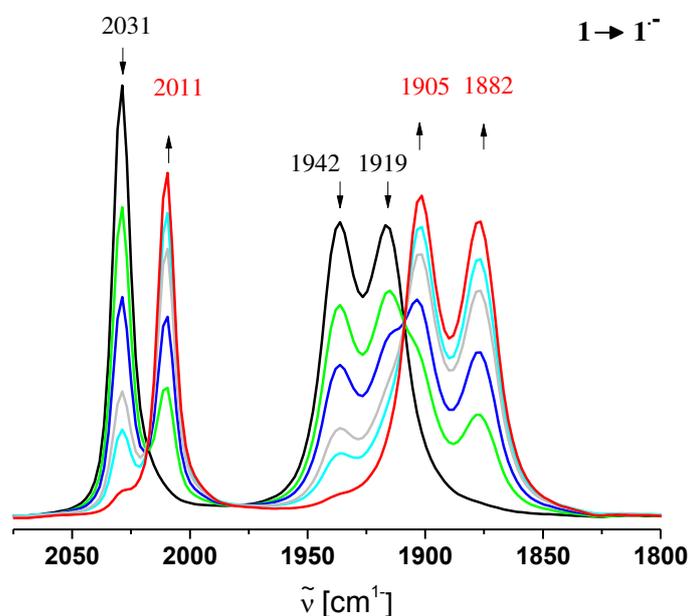


Abbildung 3.5.2: IR-Spektroelektrochemie der Reduktion von (1); gemessen von Dr. A. Grupp in CH₂Cl₂/0.1 M TBAP, bei RT in einer OTTLE-Zelle.^[91]

Alle asymmetrischen Streckschwingungsbanden der Carbonylgruppen in den Komplexen (1)-(3) verschieben sich während der Reduktion wie erwartet zu niedrigeren Frequenzen.^{[32],[36],[85]} Die geringe Verschiebung von 4-42 Wellenzahlen ist ein Indiz dafür, dass die Reduktion zu größten Teilen am Liganden stattfindet (Tz → Tz^{•-}). Durch die Reduktion wird nicht nur die Elektronendichte im Liganden, sondern auch im ganzen Komplex erhöht. Dies wird durch eine Mischung der Orbitale bei der Komplexbildung (Delokalisation) ermöglicht und hat eine verstärkte Rückbindung aus den *d*-Orbitalen von Rhenium in die unbesetzten π^* -Orbitale der CO-Einheiten zur Folge. Die „Besetzung“ eines solchen π^* -Orbitals bedingt immer eine Schwächung der (CO)-Bindung, wodurch

weniger Energie gebraucht wird, um die Streckschwingung anzuregen. Dieser Zusammenhang spiegelt eine indirekte Wechselwirkung zwischen den CO- und dem Tetrazin-Liganden wieder. Außerdem beeinflusst die Menge δ an so transferierter Ladung aus dem Liganden über das Metall zu den Coliganden entscheidend die Labilisierung des Halogens und somit dessen Abstraktion, was ein wichtiger Schritt bei der Katalyse darstellt (Abbildung 3.5.3).^[32]

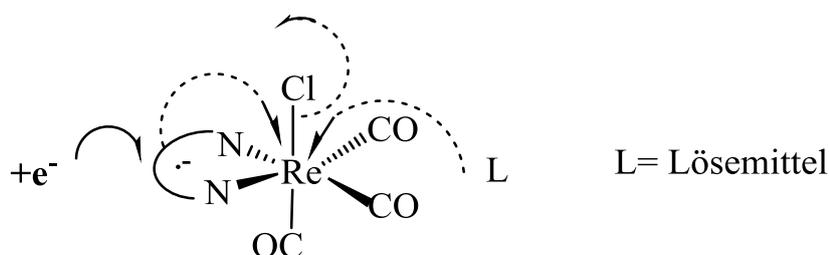


Abbildung 3.5.3: Schema zur Verschiebung der Elektronendichte δ nach Reduktion.^[32]

Somit sind Liganden, die a) nach der Reduktion mehr Elektronendichte besitzen um sie zum Metall transferieren zu können und b) weniger Elektronendichte vom Metall aufnehmen (schlechtere π -Akzeptorfähigkeiten) für diesen Schritt in der Katalyse besser geeignet.

Je größer der Betrag der Verschiebung der Carbonylschwingungsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen durch die Reduktion ist, desto effektiver ist die Mischung von Metall- und Ligandenorbitalen bzw. desto besser ist die π -Akzeptorfähigkeit des Liganden (Rückbindung von $d(M) \rightarrow \pi^*(L)$). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Elektrochemie ist diese für $(1) \rightarrow (1^{\cdot-})$ am geringsten (37 cm^{-1}). Die Verschiebung der E-Banden nach der Reduktion von (2_2) und (3) sind mit Werten von $40\text{-}42 \text{ cm}^{-1}$ sehr ähnlich. Die Verschiebung von nur vier Wellenzahlen der A-Bande in (2_2) liegt in einem Bereich, der für vergleichbare Komplexe bereits bekannt ist (s. Tabelle 3.5.1).^{[11],[87]} Der Vergleich von (2_2) mit den Werten von (4) zeigt nur marginale Unterschiede und wird daher nicht diskutiert.

Die Abstände der zwei E-Banden (N_{Tz} und $N_{\text{Pyridin/Pyrazin}}$) im Ausgangszustand unterscheiden sich kaum von den jeweiligen reduzierten Spezies ($\Delta(\Delta) = 0\text{-}4 \text{ cm}^{-1}$). Somit kann von einer geringen Veränderung (relativ gesehen) der elektronischen Struktur nach Reduktion in den Komplexen ausgegangen werden.

Dass das π -Akzeptorvermögen von (1) am geringsten ist, kann auch an den niedrigsten Werten für die energetische Lage aller (Grund- und reduzierter Zustand) bis auf der

A-Bande im Ausgangszustand erkannt werden. Die auffallend große Verschiebung der A-Bande von $2036 \rightarrow 2015 \text{ cm}^{-1}$ (9^-) bzw. $2031 \rightarrow 2011 \text{ cm}^{-1}$ (7^-) um 18 bzw. 20 cm^{-1} durch die Reduktion, kann durch die erhöhten Werte im Ausgangszustand dieser einkernigen Komplexe begründet werden. Diese liegen für **(1)** und **(3)** energetisch höher als in den zweikernigen Komplexen, was mit einer erniedrigten Elektronendichte in der zum Chlorid transständigen CO-Einheit erklärt werden kann. Andere einkernige Komplexe wie z.B. $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpm})]^{[32]}$ (2032 cm^{-1}) zeigen allerdings ähnliche Energien in ihrer A-Bande. Die E-Banden liegen hier aber auch mit 1928 und 1911 cm^{-1} energetisch unterhalb der in Tabelle 3.5.1 genannten Komplexe, was durch das tiefer liegende π^* -Orbital der Tetrazinliganden erklärt werden kann. Somit nimmt die Lage der A-Bande in **(1)** und **(3)** doch eine Sonderstellung ein, die eventuell auf eine strukturelle Besonderheit zurück zu führen ist. In **(1)** ist z.B. eine Verdrillung des Tetrazinrings in Richtung der C25-O1-Einheit zu erkennen, die durch eine räumliche Nähe zum Ring zu einer Erniedrigung der Elektronendichte führen könnte. Nach der Reduktion entspricht die Lage der A-Bande in **(1)** und **(3)** denen der zweikernigen Komplexe ($2009\text{-}2015 \text{ cm}^{-1}$), was durch die entsprechende Erhöhung der Elektronendichte im Tetrazinring logisch erscheint.

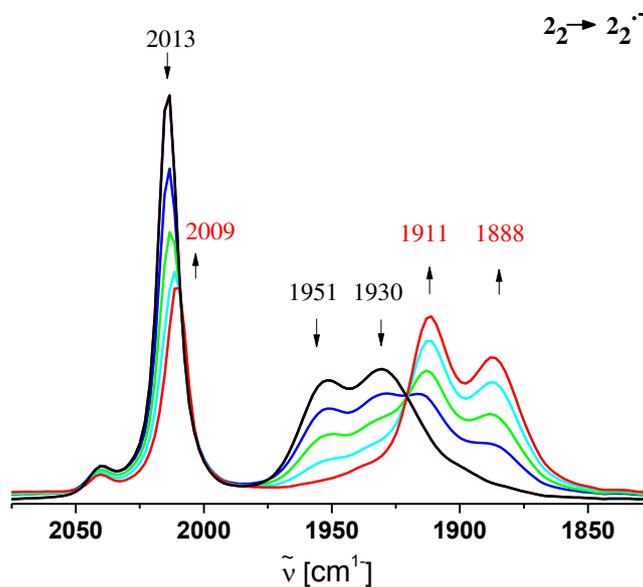


Abbildung 3.5.4: IR-Spektroelektrochemie der Reduktion von (2_2) ; gemessen von Dr. A. Grupp in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, bei RT in einer OTTLÉ-Zelle.^[91]

Im IR-SEC-Spektrum von (2_2) sind auch nach Reduktion nicht mehr als drei Banden zu erkennen, was bedeutet, dass die Symmetrie nicht erniedrigt wurde durch das Abspalten nur eines Chloratoms wie es nach der ersten Reduktion bei $[(\mu\text{-bmtz})\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2]$ der Fall war^[86].

3.6 UV/Vis Spektroelektrochemie

Alle Messungen zur UV/Vis-Spektroelektrochemie wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung von Bu_4NPF_6 in Dichlormethan unter Verwendung einer optisch transparenten Dünnschichtzelle (OTTLE-Zelle) durchgeführt.^[91]

Auch mit Hilfe der UV/Vis-Spektroelektrochemie soll im Folgenden die Richtigkeit von Abbildung 3.4.3 für die Komplexe (1)-(3) bestätigt werden. Die spektralen Änderungen nach der ersten Reduktion sind für alle gemessenen Komplexe reversibel und können für (2) und (3) in Abbildungen 3.6.2 und 3.6.3 verfolgt werden, das Spektrum von (1) befindet sich im Anhang in Abbildung 9.2.4. Die Daten sind in Tabelle 3.6.1 zusammengefasst. Aufgrund der Irreversibilität der zweiten Reduktionen sowie der Oxidationen wurde auf die Messung der UV/Vis-SEC verzichtet.

Für die Rheniumcarbonylverbindungen sind im Allgemeinen intensive Absorptionen im langwelligen Bereich bekannt.^{[11],[24],[25],[28],[32],[37],[86],[87],[97]} Die energetisch niedrigst liegenden Absorptionen können Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden, die dank des Tetrazinliganden gut separiert sind.^[11] Dabei werden Elektronen aus besetzten d-Orbitalen des Metalls in unbesetzte und energetisch tiefliegende (s. Abschnitt 2.4) π^* -Orbitale der Liganden übertragen. Wie in Abbildung 3.6.1 zu erkennen ist, wird hierbei das Metall „oxidiert“, während der Ligand „reduziert“ wird.

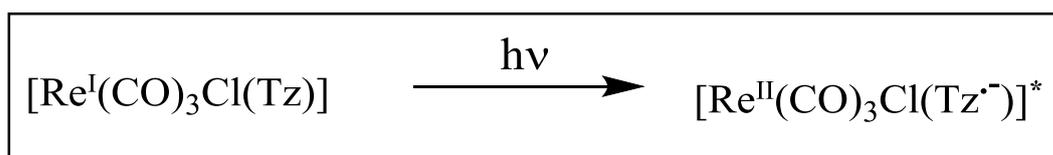


Abbildung 3.6.1: Allgemeine elektronische Anregung von Rheniumcarbonylkomplexen mit Tetrazinliganden unter der Einwirkung von Licht.

Die Komplexe (1), (2) und (3) zeigen langwellige Absorptionen im Ausgangszustand bei 480 nm, 720 nm bzw. 523 nm (MLCT: $d(\text{Re}) \rightarrow (\pi^*(\text{Tz}))^*$). In (2), wie auch bei beiden zweikernigen Vergleichskomplexen (4) und (5) kann eine Schulter bei 528 nm einem zweiten MLCT ($d(\text{Re}) \rightarrow \text{SLUMO-1}$) zugeordnet werden.^[87] Allerdings könnten die Schultern, die in allen Zweikernkomplexen energetisch sowohl höher als auch tiefer von der MLCT-Bande gelegen sind auch d-d-Übergängen aus dem Metall entsprechen. Diese sind dafür bekannt, dass sie trotz des Übergangsverbots (symmetrieverboten) für Metalle mit hohen Spin-Bahn-Kopplungen recht intensiv sein können.

Die Diskrepanz aus

$$E_{\text{opt}} - \Delta E_{\text{red/ox}} = \chi$$

wobei χ die Energie ist, die für intra- und intermolekulare Reorganisation durch die Anregung gebraucht wird,^[32] liegt mit $\chi = 1.04$ eV (**1**), $\chi = 0.40$ eV (**2₂**) und $\chi = 0.50$ eV (**3**) im Vergleich zu [Re(CO)Cl(^tBu-DAB)] mit $\chi = 0.64$ eV bzw. [Re(CO)Cl(bpy)] (Liganden Abbildung 6.2.4) mit $\chi = 0.78$ eV^[32] jeweils unterhalb bzw. oberhalb. Folglich ist die strukturelle Änderung durch die Anregung im Falle von (**1**) erheblich größer als bei (**3**). Ein Grund hierfür kann eine sterische Hinderung durch die zusätzliche Methylgruppe in (**NMe-Tz**) darstellen. Die Einkernkomplexe haben höhere Werte, da die Zweikernkomplexe starrer sind und die strukturelle Änderung damit geringer ausfallen muss.

Tabelle 3.6.1: Absorptionsdaten zur UV/Vis-SEC, molare Extinktionskoeffizienten ϵ .

Verbindung	λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	MLCT bzw. $\pi \rightarrow \pi^*$
(1)	241 (7.89), 275 (7.71)	480 (2.94)
(1⁻)	233 (8.52)	354 (2.71)
(2₂)	227(14.91), 326 (16.86)	528 sh, 720 (9.99)
(2₂⁻)	235 (15.08), 252 (10.03), 299 (14.28)	360 (5.11), 482 (5.22)
(3)	238 (19.76), 285 (18.20)	523 (10.32)
(3⁻)	238 (19.17), 270 (17.06)	367 (8.06)
(4) ^[87]	335 sh	540 sh, 710 (15.5)
(4⁻)	300 (30.5)	340 sh, 460 (10.3)
(5) ^[87]	340 (28.9)	520 sh, 705 (14.7)
(5⁻)	330 (30.5)	380 sh, 480 (9.30)

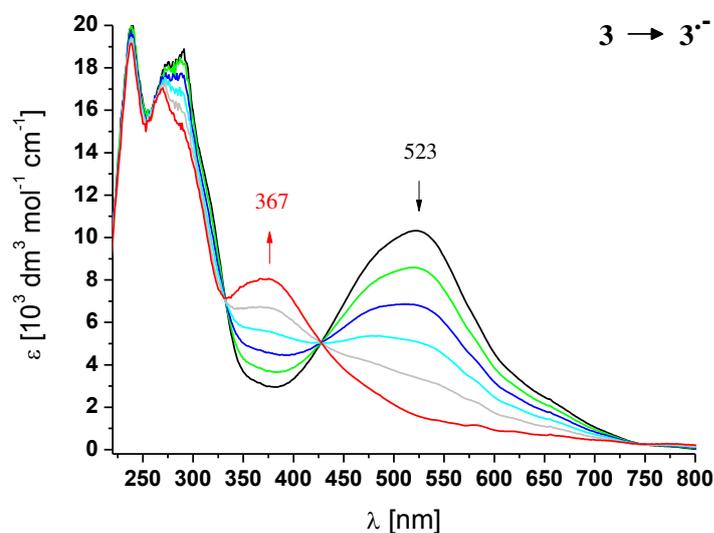


Abbildung 3.6.2: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von (**3**), in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei RT in einer OTTL-Zelle.^[91]

Zusätzlich gibt es in der Literatur einige Hinweise darauf, dass diese Schultern möglicherweise Charge-Transfer-Übergängen von Schwermetallzentren zu dem Halogen entsprechen können.^[11] Sie könnten aber auch Triplett-⁽³⁾MLCT) Übergängen zugeordnet werden,^[98] die vermutlich allerdings nicht so intensiv wären. Die Übergänge bei 227-326 nm können $\pi-\pi^*$ -Übergängen im Liganden zugeordnet werden.

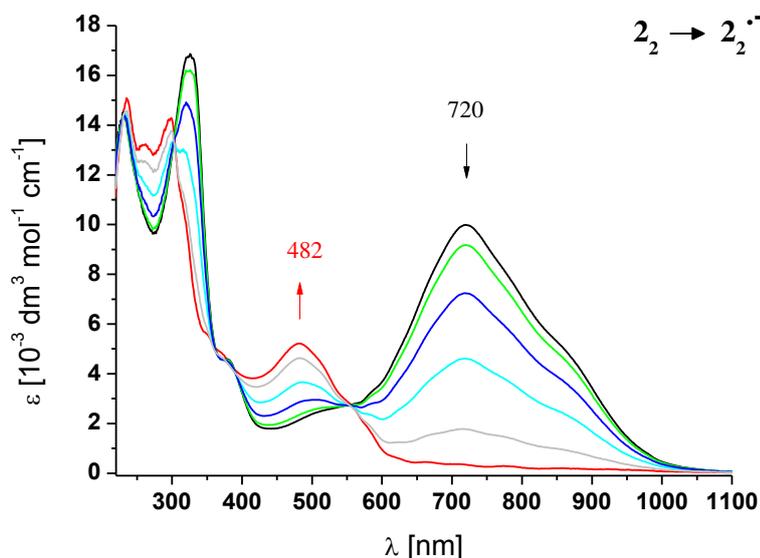


Abbildung 3.6.3: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von (2_2) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei RT, gemessen von Dr. A. Grupp in einer OTTLE-Zelle.^[91]

Die MLCT-Banden liegen für die Einkernkomplexe bei 480 nm ((**1**)) und 523 nm ((**3**)). Diese liegen für (**3**) energetisch tiefer, entsprechend der besseren π -Akzeptorfähigkeit des Liganden. Die Unterschiede bei den Zweikernkomplexen sind mit 10 nm untereinander recht gering, liegen aber insgesamt energetisch deutlich niedriger bei ca. 715 nm durch die Koordination einer zweiten $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Einheit. Die im Zuge der Reduktion auftretenden isosbestischen Punkte in allen Absorptionsspektren sind sowohl ein Hinweis auf die Reversibilität wie auch auf die Homogenität des Systems. Durch die Reduktion verschwindet langwellige MLCT-Bande in den Komplexen (**1**)-(**3**) und wird durch eine neue Bande bei 354, 482 bzw. 367 ersetzt, die eine geringere Intensität zeigt. Dieses Verhalten kann mit der Besetzung eines π^* -Orbitals in Einklang gebracht werden,^[83] da durch eine schlechtere π -Akzeptorfähigkeit des Liganden aufgrund der nun erhöhten Elektronendichte im π^* -Orbital der $d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Tz})$ -MLCT verschwindet.^[93] Zusammengefasst kann auch hier eindeutig gezeigt werden, dass die Reduktion ligandenzentriert abläuft.

3.7 ESR-Spektroelektrochemie

Die neutralen Komplexe sind alle diamagnetisch und nicht ESR-aktiv, daher erfolgte die Generierung der anionischen Spezies ($\mathbf{1}^{\cdot-}$)-($\mathbf{3}^{\cdot-}$) insitu in einem Kapillar-ESR-Röhrchen mit einer Zwei-Elektroden-Konfiguration^[81] unter Schutzgas in einer 0.1M Bu_4NPF_6 -Lösung in Dichlormethan. Die Spektren wurden bei 300 K aufgenommen. Die Spektren von ($\mathbf{2}_2^{\cdot-}$) und ($\mathbf{1}^{\cdot-}$) sind in Abbildungen 3.7.1 bzw. 3.7.3 dargestellt, das Spektrum von ($\mathbf{3}^{\cdot-}$) ist analog zu ($\mathbf{1}^{\cdot-}$) und im Anhang (Abbildung 9.2.5) zu finden. Die Daten können Tabelle 3.7.1 entnommen werden. Die ESR-Spektren der oxidierten Spezies von ($\mathbf{1}$)-($\mathbf{3}$) konnten weder bei 110 K noch bei 4 K gemessen werden, da eine hohe Spindichte auf dem Schwermetall Rhenium mit seiner hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstante zu einer schnellen Relaxation des ESR-Signals führt.^[99]

Tabelle 3.7.1: X-Band ESR-Daten der einfachreduzierten Spezies.

Verbindung	g_{iso}	$a_{\text{iso}}(^{185,187}\text{Re})$	Linienbreite [G]
($\mathbf{1}^{\cdot-}$)	2.00548	16.8/15.6	13.5
($\mathbf{2}_2^{\cdot-}$)	2.00530	19.0	23.5
($\mathbf{3}^{\cdot-}$)	2.00390	17.2	8.0
($\mathbf{4}^{\cdot-}$) ^[87]	2.0055	23.0	k.A.
($\mathbf{5}^{\cdot-}$) ^[87]	2.0041	22.0	k.A.

Werte in [G].

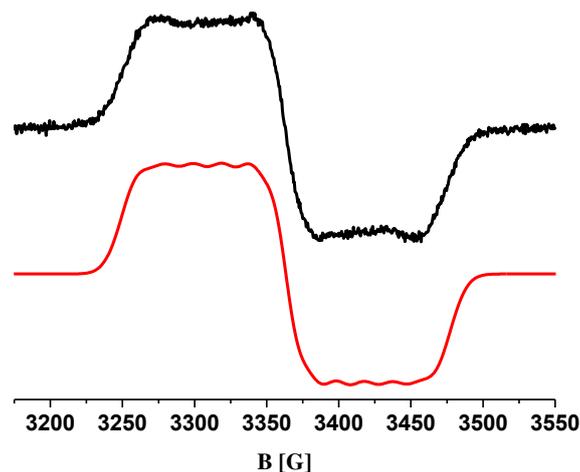


Abbildung 3.7.1: X-Band ESR-Spektrum der elektrochemisch reduzierten Spezies von ($\mathbf{2}_2^{\cdot-}$) (oben) und Simulation (unten).

Da bereits bei Raumtemperatur alle gemessenen ESR-Spektren starke Signale mit g -Werten nahe des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$) zeigen, kann ein vornehmlich ligandenzentrierter Spin angenommen werden. Wäre die Elektronendichte vornehmlich am

Metall lokalisiert, käme es durch eine große g -Anisotropie zu einer deutlich stärkeren Linienverbreiterung,^[100] die mit einer Verschiebung des g -Wertes einher gehen würde. Für den g -Wert gilt die sogenannte Stone'sche Näherung:^[101]

$$g = g_e + \Delta g, \quad \text{mit } \Delta g = k\xi[(1/\Delta E_1) - (1/\Delta E_2)]$$

wobei ξ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante der beteiligten Atome ist.

Da alle g -Werte (2.0039-2.0053) -trotz der hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Rhenium ($\xi = 2000 \text{ cm}^{-1}$)^[11] - nahe dem Wert für ein freies Elektron liegen, kann von einer $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Tz}^-)]$ - Formulierung ausgegangen werden.

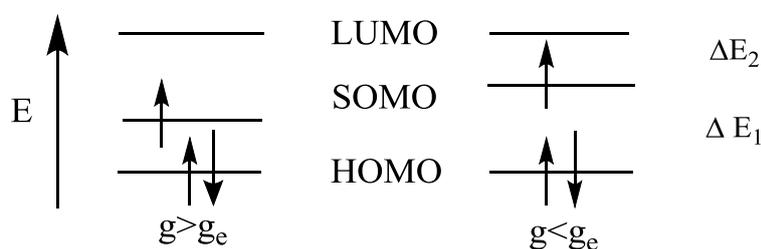


Abbildung 3.7.2: Allgemeines Energiediagramm zu Orbitallage.^[11]

Hierbei ist ΔE_1 der Abstand zwischen HOMO und SOMO und ΔE_2 der Abstand zwischen SOMO und LOMO. Die geringe Abweichung des g_{iso} -Werts kann hierbei durch weitere, nicht allzu tiefliegende angeregte Zustände ($\Delta E_1 \sim \Delta E_2$) hervorgerufen werden. Denkbar wären hier entweder (d-d)-Übergänge^[11] (vgl. Schultern im UV/Vis) oder das $(\text{M}-\text{Cl}^-)\sigma^*$ -Orbital als Zielorbital für den Übergang.^{[37],[96]}

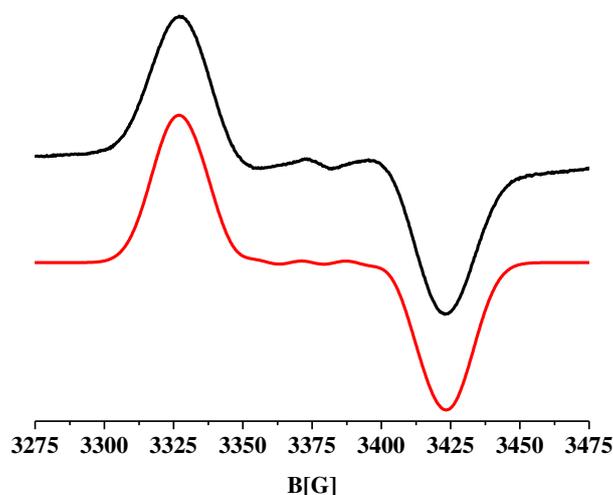


Abbildung 3.7.3: X-Band ESR-Spektrum der elektrochemisch reduzierten Spezies von (3⁻) (oben) und Simulation (unten).

Trotz der Spinlokalisation in den Tetrazinliganden^[8] sind die Spektren in Abbildungen 3.7.1 und 3.7.3 recht breit und unaufgelöst durch eine dominante $^{185/187}\text{Re}$ -Kopplung ($I = 5/2$), da Re^{I} eine große Spin-Bahn-Kopplungskonstante (2000 cm^{-1}) besitzt.^[11] Auch die unaufgelöste Hyperfeinkopplung (σ/π -Hyperkonjugation)^{[32],[92],[102],[103]} des axial gebundenen $^{35,37}\text{Cl}^-$ ($I = 3/2$) sorgt für eine typische Verbreiterung des Signals.^[32] Besser aufgelöste Spektren sind mit PPh_3 als Coliganden erreicht worden.^[32] Das Aussehen des Spektrums von ($\mathbf{2}_2^{\cdot-}$) ist typisch für die Kopplungen mit zwei äquivalenten Rhenium-Kernen (11 Linien) während das Aussehen der Spektren von ($\mathbf{1}^{\cdot-}$) und ($\mathbf{3}^{\cdot-}$) mit 6 Linien typisch für ein Rheniumatom ist. Somit kann die Äquivalenz der beiden Rheniumatome sowohl in der Cyclovoltammetrie als auch im Spektrum von ($\mathbf{2}_2^{\cdot-}$) beobachtet werden. Weiterhin liegen noch die Hyperfeinkopplungen von jeweils drei ^1H und vier ^{14}N (36 Linien) unterhalb der Linienbreite in ($\mathbf{1}^{\cdot-}$) und ($\mathbf{3}^{\cdot-}$).^[104] Die aus den Simulationen erhaltenen Kopplungskonstanten für Rhenium spiegeln ebenfalls deutlich die Natur des paramagnetischen Komplexes wider. Rhenium liegt in zwei natürlichen Isotopen vor: ^{185}Re (natürliches Vorkommen 37.4%, $I = 5/2$; $a_0 = 1.25 \cdot 10^6 \text{ G}$) und ^{187}Re (62.6%, $I = 5/2$; $a_0 = 1.27 \cdot 10^6 \text{ G}$). Unter Berücksichtigung dieser Werte gelangt man ebenfalls zu einer größtenteils ligandenzentrierten Spinverteilung mit einer nur sehr geringen Metallbeteiligung von ca. 0.13-0.15% (a/a_0) im SOMO der anionischen Komplexe ($\mathbf{1}$)-($\mathbf{3}$) und somit einer nur geringen Mischung der Metall- und Ligandenorbitale.^[86] Da diese isotropen Hyperfeinkopplungen für Rhenium die höchsten für alle Übergangsmetalle sind,^[105] können die anderen Kopplungen nicht mehr aufgelöst werden und liegen unter der Linienbreite.

Um die Auflösung der Spektren etwas zu verbessern und die Abstraktion von Chlorid zu zeigen, wurden die ESR-Spektren der Reduktion von ($\mathbf{1}$) mit einem Überschuss an Triphenylphosphan (^{31}P : 100%, $I = 1/2$) innerhalb von 45 Minuten im Abstand von je 10 Minuten aufgenommen. Abbildung 3.7.4 zeigt das ESR-Spektrum nach 40 Minuten.

Die Kopplungskonstanten von $a(^{185,187}\text{Re})$ und $a(^{31}\text{P})$ betragen 22 G und 29.8 G nach dem Austausch von Cl^- gegen PPh_3 , was zu einem deutlich breiteren Signal führt.

In anderen vergleichbaren Einkernkomplexen konnte gezeigt werden, dass der Austausch umso schneller geht, je höher $a(^{185,187}\text{Re})$ in dem Komplex mit einem Chloratom ist.^[104] Dabei zeigte $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpdz}^{\cdot-})]$ mit $a(^{185,187}\text{Re}) = 14 \text{ G}$ einen kompletten Austausch innerhalb weniger Minuten. Da mit $a(^{185,187}\text{Re}) = 16.1$ und 15.6 G die Kopplungskonstante

in ($1^{\cdot-}$) größer ist, wurde mit einem schnellen Austausch gerechnet, allerdings dauerte dieser Vorgang deutlich länger (< 40 min).

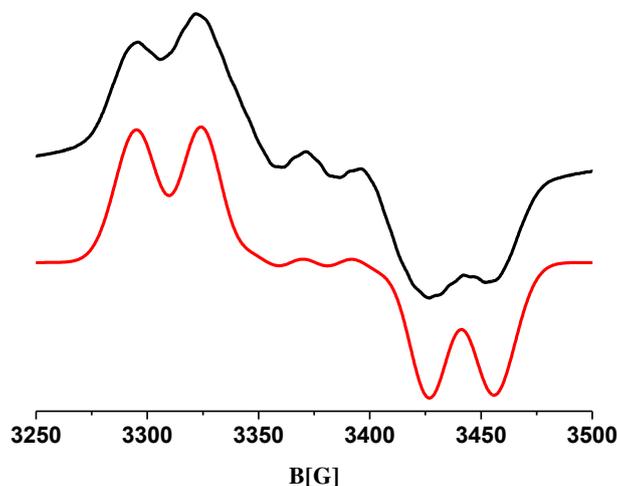


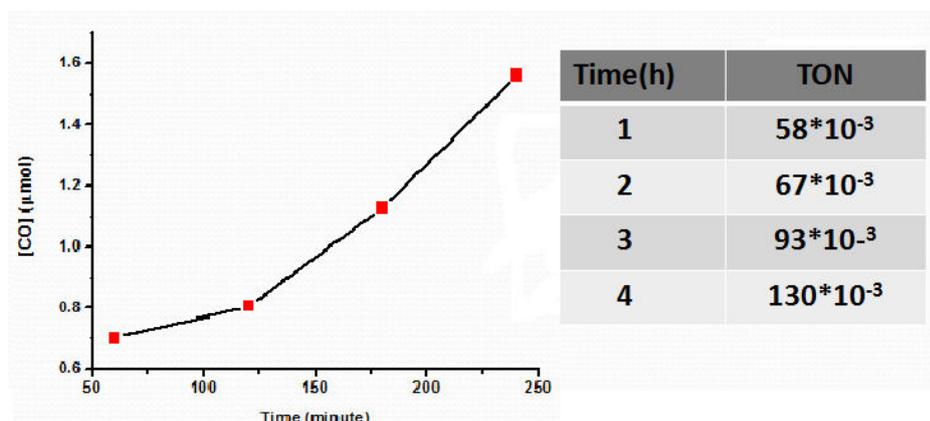
Abbildung 3.7.4: X-Band ESR-Spektrum der elektrochemisch reduzierten Spezies von (1) nach partiellem Austausch von Chlorid gegen PPh_3 (im Überschuss eingesetzt)^[32], nach 40 Minuten, unten: Simulation, $LW=18.5\text{G}$, $g\text{-Wert}=2.0046$.

Diese Diskrepanz verwundert zunächst sehr, da die Tetrazinliganden nach Reduktion sehr basisch werden (s. Abschnitt 2.5), dementsprechend müsste genug Elektronendichte vom Liganden über das Metall zum Chlorid übertragen werden, um letzteres leichter abzuspalten. Die Mischung der Orbitale sollte auch ausreichend groß sein, da die in $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpdz}^{\cdot-})]$ auch ausreicht, so dass der Ladungstransfer ausreichend funktionieren sollte. Denkbar wäre noch ein verminderter Elektronentransfer^[11] zu dem axialen Liganden durch die Verdrillung des Tetrazinrings zur Ebene durch die äquatorialen CO-Einheiten.

3.8 Ergebnisse der Katalyse von CO₂ zu CO

Die Verbindung (1) wurde im Arbeitskreis von A. Angeles-Boza (Department of Chemistry, University of Connecticut) von K. Mullick bezüglich ihrer elektro- und photochemischen Aktivität zur Reduktion von CO₂ zu CO untersucht. Für die elektrochemische Aktivität wurden Cyclovoltammogramme in CH₃CN, DMSO und DMF unter Stickstoff- und Kohlendioxidatmosphäre aufgenommen. In keiner der genannten Messanordnungen konnte eine signifikante Aktivität nachgewiesen werden, welche durch eine Bildung eines Plateaus in der Stromstärke nach der Reduktion zu erkennen gewesen wäre.^[106] Die Cyclovoltammogramme können in den Abbildungen 9.2.6-9.2.9 im Anhang eingesehen werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der elektrochemischen Katalyse ist die Verwendung von a) protischen Lösungsmitteln bzw. b) Säuren, wobei sich Brønsted-Säuren wie z.B. CF₃CH₂OH als wirkungsvoll erwiesen haben. Als protisches Lösungsmittel wurden Konzentrationen von 0.5-6 M MeOH (in 0.5 M Schritten) verwendet, die aber keinen nennenswerten Einfluss auf die Katalyseaktivität hatten. Auf die Verwendung von Säuren wurde bis jetzt verzichtet. Aktive Katalysatoren haben allerdings deutlich kathodisch verschobene Potentiale (z.B. -1.73 V für [Re(CO)₃Cl(bpy)]^[24] wohingegen (1) lediglich ein Potential von -0.6 V für die erste Reduktion aufweist. Dies könnte ein Grund für die sehr geringe Aktivität sein, da das vermutlich benötigte Potential für die kinetische Reduktion von CO₂ bei -1.05 V vs. NHE liegt.^[24]

Da aber die Zeitskala der Cyclovoltammetrie nicht mit den TON der Photokatalyse verglichen werden kann, wurde die photokatalytische Aktivität von (1) in DMF mit Triethanolamin (TEOA) über vier Stunden untersucht. Abbildung 3.8.1 zeigt die Entwicklung von CO in Abhängigkeit von der Zeit.



3.8.1: Ergebnis der photokatalytischen Aktivität von (1) in DMF mit N(EtOH)₃, links Turn-over-numbers (TON) des Komplexes.

Die TON von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]$ beträgt $48^{[24]}$ nach vier Stunden und ist damit ca. 1000 mal so hoch wie für **(1)**. Die drei wichtigen Katalyseschritte hierbei sind: a) die photokatalytische Anregung des Komplexes (MLCT), b) das reduktive Quenchen der aktiven Re^* -Spezies und c) die Chloridabspaltung. Die Wellenlänge von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]$ für den MLCT liegt bei $371 \text{ nm}^{[106]}$ und die für **(1)** deutlich energieärmer bei 480 nm . Weiterhin kann es sein, dass der angeregte Zustand in **(1)** nicht langlebig genug ist, z.B. durch eine Internal Conversion (IC) zu einem anderen angeregten Zustand. Es ist z.B. bekannt, dass der $^3\text{IL}(\pi \rightarrow \pi^*)$ (intra-Ligand) Zustand über den $^3\text{MLCT}$ bevölkert werden kann,^[98] welcher in **(1)** energetisch in der Nähe des MLCTs liegen kann (vgl. Schultern im UV/Vis im vorigen Abschnitt). Da es sich bei der Reduktion von CO_2 zu CO um einen Zwei-Elektronen-Vorgang handelt, ist es nötig eine Einheit mit einer hohen Elektronendichte in der Nähe zu haben, um die $[\text{Re}(\text{L})]$ -Einheit zu aktivieren. Es wird unter anderem angenommen, dass diese Einheit der reduzierte Ligand in den katalyseaktiven Komplexen sein könnte.^[106] Da die Tetrazinliganden nach ihrer ersten Reduktion sehr basisch sind, könnte das ein Ansatz für die Modellierung von katalytisch aktiveren Komplexen mit Tetrazinliganden sein. Allerdings müsste eine bessere Mischung der $d(\text{Re})$ und $\pi(\text{L})$ -Orbitale, wie es durch größere $a^{185,187}\text{Re}$ -Werte im ESR angezeigt wird, realisiert werden.

3.9 Zusammenfassung

Der Vergleich von Ein- und Zweikernkomplexen ergab, dass sich diese stärker unterscheiden als die jeweiligen Einheiten untereinander. **(1)**, **(2)** und **(3)** kristallisieren jeweils mit einer verzerrt oktaedrischen, literaturbekannten *fac*-[Re(CO)₃Cl(Tz)] Struktur. Die Re-N_{Tz}-Bindung ist wegen der besseren π -Akzeptorfähigkeit des Tetrazinings immer kürzer als Re-N_{Py/Pz}.

Die Komplexe lassen sich in der Cyclovoltammetrie allesamt leichter reduzieren (0.62-1.04 V) als die freien Liganden, wobei die erste Reduktion reversibel, die zweite Reduktion und die Oxidation irreversibel verlaufen. Hierbei kann die Reihenfolge **(1)** < **(2)** < **(3)** bezüglich steigender π -Akzeptorfähigkeit festgestellt werden. In der IR-SEC verschieben sich die CO-Banden wie erwartet nach der Reduktion zu niedrigeren Energien. Die Unterschiede in den Abständen der zwei E-Banden sind nach Reduktion marginal anders als im Ausgangszustand. Die zweikernigen Komplexe zeigen MLCT-Banden bei ca. 700 nm, die Einkernkomplexe bei 480 bzw. 523 nm. Im Zuge der Reduktion verschieben sich alle Banden hypsochrom und verlieren an Intensität, entsprechend der Besetzung eines π^* -Orbitals.

Die g-Werte in den ESR-Spektren liegen für alle reduzierten Komplexe nahe dem Wert des freien Elektrons. Kopplungen sind aufgrund verschiedener Einflüsse, die zu starken Verbreiterungen der Signale führen, nur zu Rhenium sichtbar, obwohl der Spin größtenteils auf dem Liganden lokalisiert ist, was zu der Formulierung [Re(CO)₃Cl(Tz^{•-})] führt. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Chloridabstraktion nur langsam abläuft, was letztlich zu einer schlechten Katalyseaktivität von **(1)** führte. Von einer Erhöhung der katalytischen Aktivität in Rheniumkomplexen mit Tetrazinliganden kann dank der stark basischen Eigenschaft der reduzierten Liganden immer noch ausgegangen werden. Es müssten dazu vornehmlich die elektronischen Eigenschaften dahingehend verändert werden, dass die axialen Coliganden leichter abgespalten und ein langlebiger MLCT-Übergangszustand erreicht werden kann.

4 Zweikernige Rutheniumkomplexe mit verschiedenen Coliganden und ((NMe)₂-Tz)

4.1 Einleitung

Ähnlich wie Rheniumkomplexe können Rutheniumkomplexe [Ru(bpy)₂(L)] mit L als diversen, meist stickstoffenthaltenden Liganden als Photosensibilisatoren eingesetzt werden z.B. bei der Aktivierung von Wasser^{[107]–[109]}. Für eine effiziente Nutzung des Lichts bei der photochemischen und photophysikalischen Aktivierung von Wasser werden Komplexe mit möglichst langwelligen MLCT-Banden benötigt.^[91] Dies kann entweder durch die Anhebung der *d*-Orbitale am Metall mit Hilfe der 2,2'-Bipyridin Coliganden^[19] oder durch sehr tiefliegende π^* -Orbitale des (Tetrazin)-Akzeptor-Liganden erreicht werden^[12].

Im Gegensatz zu [Ru(bpy)₂(L)] ist [Ru(acac)₂(L)] mit Acetylacetonat als Coligand elektronenschiebend und daher nur schlecht π -akzeptierend, dafür aber σ -donativ.^{[45]–[48]} Ein weiterer Unterschied ergibt sich durch die jeweils negativ geladenen Acetylacetonat-Coliganden, die zu einem neutralen Metallkomplex führen.^[47]

Zu den elektronischen Besonderheiten der Tetrazinliganden zählen ihre sehr guten π -Akzeptoreigenschaften, die Lokalisation des Spins zwischen den vier zentralen Stickstoffatomen nach Reduktion und die damit zusammenhängenden großen LUMO-Koeffizienten an den koordinierenden Stickstoffatomen.^{[12]–[16]} Strukturell weisen Tetrazinbrückenliganden eine bemerkenswerte Metall-Metall-Verbrückungsfähigkeit auf, was sowohl die Geometrie der Metallorbitale zueinander als auch den Metall-Metall-Abstand beeinflusst.^{[15],[18]} Zusammen mit den elektronischen Besonderheiten ermöglicht das eine sehr effektive Orbitalüberlappung zwischen den Liganden und beiden Metallen, was Elektronen-Transfermechanismen ermöglichen und den Grad der elektronischen Kopplung bestimmen sollte.^{[15],[19],[20]} Die Koordination eines zweiten elektrophilen Metallprecursors senkt zudem das π^* -Orbital des Brückenliganden noch weiter ab und verschiebt somit die MLCT-Banden zu niedrigeren Energien.^{[3],[21]}

Die Entwicklung neuer mehrkerniger Rutheniumkomplexe mit solchen Brückenliganden, die eine starke intermetallische Kopplung in Komplexen generieren und somit gemischtvalente Spezies stabilisieren können, ist aus vielen Gründen interessant und steht seit Jahrzehnten im Mittelpunkt der wissenschaftlichen Forschung. So können

Modellverbindungen synthetisiert werden, die ein besseres Verständnis von biologischen Prozessen bedingen, da viele gemischtvalente Verbindungen in der Natur (z. B. $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ in Ferredoxin, $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Cluster im Photosystem II und $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ in der Cytochrom C Oxidase) vorkommen. Weitere Anwendungen kommen aus den Bereichen der Photosensibilisatoren für die photochemische Umwandlung solarer Energie, aus der molekularen Elektronik (Bauelemente) und aus dem biologischen Bereich mit der Synthese von Substanzen zur Spaltung von DNA.^{[12],[14]–[16],[20],[38],[39]} Eines der bekanntesten Beispiele eines gemischtvalenten Systems ist das von H. Taube und C. Creutz^[110] (Nobelpreis für Chemie 1983 für H. Taube) synthetisierte Creutz-Taube-Ion (Abbildung 4.1.1).^{[41],[110]–[112]}

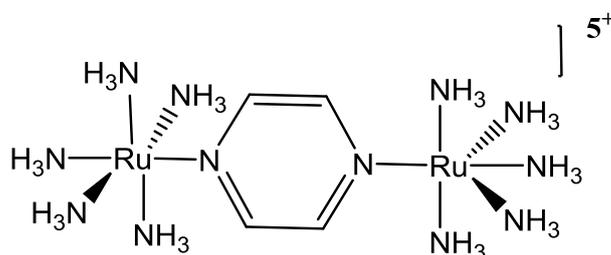


Abbildung 4.1.1: Creutz-Taube-Ion.^[112]

Zu den am besten untersuchten und oft diskutierten Eigenschaften dieses Komplexes zählt die Frage nach der Elektronen-(De)lokalisierung ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ vs. $\text{Ru}^{2.5}/\text{Ru}^{2.5}$, Metall-Metall-Kopplungsfähigkeit), die in drei verschiedenen Bereichen untersucht werden kann: in der Elektrochemie, der Spektroskopie und über den Magnetismus.

Um die Existenz eines gemischtvalenten Zustands quantifizieren zu können, wurde die Komproportionierungskonstante K_c eingeführt (s. Formel 2.5.1).^[42] Diese kann Werte von 4 (dem statistischen Wert) über 10^6 (Creutz-Taube-Ion)^[112] bis zu über 10^{15} ($[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bpy})$], komplette Delokalisation)^[87] annehmen.^[12] K_c ist dabei umso größer je stabiler der gemischtvalente Zustand und desto effektiver die Coulomb-Wechselwirkung über den Brückenliganden ist. Es werden sowohl der Einfluss des Metall-Metall-Abstandes (effektive Überlappung der metallzentrierten Orbitale), der durch die Struktur und ein kleines π -System des Liganden ermöglicht werden kann, wie auch eine hohe lokale Elektronendichte im π^* -Orbital des anionischen Liganden als Einflüsse auf K_c diskutiert.^{[12],[13]}

Die Informationen, die aus den spektroelektrochemischen Messungen gezogen werden können, beziehen sich sowohl auf die Lage und die Intensität als auch auf die Form der charakteristischen langwelligigen MLCT- bzw. IVCT-Bande.

Robin und Day haben in diesem Zusammenhang eine Klassifizierung für gemischtvalente Systeme auf der Basis von sechs Kriterien erstellt,^[43] und es wurde eine Einteilung in drei Klassen vorgenommen.^{[41],[42]} Die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Metallen kann dabei als nahezu nicht existent (Klasse I), über moderat (Klasse II „valence trapped“= Ladungslokalisation) bis hin zu sehr stark (Klasse III, komplette Delokalisation des Elektrons über beide Metalle) beschrieben werden.^[44] Tritt eine solche Delokalisation in der gemischtvalenten Spezies bei niedrigen Energien auf, können lösungsmittelunabhängige IVCT-Banden mit deutlicher Intensität ($500\text{-}5000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)^[87] auftreten.^{[12],[13],[44]}

In diesem Kapitel werden die drei neuen Komplexe $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\text{NMe})_2\text{-Tz}](\text{PF}_6)_2$ ($(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa})$), $[(\text{Ru}(\text{acac})_2)(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{Ru}(\text{bpy})_2)](\text{PF}_6)_2$ ($(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab})^{2+}$) und $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{NMe})_2\text{-Tz}](\text{PF}_6)_4$ ($(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb})^{4+}$) (Abbildung 4.1.2) bezüglich ihrer Synthese beschrieben und charakterisiert. Dieses Kapitels soll zum Vergleich der elektrochemischen wie auch spektroskopischen Eigenschaften der neu synthetisierten Komplexe untereinander wie auch mit bereits literaturbekannten Komplexen dienen.

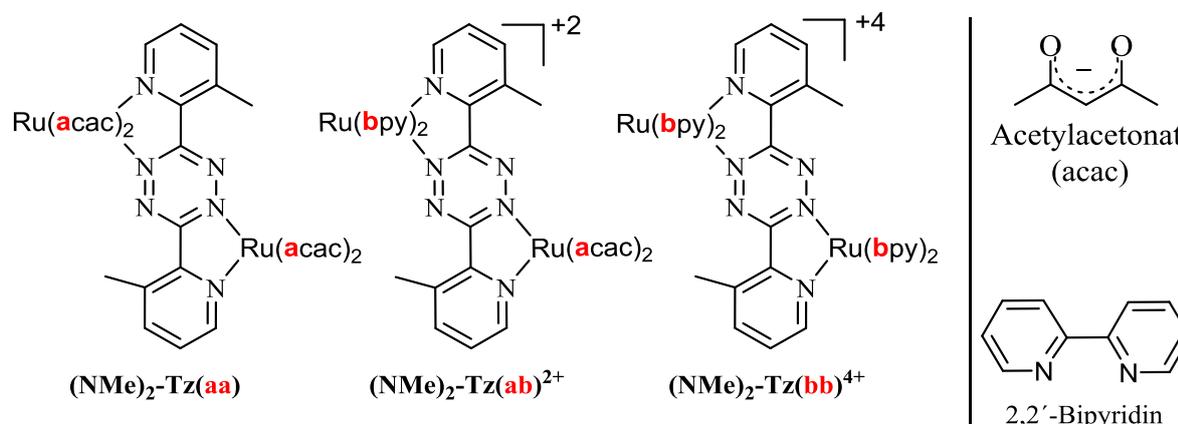


Abbildung 4.1.2: Übersicht über die synthetisierten Komplexe mit Benennung.

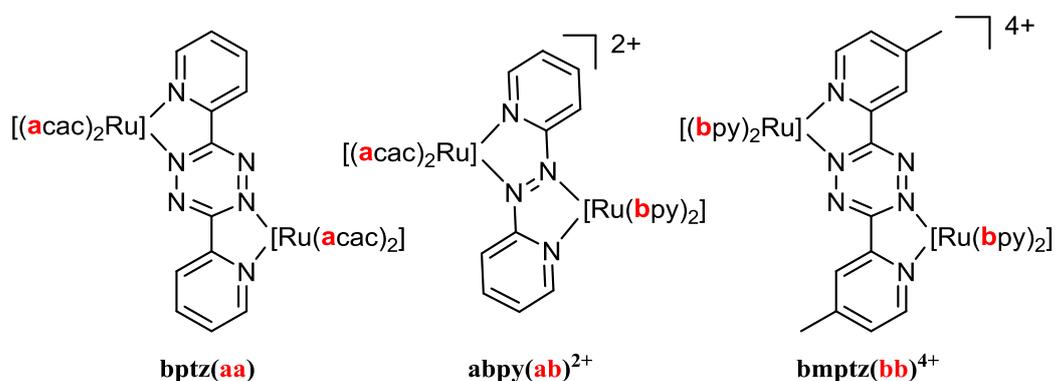


Abbildung 4.1.3: In diesem Kapitel verwendete Vergleichskomplexe: $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-bptz})]$ ($\text{bptz}(\text{aa})$)^[47], $[(\text{Ru}(\text{bpy})_2)(\mu\text{-abpy})(\text{Ru}(\text{acac})_2)]^{2+}$ ($\text{abpy}(\text{ab})$)^{2+ [113]} und $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-bmptz})]^{4+}$ ($\text{bmptz}(\text{bb})$)^[87].

4.2 Synthese und Charakterisierung

Die Komplexe wurden wie in Abbildung 4.2.1 am Beispiel von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ ($[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})](\text{PF}_6)_4$) beschrieben unter Argon-Schutzatmosphäre aus $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und den entsprechenden Liganden synthetisiert. Die Synthese von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ ($[(\text{Ru}(\text{bpy})_2)((\text{NMe})_2\text{-Tz})(\text{Ru}(\text{acac})_2)](\text{PF}_6)_2$) verlief über die Zwischenstufe $[\text{Ru}(\text{acac})_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})]$ (Dichlormethan, 16 Stunden, Reinigung über Säulenchromatographie) und anschließend wie bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ wurde unter Argon Schutzatmosphäre aus zwei Äquivalenten $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{MeCN})_2]$ und dem entsprechenden Liganden in Dichlormethan und in 24 Stunden unter Rückfluss synthetisiert.

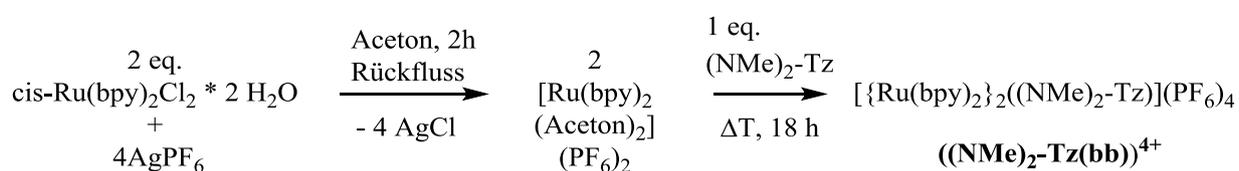


Abbildung 4.2.1: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ am Beispiel von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$.

Die oben genannten Komplexe konnten in Ausbeuten von 23-59 % erhalten werden. Ein Komplex mit $(\text{N}_2\text{-Tz})$ und $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte weder thermisch (in verschiedenen Lösungsmitteln) noch mit langen Reaktionszeiten von bis zu sieben Tagen isoliert werden. Auch die Synthese eines Einkernkomplexes mit $((\text{NMe})_2\text{-Tz})$ und $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelang trotz vielfältiger Variation von Lösemittel, Reaktionszeit und Temperatur nicht.

Die Komplexe $(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa})$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ wurden mittels $^1\text{H-NMR}$, Elementaranalyse und für $(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa})$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ auch durch Massenspektrometrie charakterisiert. Hieraus und mit Hilfe der Elementaranalyse ergeben sich gute Hinweise auf die Oxidationsstufe von Ruthenium in den $[\text{Ru}(\text{bpy})]$ -Einheiten zu jeweils +II. Fraglich bleibt aber in jedem Fall noch die Oxidationsstufe von Ruthenium in der $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Einheit, da diese auch +III sein kann, und mit einem antiferromagnetisch gekoppeltem Radikal-Liganden ebenfalls ein unverbreitertes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen würde. Um diese Oxidationsstufe zu bestimmen sind folglich weitere Informationen aus anderen Experimenten nötig.

Wie in Abbildung 4.2.2 zu erkennen ist, sind für oktaedrische zweikernige Ruthenium-Komplexe mit den chelatisierenden Coliganden 2,2'-Bipyridin und Acetylacetonat verschiedene Isomere denkbar. Diese Isomere zeigen nur marginale Unterschiede in ihren elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften, allerdings könnten größere Unterschiede in den Magnetresonanzspektren der paramagnetischen (ESR) und der diamagnetischen Spezies ($^1\text{H-NMR}$) festgestellt werden.^{[45],[46],[114]}

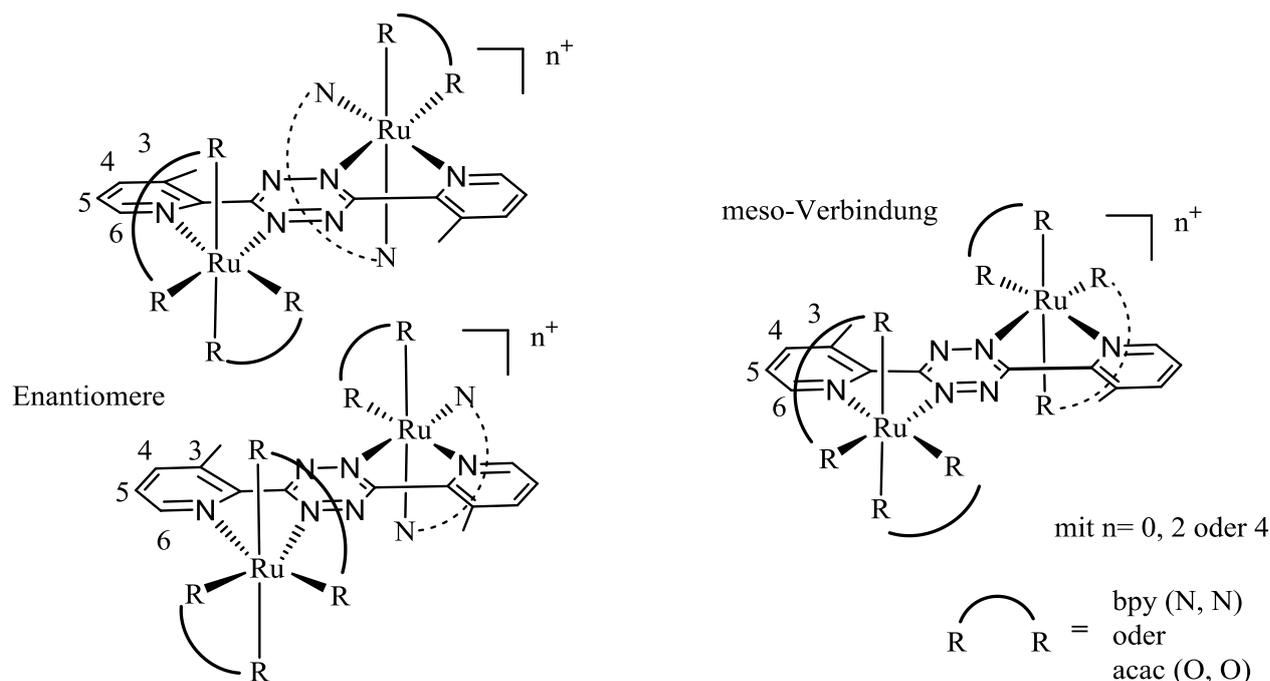


Abbildung 4.2.2: Mögliche Isomere der Komplexe $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz(ab)})^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz(bb)})^{4+}$: links Enantiomerenpaare $\Delta\Delta$ - und $\Lambda\Lambda$ -Isomer (oben und unten) sowie die diastereomere $\Lambda\Lambda$ -Mesoform (rechts).

Aufgrund der stark überlappenden aromatischen Protonensignale (16 für bpy und sechs pro Tetrazinligand und pro Isomer) in $((\text{NMe})_2\text{-Tz(ab)})^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz(bb)})^{4+}$ können hierdurch keine neuen Informationen bezüglich des Vorliegens verschiedener Isomere (*rac* (C_2 -Symmetrie) oder *meso* (C_s -Symmetrie)) gewonnen werden. Lediglich das Vorhandensein von vier Singulettensignalen von (acac)C-H im Bereich von 5.38-5.69 ppm im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})^{2+}$ gleicher Intensität lässt auf zwei Isomere im 1:1 Verhältnis schließen. $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})$ zeigt nur ein Set von Signalen, was auf das Vorhandensein von entweder nur *rac*- oder der *meso*-Verbindung hindeutet.

Durch die Komplexierung verschieben sich die Methylgruppen an den Pyridinringen um 0.57-0.735 ppm (Abschirmung) zu höherem Feld. Die Details der Synthese, die genauen NMR-Daten, Elementaranalysen, UV/Vis-Daten und die Daten der Massenspektrometrie können dem experimentellen Teil im Abschnitt 7.4 entnommen werden.

Tabelle 4.3.1: Ausgesuchte Bindungslängen (links) für ((NMe)₂-Tz(aa)) und ((NMe)₂-Tz), Bindungswinkel (rechts) und Torsionswinkel (unten rechts) für ((NMe)₂-Tz(aa)).

[Å]	((NMe) ₂ -Tz(aa))	((NMe) ₂ -Tz)	Winkel [°]	((NMe) ₂ -Tz(aa))
N1-N2	1.353(11)	1.3339(14)	N1-Ru-N5	80.4(3)
N3-N4	1.353(11)	1.3201(15)	N3-Ru2-N6	79.7(3)
C1-C3	1.476(13)	1.4854(16)	O3-Ru-O4	91.9(3)
C2-C4	1.450(13)	1.4865(16)	O1-Ru-O2	92.9(3)
Ru1-N1	1.938(8)		O3-2-Ru2-O4-2	91.8(3)
Ru1-N5	2.032(8)		O1-2-Ru2-O2-2	94.3(3)
Ru1-O1	2.052(7)		O3-Ru-O2	177.2(3)
Ru1-O2	2.035(7)		O1-Ru-N5	176.4(3)
Ru1-O3	2.032(7)		O3-2-Ru2-O2-2	178.1(3)
Ru1-O4	2.069(7)		O12-Ru2-N6	176.4(3)
Ru2-N3	1.928(8)			
Ru2-N6	2.015(8)		Torsionswinkel ((NMe) ₂ -Tz(aa))	
Ru2-O1-2	2.054(7)		N1/N4-C13/N5	0.6(4)
Ru2-O2-2	2.035(7)		N2/N3-N6/C10	4.8(4)
Ru2-O3-2	2.042(7)			
Ru2-O4-2	2.058(7)			

In Abbildung 4.3.1 ist zu erkennen, dass ((NMe)₂-Tz(aa)) in der *meso*-Form kristallisiert ist, was auch in Übereinstimmung mit dem ¹H-NMR-Spektrum ist.

Die N_x-N_y-Bindungslängen (x= 1,3 und y= 2,4) liegen mit 1.353(11) Å im Bereich eines nicht reduzierten Tetrazin-Liganden,^[19] was der Formulierung eines [Ru^{II}(acac)₂(Tz)]-Ausgangszustandes für ((NMe)₂-Tz(aa)) entspricht.

Die leicht von 90 °abweichenden Winkel um die Rutheniumatome zeigen eine verzerrt oktaedrische Anordnung. Die Winkel zum Tetrazinliganden sind mit 79.7(3)-80.4(3) kleiner als die zu den acac-Coliganden durch den kleineren Chelatring.

Die Ru-O-Abstände variieren zwischen 2.032(7) und 2.069(7) Å und liegen damit im Bereich für normale Ru^{II}-O-Abstände (2.0312(19) und 2.048(2) Å).^[47] Allgemein sind die Ru-O2 bzw.- Ru-O3-Abstände mit 2.0232(7)-2.035(7) Å kürzer als die Ru-O1 bzw. Ru-O4-Abstände^[47] mit 2.052(7)-2.069(7) Å, was an dem fehlenden Einfluss eines konkurrierenden π-Akzeptor-Stickstoffatoms in para-Stellung liegt.

Die Abstände zu Ru-N_{Tz} sind mit 1.928(8) Å und 1.938(8) Å kürzer als zu Ru-N_{Py/Pz}. Diese Bindungen nehmen Werte zwischen 2.032(8) Å und 2.015(8) Å ein. Insgesamt sind die Ru-N_x-Bindungen durch die besser π-akzeptierenden Stickstoffatome kürzer als die Bindungen zu Ru-O_x, und N_{Tz} ist wiederum besser π-akzeptierend als N_{Py}, was an den kürzeren Bindungsabständen erkannt werden kann.^{[19],[114],[115]}

Die C1-C3-Bindung bleibt in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ unverändert, wohingegen die C2-C4-Bindung um 0.02 Å verlängert wird, was vermutlich mit dem Vorhandensein von zwei $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Einheiten zu tun hat, da die Änderung der C2-C4-Bindung in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a})\mathbf{\Lambda}, \mathbf{\Delta})$ (s. Kapitel 5) auch nur gering ist.

Im Vergleich der Ru-N1 bzw. Ru-N3-Bindungslängen fällt bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ (1.9076(18) Å) im Vergleich zu $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ (1.938(8) bzw. 1.928(8) Å) eine Verlängerung der Bindung durch die Koordination eines zweiten elektronenreichen Metallfragments auf, das die Elektronendichte im Liganden erhöht und somit die π -Rückbindung vom Metall schwächt.

In $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ sind beide [Heteroring]-Einheiten von der näher liegenden [acac]-Einheit weggebogen, was zu einem Torsionswinkel von 6.3(5) ° (C12N6-C11N5) führt. Der Tetrazinring liegt mit den Rutheniumatomen in einer Ebene und ist somit nicht verdrillt. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ zeigt aber einen sehr geringen Torsionswinkel (N1/N3-C13/N5) von 0.6(4) und 4.8(4) ° bzw. einen Torsionswinkel N1/N3-N6/N5 von 2.5(9) °. Aus dem Vergleich von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ geht hervor, dass die zweite Koordination des Metallfragments für eine Planarität des Ligandensystems sorgt.

4.4 Cyclovoltammetrie

Um das elektrochemische Verhalten der Komplexe beurteilen zu können, wurden zunächst von allen drei Verbindungen Cyclovoltammogramme aufgenommen.

Die Abbildungen 4.4.1 bis 4.4.3 zeigen die Cyclovoltammogramme für die Komplexe $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$, die gemessenen Daten sind in Tabelle 4.4.1 zusammengefasst. Wenn nicht anders in der Bildunterschrift vermerkt, wurden alle Cyclovoltammogramme mit einer Platin-Arbeits Elektrode in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s bei Raumtemperatur aufgenommen.

Tabelle 4.4.1: Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und Peakpotentialabstände ΔE der neu synthetisierten Komplexe (Abbildung 4.1.2) im Vergleich mit dem freien Liganden ((NMe)₂-Tz) und literaturbekannten Komplexen aus Abbildung 4.1.3.

Verbindung	$E_{1/2}^{b)}$ (ΔE) ^{c)}						
	Ox3	Ox2	Ox1	Red1	Red2	Red3	Red4
((NMe) ₂ -Tz)	--	--	--	-1.19 (90)	-2.51 ^{d)}	--	--
((NMe) ₂ -Tz(aa)) ^{a), e)}	1.35	0.48 (70)	-0.35 (70)	-1.76 (80)	--	--	--
(bptz(aa)) ^{[47]i)}	--	0.97 (70)	0.17 (70)	-1.11 (80)	--	--	--
((NMe) ₂ -Tz) ^{a)}	--	--	--	-1.19 (90)	-2.51 ^{d)}	--	--
((NMe) ₂ -Tz(ab)) ^{2+,a)}	--	1.16 ^{d)}	0.09 (60)	-1.19 (70)	-1.93 (70)	-2.11 (80)	-2.34 (100)
(abpy(ab)) ^{[113], h)}	--	1.53	0.63	-0.47	-1.20 (90)	-1.67 ^{d)}	--
((NMe) ₂ -Tz(bb)) ^{4+,a)}	--	--	1.02 (70)	-0.59 (70)	-1.49 (70)	-2.04 ^{g)} (100)	-2.31 (80)
(bmptz(bb)) ^{+4,f),[87]}	--	1.63	1.10	-0.45	-1.36	k.A.	k.A.

a) Cyclovoltammogramme gemessen bei RT, in CH₃CN/ 0.1 M TBAP, Pt-Elektrode, v= 100 mV/s, b) in [V], c) ΔE (= $E_{pc}-E_{pa}$) in [mV], d) Peakpotential E_{pc} des irreversiblen Prozesses, e) gemessen in CH₂Cl₂, f) in 0.1 M Et₄NClO₄, g) Zwei-Elektronen Prozess, h) vs. SCE, CH₃CN/ 0.1 M [Et₄N][ClO₄] Ferrocen= 0.38 V vs. SCE, i) vs. Ag/ AgCl in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP.

Die gemessenen Komplexe ((NMe)₂-Tz(aa)), ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ und ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ zeigen bei Raumtemperatur eine reversible erste Reduktion sowie eine reversible erste Oxidation. ((NMe)₂-Tz(aa)) zeigt noch eine zweite reversible und eine dritte irreversible Oxidation, wohingegen ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ eine zweite reversible Reduktion und zwei weitere Reduktionen bzw. eine zweite irreversible Oxidation zeigt. Bei ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ ist keine zweite Oxidation innerhalb des Lösemittelfensters zu sehen, dafür aber sind fünf reversible Reduktionen zu erkennen, wobei die dritte und vierte Reduktion beim gleichen Potential liegen (Zwei-Elektronen Prozess). Theoretisch sind hier ebenfalls eine zweite Reduktion am Tetrazinring und bis zu acht Reduktionen an den vier 2,2'-Bipyridinen denkbar, die teilweise aber außerhalb des Lösemittelfensters liegen. Die quasireversiblen Prozesse werden weder durch verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten noch bei -50°C zu reversiblen Prozessen.

Im Vergleich zum freien Liganden ((NMe)₂-Tz) zeigt ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ keine, ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ eine um 0.6 V anodisch und ((NMe)₂-Tz(aa)) eine um 0.57 V kathodisch verschobene erste Reduktion. Wie bereits erwähnt wurde, lassen sich die freien Liganden aufgrund des tief liegenden π^* -Orbitals leicht reduzieren. Diese Tendenz wird durch die Komplexierung mit gleich zwei [Ru(bpy)₂]-Fragmenten und speziell durch die elektronenakzeptierenden bpy-Coliganden in ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ noch weiter verstärkt. Gleiches gilt für die zweite Reduktion und die folgenden Reduktionen im Vergleich zu ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ oder (abpy(ab))²⁺. In ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ hat die Komplexierung keine

Auswirkung durch einen ausgleichenden Effekt des elektronenakzeptierenden bpy-Coliganden und des elektronenschiebenden acac-Coliganden, wodurch die Elektronendichte am Tetrazinliganden nicht reduziert werden kann. Im Falle von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ wird die Elektronendichte (erhöhtes Reduktionspotential) durch die vier elektronenschiebenden Acetylacetonat-Coliganden und die anschließende π -Rückbindung der Rutheniumatome zu den Liganden ($d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{Tz})$) weiter erhöht.

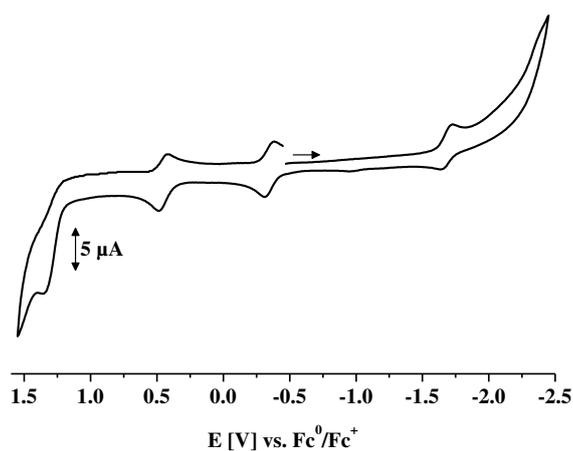


Abbildung 4.4.1: Cyclovoltammogramm von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, RT, Pt und $v=100 \text{ mV/s}$.

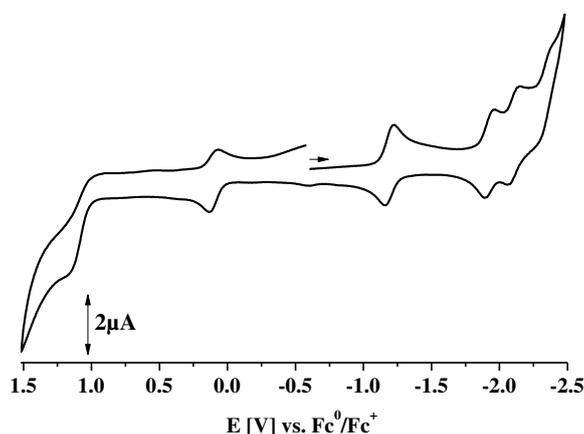


Abbildung 4.4.2: Cyclovoltammogramm von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ gemessen in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$, RT, Pt und $v=100 \text{ mV/s}$.

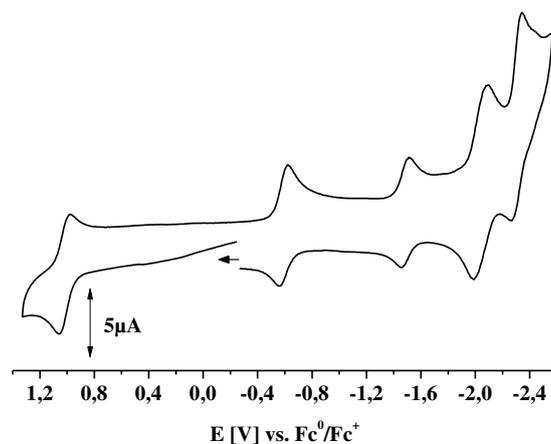


Abbildung 4.4.3: Cyclovoltammogramm von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ gemessen in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$, RT, Pt und $v = 100 \text{ mV/s}$.

Die Vergleichskomplexe $(\text{abpy}(\text{ab}))^{2+}$ ^[113], $(\text{bmptz}(\text{bb}))^{4+}$ ^[87] und $(\text{bptz}(\text{aa}))^{4+}$ ^[47] haben ein um 0.16 V, 0.14 V bzw. 0.52 V (erste Reduktion) niedrigeres und ein um 0.34 V, 0.13 V bzw. um 0.65 V (erste Oxidation) höheres Potential als bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ bzw. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$. Allerdings liegen die Komplexe $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ damit ungefähr beim gleichen Potential wie ähnliche literaturbekannte Verbindungen mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ -Fragmenten. Diese zeigen zumeist Oxidationspeakpotentiale zwischen ca. 0.8 - 1.5 V und Reduktionspeakpotentiale zwischen ca. -0.4 - (-1.2) V.^{[15],[18],[19],[87],[116][39],[117],[117]} Die Komplexe $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ und $(\text{bmptz}(\text{bb}))^{4+}$ verhalten sich relativ ähnlich, wobei das Peakpotential der ersten Oxidation mit 1.02 V im Vergleich zu 1.10 V geringer und das Peakpotential der Reduktionen immer höher ist als in $(\text{bmptz}(\text{bb}))^{4+}$, gleiches gilt für den Vergleich von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ und $(\text{abpy}(\text{ab}))^{2+}$. Die Unterschiede in den Potentialen zwischen $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ und $(\text{bptz}(\text{aa}))$ kommen auch durch die verschiedenen Referenzelektroden wie auch durch das Lösungsmittel zustande, somit kann ein direkter Vergleich der absoluten Werte nur unter Vorbehalt gemacht werden.

Die wenn auch nur geringen Unterschiede in den Potentialen der Komplexe können sowohl an strukturellen wie auch elektronischen Faktoren festgemacht werden. Damit ist $((\text{NMe})_2\text{-Tz})$ sowohl ein besserer σ -Donor- (Stabilisierung HOMOS, höhere Basizität) als auch ein besserer π -Akzeptor als bmptz und abpy .

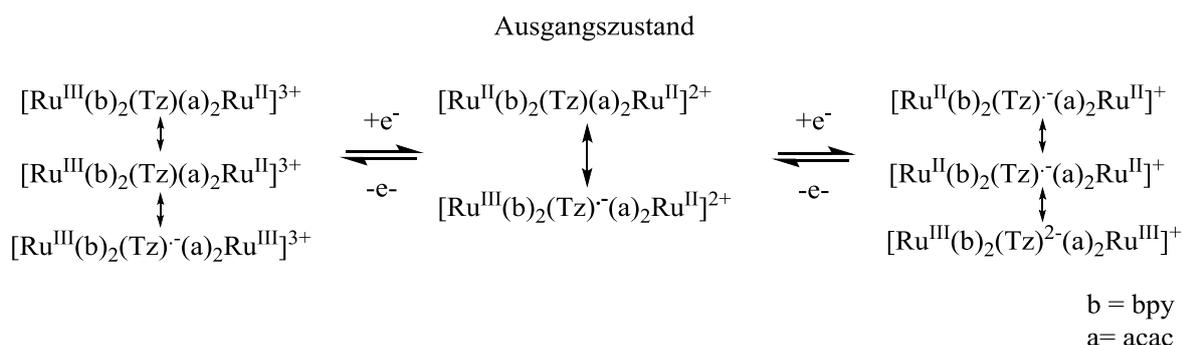


Abbildung 4.4.4: Redoxschema der Zweikernkomplexe ausgehend von den möglichen Ausgangszuständen.

Welcher Ausgangszustand für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ vorliegt, kann im nächsten Kapitel mit Hilfe der UV/Vis-SEC geklärt werden. Im Falle von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ ist es $([\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})](\text{PF}_6)_4)$.

Die zweiten Reduktionen liegen für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ 0.74 - 0.90 V hinter den ersten Reduktionen, was Komproportionierungskonstanten von 10^{13} - 10^{15} entspricht. Diese starke Stabilisierung der ersten reduzierten Spezies in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ spricht für eine starke Coulombsche Wechselwirkung (Abstoßung zweier negativen Ladungen) (Abbildung 4.4.5) in dem zweifach reduzierten Tetrazinring und weniger für eine 2,2'-Bipyridin-basierte Reduktion. Dieser K_c -Wert ist mit $(\mathbf{bmptz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ gleich ($= 10^{15}$), wobei es sich auch um die zweite Reduktion des Tetrazinrings handelt.^[87]

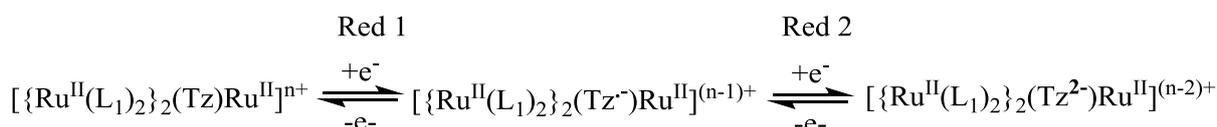


Abbildung 4.4.5: Redoxschema der Reduktionen von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ mit L = bpy.

Für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ könnte die zweite Tetrazinreduktion anteilig an einer möglichen metallzentrierten Reduktion sein. Die nahe beieinandergelegenen Reduktionen 2-4 könnten 2,2'-Bipyridin-basierte Reduktionen, aber auch die zweite Tetrazinreduktion sein.

Bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ ist der dritte Reduktionsprozess ein Zwei-Elektronen-Schritt, der wie bei $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-bpztz})]^{[87]}$ bpy-basiert ist wie die letzte Reduktion auch.^[87] Normalerweise sind die bpy-Reduktionen in verschiedene Prozesse aufgespalten,^[118] die dem Grad der Beweglichkeit der entsprechenden Liganden nach Aufnahme eines Elektrons in dem Komplex entsprechen.^[21] Diese scheinen hier relativ gering zu sein, sodass ein Zwei-Elektronen Prozess bei -2.04 V zu beobachten ist.

Die Redoxpotentiale dieser Verbindungen geben auch einen indirekten Einblick auf die relative Lage von Ligand π^* - und Metall d -Orbitalen^{[119],[120]}. Somit spiegelt der Abstand zwischen erster Oxidation und erster Reduktion die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wieder. Mit $\Delta E_1 = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red1}}$ kann der Einfluss der Substitutionen in den Liganden auf den Abstand zwischen den beiden Niveaus ermittelt werden. Die HOMO-LUMO-Abstände sind für $((\text{NMe})_2\text{-Tz(ab)})^{2+}$ und $(\text{abpy(ab)})^{2+}$ (1.28 und 1.10 V), für $((\text{NMe})_2\text{-Tz(bb)})^{4+}$ und $(\text{bmptz(bb)})^{4+}$ (1.61 und 1.55 V) und für $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})$ und (bptz(aa)) (1.41 und 1.28 V) jeweils vergleichbar.

Die Komproportionierungskonstante K_c (s. Formel 2.5.1) stellt einen wichtigen Parameter dar, um die Metall-Metall-Wechselwirkung in gemischtvalenten Systemen zu beschreiben. Je größer diese ist, desto stabiler ist der gemischtvalente Zustand. Die in Klasse III nach Robin-Day eingeteilten Komplexe zeigen eine deutliche Kommunikation der Metallzentren über den Liganden und da im Falle von $((\text{NMe})_2\text{-Tz(bb)})^{4+}$ die zweite Oxidation außerhalb des Lösemittelfensters liegt, ist der K_c -Wert mindestens 10^{10} und entspricht damit mindestens dem von $(\text{bmptz(bb)})^{4+}$ und kann somit unter Vorbehalt dieser Klasse zugeordnet werden. Auch $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})$ zeigt mit $K_c = 10^{14}$ einen relativ hohen Wert und könnte somit einer Klasse III-Verbindung zugeordnet werden. Bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz(ab)})^{2+}$ besteht noch keine Sicherheit über den Ausgangszustand und daher wird hier zunächst auf eine Einteilung verzichtet.

4.5 UV/Vis Spektroelektrochemie

Alle Messungen zur UV/Vis-Spektroelektrochemie wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung von Bu_4NPF_6 in Acetonitril unter Verwendung einer optisch-transparenten Dünnschichtzelle (OTTLE-Zelle) durchgeführt.^[91]

Mit Hilfe von UV/Vis-Spektroelektrochemie soll im Folgenden eine endgültige Festlegung bzw. Absicherung der bisher gemachten Beobachtungen des im Ausgangszustand vorliegenden Redoxzustandes für die Komplexe $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz(ab)})^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz(bb)})^{4+}$ erfolgen. Die spektralen Änderungen aller reversiblen Oxidationen und der ersten reversiblen Reduktion für $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz(ab)})^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz(bb)})^{4+}$ können den Abbildungen 4.5.1-4.5.5 entnommen werden, die Daten sind in Tabelle 4.5.1 zusammengefasst. Die in der Cyclovoltammetrie als irreversibel

beschriebenen Prozesse wurden in der UV/Vis-SEC nicht gemessen. Übersichtshalber werden nur die Banden oberhalb von 300 nm besprochen.

Tabelle 4.5.1: Absorptionsdaten zur UV/Vis-SEC aller Komplexe in CH₃CN mit UV/Vis-Daten von ((NMe)₂-Tz mit molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

Verbindung	λ [nm] (ϵ [$10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])			
	Ausgangszustand	Reduktion	Oxidation	2. Oxidation
	310			
	532			
	365 (10.0)			
((NMe) ₂ -Tz(aa)) ^{a)}	424 sh	441 (12.12)		
	695 (17.61)	678 (11.02)	582 (16.41)	730 (18.50)
	1100 sh	1100 sh	1500 (0.23)	1600 (0.65)
(bptz(aa)) ^{[47],b)}	700 (22.00)		525	
			1220 (0.20)	
((NMe) ₂ -Tz(ab)) ²⁺	440 (1.48)	447 (2.70)		
		486 sh	516 sh	
	618 (2.80)	652 (2.18)	671 (3.41)	
		826 sh		
(abpy(ab)) ^{2+,[113]}			330 (6.47)	304 (25.90)
		370 (21.20)	375 sh	384 (13.26)
	427 (11.80)	490 sh	390 (15.30)	
	690 (11.60)	610 sh	700 sh	650 (9.90)
		960 (6.21)	760 (15.60)	
((NMe) ₂ -Tz(bb)) ⁴⁺	406 (2.02)			
	546 sh	529 (2.49)		511 (1.91)
	675 (4.88)	658 (0.97)	605 (4.55)	611 (1.06)
	822 sh			
		1463 (1.03)		
(bmptz(bb)) ^{4+,[87]}	410 (7.3)	350 sh		480 sh
		465 (9.80)		
	700 (13.1)	525 (6.00)	620 (9.3)	598 (4.30)
		620 sh		
			1490 (2.70)	

a) gemessen in CH₂Cl₂, b) gemessen in CHCl₃.

((NMe)₂-Tz(aa)), ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ und ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ zeigen in den in Dichlormethan bzw. in Acetonitril gemessenen Absorptionsspektren starke Übergänge (Tabelle 4.5.1). Die ersten drei (nicht gezeigten) Übergänge in der UV-Region können wegen ihrer hohen Intensitäten jeweils $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen in den Liganden zugeordnet werden.^{[121]–[123]} Die Übergänge zwischen 365 nm und 440 nm können für ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ und ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ einem MLCT Ru(d π) \rightarrow bpy(π^*) und für ((NMe)₂-Tz(aa)) einem MLCT Ru(d π) \rightarrow acac(π^*) zugeordnet werden.^{[39],[113],[116],[122],[124]}

Die Bande im Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ bei 424 nm kann wahrscheinlich einem LLCT-Übergang ($\pi \rightarrow \pi^*$ (acac/ Tz)^[125]) zugeordnet werden.

Die Banden zwischen 618 nm und 695 nm können für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ wie in $(\text{abpy}(\text{ab}))^{2+}$ einem MLLCT ($\text{Ru}(\text{d}\pi)/\text{acac}(\pi) \rightarrow \text{Tz}(\pi^*)$) und für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ einem MLCT ($\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{Tz}(\pi^*)$) zugeordnet werden^{[16],[39],[87],[113],[116],[122]}

Die langwellige Schulter in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ bei 822 nm bzw. 1100 nm könnte dem dazugehörigen ³MLCT angehören,^[116] wobei die Intensitäten dafür sehr hoch wären, oder diese können entweder durch vibronale Strukturänderungen oder durch energetische verschiedene Metall- t_{2g} -Orbitale hervorgerufen werden.^[21]

Die Destabilisierung eines Ru^{II} -Zentrums in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ zeigt sich in einer um 66 nm blauverschobenen MLCT-Bande im Vergleich zu $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$, was an dem Vorhandensein eines elektronenschiebenden Acetylacetonat-Coliganden bzw. an der Ladung liegt.^[39] Folglich sollte $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ die höchste Energie haben, wobei das Gegenteil der Fall ist, vermutlich durch eine bessere Mischung von liganden- und metallzentrierten Orbitalen, was durch die höheren Intensitäten und das fehlende solvatochrome Verhalten (s. Tabelle 5.6.2) bestätigt werden kann.

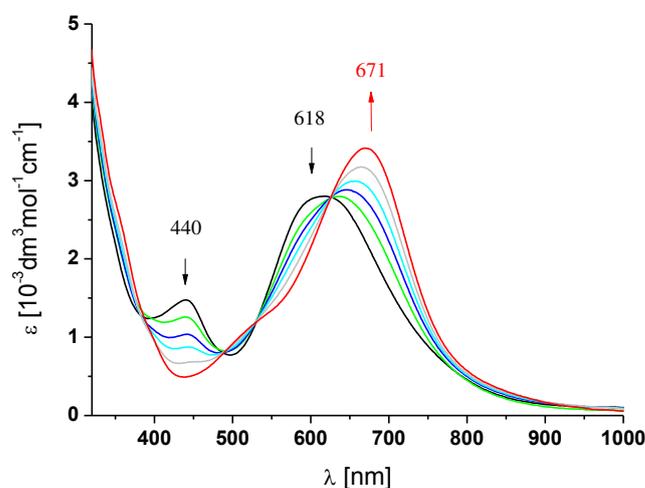


Abbildung 4.5.1: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{3+}$, gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$ bei RT in einer OTTLLE Zelle.^[91]

Die erste Oxidation von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ ist in der UV/Vis-SEC reversibel und zeigt isosbestische Punkte. Das Maximum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{3+}$ (MLCT-Bande) wird um 55 nm zu niedrigeren Energien (bathochrom) verschoben, gewinnt an Intensität und es bildet sich eine hochenergetische Schulter bei 516 nm aus. Dieses Verhalten lässt sich nur mit dem Entfernen eines Elektrons aus dem π^* -Orbital des Tetrazinliganden erklären, da hierdurch der MLLCT eine größere Übergangswahrscheinlichkeit erhält. Dass die Energie

für den Übergang sinkt, kann damit erklärt werden, dass die d-Orbitale durch die nun bessere π -Rückbindung in einem höheren Maße destabilisiert werden, als das π^* -Orbital des Liganden. Diese spektroskopischen Änderungen sind für **(abpy(ab))³⁺** ähnlich^[113] und somit ein guter Hinweis für den gemischtvalenten Ausgangszustand von **((NMe)₂-Tz(ab))²⁺**. Es entsteht auch wie bei **(abpy(ab))²⁺** keine Ru^{II}→Ru^{III} IVCT-Bande (oder MMCT-Bande) im NIR-Bereich, was die Zugehörigkeit von **((NMe)₂-Tz(ab))²⁺** zu einer Klasse I Verbindung nach Robin-Day bedeuten kann, in der der Brückenligand Tz⁻ nicht zur Mediation zwischen den verschiedenen Metallzentren fähig ist, oder auf einen durch den Coliganden Acetylacetonat sehr stark intensitätsreduzierten IVCT/MMCT hindeutet. Diese Reduktion bis hin zum kompletten Verschwinden der Bande ist für Acetylacetonat bekannt^{[39],[87]} (Komplexe mit Ruthenium, bptz und a) bpy 1438 nm ($\epsilon=2800 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[126], b) NH₃ 1453 nm ($\epsilon=500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[127] und c) acac 1238 nm ($\epsilon=20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[47]) und beruht auf der sehr guten σ -Donorfähigkeit dieser Liganden, die durch eine Erhöhung der Elektronendichte am Ru^{III}-Zentrum den Ru^{II}→Ru^{III} IVCT gänzlich verhindern können. Das Fehlen einer IVCT- bzw. MMCT-Bande im Ausgangszustand kann eventuell auch über eine fehlende Symmetrie (unterschiedliche chemische Umgebungen um die Rutheniumatome) in dem Komplex erklärt werden.^[12] Durch die Komproportionierungskonstante von 10^{22} könnte **((NMe)₂-Tz(ab))²⁺** auch einer Klasse II oder Klasse III-Verbindung nach Robin-Day zugeordnet werden, in dem die zugehörige Bande im NIR-Bereich entweder unterdrückt wird oder der elektronische Austausch nur langsam stattfindet. Die freie Energie des Elektronenaustausches ΔG^* ist mit dem Parameter für die (Metall-Metall) Kopplung H_{AB} und dem Reorganisationsparameter λ über folgende Gleichung verknüpft.^[44]

$$\Delta G^* = (\lambda - 2H_{AB})^2 / 4\lambda$$

Wenn nun $0 < H_{AB} < \lambda/2$ gilt, ist die Ladung zwar immer noch lokalisiert, aber der Elektronentransfer kann über die Barriere eines Doppelminimumpotentials stattfinden. Ist dieser nun langsam, so kann es sein, dass keine IVCT- bzw. MMCT-Bande zu sehen ist. Desweiteren sind nicht nachweisbare IVCT-Banden trotz relativ hoher K_C -Werte für eine Vielzahl von Komplexen mit zwei asymmetrischen Ru-Zentren bekannt.^{[12],[39],[127]}

Die zweite Oxidation zu **((NMe)₂-Tz(ab))⁴⁺** ist irreversibel und wird daher nicht besprochen.

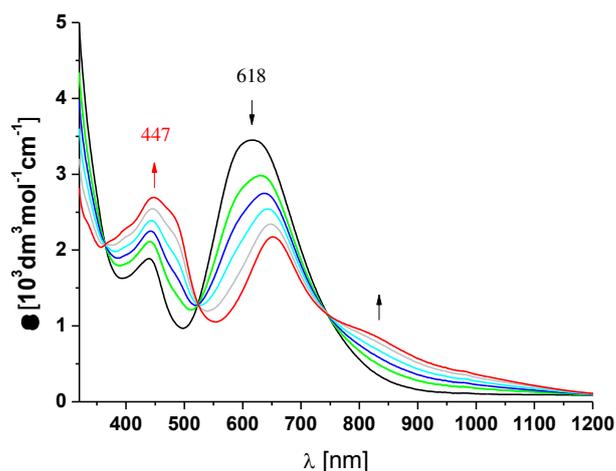


Abbildung 4.5.2: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^+$, gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M TBAP}$ bei RT, in einer OTTLE Zelle^[91]

Während der ersten reversiblen metallzentrierten Reduktion zu $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^+$, die isosbestische Punkte zeigt und komplett reversibel ist, verschiebt sich die MLLCT-Bande hypsochrom um 36 nm und verliert an Intensität. Es bildet sich weiterhin eine Schulter bei 826 nm die für $(\text{abpy}(\text{ab}))^+$ als MLLCT ($\text{Ru}(\text{d}\pi)/\text{Tz}(\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*)$) berechnet wurde^[113] und hier ebenfalls logisch erscheint. Dass der zweite MLCT von der Reduktion betroffen ist, könnte ein Hinweis auf eine anteilige zweite Reduktion des Tetrazinliganden an der metallzentrierten Reduktion sein. Die folgenden Reduktionen sind irreversibel und werden daher nicht besprochen.

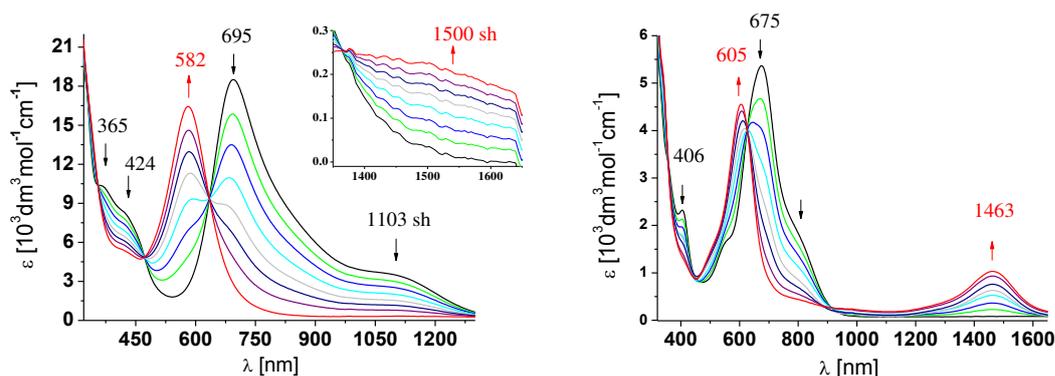


Abbildung 4.5.3: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^+$ (links) und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{5+}$ (rechts) gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M TBAP}$ bzw. in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M TBAP}$ bei RT in einer OTTLE Zelle.^[91]

Die erste Oxidation von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{4+}$ ist in der UV/Vis-SEC komplett reversibel und zeigt isosbestische Punkte, die zweite Oxidation ist komplett bzw. zu ca. 80% reversibel. Im Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{5+}$ verschwindet die MLCT-Bande bei 695 nm bzw. 675 nm komplett und wird durch eine neue Bande bei

582 nm bzw. 605 nm ersetzt, welche dem MLCT des zweiten (übrigen) Ru^{II}-Zentrums bei höherer Energie und niedrigerer Intensität entspricht. Die Verschiebung zu höheren Energien kann durch die Destabilisierung des π^* -Orbitals (Tz) durch eine schlechtere π -Rückbindung erklärt werden.

Dieses Verhalten ist konform mit einem $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})\}_2(\text{NMe})_2\text{-Tz}]$ -Ausgangszustand mit L= bpy oder acac. Somit wird ein $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})_2)]$ -Zustand nach Oxidation erreicht, der in den Spektren noch einen intensitätsreduzierten MLCT zeigt, dank eines übrig gebliebenen Ru^{II}-Zentrums. Einen deutlichen Beweis hierfür findet sich auch im Erscheinen einer neuen Bande bei 1500 nm bzw. 1463 nm $(\text{(NMe)}_2\text{-Tz(aa)})^+$, die einem IVCT (Inter-valence-charge-Transfer)/ MMCT (Metall-Metall-charge-Transfer) zugeordnet werden kann, und damit die Zugehörigkeit von $(\text{(NMe)}_2\text{-Tz(bb)})^{5+}$ zu einer Klasse II- oder III-Verbindung nach Robin-Day festigt. Dank der niedrigen Intensität und der sehr breiten IVCT/ MMCT-Bande von $(\text{(NMe)}_2\text{-Tz(aa)})^+$ fällt eine Zuordnung zu einer Klasse recht schwer. $(\text{bptz(aa)})^+$ wurde einer Klasse III-Verbindung durch lösungsmittelabhängige Messungen zugeordnet.^[47]

In $(\text{(NMe)}_2\text{-Tz(bb)})^{5+}$ spricht auch die energetische Lage und die asymmetrische Form der IVCT-Bande (entsteht durch eine sehr ähnliche Geometrie des Komplexes im Grund- und angeregten Zustand) für diese Zugehörigkeit.^{[12],[87],[128]} Der Absorptionskoeffizient von $1030 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ist vergleichbar mit anderen ähnlichen Komplexen $(\text{(bmptz(bb)})^{5+})$ 1490 nm, $\epsilon = 2700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[87] (s. Abbildung 4.1.3), Creutz-Taube 1570 nm, $\epsilon = 5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[127] (s. Abbildung 4.1.1), $[(\mu\text{-bmtz})\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ 1490 nm, $\epsilon = 970 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[116] (s. Abbildung 2.1.4), $[(\mu\text{-bptz})\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ 1453 nm, $\epsilon = 500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[126] (s. Abbildung 2.1.3). Die Intensität dieser Bande beruht sowohl auf dem tiefliegenden π^* -Orbital der Tetrazineinheit^{[12],[127]} als auch auf einer vorhandenen $d\pi\text{-}\pi^*\text{-}d\pi$ -Überlappung, die zum einen auf einer räumlichen Nähe der Metalle, auf einer relativ starren Anordnung oder auf einer effizienten Verbrückung durch den Liganden mit seinen großen LUMO-Koeffizienten an den Tetrazin-Stickstoff-Atomen beruhen kann.^[12]

Weitere Möglichkeiten der Überprüfung einer Zugehörigkeit zur Klasse III stellt die Berechnung der Bandbreite $\nu_{1/2}$ auf halber Höhe über den Vergleich mit dem theoretisch berechneten Wert (Hush-Theorie)^{[12],[129]} dar:

$$\Delta\nu_{1/2} = (2310 \text{ cm}^{-1} * \nu_{\text{max}})^{1/2} \quad \text{mit } \nu_{\text{max}} = \text{Wellenlänge des Bandenmaximums.} \quad (1)$$

Wenn die gemessene Halbwertsbreite deutlich kleiner ist als die über Gleichung (1) berechnete, gehört die entsprechenden Verbindung der Klasse III an. Im Falle von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{5+}$ ist die experimentell bestimmte Bandenbreite mit 1035 cm^{-1} deutlich kleiner als die berechnete (4465 cm^{-1}). Somit handelt es sich bei hierbei um eine Klasse III-Verbindung. Im Falle von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^+$ lässt sich dieser Wert leider nicht genau bestimmen.

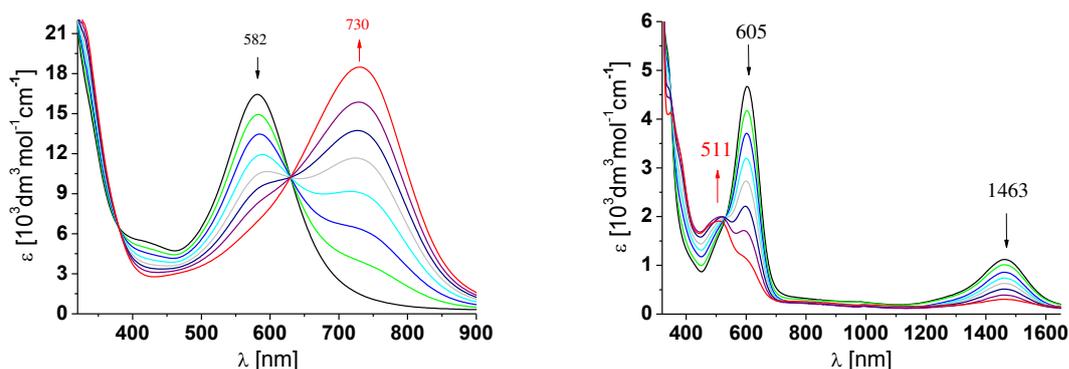


Abbildung 4.5.4: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^{2+}$ (links) und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{6+}$ (rechts) gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M TBAP}$ bzw. in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M TBAP}$ bei RT in einer OTTLE Zelle.^[91]

Im Zuge der zweiten Oxidation verschwinden die Banden bei 1500 nm und 1463 nm (IVCT/ MMCT) bzw. bei 582 nm und 605 nm (MLCT) und neue Banden bei 730 nm und bei 511 nm entstehen. Diese Beobachtung lässt sich mit einer $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})\}_2(\text{NMe})_2\text{-Tz}]$ Formulierung in Einklang bringen, da durch ein fehlendes Ru^{II} -Zentrum kein MLCT und auch kein IVCT/MMCT mehr möglich ist. Bei den Banden bei 730 nm und 511 nm handelt es sich vermutlich um einen LMCT (Tetrazin $\rightarrow\text{Ru}^{\text{III}}$ -Übergang)^{[39],[130][39],[130],[131]}.

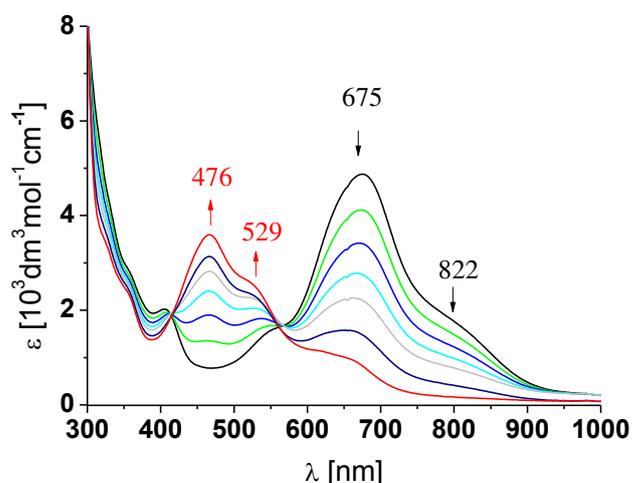


Abbildung 4.5.5: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{3+}$ gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M TBAP}$ bzw. in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M TBAP}$ bei RT in einer OTTLE Zelle.^[91]

Die Reduktion von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ ist nicht reversibel und wird daher nicht gezeigt.

Durch die Besetzung des π^* -Orbitals (LUMO) von $((\text{NMe})_2\text{-Tz})$ im Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{3+}$ verschwindet die $\text{Ru}(\text{d}\pi)\rightarrow\text{Tz}(\pi^*)$ (MLCT) Bande fast komplett und es entstehen neue Banden bei 476 und 529 nm. Bei der Bande bei 476 nm kann es sich um den hypsochrom verschobenen MLCT handeln, der aufgrund der Besetzung des π^* -Orbitals in seiner Intensität reduziert ist

4.6 ESR-Spektroelektrochemie

Die neutralen Komplexe sind alle diamagnetisch und nicht ESR-aktiv, daher erfolgte die Generierung der Spezies $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^\cdot$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^+$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{3+}$ in situ in einem Kapillar-ESR-Röhrchen mit einer Zwei-Elektroden-Konfiguration^[81] unter Schutzgas in einer 0.1 M Bu_4NPF_6 -Lösung in Dichlormethan. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Im Falle von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ sorgt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen einem Ru^{III} -Zentrum und dem einfach reduzierten Liganden für einen diamagnetischen Ausgangszustand. Die Spektren der jeweils einfach oxidierten bzw. reduzierten Spezies von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{3+}$ sind in Abbildungen 4.6.1-4.6.5 dargestellt. Alle Daten können den Tabellen 4.6.1 und 4.6.2 entnommen werden. Die Spektren von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^+$ bei RT und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^+$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{3+}$ bei 110 K sind im Anhang unter Abbildungen 9.2.13, 9.2.14 und 9.2.25 zu finden.

Tabelle 4.6.1: X-Band ESR-Daten^{a)} der elektrochemisch Ein-Elektronen oxidierten Spezies.

Verbindung	g_1	g_2	g_3	$g_{\text{iso}}^{\text{b)}$	$\Delta g^{\text{c)}$
$((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^+$	2.3382	2.2020	1.8075	2.1326	0.5807
$(\text{bptz}(\text{aa}))^{+,[47]}$	d)	d)	d)	2.17	--
$((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{3+}$	2.2690	2.1936	1.8869	2.1165	0.3821
$(\text{abpy}(\text{ab}))^{3+,[113]}$	2.243	2.172	1.914	2.114	0.329
$((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{5+}$	d)	d)	d)	2.4132	
$(\text{bmptz}(\text{bb}))^{5+,[87]}$	e)	e)	e)	e)	e)

Elektrochemisch produzierte Spezies in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M TBAP bei 125 K, b) $g_{\text{iso}}=\sqrt{(g_1^2+g_2^2+g_3^2)/3}$, c) $\Delta g=g_1-g_3$, d), nicht aufgelöst bei 120 K, e) weder bei 120 K noch bei 4 K ein ESR-Signal.

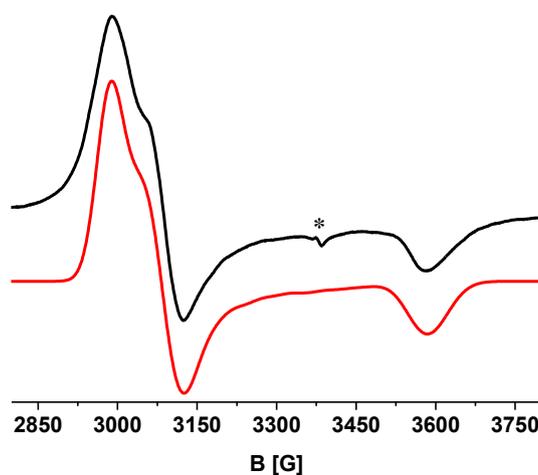


Abbildung 4.6.1: X-Band ESR Spektrum des elektrochemisch generierten $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{3+}$ (oben) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ TBAP bei 110 K und Simulation (unten). Mit „*“ markierter Teil= reduzierte Spezies.

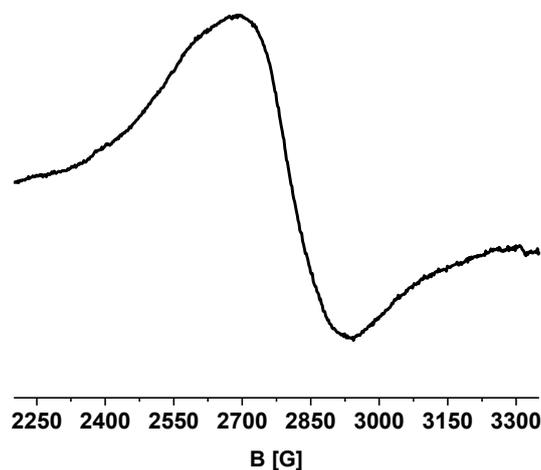


Abbildung 4.6.2: X-Band ESR Spektrum des elektrochemisch generierten $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{5+}$ (oben) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ TBAP bei 110 K und Simulation (unten).

Die ESR-Spektren von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^+$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{3+}$ ein axiales und für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{5+}$ ein leicht anisotropes Signal. Die Spektren von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^+$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{3+}$ weisen eine hohe g -Anisotropie ($= g_1 - g_3$) auf, was auf eine dominante Beteiligung eines oder beider Ru-Zentren mit ihren hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten (1200 cm^{-1})^[132] hindeutet.

Die g -Anisotropie von z. B. $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-bttz})]$ ^[87] (s. Abbildung 3.1.2) ist im Vergleich um 0.29 größer als in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{3+}$, was auf eine geringere Beteiligung von ligandenzentrierten Orbitalen in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ hinweist. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^+$ zeigt im Vergleich zu $(\text{bptz}(\text{aa}))^+$ eine große g -Anisotropie, was auf eine größere Mischung von liganden- und metallzentrierten Orbitalen hindeutet.^[47]

Die hohen g-Anisotropien, die sehr breiten Signale und die Abweichungen der Werte von g_{iso} vom Wert für das freie Elektron ($g_e=2.0023$) weisen in allen Komplexen auf einen metallzentrierten Spin hin und sind typisch für eine low-spin Ru^{III}-Spezies mit einer annähernd oktaedrischen Struktur um die Rutheniumzentren.^[19]

Einen Hinweis auf einen Spinaustausch zwischen den Rutheniumatomen liefert das breite Signal und das Fehlen einer anisotropen Aufspaltung durch eine geringe Auflösung in ((NMe)₂-Tz(bb))⁵⁺ im Vergleich zu ((NMe)₂-Tz(ab))³⁺ oder ((NMe)₂-Tz(aa))⁺, wodurch in den beiden letzteren Fällen ein Klasse III-System weitgehend ausgeschlossen werden kann. (bptz(aa))^{+ [47]} zeigt im Gegensatz dazu bei 4 K ein breites anisotropes Signal bei $g=2.17$ und wurde einer Klasse III-Verbindung zugeordnet.^[47] Dieser g_{iso} -Wert ist mit dem von ((NMe)₂-Tz(aa))⁺ (2.13) vergleichbar, was - neben der Kristallstrukturanalyse - den Hinweis auf einen Ru^{II}/ Ru^{II}-Ausgangszustand festigt.

g_{iso} ist in ((NMe)₂-Tz(bb))⁵⁺ (2.416) am größten, gefolgt von ((NMe)₂-Tz(ab))³⁺ (2.123) und (abpy(ab))^{3+, [113]} (2.114) entsprechend zwei bzw. einem [Ru(bpy)₂]-Zentrum mit elektronenschiebenden 2,2'-Bipyridin-Coliganden. ((NMe)₂-Tz(aa))⁺ hat einen vergleichbaren (2.1326) Wert, vermutlich aufgrund der gemischten Orbital-situation.

Tabelle 4.6.2: X-Band ESR-Daten^{a)} der elektrochemisch Ein-Elektronen reduzierten Spezies.

Verbindung	g_1	g_2	g_3	$g_{\text{iso}}^{\text{b)}$	$a^{14\text{N}}$	$a^{99/101\text{Ru}}^{\text{f)}$
((NMe) ₂ -Tz(aa)) ⁻	2.0064	1.9925	1.9857	1.9949	--	--
(bptz(aa)) ⁻ , ^[47]	--	--	--	--	--	--
((NMe) ₂ -Tz(ab)) ⁺	2.0311 ^{d)}	1.9799 ^{d)}	1.9596 ^{d)}	1.9853 ^{d)}	--	--
((NMe) ₂ -Tz(ab)) ⁺	c)	c)	c)	1.9984	5.95	2.80
(abpy(ab)) ^{+, [113]}	2.062	2.030	1.940	2.0120	--	--
((NMe) ₂ -Tz(bb)) ³⁺	2.017 ^{e)}	2.007 ^{e)}	1.994 ^{e)}	2.0060 ^{e)}	--	--
((NMe) ₂ -Tz(bb)) ³⁺	c)	c)	c)	1.9964	--	--
(bmptz(bb)) ^{3+, [87]}	c)	c)	c)	1.9986	5.60	4.50

Elektrochemisch produzierte Spezies in CH₂Cl₂/0.1 M TBAP, RT, b) $g_{\text{iso}}=\sqrt{(g_1^2+g_2^2+g_3^2)/3}$ bei 115 K, c) im X-Band nicht aufgelöst, d) bei 115 K, e) Werte aus der Simulation bei 125 K mit dem Programm EasySpin, simuliert von Dr. B.

Schwederski, f) a [G].

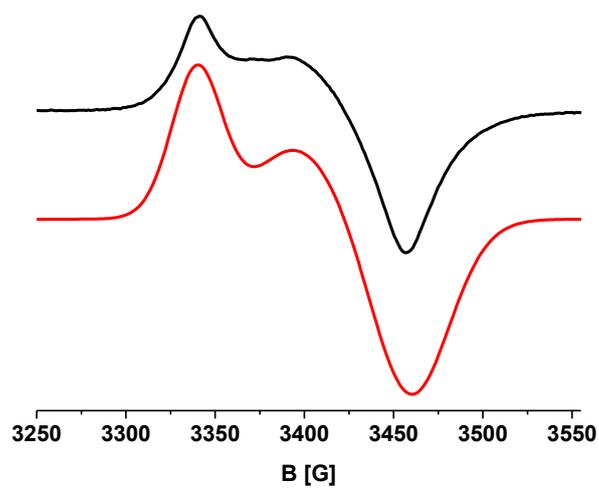


Abbildung 4.6.3: X-Band ESR Spektrum des elektrochemisch generierten $((\text{NMe})_2\text{-Tz(ab)})^+$ (oben) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ TBAP bei 110 K und Simulation (unten).

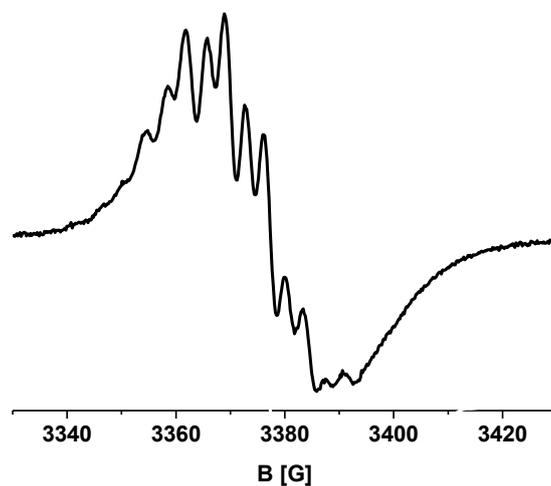


Abbildung 4.6.4: X-Band ESR Spektrum des elektrochemisch generierten $((\text{NMe})_2\text{-Tz(bb)})^{3+}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ TBAP bei RT.

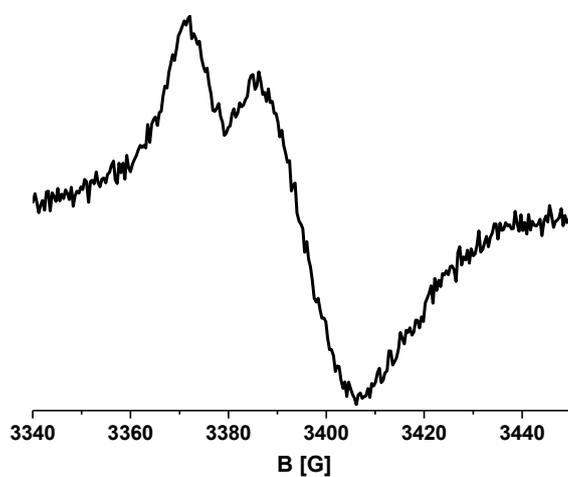


Abbildung 4.6.5: X-Band ESR Spektrum des elektrochemisch generierten $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ TBAP bei RT.

Die Komplexe $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ zeigen in ihren ESR-Spektren nach der ersten Reduktion bei Raumtemperatur ein Signal mit kleinen g -Anisotropien (0.02-0.07) und g -Werten, die nur wenig vom Wert für das freie Elektron abweichen (0.01-0.03) (reines organisches Radikal ≤ 0.006 ^[91]). Das Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{3+}$ zeigt ein kompliziertes, wenig breites und linienreiches Signal durch die Kopplungen zu verschiedenen Stickstoff- und Wasserstoffatomen. Somit kann in diesen Komplexen nach der ersten Reduktion eindeutig von einem ligandenzentrierten Spin (Tz) ausgegangen werden. Das Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^{\cdot-}$ (Abbildung 4.6.5) zeigt eine deutliche Aufspaltung durch den g -Wert, was auf eine etwas größer Ru-Beteiligung mit seiner großen Spin-Bahn-Kopplung hinweisen kann, da der Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ für Ru (1200 cm^{-1}) deutlich größer ist als für Stickstoff ($< 50 \text{ cm}^{-1}$).^[133]

Der Nachweis über die Kopplung eines oder beider Ru-Zentren in den Komplexen kann aufgrund der nur geringen Auflösung nicht erfolgen. Die Spektren von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^+$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{3+}$ zeigen bei 110 K jeweils ein anisotropes Signal, was die verzerrt oktaedrische Struktur bestätigt. Der Wert für g_{iso} (=1.9949) ist bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^{\cdot-}$ am weitesten von g_e entfernt, was ebenfalls für eine gute Mischung von (π^*) Tetrazin- und ($d\pi$) Metall-Orbitalen spricht.

Die Beteiligung von metallzentrierten Orbitalen am SOMO ist in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^+$ ($g_{\text{iso}}=1.998$) größer als in $(\mathbf{abpy}(\mathbf{ab}))^{+}$ ^[113] ($g_{\text{iso}}=2.012$), da hier von einer dominanten $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-abpy})^2\text{-}(\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2)]$ Spezies nach der ersten Reduktion ausgegangen wird.^[113] Für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^+$ trifft daher eine $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}(\text{NMe})_2\text{-Tz})\text{-}(\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2)]$ zu, die auch mit der großen Stabilisierung von $(\text{Tz})^{\cdot-}$ gegenüber $(\text{Tz})^{2-}$ ($K_C=10^{13}$) bestätigt werden kann.

4.7 Zusammenfassung

Durch die Kristallstrukturanalyse von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ ($\Lambda\Lambda$, $\Delta\Delta$) und durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ (*rac* und *meso*) konnte das Vorhandensein von jeweils zwei Isomeren nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und mit Hilfe elektrochemischer, spektroskopischer und spektroelektrochemischer Ergebnisse konnten für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ die Ausgangszustände und die Redoxvorgänge laut Abbildung 4.7.1 festgelegt werden.

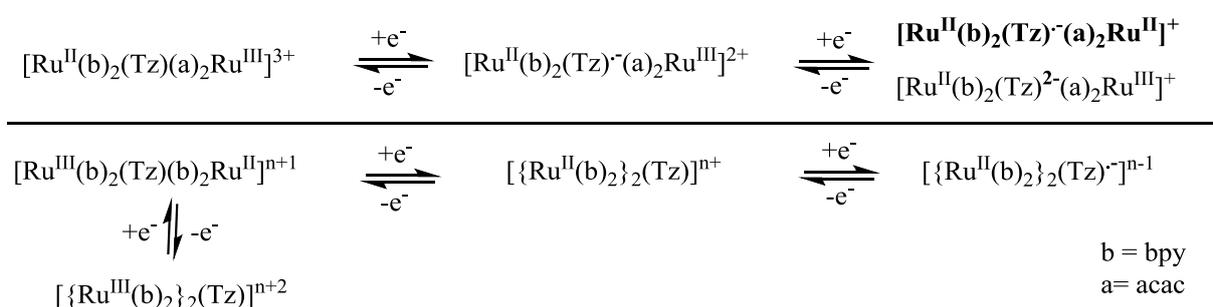


Abbildung 4.7.1: Redoxschema für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ (oben), $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ (unten) mit ihren jeweiligen Ausgangszuständen.

Die Cyclovoltammogramme zeigen für alle drei Komplexe eine reversible erste Oxidation und Reduktion. Weitere Reduktionen können entweder der zweiten Tetrazin- (2. Reduktion von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$) oder den 2,2'-Bipyridinreduktionen zugeschrieben werden, wobei jeweils zwei pro Bpy denkbar wären. Die zweite Oxidation ist im Falle von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ irreversibel, bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ reversibel und im Falle von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ außerhalb des Lösemittelfensters. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ zeigt eine erstaunlich große Stabilisierung zwischen erster und zweiter Reduktion von $K_c = 10^{15}$, was auf der Coulombschen Abstoßung zweier negativer Ladungen im Tetrazinliganden beruht. Die zweite Reduktion ist in der CV als reversibel anzusehen, was eher selten ist für eine zweite Tetrazinreduktion.

Die UV/Vis-SEC liefert für alle Komplexe die bisher nicht genau bekannten Ausgangszustände von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})]$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}((\text{NMe})_2\text{-Tz})\cdot^-(\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2))]$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-}((\text{NMe})_2\text{-Tz}))]$. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{5+}$ zeigt eine asymmetrische IVCT/MMCT-Bande bei 1453 nm und mit Hilfe der Hush-Theorie^[129] konnte $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{5+}$ eindeutig einer Klasse III-Verbindung zugeordnet werden. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^+$ zeigt ebenfalls eine sehr breiten Schulter im NIR-Bereich bei 1500 nm, wodurch $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^+$ einer

Klasse II oder III angehört. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ zeigt hingegen keine IVCT/ MMCT-Bande, aber ein hoher K_c -Wert (10^{22}), was eine Zugehörigkeit zu Klasse II oder III bedeuten kann. Der wenig intensive IVCT ist für Komplexe mit Acetylacetonat-Coliganden trotz eines hohen K_c -Wertes literaturbekannt. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^+$ zeigt durch die starke Stabilisierung im Cyclovoltammetrie und durch ligandenzentrierte Einflüsse in der UV/ Vis-SEC Anteile einer zweiten Tetrazinreduktion.

Eine effektive d - d -Überlappung kann nur indirekt im ESR-Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{5+}$ durch ein Signal ohne g -Anisotropie und eine hohe Breite nachgewiesen werden. Die Beteiligung eines oder beider Ru-Zentren an dem Signal kann dennoch nicht komplett geklärt werden. Eine hohe g -Anisotropie bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^+$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{3+}$ und g_{iso} -Werte, die relativ nah am Wert für das freie Elektron sind deuten eher auf eine Zugehörigkeit beider Komplexe zu einer Klasse II-Verbindung. $(\text{bptz}(\text{aa}))^+$ zeigt im Gegensatz dazu bei 4 K ein breites und anisotropes Signal bei $g = 2.17$ und wird einer Klasse III-Verbindung zugeordnet.^[47]

Die hohen g -Anisotropien, die sehr breiten Signale und die Abweichungen der Werte von g_{iso} vom Wert für das freie Elektron ($g_e = 2.0023$) nach Oxidation weisen für alle gemessenen Komplexe auf einen metallzentrierten Spin (Ru^{III}) hin und sind typisch für eine low-spin Ru^{III} Spezies.^[19]

Nach der ersten Reduktion zeigen die Komplexe Signale mit kleinen g -Anisotropien (0.02-0.07), g -Werten, die nur wenig vom Wert für das freie Elektron abweichen (0.01-0.03), komplizierte Linienreiche Signale für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{3+}$, die auf die Kopplungen zu verschiedenen Stickstoff- und Wasserstoffatomen hinweisen und wenig breite Signale. Somit kann in diesen Komplexen nach der ersten Reduktion eindeutig von einem ligandenzentrierten Spin (Tz) ausgegangen werden. Das Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^-$ (Abbildung 4.6.6) zeigt eine deutliche Aufspaltung durch den g -Wert, was auf eine etwas größer Ru-Beteiligung mit seiner großen Spin-Bahn-Kopplung hinweist.

Die ESR-Spektren nach erfolgter Reduktion zeigen für alle gemessenen Komplexe ein isotropes, wenig breites und für $(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa})^-$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{3+}$ ein linienreiches Signal mit einem ligandenzentrierten Spin.

Somit konnten in diesem Kapitel vor allem die Unterschiede zwischen den beiden verschiedenen Coliganden 2,2'-Bipyridin und Acetylacetonat, vor allem im Hinblick auf die Stabilität des gemischtvalenten Zustands und auf die Zuordnung zu einer Klasse nach Robin-Day untersucht werden.

5 Rutheniumkomplexe mit Tetrazinliganden

5.1 Einleitung

Wie schon für Komplexe mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ als Metallfragment mit stickstoffhaltenden Liganden, führt auch die Verwendung von $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ zu sehr stabilen Komplexen mit interessanten elektro- und photochemischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]$ mit 2,2'-Bipyridin als Coligand enthält $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{L})]$ mit Acetylacetonat einen π -elektronenschiebenden Liganden.^{[45]–[48]} Ein weiterer Unterschied ergibt sich durch die negative Ladung der Acetylacetonat-Coliganden.^[47] Zwar wird die Oxidationsstufe +II von Ruthenium in der $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{MeCN})_2]$ -Vorstufe gut stabilisiert, allerdings kann es durch die Reaktion mit den Tetrazinliganden dank ihrer tiefliegenden π^* -Orbitale zu einer „Metalloxidation“ durch eine „Ligandenreduktion“ während der Komplexbildung und damit zu einer $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{Tz}^-)]$ -Formulierung kommen. Für $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{MeCN})_2]$ ist diese (reduktive) Fähigkeit mit starken π -Akzeptorliganden wie z.B. α -Azocarbonyl-,^{[134],[135]} Azothiocarbonyl-^[135] und α -Azoimin Liganden bereits gut bekannt.^{[45],[46]} Für die Ladungsübertragung im Ausgangszustand wäre die π -Akzeptorfähigkeit der Liganden verantwortlich.^[136]

Nicht nur die guten π -Akzeptoreigenschaften aufgrund des tiefliegenden π^* -Orbitals gehören zu den elektronischen Besonderheiten der Tetrazinliganden, sondern auch die Lokalisation des Spins auf den vier zentralen Stickstoffatomen nach Reduktion und ihre großen LUMO-Koeffizienten.^{[12]–[16]}

Wie im vorangegangenen Kapitel sollen hier auch die strukturellen Besonderheiten der Tetrazinbrückenliganden untersucht werden.^{[15],[18]} Wie bereits für ähnliche Systeme bekannt ist, können die Liganden mit dem $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Fragment höhere K_C -Werte erreichen als mit dem $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Fragment.^[39] Spannend bleibt die Frage, ob eine IVCT/MMCT-Bande in dem gemischtvalenten Zustand der Mehrkernverbindungen beobachtet werden kann, trotz der elektronenschiebenden Acetylacetonat-Coliganden, die für stark intensitätsreduzierte und sehr breite IVCT/MMCT-Banden bekannt sind.^{[39],[87]}

Eine weitere strukturelle Besonderheit stellt die erhöhte Haptizität vom bmtz ^[87] und dem relativ kleinen Ligandensystem ($\text{N}_2\text{-Tz}$) dar, die im Falle eines Zweikernkomplexes - bei bmtz in syn-Stellung- beide Metallatome sehr nahe zusammen bringen und somit eine starke intermetallische Kopplung ermöglichen kann.

Für die Anwendungen in den Bereichen der Photosensibilisierung für die photochemische Umwandlung solarer Energie, der molekularen Elektronik (Bauelemente) und aus dem biologischen Bereich mit der Synthese von Substanzen zur Spaltung von DNA für therapeutische Zwecke^{[12],[14]–[16],[20],[38],[39]} ist es notwendig, dass die Komplexe energetisch tiefliegende MLCT-Übergänge aufweisen, wobei Elektronen aus besetzten *d*-Orbitalen des Metalls in unbesetzte π^* -Orbitale des Liganden übertragen werden.^[91] Dies kann a) durch die Anhebung der *d*-Orbitale am Metall oder b) durch sehr tiefliegende π^* -Orbitale des Liganden erreicht werden.^[12] Ersteres wird durch die elektronenschiebenden Acetylacetonat-Coliganden verschlechtert,^[19] letzteres durch den Einsatz von Tetrazinliganden begünstigt.

In diesem Kapitel soll die Synthese der Einkernkomplexe [Ru(acac)₂(NMe-Tz)] (**NMe-Tz(a)**), [Ru(acac)₂(N₂-Tz)] (**N₂-Tz(a)**), [Ru(acac)₂((NMe)₂-Tz)] (**(NMe)₂-Tz(a)**), [Ru(acac)₂(NCN-Tz)] (**NCN-Tz(a)**) und [Ru(acac)₂(bmtz)] (**bmtz(a)**) sowie der Zweikernkomplexe [{Ru(acac)₂]₂(N₂-Tz)] (**N₂-Tz(aa)**) und [{Ru(acac)₂]₂(bmtz)] (**bmtz(aa)**) beschrieben werden. Die Untersuchung auf ihre strukturellen und redoxchemischen Eigenschaften soll mittels Kristallstrukturanalyse, Cyclovoltammetrie, UV/Vis-Spektroelektrochemie und ESR-Spektroskopie erfolgen. Weiterhin sollen [{Ru(acac)₂]₂((NMe)₂-Tz)] (**(NMe)₂-Tz(aa)**) (Abbildung 4.1.2) zu **(NMe)₂-Tz(a)** und (Ru(bpy)₂(L)](ClO₄)₂ (**Ru(b)L**)²⁺ mit L = 3 Amino-6-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin^[19] (Abbildung 5.1.1) zu **(NMe-Tz(b))²⁺** als Vergleichskomplexe dienen.

Die Verwendung von Liganden, die nur ein Metallzentrum binden können dient sowohl als Vergleich zu den Liganden, die zwei Metallzentren miteinander verbinden können, als auch zur Erweiterung der Kenntnisse über nur wenig bekannten einkernige Komplexe.^[19]

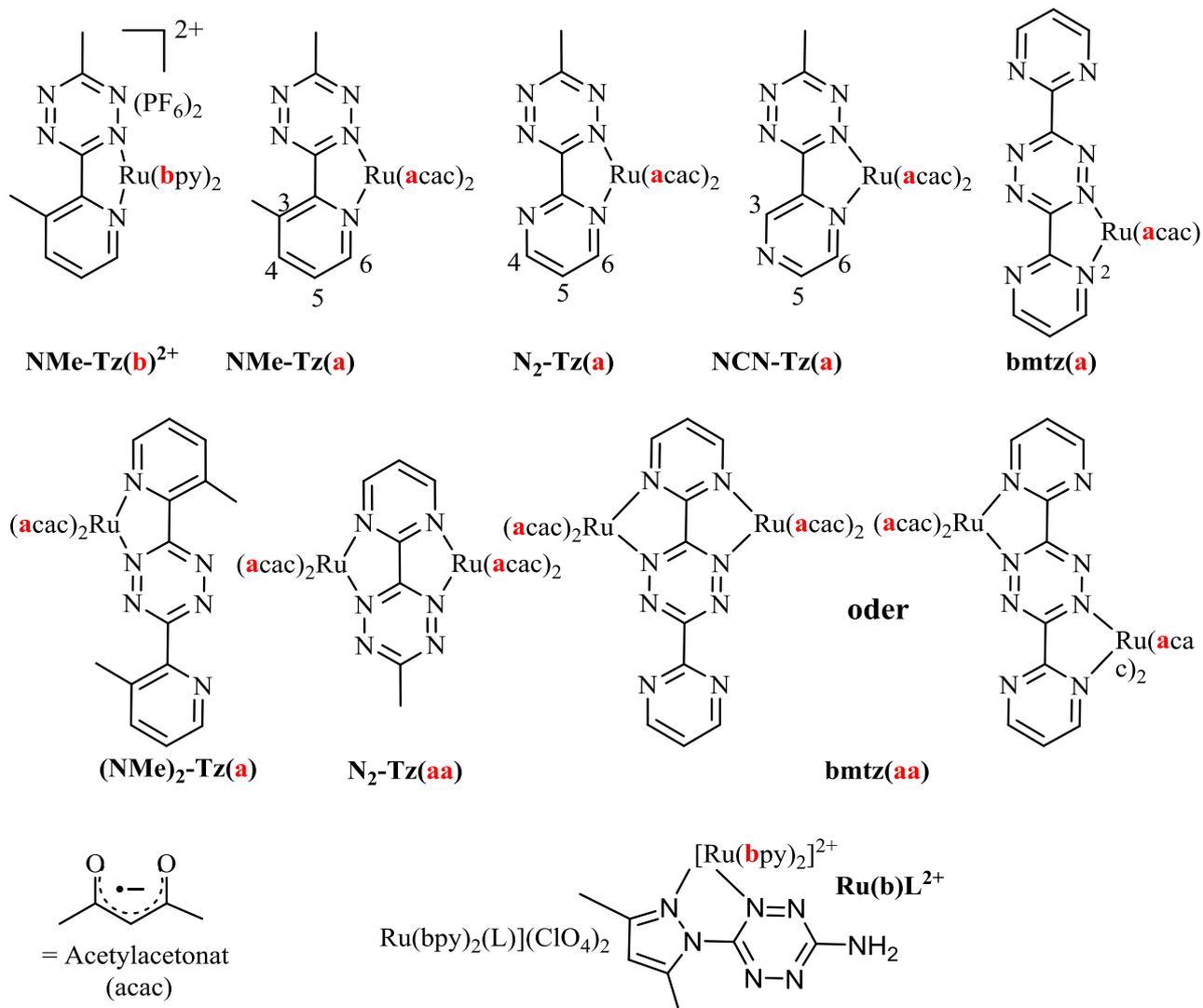


Abbildung 5.1.1: Für dieses Kapitel synthetisierte Komplexe mit Benennung und dem Vergleichskomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{Ru}(\mathbf{b})\text{L}^{2+}$) mit $\text{L} = 3$ Amino-6-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin^[19].

5.2 Synthese

Die Komplexe wurden wie in Abbildung 5.2.1 beschrieben am Beispiel von $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2((\text{NMe})_2\text{-Tz})](\text{PF}_6)_4$ ($\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a})$) und $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ unter Argon-Schutzatmosphäre aus $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{MeCN})_2]$ und dem entsprechenden Liganden in Dichlormethan und in 20-24 Stunden unter Rückfluss synthetisiert. Die Einkernkomplexe ($\text{NMe-Tz}(\mathbf{a})$) und ($\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa})$), $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$, ($\text{NCN-Tz}(\mathbf{a})$) und ($\text{bmtz}(\mathbf{a})$) wurden entsprechend mit nur einem Äquivalent $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{MeCN})_2]$ und mit einer Reaktionszeit von insgesamt 20 Stunden synthetisiert. Die oben genannten Einkernkomplexe konnten in Ausbeuten von 12-89 % und die Zweikernkomplexe in 21-23 % Ausbeute erhalten werden.

Ein Komplex mit **(bmtz)**^[77] mit drei oder gar vier [Ru(acac)₂]-Fragmenten konnte weder thermisch in verschiedenen Lösungsmitteln noch mit langen Reaktionszeiten von bis zu zehn Tagen isoliert werden.

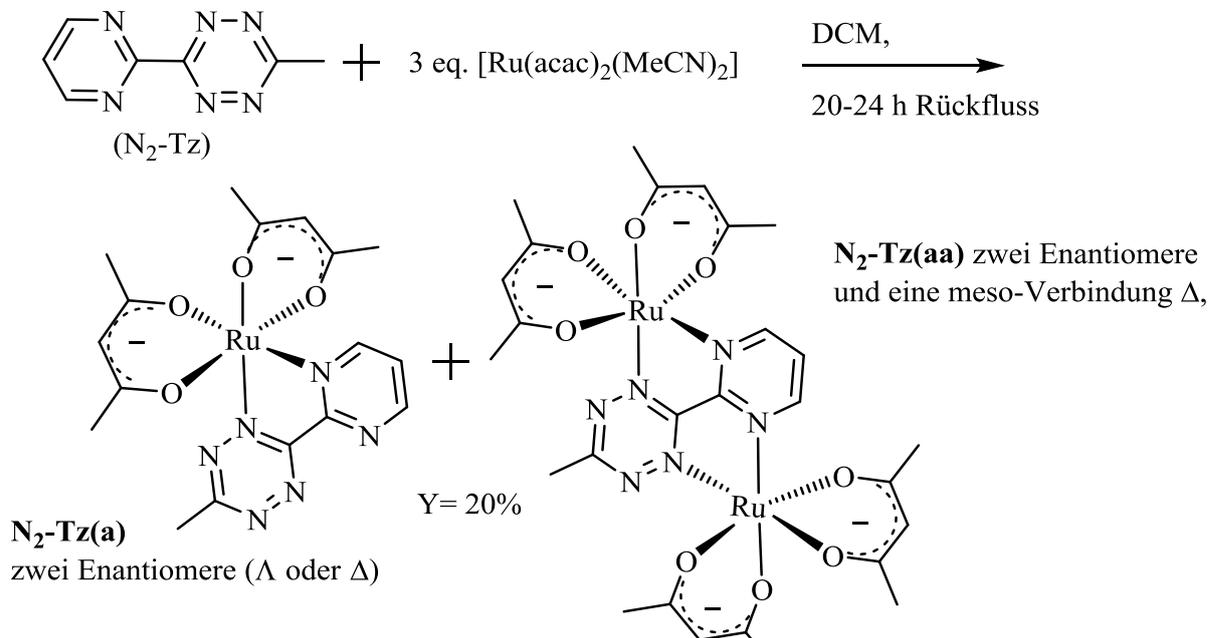


Abbildung 5.2.1: Allgemeines Syntheschema am Beispiel von **(N₂-Tz(a))** und **(N₂-Tz(aa))**.

Der Einkernkomplex **(NMe-Tz(b))**²⁺ ([Ru(bpy)₂(NMe)-Tz])(PF₆)₂ wurde auf ähnliche Weise mit einem Äquivalent *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂*2 H₂O in Aceton und mit einer Reaktionszeit von insgesamt 20 Stunden synthetisiert.

Bei den oktaedrischen Einkernkomplexen sind grundsätzlich zwei Enantiomere (Λ , Δ) (Abbildung 5.2.2) und durch die unsymmetrische Form der Liganden zwei Stellungsisomere und bei den oktaedrischen Zweikernkomplexen (**N₂-Tz(aa)**) und **(bmtz(aa))** sind jeweils zwei Enantiomerenpaare ($\Lambda\Lambda$, $\Delta\Delta$ (Racemat)) und eine diastereomere *meso*-Verbindung ($\Delta\Lambda$, $\Lambda\Delta$) möglich. Die Beschreibung der Isomere von Zweikernkomplexen findet sich im vorigen Kapitel in Abbildung 4.2.1.

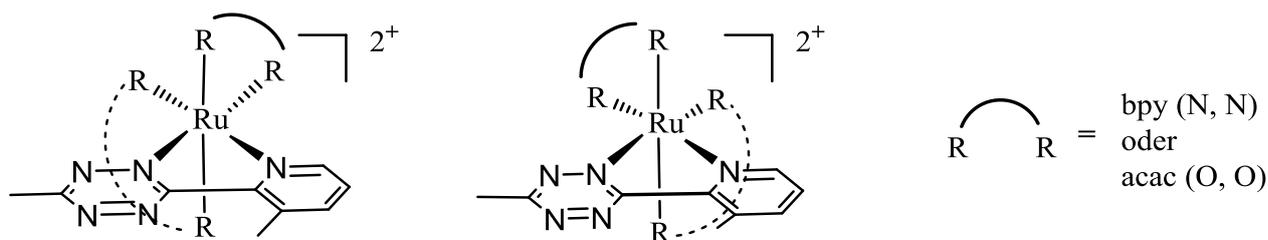


Abbildung 5.2.2: Mögliche Isomere der Einkernkomplexe: Λ - und Δ -Isomere.

Die Unterschiede, die durch diese (Λ , Δ) Enantiomere verursacht werden, zeigen sich in nur marginalem Umfang in den elektrochemischen sowie absorptionsspektroskopischen Eigenschaften, allerdings könnten größere Unterschiede in den Magnetresonanzspektroskopien der paramagnetischen (ESR) und der diamagnetischen Spezies ($^1\text{H-NMR}$) festgestellt werden.^{[45],[46],[114]}

Die Komplexe $(\text{NMe-Tz(b)})^{2+}$, (NMe-Tz(a)) , $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})$, $(\text{NMe})_2\text{-Tz(a)}$, (NCN-Tz(a)) , (bmtz(a)) , $(\text{N}_2\text{-Tz(aa)})$ und (bmtz(aa)) wurden mittels $^1\text{H-NMR}$, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert.

Abbildung 5.2.3 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung (bmtz(aa)) , wie sie nach säulenchromatographischer Reinigung auf Kieselgel mit Tetrahydrofuran als Lösemittel und nach Umkristallisation aus Dichlormethan/ Diethylether (Überschuss) nach zwei Tagen bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurde.

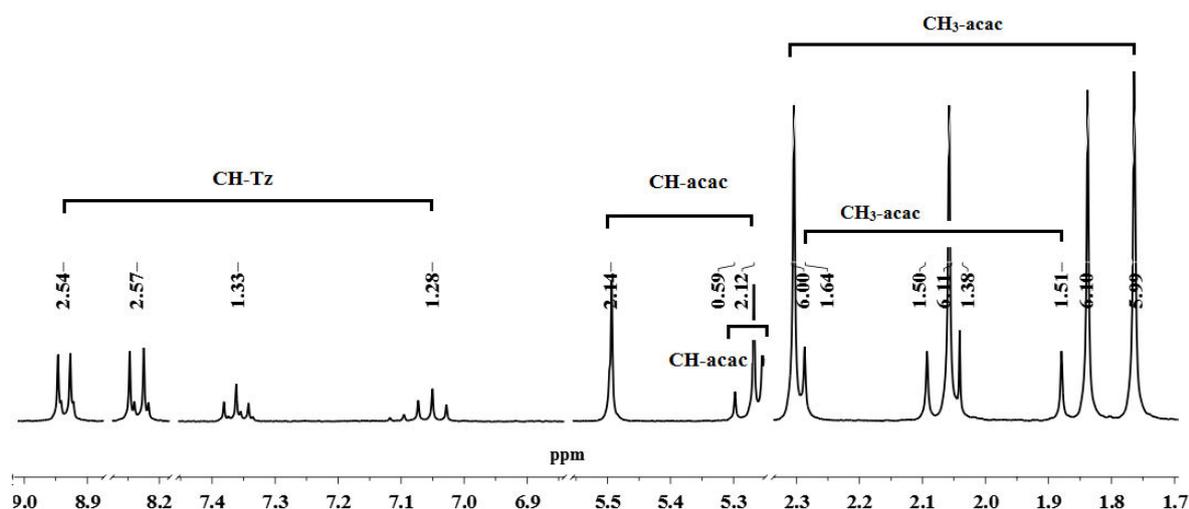


Abbildung 5.2.3: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von (bmtz(aa)) gemessen in CD_2Cl_2 bei 250 Hz mit Integralen.

Wie in obiger Abbildung zu erkennen ist, sind zwei Sets von Signalen im $^1\text{H-NMR}$ von (bmtz(aa)) in einem Verhältnis von ungefähr 10:3 (Integrale) zu erkennen. Auch die Komplexe (NMe-Tz(a)) (Verhältnis 5:1), $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})$ (Verhältnis 10:1), (bmtz(a)) (Verhältnis 1:1) und $(\text{N}_2\text{-Tz(aa)})$ (Verhältnis 1:1) weisen zwei Sets von Signalen auf. Bei den Einkernkomplexen können die beiden Stellungsisomere und in Falle der Zweikernkomplexe die *rac*-Enantiomere und die diastereomere *meso*-Verbindung unterschieden werden. Welche der möglichen Isomeren (vermehrt) vorliegt, kann auf diese Weise nicht eindeutig bestimmt werden. Der offensichtliche diamagnetische Charakter aller Komplexe, der durch das Vorhandensein von gut aufgelösten NMR-Spektren ohne paramagnetische Verbreiterungen gezeigt werden kann, gibt alleine keine Auskunft über

die "wahren" Oxidationsstufen von Ruthenium oder dem Liganden, da erstere +III mit einem antiferromagnetisch gekoppeltem reduzierten Radikal-Liganden sein können. Auch die Elementaranalyse kann keine weiteren Informationen liefern, ob entweder ein $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{Tz})]$ - oder ein $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{Tz}^{\cdot-})]$ -Ausgangszustand vorliegt. Ebenso unklar ist das elektrochemische Verhalten nach Reduktion bzw. nach der Oxidation. Alle Möglichkeiten können Abbildung 5.2.4 entnommen werden.

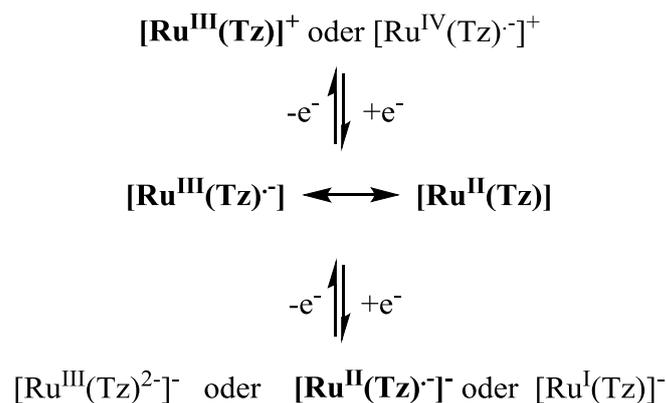


Abbildung 5.2.4: Mögliche Oxidationszustände in der Redoxreihe der Komplexe $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{Tz})]$ kurz: $[\text{Ru}(\text{Tz})]$. Die wahrscheinlicheren Alternativen sind fett gedruckt.

Tabelle 5.2.1: ^1H -NMR-Daten in CD_3CN bei 250 MHz.

Ligand Komplex	δ [ppm]; Protonen im Ring				δ [ppm]; Methylgruppen	
	3 ^{a)}	4	5	6	C-CH ₃	Tz-CH ₃
(NMe-Tz)	--	7.45	7.79	8.61	2.43	3.05
(NMe-Tz(a))	--	7.31	7.62	8.10	2.88	2.80
((NMe)₂-Tz)	--	7.65	8.04	9.03	3.06	--
((NMe)₂-Tz(a))^{b)}	--	7.39	7.68	8.12	2.46	--
((NMe)₂-Tz(aa))	--	7.46	7.82	8.61	2.98	--
(NCN-Tz)	9.68	--	8.84	8.87	--	3.11
(NCN-Tz(a))	9.46	--	8.44	8.44	--	2.88
(N₂-Tz)	--	9.08	7.66	9.08	--	3.09
(N₂-Tz(a))	--	7.44	8.44	8.79	--	2.99
(N₂-Tz(aa))	--	8.33	7.18	8.33	--	2.80
(bmtz)	--	9.19	7.64	9.19	--	--
(bmtz(a))^{b)}	--	7.36	7.43	8.45	--	--
(bmtz(aa))	--	8.37	7.24	8.37	--	--

a) Nummerierung kann Abbildung 5.1.1 entnommen werden, b) nur die an das $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Fragment koordinierte Seite.

Wie in Tabelle 5.2.1 zu erkennen ist, kommt es im Zuge der Komplexierung für alle Komplexe zu der erwarteten Hochfeldverschiebung aller Protonensignale um bis zu 1.83 ppm durch die Koordination an ein elektronenreiches $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Fragment. Dabei werden die Protonen in den Liganden, die sich dem Metallfragment am nächsten befinden,

weiter ins Hochfeld verschoben (Einkernkomplexe 0.43-1.83 ppm und Zweikernkomplexe 0.42-0.82 ppm); die Protonen der Liganden mit einer Methylgruppe im Heteroring werden weniger stark verschoben (0.14-0.51 ppm) als solche ohne Methylgruppe (0.40-1.83 ppm), da das Vorhandensein eines weiteren Stickstoffatoms hier eine stärkere Hochfeldverschiebung der angrenzenden Protonen bewirkt.

Die Tatsache, dass sich die einkernigen Komplexe (**N₂-Tz(a)**), ((**NMe**)₂-**Tz(a)**) und (**bmtz(a)**) gebildet haben, ist nur selten üblich, da die Koordination eines elektronenreichen [Ru(acac)₂]-Fragments die Basizität der übrigen Donor-Stickstoffatome erhöht und somit die Koordination eines zweiten Metallfragments begünstigt.^[21] Was im Falle eines Einkernkomplexes mit einem [Ru(bpy)₂]- oder einem [Re(CO)₃Cl]-Fragment nicht gelingt, gelingt mit dem [Ru(acac)₂]-Fragment, da dieses elektronenreicher ist, wodurch die zweite Koordination an ein basischeres Stickstoffatom eher gehemmt wird. Andererseits ist dieser Effekt- obwohl ausreichend- doch relativ gering, da die Hochfeldverschiebung der Protonen, die sich am nächsten zu den noch freien Stickstoffatomen befinden, in den Komplexen (**N₂-Tz(a)**), ((**NMe**)₂-**Tz(a)**) und (**bmtz(a)**) relativ gering (0.16-0.29 ppm) sind.

5.3 Kristallstrukturanalysen

Die violetten Einkristalle von (**NMe-Tz(a)**), ((**NMe**)₂-**Tz(a)**), (**NCN-Tz(a)**), (**N₂-Tz(aa)**) und (**bmtz(aa)**) und der rote Einkristall von (**NMe-Tz(b)**)²⁺ wurden durch langsame Diffusion aus gesättigter Dichlormethanlösung (((**NMe**)₂-**Tz(a)**): Tetrahydrofuranlösung), die mit Diethylether überschichtet war, nach einer bis drei Wochen bei -18 °C erhalten. Die Messung der Kristalle wurde von Dr. Wolfgang Frey an einem Apex II duo Diffraktometer der Firma Bruker bei jeweils -100 K durchgeführt. Die anschließende Lösungsmitteleffektabsorptionskorrektur der Strukturen erfolgte durch Dr. M. Bubrin und Dr. M. Ringenberg mit dem Programm Olex2.solve (Charge Flipping) unter Verwendung der Kleinsten-Fehlerquadrat-Methode (refinement package Gauss-Newton minimisation) bis zur Konvergenz. Kristalle von (**N₂-Tz(a)**) und (**bmtz(a)**) konnten weder bei verschiedenen Temperaturen noch in verschiedenen Lösungsmitteln oder –gemischen erhalten werden.

Die Komplexe (**NMe-Tz(b)**)²⁺, (**NMe-Tz(a)**) und ((**NMe**)₂-**Tz(a)**) liegen in beiden Enantiomeren (Λ, Δ) in der Elementarzelle vor und kristallisieren in guter Qualität (R₁= 0.044, wR₂= 0.090, R₁= 0.023, wR₂= 0.053 bzw. R₁= 0.033, wR₂= 0.063) ohne den

Einbau von Lösungsmitteln, bzw. mit einem Molekül Tetrahydrofuran bzw. Dichlormethan. Die Komplexe (**NCN-Tz(a)**), (**bmtz(a)**), (**N₂-Tz(a)**) und (**bmtz(aa)**) kristallisieren ohne den Einbau von Lösemitteln. (**NCN-Tz(a)**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c in guter Qualität ($R_1=0.033$, $wR_2=0.073$) allerdings mit einer starken Fehlordnung im Liganden, sodass die Bindungslängen und -winkel nicht diskutiert werden können. (**N₂-Tz(aa)**) und (**bmtz(aa)**) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P-1 als ($\Lambda\Delta$, $\Lambda\Delta$)-Isomere (*meso*-Verbindung) in schlechter Qualität ($R_1=0.13$, $wR_2=0.25$ bzw. $R_1=0.27$, $wR_2=0.31$). Daher werden diese Bindungslängen und -winkel ebenfalls nicht diskutiert und die Strukturen werden nur zur Beurteilung der Bindungssituation verwendet. Die Abbildungen 5.3.1-5.3.5 zeigen die Strukturen von (**NMe-Tz(a)**), (**(NMe)₂-Tz(a)**), (**N₂-Tz(aa)**) und (**bmtz(aa)**). Die ausgesuchten Bindungslängen und -winkel für (**NMe-Tz(b)**)²⁺, (**NMe-Tz(a)**) und (**(NMe)₂-Tz(a)**) befinden sich in den Tabellen 5.3.1-5.3.5 und für (**N₂-Tz(aa)**) und (**bmtz(aa)**) in den Tabellen 9.1.5 und 9.1.6. Weitere Kristallstrukturdaten finden sich im Anhang in den Tabellen 9.1.2, 9.1.3 und 9.1.6. In den Tabellen werden jeweils die Werte der Λ und Δ -Isomere aufgeführt obwohl kein Unterschied -innerhalb der Fehlergrenzen- besteht.

Tabelle 5.3.1: Ausgesuchte Bindungslängen.

Bindungen	(NMe-Tz) (NMe-Tz(b) ²⁺ Λ) (NMe-Tz(b) ²⁺ Δ) (Ru(b)L) ²⁺ [19]			
	Bindungslängen [Å]			
N1-N2	1.3255(2)	1.357(9)	1.335(8)	1.334(7)
N3-N4	1.3208(2)	1.348(9)	1.334(7)	1.302(8)
C1-C3	1.486(2)	1.467(8)	1.465(9)	
Ru-N4	--	1.966(5)	1.973(5)	1.913(2)
Ru-N5	--	2.074(5)	2.070(5)	2.040(2)
Ru-N6	--	2.079(5)	2.080(5)	2.055(6)
Ru-N7	--	2.070(5)	2.070(5)	2.074(5)
Ru-N8	--	2.069(5)	2.058(5)	2.060(6)
Ru-N9	--	2.074(5)	2.075(5)	2.048(6)

a) [Ru(bpy)₂(L)](ClO₄)₂, L = 3-Amino-6-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin (Abbildung 5.1.1).^[19]

Tabelle 5.3.2: Ausgesuchte Bindungswinkel.

Winkel [°]	Verbindung		
	(NMe-Tz(b) ²⁺ Λ)	(NMe-Tz(b) ²⁺ Δ)	(Ru(b)L) ²⁺ [19]
N4-Ru-N5	79.1(2)	78.9(2)	78.4(2)
N5-Ru-N7	89.7(2)	92.2(2)	91.4(2)
N7-Ru-N6	77.9(2)	78.0(2)	78.2(2)
N6-Ru-N9	96.6(2)	97.9(2)	91.8(2)
N9-Ru-N8	78.5(2)	79.1(2)	79.3(2)

a) [Ru(bpy)₂(L)](ClO₄)₂, L = 3-Amino-6-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin (Abbildung 5.1.1).^[19]

Tabelle 5.3.3: Ausgesuchte Bindungslängen.

Bindung	Bindungslänge [Å]				
	(NMe-Tz)	(NMe-Tz(a)Λ)	(NMe-Tz(a)Δ)	((NMe) ₂ -Tz)	((NMe) ₂ -Tz(a))
N1-N2	1.3255(2)	1.350(2)	1.347(2)	1.334(2)	1.353(2)
N3-N4	1.3208(2)	1.357(2)	1.355(2)	1.320(2)	1.361(3)
C1-C3	1.486(2)	1.469(2)	1.468(2)	1.485(2)	1.469(3)
C2-C4	--	--	--	1.487(2)	1.494(3)
Ru-N1	--	1.907(2)	1.910(2)	--	1.907(2)
Ru-N5	--	2.033(2)	2.026(2)	--	2.024(2)
Ru-O1	--	2.044(2)	2.043(2)	--	2.049(2)
Ru-O2	--	2.032(9)	2.036(9)	--	2.024(2)
Ru-O3	--	2.034(9)	2.034(9)	--	2.034(2)
Ru-O4	--	2.042(9)	2.043(9)	--	2.056(2)

Tabelle 5.3.4: Ausgesuchte Bindungswinkel.

	Winkel[°]			
	((NMe-Tz(a)Λ)	((NMe-Tz(a)Δ)	((NMe) ₂ -Tz(a)Λ)	((NMe) ₂ -Tz(a)Δ)
N1-Ru-N5	80.44(5)	80.49(5)	80.30(7)	80.30(7)
O1-Ru-O3	93.99(10)	--	93.79(6)	--
O3-Ru-O4	--	91.44(4)	--	90.06(6)
O1-Ru-O2	--	93.41(4)	--	93.79(6)
O4-Ru-O2	91.48(4)	--	90.06(6)	--
O3-Ru-O2	175.74(4)	176.43(4)	173.55(6)	173.55(6)
O1-Ru-N5	171.54(4)	172.82(4)	177.50(7)	177.50(7)
Ru-N1-C1	117.20(9)	116.88(9)	117.55(14)	117.55(14)
Ru-N5-C3	114.56(9)	115.13(9)	116.17(14)	116.17(14)

Die Abbildungen 5.3.1-5.3.3 zeigen die Einkernverbindungen (NMe-Tz(b))²⁺, (NMe-Tz(a)) und ((NMe)₂-Tz(a)) jeweils als Λ- und Δ-Isomer. (N₂-Tz(a)) und (bmtz(aa)) liegen in Ihren Kristallen nur in der *meso*-Form vor, obwohl im ¹H-NMR-Spektrum beider Reaktionsprodukte auch die *rac*-Isomere zu erkennen sind.

Die Bindungslängen N1-N2 bzw. N3-N4 sind in (NMe-Tz(b))²⁺, (NMe-Tz(a)), und ((NMe)₂-Tz(a)) im Vergleich zu dem freien Liganden um 0.01-0.04 Å entsprechend einer Besetzung eines π*-Orbitals durch eine π-Rückbindung (d(Ru)→π*(Tz)) verlängert.^[126] Diese Bindungslängen liegen in (NMe-Tz(b))²⁺, (NMe-Tz(a)) und ((NMe)₂-Tz(a)) mit 1.347(2)-1.361(3) Å im Bereich eines nicht reduzierten Liganden,^[19] was einer Formulierung eines [Ru^{II}(acac)₂(Tz)]-Ausgangszustandes für die genannten Komplexe entspricht.

Die von 90° abweichenden Winkel um die Rutheniumatome zeigen eine verzerrt oktaedrische Anordnung der RuO₄N₂-Koordinationsphäre, welche durch vier

Sauerstoffatome aus dem Acetylacetonatliganden (oder vier Stickstoffatomen des 2,2'-Bipyridins) und je zwei inäquivalenten Stickstoffatomen aus dem Tetrazinliganden aufgebaut ist. Dabei sind einerseits die Winkel mit $90.06(6)$ - $93.99(10)^\circ$ zu den acac-Coliganden nahe dem idealen Wert und andererseits sind die Winkel zum Tetrazinliganden mit $80.30(7)$ - $80.49(5)$ kleiner durch den kleineren Chelatring (Fünfring). Die Ru-O-Abstände variieren zwischen $2.024(2)$ und $2.055(2)$ Å. Somit liegen die Werte nur etwas außerhalb des Bereiches für normale Ru^{II} -O-Abstände ($2.031(2)$ und $2.048(2)$ Å).^[47] Allgemein sind für **(NMe-Tz(a))** und **((NMe)₂-Tz(a))** die Ru-O2 bzw.-Ru-O3-Abstände mit $2.0224(9)$ - $2.0360(9)$ Å kürzer als die Ru-O1 bzw.-Ru-O4-Abstände^[47] mit $2.0417(9)$ - $2.0558(15)$ Å, was an dem fehlenden Einfluss eines konkurrierenden π -Akzeptor-Stickstoffatoms in para-Stellung liegt. Die Ru-bpy-Bindungen sind mit $2.058(5)$ - $2.080(5)$ Å mit literaturbekannten Verbindungen vergleichbar. Die Abstände zu Ru-N_{Tz} in **(NMe-Tz(a))** und **((NMe)₂-Tz(a))** sind mit Werten zwischen $1.906(2)$ - $1.910(2)$ Å kürzer als zu Ru-N_{Py/Pz}. Diese Bindungen nehmen in **(NMe-Tz(a))** und **((NMe)₂-Tz(a))** Werte zwischen $2.024(2)$ - $2.032(2)$ Å ein. Insgesamt sind die Ru-N_x-Bindungen durch den besser π -akzeptierenden Stickstoff kürzer als die Bindungen zu Ru-O_x und N_{Tz} ist wiederum besser π -akzeptierend als N_{Py/Pz}, was an den kürzeren Bindungsabständen erkannt werden kann.^{[19],[113],[114]}

Auch in **(NMe-Tz(b))²⁺** ist der Ru-N_{Tz}-Bindungsabstand um 0.11 Å und in **(Ru(b)L)²⁺** um 0.13 Å im Vergleich zu Ru-N_{Py}-Bindung kürzer.^{[15],[19],[128],[137]} Insgesamt sind die Ru-N_{Tz/Py/Pz}-Bindungslängen in den Komplexen **(NMe-Tz(a))**, **((NMe)₂-Tz(a))** und **((NMe)₂-Tz(aa))** kürzer als in den Komplexen **(NMe-Tz(b))²⁺** und **(Ru(b)L)²⁺** durch die Anwesenheit von π -aciden bpy-Coliganden, welche mit den Tetrazinliganden um die verfügbare Elektronendichte und damit um die stärkere Ru- π^* -Rückbindung konkurrieren.

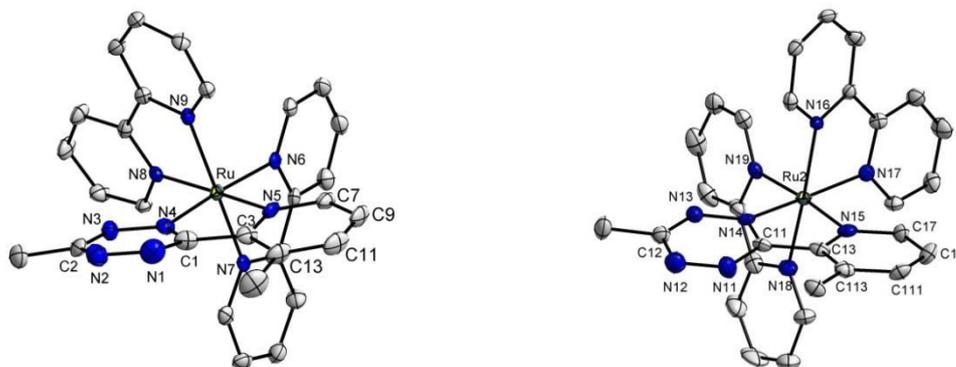


Abbildung 5.3.1: Molekülstruktur des Λ -Isomers (links) und Δ -Isomers (rechts) von **(NMe-Tz(b))²⁺**, abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%; die H-Atome wurden übersichtshalber weggelassen.

In $(\text{NMe-Tz})(\text{b})^{2+}$ ist die Ru-N_{Tz}-Bindung um 0.05 Å und die Ru-N_{Py}-Bindung um 0.03 Å im Vergleich zu $(\text{Ru}(\text{b})\text{L})^{2+}$ verlängert, was in beiden Fällen auf eine schlechtere π -Akzeptorfähigkeit des Liganden aufgrund der unterschiedlichen Derivatisierung hinweist.

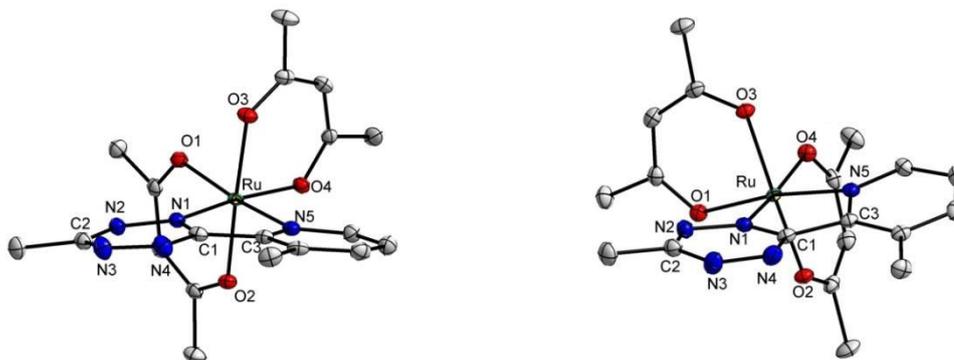


Abbildung 5.3.2: Molekülstruktur des Λ - (links) und des Δ - Isomers (rechts) von $(\text{NMe-Tz}(\text{a}))$ abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit die H-Atome wurden übersichtshalber weggelassen.

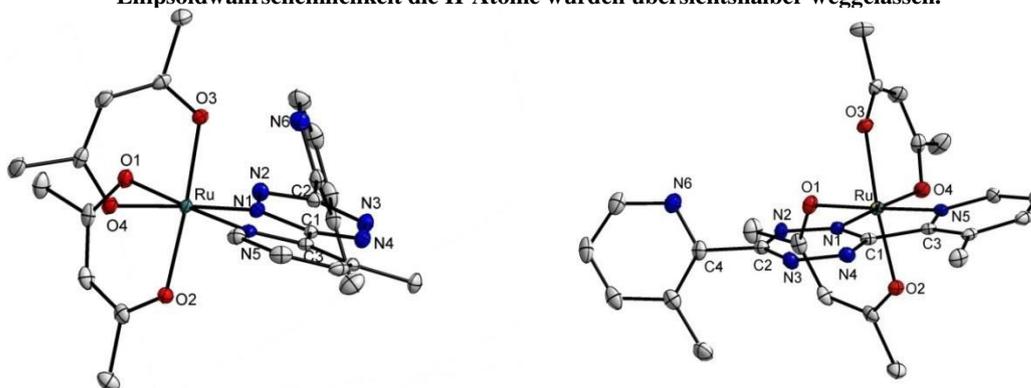


Abbildung 5.3.3: Molekülstruktur des Λ - (links) und des Δ - Isomers (rechts) von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{a}))$, abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%; die H-Atome wurden übersichtshalber weggelassen.

Im Vergleich der Ru-N1_{Tz} bzw. Ru-N3_{Tz}-Bindungslängen fällt bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{a}))$ (1.907(2) Å) im Vergleich zu $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ (1.938(8) bzw. 1.928(8) Å) eine Verlängerung dieser Bindungen durch die Koordination eines zweiten elektronenreichen Metallfragments auf, was die Elektronendichte im Liganden erhöht und damit die π -Rückbindung vom Metall schwächt. Der Diederwinkel zwischen der Tetrazineinheit und dem Heteroring ist in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{a}))$ ist mit 0.4(9) ° auf der mit Ruthenium koordinierten Seite deutlich kleiner als auf der unkoordinierten Seite (117.3(9) °).

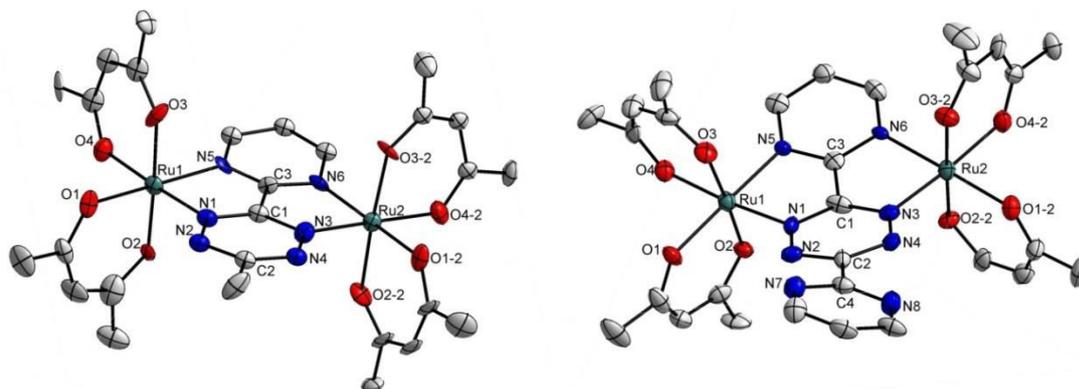
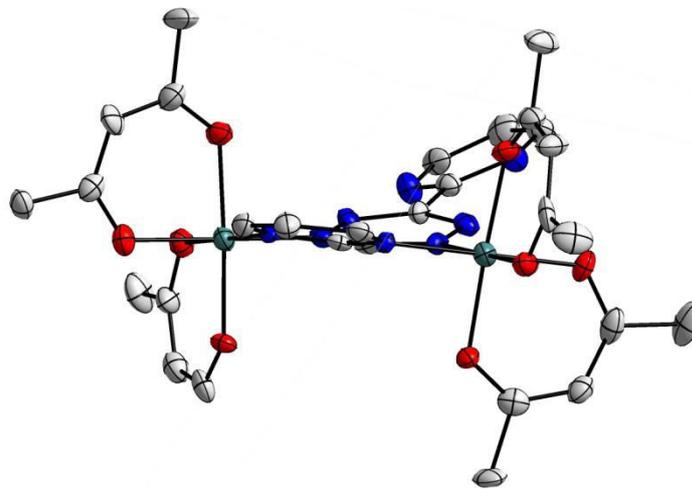


Abbildung 5.3.4: Molekülstruktur des Δ,Λ -Isomers von $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ (links) und Molekülstruktur des Δ,Λ -Isomers von $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ (rechts) abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%; die H-Atome wurden übersichtshalber weggelassen.

Wie auch schon in $((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ zeigt $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ sehr geringe Torsionswinkel $(\mathbf{N1}/\mathbf{N3}\text{-C13}/\mathbf{N5})$ von $0.6(4)$ und $4.8(4)^\circ$ sowie einen Torsionswinkel $\mathbf{N1}/\mathbf{N3}\text{-N6}/\mathbf{N5}$ von $2.5(9)^\circ$. Im Gegensatz dazu ist der Ligand in $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ an der nicht koordinierten Seite mit einem Torsionswinkel $(\mathbf{N2}/\mathbf{N4}\text{-N8}/\mathbf{N7})$ von $15.6(7)^\circ$ stärker verdreht. Aus dem Vergleich von $((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ und $((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ geht hervor, dass die zweite Koordination des Metallfragments für eine Planarität des Ligandensystems sorgt. Bemerkenswert ist die Struktur von $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$, da sich hier die beiden $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Einheiten direkt gegenüber befinden. Diese Struktur ergab sich weder bei $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bmtz}^-)]^{[22]}$ noch wurde sie in anderen Komplexen mit $(\mu\text{-bmtz})$ und zwei $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Einheiten^[86], oder $[\text{Fe}(\text{CN})_4]$ -Einheiten^{[138]–[140]}, oder $[\text{MCl}(\eta^6\text{-Cym})]$ -Einheiten^[141] ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) vorgeschlagen bzw. vermutet. Auch in dem Komplex $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-bptz})]^{[47]}$ wurde diese Anordnung der Metalle zueinander gefunden. Eine mögliche Erklärung für die ungewöhnliche *syn*-Struktur von $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ kann das Unvermögen des $(\mathbf{bmtz})^{[116]}$ -Liganden sein mit der $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Einheit ein nahezu planares System ausbilden zu können, wie es in $((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ der Fall ist. Ein Effekt wie z.B. ein π - π -stacking der Liganden konnte mit Hilfe der Strukturanalyse ausgeschlossen werden.

Die Abstände zwischen den Rutheniumatomen in $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ sind mit $5.4314(31)$ und $5.4237(20) \text{ \AA}$ relativ ähnlich, aber deutlich kleiner als in dem vergleichbaren System $[\{(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}\}_2(\text{bpym})]^{(2+),[142]}$ mit $5.662(1) \text{ \AA}$. ($\text{bpym} = 2,2\text{-Bipyrimidin}$).



5.3.5: Molekülstruktur von **(bmtz(aa))** seitliche Ansicht, abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%; die H-Atome wurden übersichtshalber weggelassen.

Ebenfalls interessant ist die „Bananenform“ (Abbildung 5.5.) des Liganden, die durch die Winkel zwischen den Ebenen durch die vier Stickstoffatome, der betreffenden Stickstoffatome und den beiden angrenzenden Kohlenstoffatomen in den beiden Heteroatomen mit $23.6(6)^\circ$ auf der koordinierten Seite und $19.7(7)^\circ$ auf der nicht-koordinierten Seite zustande kommt. Die nicht koordinierte Seite ist auch noch mit $15.6(7)^\circ$ (Torsion N2/N4-N8/N7) zum Tetrazinring verdrillt. Die Atome der acac-Einheiten stehen alle ekliptisch zu der gegenüberliegenden acac-Einheit, was zu einer hohen Symmetrie führt, welche durch diese Form des Liganden ermöglicht wird, was eine Erklärung für dessen ungewöhnliche Struktur sein kann.

5.4 Cyclovoltammetrie

Um das elektrochemische Verhalten der Komplexe beurteilen zu können wurden zunächst von allen Verbindungen Cyclovoltammogramme aufgenommen.

Die Abbildungen 5.4.2 bis 5.4.6 zeigen die Cyclovoltammogramme für die Komplexe **(NMe-Tz(b))²⁺**, **(NMe-Tz(a))**, **(N₂-Tz(a))**, **(N₂-Tz(aa))** und **(bmtz(aa))** und die gemessenen Daten sind in Tabelle 5.4.1 zusammengefasst. Die kompletten Cyclovoltammogramme von **(NMe-Tz(a))** und **(N₂-Tz(a))**, **((NMe)₂-Tz(a))**, **(NCN-Tz(a))** und **(bmtz(a))** befinden sich im Anhang in den Abbildungen 9.2.15-9.2.19.

Tabelle 5.4.1: Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und Peakpotentialabständen ΔE der neu synthetisierten Komplexe (Abbildung 5.1.1) und von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ im Vergleich mit den freien Liganden.

Verbindung	$E_{1/2}$ ^{b)} (ΔE) ^{c)}				
	Ox3	Ox2	Ox1	Red1	Red2
$(\text{NMe-Tz})^{\text{a)}$	--	--	--	-1.34 (90) ^{d)}	-2.59 ^{e)}
$(\text{NMe-Tz}(\text{a}))^{\text{a)}$	--	1.37 ^{d)}	0.10 (90)	-1.59 (100)	--
$(\text{NMe-Tz}(\text{b}))^{+2,\text{e)}$	--	--	1.10 (80)	-0.94 (70)	-1.95 (60)
$(\text{Ru}(\text{b})\text{L})^{2+[\text{19}]}$	--	1.34(80)	-0.55 (60)	-1.55 (60)	-1.75 (100)
$((\text{NMe})_2\text{-Tz})$	--	--	--	-1.19 (90)	-2.51 ^{d)}
$((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{a}))^{\text{e), f)}$	--	--	0.13 (80)	-1.55 (120)	--
$((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))^{\text{a)}$	1.35 ^{d)}	0.48 (70)	-0.35 (70)	-1.76 (80)	--
$(\text{N}_2\text{-Tz})^{\text{a)}$	--	--	--	-1.26 (70)	-2.39 ^{d)}
$(\text{N}_2\text{-Tz}(\text{a}))^{\text{a)}$	--	1.42 ^{d)}	0.22 (90)	-1.43 (100)	--
$(\text{N}_2\text{-Tz}(\text{aa}))^{\text{a)}$ <i>rac od. meso</i>	1.46 ^{d)}	0.56 (90)	-0.01 (80)	-1.50 (120)	--
$(\text{N}_2\text{-Tz}(\text{aa}))^{\text{a)}$ <i>rac od. meso</i>	1.45 ^{d)}	0.54 (90)	-0.02 (80)	-1.51 (110)	--
$(\text{NCN-Tz})^{\text{a)}$	--	--	--	-1.23 (70)	-2.67 ^{d)}
$(\text{NCN-Tz}(\text{a}))^{\text{a)}$	--	1.33 ^{d)}	0.18 (100)	-1.47 (100)	--
$(\text{bmtz})^{\text{e)[77]}$	--	--	--	-1.12 ^{d)}	-2.17 ^{d)}
$(\text{bmtz}(\text{a}))^{\text{a),f)}$	--	1.24 ^{d)}	0.18 (70)	-1.45 (70)	--
$(\text{bmtz}(\text{aa}))^{\text{a)}$	1.51 ^{d)}	0.65 (120)	0.11 (100)	-1.31 (140)	--

a) Cyclovoltammogramme gemessen bei RT in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, Pt-Elektrode, $v=100 \text{ mV/s}$, b) in $[\text{V}]$, c) $\Delta E (= E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}})$ in $[\text{mV}]$, d) Peakpotential E_{pc} des irreversiblen Prozesses, e) gemessen in CH_3CN , f) Au-Elektrode.

Alle gemessenen Komplexe zeigen bei Raumtemperatur eine reversible erste sowie bei den Zweikernkomplexen eine reversible zweite Oxidation, mit der Ausnahme der quasireversiblen zweiten Oxidation von $(\text{bmtz}(\text{aa}))$. Die dritte Oxidation ist für alle Zweikernkomplexe und die zweite Oxidation ist für alle Einkernkomplexe irreversibel, da es sich vermutlich jeweils um eine $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{VI}}$ -Oxidation handelt. Die erste Reduktion ist für $(\text{NMe-Tz}(\text{b}))$, $(\text{NMe-Tz}(\text{a}))$, $(\text{N}_2\text{-Tz}(\text{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{a}))$, $(\text{NCN-Tz}(\text{a}))$, $(\text{bmtz}(\text{a}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ reversibel und für $(\text{N}_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ und $(\text{bmtz}(\text{aa}))$ als quasireversibel zu betrachten. Der Einkernkomplex $(\text{NMe-Tz}(\text{b}))^{2+}$ weist noch drei weitere quasireversible Reduktionen bei -1.95 (60) V, -2.10 (90) V und -2.31 (80) V auf. Diese könnten sowohl der zweiten Tetrazinreduktion als auch der Reduktion an den bpy-Liganden zugeordnet sein,^[115] welche für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zwischen -1.3 V und -1.8 V vs. Fc^0/Fc^+ liegen.^[15] Die quasireversible zweite Oxidation von $(\text{bmtz}(\text{aa}))$ und die quasireversible Reduktion von $(\text{N}_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ und $(\text{bmtz}(\text{aa}))$ werden ab einer Vorschubgeschwindigkeit von $v_{\text{ox}}=75 \text{ mV/s}$

bzw. $v_{\text{red}} = 25 \text{ mV/s}$ reversibel. In allen übrigen Komplexen konnte keine zweite Reduktion innerhalb des Lösungsmittelfensters gefunden werden, die der zweiten Tetrazinreduktion zugeschrieben werden kann.

Im Vergleich zum freien Liganden (**NMe-Tz**) zeigt (**NMe-Tz(b)**)²⁺ eine um 0.40 V anodische verschobene Reduktion. Die somit erleichterte Reduktion kann durch Koordination an ein Metallzentrum, das an elektronenziehende bpy-Coliganden koordiniert ist, erklärt werden. Dies führt zu einer Erniedrigung der Elektronendichte im Tetrazinliganden und somit zu einer erleichterten Reduktion. Im Vergleich zu (**Ru(b)L**)²⁺ ist es um 0.39 V weniger negativ. Auch das HOMO wurde durch die Komplexbildung energetisch angehoben, da die Oxidation um 0.24 V leichter von statten geht als in (**Ru(b)L**)²⁺.

Im Vergleich zu den freien Liganden lassen sich die Ru-Komplexen mit Acetylacetonat-Coliganden um 0.17-0.57 V schwerer reduzieren durch die generelle Erhöhung der Elektronendichte wegen der elektronenschiebenden Eigenschaft der Coliganden. Dabei liegen die Komplexe mit (**NMe-Tz**) und ((**NMe**)₂-**Tz**) zwischen -1.55 V und -1.76 V durch die elektronenschiebenden Methylgruppen an den Heteroringen bei negativerem Potential als die Komplexe mit jeweils einem zusätzlichen elektronenakzeptierenden Stickstoffatom (-1.31(-1.51) V).

Allerdings kann, mit Ausnahme von (**bmtz(aa)**), ein eindeutiger Trend für die negativere Lage der Reduktionspotentiale der Zweikernkomplexe im Vergleich zu den Einkernkomplexen mit dem gleichen Liganden gefunden werden, da durch die π -Rückbindung ($d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{Tz})$) eines zweiten elektronenreichen [Ru(acac)₂]-Fragments die Reduktion der Komplexe noch kathodischer liegt. Der Vergleich der Reduktionspeakpotentialdifferenzen zwischen den Komplexen und den freien Liganden (Einkernkomplexe: 0.17-0.36 V, Zweikernkomplexe: 0.19-0.57 V) lässt keinen Trend erkennen. Zusammengefasst haben die verschiedenen Substitutionen am Tetrazinring einen größeren Einfluss auf die Lage des LUMOs als die Koordination eines oder zweier Metallfragmente.

Wie bereits schon mit Hilfe der Elementaranalyse gezeigt werden konnte, wurde (**NMe-Tz(b)**)²⁺ im [(Ru^{II}(bpy)₂)(NMe-Tz)](PF₆)₂-Ausgangszustand isoliert. Somit läuft die Reduktion ligandenzentriert und die Oxidation metallzentriert (Abbildung 5.4.1) ab.

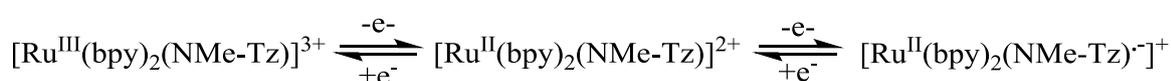


Abbildung 5.4.1: Redoxschema von (**NMe-Tz(b)**)²⁺.

Eine reversible Reduktion von $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{I}}$ ist durch die Instabilität der Ru^{I} -Spezies nicht günstig. Die Reduktionen zwei und drei sind daher vermutlich an den bpy-Coliganden zentriert, da eine zweite Tetrazinreduktion deutlich kathodischer verschoben sein müsste (2. Reduktion im freien Liganden bei -2.59 V). Bei der vierten Reduktion kann es sich allerdings um die zweite Tetrazinreduktion handeln, wobei diese jedoch zumeist irreversibel verläuft.^[15]

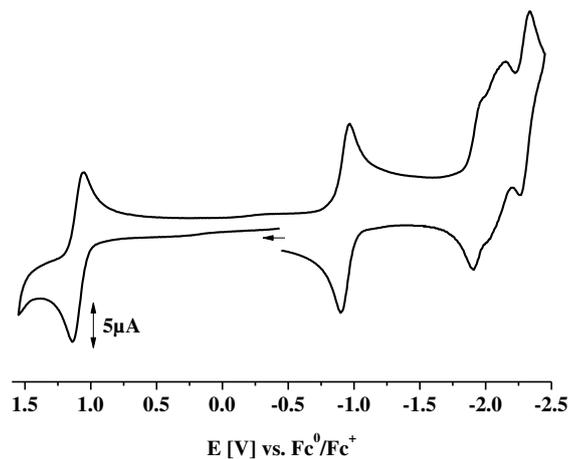


Abbildung 5.4.2: Cyclovoltammogramm von $(\text{NMe-Tz}(\text{b}))^{2+}$ gemessen in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$, RT, Pt und $v = 100 \text{ mV/s}$.

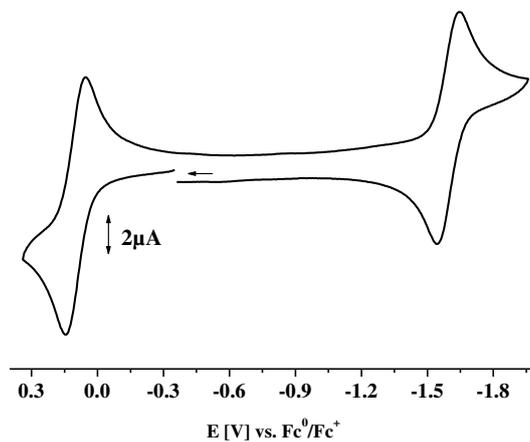


Abbildung 5.4.3: Cyclovoltammogramm von $(\text{NMe-Tz}(\text{a}))$ gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, RT, Pt und $v = 100 \text{ mV/s}$.

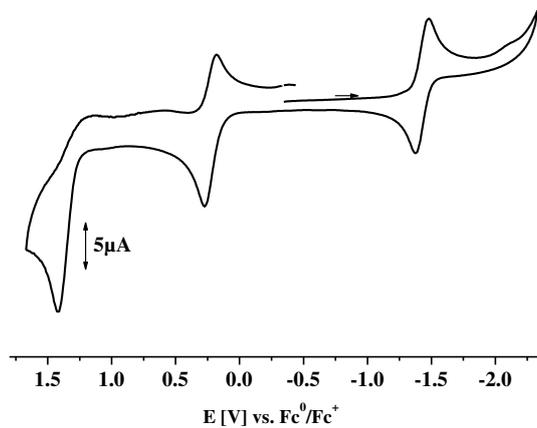


Abbildung 5.4.4: Cyclovoltammogramm von (N_2 -Tz(a)) gemessen in $CH_2Cl_2/0.1$ M TBAP, RT, Pt und $v=100$ mV/s.

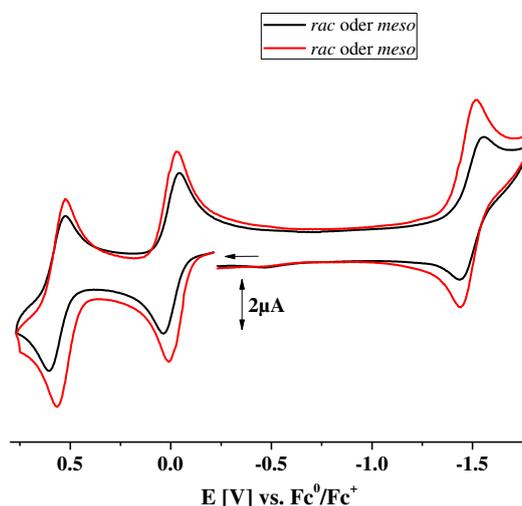


Abbildung 5.4.5: Cyclovoltammogramm der getrennten *rac*- und *meso*-Diastereoisomere von (N_2 -Tz(aa)) gemessen in $CH_2Cl_2/0.1$ M TBAP, RT, Pt und $v=100$ mV/s.

Abbildung 5.4.5 zeigt die Cyclovoltammogramme von *meso*- und *rac*-Isomere von (N_2 -Tz(aa)), welche durch eine Säulenchromatographie getrennt werden konnten. Welche Konfiguration zu welchem Cyclovoltammogramm gehört kann hier nicht zugeordnet werden. Die Potentiale unterscheiden sich erwartungsgemäß nur marginal.^{[45],[46],[114]} Die höheren Stromwerte die bei Isomer 2 zu beobachten sind rühren von einer höheren Konzentration her.

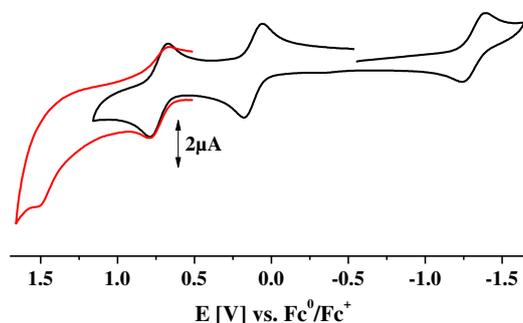


Abbildung 5.4.6: Cyclovoltammogramm von (bmtz(aa)) gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, RT, Pt und $v = 100 \text{ mV/s}$.

Bei den Einkernkomplexen nehmen die Potentiale der Reduktion in der Reihenfolge **(NMe-Tz(a))** (-1.59 V) > **((NMe)₂-Tz(a))** (-1.55 V) > **(NCN-Tz(a))** (-1.47 V) > **(bmtz(a))** (-1.45 V) \approx **(N₂-Tz(a))** (-1.43 V) zu, was im Umkehrschluss eine Reihenfolge **(N₂-Tz) \approx (bmtz) < (NCN-Tz) < ((NMe)₂-Tz) < (NMe-Tz)** für die Elektronendichte der Liganden in den jeweiligen Komplexen bedeutet, denn je negativer das Reduktionspotential ist, desto mehr Elektronendichte befindet sich auf dem Liganden. Diese Ergebnis passt sehr gut mit den Ergebnissen der vorherigen Kapitel überein. Bei den Zweikernkomplexen nimmt das Reduktionspotential in der Reihenfolge **((NMe)₂-Tz(aa))** (-1.76 V) > **(N₂-Tz(aa))** (-1.50 V) > **(bmtz(aa))** (-1.31 V) zu.

Die Abstände zwischen der ersten Oxidation und der ersten Reduktion liegen für alle neu synthetisierten Komplexe bei 1.41-2.04 V, was Komproportionierungskonstanten K_c von 10^{24} - 10^{35} und damit eine hohe Stabilisierung des Ausgangszustandes bedeutet. Eine Stabilisierung des Ru^{III} -Zustandes kann durch die Anwesenheit der elektronenschiebenden Coliganden acac erreicht werden, falls es sich hierbei um eine vorwiegend metallzentrierte Oxidation handelt. Außerdem wird durch die Verwendung des stark σ -donativen Coligand acac das metallzentrierte HOMO stabilisiert.

In den Einkernkomplexen sind die HOMO-LUMO-Abstände (1.69 - 2.04 V) größer als in den Zweikernkomplexen (1.41 – 1.49 V) durch den fehlenden Einfluss eines zweiten Metallzentrums.

Die Oxidationspeakpotentiale aller Komplexe liegen mit Werten von (-0.35)-0.33 V ungefähr im Bereich typischer Werte für Ru-Komplexe mit acac-Coliganden ((-0.25)-0.28 V), entsprechend einem $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{Tz})]$ -Ausgangszustand haben.^{[19],[39],[46]–}

^{[48],[143]} Diese gleichen Oxidationspotentiale geben daher einen guten Hinweis auf einen $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{Tz})]$ -Ausgangszustand für die Komplexe **(NMe-Tz(a))**, **(N₂-Tz(a))**, **((NMe)₂-Tz(a))**, **(NCN-Tz(a))**, **(bmtz(a))**, **(N₂-Tz(aa))**, **(bmtz(aa))** und **((NMe)₂-Tz(aa))**.

Die Reihenfolge der ersten Oxidationspotentiale in den Einkernkomplexen lautet **(NMe-Tz(a))** (0.10 V) < **((NMe)₂-Tz(a))** (0.13 V) < **(NCN-Tz(a))** (0.18 V) = **(bmtz(a))** (0.18 V) < **(N₂-Tz(a))** (0.33 V) welche die Reihenfolge des π -Akzeptorvermögens der Liganden in der Art **(N₂-Tz) > (bmtz) = (NCN-Tz) > ((NMe)₂-Tz) > (NMe-Tz)** widerspiegelt, denn je geringer das Oxidationspotential, desto mehr Elektronendichte verbleibt am Metall, desto schlechter ist das π -Akzeptorvermögen (bzw. desto besser ist das σ -Donorvermögen) des Liganden. Durch die Koordination nur eines Metallfragmentes ist **(N₂-Tz)** der bessere π -Akzeptor als **(bmtz)**. **(NMe-Tz)** ist im Vergleich zu **((NMe)₂-Tz)** der schlechtere π -Akzeptor durch das Fehlen eines zweiten Heterorings, der noch Elektronendichte aufnehmen kann. Im Fall von **((NMe)₂-Tz(aa))** ist die π -Akzeptorfähigkeit von **((NMe)₂-Tz)** durch ein zweites Metallfragment stärker herabgesetzt. **(N₂-Tz)** ist aufgrund der meta-Stellung der Stickstoffatome der bessere π -Akzeptor als **(NCN-Tz)**.

Für die Lage der ersten Oxidationspotentiale ergibt sich in den Zweikernkomplexen die Reihenfolge **((NMe)₂-Tz(aa))** (-0.35 V) < **(N₂-Tz(aa))** (-0.01 bzw. -0.02 V) < **(bmtz(aa))** (0.11 V) welches das π -Akzeptorvermögen der Liganden in der Reihenfolge **(bmtz) > (N₂-Tz) > ((NMe)₂-Tz)** richtig widerspiegelt. Die Zweikernkomplexe lassen sich etwas leichter oxidieren als die Einkernkomplexe durch die Koordination eines zweiten elektronenreichen Metallfragments, welche die π -Akzeptorfähigkeit des Liganden erniedrigt.

Auch die Lagen der zweiten Oxidationspotentiale der Zweikernverbindungen (0.48-0.65 V) sind vergleichbar mit den Werten ähnlicher literaturbekannter Verbindungen wie z. B. $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-bpytz})]$ (0.67 V) (bpytz = 3,6-Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-1,2,4,5-tetrazin)^[39] oder $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-bptz})]$ (0.97 V) (bptz = 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin)^[47] (s. Abbildungen 2.1.3 und 4.1.3). Die Abstände zwischen den beiden ersten Oxidationen entsprechen bei den Komplexen mit bpytz bzw. bptz als Ligand 0.8 bzw. 0.82 V was Komproportionierungskonstanten von ca. 10^{14} entspricht. Die Komproportionierungskonstanten von **((NMe)₂-Tz(aa))**, **(N₂-Tz(aa))** und **(bmtz(aa))** liegen mit 10^{15} , 10^{17} und 10^{15} sogar über den oben genannten Werten.

(**N₂-Tz(aa)**) zeigt dabei den größten Wert, was eventuell an dem nur sehr geringen Ru-Ru-Abstand von 5.4314(31) Å liegen kann, da hierdurch eine Kommunikation zwischen den Metallzentren erleichtert wäre. Allerdings konnte auch durch den Vergleich verschiedener Komplexe gezeigt werden, dass trotz kleiner Metall-Metall-Bindungsabstände (5.5 Å) in $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-bpym})]^{144}$ und 5.433 Å in $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-oxa})]^{145}$ nur eine Komproportionierungskonstante $K_c = 10^{6.4}$ bzw. $K_c = 10^{5.9}$ und trotz eines größeren Metall-Metall-Bindungsabstandes von 7 Å eine Komproportionierungskonstante von $K_c = 10^{14}$ in Komplexen mit (Tetrazin)-Liganden erreicht werden konnte.^[12] Somit kann der Unterschied in den Komproportionierungskonstanten zwischen den strukturell recht ähnlichen Komplexen (**N₂-Tz(a)**) und (**bmtz(aa)**) z.B. auch in der Struktur oder einer effektiveren Mischung der liganden- und metallzentrierten Orbitale begründet sein. Die gute Metall-Metall-Kopplungsfähigkeit von (**(NMe)₂-Tz**) konnte schon im vorherigen Kapitel gezeigt werden. Und obwohl Patra *et. al* für vergleichbare Komplexe mit bpytz (= 3,6-Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-1,2,4,5-tetrazin)^[39] oder bptz (= 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin)^[47] berichtet haben, dass die Werte für K_c dramatisch sinken, wenn die Kombination bpy-Tz gegen acac-Tz getauscht wird, was durch die fehlende Ladung des Komplexes einen positiven Effekt auf die gegenseitige Metall-Metall-Wechselwirkung haben soll,^[39] kann hier mit $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-}(\text{NMe})_2\text{-Tz})]^{4+}$ (**(NMe)₂-Tz(bb)**)⁴⁺ ($K_c = 10^{28}$) im Vergleich zu $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-}(\text{NMe})_2\text{-Tz})]^{2+}$ (**(NMe)₂-Tz(aa)**) das Gegenteil gezeigt werden.

5.5 ESR-Spektroelektrochemie

Die synthetisierten Komplexe sind alle diamagnetisch und nicht ESR-aktiv, daher erfolgte die Generierung der kationischen bzw. anionischen Spezies von (**(NMe)-Tz(b)**)²⁺, (**(NMe)-Tz(a)**), (**N₂-Tz(a)**), (**(NMe)₂-Tz(a)**), (**(NCN)-Tz(a)**) und (**bmtz(a)**), (**N₂-Tz(aa)**) und (**bmtz(aa)**) in situ in einem ESR-Röhrchen mit einer Zwei-Elektroden-Konfiguration^[81] unter Schutzgas in einer 0.1M Bu₄NPF₆-Lösung in Dichlormethan. Die Spektren wurden bei 120 K bzw. Raumtemperatur aufgenommen und sind für die generierten Spezies (**(NMe)-Tz(a)**)⁺, (**N₂-Tz(aa)**)⁺, (**(NMe)-Tz(b)**)⁺, (**(NMe)-Tz(a)**)⁻, (**bmtz(a)**)⁻ und (**N₂-Tz(aa)**)⁻ exemplarisch in den Abbildungen 5.5.1-5.5.3 dargestellt, die übrigen Spektren sind analog zu den gezeigten und sind im Anhang in den Abbildungen 9.2.21-9.2.30 zu finden. Die Daten können Tabelle 5.5.1 entnommen werden.

Tabelle 5.5.1: X-Band ESR-Daten^{a)} der elektrochemisch oxidierten und reduzierten Spezies.

Verbindung	g ₁	g ₂	g ₃	g _{iso} ^{b)}	Δg ^{c)}	Verbindung	g
NMe-Tz(a) ⁺	2.214	2.183	1.900	2.099	0.314	NMe-Tz(a) ^{-d)}	1.992
NMe-Tz(b) ³⁺	--	--	--	--	--	NMe-Tz(b) ⁺	1.992
(Ru(b)L) ^{3+[19]}	--	--	--	--	--	(Ru(b)L) ^{+ [19]}	1.991
(N₂-Tz(a)) ⁺	2.243	2.182	1.900	2.108	0.343	N₂-Tz(a) ^{-d)}	1.993
(NMe)₂-Tz(a) ⁺	2.213	2.196	1.900	2.103	0.313	(NMe)₂-Tz(a) ^{-d)}	1.992
NCN-Tz(a) ⁺	2.290	2.179	1.907	2.125	0.383	NCN-Tz(a) ^{-d)}	1.987
(bmtz(a)) ⁺	2.228	2.176	1.906	2.103	0.322	bmtz(a) ^{-e)}	1.989 2.007/ 1.996/ 1.993 (0.014)
N₂-Tz(aa) ⁺	2.302	2.159	1.885	2.115	0.417	N₂-Tz(aa) ^{-d)}	2.004
bmtz(aa) ⁺	2.304	2.157	1.887	2.116	0.417	bmtz(aa) ^{-d)}	

a) El.-chem. produzierte Spezies in CH₂Cl₂/0.1 M TBAP bei 120 K, b) $g_{iso} = \sqrt{(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3}$, c) $\Delta g = g_1 - g_3$, d) RT e) bei 120 K.

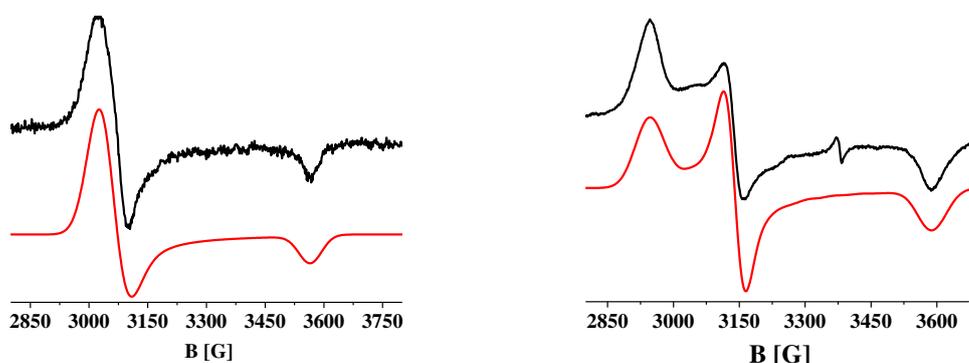


Abbildung 5.5.1: X-Band ESR-Spektrum von (NMe-Tz(a))⁺ (links) und (N₂-Tz(aa))⁺ (rechts) in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP bei 120 K und jeweils Simulation unten.

Da die Metallbeteiligung des SOMOs am besten über das ESR-Signal und dessen Aufspaltung des g-Werts durch den Schwermetalleffekt (Spin-Bahn-Kopplung) bestimmt werden kann,^{[115],[133]} werden die ESR-Spektren von (NMe-Tz(a))⁺, (N₂-Tz(a))⁺, ((NMe)₂-Tz(a))⁺, (NCN-Tz(a))⁺, (bmtz(a))⁺, (N₂-Tz(aa))⁺, (bmtz(aa))⁺ und ((NMe)₂-Tz(aa))⁺ mit ihren axialen ((NMe-Tz(a))⁺ und ((NMe)₂-Tz(a))⁺ bzw. rhombischen Signalen und ihren hohen g-Anisotropien (=g₁-g₃) genauer verglichen.

Für die Einkernkomplexe liegen diese Differenzwerte zwischen 0.313 und 0.383, für die Zweikernkomplexe zwischen 0.417 und 0.580. Die höheren Werte für die Zweikernkomplexe lassen sich auf das Vorhandensein zweier Metallfragmente zurückführen. Je höher der Wert der g-Anisotropie ist, desto stärker verzerrt ist die Beteiligung von metallzentrierten Orbitalen.^[146] Da alle ESR-Signale der oxidierten Spezies eine anisotrope Aufspaltung in guter Auflösung zeigen (keine Verbreiterung des Signals durch einen Austausch), kann hier kein Hinweis auf eine Kommunikation

(Spinaustausch zwischen den gemischtvalenten Spezies) gefunden werden, wodurch ein Klasse III-System nach Robin-Day wahrscheinlich ausgeschlossen werden kann. Die hohen g -Anisotropien, die sehr breiten Signale und die Abweichungen der Werte von g_{iso} vom Wert für das freie Elektron ($g_e = 2.0023$) weisen in allen Komplexen auf einen metallzentrierten Spin (Ru^{III} , low-Spin $4d^5$ mit $g_{\perp}(g_1, g_2) > g_{\parallel}(g_3) \approx 2$) und eine $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{Tz})]$ - bzw. $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}_2(\text{Tz})]$ -Formulierung hin.^{[124],[133],[146]} Allerdings kann eine ligandenzentrierte Oxidation aus dem $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{Tz}^{\cdot-})]$ - bzw. $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}_2(\text{Tz}^{\cdot-})]$ -Ausgangszustand auch zu dieser Formulierung führen, weshalb hier keine Aussage über diesen Ausgangszustand möglich ist.

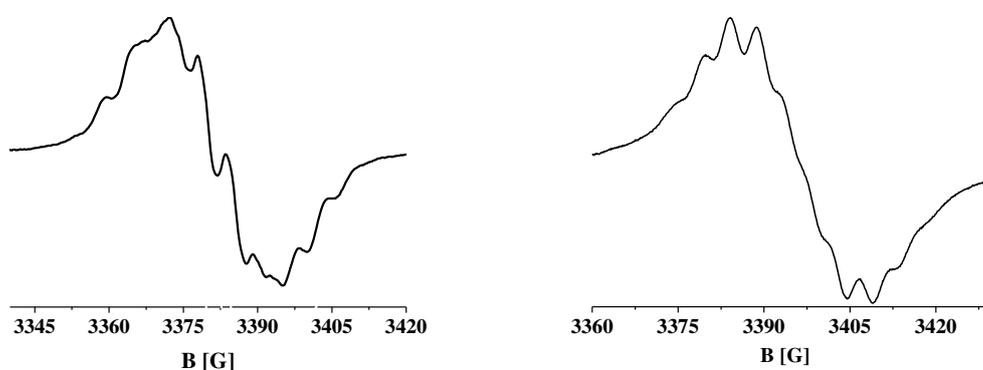


Abbildung 5.5.2: X-Band ESR Spektrum von $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^{\cdot+}$ (links) und $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))^{\cdot-}$ (rechts) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ TBAP bei RT.

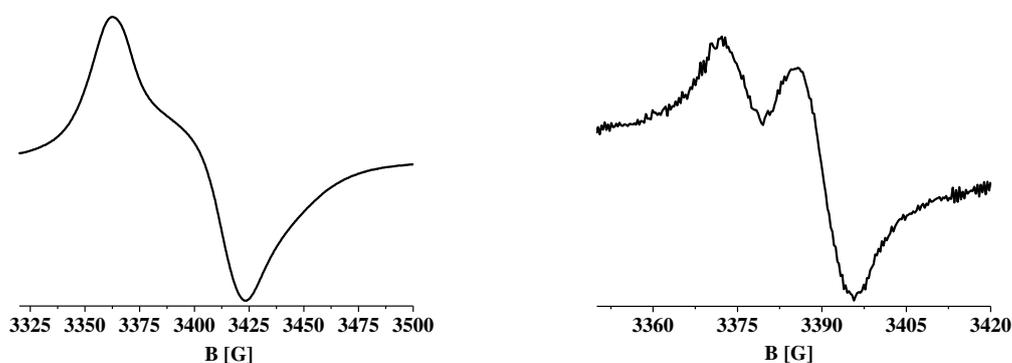


Abbildung 5.5.3: X-Band ESR-Spektrum von $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{a}))^{\cdot-}$ (links) bei 120 K und $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^{\cdot-}$ (rechts) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M TBAP bei RT.

Bei Raumtemperatur zeigen die Spektren von $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^{\cdot+}$, $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))^{\cdot-}$, $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))^{\cdot-}$, $(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a})^{\cdot-}$, $(\text{NCN-Tz}(\mathbf{a}))^{\cdot-}$, $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{a}))^{\cdot-}$, $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^{\cdot-}$, $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))^{\cdot-}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^{\cdot-}$ alle starke ESR-Signale mit g -Werten (1.987-2.004), die nahe des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$) liegen. Auch die geringen Signalbreiten weisen auf einen vornehmlich ligandenzentrierten Spin hin.

Die knapp unter zwei liegenden g-Werte sind typisch für Ru^{II}-Komplexe mit reduzierten Liganden,^[38] somit trifft eine Formulierung [Ru^{II}(acac)₂(Tz^{•-})] bzw. [{Ru^{II}(acac)₂]₂(Tz^{•-})] in der anionischen Spezies zu. Allerdings kann eine metallzentrierte Reduktion wie bereits bei der Oxidation erwähnt, auch zu dieser Formulierung führen, weshalb auch hier keine Aussage über den Ausgangszustand möglich ist. Der g-Wert ist im Spektrum von (N₂-Tz(aa))^{•-} (Abbildung 5.5.3, rechts) und ((NMe)₂-Tz(aa))^{•-} (Abbildung 4.6.5) deutlich aufgespalten, was auf eine etwas größere Ru-Beteiligung mit seiner großen Spin-Bahn-Kopplung hinweisen kann, da der Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ für Ru (1200 cm⁻¹) deutlich größer ist als für Stickstoff (< 50 cm⁻¹);^[133] (bmtz(aa))^{•-} zeigt keine Aufspaltung, aber durch die größere Mischung von metall- und ligandenzentrierten Orbitalen (g-Wert: 1.989) und damit verbundenen schnellen Relaxationen nur bei 120 K ein ESR-Signal.^[146] (NMe-Tz(b))⁺ und (NMe-Tz(a))^{•-} weisen als einzige Verbindungen eine durch die Stickstoffatome teilweise aufgelöste Hyperfeinkopplung auf. Die Spektren der Komplexe (N₂-Tz(a))^{•-}, ((NMe)₂-Tz(a))^{•-} und (NCN-Tz(a))^{•-} zeigen keinerlei Aufspaltungen.

5.6 UV/Vis Spektroelektrochemie

Alle Messungen zur UV/Vis-Spektroelektrochemie wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung von Bu₄NPF₆ in Dichlormethan unter Verwendung einer optisch-transparenten Dünnschichtzelle (OTTLE-Zelle) durchgeführt.^[91] Mit Hilfe von UV/Vis-Spektroelektrochemie soll im Folgenden eine endgültige Festlegung der im Ausgangszustand vorliegenden Redoxzustände für alle Komplexe versucht werden. Die spektralen Änderungen der ersten reversiblen Reduktion können Abbildungen 5.5.2-5.5.5 und die der reversiblen Oxidationen (je eine für die Einkernkomplexe und je zwei für die Zweikernkomplexe) können Abbildungen 5.5.6-5.5.8 entnommen werden. Alle Daten sind in Tabelle 5.5.1 zusammengefasst. Die Oxidation von (NMe-Tz(b))²⁺ ist nicht reversibel und wird daher nicht dargestellt. Die übrigen Spektren der reversiblen Reduktionen von (NMe-Tz(b))²⁺ können im Anhang Abbildung 9.2.10-9.2.12 und Tabelle 9.2.2 entnommen werden. Auf die Messung der in der Cyclovoltammetrie als irreversibel beschriebenen Prozesse wurden in der UV/Vis-SEC ebenfalls verzichtet. Wegen der Vielzahl an Verbindungen und daraus resultierenden Prozessen werden nur die wichtigsten Banden und ihre Veränderungen besprochen.

Tabelle 5.6.1: Absorptionsdaten zur UV/Vis-SEC aller Komplexe mit molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

Komplex	λ [nm] (ϵ [$10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])			
	Ausgangszustand	Reduktion	Oxidation	Zweite Oxidation
(NMe-Tz(a))	353 (6.92)	428 (7.38)	426 (3.03)	
	501 (7.88)	563 (7.41)	566 (6.03)	
	620 sh			
	1007 (0.17)			
(NMe-Tz(b))²⁺	270 (17.35)	284 (15.73)	304 (16.44)	
	408 (5.49)	340 (5.00)	382 (2.76)	
	508 (6.03)	440 (6.00)	445 (1.22)	
		475 (6.61)		
(Ru(b)L)²⁺[19]	278 (52.40)			
	400 (4.80)			
	538 (8.00)			
(N₂-Tz(a))	334 (2.02)			
	434 (2.67)	416 (2.20)	463 sh	
	531 (2.51)	510 (3.27)	569 (2.23)	
	1061 (0.11)		1800 (0.03)	
((NMe)₂-Tz(a))	395 sh	428 (2.79)	449 (1.50)	
	512 (3.44)	563 (2.81)	572 (2.82)	
	646 sh			
(NCN-Tz(a))	384 sh			
	427 (4.38)	408 (3.27)	418 (1.61)	
	525 (3.76)	497 sh	472 (1.81)	
		568 (4.20)	568 (3.28)	
	648 sh			
	984 (0.24)		1650 (0.05)	
(bmtz(a))	338 (6.02)			
	393 (6.32)	403 (6.54)		
	431 (6.51)		472 sh	
	537 (8.21)	522 (9.37)	583 (8.53)	
	1130 (0.31)		1800 (0.20)	
(N₂-Tz(aa))	338 (2.47)	415 (2.46)	323 sh	372 (3.48)
	498 (5.11)	538 (3.93)	450 (6.87)	
	635 sh	700 sh	548 (6.91)	670 (7.59)
	824 sh			
	1061 (0.21)		1350 (0.27)	
(bmtz(aa))	346 (4.11)	368 (6.19)		395 sh
	501 (6.34)	512 (6.10)	425 (3.54)	508 sh
	667 (2.63)	682 (3.85)	566 (4.31)	695 (5.58)
		750 (3.37)		
	1100 (0.24)		1500 (0.17)	

Eine weitere spektroskopische Methode, um die Mischung von metall- und ligandenzentrierten Orbitalen im Ausgangszustand zu bestimmen, liegt in der Messung der

Solvatochromie der langwelligen CT-Bande. So zeigt eine pure MLCT-Spezies ein negatives solvatochromes Verhalten (bathochrome Verschiebung in weniger polaren Lösungsmitteln), weil der Ausgangszustand, welcher in der Form $M^{\delta-}-(L)^{\delta+}$ polarisiert ist, durch eine koordinative σ -Bindung mehr stabilisiert ist in Lösungsmitteln mit hoher dielektrischer Konstant als der MLCT-angeregte Zustand, in welchem der Metall \rightarrow Ligand π -Elektronentransfer die Polarisation verringert.^{[147]–[151]} Tabelle 5.6.2 zeigt die Ergebnisse in Diethylether ($(CH_3CH_2)_2O$), Dichlormethan (CH_2Cl_2), Tetrahydrofuran (C_4H_8O) und Acetonitril (CH_3CN) in der Reihenfolge steigender Lösungsmittelpolarität.

Tabelle 5.6.2: Absorptionsmaxima der CT-Übergänge [λ] aller Komplexe in $(CH_3CH_2)_2O$, C_4H_8O und CH_3CN bei RT.

Komplex	$(CH_3CH_2)_2O$	C_4H_8O	CH_2Cl_2	CH_3CN
(NMe-Tz(a))	503	503	501	501
(N ₂ -Tz(a))	530	527	531	524
((NMe) ₂ -Tz(a))	512	512	512	509
(NCN-Tz(a))	524	524	525	520
(bmtz(a))	541	518	537	--
((NMe) ₂ -Tz(aa))	698	698	695	--
(N ₂ -Tz(aa))	498/ 640	498/ 640	498 /635	493/ 620
(bmtz(aa))	--	501/ 700	500/ 667	496/ 643

In rot: stärkere Änderungen (> 10 nm).

Wie aus Tabelle 5.6.2 zu erkennen ist, zeigen die Komplexe (NMe-Tz(a)), (N₂-Tz(a)), ((NMe)₂-Tz(a)), (NCN-Tz(a)) und ((NMe)₂-Tz(aa)) nur ein sehr geringes solvatochromes Verhalten, was auf eine nur geringe Änderung des Dipolmoments in der angeregten Spezies hindeutet und damit auf eine eher kovalente elektronische Struktur mit delokalisierten Elektronen in den Grenzorbitalen hindeutet.^[152] (bmtz(a)) zeigt ein höheres solvatochromes Verhalten im Vergleich zu den anderen Komplexen. Diese Tatsache verwundert etwas, da eine gute Mischung von metall- und ligandenzentrierten Orbitalen aus dem ESR-Experiment von (bmtz(a)^{•-}) angenommen wurde und da bei RT kein ESR-Signal zu beobachten war.^[146] Allerdings sind die Unterschiede relativ gering. Für (N₂-Tz(aa)) und (bmtz(aa)) lässt sich eine stärkere negative Solvatochromie der Bande bei 620 bzw. 658 nm (in Dichlormethan) erkennen. Somit hat diese Bande (Schulter) vermutlich ebenfalls MLCT-Charakter (HOMO-x \rightarrow LUMO-y).

Insgesamt ergibt sich damit für die Komplexe (NMe-Tz(a)), (N₂-Tz(a)), ((NMe)₂-Tz(a)), (NCN-Tz(a)) und ((NMe)₂-Tz(aa)) ein gemischter MLCT/LMCT-Charakter (stark kovalente Bindungssituation) für den entsprechenden CT-Übergang.

Alle Komplexe zeigen in den in Dichlormethan gemessenen Absorptionsspektren starke Übergänge in der UV-Region zwischen 237 nm und 272 nm (nicht gezeigt) die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen in den Liganden zugeordnet werden können.^{[39],[121],[122]} Die Übergänge zwischen 320 nm und 395 nm können einem MLCT $\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{acac}(\pi^*)$ -Übergang,^{[39],[39],[124]} bzw. im Falle von $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^{2+}$ bei 408 nm einem MLCT2 $\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*)$ -Übergang zugeordnet werden.^{[15],[19],[123]} Dieser Zuordnung der Banden beruht für $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^{2+}$ und viele weitere Komplexe auf dem deutlich niedrigeren Reduktionspeakpotential für die Tetrazin-basierte Reduktion im Vergleich zu der 2,2'-Bipyridin-basierten Reduktion in der Cyclovoltammetrie.^{[13],[15],[19],[35],[127]} Die Energien der Bandenmaxima der MLCT-Übergänge können auch mit den Formeln in Abbildung 5.6.1 errechnet werden.^[19]

$$\vartheta(\text{MLCT}) = 8065 * \Delta E_{1/2} + 3000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{Ox}) - E_{1/2}(\text{L})$$

Abbildung 5.6.1: Formeln zur Berechnung der theoretischen Bandenmaxima.^[19]

Der Faktor 8065 cm/V wird gebraucht um die Potentialdifferenzen von [V] in $[\text{cm}^{-1}]$ umzurechnen. Der Wert von 3000 cm^{-1} hat einen empirischen Ursprung (Reorganisationsenergie von Polypyridinen in Ru-basierten MLCT-Übergängen).^[19] Mit Hilfe dieser Gleichungen erhält man $19 * 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und $28 * 10^3 \text{ cm}^{-1}$ für die MLCT-Banden. Diese Werte passen sehr gut zu den gemessenen Maxima für MLCT1 ($20 * 10^3 \text{ cm}^{-1}$) und den MLCT2 ($28 * 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

Die Banden in den Spektren von $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ und $(\text{NCN-Tz}(\mathbf{a}))$, $(\text{bmtz}(\mathbf{a}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ zwischen 427 und 445 nm können wahrscheinlich LLCT-Übergängen ($\pi \rightarrow \pi^*$ (acac/ Tz)^[125] die in den übrigen Verbindungen unter anderen Banden liegen können, zugeordnet werden.

Die Banden zwischen 501 nm und 695 nm können einem vornehmlichen MLCT-Übergang ($\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{Tz}(\pi^*)$) oder einen MLLCT ($\text{Ru}(\text{d}\pi)/\text{acac}(\pi) \rightarrow \text{Tz}(\pi^*)$) zugeordnet werden,^{[19],[39]} weshalb für alle Komplexe und mit Hilfe der Kristallstrukturen von einem $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{Tz})]$ - (mit L=acac oder bpy) bzw. einem $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2\}_2(\text{Tz})]$ -Ausgangszustand ausgegangen werden kann.

Da aber ebenfalls aus der ESR-Spektroskopie bekannt ist, dass eine hohe Mischung von liganden- und metallzentrierten Orbitalen zugrunde liegt, können die Übergänge auch aus delokalisierten Orbitalen stattfinden.^{[99],[146]} Die energetisch höher liegenden Schultern in

den Spektren könnten zu $^3\text{MLCT}$ -Übergängen oder zu d-d-Übergängen gehören, die entweder zwischen zwei Metallen stattfinden (MMCT) oder zwischen den d-Orbitalen des gleichen Metalls, wobei dieser Übergang symmetrieverboten ist und nur durch eine oktaedrisch verzerrte Struktur mehr Intensität zeigen kann.^[153]

Die Komplexe lassen sich in der Reihenfolge ihrer (steigenden) MLCT-Energien wie folgt ordnen: $(\text{bmtz}(\mathbf{a})) < (\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a})) < (\text{NCN-Tz}(\mathbf{a})) < ((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a})) < ((\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))$, was mit der Reihenfolge der HOMO-LUMO-Abstände $(\text{bmtz}(\mathbf{a})) < (\text{NCN-Tz}(\mathbf{a})) = (\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a})) < ((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a})) < ((\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))$ nahezu übereinstimmt. Unterschiede ergeben sich aus strukturellen Änderungen nach der Anregung mit Licht.

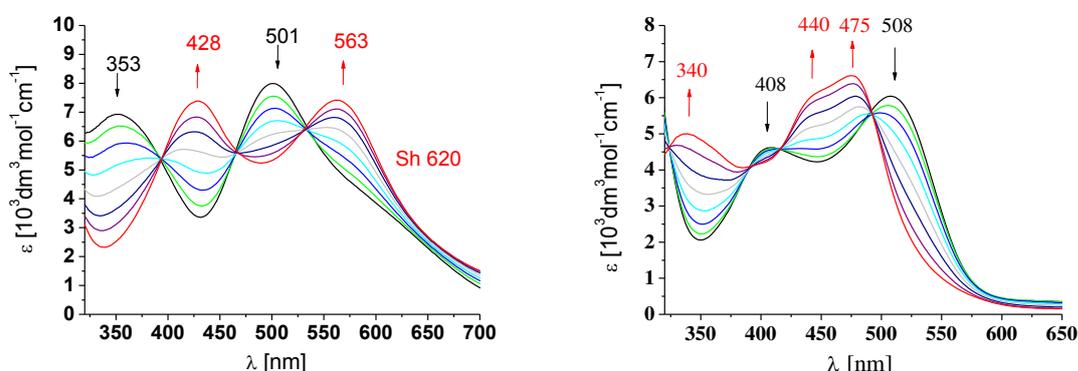


Abbildung 5.6.2: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))^-$ (links) und $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^-$ (rechts), gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, OTTLE Zelle.^[91]

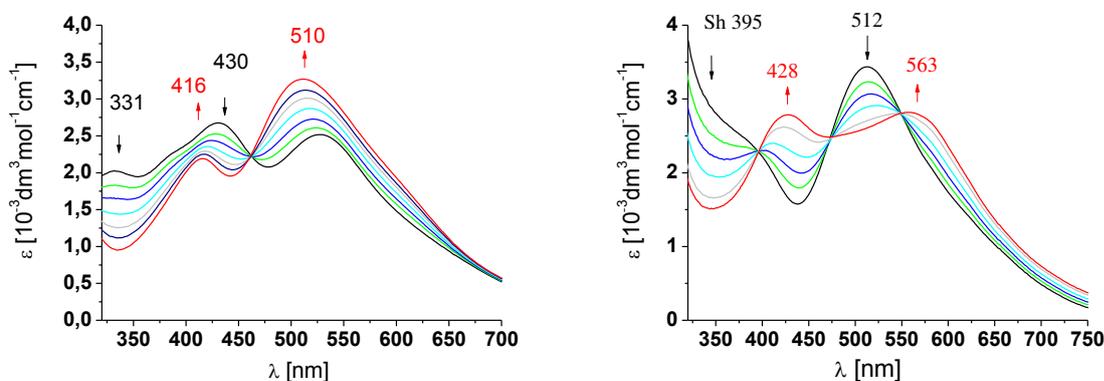


Abbildung 5.6.3: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))^-$ (links) und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))^-$ (rechts), gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ in einer OTTLE Zelle.^[91]

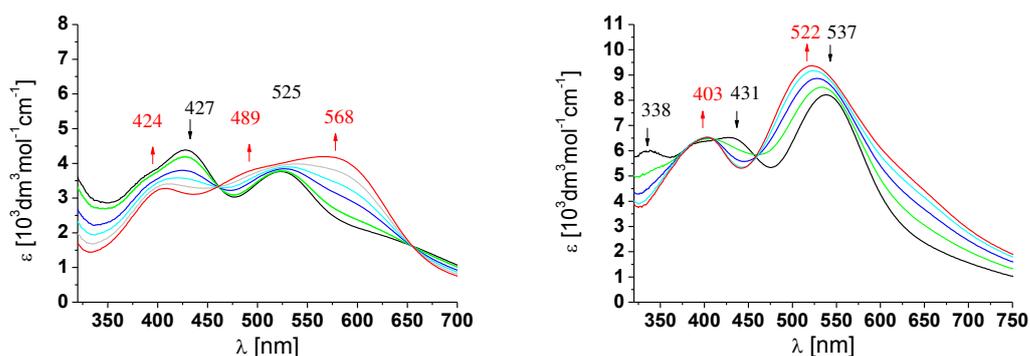


Abbildung 5.6.4: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $(\text{NCN-Tz}(\mathbf{a}))^-$ (links) und $(\text{bmtz}(\mathbf{a}))^-$ (rechts), gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ in einer OTTLE Zelle.^[91]

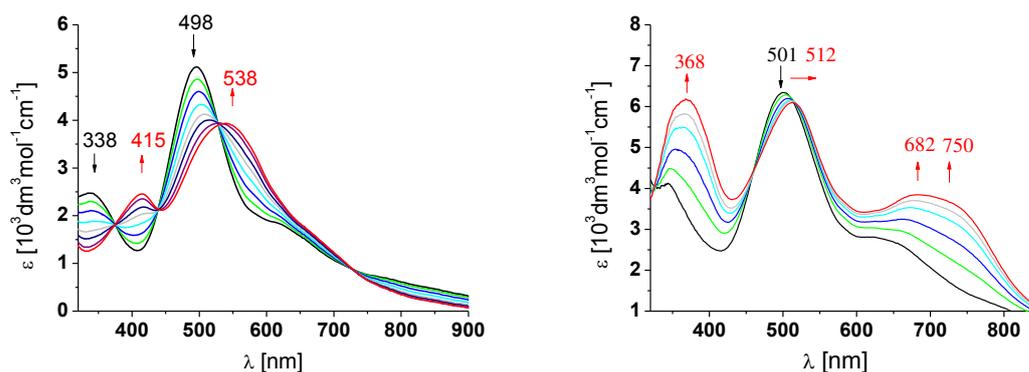


Abbildung 5.6.5: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^{\bullet-}$ (links) und $(\text{bmtz(aa)})^{\bullet-}$ (rechts), gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ in einer OTTE Zelle.^[91]

Im Zuge der Re-Oxidation der reduzierten Spezies aller Komplexe (Abbildung 5.6.1-5.6.4) können die Ausgangsverbindungen zu mindestens 80 % zurückerhalten werden. Durch die Reduktion verlieren die Banden der langwelligen MLCT-Absorptionen von $(\text{NMe-Tz(a)})^{\bullet-}$ und $(\text{NMe}_2\text{-Tz(a)})^{\bullet-}$ an Intensität und es erscheinen jeweils zwei neue Banden, die um 73-84 nm zu höheren bzw. um 51-62 nm zu niedrigeren Energien verschoben sind. In ersten Fall wird es sich vermutlich den intensitätsreduzierten MLCT bei niedrigerer Energie handeln. Für die Verbindungen $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^{\bullet-}$ und $(\text{NCN-Tz(a)})^{\bullet-}$ verschiebt sich diese Bande um 21 bzw. 28 nm zu niedrigeren Wellenlängen, gewinnt aber an Intensität. Für $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^{\bullet-}$ und $(\text{bmtz(aa)})^{\bullet-}$ verschiebt sich die Bande bei 498 bzw. 501 nm zu niedrigeren Energien und verliert an Intensität ebenfalls durch die Besetzung des π^* -Orbitals. Die Schulter im Spektrum von $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^{\bullet-}$ zeigt nur eine geringe Änderung, wobei die im Spektrum von $(\text{bmtz(aa)})^{\bullet-}$ zu niedrigeren Energien verschoben wird und eine Doppelbande (besser) sichtbar wird, die an Intensität gewinnt. Der Intensitätsgewinn in $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^{\bullet-}$, $(\text{NCN-Tz(a)})^{\bullet-}$, $(\text{bmtz(a)})^{\bullet-}$ und $(\text{bmtz(aa)})^{\bullet-}$ kann vermutlich durch einen stärker gemischten Charakter erklärt werden,^[154] wodurch Übergänge vom und ins SOMO möglich sind. Diese vorläufigen Zuordnungen der entsprechenden Banden sollten in späteren Experimenten noch gesichert werden und stellen hier keinen absoluten Aussagen dar.

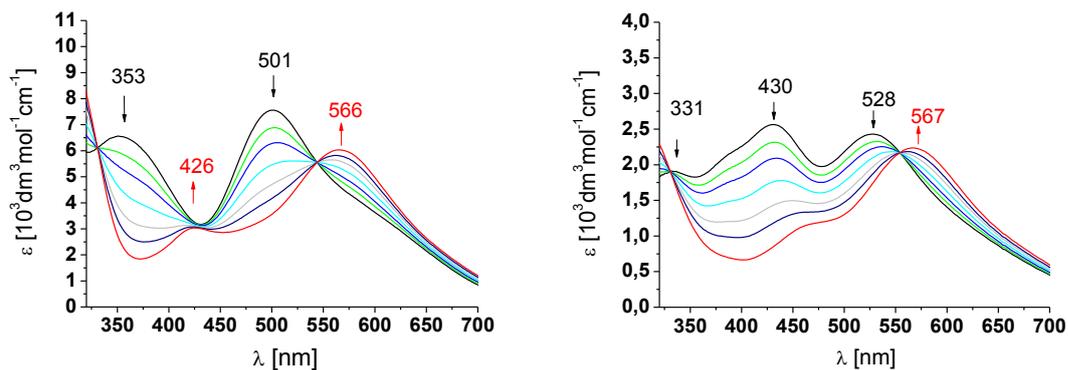


Abbildung 5.6.6: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von (NMe-Tz(a))⁺ (links) und (N₂-Tz(a))⁺ (rechts), gemessen von Dr. J. Fiedler in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP in einer OTTLE Zelle.^[91]

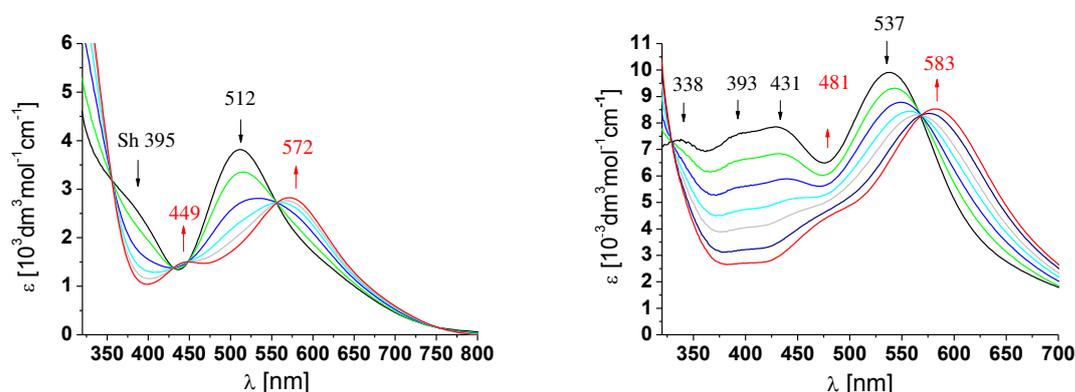


Abbildung 5.6.7: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von ((NMe)₂-Tz(a))⁺ (links) und (bmtz(a))⁺ (rechts) gemessen von Dr. J. Fiedler, in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP in einer OTTLE Zelle.^[91]

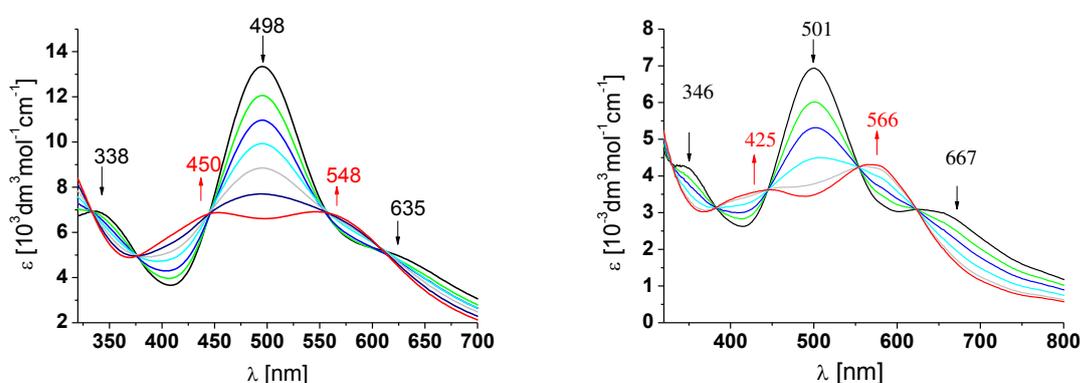


Abbildung 5.6.8: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von (N₂-Tz(aa))⁺ (links) und (bmtz(aa))⁺ (rechts), gemessen von Dr. J. Fiedler in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP einer OTTLE Zelle.^[91]

Die Reversibilität aller Oxidationen kann sowohl an den isosbestischen Punkten wie auch an der mindestens 90%igen Zurückgewinnung aller Ausgangsverbindungen nach erfolgter Re-Reduktion erkannt werden. Im Zuge der ersten Oxidation verschieben sich die Banden aller Komplexe mit vornehmlichem MLCT-Charakter zu 449-481 nm bzw. zu 474-583 nm und verlieren an Intensität, entsprechend der Entfernung eines Elektrons aus einem vornehmlich metallzentrierten Orbital.

$(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^+$, $(\text{bmtz(a)})^+$, $(\text{(NMe)}_2\text{-Tz(aa)})^+$, $(\text{N}_2\text{-Tz(aa)})^+$ und $(\text{bmtz(aa)})^+$ zeigen bei 1800 nm, 1650 nm, 1550 nm, 1350 nm bzw. 1500 nm eine neue, aber sehr schwache und sehr breite Schulter, die für $(\text{(NMe)}_2\text{-Tz(aa)})^+$, $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^+$ und $(\text{bmtz(aa)})^+$ einer $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ IVCT-Schulter (oder MMCT-Schulter) und für $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^+$ und $(\text{bmtz(a)})^+$ aufgrund der geringen Intensität eher einem Intra-Ligand-Übergang (IL) ($\pi \rightarrow \pi^*$) zugeschrieben werden kann.

Da der Brückenligand Tz, wie aus dem vorigen Kapitel bekannt ist, zur Mediation zwischen den verschiedenen Metallzentren fähig ist, kann die nur schwache und breite Bande durch das Vorhandensein des Acetylacetonat-Coliganden erklärt werden, der trotz hoher K_c -Werte ($K_c = 10^{24}$) dafür bekannt ist, stark intensitätsreduzierte oder gar keine detektierbare IVCT/MMCT-Banden zu zeigen.^{[39],[87]} (Komplexe mit Ruthenium, bptz und a) bpy 1438 nm ($\epsilon = 2800 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[126], b) NH_3 1453 nm ($\epsilon = 500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[127] und c) acac 1238 nm ($\epsilon = 20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[47]). Dies beruht auf der sehr guten σ -Donorfähigkeit von acac, die durch eine Erhöhung der Elektronendichte am Ru^{III} -Zentrum die Intensität des $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ IVCT gänzlich verringern kann.^[39] Auch scheint eine effektive $d\pi\text{-}\pi^*\text{-}d\pi$ -Überlappung, die zum einen auf einer räumlichen Nähe der Metalle oder auf einer relativ starren Anordnung beruhen kann,^[12] hier nicht ausschlaggebend für eine hohe Intensität der Bande zu sein. Weiterhin können strukturell sehr verschiedene Grund- und angeregte Zustände^[145] oder eine nur geringe Überlappung der beteiligten Orbitale zu einer geringen Intensität führen.^[155]

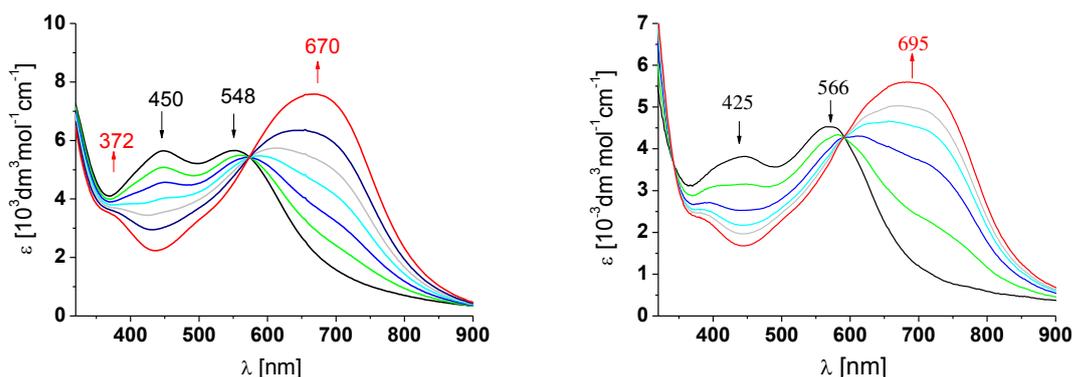


Abbildung 5.6.9: UV/Vis- Spektroelektrochemische Untersuchung zweiten Oxidation von $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^{2+}$ (links) und von $(\text{bmtz(aa)})^{2+}$ (rechts), gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ in einer OTTE Zelle.^[91]

Die zweite Oxidation ist für die Komplexe $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})$ und (bmtz(aa)) komplett reversibel und zeigt ebenfalls isosbestische Punkte. Im Zuge der zweiten Oxidation (Abbildung 5.6.9) werden die Banden zwischen 524 nm und 582 nm durch jeweils eine neue Bande bei 670 nm und 695 nm ersetzt. Hierbei handelt es sich vermutlich um einen

Tetrazin→Ru^{III}-Übergang mit vornehmlich LMCT-Charakter.^{[39],[130],[131]} Diese Beobachtung lässt sich mit einer $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})\}_2(\text{NMe})_2\text{-Tz}]$ Formulierung in Einklang bringen, da durch ein fehlendes Ru^{II}-Zentrum kein MLCT mehr möglich ist.^{[130],[131]}

5.7 Zusammenfassung

Durch Kristallstrukturanalysen und ¹H-NMR-Spektren konnte das Vorhandensein von jeweils vier Isomeren in $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^{2+}$, $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))$, $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$, $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{a}))$, $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ (Λ , Δ und je zwei Stellungsisomere bzw. $\Lambda\Lambda$, $\Delta\Delta$) und je drei Isomeren in $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ (*rac* und *meso*) gezeigt werden. Alle gemessenen Komplexe zeigen eine verzerrt oktaedrische Anordnung der RuO₄N₂-Koordinationsphäre. Die Ru-N_x-Bindungen sind durch die besser π -akzeptierenden Stickstoffatome kürzer als die Bindungen zu Ru-O_x, wobei N_{Tz} wiederum besser π -akzeptierend ist als N_{P_y/P_z}, was an den kürzeren Bindungsabständen erkannt werden kann. $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ zeigt in seiner Kristallstruktur eine ungewöhnliche *syn*-Struktur der beiden Metallfragmente, was zuvor noch nicht beobachtet wurde. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte für $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und mit Hilfe der elektrochemischen und spektroskopischen Ergebnissen konnten für die anderen Verbindungen die Ausgangszustände und die Redoxvorgänge laut Schema 5.7.1 festgelegt werden.

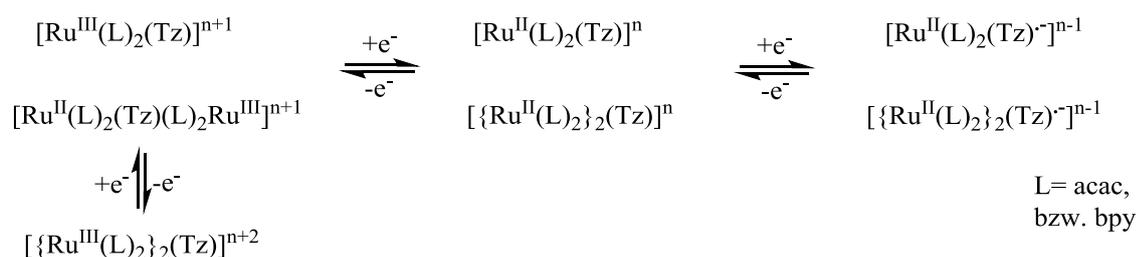


Abbildung 5.7.1: Redoxschema für alle Komplexe mit ihren jeweiligen Ausgangszuständen. Oben: Ein- und unten Zweikernkomplexe.

Die Cyclovoltammogramme zeigen für alle Komplexe eine reversible erste Oxidation und Reduktion. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$, $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ zeigen auch eine zweite reversible Oxidation. Innerhalb des Lösemittelfensters ist keine zweite Reduktion zu erkennen. $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^{2+}$ zeigt insgesamt vier reversible Reduktionen und lässt sich im Vergleich zu den Komplexen mit acac leichter reduzieren bzw. schwerer oxidieren, aufgrund der elektronenziehenden 2,2'-Bipyridincoliganden.

Der Ausgangszustand erfährt mit $K_c=10^{24}-10^{31}$ eine erstaunlich große Stabilisierung, da durch die Verwendung des stark σ -donativen Acetylacetonat-Coliganden und die anschließende π -Rückbindung der Rutheniumatome zu den Liganden ($d(\text{Ru})\rightarrow\pi^*(\text{Tz})$) die Reduktion der Komplexe im Vergleich zum freien Liganden um 0.19-0.57 V bei negativerem Potential liegt.

Die verschiedenen Substitutionen am Tetrazinring haben dabei einen größeren Einfluss auf die Lage des LUMOs als die Koordination eines oder zweier Metallfragmente. Die Lage der Peakpotentiale der Oxidation geben das π -Akzeptorvermögen der Liganden in den Einkernkomplexen in der Reihenfolge $(\text{N}_2\text{-Tz}) > (\text{bmtz}) = (\text{NCN-Tz}) > ((\text{NMe})_2\text{-Tz}) > (\text{NMe-Tz})$ und in den Zweikernkomplexen in der Reihenfolge $(\text{bmtz}) > (\text{N}_2\text{-Tz}) > ((\text{NMe})_2\text{-Tz})$ wieder.

Die oxidierten Spezies zeigen in ihren ESR-Spektren Signale mit hohen g -Anisotropien, sehr breiten Signalen und mit großen Abweichungen der g_{iso} -Werte vom Wert für das freie Elektron ($g_e = 2.0023$). Dies weist in allen Komplexen auf einen metallzentrierten Ru^{III} -Spin, und eine $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{Tz})]^+$ - bzw. $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2\}_2(\text{Tz})]^+$ -Formulierung hin. Die Spektren der reduzierten Spezies zeigen alle starke, unaufgelöste ESR-Signale mit g -Werten (1.987-2.004), die nahe dem freien Elektron ($g_e = 2.0023$) liegen und geringen Signalbreiten die auf einen vornehmlich ligandenzentrierten Spin hinweisen. Die knapp unter zwei liegenden g -Werte sind typisch für Ru^{II} -Komplexe mit reduzierten Liganden,^[38] somit trifft eine Formulierung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{Tz}^\cdot)]$ bzw. $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2\}_2(\text{Tz}^\cdot)]$ in den anionischen Spezies zu. Im Spektrum von $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))^\cdot$ (Abbildung 5.5.2 rechts) und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^\cdot$ (Abbildung 5.5.3 rechts) ist der g -Wert deutlich aufgespalten und $(\text{bmtz}(\mathbf{a}))^\cdot$ zeigt nur bei 120 K ein ESR-Signal, was auf eine höhere Mischung von metall- und ligandenzentrierten Orbitalen hinweist.

Alle Verbindungen zeigen einen Übergang mit vornehmlich MLCT-Charakter $\text{Ru}(d\pi)\rightarrow\text{acac}(\pi^*)$ und einen MLCT ($\text{Ru}(d\pi)\rightarrow\text{Tz}(\pi^*)$) (oder MLLCT ($\text{Ru}(d\pi)/\text{acac}(\pi)\rightarrow\text{Tz}(\pi^*)$ -Übergang) in ihren Ausgangszuständen. Allerdings kann auch ein stark delokalisierte Charakter mit kovalenten Bindungen durch ein fehlendes solvatochromes Verhalten belegt werden, wodurch eine genaue Zuordnung der Banden nicht mehr leicht möglich ist. Nach der ersten Oxidation sind in den Spektren der Zweikernverbindungen nur sehr schwache und breite IVCT-Schultern zu erkennen, was an der Anwesenheit des Acetylacetonat-Coliganden liegt^{[39],[87]} und auch eine Zugehörigkeit dieser Komplexe zur Klasse II nach Robin-Day bedeuten kann.

6 Kupfer- und Metallcarbonylkomplexe des ⁱPr-BIAN-Liganden

6.1 Einleitung

1,2-Bis(arylimino)acenaphthen (BIANs) wurden in den 90iger Jahren des letzten Jahrhunderts von R. van Asselt und C. J. Elsevier^[49] zum ersten Mal beschrieben. Seither liegt das Interesse an BIAN-Liganden als Chelatliganden nicht nur in deren elektronischen sondern auch besonderen strukturellen Eigenschaften begründet. Vor allem hat 1,2-Bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthen (ⁱPr-BIAN) großes Interesse hervorgerufen.^{[58]–[61],[65],[70],[72]} Allgemein gehört die Gruppe der N,N'-Diorgano-acenaphthochinondiimine und speziell die der 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene (BIANs) zu einer Untergruppe der α -Diiminliganden, bei denen davon ausgegangen wird, dass sie sich wie potentielle „nicht-unschuldige“ Chelatliganden verhalten.^{[64],[136],[137]} Dabei bedeutet ein „nicht-unschuldiges“ Verhalten eines Liganden, dass die physikalische Oxidationsstufe des Zentralteilchens im entsprechenden Komplex nicht mehr unmissverständlich bestimmbar ist. Diese Definition geht auf C. K. Jorgensen zurück, der 1966 den Begriff „innocent“ definiert hat.^[1] In den letzten Jahrzehnten wurden Komplexe mit dem ⁱPr-BIAN-Liganden bezüglich ihrer katalytischen Aktivität auf organische Moleküle, wie z.B. die Hydrierung von Alkenen^[50], die C-C-Bindungsbildung^[51] und im besonderen der Olefin-Polymerisation untersucht.^[52] Weiterhin existieren viele Beispiele aus der Koordinationschemie von Hauptgruppen- wie auch Übergangsmetallen.^{[50]–[68]}

Zu den strukturellen Besonderheiten dieses Liganden zählt der durch die vier Isopropylgruppen verursachte sterisch erhöhte Platzanspruch, der eine Abschirmung des Metalls oder anderer Coliganden bewirken kann.^{[55],[69]} Dies kann zu niedrigeren Koordinationszahlen um den verwendeten Metallen führen. Die Coliganden selber dürfen dann nicht allzu hohen Platzbedarf haben, da es dann entweder zu langen Reaktionszeiten oder gar nicht mehr zu einer Koordination an ein Metallzentrum kommen kann.

Im Gegensatz zu den einfachen α -Diimininen wie z.B. 2,2'-Bipyridin (bpy) (s. Abbildung 4.1.2), die in ihrer nicht-koordinierten Form in der s-trans-Konformation vorliegen, liegt ⁱPr-BIAN - fixiert durch sein starres Acenaphthen-Rückgrat - von vornherein in der für die

Koordination an ein Metallzentrum notwendigen *s-cis*-Konformation (Abbildung 6.1.1) vor.^[57] Dies macht den Liganden zusätzlich für eine Chelatkoordination sehr interessant.^[55]

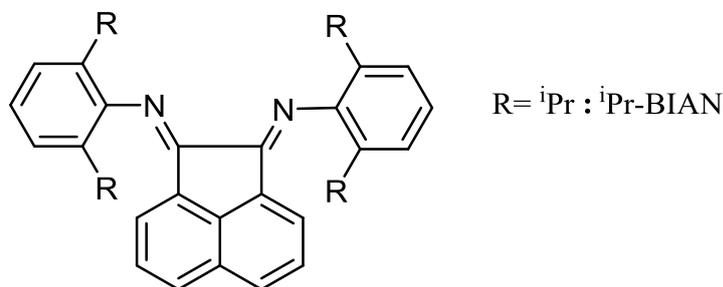


Abbildung 6.1.1: 1,2-Bis(2,6-diarylimino)acenaphthen (BIAN) in der vorgegebenen *s-cis*-Konformation.^[55]

Die elektronischen Besonderheiten dieses Liganden liegen nicht nur in dem für α -Diimine bekannten tiefliegenden π^* -Orbital, sondern auch in der ebenfalls bekannten guten π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaft begründet.^{[55],[69]–[71]} Diese Eigenschaften treten bei ⁱPr-BIAN im Vergleich zu bpy oder phen^{[55],[56]} verstärkt auf durch die zusätzliche delokalisierte Acenaphtheneinheit und die Anwesenheit zweier exocyclischer Iminstickstoffe, welche nicht Teil des heteroaromatischen Rings sind.

2003 wurde von Fedushkin *et al.* über die Fähigkeit von ⁱPr-BIAN berichtet, in Anwesenheit von Na⁺-Ionen schrittweise vier Elektronen aufnehmen zu können.^[58] Dies wird offenbar durch die Anwesenheit zweier tief-liegenden unbesetzten Molekülorbitale (LUMOs) π^* (α -Diimin) (LUMO) und π^* (Acenaphthen) (LUMO+1) ermöglicht. Die ersten beiden Elektronen werden also von der α -Diimineinheit aufgenommen, und die nächsten beiden Elektronen sind über das ganze von Kationen multikoordinierte π -System delokalisiert (Abbildungen 6.1.2 und 6.1.3).^{[57],[58],[72]}



Abbildung 6.1.2: LUMO und LUMO+1 des ⁱPr-BIAN-Liganden wobei LUMO : π^* (α -Diimin) und LUMO+1: π^* (Acenaphthen).^[57]

Der Umstand, dass das BIAN-System in seiner Neutralform mit 14 Valenzelektronen vorliegt, es vermutlich „nicht-unschuldiges“ Verhalten zeigt und bis zu vier Elektronen

aufnehmen kann, macht es zu einem interessanten Liganden für die Koordination mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallen.^{[57],[58],[72],[135],[156],[157]}

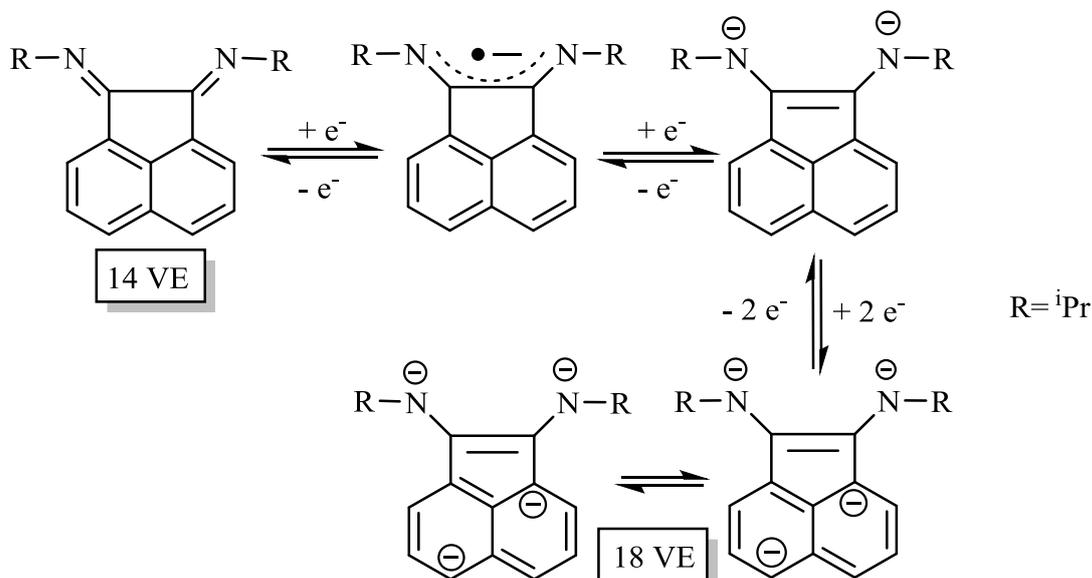


Abbildung 6.1.3: Postuliertes Redoxschema von $\text{}^i\text{Pr-BIAN}$.^{[58],[72]}

Wie aus Abbildung 6.1.2 zu erkennen ist, befinden sich die vermutlich energetisch nahe beieinander liegenden π^* -Akzeptororbitale an verschiedenen Stellen im Liganden. Dies führt bei einer Reduktion zu der ungewöhnlichen Situation, dass zwei Orbitale um die Besetzung mit einem ersten Elektron konkurrieren. Weitere Beispiele stellen hier Komplexe mit 1,10-Phenanthrolin^{[158]–[160]} oder 4,4'-bptz^[80] (beide: Abbildung 6.2.4) dar. Im letzteren Fall konnte gezeigt werden, dass das Elektron in das am Tetrazin lokalisierte Orbital (s. Abbildung 2.4.1) aufgenommen wird, wenn ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment an den terminalen 4-Pyridylstickstoffatomen koordiniert ist. Sind dagegen die 4-Pyridylstickstoffatome zuvor mit R quarternisiert worden, wird das Elektron in ein energetisch nahe gelegenes delokalisiertes Orbital (s. Abbildung 2.4.1) aufgenommen. Daher soll die Frage nach dem Verhalten von koordinativen Verbindungen nach Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen, die Möglichkeit der Aufnahme von bis zu vier Elektronen durch den Liganden und die sterischen Einflüsse des Liganden auf die Struktur der Komplexe im Zentrum des Interesses stehen.

Die potentielle Fähigkeit zur photochemischen und elektrokatalytischen CO_2 -Reduktion des Tricarbonylrhenium(I)-Fragments in Verbindung mit α -Diimininen (s. auch Kapitel 3) wurde bereits eingehend untersucht und hat mit zwei erst kürzlich veröffentlichten BIAN-Derivaten neue Vertreter hinzubekommen.^{[70],[161]} Die Verwendung von

Metallfragmenten in einer formell niedrigen Oxidationsstufe ist sinnvoll, da die Reduktion bis zu ihrer nullwertigen Form sehr negative Potentiale benötigt und somit ein konkurrierender Prozess innerhalb des Lösemittelfensters verhindert werden kann. Weiterhin sind diese Metallfragmente generell dafür bekannt, die Reduktion von „nicht-unschuldigen“ Liganden wie z.B. α -Diimininen zu erleichtern.^{[10],[73],[74]}

Die Suche nach neuen Katalysatorsystemen mit leicht verfügbaren und umweltfreundlichen Metallen macht die Verwendung von z. B. Kupfer als Übergangsmetall (ÜM) der ersten Periode und damit den Ersatz von relativ teuren ÜM der zweiten und dritten Periode durchaus interessant und erlangt immer mehr Aufmerksamkeit.^{[68],[71],[162]–[166]} Kupfer ist vor allem durch die Verwendung in der heterogenen Katalyse^[167] und in enzymatischen Redox-Katalysatoren^[168] sehr beliebt. Auch der im Vergleich zu Rhenium kleinere Ionenradius und die damit verbundene höhere Elektronendichte der Cu^{I} d^{10} -Spezies macht die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen $i\text{Pr}$ -BIAN-Liganden interessant. Weiterhin werden MLCT-Absorptionsbanden mit dem hier verwendeten Liganden erwartet, die weit in das sichtbare Spektrum reichen. Diese Komplexe könnten dann z. B. Anwendung im Bereich der Solarzellentechnik finden.^{[162],[165]}

In dieser Arbeit wurden die Komplexe $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(i\text{Pr-BIAN})]$ (**5**), $[\text{Mo}(\text{CO})_4(i\text{Pr-BIAN})]$ (**6**), $[\text{W}(\text{CO})_4(i\text{Pr-BIAN})]$ (**7**), $[\text{Cr}(\text{CO})_4(i\text{Pr-BIAN})]$ (**8**) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(i\text{Pr-BIAN})]\text{PF}_6$ (**9**) bezüglich ihrer Synthese, Charakterisierung, Kristallstruktur ((**5**) und (**9**)), ihrer ESR-Spektren, ihrer elektrochemischen wie auch spektroskopischen Eigenschaften diskutiert und verglichen.

6.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des Liganden wurde in Anlehnung an die Synthese von van Asselt et al. durchgeführt.^[54] Hierzu wurde zu einer Suspension von Acenaphthenchinon in Essigsäure 2,6-Diisopropylamin (0.93 mL, 4.8 mmol) zugegeben und für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Der Ligand wurde nach Filtration und dem Waschen mit Essigsäure, Wasser und Hexan in ausreichender Reinheit und mit einer Ausbeute von 79 % erhalten.

Die Komplexe wurden unter Argon-Schutzatmosphäre im Falle von (**5**) und (**6**) mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ (nbd= 2,5-Norbornadien) thermisch und im Falle von (**7**) und (**8**) mit $[\text{M}(\text{CO})_6]$ (M=W, Cr) photochemisch in Tetrahydrofuran in Anwesenheit

eines Äquivalents ⁱPr-BIAN synthetisiert. Abbildung 6.2.1 zeigt ein allgemeines Syntheschema.

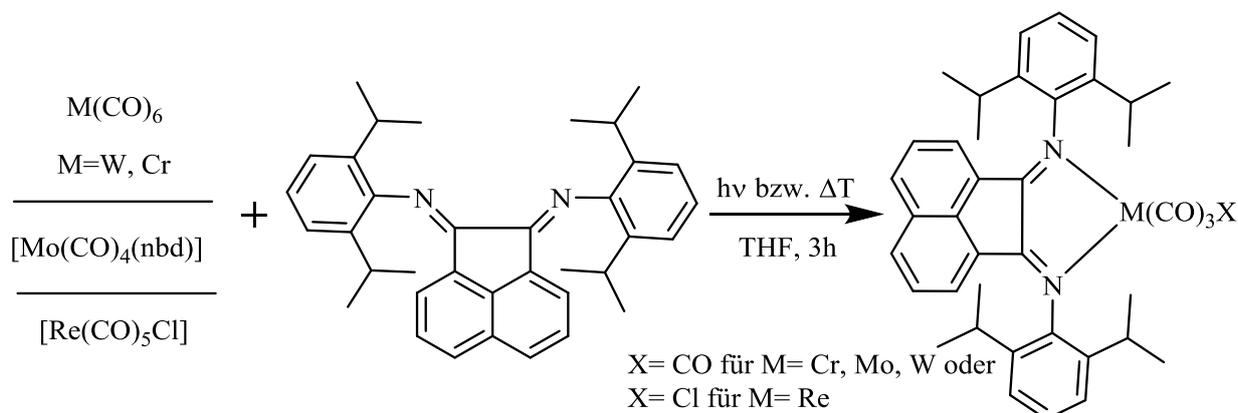


Abbildung 6.2.1: Allgemeines Syntheschema für die Komplexe (5)-(7).

Durch die thermische bzw. lichtinduzierte Substitution von einem bzw. zwei Carbonylen konnten die vier Komplexe (5)-(7) nach jeweils einem bzw. drei ((8)) säulenchromatographischen Reinigungsschritten mit Ausbeuten von 63-90 % ((8) 12%) erhalten werden. Die Labilität des Komplexes $[Cr(CO)_4(^iPr-BIAN)]$ (8) rührt von einer Sensitivität sowohl gegen Licht als auch gegen Sauerstoff her. Die Möglichkeiten für bestimmte Messungen sind daher begrenzt. Der Molybdänkomplex mit seiner Kristallstruktur war schon seit 2009 literaturbekannt,^[61] der Rheniumkomplex mit seiner Struktur wurde im Laufe dieser Arbeit (2014) veröffentlicht.^[70]

Der Komplex $[Cu(PPh_3)(^iPr-BIAN)]PF_6$ (9) wurde aus dem Metallkomplexfragment $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ in Dichlormethan in zwei Stunden aus der Zwischenstufe $[Cu(PPh_3)_2(CH_3CN)_2]PF_6$ nach 12 Stunden Rühren in Anwesenheit eines Äquivalents ⁱPr-BIAN und NH_4PF_6 erhalten. Der Komplex wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dichlormethan und Toluol in guter Reinheit und in 78% Ausbeute erhalten.

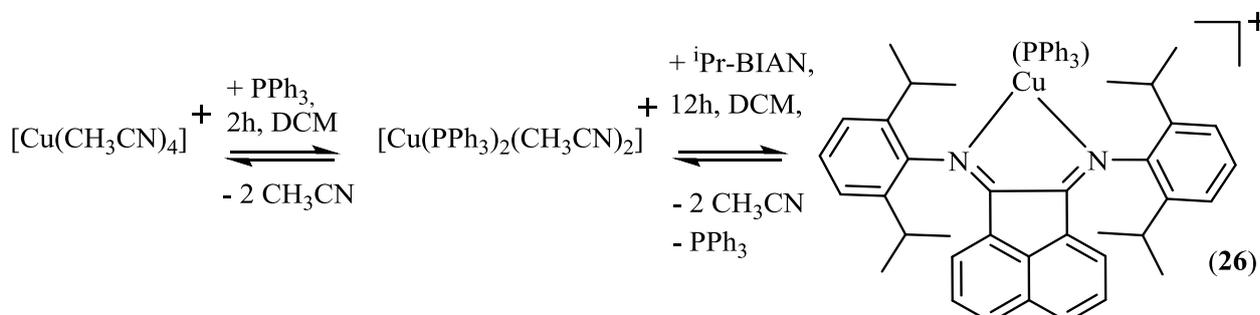


Abbildung 6.2.2: Syntheschema für $[Cu(PPh_3)(^iPr-BIAN)]PF_6$ (9). PF_6^- wurde übersichtshalber weggelassen.

Durch die Komplexierung mit einem elektronenreichen Metallfragment und die Erhöhung der Elektronendichte über eine $M(d\pi) \rightarrow L(\pi^*)$ -Rückbindung werden alle Protonen am Liganden wie erwartet tieffeldverschoben. Lediglich im Falle von $[Re(CO)_3Cl(^iPr-BIAN)]$

(5) sind die Signale für die C-H-Protonen und die CH₃-Protonen an den Isopropylgruppen aufgespalten, was auf eine reduzierte Symmetrie nach der Komplexierung hindeutet. Nähere Informationen aus der Kristallstrukturanalyse können im folgenden Kapitel gewonnen werden.

Die genauen NMR-Daten, Elementaranalysen, UV/Vis-Daten und die Daten der Massenspektrometrie können dem experimentellen Teil im Abschnitt 7.6 entnommen werden.

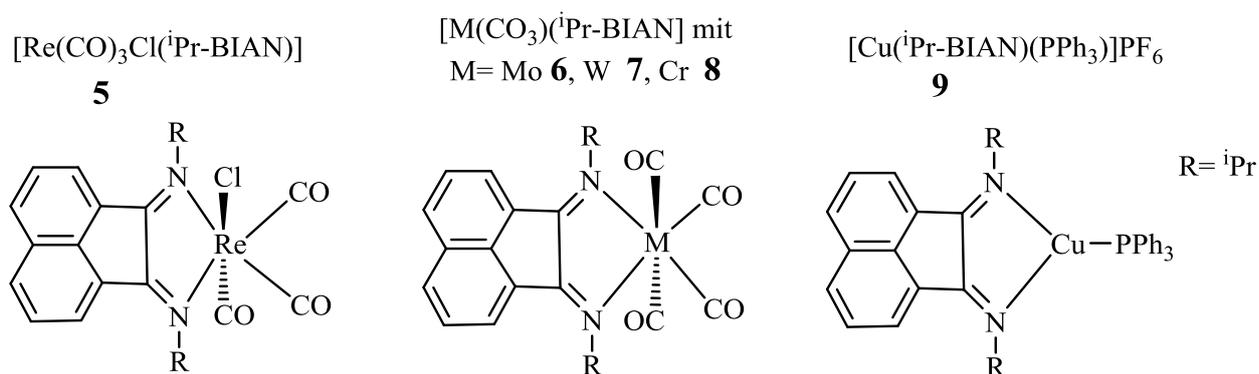


Abbildung 6.2.3: In diesem Kapitel dargestellte Komplexe mit entsprechender Beschriftung.

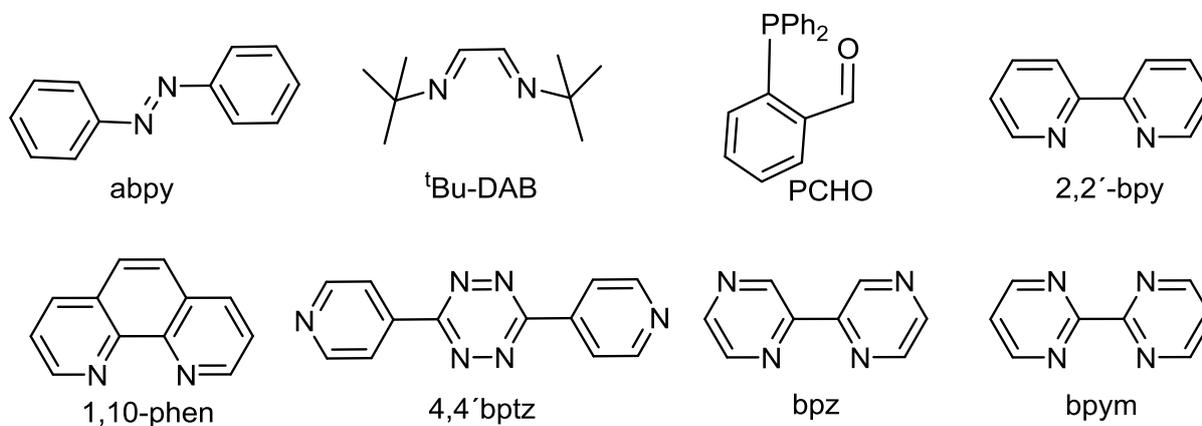


Abbildung 6.2.4: Liganden, die in diesem Kapitel in Vergleichskomplexen vorkommen. Oben von rechts nach links: 2,2'-Azobispyridin, 1,4-Di-tert-Bu-1,4-Diaza-2,3-butadien, 2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd, 2,2'-Bipyridin, unten von rechts nach links: 1,10-Phenanthrolin, 4,4'-Bispyridyl-1,2,4,5-tetrazin, 2,2'-Bipyrazin und 2,2'-Bipyrimidin.

6.3 Kristallstrukturanalysen

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen (5) und (9) wurden jeweils aus einer konzentrierten Dichlormethan-Hexan-Lösung durch langsames Verdunsten bei -16°C erhalten. Die Messung der Kristalle wurde von Dr. Wolfgang Frey an einem Apex II duo Diffraktometer der Firma Bruker bei jeweils bei -100°C durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden von Dr. Martina Bubrin mittels der Patterson-Methode und dem Programm SHELX-97^[169] gelöst. Nach einer multi-scan-Absorptionskorrektur^[170] wurden die Strukturen bis zur Konvergenz durch die full-matrix-least-squares on F^2 -Methode verfeinert. Da die Lösemittelmoleküle im Kristall von (5) nicht genau beschrieben werden können, wurde das PLATON/SQUEEZE Verfahren angewendet.^[171] Außer den Wasserstoffatomen wurden alle Atome anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden über das Riding-Modell verfeinert.

Der Komplex (5) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ in guter Qualität ($R_1 = 0.032$, $wR_2 = 0.075$, was besser ist im Vergleich zu der von E. Kianfar veröffentlichten Struktur mit $R_1 = 0.040$, $wR_2 = 0.097$) und ist in Abbildung 6.3.1 dargestellt. Ausgesuchte experimentelle und berechnete Bindungslängen und -winkel können Tabelle 6.3.1 entnommen werden. Der Vergleich der gemessenen und berechneten Bindungsparameter zeigt, dass die optimierten Bindungsparameter sehr gut die experimentelle Struktur wider geben.

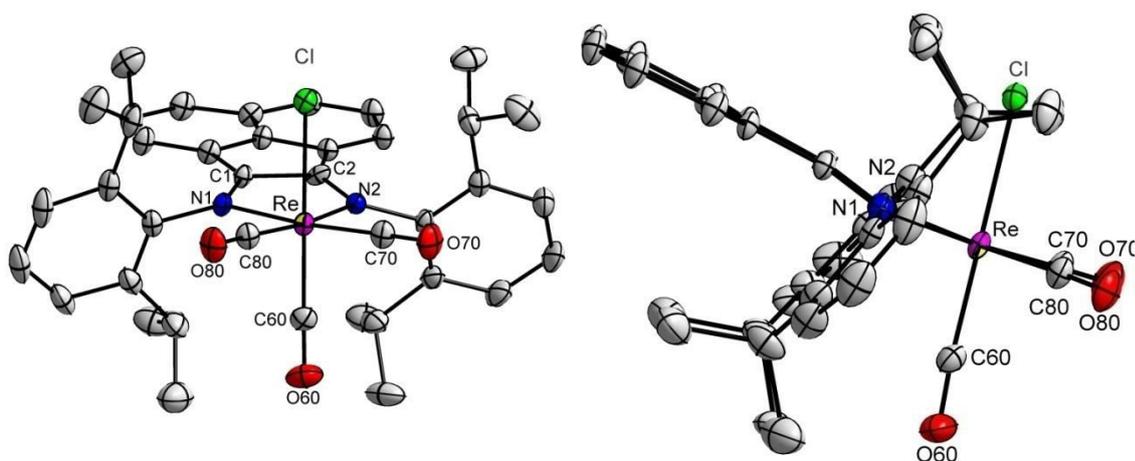


Abbildung 6.3.1: Kristallstruktur von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Pr-BIAN})]$ (5). Links von vorne und rechts von der Seite, abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%; die H-Atome wurden übersichtshalber weggelassen.

Wie für viele ähnliche Komplexe des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{DAB}$) bereits bekannt ist,^{[36],[57],[172]} zeigt auch (**5**) ausschließlich eine Konfiguration, die aus einer *fac*-Tricarbonylrhenium(I)-Einheit aufgebaut ist, an die ein α -Diiminchelatlignand und ein monodentater Ligand (Chlorid) koordiniert sind.

Mit den von 90° abweichenden Winkeln um das Rheniumatom lässt sich eine verzerrt oktaedrische Struktur für (**5**) ableiten. Sowohl der N1-Re-N2-Winkel mit $76.16(9)^\circ$ als auch die N-Re-Cl-Winkel sind mit $83.94(8)^\circ$ bzw. $83.80(7)^\circ$ deutlich kleiner als 90° , wohingegen die N-Re-CO_{ax}-Winkel (CO_{ax} = C60-O60) mit $96.24(13)^\circ$ bzw. $95.74(12)^\circ$ deutlich größer sind und so zu einer Verzerrung beitragen, wie dies auch bei $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{phen})]$ beobachtet wurde.^[173] Diese Verzerrung, die abgeschirmte Lage des Chloridatoms zwischen zwei Isopropylgruppen ($d(\text{H}\text{CMe}_2\text{-Cl}) = 3.46$ bzw. 3.50 \AA) (Abbildung 6.3.1 rechts) sowie der größere Abstand der CO_{ax}-Einheit von den anderen beiden Isopropylgruppen ($d(\text{H}\text{CMe}_2\text{-C60}) = 3.66 \text{ \AA}$) (Abbildung 6.3.1 rechts) führen zu deutlich verschiedenen chemischen Umgebungen für je zwei Isopropylgruppen, die durch eine eingeschränkte Rotation sogar auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala (vgl. Kapitel 6.2) beobachtet werden kann. Die Struktur kann daher auch als „arretierte“ Konformation beschrieben werden.

Die in Abbildung 6.3.1 auf beiden Bildern sichtbare angenäherte *ortho*-Position der N-Arylringe relativ zur π -Ebene der Naphthalineinheit ist eine Folge der sterischen Abstoßung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen,^[57] der Abstoßung der Isopropylgruppen vom Naphthalin und vom $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ und der besseren π -Orbitalüberlappung mit dem C=N π -System. Weiterhin auffallend ist die gestaffelte Anordnung der Isopropylgruppen zueinander und das Abknicken der N-Aryleinheit um 13.55 bzw. 14.72° relativ zur π -Ebene der Naphthalineinheit, welche vermutlich durch die Abstoßung des Chloratoms von den Isopropylgruppen erklärt werden kann.

Die Re-CO_{eq}-Bindungslängen (C70 und C80) liegen mit $1.925(3)$ - $1.931(3)$ im Bereich ähnlicher Re-Komplexe mit α -Diiminliganden oder Tetrazinliganden (s. Tabelle 3.3.1).^{[99],[146],[173]} Die Re-CO_{ax}-Bindung ist um 0.02 - 0.03 \AA länger als bei $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ -Komplexen mit L als 1,4-Diaza-2,3-butadienen (DAB) bzw. 1,10-Phenanthrolin,^{[99],[146],[173]} allerdings vergleichbar mit $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ -Komplexen mit anderen BIAN-Derivaten.^[64]

Die Re-N-Bindungen sind in den $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ -Komplexen im Fall der *ortho*-substituierten-BIAN-Derivate untereinander vergleichbar, aber im Vergleich zu *para*-substituierten-BIAN-Derivaten verlängert, was die Annahme der sterischen

Hinderung in den Ortho-substituierten unterstreicht.^[64] Die Re-Cl-Bindung ist mit 2.478(2) Å etwas länger als in vergleichbaren Komplexen mit 2.462(2) Å für [Re(CO)₃Cl(Mesityl-BIAN)]. Dieser Effekt wird vermutlich auch durch die Lage der Isopropylgruppen hervorgerufen.

Tabelle 6.3.1: Ausgesuchte experimentelle (exp) und berechnete (calc) Bindungslängen und –winkel von [Re(CO)₃Cl(ⁱPr-BIAN)] (5). Rechnung von Dr. S. Zališ.

Verbindung			Verbindung			Verbindung		
Bindung	-	-	Winkel	-	-	Winkel	-	-
[Å]	(5)exp	(5)calc	[°]	(5)exp	(5)calc	[°]	(5)exp	(5)calc
N1-C1	1.292(4)	1.292	N1-Re-N2	76.16(9)	75.4	C60-Re-C70	87.35(15)	87.5
N2-C2	1.275(4)	1.292	N1-Re-Cl	83.94(8)	85	C60-Re-C80	87.49(14)	87.5
C1-C2	1.521(4)	1.48	N2-Re-Cl	83.80(7)	85	C70-Re-C80	89.51(13)	90.1
Re-N1	2.180(3)	2.181	N1-Re-C60	96.24(13)	97.8	C70-Re-N1	173.05(11)	171.3
Re-N2	2.182(2)	2.181	N2-Re-C60	95.74(12)	97.8	C80-Re-N1	96.58(11)	97
Re-Cl	2.478(2)	2.471	C1-N1-Re	112.91(19)	113.4	C70-Re-N2	97.60(11)	97
Re-C60	1.908(3)	1.907	C2-N2-Re	113.16(19)	113.4	C80-Re-N2	172.30(11)	171.3
Re-C70	1.925(3)	1.929	N2-C2-C1	117.1(2)	117.4			
Re-C80	1.931(3)	1.929	N1-C1-C2	117.0(2)	117.4			
C60-O60	1.151(4)	1.156	C60-Re-Cl	179.45(10)	176.4			
C70-O70	1.153(4)	1.147	C70-Re-Cl	92.42(11)	90			
C80-O80	1.151(4)	1.147	C80-Re-Cl	93.00(10)	90			

Die nur geringe Abweichung der Bindungslängen der N=C- bzw. C-C-Bindungen im Vergleich zum freien Liganden (N=C: 1.295(6)/ 1.250(6) und C-C (1.526(3) Å)^[165] weisen auf nur eine geringe π -Rückbindung von Re zu dem guten π -Akzeptorliganden hin, [Re(CO)₃Cl(ⁱPr-BIAN)] liegt daher im Ausgangszustand mit nicht reduziertem Liganden vor. Der N-N-Abstand ist durch die Koordination an Rhenium um 0.12 Å im Vergleich zum freien Liganden verkürzt.^[174]

Der Komplex [Cu(PPh₃)(ⁱPr-BIAN)]PF₆ (**9**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c ohne den Einbau von Lösemitteln und ist in Abbildung 6.3.2 ohne das Gegenanion PF₆⁻ dargestellt. Ausgesuchte Bindungslängen und –winkel für ⁱPr-BIAN und (**9**) können Tabelle 6.3.2 entnommen werden.

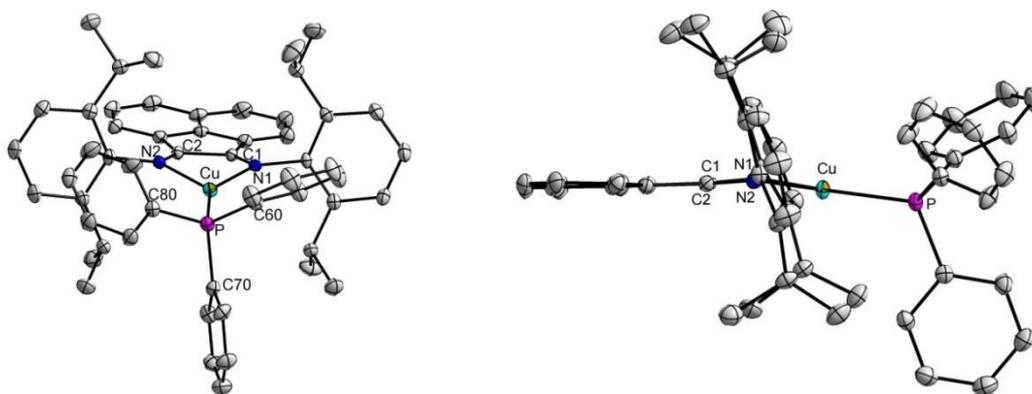


Abbildung 6.3.2: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(^i\text{Pr-BIAN})]\text{PF}_6$ (**9**). Links von vorne und rechts von der Seite, abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%; die H-Atome und das Gegenanion PF_6^- wurden übersichtshalber weggelassen.

Bemerkenswert bei dieser Struktur ist die Reduktion der Koordinationszahl (CN) des Kupfer(I) von vier auf drei, begünstigt durch die sperrigen Gruppen im Liganden. Der $^i\text{Pr-BIAN}$ -Ligand scheint das Kupfer-Atom mit Hilfe nur eines Triphenylphosphanliganden effektiv genug abschirmen können. Es ergibt sich eine verzerrt trigonal-planare Struktur um das Kupferzentrum, wie sie auch schon für das $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]^+$ -Ion^[175] oder den $[\text{Cu}(^i\text{Pr-BIAN})(\text{PCHO})]\text{PF}_6$ -Komplex^[162] (Struktur von PCHO s. Abbildung 6.2.4) bekannt ist.

Im Unterschied zum $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]^+$ -Ion^[175] sind die Winkel um das Cu-Atom in (**9**) nicht alle ähnlich, sondern liegen wie bei $[\text{Cu}(^i\text{Pr-BIAN})(\text{PCHO})]\text{PF}_6$ ^[162] für Intrachelatwinkel (N1-Cu-P bzw. N2-Cu-P) zwischen $143.95(4)^\circ$ bzw. $134.21(4)^\circ$ und sind damit deutlich größer als N1-Cu-N2 mit $81.79(6)^\circ$. Letzterer liegt im Bereich für vergleichbare Komplexe mit BIAN-Liganden ($79.2(1)$ - $81.8(1)^\circ$)^{[162],[164]-[166],[176]}, was durch die relativ starre Anordnung des Liganden und der räumlichen Nähe der Phenylringe zu den N-Arylringen erklärt werden kann. Für die Verbindung $[\text{Cu}(\text{Mes-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-BIAN})_2]\text{BF}_4$ wurden nicht-klassische H-Brückenbindungen ($3.0864(2)$ - $3.4506(2)$) (CH- π) postuliert, die sich zwischen den Phenylringen und den am nächstgelegenen H-Atomen in der Acenaphtheneinheit bzw. an den gegenüberliegenden Phenylringen befinden.^[163] Der dritte Phenylring befindet sich zwischen zwei Isopropylgruppen. Die N-Arylringe stehen nicht ganz senkrecht zur Naphthalinebene sondern sind um 7.3 bzw. 20.8° in Richtung Cu-Atom geneigt (Abbildung 6.3.2 rechts), vermutlich um dieses besser abschirmen zu können.

Tabelle 6.3.2: Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel von ⁱPr-BIAN und [Cu(PPh₃)(ⁱPr-BIAN)] (**9**).

Bindung			Winkel	
[Å]	ⁱ Pr-BIAN ^[174] (9)		[°]	(9)
N1-C1	1.295(6)	1.282(2)	N1-Cu-N2	81.79(6)
N2-C2	1.250(6)	1.277(2)	N1-Cu-P	143.95(4)
C1-C2	1.526(3)	1.514(2)	N2-Cu-P	134.21(4)
Cu-N1		2.0413(15)	C60-P-Cu	109.98(6)
Cu-N2		2.0699(15)	C80-P-Cu	111.09(6)
Cu-P		2.1743(5)	C70-P-Cu	117.91(6)

Die C=N- (1.282(2) und 1.277(2) Å) und C-C-Bindungslängen (1.514(2) Å) liegen im Bereich von Doppel- bzw. Einfachbindungen anderer, vergleichbarer Liganden und unterscheiden sich nach der Koordination an Kupfer nur wenig von den Werten für den freien Liganden (Tabelle 6.3.2), wobei die C=N-Bindungen um 0.01-0.03 Å variieren und die C-C-Bindung um 0.02 Å verkürzt ist. Daher kann von einem nicht reduzierten Liganden ausgegangen werden, und somit ergibt sich der Ausgangszustand für (**9**) zu [Cu^I(PPh₃)(ⁱPr-BIAN)]PF₆. Die C=N- und C-C-Bindungslängen im Liganden von (**9**) entsprechen auch den Werten strukturell ähnlicher Kupferkomplexe.^{[71],[163],[165]} Im Gegensatz zu (**5**) zeigt (**9**) eine stärkere Wechselwirkung vom Metall zu ⁱPr-BIAN, was an den vom freien Liganden stärker abweichenden Bindungslängen zu erkennen ist und somit eine stärkere π-Rückbindung im Ausgangszustand bedingt. Die Cu-N-Bindungslängen sind mit 2.0413(15) und 2.0699(15) Å in einem Bereich, der für strukturell ähnliche Komplexe bereits bekannt ist.^[162] Die Cu-P-Bindungslänge in (**9**) ist mit 2.1743(5) Å in (**9**) zu 2.172(1) Å ebenfalls in [Cu(ⁱPr-BIAN)(PCHO)]PF₆^[162] vergleichbar, aber länger als in Kupferkomplexen mit BIAN-Liganden und einer CN = 4 (2.224(1)-2.280(1) Å) in [Cu(PPh₃)₂(Ph-BIAN)]PF₆ bzw. [Cu(PPh₃)₂(Tol-BIAN)]PF₆.^[162] Der N1-Cu-N2-Winkel ist mit 81.79(6) im Vergleich zu [Cu(ⁱPr-BIAN)(MeCN)₂]]PF₆ mit 79 ° durch die geringere Koordinationszahl aufgeweitet.^[162] Aus der literaturbekannten Struktur von [Mo(CO)₄(ⁱPr-BIAN)]^[61] kann ebenfalls ein Ausgangszustand von (**6**) mit nicht reduziertem Liganden abgeleitet werden.

6.4 Cyclovoltammetrie

Um das elektrochemische Verhalten der Komplexe beurteilen zu können wurden zunächst von allen Verbindungen Cyclovoltammogramme (CVs) aufgenommen.

Die Abbildungen 6.4.1 bis 6.4.4 zeigen Teile der CVs für die Komplexe (**5**(Re)), (**7**(W))-(**9**(Cu)) und die gemessenen Daten sind in Tabelle 6.4.1 zusammengefasst. Die CVs von (**6**(Mo)) und vollständigen CVs des Liganden und der Komplexe (**5**)-(**9**) befinden sich im Anhang in den Abbildungen 9.2.20 und 9.2.31-9.2.34.

Tabelle 6.4.1: Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und Peakpotentialabstände ΔE der neu synthetisierten Komplexe (5**) - (**9**) und von (ⁱPr-BIAN).**

Verbindung	$E_{1/2}$ ^{b)} (ΔE) ^{c)}			
	^{a)}	Ox1	Red1	Red2 _{pc} Red3 _{pc}
ⁱ Pr-BIAN ^{e)}	--	-2.06 ^{d)}	-2.72 ^{d)}	
(5) ^{e)}	1.17 (140)	-1.11 (140)	-2.04 ^{d)}	
(6)	0.29 ^{d)}	-1.45 (110)	-2.40 ^{d)}	
(7)	0.22 ^{d)}	-1.40 (70)	-2.43 ^{d)}	
(8)	0.06 (90)	-1.56 (90)	-2.14 ^{d)}	2.70 ^{d)}
(9)	0.63 ^{d)}	-1.24 (110)	-2.07(120)	

a) Cyclovoltammogramme gemessen bei RT, in einer 0.1 M TBAP in DMF, GC-Elektrode, $v=100$ mV/s, b) in [V],

c) $\Delta E (= E_{pc} - E_{pa})$ in [mV], d) Peakpotential E_{pc} des irreversiblen Prozesses, e) in CH_2Cl_2 gemessen.

Wie aus den Abbildungen 6.4.1-6.4.3 ersichtlich ist, zeigen alle hier beschriebenen Metallcarbonylkomplexe für alle Vorschubgeschwindigkeiten bei Raumtemperatur sowie bei -50 °C eine erste reversible Reduktion. Zusätzlich haben $[Re(CO)_3Cl(L)]$ (**5**) und $[Cr(CO)_4(L)]$ (**8**) ($v > 50$ mV/s) eine reversible Oxidation und die Komplexe (**5**)-(**8**) eine zweite irreversible Reduktion. Der Chromkomplex (**8**) zeigt noch eine weitere irreversible dritte Reduktion.

Durch die erste Reduktion wird ein Elektron in das π^* -Orbital des ⁱPr-BIAN-Liganden addiert,^{[32],[61],[70],[177]-[179]} die Komplexe (**5**)-(**8**) lassen sich alle wie erwartet deutlich leichter reduzieren (0.50-0.95 V) als der freie Ligand.^[180] Dies liegt an einer Absenkung des Zielorbitals ($L(\pi^*)$) durch die Koordination an ein stark elektropositives Metall^[181] wodurch eine Erhöhung der Elektronendichte im Liganden bedingt wird.

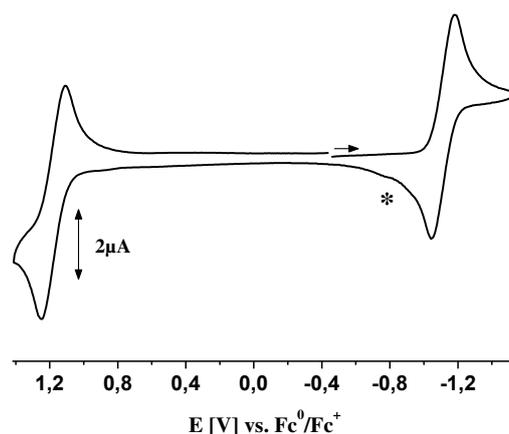


Abbildung 6.4.1: Cyclovoltammogramm von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Pr-BIAN})]$ (**5**) gemessen in CH_2Cl_2 , $v = 100 \text{ mV/s}$, RT, 0.1 M TBAP , Glassy Carbon-Elektrode.

Die Verbindung $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Pr-BIAN})]$ (**5**) weist eine erste reversible Reduktion bei -1.11 V auf, was im Vergleich zu $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tBu-DAB})]$ ^[146] um 0.64 V kathodischer liegt. Dies kann zum einen durch einen um 0.03 \AA kürzeren Re-N-Bindungsabstand und somit eine bessere π -Akzeptorfähigkeit von (Pr-BIAN) trotz einer geringeren π -Rückbindung vom Metall (s. vorheriges Kapitel) als auch durch das größere Ligandensystem erklärt werden. Wie in Abbildung 10.2.20 im Anhang zu erkennen ist, ist die zweite Reduktion irreversibel. Dieser Schritt kann einem EC-Mechanismus zugeordnet werden, wobei Chlorid abgespalten wird.^{[93],[146]} Die mit „*“ gekennzeichnete Stelle entspricht der re-oxidierten chloridfreien Spezies. Der Verlust des Halogens ist für die Reduktion von CO_2 in der Katalyse essentiell.^{[32],[37],[99],[146],[182]} Der $R2_{\text{pc}}\text{-}R1$ -Wert (0.93 V) zeigt im Vergleich mit strukturell ähnlichen Komplexen wie etwa $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{abpy})]$ ^[93] (0.76 V) oder $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tBu-DAB})]$ ^[146] (0.6 V), dass das Chlorid schwerer abgespalten wird, da auch nach der ersten Reduktion die Menge δ an transferierter Ladung aus dem Liganden über das Metall zu den Coliganden (s. Abbildung 3.5.1)^[32] verringert ist, vermutlich aufgrund einer schlechteren Mischung von metall- und ligandenzentrierten Orbitalen.

Der bereits für literaturbekannte, strukturell ähnliche Komplexe beschriebene vorherrschende Metallcharakter der bei der Oxidation^{[11],[87],[91],[92]} beteiligten Orbitale sorgt bei (**5**) für eine reversible $\text{Re}^{\text{+I}} \rightarrow \text{Re}^{\text{+II}}$ Oxidation, die in vielen vergleichbaren Komplexen irreversibel verläuft und für eine mögliche CO-Abspaltung in der normalerweise instabilen Re^{II} -Spezies (CO-Aktivierung) sorgt. Das Oxidationspeakpotential liegt im Vergleich zu $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tBu-DAB})]$ ^[146] unter

vergleichbaren Bedingungen um 0.32 V anodischer, vermutlich aufgrund der besseren σ -Donorfähigkeit des Ligandensystems. Die Reversibilität der Metall-Oxidation ist vermutlich, wie bei $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{}^t\text{Bu-DAB})]$,^{[99],[146]} auf die nicht-aromatischen Stickstoffatome in ${}^i\text{Pr-BIAN}$ zurückzuführen.

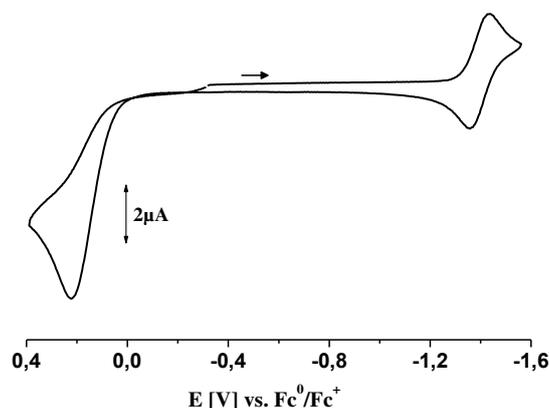


Abbildung 6.4.2: Cyclovoltammogramm von $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (7) gemessen in DMF, $v=100\text{ mV/s}$, RT, 0.1 M TBAP, Glassy Carbon-Elektrode.

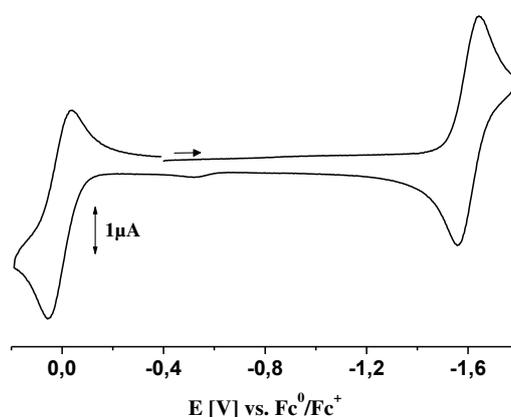


Abbildung 6.4.3: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (8) gemessen in DMF, $v=100\text{ mV/s}$, RT, 0.1 M TBAP, Glassy Carbon-Elektrode.

Die Reduktion der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (6), $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (7) und $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (8) findet ebenfalls auf dem Liganden statt^[61] und erfolgt in der Reihe (6) \approx (7) < (8) immer schwerer.^[180] Die leichteren Homologen werden vermutlich schwerer reduziert, da ihre Orbitale besser mit den Orbitalen der Stickstoffatome überlappen können und somit mehr Elektronendichte via π -Rückbindung zum Liganden verschoben werden kann. Eine Reduktion der nullwertigen Metalle wird innerhalb des Lösemittelfensters nicht erwartet und würde eventuell auch zu einer im Cyclovoltammogramm sichtbaren Dissoziation von CO führen, da es hierdurch zu einer

Überschreitung der 18 Valenzelektronenzahl in den $[M(CO)_4(L)]$ -Komplexen kommen würde.^[180] Ein $[M^0(CO)_4(L)]$ -Ausgangszustand ist für $M=Mo$ und $L=^iPr-BIAN$ bereits literaturbekannt^[61] und wird hier aufgrund der Homologie der Metalle und der relativ ähnlichen Redoxpotentiale für $M=W$ und Cr ebenfalls angenommen. Diese Annahme wird in den folgenden Kapiteln bewiesen werden.

Der reduzierte Komplex (**8**⁻) ist auf der Cyclovoltammetrie-Zeitskala stabil ($v=100$ mV/s) und neigt nicht zur Zweikernbildung, wie sie in der Literatur beschrieben wird.^[180] Die zweiten Reduktionen sind für alle Komplexe irreversibel und liegen unterhalb von -2.14 V. (**8**) zeigt noch eine dritte, ebenfalls irreversible Reduktion.

Die Oxidation von (**8**) ist für Vorschubgeschwindigkeiten von $v > 50$ mV/s reversibel bei $E_{1/2} = 0.06$ V und durch die oben erwähnte bessere Überlappung mit den ligandenzentrierten Orbitalen gegenüber der irreversiblen Oxidation des Wolfram- und Molybdänkomplexes bei 0.22 V bzw. 0.29 V erleichtert. Die Reversibilität der Oxidation von (**8**) ist insofern überraschend, da die postulierte metallzentrierte Oxidation zu einer instabilen 17 Valenzelektronen-Spezies führt.

Wie in Abbildung 6.4.4 zu erkennen ist zeigt $[Cu(PPh_3)(L)]^+$ (**9**) zwei reversible Reduktionen und eine irreversible Oxidation.

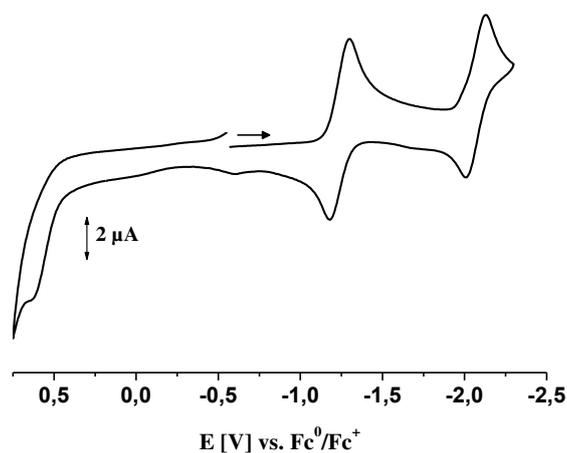


Abbildung 6.4.4: Cyclovoltammogramm von $[Cu(PPh_3)(^iPr-BIAN)]^+$ (**9**) gemessen in DMF, $v = 100$ mV/s, RT, 0.1 M TBAP, Glassy Carbon-Elektrode.

Wie im vorigen Kapitel mit Hilfe der C=N- und C-C-Bindungslängen gezeigt werden konnte, ist der Ausgangszustand von (**9**) als $[Cu^I(PPh_3)(L)]^+$ definiert. Folglich ist es sehr wahrscheinlich, dass die beiden reversiblen Reduktionen ausschließlich an den Liganden stattfinden, da Cu^I bereits eine stabile d^{10} -Konfiguration besitzt. Durch das tiefliegende

π^* -Orbital und die sehr gute σ -Donoreigenschaft von $i\text{Pr-BIAN}^{[55],[69]-[71],[162],[177]}$ wird die erste Reduktion auf dem $i\text{Pr-BIAN}$ -Liganden vermutet. Für die zweite Reduktion kann keine eindeutige Zuordnung getroffen werden, aber sie findet vermutlich, aufgrund des nicht zu negativen Reduktionspeakpotential am PPh_3 -Coliganden statt.

Auch bei diesem Komplex liegt die erste Reduktion wie erwartet anodischer (0.82 V) im Vergleich zum freien Liganden.^[180]

Wie bereits schon für $[\text{Cu}(i\text{Pr-BIAN})(\text{MeCN})_2]^+$ beschrieben wurde,^[68] handelt es sich bei der Oxidation von (**9**) um eine $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -Oxidation. Das Potential von (**9**) liegt 0.14 V anodischer als bei $[\text{Cu}(i\text{Pr-BIAN})(\text{MeCN})_2]^+$,^[68] und weist auf nur einen geringen Einfluss des Coliganden hin. So unterscheidet sich das Oxidationspotential von $[\text{Cu}(i\text{Pr-BIAN})(\text{MeCN})_2]^+$ lediglich um 0.04 V von dem von $[\text{Cu}(4-i\text{Pr-BIAN})(\text{PPh}_3)_2]^+$,^[68] was diese Vermutung unterstreicht.

6.5 ESR-Spektroelektrochemie

Die neutralen Komplexe sind alle diamagnetisch und nicht ESR-aktiv, daher erfolgte die Generierung der anionischen Spezies (**5**(Re)⁻)-(b9(Cu)⁻) in situ in einem ESR-Röhrchen mit einer Zwei-Elektroden-Konfiguration^[81] unter Schutzgas in einer 0.1M Bu_4NPF_6 -Lösung in Dichlormethan. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen und sind für (**5**⁻), (**6**(Mo)⁻) und (**9**⁻) in Abbildungen 6.5.1, 6.5.3 und 6.5.4 dargestellt, die Spektren von (**7**(W)⁻) und (**8**(Cr)⁻) sind analog zu (**6**⁻) und im Anhang in den Abbildungen 9.2.35 und 9.2.36 zu finden. Die Daten können den Tabellen 6.5.1 und 6.5.2 entnommen werden.

Die ESR-Spektren der oxidierten Spezies von (**5**) und (**8**) konnten weder bei 110 K noch bei 4 K gemessen werden, da es im ersten Fall durch eine hohe Spindichte auf dem Schwermetall Rhenium mit seiner hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstante zu einer schnellen Relaxation zwischen den energetisch nahe beieinander liegenden HOMO und HOMO-1 Orbitalen (DFT-Rechnung) kommt.^[99] Im Falle von Chrom scheint die Stabilität des Komplexes auf der ESR-Zeitskala nicht ausreichend zu sein.

Da bereits bei Raumtemperatur alle gemessenen ESR-Spektren starke ESR-Signale mit g-Werten nahe dem freien Elektron ($g_e = 2.0023$) mit nur geringen Linienbreiten von zeigen, kann für die reduzierten Komplexe (5)-(8) ein vornehmlich ligandenzentrierter Spin angenommen werden. Wäre die Elektronendichte vornehmlich am Metall lokalisiert, käme es durch eine große g-Anisotropie zu einer deutlich stärkeren Linienverbreiterung,^[100] die mit einer Verschiebung des g-Werts einher gehen würde (s. auch Abbildung 3.7.2 und Stone'sche Näherung^[101]). Alle g-Werte (2.0031-2.0068) liegen jedoch trotz der hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten von Rhenium und Wolfram nahe dem Wert für das freie Elektron und sprechen daher für die Formulierung $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L}^-)]$ bzw. $[\text{M}^0(\text{CO})_4(\text{L}^-)]$ (M= Mo, W, Cr) der anionischen Spezies (S= 1/2). Die Aufspaltung der ESR-Spektren von (5)-(8) in je fünf Linien entspricht der Hyperfeinkopplung zu den zwei äquivalenten Stickstoffatomen (^{14}N , I=1).

Tabelle 6.5.1: X-Band ESR-Daten der einfachreduzierten Komplexe (5)-(8), Werte in [G].

Verbindung ^{a)}	g	$a_{\text{iso}} (2^{14}\text{N})^{\text{b)}$	$a_{\text{iso}}(\text{M})^{\text{c)}$
(5 ⁻)	2.0042	6.10	34.9
(5 ⁻)calc ^{d)}	2.0060	5.00	-35.2
(6 ⁻)	2.0044	6.15	3.20
(7 ⁻)	2.0069	5.90	6.65
(8 ⁻)	2.0031	6.50	3.50

Elektrochemisch produzierte Spezies in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, RT, b) Anzahl der Stickstoffatome in Klammern, c) M= $^{185/187}\text{Re}$, M=, $^{95/97}\text{Mo}$, M= ^{183}W , M= ^{53}Cr , d) $g_1=2.010$, $g_2=2.008$, $g_3=2.000$, $A_1=-38.2 \text{ G}$, $A_2=-37.5 \text{ G}$, $A_3=-30.0 \text{ G}$.

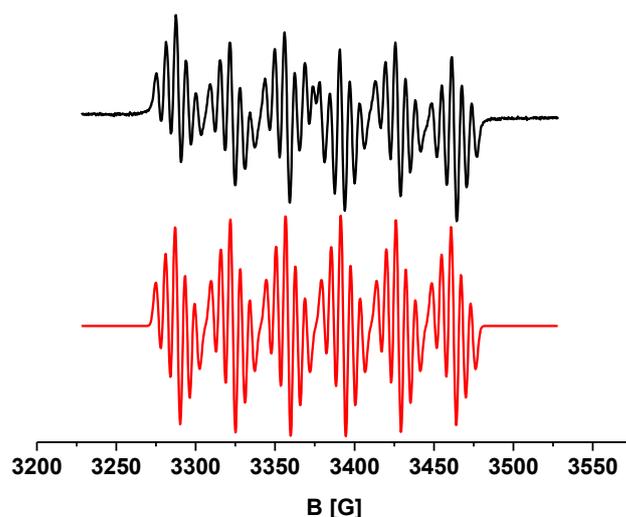


Abbildung 6.5.1: X-Band ESR-Spektrum des elektrochemisch generierten Spezies (5)- (oben) und Simulation (unten); gemessen und simuliert von Dr. A. Paretzki in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$.

Wie in Abbildung 6.5.1 zu erkennen ist, kommt es durch die Kopplung des freien Elektrons in der reduzierten Spezies mit dem Rheniumatom ($I = 5/2$) zu einer Aufspaltung des ESR-Spektrums in sechs Liniengruppen. Trotz einer Hyperfeinkopplung (σ/π -Hyperkonjugation)^{[32],[92],[102],[103]} durch den axial gebundenen ^{35,37}Cl-Liganden ($I = 3/2$), der zumeist für eine typische Linienverbreiterung sorgt,^[32] können dennoch Hyperfeinkopplungen zu den beiden äquivalenten Stickstoffatomen (Sextett von Quintetts) gesehen werden, was vornehmlich auf die Starrheit des Liganden und die dominante ^{185/187}Re-Kopplung ($I = 5/2$; 34.9 G) zurückzuführen ist.^[32]

Obwohl (**5**⁻) mit 34.9 G eine relativ hohe Metall-Kopplungskonstante aufweist, stimmen die Hyperfeinkopplungskonstante^{[32],[37]} der Stickstoffatome und der g-Wert^{[32],[94],[146]} (2.0042) mit ähnlichen Komplexen anderer α -Diiminliganden überein, was eine $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L}^-)]$ -Formulierung des Anions bekräftigt. Die aus der Simulation erhaltene Kopplungskonstante für Rhenium spiegelt ebenfalls deutlich die Natur des paramagnetischen Komplexes wieder, da aus a/a_0 ein nur mäßiger Metallanteil (zwei Isotope: ¹⁸⁵Re (natürliches Vorkommen 37.4%, $I = 5/2$; $a_0 = 1.25 \cdot 10^6$ G) und ¹⁸⁷Re (62.6%, $I = 5/2$; $a_0 = 1.27 \cdot 10^6$ G)) von ca. 0.27 % im SOMO des anionischen Komplexes (**5**⁻) berechnet werden kann. Das ESR-Spektrum von (**5**⁻) liefert keinerlei Hinweise auf die Beteiligung eines zweiten, nahe gelegenen LUMO-1-Orbitals.

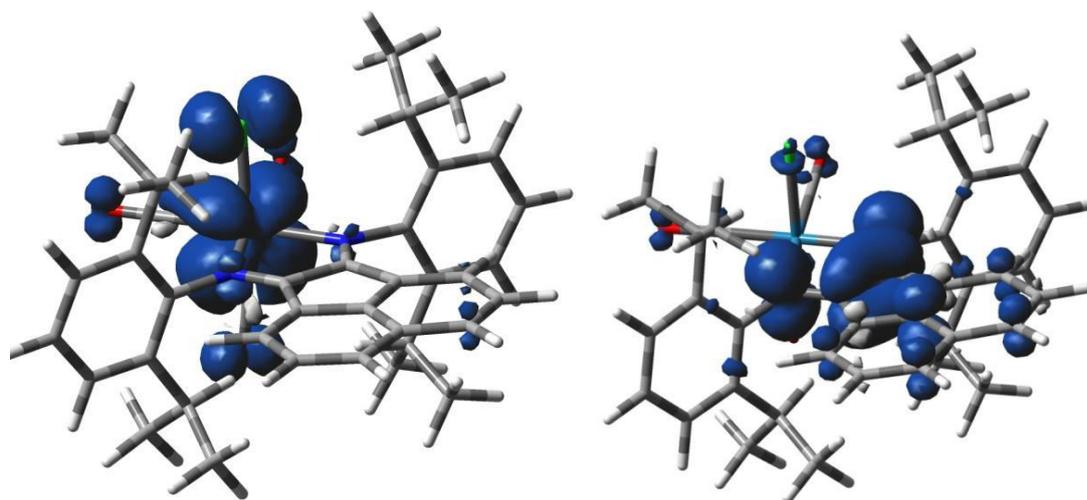


Abbildung 6.5.2: DFT berechnete Spindichten (PBE0/PCM-CH₂Cl₂) für $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]^n$ für $n = 1$ (links) und $n = -1$ (rechts). Rechnungen von Dr. S. Zališ.

In Abbildung 6.5.2 sind die DFT berechneten Spindichten der oxidierten (links) und reduzierten (rechts) Form von (**5**) gezeigt. In der oxidierten Form liegt die Spindichte hauptsächlich (0.730) an Rhenium und Chlorid (0.174). Somit findet die Oxidation in guter Übereinstimmung mit $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tBu-DAB})]$ ^[146] auch hier vornehmlich an der

Metall-Chlorid-Sektion statt. Auch die ADF-berechneten Spindichten für ($5^{\cdot-}$) (Abbildung 6.5.2 rechts) bekräftigen den ligandenzentrierten Charakter der Reduktion mit überwiegender Spindichte auf dem BIAN-Liganden (0.88), die berechneten Werte stimmen gut mit den experimentell gefundenen Werten überein (Tabelle 6.5.1).

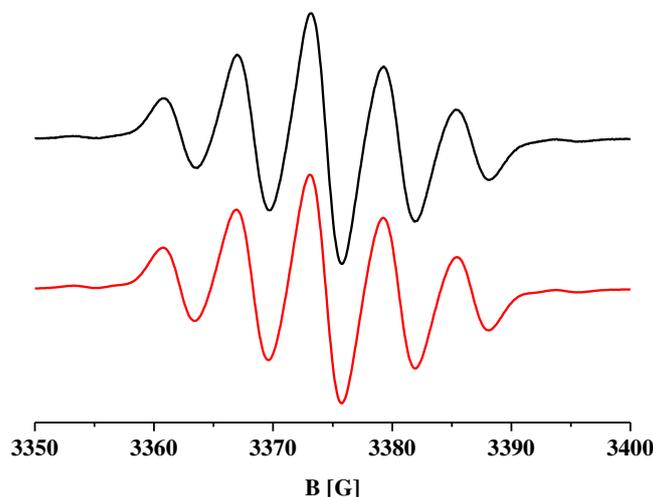


Abbildung 6.5.3: X-Band ESR-Spektrum des elektrochemisch generierten Spezies ($6^{\cdot-}$) (oben) und Simulation (unten); gemessen von Dr. A. Paretzki in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$.

Die zahlenmäßig größte, aber dennoch insgesamt recht geringe Abweichung des g -Wertes vom Wert für ein freies Elektron zeigt der reduzierte Komplex mit $M = \text{W}$ ($g_{\text{iso}} = 2.0069 \text{ G}$) dank der hohen Spin-Bahn-Kopplung für W (2089 cm^{-1})^[183], was auf eine ligandenzentrierte Spindichte mit nur einer geringen Metallbeteiligung in der reduzierten Spezies hindeutet. Dank der am Rand der Spektren zu beobachtenden Metallkopplungen (Abbildung 6.5.3 (Mo) und Abbildung 9.2.35 (W), Tabelle 6.5.1) kann die Metallbeteiligung für W (6.65 , $I = 1/2$, 14.3% natürliches Vorkommen und $a_0 = 2.06 \cdot 10^3 \text{ G}$ ^[184]), Mo (3.20 , $I = 5/2$, 15.9% natürliches Vorkommen und $a_0 = 707.9 \text{ G}$ ^[184]) und Cr (3.50 , $I = 1/2$, 9.5% natürliches Vorkommen und $a_0 = 266.98 \text{ G}$ ^[184]) zu 0.32 , 0.45 bzw. 1.31% berechnet werden. Diese Reihenfolge wurde bereits im Cyclovoltammogramm-Kapitel vermutet.

Tabelle 6.5.2: X-Band ESR-Daten des einfach reduzierten Komplexes ($9^{\cdot-}$), Werte in [G].

Verbindung ^{a)}	g	$a_{\text{iso}}^{14}\text{N}$	$a_{\text{iso}}^{63/65}\text{Cu}$	$a_{\text{iso}}^{31}\text{P}$
($9^{\cdot-}$)	2.0028	4.60	5.54	3.86

Elektrochemisch produzierte Spezies in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, RT.

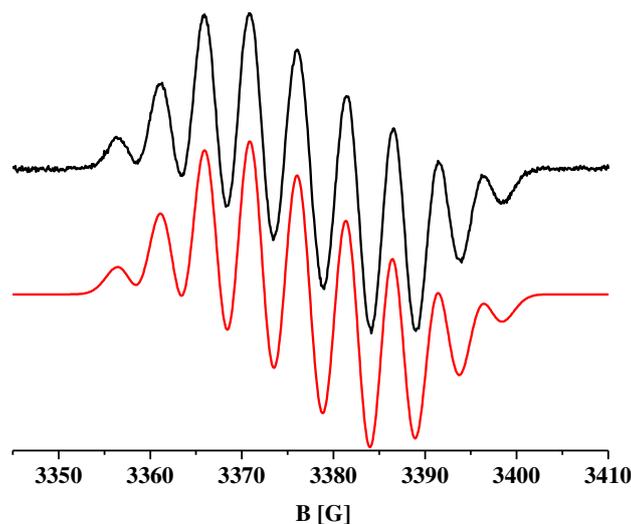


Abbildung 6.5.4: X-Band ESR-Spektrum des elektrochemisch generierten Spezies (9)^{•-} (oben) und Simulation (unten); gemessen von Dr. A. Paretzki in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP.

Abbildung 6.5.4 zeigt das ESR-Spektrum der reduzierten Spezies [Cu(PPh₃)(L)]PF₆ (9)^{•-}. Auch in diesem Komplex kann durch die geringe Abweichung des g-Werts von 2.0029 zum Wert für ein freies Elektron ($g_e = 2.0023$) und mit einer Signalbreite von 50 G ein vornehmlich ligandenzentrierter Spin und eine [Cu^I(PPh₃)(L⁻)]-Formulierung angenommen werden. Die theoretische Linienanzahl ergäbe sich aus $[(2nI+1)]$ mit ($I(^{63/65}\text{Cu}) = 3/2$, ($I(^{14}\text{N}) = 1$, ($I(^{31}\text{P}) = 1/2$) zu $4 \cdot 5 \cdot 2 = 40$ Linien. Zu sehen ist ein überlagertes Spektrum mit 9 Linien und einem Abstand von ca. 5 G, das mit $a(2N) = 4.6$ G, $a(\text{Cu}) = 5.5$ G und $a(\text{P}) = 3.9$ G simuliert werden kann.

Die errechnete Metallbeteiligung (a/a_0) an der Spindichte für das Cu liegt bei 0.25 % (^{63}Cu $I = 3/2$, 69.17 % natürliches Vorkommen, $a_0 = 2139.2$ G; ^{65}Cu $I = 3/2$, 30.83 % natürliches Vorkommen, $a_0 = 2289.2$ G)^[184].

g-Wert und Stickstoffkopplungen sind mit den Werten des literaturbekannten Komplexes [Cu(PPh₃)₂(bpz⁻)]^[185] (s. Abbildung 6.2.4) vergleichbar, die Kopplungskonstanten zu Kupfer bzw. Phosphor sind in (9)^{•-} allerdings deutlich (8.9 bzw. 12 G) geringer. Dies liegt vermutlich an der reduzierten Koordinationszahl und weist auf einen Spin hin, der fast ausschließlich um den Liganden lokalisiert ist.

6.6 IR-Spektroelektrochemie

Alle Messungen zur IR-Spektroelektrochemie wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung von Bu_4NPF_6 in Dichlormethan ((**5**)(Re)) oder in DMF ((**6**)(Mo), (**7**)(W)) unter Verwendung einer optisch-transparenten Dünnschichtzelle (OTTLE-Zelle)^[91] von Dr. J. Fiedler durchgeführt.

Die Spektren der IR-spektroelektrochemischen Messung der Reduktion und Oxidation von (**5**) sind in den Abbildungen 6.6.1 und 6.6.2, die Spektren der Reduktion von (**6**) und (**7**) in den Abbildungen 6.6.3 und 6.6.4 dargestellt. Verbindung (**8**(Cr)) konnte nicht gemessen werden, da der Komplex zu labil ist. Alle Werte sowie die Ergebnisse der DFT-Rechnung für (**5**), die von Dr. S. Zališ durchgeführt wurden, können Tabelle 6.6.1 entnommen werden.

Tabelle 6.6.1: CO-Streckschwingungsfrequenzen zu den IR-spektroelektrochemischen Messungen von (**5**)-(8), gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M TBAP}$ bei RT, Pt-Elektroden. (**5**): Experimentelle (exp.) und von Dr. S. Zališ G09/PBE0/PCM- CH_2Cl_2 berechnete (calc) CO-Streckschwingungen in cm^{-1} .

Verbindung	Banden	$\Delta_{\text{red}}^{\text{a)}$	Anion	Neutral	Kation	$\Delta_{\text{ox}}^{\text{a)}$
(5) ^{b)} exp.	A2	64	1961	2025	2092	67
	B	52	1885	1937	2034	97
	A1	48	1856	1904	2003	99
(5) calc	A2	27	1999	2026	2089	63
	B	49	1885	1934	2018	84
	A1	44	1865	1909	1989	80
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{}^t\text{Bu-DAB})]^{[146]}$ _{b)}	A2	34	1988	2022	2096	74
	B	51	1862	1913	2032	119
	A1	47	1856	1903	1987	84
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]^{[85], \text{b)}$	A2	23	1996	2019		
	B	34	1883	1917	--	--
	A1	27	1868	1895		
(6) ^{c)}	A1	24	1982	2006		
	B1/A1	46/ 60	1861/ 1847	1907 (br)	--	--
	B2	51	1809	1860		
(7) ^{c)}	A1	26	1974	2000		
	B1/A1	55	1845 (br)	1900 (br)	--	--
	B2	57	1806	1863		

a) Δ_{red} bzw. Δ_{ox} = CO-Streckschwingungsdifferenzen: Neutral-Anion, bzw. Kation-Neutral, b) gemessen in CH_2Cl_2 , c) gemessen in DMF.

Die asymmetrische Substitution von **(5)** spiegelt sich in den drei IR-Carbonylschwingungsbanden im Ausgangszustand der *fac*-[Re(CO)₃Cl(L)]-Einheit wider.^{[86],[94]} Es handelt sich hierbei um A₁, A₂ und B-Übergänge. Die Größenordnung der Aufspaltung der zweifach entarteten Rasse E in A₁ und B ist von der Größenordnung der Störung in **(5)** durch den Coliganden (Chlorid) abhängig (Erniedrigung der C_{3v} Symmetrie). In Abbildung 3.5.1 können die möglichen asymmetrischen Valenzschwingungen mit zugehöriger Benennung eingesehen werden. Die Bande bei ca. 2000 cm⁻¹ kann dabei der CO_{ax}-Einheit zugeschrieben werden und wird im Folgenden als A-Bande bezeichnet, als E-Banden werden die zugehörigen CO_{eq}-Banden bezeichnet. Die neutralen Verbindungen *fac*-[Re(CO)₃Cl(L)] und [M(CO)₄(L)] (mit M= Cr, Mo, W) zeigen die erwarteten IR-Carbonylschwingungsbanden in der Region um 2000-1850 cm⁻¹.^{[10],[11],[32],[37],[74],[99],[146],[157],[186]}

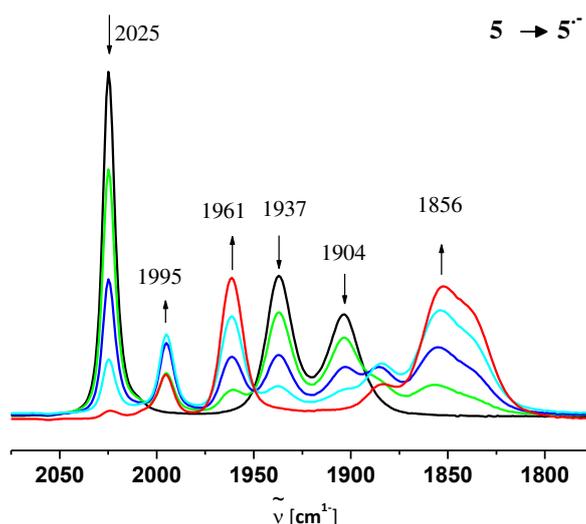


Abbildung 6.6.1: IR-Spektroelektrochemie von **(5)**⁻; gemessen von Dr. J. Fiedler in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP und bei RT in einer OTTLE-Zelle.^[91]

Nach der Reduktion von **(5)** verschieben sich alle asymmetrischen Streckschwingungsbanden der Carbonylgruppen (Abbildung 6.6.1) wie erwartet von 2025, 1937 und 1904 cm⁻¹ zu niedrigeren Frequenzen (1961, 1885 und 1856 cm⁻¹) (Tabelle 6.6.1).^{[32],[36],[85]} Allerdings scheint sich im Zuge der Reduktion mehr als ein Produkt zu bilden, was an den zusätzlichen Banden/ Schultern und dem Verlust an isosbestischen Punkten zu erkennen ist. Der Ausgangskomplex kann nach Reoxidation nur zu 85% wieder erhalten werden. Im Cyclovoltammogramm von **(5)** (s. Abbildung 6.4.1) kann die Bildung dieser zweiten Spezies (mit „*“ markierte Stelle) nach Reoxidation bei genauerem Hinsehen bereits erkannt werden. Vermutlich handelt es sich dabei um eine langsame

Abspaltung von Chlorid, die bereits nach der ersten Reduktion auftritt, im Gegensatz zu anderen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ -Komplexen, bei denen dies bekanntermaßen erst nach der zweiten Reduktion zu beobachten ist.^{[93],[94],[182]}

Die im Vergleich zu ähnlichen α -Diimin-Komplexen vergleichbare und relativ geringe Verschiebung von 30-52 Wellenzahlen ist ein weiterer Beweis dafür, dass die Reduktion zu größten Teilen am Liganden stattfindet und der Metallbeitrag nicht sehr groß ist. Durch die Reduktion wird nicht nur die Elektronendichte im Liganden, sondern auch im ganzen Komplex erhöht. Dies wird durch eine Mischung der Orbitale bei der Komplexbildung (Delokalisation) ermöglicht und hat wiederum eine verstärkte Rückbindung aus den d-Orbitalen von Rhenium in die unbesetzten π^* -Orbitale der CO-Einheiten zur Folge. Die „Besetzung“ eines solchen π^* -Orbitals bedingt immer eine Schwächung der (CO)-Bindung, wodurch weniger Energie gebraucht wird um die Streckschwingung anzuregen. Dieser Zusammenhang spiegelt eine indirekte Wechselwirkung zwischen den CO- und dem ¹Pr-BIAN-Liganden wieder, wodurch auch die im Vergleich zur Oxidation geringere Verschiebung der CO-Banden erklärt werden kann.^[187] Der Vergleich von experimentellen und berechneten CO-Schwingungsbanden (Tabelle 6.6.1) zeigt, dass die Berechnungen mit der PCM Lösungsmittelkorrektur den Ausgangszustand des IR-Spektrums sowie die Verschiebungen der CO-Schwingungsfrequenzen zu höheren Werten im Zuge der Oxidation und zu niedrigeren Werten im Zuge der Reduktion durch die Rechnungen von Dr. Stanislav Zališ gut wiedergegeben werden können.

Die Verschiebung der Banden ist dabei um so größer, je besser der Ligand π -akzeptierend (Rückbindung von $d(\text{M}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$) ist.^[94] Im Vergleich zu dem schlechter π -akzeptierenden Liganden 2,2'-Bipyridin (Tabelle 6.6.1) sind die Verschiebungen für (**5**) größer, wobei die π -Akzeptorfähigkeit von ^tBu-DAB recht ähnlich der des BIAN-Liganden ist. Diese Reihenfolge lässt sich auch mit Hilfe der Betrachtung der absoluten Wellenzahlen der A_2 -Bande der Komplexe zeigen, denn je energetisch höher die Bandenlage im Ausgangszustand ist, desto schlechter π -akzeptierend ist der Ligand.

Der Abstand der zwei E-Banden im Ausgangszustand unterscheidet sich nur wenig von dem der reduzierten Spezies ($\Delta(\Delta) = 4 \text{ cm}^{-1}$). Somit kann von einer nur geringen strukturellen und/oder elektronischen Änderung nach Reduktion ausgegangen werden.

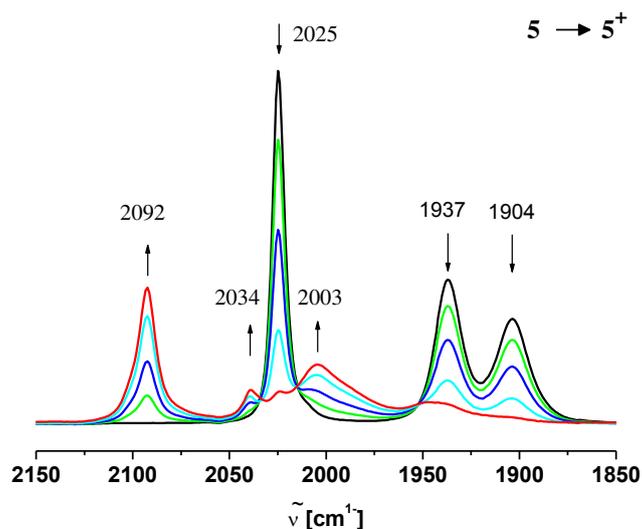


Abbildung 6.6.2: IR-Spektroelektrochemie von (5)⁺; gemessen von Dr. J. Fiedler in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP und bei RT in einer OTTLE-Zelle.^[91]

Durch die elektrochemische Oxidation (Abbildung 6.6.2) verschieben sich die drei ursprünglichen Carbonyl-Streckschwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen (Tabelle 6.6.1). Diese Verschiebung um 67-99 Wellenzahlen zu höheren Energien ist ein Hinweis dafür, dass die Oxidation überwiegend am Metallatom (Re^I→Re^{II}-Oxidation) stattfindet. Durch die metallzentrierte Oxidation wird die π -Rückbindung aus den d -Orbitalen des Metalls in die unbesetzten π^* -Orbitale der CO-Einheit geschwächt, da hierbei die Elektronendichte am Metall erniedrigt wird. Dies führt zu einer Stärkung der CO-Bindung und somit ist eine größere Energie für die Anregung der CO-Valenzschwingung nötig. Diese experimentellen Beobachtungen können durch die von Dr. Stanislav Zališ durchgeführten DFT-Rechnungen (Tabelle 6.6.1) bestätigt werden. Die Oxidation ist nur zu 85 % reversibel, aber auch hier wird der Komplex zersetzt. Wie für ähnliche Komplexe bereits bekannt ist, wird hierbei ein CO-Coligand abgespalten.^{[11],[86],[99],[146]} In den aufgenommenen Spektren verschwinden die Carbonylbanden während des Oxidationsprozesses daher nicht vollständig bis zur Grundlinie.

Im Vergleich zu [Re(CO)₃Cl(^tBu-DAB)]^[146] fallen die Verschiebungen der CO-Banden meist kleiner aus ($\Delta(\Delta)$ = 16-17 cm⁻¹). Dies bedeutet, dass der Metallanteil im zuletzt genannten Komplex größer ausfällt als bei (5).

Die unterschiedlichen Intensitäten der Banden für die neutrale und kationische Form von (5) wurden auch schon für ähnliche α -Diimin-Komplexe beobachtet und deuten auf signifikante strukturelle Änderungen durch die Oxidation hin.^{[99],[146]}

Die Komplexe (6)-(8) weisen eine C_{2v} -Symmetrie auf^[95] und es werden vier CO-Schwingungsbanden (A_1 , B_1 , B_2 und A_1) erwartet.^[10] Allerdings ist für ähnliche Komplexe bereits bekannt, dass die beiden mittleren Banden oft überlagert sind.^[10]

Die Banden liegen für (6(Mo)) im Neutral- und im reduzierten Zustand bei höheren Wellenzahlen als für (7(W)), da die π -Rückbindung aus den d -Orbitalen von Mo in die π^* -Orbitale der Carbonyle aufgrund von passenderen Größenverhältnissen der beteiligten Orbitale stärker ist als bei W.

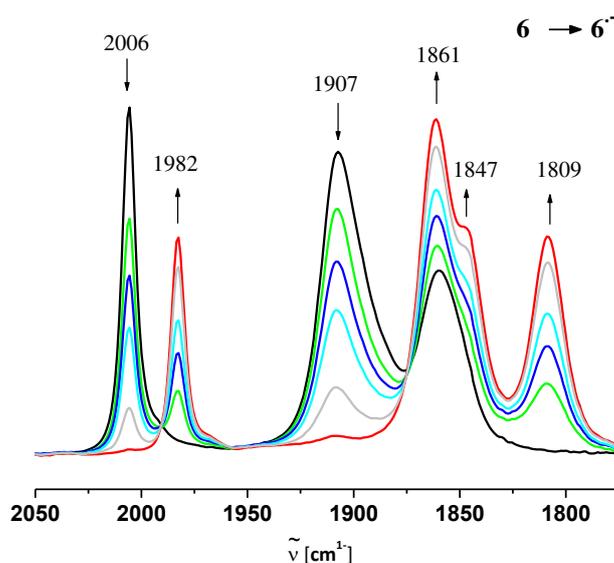


Abbildung 6.6.3: IR-Spektroelektrochemie von (6)⁻, gemessen von Dr. J. Fiedler in DMF/ 0.1 M TBAP und bei RT in einer OTTLE-Zelle.^[91]

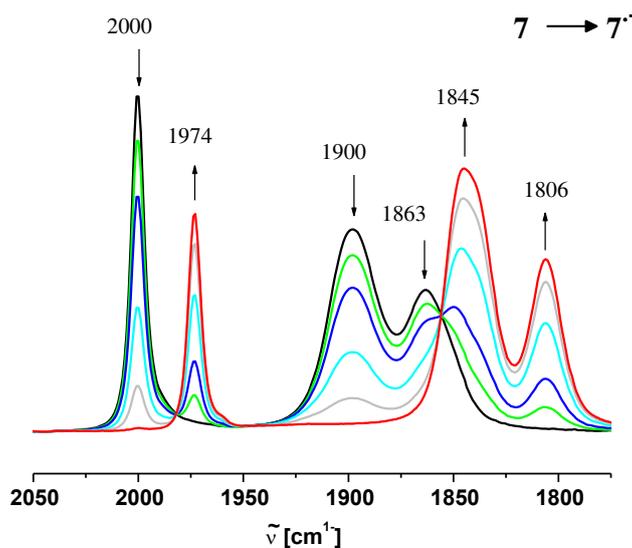


Abbildung 6.6.4: IR-Spektroelektrochemie von (7)⁻, gemessen von Dr. J. Fiedler in DMF/ 0.1 M TBAP und bei RT in einer OTTLE Zelle.^[91]

Die Reduktion ist für **(6)** nahezu reversibel, wobei eine leichte Zersetzung bereits beginnt. Für **(7)** ist sie komplett reversibel wie aus den isosbestischen Punkten gefolgt werden kann.

Wie auch schon bei **(5)** verschieben sich die CO-Schwingungsbanden aufgrund der Reduktion (Abbildung 6.6.3 und 6.6.4) wie erwartet zu niedrigeren Frequenzen (Tabelle 6.6.1).^[10] Die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen durch die Reduktion beruht auf dem gleichen Prinzip wie bei **(5)**.

Die größere Separierung der mittleren CO-Banden in **(6⁻ (Mo))** (Abbildung 6.6.3) im Vergleich zu **(7⁻ (W))** (Abbildung 6.6.4) weist auf eine stärkere Störung der Symmetrie durch die Reduktion im ersten Fall hin.^[10] Dies kann möglicherweise durch die geringere Größe von Molybdän im Vergleich zu W erklärt werden, da hierbei weniger Platz für die Liganden zur Verfügung steht und das System somit empfindlicher auf Veränderungen reagiert. Die Verschiebung von 24-60 cm⁻¹ deutet wie bei der Re-Spezies auf eine ligandenzentrierte Reduktion und damit eine $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{iPr-BIAN}^-)]$ -Formulierung mit einem etwas größeren Metallbeitrag im Ausgangszustand für **(6)** im Vergleich zu **(7)** und bei beiden im Vergleich zu **(5)**, hin. Das gleiche Ergebnis konnte bereits schon aus den Cyclovoltammogrammen erhalten werden und unterstreicht die Richtigkeit dieser Aussage.

6.7 UV/Vis- Spektroelektrochemie

Alle Messungen zur UV/Vis-Spektroelektrochemie wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung von Bu₄NPF₆ in Dichlormethan (**(5(Re))**) oder DMF (**(6(Mo))**, **(7(W))** und **(9(Cu))**) unter Verwendung einer optisch-transparenten Dünnschichtzelle (OTTLE-Zelle) von Dr. J. Fiedler oder Dr. A. Grupp durchgeführt.^[91] Die Einelektronenreduktionsprodukte **(5)⁻**-**(7)⁻** und **(9)⁻** sind in Abbildungen 6.7.2, 6.7.5-6.7.6, das Einelektronenoxidationsprodukt **(5)⁺** in Abbildung 6.7.3 dargestellt. Die Daten sind in Tabelle 6.7.1 zusammengefasst. Aufgrund der Irreversibilität der zweiten Reduktionen sowie der Oxidationen von **(6)** und **(7)** wurde auf die Messung der UV/Vis-SEC an dieser Stelle verzichtet. **(8)** ist auch hier wieder für die Messungen zu labil.

Für die Rheniumcarbonylverbindungen sind im Allgemeinen intensive Absorptionen im langwelligen Bereich bekannt.^{[11],[24],[25],[28],[32],[37],[86],[87],[97],[172]} Die energetisch niedrigst liegenden Absorptionen können Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen (= MLCT)

zugeordnet werden. Dabei werden Elektronen aus besetzten d-Orbitalen des Metalls in unbesetzte und energetisch tiefliegende (s. Abschnitt 2.4) π^* -Orbitale der Liganden übertragen. Wie in Abbildung 6.7.1 zu erkennen ist, wird hierbei das Metall „oxidiert“ während der Ligand „reduziert“ wird.

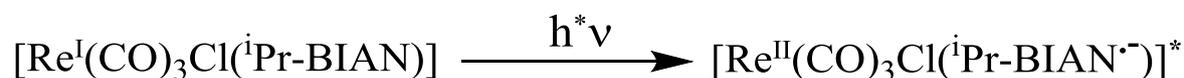


Abbildung 6.7.1: Elektronische Anregung von Rheniumcarbonylkomplexen mit dem ${}^i\text{Pr-BIAN}$ -Liganden unter der Einwirkung von Licht.

Der Komplex (5) zeigt langwellige Absorptionen im Ausgangszustand bei 235 nm, 294 nm, 348 nm, 368 nm, 498 nm und 522 nm (MLCT: $d(\text{Re}) \rightarrow (\pi^*({}^i\text{Pr-BIAN}))^*$). Die TD-DFT-Rechnung bestätigt den MLCT als (HOMO-1 \rightarrow LUMO)-Übergang bei 507 nm, ein zweiter erlaubter MLCT (HOMO \rightarrow LUMO+1)-Übergang errechnet sich bei 387 nm. Die zweite Absorption um 500 nm kann dem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang zugeordnet werden, der zwar weniger, aber dennoch ausreichend wahrscheinlich ist. Alle berechneten Werte der Elektronen-Übergänge sind in Tabelle 6.7.2 aufgelistet. Die von Dr. Stanislav Zališ durchgeführten TD-DFT-Rechnungen zeigen, dass HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 nahe beieinander liegen und hauptsächlich aus den $\text{Re}(d\pi)$ -Orbitalen mit einer Beteiligung von Chlorid- und Carbonylliganden bestehen. Das π^* -Orbital von (${}^i\text{Pr-BIAN}$) macht 88 % des LUMOs aus mit nur 4 % Metallanteil (d_{xz}). Das LUMO+1 hat nur wenig $\pi^*(\text{BIAN})$ -Charakter und ist vom LUMO mit 0.71 eV separiert. Somit kann die in der Einleitung beschriebene Vermutung, dass die beiden π^* -Akzeptororbitale von BIAN und der Naphteneinheit energetisch nahe beieinander liegen und es zu dadurch zu einer Konkurrenz um die Besetzung zwischen den beiden Orbitalen nach der Reduktion kommen kann, als falsch angesehen werden. Die Übergänge unter 400 nm können Intra-Ligand-Übergängen (IL) zugeordnet werden, welche im freien Liganden auch auftreten (Tabelle 6.7.1).^[172] Die Energie des energetisch niedrigst gelegenen Bandenmaximums stimmt mit 2.50 eV auch gut mit dem Abstand zwischen Oxidation und Reduktion 2.28 eV ($\Delta E_{\text{red/ox}}$) in der Cyclovoltammetrie überein.

Die Differenz aus $(E_{\text{opt}} - \Delta E_{\text{red/ox}} = \chi)$,

wobei χ die Energie ist, die für intra- und intermolekulare Reorganisation durch die MLCT-Anregung gebraucht wird,^[32] fällt mit $\chi = 0.22$ eV im Vergleich zu

[Re(CO)Cl(^tBu-DAB)] mit $\chi = 0.64$ eV bzw. [Re(CO)Cl(bpym)] (Liganden Abbildung 6.2.4) mit $\chi = 0.78$ eV^[32] relativ gering aus. Folglich ist die strukturelle Änderung durch die Anregung nicht so groß wie in den letzten beiden Fällen oder der MLCT-Charakter des elektronischen Übergangs ist in (5) gegenüber den anderen beiden geringer.^[32] Die im Vergleich zu [M(CO)₄(L)] relativ hohe Absorptionsenergie kommt durch ein stabilisiertes HOMO zustande, was auch in guter Übereinstimmung mit dem wesentlich höheren Oxidationspotential von (5) im Vergleich zu (6)-(8) in der Cyclovoltammetrie ist. Die Absorptionsenergie steigt in der bekannten Reihenfolge Cr < Mo < W (Tabelle 6.7.1).^{[10],[74]}

Tabelle 6.7.1: Absorptionsdaten zur UV/Vis-SEC von (5)-(7) und (9), molare Extinktionskoeffizienten ϵ [$10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$].

Verbindung	Ausgangszustand	Anion	Kation
(5) ^{a)}	235 (9.8)	235 (9.2)	236 (10.0)
	294 (5.3)	294 (5.1)	288 (7.2)
	330 (3.1)	328 (3.4)	329 sh
	368 (2.5)	375 (3.2)	345 (5.5)
	498 (3.1)	498 (2.8)	449 (3.1)
	522 (3.1)	1140 (0.1)	982 (0.2)
(6) ^{b)}	235 (28.2)	238 (28.8)	
	262 sh	265 sh	
	301 (12.5)		
	331 (6.7)	302 (13.2)	
	401 (4.6)	366 (8.1)	
	425 sh	425 sh, 543 sh	
	627 (14.5)	616 (5.1)	
(7) ^{b)}		1310 (0.4)	
	261 (6.4)	265 (6.7)	
	300 (3.5)	305 sh	
	322 (2.1)	361 (2.9)	
	406 (1.9)	425 sh	
(9) ^{b)}	613 (5.7)	597 (1.5)	
		1290 (0.2)	
	261 (58.3)	260 (54.0)	
		275 sh	
(9) ^{b)}	320 (33.8)	310 (28.3)	
		325 sh	
	449 (8.8)		
(ⁱ Pr-BIAN) ^{a)}	274 (1.7), 310 (1.6), 347 (0.5), 365 (0.3), 410 sh		

a) gemessen in CH₂Cl₂, b) gemessen in DMF.

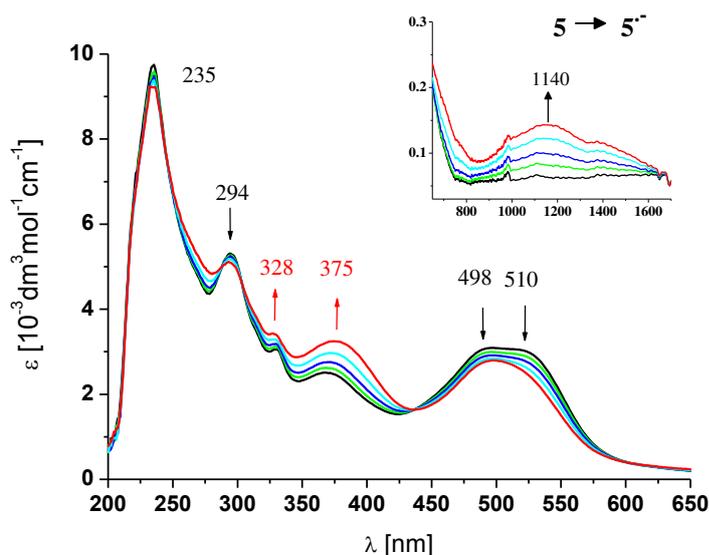


Abbildung 6.7.2: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung des elektrochemisch generierten Spezies (5)⁻, in CH₂Cl₂/0.1 M TBAP und bei RT, gemessen von Dr. J. Fiedler in einer OTTLE-Zelle.^[91]

Durch die Reduktion von (5) (Abbildung 6.7.2) verschieben sich die Banden der langwelligen MLCT-Absorptionen nur sehr wenig zu niedrigeren Wellenlängen und verlieren etwas an Intensität. Dieses Verhalten kann mit der Besetzung eines π^* -Orbitals in Einklang gebracht werden, da aufgrund der nun erhöhten Elektronendichte und damit verbundenen schlechteren π -Akzeptorfähigkeit des Liganden und des Spinverbots des Übergangs der $d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Tz})$ -MLCT an Intensität verliert.^[93] Zusammengefasst kann auch hier eindeutig gezeigt werden, dass die Reduktion ligandenzentriert abläuft. Durch die Reduktion entsteht bei 1140 nm eine schwache NIR-Bande, die einem Intra-Ligand-Übergang (IL) von (ⁱPr-BIAN)⁻ zwischen dem einfach besetzten LUMO von α -Diimin und dem LUMO-1, lokalisiert an der Naphthalineinheit. Das von Fedushkin *et al.* synthetisierte Anion [ⁱPr-BIAN⁻](Mg(THF)₂(μ O₂C₂Ph₄))(C₆H₆)₄ zeigt diesen Übergang ebenfalls bei ca. 1100 nm.^[72] Die Übergänge bei 346 und 375 nm entsprechen laut der DFT-Rechnung einem $\beta\text{HOMO} \rightarrow \beta\text{LUMO}+1$ bzw. einem $\alpha\text{HOMO}-1 \rightarrow \alpha\text{LUMO}$ Übergang.

Im Zuge der weiteren Reduktion kommt es zur Bildung einer zweiten Spezies, welche vermutlich aus der in der SEC-IR bereits gezeigten Chlorid-Abstraktion resultiert. Diese zweite Spezies zeigt andere spektrale Übergänge, welche in Abbildung 9.2.37 im Anhang dargestellt sind.

Tabelle 6.7.2: Mittels TD-DFT (PRE0/PCM-CH₂Cl₂) berechnete Übergänge von [Re(CO)₃Cl(L)]ⁿ mit Oszillatorstärken größer 0.005^{a)} von Dr. S. Zališ.

n=	Hauptanteil [%]	Übergang [nm]/ Energie ^{b)} [eV]	Oszillator- stärke	exp. Absorptions- maximum [nm]/ (ε [10 ³ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹])
0	97 (HOMO-1 → LUMO)	2.44 (507)	0.169	510 (3.1)
	84 (HOMO → LUMO+1)	3.20 (387)	0.119	368 (2.5)
	91 (HOMO-8 → LUMO)	3.77 (329)	0.046	
	76 (HOMO-10 → LUMO)	3.83 (324)	0.123	348 (3.0)
	14 (HOMO-6 → LUMO+1)	3.96 (313)	0.158	
	98(αHOMO → αLUMO)	1.15 (1073)	0.018	
	84 (βHOMO-1 → βLUMO)	2.76 (449)	0.05	
-1	81(αHOMO → αLUMO+2)	3.02 (410)	0.066	
	79(αHOMO-1 → αLUMO)	3.29 (377)	0.102	375 (3.2)
	67(αHOMO → αLUMO+5)	3.36 (368)	0.016	
	60 (βHOMO → βLUMO+1)	3.44 (360)	0.065	346 (2.9)
	gemischt	3.89 (319)	0.014	
	92 (βHOMO-3 → βLUMO)	1.36 (909)	0.034	1140 (0.1)
	gemischt	2.45 (506)	0.012	
1	76 (βHOMO-9 → βLUMO)	2.52 (492)	0.039	498 (2.8)
	60 (βHOMO-1 → βLUMO+1)	2.66 (466)	0.012	
	gemischt	2.67 (464)	0.021	449 (3.1)
	59(αHOMO-5 → αLUMO)	2.88 (431)	0.138	
	80 (βHOMO-10 → βLUMO)	2.98 (416)	0.014	
	74 (βHOMO-11 → βLUMO)	3.05 (406)	0.012	

a) Die von der Rechnung betroffenen MOs sind in Abbildung 6.5.2 dargestellt, b) Wellenlängen in Klammern.

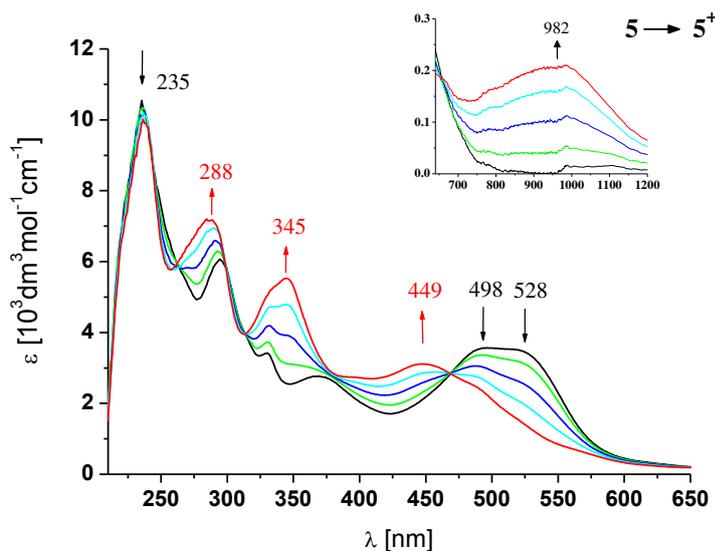


Abbildung 6.7.3: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung des elektrochemisch generierten Spezies (5)⁺, in CH₂Cl₂/0.1 M TBAP und bei RT, gemessen von Dr. J. Fiedler in einer OTTL-Zelle.^[91]

Im Spektrum der oxidierten Spezies von (**5**) treten isosbestische Punkte (Abbildung 6.7.3) auf. Die Ausgangsverbindung kann nach erfolgter Re-Reduktion zu 90 % zurückerhalten werden. Durch die Oxidation treten bei 982 nm, 449 nm, 345 nm, und 236 nm neue Banden auf. Die erste Bande kann laut DFT-Rechnung von Dr. S. Zališ einem LMCT zugeordnet werden, der durch die Metalloxidation $\text{Re}^{\text{I}} \rightarrow \text{Re}^{\text{II}}$ und das daraus resultierende „Loch“ in ein halb volles *d*-Orbital ermöglicht wird. Die Bande bei 449 nm ersetzt die MLCT-Banden des Ausgangszustandes bei höheren Energien und niedrigeren Intensitäten. Dieser Übergang weist laut der DFT-Rechnung einen gemischten Charakter auf.

Obwohl Verbindungen mit Komplexfragmenten in der Art des $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ für ihre Emission bekannt sind^{[26],[33],[73],[186]} zeigt (**5**) weder im Feststoff noch in Lösung Anzeichen für eine Lumineszenz. Möglicherweise sorgen die Isopropylgruppen für eine strahlungslose Deaktivierung des angeregten MLCT-Übergangs.

Die Komplexe (**6**) und (**7**) zeigen im Ausgangszustand bei 235 nm, 301 nm, 331 nm, 401 nm, und 627 nm bzw. bei 261 nm, 300 nm, 322 nm, 406 nm und 613 nm Absorptionen (Tabelle 6.7.1). Die langwelligen Absorptionen um 620 nm können dem MLCT (MLCT: $d(\text{Re}) \rightarrow (\pi^*(i\text{-Pr-BIAN}))^*$) zugeschrieben werden.^{[74],[95],[188]} Die Übergänge unter 400 nm können hier größtenteils ebenfalls Intra-Ligand-Übergängen (IL) ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge) zugeordnet werden, welche im freien Liganden in ähnlicher Weise auftreten.^[70] Bei den energetisch am höchst gelegenen Absorption (235 nm und 263 nm) handelt es sich um $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge innerhalb des Liganden. Bei den Banden bei 401 nm bzw. 406 nm handelt es sich um eine zweiten MLCT ($M(d) \rightarrow \pi^*(\text{LUMO}+1)$)^{[74],[189]}, da diese Bande im freien Liganden (Abbildung 9.2.37) nur als Schulter zu erkennen ist und für strukturell ähnliche Komplexe bereits bekannt ist.^[189] Insgesamt sind drei MLCT-Übergänge aus den gefüllten *d*-Orbitalen in das π^* -Orbital des Liganden möglich (Abbildung 6.7.4).^[95]

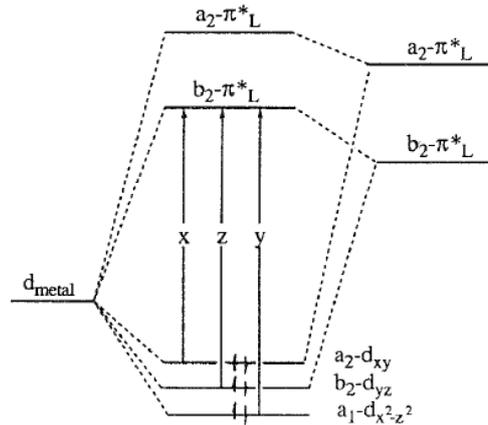


Abbildung 6.7.4: MO von $[M(CO)_4(\alpha\text{-Diimin})]$ mit $M = \text{Cr, Mo, W}$, welche die MLCT-Übergänge beeinflussen.^[95]

Die Differenz aus $(E_{\text{opt}} - \Delta E_{\text{red/ox}} = \chi)$ liegt für (6) bei $\chi = 0.30 \text{ eV}$ und für (7) bei $\chi = 0.40 \text{ eV}$. Im Vergleich zu (5) sind die Werte etwas größer, aber weisen insgesamt damit auf nur geringe strukturelle Änderung durch die Anregung hin. Diese Werte stimmen mit Werten vergleichbarer Komplexe von α -Diiminliganden (z.B. bpz, Abbildung 6.4.2) mit $\chi \approx 0.77\text{-}1.30 \text{ eV}$ (gemessen in Dichlormethan) für Mo-Komplexe nur wenig überein,^[74] was vermutlich wieder dem relativ starren Aufbau des Liganden zugeschrieben werden kann.^[162] Es ist ebenfalls bekannt, dass der verwendete Ligand einen starken Einfluss auf die elektronische Struktur hat, was den großen Unterschied erklären kann.^[149]

Die Absorptionsenergie für den HOMO \rightarrow LUMO-Übergang steigt wie erwartet in der Reihenfolge $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ (Cr : 670 nm, Tabelle 6.7.1).^{[10],[74],[74]} Diese Beobachtung konnte auch schon an den Oxidationspotentialen in der Cyclovoltammetrie gemacht werden, da das HOMO von (6) ($E_{\text{pa(ox)}} = 0.29 \text{ V}$) weniger stark destabilisiert ist als von (7) ($E_{\text{pa(ox)}} = 0.22 \text{ V}$) bzw. von (8) ($E_{\text{pa(ox)}} = 0.06 \text{ V}$).

Die Stabilität von (8) war auch hier für eine reversible Messung der Prozesse nicht ausreichend.

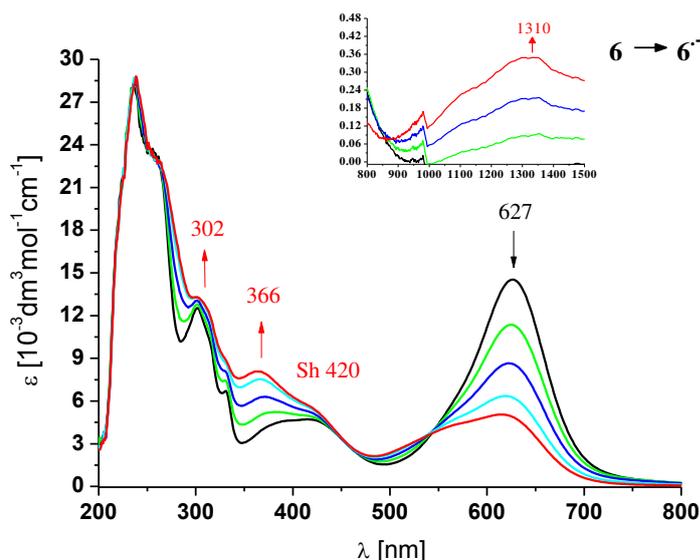


Abbildung 6.7.5: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung des elektrochemisch generierten Spezies (6)⁻, in DMF/ 0.1 M TBAP und bei RT, gemessen von Dr. A. Grupp in einer OTTLE-Zelle.^[91]

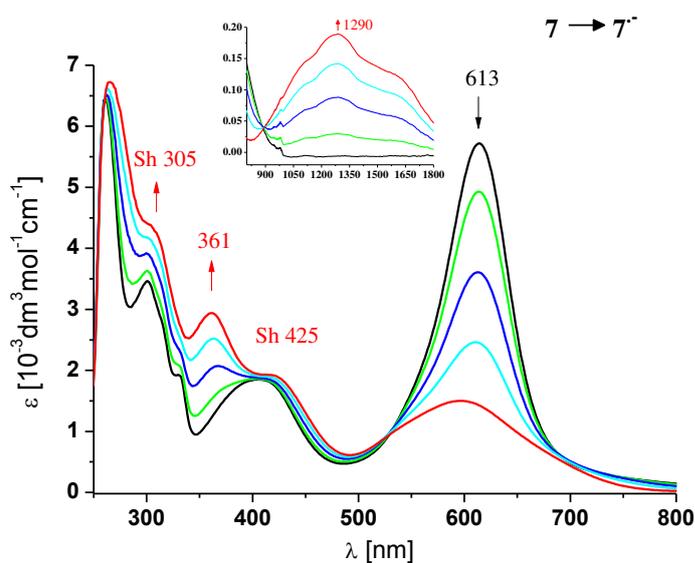


Abbildung 6.7.6: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung des elektrochemisch generierten Spezies (7)⁻, in DMF/ 0.1 M TBAP und bei RT, gemessen von Dr. J. Fiedler in einer OTTLE-Zelle.^[91]

Nach erfolgter Re-Oxidation der reduzierten Spezies von (6(Mo)) und (7(W)) (Abbildung 6.7.5 und 6.7.6) können die Ausgangsverbindungen zu 90 % zurückerhalten werden. Durch die Reduktion verschieben sich die Banden der langwelligen MLCT-Absorptionen hypsochrom zu höheren Energien und verlieren stark an Intensität. Somit kann auch hier eindeutig gezeigt werden, dass die Reduktion ligandenzentriert zu der Spezies $[M(CO)_4(^iPr-BIAN^{\cdot-})]$ abläuft. Es entstehen auch bei (6) und (7) bei 1310 nm bzw. 1290 nm eine schwache NIR-Bande, die einem Intra-Ligand-Übergang (IL) zugeordnet

werden kann. Die Schulter bei ca. 530 nm könnte zu dem reduzierten Liganden gehören^[190] (Übergang von $[(^i\text{Pr-BIAN}^-)(\text{Mg}(\text{THF})_2(\mu\text{O}_2\text{C}_2\text{Ph}_4))(\text{C}_6\text{H}_6)_4]$ bei 528 nm)^[72].

Komplex (**9**) zeigt im Ausgangszustand bei 261 nm, 320 nm, und 449 nm Absorptionen (Tabelle 6.7.1). Die Bande der langwelligen Absorptionen kann einem MLCT (MLCT: $d(\text{Cu}) \rightarrow (\pi^*(^i\text{Pr-BIAN}))^*$) zugeschrieben werden,^{[162],[163],[190]} da das π^* -Orbital von (***i*Pr-BIAN**) unterhalb dessen von PPh_3 liegt. Durch die Komplexierung mit einem positiven Metall erfährt die Bande um 310 nm im freien Liganden einen bathochromen Shift um 10 nm. Auch die molaren Absorptionskoeffizienten in der Größenordnung von $10.000\text{-}35.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ sind für ähnliche Komplexe ($[\text{Cu}(\text{Ar-BIAN})_2]\text{BF}_4$) bekannt.^[190]

Mit $\chi = 0.90 \text{ eV}$ zeigt (**9**) die stärkste strukturelle Änderung, was vermutlich an der geringeren sterischen Hinderung des Liganden (Koordinationszahl= 3) liegen kann, der zwar relativ starr ist, aber durch die geringere sterische Hinderung dennoch beweglicher ist. Dies würde auch gut zu der bisherigen Argumentation für die anderen Komplexe passen.

Wie bereits von $[\text{Cu}(^i\text{Pr-BIAN})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ bekannt und im Spektrum in Abbildung 6.7.7 zu erkennen ist, bewirkt der Triphenylphosphan-Coligand (PPh_3) keine spektralen Änderungen, da seine IL-Banden von den der α -Diimineinheit überdeckt werden.^[162] Aus dem Vergleich der UV/Vis-Spektren beider Komplexe kann diese Aussage bestätigt werden, da die Unterschiede nur marginal sind.

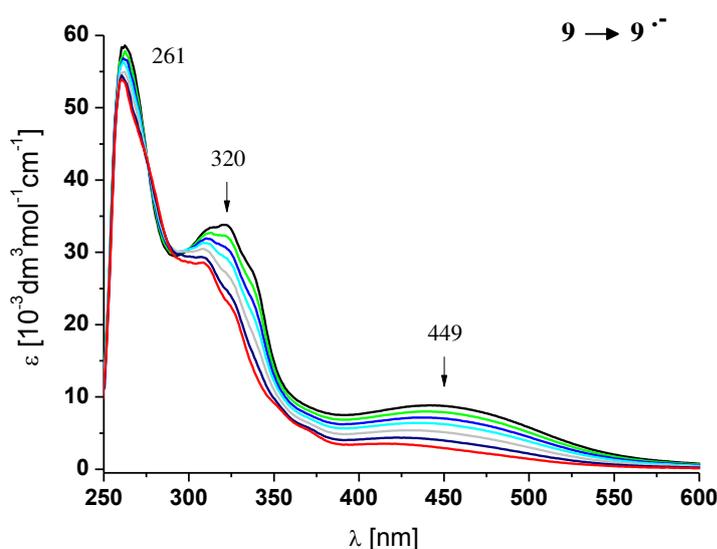


Abbildung 6.7.7: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung des elektrochemisch generierten Spezies (**9**)⁻, in DMF/ 0.1 M TBAP und bei RT, gemessen von Dr. J. Fiedler in einer OTTLE-Zelle.^[91]

Das Spektrum in Abbildung 6.7.7 kann komplett zurückerhalten werden, ein Hinweis auf die Reversibilität wie auch auf die Homogenität des Systems.

Durch die Reduktion verliert die Bande der langwelligen MLCT-Absorptionen fast gänzlich an Intensität und wird leicht zu höheren Energien verschoben, was mit der Besetzung eines π^* -Orbitals konform ist und auch in diesem Fall auf eine ligandenzentrierte Reduktion mit der Formulierung $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(^i\text{Pr-BIAN}^{\cdot-})]$ hindeutet. Auch die Übergänge bei 261 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) und 320 nm ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) verlieren aus dem gleichen Grund an Intensität. Das Erscheinen einer Bande im NIR-Bereich kann hier allerdings nicht beobachtet werden.

Die zweite Reduktion von **(9)** ist in der UV/Vis-SEC komplett irreversibel und führt zur Dissoziation des Komplexes aufgrund eines instabilen zweiten Reduktionsproduktes.

6.8 Zusammenfassung

Die Verbindungen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(^i\text{Pr-BIAN})]$ **(5)**, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(^i\text{Pr-BIAN})]$ **(6)**, $[\text{W}(\text{CO})_4(^i\text{Pr-BIAN})]$ **(7)**, $[\text{Cr}(\text{CO})_4(^i\text{Pr-BIAN})]$ **(8)** und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(^i\text{Pr-BIAN})]$ **(9)** (Abbildung 6.2.3) wurden synthetisiert und auf ihre chemischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Anhand der Kristallstrukturanalyse, der IR- und UV/Vis-Spektroelektrochemie (SEC) konnte für **(5)**, **(6)**^[72] und **(9)** gezeigt werden, dass ein *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ - bzw. ein $[\text{Mo}^{\text{0}}(\text{CO})_4(\text{L})]$ - bzw. ein $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ -Ausgangszustand (L = ⁱPr-BIAN) vorliegt. Der sterische Anspruch der (ⁱPr-BIAN)- und PPh₃-Liganden reicht aus, um die Koordinationszahl am Kupfer von vier auf drei zu senken. Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie, der IR- und UV/Vis-SEC und der ESR-Spektroskopie konnte eine metallzentrierte Oxidation von $\text{M}^{\text{n}} \rightarrow \text{M}^{\text{n}+1}$ und eine ligandenzentrierte Reduktion für die Komplexe **(5)**-**(9)** gefunden werden.

In der Cyclovoltammetrie zeigen alle Komplexe eine Oxidation, diese ist für **(5)** und **(8)** reversibel. Auch eine reversible erste Reduktion kann für alle Komplexe gefunden werden, wobei **(9)** eine zweite reversible Reduktion zeigt, die möglicherweise an der PPh₃-Einheit lokalisiert ist. Die Komplexe lassen sich in der Reihenfolge **(6)** (-1.45 V) \approx **(7)** (-1.40 V) < **(8)** (-1.56 V) schwerer reduzieren.

Die g-Werte (2.003-2-007) aus den ESR-Spektren der reduzierten Spezies liegen alle im Bereich des freien Elektrons (2.0023) und weisen daher auf einen ligandenzentrierten Spin

hin. Die Komplexe (6)⁻-(8)⁻ weisen jeweils 5 Linien in ihren Spektren auf, was zu einer Hyperfeinkopplung von zwei äquivalenten Stickstoffatomen passt. Für den Rheniumkomplex kann auch die Re-Kopplung (I= 5/2) aufgelöst werden. Die gute Auflösung kann der relativ starren α -Diimin-Einheit zugeschrieben werden. Ein Spektrum von (5)⁺ konnte leider nicht erhalten werden aufgrund von schneller ESR-Relaxation und energetisch nahe beieinanderliegenden HOMO- und HOMO1-Orbitalen (DFT).

In den IR-Spektren zeigen die Komplexe (5)-(7) wie erwartet drei CO-Schwingungsbanden, da im Falle der Tetracarbonyl die beiden mittleren Absorptionen überlagert sind. Durch die Reduktion verschieben sich die CO-Banden um 24-60 Wellenzahlen zu niedrigeren Energien, was ein Beweis für eine ligandenzentrierte Reduktion ${}^i\text{Pr-BIAN} \rightarrow {}^i\text{Pr-BIAN}^{\bullet-}$ ist. Durch die Oxidation von (5) werden die Banden um 67-99 Wellenzahlen zu höheren Energien verschoben, was auf eine metallzentrierte Oxidation hindeutet. (5) weist sowohl in der Reduktion als auch in der Oxidation nach gewisser Zeit eine zweite Spezies auf (Bildung neuer Banden, bzw. sinkende Intensitäten), was auf die Abspaltung von Chlorid (Reduktion) bzw. CO (Oxidation) hindeutet.

Im Bereich unter 400 nm zeigen alle Komplexe in ihren UV/Vis-Spektren Intraligand ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$) Übergänge. Die Banden zwischen 449 nm und 613 nm können MLCT (MLCT: $d(\text{M}) \rightarrow (\pi^*({}^i\text{Pr-BIAN}))$) Übergängen zugeschrieben werden, welche sich im Zuge der Reduktion für (6)-(9) hypsochrom verschieben und an Intensität verlieren entsprechend der Besetzung des π^* -Orbitals. Durch die Reduktion von (5) lassen sich nur geringe spektrale Änderungen an der MLCT-Bande bemerken und nach einer gewissen Zeit bildet sich die zweite Spezies (nach Abspaltung von Chlorid) mit entsprechenden spektralen Änderungen (s. Abbildung 9.2.37). (5)⁻-(7)⁻ zeigen zwischen 982-1290 nm (NIR) jeweils eine neue Bande, die laut der DFT-Rechnung von Dr. S. Zališ einem Intra-Ligand-Übergang (IL) von (${}^i\text{Pr-BIAN}$)⁻ zwischen dem einfach besetzten LUMO von α -Diimin und dem an der Naphthalineinheit lokalisierten LUMO+1. Im Spektrum von (5)⁺ wird die MLCT-Bande durch die metallzentrierte Oxidation gegen eine LMCT-Bande ersetzt. Die von Dr. S. Zališ durchgeführten TD-DFT-Rechnungen für (5) geben alle experimentellen Ergebnisse gut wieder und bestätigen die gemachten Aussagen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Methoden und Geräte

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR Spektren wurden von Frau Katharina Török, Frau Barbara Förtsch und Frau Michaela Benzinger auf einem Bruker AV 250 Spektrometer (^1H -NMR: 250.1 MHz) oder auf einem AV 400 Spektrometer (^1H -NMR: 400.13 MHz) aufgenommen. Als interne Standards dienten das ^1H bzw. ^{13}C -Signal des jeweiligen Lösemittels. Für ^{31}P wurde kein Standard benötigt.

Massenspektrometrie

ESI- und EI-Massenspektren wurden von Frau Katrin Wohlbold und Herrn Joachim Trinkner mit Hilfe eines Bruker Daltonics-micrOTOF-Q-Spektrometers aufgenommen.

Elementaranalyse

C-, H-, N-Verbrennungsanalysen wurden von Frau Barbara Förtsch mit einem Perkin Elmer Analyzer 240 aufgenommen.

Röntgendiffraktometrie

wurden von Herrn Dr. Wolfgang Frey an einem Bruker Apex II Duo mit monochromatischer Molybdän-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Monochromator: Graphit) bei der jeweils angegebenen Temperatur durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte durch Frau Dr. M. Bubrin, Frau Dr. B. Schwederski und Herr Dr. M. Ringenberg mit dem Programm SHELIX-97.^[191] In ORTEP-Darstellung sind die Schwingungsellipsoide der Atome mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dargestellt. Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen und Lösungsmittelmolekülen wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden mit Geräten der Firma EG&Princeton Applied Research durchgeführt. Zu diesen Geräten gehört ein Potentiostat/Galvanostat M 273A und ein Funktionsgenerator M 175. Electrochemistry PowerSuit von der Firma Princeton Applied Research wurde als Messprogramm verwendet. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung bestehend aus einer Arbeitselektrode (Glassy Carbon, Platin oder Gold), einer Platin-Gegenelektrode und einer Silber-Referenzelektrode verwendet. Die Messungen wurden unter Argonatmosphäre in einer 0.1 molaren Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat/ Dichlor-, bzw. Acetonitril-Lösung durchgeführt. Als interner Standard wurden Ferrocen/Ferrocenium (Fc^0/Fc^+) oder Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ($\text{Fc}^{*0}/\text{Fc}^{*+}$) verwendet.

UV/Vis-NIR- und IR-Spektroelektrochemie

SEC-UV/ Vis-NIR- und SEC-IR-Spektren wurden an einem TIDAS Diodenarray-System der Firma J&M Analytik AG (UV/VIS/NIR) bzw. einem Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer von Thermo SCIENTIFIC unter anderem von Dr. Ing. Jan Fiedler (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Department of Molecular Electrochemistry, Prag) in einer OTTLE-Zelle (optically transparent thin-layer electrochemical cell)^[91] durchgeführt.

ESR-Spektroelektrochemie

ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur und 110 K mit einem Bruker EMX aufgenommen. Die Messungen wurden bei einer X-Band-Mikrowellenfrequenz von 9.5 GHz und einer Feldstärke von 350 mT mit einer Mikrowellenleistung von 2 mW und 100 kHz Feldmodulation aufgenommen. Für die Tieftemperaturmessungen bei 4 K stand ein Durchflussskryostat ESR 900 der Firma Oxford Instruments zur Verfügung. Die elektrochemische Erzeugung paramagnetischer Spezies erfolgte *in situ* in einer Zweielektroden-Kapillare^[81] in 0.1 M Bu_4NPF_6 /Solvens-Lösung. Simulationen der experimentellen Spektren wurden mit dem Programm Easyspin^[192] vorgenommen.

DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden von Herrn Dipl. Chem. V. Fillipou und in Kooperation mit Herrn 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^[193] mit dem Programmpaket Amsterdam Density Functional (ADF2013.01).^[194]

Re-Komplexe: Die optimierten Geometrien des Ausgangszustandes von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ und die oxidierte und reduzierte Form wurde berechnet. Die DFT-Berechnungen wurden auf Grundlage der Perdew, Bruke und Ernzerhofer Hybridfunktion gemacht.^{[195],[196]} Für die H, C, N, O und Cl-Atome wurden entweder die polarisierten Tripel- ζ -Basissets 6-311g(d)^[197] (geometry optimization) oder die cc-pvdz (correlation-consistent polarized valence double- ζ)-Basissets^[198] (calculations of spectral transitions) berechnet. Die Re-Orbitale wurden mit quasi-relativistischen effektiven Kern-Pseudopotentialen und den dazugehörigen optimierten Basisset-Funktionen berechnet.^{[199],[200]} Eine Schwingungsanalyse wurde im Anschluss an die Geometrie-Optimierung gemacht, um den stationären Zustand zu charakterisieren. Das Lösungsmittel wurde über das polarizable continuum model (PCM) beschrieben.^[201] Tief-liegende angeregte Zustände wurden über die time-dependent DFT (TD-DFT) in der optimierten Geometrie berechnet.

Mit dem ADF Programm Slater type orbital (STO) wurde das Basisset von Triple- ζ -quality mit zwei polarisierenden Funktionen für Re, C, N, O and Cl Atome und das Double- ζ mit einer polarisierenden Funktion für H-Atome verwendet. Die inneren Schalen wurden mit der frozen core approximation (1s für C, N und O, 2p für Cl und 1s-4d für Re: unverändert) dargestellt und für die Berechnung des g -Faktors und der Kernelektronen (A -Tensoren) verwendet. Für ADF wurde die PBE0 Funktion verwendet (ADF/PBE0). A - and g -Tensoren wurden mit Hilfe von first-order perturbation theory eines ZORA-Hamiltonians in Anwesenheit eines zeitabhängigen Magnetfelds erhalten.^{[202],[203]} Der g -Wert wurde durch eine spin-polarisierte Wellenfunktion nach der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erhalten.

7.2 Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

Die im Folgenden aufgeführten Synthesen wurden soweit erforderlich mit Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon 5.0 verwendet [Air Liquide]. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln^[204] unter Argon-Atmosphäre absolutiert und anschließend entgast.

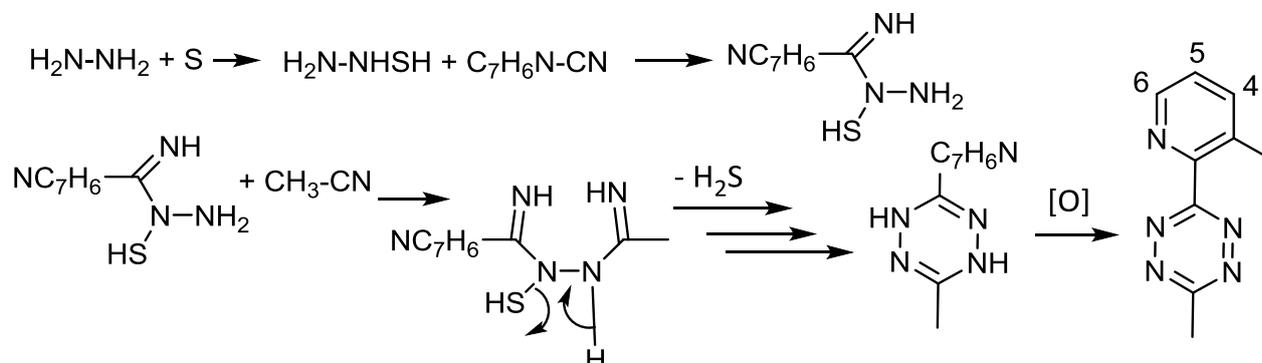
Als Ausgangsmaterialien dienten: Hydrazin-Hydrat 78-82% [Sigma Aldrich], 3-Methylpicolinnitril 98%, [Sigma Aldrich], 2-Pyrimidincarbonitril 97% [Sigma Aldrich], Pyrazincarbonitril 99% [Sigma Aldrich], Pentacarbonylchlororhenium(I) 98 % [ABCR], Hexacarbonylwolfram [Fluka], Pentacarbonylchrom 99 % [ABCR], Acenaphthinchinon 95% [ABCR], Diisopropylamin <90 % [TCI], Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dientetracarbonylmolybdän^[205], 2,2'-Bipyridin 99% [Sigma Aldrich], Rutheniumtrichlorid Hydrat 99.98% [Sigma Aldrich], Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) PF₆ 97% [Sigma Aldrich], Dimethylsulfid 99 % [ABCR] und Triphenylphosphan 99 % [Acros], die Säulenchromatographie wurden mit Kieselgel 60 Dm [Merck] und Aluminiumoxid 90 Dm [Merk] durchgeführt.

Kommerziell bezogene Ausgangsmaterialien wurden ohne vorherige Aufreinigung verwendet.

[Ru(acac)₂(MeCN)₂] wurde von Dr. A. Grupp bereitgestellt.

7.3 Synthese der Tetrazinliganden

7.3.1 3-Methyl-6-(3-methylpyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (MeN-Tz)



3-Methylpicolinitril (2.0 g, 16.9 mmol) wurde unter Schutzgas in 20 mL Ethanol gelöst und mit Hydrazin (8.46 g, 169.3 mmol) vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung wurden schnell nacheinander Acetonitril (41.6 g, 1015.7 mmol) und Schwefel (0.8 g, 25.4 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, dabei änderte sich die Farbe von gelb zu braun-orange. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Feststoff in Essigsäure/ Wasser (3:1) gelöst und die Verbindung wurde mit NaNO_2 (im Überschuss) oxidiert. Dabei trat eine Farbänderung von dunkelorange zu dunkelpink ein. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan aus der Essigsäure/ Wasser-Lösung erhalten. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel) mit Diethylether als Eluens gereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.6 g (51%).

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5$ Berechnet mit 0.07 Molekülen CH_2Cl_2 und 0.02 Molekülen $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}$, $M = 187.21 \text{ g/mol}$.

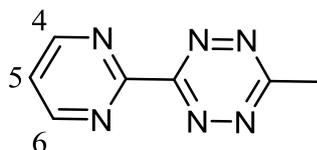
Berechnet:	C: 57.54 %	H: 5.06 %	N: 36.04 %
Gefunden:	C: 57.84 %	H: 5.05 %	N: 36.04 %

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ [ppm] = 8.61 (d, 1H, C-H-6, $J = 5.0 \text{ Hz}$), 7.79 (m, 1H, C-H-5), 7.45 (dd, 1H, C-H-4, $J = 7.5 \text{ Hz}$, $J = 5.0 \text{ Hz}$), 3.05 (s, 3H, Tz- CH_3), 2.43 (s, 3H, C- CH_3).

MS (ESI): m/z : 187.086 (100.0 %), 188.089 (9.7 %), 188.083 (1.8 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} /nm (ϵ [$10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 266 (24.59), 541 (5.00).

7.3.2 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N₂-Tz)



2-Pyrimidincarbonitril (2.5 g, 23.8 mmol) wurde unter Schutzgas in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst, mit 3mL 30%iger Salzsäure versetzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde nach Zugabe von Hydrazin (11.9 g, 238.0 mmol) vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung wurden schnell nacheinander Acetonitril (58.6g, 1.43mol) und Schwefel (1.14 g, 35.7 mmol) gegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion bildete sich ein orange farbener Feststoff. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Feststoff in Essigsäure/ Wasser (3:1) gelöst und die Verbindung wurde mit NaNO₂ (im Überschuss) oxidiert. Dabei trat eine Farbänderung von dunkelorange zu rosa ein. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan aus der Essigsäure/ Wasser-Lösung erhalten. Das Rohprodukt wurde dann über eine Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Tetrahydrofuran: Diethylether= 1:2 gereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 650 mg (16%).

Elementaranalyse: C₇H₆N₆, M= 174.17 g/mol.

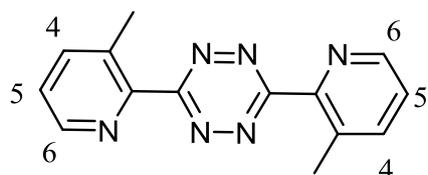
Berechnet:	C:50.42 %	H: 2.54 %	N: 47.04 %
Gefunden:	C:50.33 %	H: 2.46 %	N: 47.07 %

¹H-NMR (CD₃CN) 250Hz: δ [ppm] = 9.08 (d, 2H, C-H-4,6, J = 5.0 Hz), 7.66 (t, 1H, C-H-5, J=5.0 Hz), 3.09 (s, 3H, CH₃).

MS (ESI): m/z: 174.065 (100.0 %), 175.069 (7.6 %), 175.062 (2.2 %)

UV/Vis (CH₂Cl₂): ν_{max}[nm] (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹]): 264 (10.34), 542 (3.86).

7.3.3 3,6-Bis(3-methylpyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin ((MeN)₂-Tz)



3-Methylpicolinnitril (1,7 g, 14.4 mmol) wurde unter Schutzgas in 20 mL Ethanol gelöst, mit 3 mL 30%iger Salzsäure versetzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde nach Zugabe von Hydrazin (7.2 g, 144.0 mmol), vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung wurde Schwefel (0.69 g, 21.6 mmol) gegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, dabei änderte sich die Farbe von gelb zu braunorange. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Feststoff in Essigsäure/ Wasser (3:1) gelöst und die Verbindung wurde mit NaNO₂ (im Überschuss) oxidiert. Dabei trat eine Farbänderung von dunkelorange zu pink ein. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan aus der Essigsäure/ Wasser-Lösung erhalten. Das Rohprodukt wurde dann über eine Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Diethylether als Eluens gereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.2 g (31%).

Elementaranalyse: C₁₄H₁₂N₆, M= 264.29 g/mol.

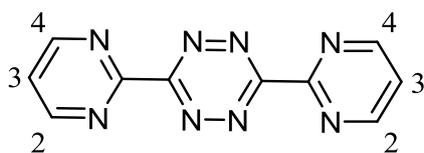
Berechnet:	C: 63.62 %	H: 4.64 %	N: 31.57 %
Gefunden:	C: 63.62 %	H: 4.58 %	N: 31.80 %

¹H-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = 8.72 (d, 2H, C-H-6, J = 4.8 Hz), 7.91 (d, 2H, C-H-5, J=7.8 Hz), 7.45 (dd, 2H, C-H-4, J = 7.8 Hz, J = 4.8 Hz), 2.61 (s, 6H, Tz-CH₃).

MS (ESI): m/z: 264.112 (100.0 %), 265.116 (15.1 %), 265.109 (2.2 %), 266.119 (1.1 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}[nm] (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹]): 303 (13.25), 538 (4.80).

7.3.4 3,6-Bis(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (bmtz)^[22]



2-Pyrimidincarbonitril (2.5 g, 23.8 mmol) wurde unter Schutzgas in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst, mit 3 mL 30% iger Salzsäure versetzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde nach Zugabe von Hydrazin (11.9 g, 238.0 mmol) vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung wurden schnell nacheinander Acetonitril (58.6 g, 1.43 mol) und Schwefel (1.14 g, 35.7 mmol) gegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion bildete sich ein orangener Feststoff. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Feststoff in Essigsäure/ Wasser (3:1) gelöst und die Verbindung wurde mit NaNO₂ (im Überschuss) oxidiert. Dabei trat eine Farbänderung von dunkelorange zu rosa ein. Nachdem das Rohprodukt mit Dichlormethan von der Essigsäure/ Wasser-Lösung getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde es mittels einer Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Tetrahydrofuran: Diethylether= 1:2 gereinigt und das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt.

Ausbeute 650 mg (16%).

Elementaranalyse: C₁₀H₆N₈, M= 238.06 g/mol.

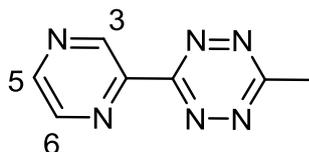
Berechnet:	C:50.42 %	H: 2.54 %	N: 47.04 %
Gefunden:	C:50.33 %	H: 2.46 %	N: 47.07 %

¹H-NMR (CDCl₃) 250Hz: δ [ppm] = 9.19 (d, 4H, C-H-2,4, J = 5.0 Hz), 7.64 (t, 2H, C-H-3, J= 7.5 Hz).

MS (ESI): m/z: 174.065 (100.0 %), 175.069 (7.6 %), 175.062 (2.2 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): ν_{max}[nm] (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹]): 285 (11.44), 537 (4.36).

7.3.5 3-Methyl-6-(pyrazin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (NCN-Tz)



Pyrazincarbonitril (2.5 g, 23.8 mmol) wurde unter Schutzgas in 20 mL Ethanol gelöst und mit Hydrazin (11.9 g, 238.0 mmol) vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Zu der heißen Lösung wurden schnell nacheinander Acetonitril (58.6 g, 1.43 mol) und Schwefel (1.14 g, 35.7 mmol) gegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion bildete sich ein orange farbener Feststoff. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Feststoff in Essigsäure/ Wasser (3:1) gelöst und die Verbindung wurde mit NaNO_2 (im Überschuss) oxidiert. Dabei trat eine Farbänderung von dunkelorange zu hell rosa ein. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan aus der Essigsäure/ Wasser-Lösung erhalten. Danach wurde es über eine Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Diethylether gereinigt und das Produkt wurde mit Tetrahydrofuran: Diethylether =1:1 eluiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff in 15 mL Dichlormethan bei 4 °C auskristallisiert.

Ausbeute: 1.65 g (40%).

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_6$ mit 0.08 Molekülen CH_2Cl_2 und 0.06 Molekülen $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$,
 $M = 174.17 \text{ g/mol}$.

Berechnet:	C: 47.59 %	H: 3.68 %	N: 44.91 %
Gefunden:	C: 47.71 %	H: 3.64 %	N: 44.91 %

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) 250Hz: δ [ppm] = 9.68 (d, 1H, C-H-3, $J = 2.5 \text{ Hz}$), 8.87 (m, 1H, C-H-6), 8.84 (m, 1H, C-H-5), 3.11 (s, 3H, Tz- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) 250Hz: δ [ppm] = 169.51 (s, 1C, Tz-C), 163.93 (s, 1C, Tz-C), 148.20 (s, 2C, $\text{N}_2\text{-C}$), 146.20 (s, 1C, C3), 145.79 (s, 1C, C2), 21.65 (s, 1C, CH_3).

MS (ESI): m/z : 174.065 (100.0 %), 175.069 (7.6 %), 175.062 (2.2 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): ν_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 266 (12.78), 305 (13.83), 546 (4.36).

7.4 Synthese der Tetrazinkomplexe

7.4.1 [Re(CO)₃Cl(MeN-Tz)] (1)

[Re(CO)₃Cl] (115 mg, 0.32 mmol) wurde mit MeN-Tz (60 mg, 0.32 mmol) unter Schutzgas in Tetrahydrofuran gelöst und 16 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde konnte das Rohprodukt mit Hilfe einer Säulenchromatographie mit 3% Acetonitril in Dichlormethan als Eluens erhalten werden. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 76 mg (60%).

Elementaranalyse: C₁₁H₇N₅O₃Re mit 0.26 Molekülen C₄H₈O und 0.12 Molekülen CH₃CN

M= 492.89 g/mol.

Berechnet: C: 29.60 % H: 1.89 % N: 14.27 %

Gefunden: C: 29.35 % H: 1.89 % N: 14.27 %

¹H-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = 9.03 (dd, 1H, H₆, J=5.5 Hz, J= 1.4 Hz), 8.04 (m, 1H, H₅), 7.65 (dd, 1H, H₄, J= 8.0 Hz, J= 5.3Hz), 3.23 (s, 3H, Tz-CH₃), 3.06 (s, 3H, C-CH₃).

MS (ESI): m/z: 492.995 (100.0 %), 490.992 (59.7 %), 494.992 (32.0 %), 493.998 (13.0 %), 491.996 (7.8 %), 495.996 (4.1 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹): 241 (7.89), 275 (7.71), 480 (2.94).

7.4.2 [Ru(acac)₂((MeN)-Tz)]- (NMe-Tz(a))

[Ru(acac)₂(MeCN)₂] (100 mg, 0.26 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und mit MeN-Tz (48.6 mg, 0.26 mmol) versetzt und 20 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Es trat eine Farbänderung von orange zu violett ein. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. (Kieselgel, C₄H₈O/ CH₃CN =1:1). Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 85 mg (69%).

Elementaranalyse: $C_{19}H_{23}N_5O_4Ru$ mit 0.73 Molekülen C_4H_8O und 0.8 Molekülen CH_2Cl_2

M= 492.54 g/mol.

Berechnet: C: 44.93 % H: 5.05 % N: 11.53 %

Gefunden: C: 44.93 % H: 5.05 % N: 11.53 %

1H -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 8.65 (d, 1H, C-H-4, J= 5.0 Hz), 8.10 (d, 1H, C-H-4, J= 5.0 Hz), 7.85 (m, 1H, C-H-5), 7.62 (m, 1H, C-H-5), 7.50 (dd, 1H, C-H-6, J= 7.5 Hz, J = 5.0 Hz), 7.31 (dd, 1H, C-H-6, J= 7.5 Hz, J = 5.0 Hz), 5.59 (s, 1H, CH), 5.45 (s, 1H, CH), 5.44 (s, 2H, CH_2Cl_2), 5.33 (s, 2H, CH), 3.64 (m, 2H, C_4H_8O), 3.07 (s, 6H, Tz- CH_3), 2.87 (s, 6H, Tz- CH_3), 2.53 (s, 3H, C- CH_3), 2.47 (s, 3H, C- CH_3), 2.32 (s, 3H, ac- CH_3), 2.17 (s, 3H, C- CH_3), 1.86 (s, 3H, ac- CH_3), 1.84 (s, 3H, ac- CH_3), 1.84 (s, 3H, ac- CH_3), 1.82 (s, 3H, C- CH_3), 1.80 (m, 2H, C_4H_8O). (2 Isomere)

MS (ESI): m/z: 487.079 (100.0 %), 489.080 (59.4 %), 486.081 (54.2 %), 484.081 (40.4 %), 485.079 (39.9%), 488.083 (20.6 %), 481.083 (17.6 %), 490.084 (12.1 %), 487.084 (11.1 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 239 (15.61), 268 (17.78), 353 (6.92), 501 (7.88), 620 sh, 1007 (0.17).

7.4.3 $[Ru(bpy)_2(MeN-Tz)](PF_6)_2-(NMe-Tz(b))^{2+}$

$[Ru(bpy)_2(Cl)_2]$ (100 mg, 0.21 mmol) wurde unter Schutzgas in Aceton gelöst und mit $AgPF_6$ (104.6 mg, 0.41 mmol) versetzt und zwei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung im erkalteten Zustand über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde MeN-Tz (38.7 mg, 0.21 mmol), gelöst in Dichlormethan zugegeben und weitere 18 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der rote Feststoff wurde in Dichlormethan/ Diethylether gelöst und bei vier °C für einen Woche gelagert. Die entstandenen Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 89 mg (72%).

Elementaranalyse: $C_{25}H_{25}F_{12}N_9P_2Ru$ mit 0.34 Molekülen $(CH_3CH_2)O$ und 0.33 Molekülen

CH_2Cl_2 . $M = 600.65$ g/mol

Berechnet: C: 39.11 % H: 3.09 % N: 13.36 %

Gefunden: C: 39.06 % H: 3.10 % N: 13.36 %

1H -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 7.20-8.65 (m, 22H), 3.25 (s, 3H, Tz- CH_3), 1.90 (s, 3H, CH_3).

MS (ESI): m/z : 300.56 (100.0 %), 301.56 (59.0 %), 300.06 (54.1 %), 299.06 (40.4 %), 299.56 (39.9 %), 301.06 (31.4 %), 302.07 (18.5 %), 297.56 (17.6 %), 300.57 (17.0 %), 299.57 (12.7 %), 300.06 (12.5 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 215 (11.12), 240 (12.76), 270 (17.35), 408 (5.49), 508 (6.03).

7.4.4 $[Re(CO)_3Cl]_2((MeN)_2-Tz)$ (2_2)

$(MeN)_2-Tz$ (26.3 mg, 0.1 mmol) und $[Re(CO)_5Cl]$ (72 mg, 0.2 mmol) wurden in 30 mL Dichlormethan gelöst und 20 Stunden lang unter Rückfluss gerührt. Dabei änderte sich die Farbe von rosa zu dunkelblau. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum auf 5 mL eingengt, und mit Diethylether/Aceton im Überschuss versetzt und über Nacht in das Gefrierfach gestellt. Der so erhaltene Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 32 mg (37%).

Elementaranalyse: $C_{20}H_{12}Cl_2N_6O_6Re_2$ mit 0.02 Molekülen $(CH_3CH_2)O$ und 0.99 Molekülen CH_2Cl_2 . $M = 875.66$ g/mol.

Berechnet: C: 26.32 % H: 1.49 % N: 8.74 %

Gefunden: C: 26.27 % H: 1.49 % N: 8.74 %

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.90 (d, 2H, $J = 3.0$ Hz, C- $H-6$), 8.01 (d, 2H, $J = 5.0$ Hz, C- $H-5$); 7.62 (m, 2H, C- $H-4$), 5.33 (s, 2H, CH_2Cl_2), 3.03 (s, 6H, C- CH_3).

MS (ESI): m/z : 873.928 (100.0 %), 875.931 (83.7 %), 877.928 (53.5 %), 871.925 (29.9 %), 874.932 (21.6 %), 876.934 (18.1 %), 878.931 (11.6 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon[10^3\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$): 227 (14.52), 326 (16.86), 528 sh, 720 (9.99).

7.4.5 $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2((\text{MeN})_2\text{-Tz})]-((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$

$[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{MeCN})_2]$ (115.4 mg, 0.3 mmol) und $(\text{MeN})_2\text{-Tz}$ (39.6 mg, 0.15 mmol) wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst und 24 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wurde anschließend im Vakuum auf 5 mL eingengt und mit einem Überschuss an Diethylether versetzt. Der Reaktionskolben wurde über Nacht im Gefrierschrank gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde von der Lösung durch Filtration getrennt und das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}/\text{C}_4\text{H}_8\text{O} = 10:1$). Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute 30 mg (23%).

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_8\text{Ru}_2$ berechnet mit 0.92 Molekülen CH_2Cl_2 und 0.14 Molekülen $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}$, $M = 862.87$ g/mol.

Berechnet: C: 44.79 % H: 4.58 % N: 8.83%

Gefunden: C: 44.70 % H: 4.58 % N: 8.83 %

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.61 (m, 2H, C-H-6), 7.82 (d, 2H, C-H-5, $J = 7.5$ Hz), 7.46 (m, 2H, C-H-4), 5.65 (s, 1H, CH), 5.44 (s, 2H, CH_2Cl_2), 5.33 (s, 1H, CH), 2.89 (s, 6H, Tz- CH_3), 2.49 (s, 6H, ac- CH_3), 2.38 (s, 6H, ac- CH_3), 1.90 (s, 6H, C- CH_3), 1.88 (s, 6H, ac- CH_3).

MS (ESI): m/z : 864.1 (100.0 %), 866.099 (84.7 %), 858.103 (29.8 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon[10^3\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$): 272 (16.07), 303 (12.20), 365 (10.00), 424 sh, 695 (17.61), 1100 sh.

7.4.6 [Ru(acac)₂((MeN)₂-Tz)]-((NMe)₂-Tz(a))

[Ru(acac)₂(MeCN)₂] (115.4 mg, 0.3 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und für 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von (MeN)₂-Tz (79.2 mg, 0.3 mmol) wurde die Reaktionslösung 20 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde mittels einer Kieselgel Säulenchromatographie gereinigt. Das Produkt wurde mit Tetrahydrofuran von der Säule eluiert, nachdem die Nebenprodukte mit Diethylether und Acetonitril vorher abgetrennt wurden. Es wurde dabei der Zweikernkomplex und eine blaue Fraktion erhalten. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute 42.3 mg (25 %).

Elementaranalyse: C₂₄H₂₆N₆O₄Ru berechnet mit 0.45 Molekülen CH₂Cl₂ und 0.9 Molekülen (CH₃CH₂)O, M= 563.58 g/mol.

Berechnet: C:50.41 % H: 5.41 % N: 12.58 %

Gefunden: C:50.41 % H: 5.44 % N: 12.58 %

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.59 (m, 1H, C-H-6'), 8.12 (m, 1H, C-H-6), 7.78 (m, 1H, C-H-5'), 7.68 (m, 1H, C-H-5), 7.39 (m, 2H, C-H-4,4'), 5.62 (s, 1H, ac-CH), 5.30 (s, 1H, ac-CH), 3.43 (m, 2H, (CH₃CH₂)O), 2.94 (s, 3H, Tz-CH₃), 2.46 (s, 3H, Tz-CH₃), 2.34 (s, 3H, ac-CH₃), 1.87 (s, 3H, ac-CH₃), 1.86 (s, 3H, ac-CH₃), 1.85 (s, 3H, ac-CH₃), 1.15 (t, 3H, (CH₃CH₂)O).

MS (ESI): m/z: 564.106 (100.0 %), 566.107 (59.0 %), 563.107 (54.1 %), 561.107 (40.4 %), 562.106 (39.9 %), 565.109 (26.0 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹): 244 (6.19), 270 (798), 295 sh, 512 (3.44), 646 sh.

7.4.7 [{Ru(bpy)₂]₂((MeN)₂-Tz)](PF₆)₄- ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺

[[Ru(bpy)₂(Cl₂)₂] (165 mg, 0.34 mmol) und Silberhexafluorophosphat (1172.2 mg, 0.68 mmol) wurden in Aceton gelöst und zwei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt

und mit (MeN)₂-Tz (45 mg, 0.17 mmol) in Dichlormethan versetzt und 18 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf 5 mL im Vakuum eingeeengt und mit einem Überschuss an Diethylether versetzt und für 24 Stunden im Gefrierfach gelagert. Der entstandene Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 90 mg (48 %).

Elementaranalyse: C₅₄H₄₄N₁₄Ru₂P₄F₂₄, berechnet mit 1.38 Molekülen (CH₃)₂O und 0.47 Molekülen CH₂Cl₂, M= 1671.04 g/mol.

Berechnet:	C: 39.30 %	H: 3.00 %	N: 10.95 %
Gefunden:	C: 39.15 %	H: 3.00 %	N: 10.95 %

¹H-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = 8.68-7.72 (m, 42H, *byp-H,Tz-H*), 2.08 (s, 6H, (CH₃)₂O), 1.89 (s, 6H, Tz-CH₃).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε[10³ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 247 (6.52), 284 (10.87), 406 (2.02), 546 sh, 675 (4.86), 822 sh.

7.4.8 [{Ru(*byp*)₂}]₂((MeN)₂-Tz)(Ru(*acac*)₂)](PF₆)₂-((NMe)₂-Tz(*ab*))²⁺

[Ru(*acac*)₂(MeCN)₂] (66 mg, 0.17 mmol) und (MeN)₂-Tz (45.4 mg, 0.17 mmol) wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst und 24 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mit Hilfe einer Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Tetrahydrofuran eluiert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Ausbeute 57 mg (59 %).

[Ru(*bpy*)₂(Cl)₂] (48.5 mg, 0.1 mmol) wurde mit AgPF₆ (25.3 mg, 0.1 mmol) in Aceton gelöst und zwei Stunden lang unter Rückfluss gerührt. Der entstandene Feststoff wurde über Celite gefiltert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst und mit [Ru(*acac*)₂((MeN)₂-Tz)] (56.6 mg, 0.1 mmol) in Dichlormethan 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Diethylether versetzt und für zwei Tage im

Gefrierfach gelagert. Der so erhaltene Feststoff mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 5.80 mg (52 %).

Elementaranalyse: $C_{44}H_{42}N_{10}O_4Ru_2P_2F_{12}$ berechnet mit 1.05 Molekülen CH_2Cl_2 und 0.07

Molekülen $(CH_3CH_2)O$, $M = 977.03$ g/mol.

Berechnet: C: 39.82 % H: 3.74 % N: 10.24 %

Gefunden: C: 40.07 % H: 3.74 % N: 10.24 %

1H -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 8.56-7.24 (m, 44H, *byp-H, Tz-H*), 5.69 (s, 1H, *CH*), 5.62 (s, 1H, *CH*), 5.46 (s, 1H, *CH*), 5.45 (s, 2H, CH_2Cl_2), 5.38 (s, 1H, *CH*), 2.88 (s, 6H, *acac-CH₃*), 2.35 (s, 3H, *acac-CH₃*), 2.33 (s, 3H, *acac-CH₃*), 2.10 (s, 3H, *Tz-CH₃*), 2.06 (s, 3H, *acac-CH₃*), 2.04 (s, 3H, *acac-CH₃*), 1.95 (s, 3H, *Tz-CH₃*), 1.89 (s, 3H, *Tz-CH₃*), 1.86 (s, 3H, *Tz-CH₃*), 1.80 (s, 3H, *acac-CH₃*), 1.74 (s, 3H, *acac-CH₃*). (2 Isomere)

MS (ESI): m/z : 489.1 (100.0 %), 488.6 (91.6 %), 488.1 (84.7 %), 487.6 (68.5 %), 487.1 (67.7 %), 489.6 (54.1 %), 490.1 (47.6 %), 488.572 (43.6 %), 490.6 (29.5 %), 486.6 (27.4 %), 485.6 (16.1 %), 491.1 (14.0 %), 485.1 (13.9 %).

UV/Vis (CH_3Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 235 (4.41), 255 (7.10), 440 (1.48), 618 (2.80).

7.4.9 $[Re(CO)_3Cl(NCN-Tz)]$ (3)

$[Re(CO)_5Cl]$ (241 mg, 0.67 mmol) und $NCN-Tz$ (116.05 mg, 0.67 mmol) wurden in Tetrahydrofuran gelöst und sechs Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Es trat eine Farbänderung von rosa zu violett ein. Nachdem das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $CH_2Cl_2/ C_4H_8O = 20:1$). Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 160 mg (50%).

Elementaranalyse: $C_{10}H_6ClN_6O_3Re$ mit 0.18 Molekülen C_4H_8O und 0.48 Molekülen CH_2Cl_2 , $M = 479.85$ g/mol.

Berechnet: C: 25.22 % H: 1.59 % N: 15.75 %
 Gefunden: C: 25.22 % H: 1.59 % N: 15.75 %

1H -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 10.10 (s, 1H, H_3), 9.09 (s, 2H, $H_{5,6}$); 3.19 (s, 3H, Tz- CH_3).

MS (ESI): m/z : 479.975 (100.0 %), 477.972 (59.7 %), 481.972 (32.0 %), 480.978 (10.8 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 238 (19.76), 285 (18.20), 523 (10.32).

7.4.10[Ru(acac)₂(NCN-Tz)]-(NCN-Tz(a))

[Ru(acac)₂(MeCN)₂] (142 mg, 0.37 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und mit NCN-Tz (64.5 mg, 0.37 mmol) versetzt und 20 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Dabei trat eine Farbänderung zu rot-violett ein. Nachdem das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde, wurde zunächst der Ligand mit Diethylether auf Kieselgel und anschließend der Komplex mit Tetrahydrofuran von der Säule eluiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 205 mg (89%).

Elementaranalyse: $C_{17}H_{20}N_6O_4Ru$, $M = 473.46$ g/mol.

Berechnet: C: 42.69 % H: 4.23 % N: 17.48 %
 Gefunden: C: 43.13 % H: 4.26 % N: 17.75 %

1H -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 9.46 (s, 1H, C- H -3), 8.44 (bs, 2H, C- H -5,6); 5.60 (s, 1H, C- H), 5.36 (s, 1H, C- H), 2.88 (s, 3H, Tz- CH_3), 2.39 (s, 3H, ac- CH_3), 2.04 (s, 3H, ac- CH_3), 1.80 (s, 3H, ac- CH_3), 1.78 (s, 3H, ac- CH_3).

MS (ESI): m/z : 480.106 (100.0 %), 482.108 (59.0 %), 479.108 (54.1 %), 477.108 (40.4 %), 478.106 (39.9 %), 481.110 (18.4 %), 474.110 (17.6 %), 483.111 (10.9 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 240 (4.53), 265 (5.91), 384 sh, 427 (4.38), 525 (3.67), 648 sh, 984 (0.24).

7.4.11[{Ru(acac)₂]₂(N₂-Tz)]-(N₂-Tz(aa))

[Ru(acac)₂(MeCN)₂] (132.5 mg, 0.35 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und mit N₂-Tz (60 mg, 0.35 mmol) versetzt und 24 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Es trat eine Farbänderung von orange zu dunkelrot ein. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. (Kieselgel, Tetrahydrofuran). Es wurden zwei Isomere des zweikernigen und eines des einkernigen (7.4.12) Komplexes erhalten.

Ausbeute: 38 mg (14%, beide Isomere)

Elementaranalyse: C₂₇H₃₄N₆O₈Ru₂ berechnet mit 2.07 Molekülen C₄H₈O und 0.65 Molekülen CH₂Cl₂. M= 772.73 g/mol.

Berechnet: C: 44.16 % H: 5.35 % N: 8.60 %

Gefunden: C: 44.16 % H: 5.34 % N: 8.60 %

¹H-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = 8.33 (d, 2H, C-H-4,6, J = 5.0 Hz), 8.32 (d, 2H, C-H-4',6', J = 5.0 Hz); 7.18 (t, 1H, C-H-5, J = 5.5 Hz), 7.16 (d, 1H, C-H-5', J = 5.5 Hz), 5.58 (s, 1H, acac-H), 5.57 (s, 1H, acac-H), 5.41 (s, 1H, acac-H), 5.40 (s, 1H, acac-H), 5.21 (s, 2H, CH₂Cl₂), 3.64 (m, 4H, C₄H₈O), 2.80 (s, 3H, Tz-CH₃), 2.79 (s, 3H, Tz-CH₃'), 2.30 (s, 3H, acac-CH₃), 2.30 (s, 3H, acac-CH₃'), 2.06 (s, 6H, acac-CH₃), 2.05 (s, 6H, acac-CH₃'), 1.83 (s, 3H, acac-CH₃), 1.81 (s, 3H, acac-CH₃'), 1.81 (s, 3H, acac-CH₃'), 1.80 (m, 4H, C₄H₈O), 1.79 (s, 3H, ac-CH₃').

MS (ESI): m/z M+nNa⁺: 796.043 (100.0 %), 797.043 (91.6 %), 795.042 (84.7 %), 794.043 (68.5 %), 799.042 (67.7 %), 798.044 (54.1 %), 793.044 (40.4 %), 791.045 (29.8 %), 800.042 (24.8 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹): 268 (7.85), 338 (2.47), 498 (5.11), 635 sh, 824 sh, 1061 (0.21).

7.4.12[Ru(acac)₂(N₂-Tz)]-(N₂-Tz(a))

Die Synthese erfolgte gemäß zu 7.4.11.

Ausbeute: 20 mg (12%)

Elementaranalyse: $C_{17}H_{20}N_6O_4Ru$ berechnet mit 0.21 Molekülen C_4H_8O und 0.74 Molekülen CH_2Cl_2 . $M = 473.46$ g/mol.

Berechnet: C: 40.36 % H: 4.31 % N: 15.24 %
 Gefunden: C: 39.92 % H: 4.32 % N: 15.24 %

1H -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 8.79 (dd, 1H, C-H-4), 8.45 (dd, 1H, C-H-5, $J = 5.8$ Hz, $J = 2.0$ Hz), 7.44 (dd, 1H, C-H-6, $J = 5.8$ Hz), 5.61 (s, 1H, acac-H), 5.33 (s, 1H, acac-H), 5.22 (s, 2H, CH_2Cl_2), 2.99 (s, 3H, Tz- CH_3), 2.33 (s, 3H, acac- CH_3), 1.98 (s, 3H, acac- CH_3) 1.85 (s, 3H, acac- CH_3), 1.83 (s, 3H, acac- CH_3).

MS (ESI): m/z $M + H^+$: 475.066 (100.0 %), 477.067 (59.0 %), 474.067 (54.1 %), 472.068 (40.4 %), 473.066 (39.9 %), 476.070 (18.4 %), 469.069 (17.6 %), 478.071 (10.9 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 268 (3.94), 334 (2.02), 434 (2.67), 531 (2.51), 1061 (0.11).

7.4.13[Ru(acac)₂(bmtz)]-(bmtz(a))

[Ru(acac)₂(MeCN)₂] (324.4 mg, 0.84 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und mit bmtz (50 mg, 0.21 mmol) versetzt und 20 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Es trat eine Farbänderung von orange zu dunkelrot ein. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Tetrahydrofuran). Es wurden ein Einkern- und ein Zweikernkomplex (7.4.14) erhalten.

Ausbeute: 44 mg (39%)

Elementaranalyse: $C_{20}H_{20}N_8O_4Ru$ berechnet mit 0.3 Molekülen C_4H_8O und 0.9 Molekülen

CH_2Cl_2 . $M = 537.50$ g/mol.

Berechnet: C: 41.68 % H: 3.84 % N: 17.54 %
 Gefunden: C: 41.70 % H: 3.84 % N: 17.54 %

1H -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 9.03 (d, 2H, C-H-4',6', $J = 5.0$ Hz), 8.32 (dd, 1H, C-H-5', $J = 4.5$ Hz, $J = 2.0$ Hz), 8.45 (dd, 1H, C-H-6, $J = 5.5$ Hz, $J = 2.0$ Hz), 7.43 (t, 1H, C-H-5,

$J = 5.0$ Hz), 7.36 (t, 1H, C-H-4, $J = 5.0$ Hz), 5.55 (s, 1H, acac-H), 5.29 (s, 1H, acac-H), 5.21 (s, 2H, CH₂Cl₂), 2.18 (s, 3H, acac-CH₃), 2.13 (s, 3H, acac-CH₃), 1.99 (s, 3H, acac-CH₃), 1.95 (s, 3H, acac-CH₃).

MS (ESI): m/z M+nH: 539.073 (100.0 %), 541.074 (59.0 %), 538.074 (54.1 %), 536.075 (40.4 %), 537.073 (39.9 %), 540.076 (21.6 %), 533.076 (17.6 %), 542.077 (12.8 %), 539.078 (11.7 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max}/nm ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 266 (19.29), 338 (6.02), 393 (6.32), 431 (6.51), 537 (8.21), 1130 (0.31).

7.4.14 [(Ru(acac)₂)₂(bmtz)]-(bmtz(aa))

Die Synthese erfolgte analog zu 7.4.13 Nach der säulenchromatischen Reinigung wurde der Komplex in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether versetzt und im Gefrierfach für zwei Tage gelagert. Der so erhaltenen Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 37 mg (21%)

Elementaranalyse: C₃₀H₃₄N₈O₈Ru₂ berechnet mit 0.04 Molekülen (CH₃CH₂)O und 1.02 Molekülen CH₂Cl₂. M= 836.79 g/mol.

Berechnet: C: 40.43 % H: 3.97 % N: 12.10 %

Gefunden: C: 39.86 % H: 4.07 % N: 12.10 %

¹H-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = 9.01 (d, 2H, C-H-4',6', $J = 5.0$ Hz), 8.37 (d, 2H, C-H-4,6, $J = 5.8$ Hz), 7.54 (t, 1H, C-H-5', $J = 4.8$ Hz), 7.24 (t, 1H, C-H-5, $J = 5.8$ Hz), 5.61 (s, 1H, acac-H), 5.37 (s, 1H, acac-H), 5.21 (s, 2H, CH₂Cl₂), 2.34 (s, 6H, acac-CH₃), 2.03 (s, 6H, acac-CH₃), 1.85 (s, 6H, acac-CH₃), 1.81 (s, 3H, acac-CH₃).

MS (ESI): m/z M + nH: 839.069 (100.0 %), 838.069 (98.8 %), 837.069 (79.0 %), 836.068 (75.0 %), 841.067 (72.8 %), 840.069 (61.7 %), 835.067 (51.9 %), 833.071 (30.9 %), 834.073 (28.4 %), 842.068 (23.5 %), 843.065 (22.2 %), 832.072 (13.6 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max}/nm ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 236 (11.53), 266 (14.68), 346 (4.11), 501 (6.34), 667 (2.63), 1100 (0.24).

7.5 Synthese von ⁱPr-BIAN^[54]

Zu einer Suspension von Acenaphthalinquinon (400 mg, 2.2 mmol) in Essigsäure wird 2,6-Diisopropylamin (0.93 mL, 4.8 mmol) gegeben und eine Stunde lang unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Feststoff wird filtriert und mit Essigsäure, Wasser und Hexan jeweils drei Mal gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 870 mg (79%).

Elementaranalyse: C₃₆H₄₀N₂, M= 500.73 g/mol.

Berechnet:	C: 86.35 %	H: 8.05 %	N: 5.59 %
Gefunden:	C: 86.34 %	H: 8.03 %	N: 5.60 %

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.87 (d, 2H, Ar-H, J= 8.4 Hz), 7.36 (2H, m, Ar-H), 7.22 (4H, m, Ar-H), 7.28 (2H, Ar-H, J= 7.2 Hz), 6.64 (d, 2H, Ar-H, J= 8.4 Hz), 3.03 (sept., 4H, (C-H) J= 6.8 Hz), 1.23 (d, 12H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz), 0.97 (d, 12H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz).

MS (ESI): m/z: 500.319 (100.0 %), 501.323 (38.9 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): ν_{max}[nm] (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹]): 274 (1.7), 310 (1.6), 347 (0.5), 365 (0.3), 410 sh.

7.6 Synthese der Metallcarbonylkomplexe

7.6.1 [Re(CO)₃Cl(ⁱPr-BIAN)]-(5)

Pentacarbonylrhenium(I) (75 mg, 0.15 mmol) und ⁱPr-BIAN (181.5 mg, 0.36 mmol) werden in C₄H₈O gelöst und drei Stunden unter UV Licht (Hg-Tauchlampe) gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rote Feststoff wird über eine Säulenchromatographie aufgereinigt. Das Produkt wird über Aluminiumoxid mit Pentan/Tetrahydrofuran= 10:1 eluiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 106 mg (90 %).

Elementaranalyse: C₃₉H₄₀ClN₂O₃Re mit 0.55 Molekülen C₅H₁₂, M= 806.42 g/mol.

Berechnet: C: 59.27 % H: 5.55 % N: 3.31 %
Gefunden: C: 59.34 % H: 5.56 % N: 3.33 %

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 8.02 (d, 2H, Ar-H, J= 7.9 Hz), 7.48 (4H, m, Ar-H), 7.43 (2H, m, Ar-H), 7.32 (2H, m, Ar-H), 6.53 (d, 2H, Ar-H, J= 7.9 Hz), 4.23 (sept., 2H, C-H, J= 6.8 Hz), 3.10 (sept., 2H, C-H, J= 6.8 Hz), 1.41 (d, 6H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz), 1.33 (d, 6H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz), 1.10 (d, 6H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz), 0.53 (d, 6H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz).

MS (ESI): m/z: 806.228 (100.0 %), 804.226 (59.7 %), 807.232 (42.2 %), 808.226 (32.0 %), 805.229 (25.2 %), 806.223 (19.1 %), 809.229 (13.5 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): ν_{max}[nm] (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹]): 235 (9.8), 294 (5.3), 330 (3.1), 368 (2.5), 498 (3.1), 522 (3.1).

7.6.2 [Mo(CO)₄(ⁱPr-BIAN)]-(6)

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienetetracarbonylmolybdän(0) (58.6 mg, 0.19 mmol) und ⁱPr-BIAN (237.8 mg, 0.48 mmol) wurden in Tetrahydrofuran gelöst und drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Argon filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der grüne Feststoff wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Das Produkt wird über Aluminiumoxid mit Pentan/ Tetrahydrofuran= 20:1 eluiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 83 mg (63 %).

Elementaranalyse: C₄₀H₄₀N₂O₄Mo mit 0.23 Molekülen C₅H₁₂, M= 708.73 g/mol.

Berechnet: C: 68.14 % H: 5.94 % N: 3.86 %
Gefunden: C: 68.06 % H: 5.99 % N: 3.86 %

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 7.86 (d, 2H, Ar-H, J= 8.4 Hz), 7.41 (8 H, m, Ar-H), 6.31 (d, 2H, Ar-H, J= 7.2 Hz), 3.24 (sept., 4H, C-H, J= 6.8Hz), 1.41 (d, 12H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz), 0.87 (d, 12H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz).

MS (ESI): m/z : 710.204 (100.0 %), 708.203 (69.1 %), 707.205 (66.0 %), 704.206 (61.5 %), 711.208 (43.3 %), 712.206 (39.9 %), 709.205 (39.6 %), 706.204 (38.3 %), 709.207 (29.9 %), 708.208 (28.5 %), 705.209 (26.6 %), 713.210 (17.3 %), 710.208 (17.1 %), 707.207 (16.6 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\nu_{\text{max}}[\text{nm}]$ ($\epsilon[10^3 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$): 235 (28.2), 267 sh, 301 (12.5), 331 (6.7), 403 (4.6), 425 sh, 627 (14.5).

7.6.3 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]-(7)$

Hexacarbonylwolfram(0) (80 mg, 0.15 mmol) und ${}^i\text{Pr-BIAN}$ (186.3 mg, 0.37 mmol) wurden in $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ gelöst und drei Stunden unter UV Licht (Hg-Tauchlampe) gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der grüne Feststoff mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Das Produkt wird über Aluminiumoxid mit Pentan/Tetrahydrofuran = 20:1 eluiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 94 mg (80 %).

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{W}$ mit 0.1 Molekülen C_5H_{12} und 0.35 Molekülen $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$,
 $M = 768.60 \text{ g/mol}$.

Berechnet:	C: 60.70 %	H: 5.35 %	N: 3.38 %
Gefunden:	C: 60.20	H: 5.36 %	N: 3.38 %

${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.87 (d, 2H, Ar-H, $J = 8.4 \text{ Hz}$), 7.38 (8 H, m, Ar-H), 6.33 (d, 2H, Ar-H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 3.12 (sept., 4H, C-H, $J = 7.0 \text{ Hz}$), 1.38 (d, 12H, $(\text{CH}_3)\text{-Ar}$, $J = 6.8 \text{ Hz}$), 0.87 (d, 12H, $(\text{CH}_3)\text{-Ar}$, $J = 6.8 \text{ Hz}$).

MS (ESI): m/z : 796.250 (100.0 %), 798.253 (92.8 %), 794.247 (86.5 %), 795.249 (46.7 %), 797.253 (43.3 %), 799.257 (40.1 %), 795.250 (37.4 %), 796.252 (20.2 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\nu_{\text{max}}[\text{nm}]$ ($\epsilon[10^3 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$): 261 (6.4), 300 (3.5), 323 (2.10), 406 (1.9), 613 (5.7).

7.6.4 [Cr(CO)₄(ⁱPr-BIAN)]-(8)

Hexacarbonylchrom(0) (100 mg, 0.46 mmol) und ⁱPr-BIAN (568.8 mg, 1.14 mmol) werden in C₄H₈O gelöst und drei Stunden lang unter UV Licht (Hg-Tauchlampe) gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Feststoff wird drei Mal mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Das Produkt wird über Aluminiumoxid mit Pentan/Tetrahydrofuran= 30:1 eluiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 35 mg (12%).

Elementaranalyse: C₄₀H₄₀N₂O₄W mit 0.2 Molekülen C₅H₁₂ und 0.3 Molekülen C₄H₈O,
M= 636.27 g/mol.

Berechnet: C: 72.26 % H: 6.52 % N: 3.99 %

Gefunden: C: 72.15 % H: 6.52 % N: 3.98 %

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]= 7.81 (d, 2H, (Ar-H), J= 8.4 Hz), 7.34 (8 H, m, Ar-H), 6.41 (d, 2H, (Ar-H), J= 7.2 Hz), 3.14 (sept., 4H, (C-H) J= 7.3 Hz), 1.44 (d, 12H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz), 0.91 (d, 12H, (CH₃)-Ar, J= 6.9 Hz).

MS (ESI): m/z: 664.239 (100.0 %), 665.243 (43.3 %), 665.239 (11.3 %).

UV/Vis (CH₂Cl₂): ν_{max}[nm] (ε[10³dm³mol⁻¹cm⁻¹): 316 89.00), 328 (7.38), 441 (2.75), 670 (8.53).

7.6.5 [(PPh₃)Cu(ⁱPr-BIAN)]-(9)

[Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (124.5 mg, 3.34 mmol) wird mit Triphenylphosphan (175.2 mg, 6.68 mmol) in Dichlormethan gelöst und zwei Stunden lang unter Argon Schutzatmosphäre gerührt. Zu dieser Lösung wird ⁱPr-BIAN (334.5 mg, 6.68 mmol) gegeben und 24 Stunden lang gerührt. Es tritt sofort eine Farbänderung von farblos zu dunkelrot ein. Das Volumen wird auf 5 mL eingengt, das Produkt mit einem Überschuss an Diethylether und Pentan versetzt und für 24 Stunden in das Gefrierfach gestellt. Das Produkt konnte nach Filtration erhalten werden und wurde im Anschluss im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 430,67 mg (78%).

Elementaranalyse: $C_{54}H_{55}PN_2Cu$ mit 0.09 Molekülen C_5H_{12} und 0.3 Molekülen CH_2Cl_2 ,
M= 826.57 g/mol.

Berechnet:	C: 65.53 %	H: 5.69 %	N: 2.79 %
Gefunden:	C: 65.68 %	H: 5.66 %	N: 2.79 %

1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 8.25 (d, 2H, Ar-H, J= 10 Hz), 7.74 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 15H, *PPh3*), 7.18 (m, 4H, Ar-H), 6.92 (d, 2H, Ar-H, J= 7.5 Hz), 3.00 (sept., 4H, (C-H) J= 7.5 Hz), 1.24 (d, 12H, (CH_3)-Ar, J= 7.5 Hz), 1.09 (d, 12H, (CH_3)-Ar, J= 7.5 Hz).

MS (ESI): m/z: 825.340 (100.0 %), 826.343 (58.4 %), 827.338 (44.6 %), 828.341 (26.0 %), 827.347 (16.7 %).

UV/Vis (CH_2Cl_2): ν_{max} [nm] ($\epsilon[10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$): 261 (58.3), 320 (33.8), 449 (8.0).

8 Kapitel

8.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkern- bzw. Zweikernkomplexe der Metallfragmente $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ mit redoxaktiven Tetrazinliganden (Abbildung 8.1.1) und Einkernkomplexe der Metallfragmente $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]$ mit 1,2-Bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthen (**ⁱPr-BIAN) (Abbildung 8.1.1) synthetisiert, mittels $^1\text{H-NMR}$, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert und mittels Cyclovoltammetrie, IR-, ESR- und UV/Vis-Spektroelektrochemie untersucht.**

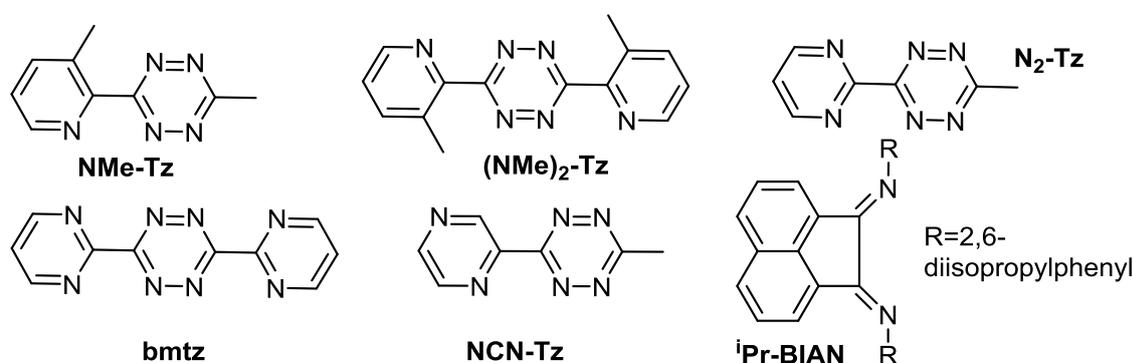


Abbildung 8.1.1: Für diese Arbeit synthetisierte Liganden.

Die symmetrisch und asymmetrisch 3,6-disubstituierten Tetrazinliganden werden in *Kapitel 2* strukturell und spektroskopisch beschrieben. Durch die Derivatisierung werden die Liganden zu Chelatliganden, welche auch basischer sind. Das Interesse an der Verwendung dieser Liganden liegt in einem sehr tiefliegenden π^* -Orbital und der Delokalisation der negativen Ladung zwischen den vier Stickstoffatomen nach erfolgter Reduktion begründet.

Kapitel 3 befasst sich mit den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NMe-Tz})]$ (**1**), $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2\text{Cl}(\mu\text{-(NMe)}_2\text{-Tz})]$ (**2**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NCN-Tz})]$ (**3**). Alle Komplexe zeigen die typische *faciale* Konfiguration,^[36] wobei (**2**) die isomerenreine, seltene (wenig bevorzugte) *syn*-Konfiguration zeigt,^{[36],[186]–[188]} welche vermutlich auf eine bevorzugte höhere Symmetrie zurückzuführen ist. Die bessere π -Akzeptoreigenschaft des Tetrazinrings gegenüber dem Pyridin- bzw. Pyrazinring ist aus der kürzeren Bindung von Re-N_{Tz} im Vergleich zu $\text{Re-N}_{\text{Py/Pz}}$ zu erkennen. Diese Tatsache gilt auch für die in *Kapitel 4* und *5* beschriebenen Komplexe. Die Komplexe lassen sich leichter reduzieren als die freien Liganden. Die erste Reduktion, durch die ein Elektron in das π^* -Orbital des

Liganden addiert wird,^[93] ist reversibel. Im Gegensatz dazu ist die zweite Reduktion, welche die Abspaltung von Chlorid nach sich zieht, sowie die metallzentrierte $\text{Re}^{+I} \rightarrow \text{Re}^{+II}$ Oxidation ($[\text{Re}^I(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$),^{[111],[87],[91],[92]} die im Vergleich zu anderen Re-Komplexen mit Tetrazinliganden innerhalb des Lösemittelfensters liegt,^{[86],[87]} irreversibel. Hierbei kann die Reihenfolge $(\mathbf{1}) < (\mathbf{2}) < (\mathbf{3})$ bezüglich steigender π -Akzeptorfähigkeit der Liganden festgestellt werden, wie auch durch die Differenz der Reduktionspotentiale der freien Liganden im Vergleich zu den Komplexen in $(\mathbf{1})$ und $(\mathbf{3})$. In Abbildung 8.1.2 werden die oben gemachten Aussagen zusammengefasst.

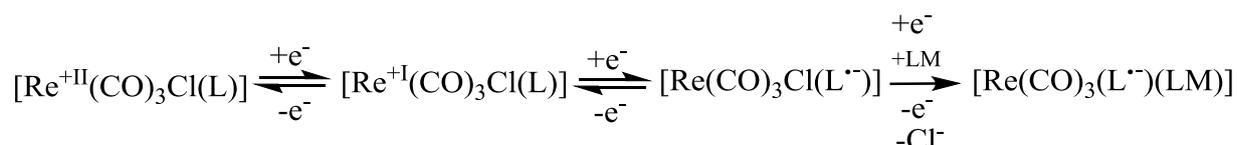


Abbildung 8.1.2: Redoxschema für die Komplexe $(\mathbf{1})$, $(\mathbf{3})$ und entsprechend mit zwei Metallfragmenten für $(\mathbf{2})$.

Die Abstraktion des Chlorids ist für die katalytische Aktivität der Komplexe wichtig,^[32] weshalb Liganden, die nach Reduktion mehr Elektronendichte besitzen um sie zum Metall transferieren zu können, besser geeignet sind. Komplex $(\mathbf{1})$ hat dabei das höchste Reduktionspeakpotential und die höchste Verschiebung der Carbonylschwingungsbanden durch die Reduktion. Alle Komplexe zeigen ein typisches drei-Banden-Muster (Aufspaltung in A_2 und "E") für *facial*-koordinierte Carbonylgruppen.^{[86],[94]} Die literaturbekannten MLCT-Banden von $(\mathbf{1})$ - $(\mathbf{3})$ verschieben sich im Zuge der Reduktion zu höheren Energien und verlieren an Intensität, entsprechend der Besetzung eines π^* -Orbitals. Die X-Band ESR-Spektroskopie der Einelektronen-reduzierten Spezies zeigen einen vornehmlich ligandenzentrierten Spin. Es ist jedoch eine geringe Störung, die für die Einkernkomplexe kleiner ist als für den Zweikernkomplex, durch die metallzentrierten (Re)-Orbitale, wie sie durch die ^{185,187}Re-Hyperfeinkopplung belegt wird, zu erkennen. Mit Hilfe eines zeitbasierten ESR-Experiments konnte nur eine im Vergleich zu ähnlichen Komplexen langsame Chloridabstraktion in $(\mathbf{1})$ nachgewiesen werden, was letztlich zu einer schlechten Katalyseaktivität führte. Von einer möglichen Erhöhung der katalytischen Aktivität in solchen Komplexen kann Dank der basischen Eigenschaft der Liganden dennoch ausgegangen werden, was ein Ziel für die zukünftige Forschung in diesem Gebiet darstellen könnte.

Kapitel 4 befasst sich mit den intramolekularen Elektronenübertragungseigenschaften und den Einflüssen verschiedener Coliganden in $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu-(\text{NMe})_2\text{-Tz})]$ ($(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa})$), $[(\text{Ru}(\text{acac})_2)(\mu-(\text{NMe})_2\text{-Tz})(\text{Ru}(\text{bpy})_2)]$ ($(\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab})^{2+}$ und

$[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-(NMe)}_2\text{-Tz})] ((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und mit Hilfe der elektrochemischen, spektroskopischen und spektroelektrochemischen Ergebnisse konnten für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ die Ausgangszustände und die Redoxvorgänge laut Abbildung 8.1.3 festgelegt werden.

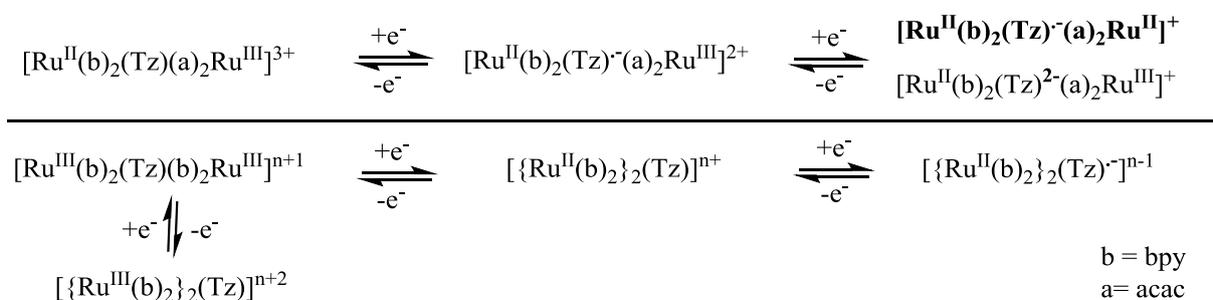


Abbildung 8.1.3: Redoxschema für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ (oben), $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ (unten) mit ihren jeweiligen Ausgangszuständen.

Die erste Oxidation der Komplexe $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ verläuft metallzentriert wohingegen die Reduktion ligandenzentriert abläuft, für $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ verläuft die Oxidation liganden- und die Reduktion metallzentriert. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{4+}$ zeigt eine reversible zweite Tetrazinreduktion, was eher selten ist.

$((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ ist eine gemischtvalente Spezies mit reduziertem Liganden und antiferromagnetisch gekoppeltem Ru^{III} -Zentrum. Trotz eines hohen K_c -Wertes von 10^{22} ist im UV/Vis-Spektrum dennoch keine IVCT/ MMCT-Bande zu sehen, was eine Zugehörigkeit zu Klasse II bedeuten kann, oder an einer sehr wenig intensiven (für acac-Coliganden bekannt ^{[39],[87]}) IVCT-Bande liegt. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$ zeigt durch eine starke Stabilisierung der ersten reduzierten Spezies im Cyclovoltammogramm und durch Einflüsse des Liganden in der reduzierten Spezies in der UV/ Vis-SEC Anteile einer zweiten Tetrazinreduktion an der Reduktion. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{5+}$ zeigt eine asymmetrische IVCT/ MMCT-Bande bei 1453 nm. Mit Hilfe der Hush-Theorie^[129] konnte $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{5+}$ eindeutig einer Klasse III-Verbindung (Robin-Day) zugeordnet werden. $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^+$ zeigt ebenfalls eine sehr breite Schulter im NIR-Bereich bei 1500 nm, wodurch $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^+$ einer Klasse II oder III angehört. Eine effektive *d-d*-Überlappung kann nur indirekt im ESR-Spektrum der oxidierten Spezies von $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{5+}$ durch ein Signal ohne *g*-Anisotropie (= g_1 - g_3) und hohe Breite nachgewiesen werden. Eine hohe *g*-Anisotropie bei $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^+$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{3+}$ und g_{iso} -Werte, die relativ nahe am Wert für das freie Elektron sind, deuten eher auf eine Zugehörigkeit beider Komplexe zu einer Klasse II-Verbindung. $((\text{bptz}(\mathbf{aa}))^+$ zeigt im Gegensatz dazu bei 4 K ein breites und anisotropes Signal bei $g = 2.17$

und wird einer Klasse III-Verbindung zugeordnet.^[47] Somit konnten in diesem Kapitel vor allem die Unterschiede zwischen den beiden verschiedenen Coliganden 2,2'-Bipyridin und Acetylacetonat, vor allem im Hinblick auf die Stabilität des gemischtvalenten Zustands und die Zuordnung zu einer Klasse nach Robin-Day untersucht werden. Bemerkenswert ist der gemischtvalente Zustand in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{ab}))^{2+}$, welcher durch die Donor-Akzeptor-Coliganden hervorgerufen wird und die relativ intensive IVCT-Bande aufgrund einer effektiven *d-d*-Überlappung in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{bb}))^{5+}$. Weitere Komplexe könnten mit dem Ziel einer intensiveren IVCT-Bande synthetisiert werden, die dann z.B. als NIR-Schalter Verwendung finden könnten. Wichtig hierbei ist nicht nur eine hohe Kopplungsfähigkeit und große LUMO-Koeffizienten der koordinierenden Atome des Liganden sondern auch eine effektive Überlappung der betreffenden Orbitale, die durch ähnliche Größenverhältnisse und ähnliche Energien erreicht werden könnte.^{[13],[206],[207]}

Kapitel 5 befasst sich mit Ein- und Zweikernkomplexen der Liganden (NMe-Tz) , (NCN-Tz) , $(\text{N}_2\text{-Tz})$, (\mathbf{bmtz}) ^[77] und $((\text{NMe})_2\text{-Tz})$ mit dem $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Fragment (s. Abbildung 5.1.1) bzw. dem Komplex $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^{2+}$. Die Bildung von Einkernkomplexen wie $(\text{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ und $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{a}))$ ist nur selten üblich, da durch die Koordination eines elektronenreichen $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Fragments die Basizität der übrigen Donor-Stickstoffatome erhöht wird.^[21] Die $\text{N}_x\text{-N}_y$ -Bindungslängen ($x=1,3$ und $y=2,4$) der Komplexe $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{b}))^{2+}$, $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ liegen im Bereich eines nicht reduzierten Liganden,^[19] weshalb ein $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{Tz})]$ -Ausgangszustand angenommen wird. $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ weist eine bemerkenswerte *syn*-Struktur der $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ -Einheiten (Abbildung 5.3.4 rechts) auf, welche in vergleichbaren Komplexen noch nicht beobachtet wurde. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte für $(\text{NMe-Tz}(\mathbf{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))$ und $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ und mit Hilfe elektrochemischer, spektroskopischer und spektroelektrochemischer Ergebnisse konnten für diese Verbindungen die Ausgangszustände und die Redoxvorgänge laut Abbildung 8.1.4 festgelegt werden.

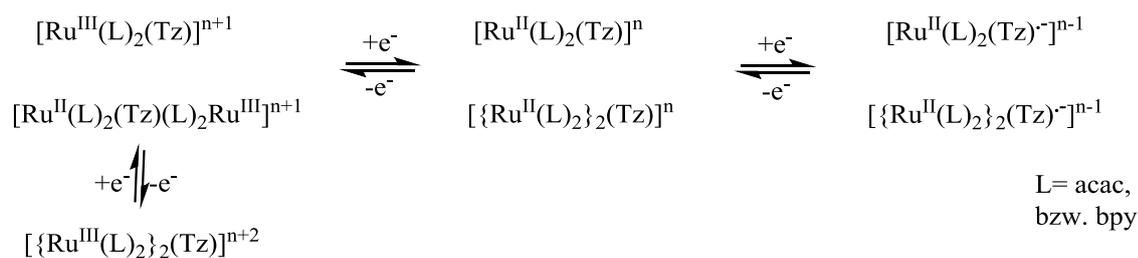


Abbildung 8.1.4: Allgemeines Redoxschema der Einkern- (oben) und Zweikernkomplexe (unten).

Die Cyclovoltammogramme zeigen für alle Komplexe eine reversible erste Oxidation und Reduktion. **NMe-Tz(b)**²⁺ zeigt insgesamt vier reversible Reduktionen und lässt sich im Vergleich zu acac-Komplexen leichter reduzieren bzw. schwerer oxidieren. Der Ausgangszustand erfährt mit $K_c = 10^{24}$ - 10^{31} eine erstaunlich große Stabilisierung durch Verwendung des stark σ -donativen acac- bzw. π -akzeptierenden 2,2'-bpy-Coliganden. Die Lage der Peakpotentiale der Oxidation geben das π -Akzeptorvermögen der Liganden in den Einkernkomplexen in der Reihenfolge **(N₂-Tz)**>**(bmtz)**=**(NCN-Tz)**>**((NMe)₂-Tz)**>**(NMe-Tz)** und in den Zweikernkomplexen in der Reihenfolge **(bmtz)**>**(N₂-Tz)**>**((NMe)₂-Tz)** wieder. Die verschiedenen Substituenten am Tetrazinring haben dabei einen größeren Einfluss auf die Lage des LUMOs als die Koordination eines oder zweier Metallfragmente.

Die oxidierten Spezies zeigen in ihren ESR-Spektren einen metallzentrierten Ru^{III}-Spin und eine anisotrope Aufspaltung des g-Faktors in guter Auflösung. Die ESR-Spektren von **(N₂-Tz(aa))⁺** und **((NMe)₂-Tz(aa))⁺** weisen im Gegensatz zum Spektrum von **(bmtz(aa))⁺** ein rhombisches im Vergleich zu einem anisotropen Signal auf, was auf eine bessere Mischung von metall- und ligandenzentrierten Orbitalen hindeutet. Im ESR-Spektrum von **(N₂-Tz(a))⁻** (Abbildung 5.5.2) und **((NMe)₂-Tz(aa))⁻** (Abbildung 4.6.5) ist der g-Wert deutlich aufgespalten und **(bmtz(a))⁻** zeigt nur bei 120 K ein ESR-Signal, was einen signifikanten Metallbeitrag erkennen lässt.^[146]

Alle Verbindungen zeigen Übergänge mit vornehmlichem MLCT-Charakter ($\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*)$ bzw. $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{acac}(\pi^*)$ und $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{Tz}(\pi^*)$) im UV/Vis-Spektren. Ein stark delocalisierter Charakter mit kovalenten Bindungen wird auch durch ein fehlendes solvatochromes Verhalten zugrunde gelegt. Die Spektren von **((NMe)₂-Tz(aa))⁺**, **(N₂-Tz(a))⁺** und **(bmtz(aa))⁺** zeigen nur schwache und breite IVCT-Schultern, was an der Anwesenheit des Coliganden liegen^{[39],[87]} und auch eine Zugehörigkeit zur Klasse II nach Robin-Day bedeuten kann. Der nur geringe Metall-Metall-Abstand von ca. 5.4 Å in **(bmtz(aa))** und **(N₂-Tz(aa))** hat keinen Einfluss auf die Intensität der IVCT-Bande. Die Verwendung von noch stärker π -akzeptierenden Derivaten dieser Tetrazinliganden könnte in Zukunft auch im Ausgangszustand zu einer Ru^{III}-Spezies führen.

Kapitel 6 befasst sich mit dem 1,2-Bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthen Liganden (ⁱPr-BIAN) (Abbildung 6.1.1) in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (**5**), $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (**6**), $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (**7**), $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]$ (**8**) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{}^i\text{Pr-BIAN})]\text{PF}_6$ (**9**). **(5)** zeigt die für ähnliche Komplexe typische *faciale*

Konfiguration^[36] und die verzerrt oktaedrische Struktur der $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ -Einheit. Ungewöhnlich ist die Abschirmung des Chloridatoms zwischen zwei Isopropylgruppen (Abbildung 6.3.1 rechts) welche zu einer „arretierten“ Konformation führt, die sogar auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala (vgl. Kapitel 6.2) beobachtet werden kann.

Die nur geringen Abweichungen der N1-C1, N2-C2 bzw. C1-C2 Bindungslängen in den Komplexen (5), (6) und (9) im Vergleich zum freien Liganden weisen auf einen nicht-reduzierten Liganden mit einer nur geringen π -Rückbindung in den Komplexen hin. In (9) ist die auf drei reduzierte Koordinationszahl um das Cu-Atom und die verzerrt trigonal-planare Struktur bemerkenswert, wobei der Winkel N1-Cu-N2 im Bereich für vergleichbare Komplexe liegt.^{[162],[163],[165],[166],[176]}

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie, der IR- und UV/Vis-SEC und der ESR-Spektroskopie konnte eine metallzentrierte Oxidation von $\text{M}^n \rightarrow \text{M}^{n+1}$ und eine ligandenzentrierte Reduktion für alle Komplexe gefunden werden.

Die g-Werte aus den ESR-Spektren der Spezies (6)⁻-(9)⁻ zeigen einen ligandenzentrierten Spin mit einer Hyperfeinkopplung zu zwei äquivalenten Stickstoffatomen, (5)⁻ weist noch eine Re-Kopplung ($I=5/2$) auf.

In den IR-Spektren zeigen die Komplexe (5)-(7) drei CO-Schwingungsbanden. Durch die ligandenzentrierte Reduktion verschieben sich die CO-Banden zu niedrigeren Energien, wobei im Spektrum von (6)⁻ durch eine reduzierte Symmetrie vier Banden zu beobachten sind. Alle Komplexe zeigen in ihren UV/Vis-Spektren MLCT-Übergänge (MLCT: $d(\text{M}) \rightarrow (\pi^*(^i\text{Pr-BIAN}))$). Die von Dr. S. Zališ durchgeführten Rechnungen geben alle experimentellen Ergebnisse für (5) gut wieder. Sie zeigen außerdem, dass das LUMO+1 nur wenig $\pi^*(\text{BIAN})$ -Charakter hat und vom LUMO durch 0.71 eV separiert ist, weshalb keine Konkurrenz der π^* -Akzeptororbitale nach Reduktion zu erwarten ist.

Leider konnten durch die Komplexe nicht mehr als zwei Elektronen aufgenommen werden, wodurch die zukünftige Verwendung von Metallfragmenten sinnvoll erscheint, die eine bessere Ladungskompensation erreichen können um eventuell die postulierte Multielektronenspeicherfähigkeit von $^i\text{Pr-BIAN}$ nachweisen zu können. Als vorteilhaft sind hier kleine Metall-Kationen mit geringer Ladung anzusehen,^[208] oder Metallfragmente mit einer hohen positiven Ladung.

Zuletzt ist die reversible Oxidation von (5) als bemerkenswert hervorzuheben, da in vergleichbaren Komplexen meist nur die Reduktion reversibel ist.

8.2 Summary

For this thesis transition metal complexes of the metal fragments $[\text{Re}(\text{CO})_3]$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ with redox active derivatives of tetrazine ligands (figure 8.1.1) as well as transition metal complexes of $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) and $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$ with the redox active ligand 1,2-bis-(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthene ($^i\text{Pr-BIAN}$) (figure 8.1.1) were synthesized and characterized via ^1H NMR, mass spectroscopy and elemental analysis. Their electrochemical properties were examined using cyclic voltammetry as well as IR, EPR and UV/Vis spectroelectrochemistry.

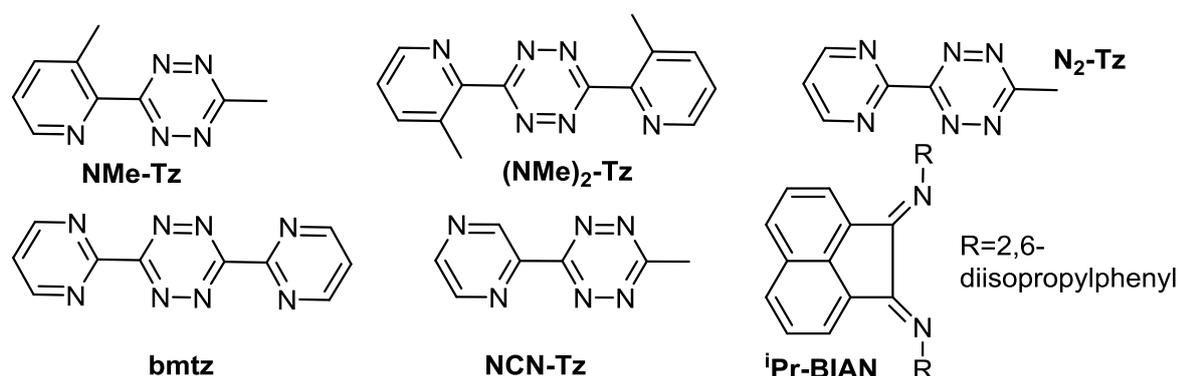


Figure 8.2.1: Ligands synthesized for this work.

The symmetrical and asymmetrical 3,6-disubstituted tetrazine ligands were structurally and spectroscopically characterized (*chapter 2*). Through their derivatization the ligands described above transformed into chelating ligands and displayed more basic behavior. The interest for the use of these ligands is based on their low-lying π^* orbital and on the delocalization of the negative charge between the four nitrogen atoms after reduction.

In *chapter 3* the transition metal complexes $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NMe-Tz})]$ (**1**), $[\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2\text{Cl}(\mu\text{-(NMe)}_2\text{-Tz})]$ (**2**) and $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{NCN-Tz})]$ (**3**) were synthesized. The structural characterization of the complexes confirms the *facial* conformation of the $[\text{Re}(\text{CO})_3]$ group.^[36] Complex (**2**) displays one isomer with the rare *syn*-configuration,^{[36],[86]–[88]} suggesting a preferred higher symmetry. The better π accepting nature of the tetrazine compared to the pyridine and the pyrazine moiety can be seen in the comparison of the shorter bond lengths of Re-N_{Tz} compared to $\text{Re-N}_{\text{Py/Pz}}$. This is also valid for the complexes in *chapter 4* and *5*.

The characterization of the metal complexes reveals that the complexes are easier to reduce than their free ligands. The first reduction through which an electron is added into the π^* orbital of the ligand,^[93] is reversible, the second reduction, however, causes a cleavage of

the chloride and is thus irreversible. The metal based $\text{Re}^{\text{I}} \rightarrow \text{Re}^{\text{II}}$ oxidation ($[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$),^{[11],[87],[91],[92]} which is normally found within the solvent window,^{[86],[87]} is also irreversible. According to the characterization of the complexes the order of **(1)** < **(2)** < **(3)** can be established for the increasing π accepting nature of the ligands. This is supported by the differences in the reduction potentials of the free ligands in comparison to the complexes in **(1)** and **(3)**. Figure 8.2.2 visually summarizes all statements made above.

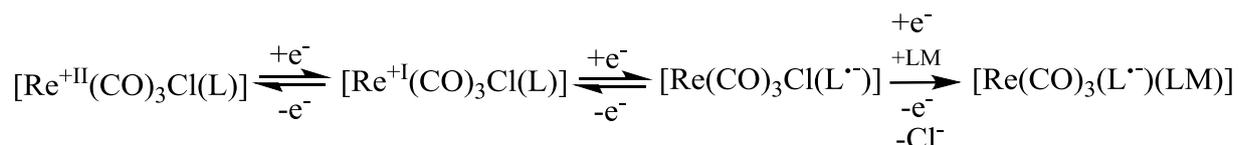


Figure 8.2.2: Redox scheme for complexes **(1)**, **(3)** and with two metal fragments for **(2)**, respectively.

The dissociation of the chloride is a critical step in the catalysis. Therefore, it is important that selected ligands have a high electron density after their reduction, to easier complete the redox reaction with the metal ion. It was revealed that ligand **(1)** has the highest reduction potential and the largest shift of its carbonyl stretching bands in the course of the reduction. All ligands exhibit a characteristic three-band pattern (splitting in A_2 and "E") for their *fac* coordinated carbonyl groups.^{[86],[94]} Upon one-electron reduction, the MLCT bands shift to higher energies. Additionally, the intensity of the MLCT bands decreased suggesting the addition of one electron to a π^* orbital. X-band EPR spectroscopy of the one-electron reduced form indicates a ligand centered reduction. However, this disturbance is smaller in the case of the mononuclear complexes **(1)** and **(3)** than for the dinuclear complex **(2)** due to the metal centered (Re) orbitals, as is shown by ^{185,187}Re hyperfine splitting. The cleavage of the chloride in **(1)** was shown to be low in a time-resolved EPR experiment, thus leading to a low catalytic activity. Higher catalytic activity can be expected in complexes with increasing basic character of the ligands and this could be the basis for further research in the future.

Chapter 4 describes the influence of different coligands with regard to the intramolecular electron transfer mechanism of the following complexes: $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-(NMe)}_2\text{-Tz})]$ ((NMe)₂-Tz(aa)), $[(\text{Ru}(\text{acac})_2)(\mu\text{-(NMe)}_2\text{-Tz})(\text{Ru}(\text{bpy})_2)]$ ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ and $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-(NMe)}_2\text{-Tz})]$ ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺. The native states for ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ were determined using crystal structure analysis, with for ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺

electrochemical, spectroscopic and spectroelectrochemical methods were used. The resulting redox scheme is shown in figure 8.2.3 below.

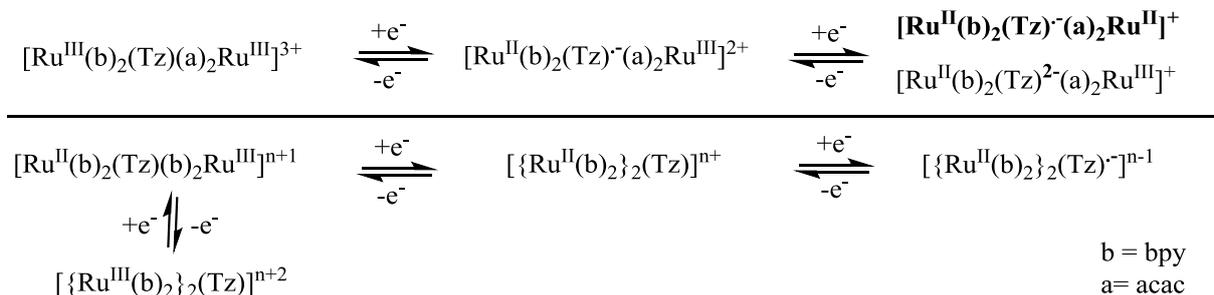


Figure 8.2.3: Redox scheme for ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ (above), (NMe)₂-Tz(aa) und ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ (below) with their native states.

Accordingly, the oxidation for complexes ((NMe)₂-Tz(aa)) and ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ is a metal oxidation and the reduction takes place on the ligand. In contrast, the oxidation of complex ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ takes place on the ligand whereby the reduction can be observed on the metal ion. Additionally, for complex ((NMe)₂-Tz(bb))⁴⁺ a second reversible tetrazine based reduction can be observed which is not common.

((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ is a mixed-valent species with a reduced ligand and an antiferromagnetically coupled Ru^{III} center. Despite a K_c value of 10²² it was not possible to determine an IVCT/MMCT transition using UV/Vis spectroscopy, suggesting that ((NMe)₂-Tz(ab))²⁺ belongs to a class II system according to Robin-Day, or that the IVCT transition is below detectable range, which is known for the acac coligands.^{[39],[87]} Parts of a second tetrazine reduction could be detected through a strong stabilization of the anion species in the cyclic voltammetry and through influences of the tetrazine anion in the UV/Vis spectra of the one-electron reduced species.

For ((NMe)₂-Tz(bb))⁵⁺ the asymmetrical IVCT transition was detected at 1453 nm. Applying Hush theory^[129] the complex was assigned to a class III system (Robin-Day). For ((NMe)₂-Tz(aa)) the same IVCT transition band was observed at 1500 nm as narrow shoulder. Therefore, this complex could be classified as a class II or III system.

An effective *d-d* overlap could indirectly be established examining the EPR spectra of the one-electron oxidized compound displaying a broad signal without any *g* anisotropy (=g₁-g₃). A high *g* anisotropy and g_{iso} values close to the value of the free electron indicate that ((NMe)₂-Tz(ab))³⁺ and ((NMe)₂-Tz(aa))⁺ belong to class II systems. In contrast, (bptz(aa))⁺, a class III system, displays a broad and anisotropic signal (4 K) at g_{iso}=2.17 G.^[47]

In summary it was possible to determine the differences between the complexes with the coligands 2,2'-bipyridine und acetylacetonate with respect of the stability of the mixed

valent systems and the assignment using the Robin-Day classification. The mixed valency of $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{ab}))^{2+}$ in the native state, which is based on the donor-acceptor effect of the coligands, and the intense IVCT transition, caused by significant electronic metal-metal coupling in $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{bb}))^{5+}$ are remarkable. Future experiments could focus on the development of complexes with even higher intensities of the IVCT transition e.g. for the application as NIR switches. In this effort emphasis must also be taken to synthesize complexes with high metal-metal coupling capacity and big LUMO coefficients at the coordinating atoms of the ligand. Of equal importance will be the effective overlap of orbitals involved in the electron transfer, which could be achieved by using comparable sizes and energies of these orbitals.^{[13],[206],[207]}

Chapter 5 describes mono- and dinuclear complexes of the ligands (NMe-Tz) , (NCN-Tz) , $(\text{N}_2\text{-Tz})$, (bmtz) ^[77] and $((\text{NMe})_2\text{-Tz})$ with $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ as well as complex $(\text{NMe-Tz}(\text{b}))^{2+}$, as shown in figure 5.1.1. The formation of mononuclear complexes, e.g. $(\text{N}_2\text{-Tz}(\text{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{a}))$ and $(\text{bmtz}(\text{a}))$ is rarely seen since the coordination of the electron rich $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ fragment leads to an elevated basicity of the uncoordinated donor nitrogen atoms. The bond lengths between $\text{N}_x\text{-N}_y$ ($x = 1,3$ and $y = 2,4$) of complexes $(\text{NMe-Tz}(\text{b}))^{2+}$, $(\text{NMe-Tz}(\text{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{a}))$ and $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ are in the range those of a non-reduced ligand. Therefore a $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{Tz})]$ native state can be assumed. Within the complex $(\text{bmtz}(\text{aa}))$ a *syn* structure of the $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$ units (figure 5.3.4 on the right) can be detected which so far has never been described in similar complexes. The native states and redox processes for $(\text{NMe-Tz}(\text{a}))$, $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{a}))$ and $((\text{NMe})_2\text{-Tz}(\text{aa}))$ were determined using crystal structure analysis, electrochemical, spectroscopic and spectroelectrochemical methods. The resulting redox schemes are shown in figure 8.2.4.

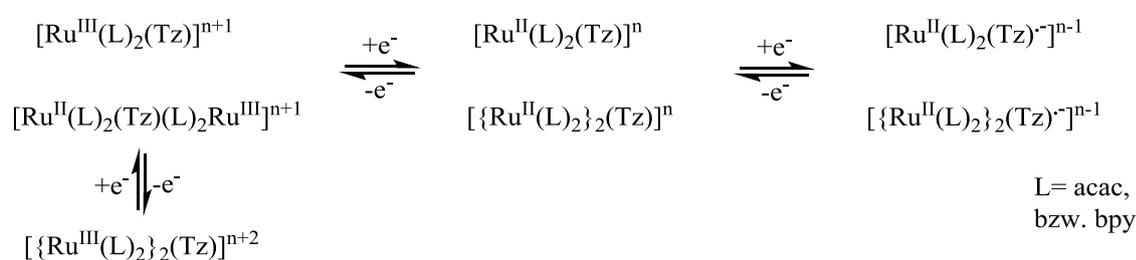


Figure 8.2.4: Redox scheme for mononuclear (top) and dinuclear complexes (bottom).

For all complexes examined the cyclic voltammograms show one reversible oxidation and reduction each. The complex $(\text{NMe-Tz}(\text{b}))^{2+}$ displays four reduction steps in total. Additionally, $(\text{NMe-Tz}(\text{b}))^{2+}$ is more easily reduced and more difficult to oxidize

compared to the acac-complexes. The native state of the complexes is highly stabilized ($K_c = 10^{24}$ - 10^{31}) by using both σ donating acac, or π accepting 2,2'-bpy coligands. The values of the oxidation peak potential display the π accepting potential of the ligands in the mononuclear complexes in the order $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}) > (\mathbf{bmtz}) = (\mathbf{NCN-Tz}) > ((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz}) > (\mathbf{NMe-Tz})$, and for dinuclear complexes $(\mathbf{bmtz}) > (\mathbf{N}_2\text{-Tz}) > ((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz})$, respectively. Different substituents on the tetrazine ring show a larger shift on the position of the LUMO than the coordination of one versus two metal fragments.

According to their EPR spectra the oxidized compounds feature a metal centered Ru^{III} spin and well resolved anisotropy. In contrast to the EPR spectra of $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ the spectra of $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^+$ and $((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^+$ show a rhombic signal suggesting a bigger overlap of metal and ligand centered orbitals. The g values in the EPR spectra of $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))^-$ (figure 5.5.2) and $((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^-$ (figure 4.6.5) are distinctly split, whereas $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{a}))$ only presents one broad signal at 120 K suggesting a significant contribution of the metal centered orbitals.^[146]

All compounds studied show transitions with mainly MLCT character ($\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*)$ or $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{acac}(\pi^*)$, respectively, and $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{Tz}(\pi^*)$) within their UV/Vis spectra. A strongly delocalized character with covalent bonds is underlined due to a missing solvatochromic behavior. The spectra of $((\mathbf{NMe})_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))^+$, $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{a}))^+$ and $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))^+$ display only weak but broad IVCT shoulders due to the presence of the acac coligand^{[39],[87]}, and constitute the association to class II compounds according to Robin-Day. The short metal-metal distance of about 5.4 Å in $(\mathbf{bmtz}(\mathbf{aa}))$ and $(\mathbf{N}_2\text{-Tz}(\mathbf{aa}))$ doesn't influence the intensity of the IVCT band. Therefore, using even more strongly π -accepting derivatives of these tetrazine ligands might lead to Ru^{III} species in the native state.

Chapter 6 describes various metal complexes of the ligand 1,2-bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthene ($^i\text{Pr-BIAN}$) (figure 6.1.1): $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(^i\text{Pr-BIAN})]$ (5), $[\text{Mo}(\text{CO})_4(^i\text{Pr-BIAN})]$ (6), $[\text{W}(\text{CO})_4(^i\text{Pr-BIAN})]$ (7), $[\text{Cr}(\text{CO})_4(^i\text{Pr-BIAN})]$ (8) and $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(^i\text{Pr-BIAN})]\text{PF}_6$ (9). Compound (5) displays the characteristic *fac* configuration^[36] which is already known in similar complexes and a distorted octahedral structure of the $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]$ moiety. Uncommon for this structure is the shielding of the chloride between two isopropyl groups (figure 6.3.1 right panel), leading to an “arrested” configuration, which was visible on the $^1\text{H-NMR}$ time scale

(compare chapter 6.2). The bond lengths of N1-C1, N2-C2 and C1-C2, respectively within complexes (5), (6) and (9) differ only slightly from those of the free ligand suggesting the presence of a non-reduced ligand with minor π -back bonding from the metal. In complex (9) the coordination number for the copper atom is reduced to three, and it shows a remarkably distorted trigonal planar structure. However, the angle between N1-Cu-N2 is within the range of similar complexes^{[162],[163],[165],[166],[176]}. All synthesized complexes were characterized using cyclic voltammetry, IR and UV/Vis SEC and ESR spectroscopy and found to display one metal centered oxidation ($M^n \rightarrow M^{n+1}$) as well as one ligand centered reduction.

In agreement with the g values found in the EPR spectra of complexes (6)⁻-(9)⁻, a ligand centered electron spin can be detected with hyperfine coupling to two equivalent nitrogen atoms. Additionally, (5)⁻ shows a hyperfine coupling to rhenium ($I = 5/2$).

The IR spectra of complexes (5)-(7) show three carbonyl stretching bands. Due to the ligand centered reduction these bands shift to lower energy. As a consequence of a lower symmetry after reduction complex (6)⁻ shows four carbonyl stretching bands.

The UV/Vis spectra of all complexes show MLCT transitions (MLCT: $d(M) \rightarrow (\pi^*({}^i\text{Pr-BIAN}))$) in good agreement with the calculations performed by Dr. S. Zališ on complex (5). The calculations also indicate that LUMO+1 has only marginal π^* (BIAN) character and is separated from the LUMO by a value of 0.71 eV. This also suggests non-competing π^* -acceptor orbitals after reduction.

During the course of the experiments it became evident, that the synthesized complexes cannot accept more than two electrons.

For future experiments metal fragments such as small metal cations with a minimal charge^[208], or highly positive by charged metal fragments should be used which can achieve a better compensation of the high charge produced by the theoretical uptake of up to four electrons in the ligand, thus using the postulated multi-electron storage capacity of ⁱPr-BIAN. Last but not least the reversible oxidation of (5) is remarkable since comparable complexes show reversibility only upon reduction.

9 Anhang

9.1 Kristalldaten

Tabelle 9.1.1: Weitere Kristallstrukturdaten für die in dieser Arbeit neu synthetisierten Liganden.

Verbindung	(NMe-Tz)	(N ₂ -Tz)	((NMe) ₂ -Tz)	(NCN-Tz)
Summenformel	C ₉ H ₉ N ₅	C ₇ H ₆ N ₆	C ₁₄ H ₁₂ N ₆	C ₇ H ₆ N ₆
Molmasse	187.21	174.18	264.3	174.18
Kristallsystem	Monoclin	Monoclin	Monoclin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Farbe	rosa	rosa	rosa	rosa
a [Å]	12.0687(8)	3.8514(4)	7.1962(5)	6.4389(6)
b [Å]	11.7032(7)	12.5675(11)	12.1441(9)	11.4344(11)
c [Å]	13.5974(9)	24.671(2)	14.5811(11)	20.9434(18)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	109.200(4)	93.257(7)	102.416(4)	90
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	1813.7(2)	1192.21(19)	1244.46(16)	1542.0(2)
Z	8	6	4	8
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.371	1.456	1.411	1.501
μ(Mo Kα), [mm ⁻¹]	0.091	0.102	0.092	0.867
T [K]	100.02	99.99	99.99	99.99
Daten /Restraints/ Parameter	5564/0/257	2042/0/206	3800/0/183	2519/0/237
GOF on F ²	1.026	1.075	1.139	1.046
R (F) [%]	0.0615	0.049	0.045	0.035
Rw (F ²) [%]	0.1374	0.1148	0.1206	0.0813

Tabelle 9.1.2: Weitere Kristallstrukturdaten für die Komplexe (1, 2, 3, 6).

Verbindung	(1)	(2)	(3)	(NMe-Tz(b)) ²⁺
Summenformel	C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₃ ClRe	C ₂₁ H ₁₄ N ₆ O ₆ Cl ₄ Re ₂	C ₁₀ H ₆ N ₆ O ₃ ClRe	C ₂₉ H ₂₅ N ₉ F ₈ RuB ₂
Molmasse	492.9	960.58	479.86	774.27
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoclin	Monoclin	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	C2/c	C2/c	Pna2 ₁
Farbe	violett	blau	bordeaux	rot
a [Å]	12.2902(5)	19.2012(17)	28.4738(19)	25.5880(12)
b [Å]	14.7450(7)	9.2561(7)	9.0854(6)	10.2554(6)
c [Å]	16.5704(7)	17.5819(16)	25.0317(17)	23.5134(14)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	117.563(7)	120.333(6)	90
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	3002.9(2)	2770.1(4)	5589.1(7)	6170.3(6)

Verbindung	(1)	(2)	(3)	(NMe-Tz(b)) ²⁺
Z	8	4	16	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.1803	2.303	2.2809	1.667
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$, [mm ⁻¹]	8.29	9.166	8.907	0.595
T [K]	99.84	99.99	100	100.02
Daten /Restrains/ Parameter	7296/0/200	3476/0/178	8678/0/380	14920/1/883
GOF on F2	1.128	1.092	1.07	1.028
R (F) [%]	0.026	0.028	0.038	0.0436
Rw (F2) [%]	0.1116	0.0681	0.0935	0.0895

Tabelle 9.1.3: Weitere Kristallstrukturdaten für die Komplexe (NMe-Tz(a)), ((NMe)₂-Tz(a)), (NCN-Tz(aa)) und ((NMe)₂-Tz(aa))

Verbindung	(NMe-Tz(a))	((NMe) ₂ -Tz(a))	(NCN-Tz(a))	((NMe) ₂ -Tz(aa))
Summenformel	C ₂₃ H ₃₁ N ₅ O ₅ Ru	C ₂₅ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ O ₄ Ru	C ₁₇ H ₂₀ N ₆ O ₄ Ru	C ₃₄ H ₄₁ N ₆ O ₈ Ru ₂
Molmasse	558.6	648.51	473.46	863.87
Kristallsystem	Monoclin	Triclin	Monoclin	Triclin
Raumgruppe	P21/n	P(-)1	C2/c	P(-)1
Farbe	violett	violett	violett	grün
a [Å]	16.5614(11)	8.5716(3)	17.175(3)	9.0686(10)
b [Å]	16.1171(10)	10.5640(4)	18.296(4)	13.6305(15)
c [Å]	18.3181(12)	15.4748(5)	7.3543(15)	13.6305(15)
α [°]	90	86.07(0)°	90	95.92(1)°
β [°]	98.107(3)	86.68(0)°	106.60(3)	98.18(1)°
γ [°]	90	74.44(0)°	90	92.95(1)°
V [Å ³]	4840.6(5)	1345.55(77)	2214.7(8)	1832.48(261)
Z	8	2	4	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.533	1.601	1.42	1.566
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$, [mm ⁻¹]	0.692	0.092	0.74	0.1305
T [K]	100(2)	100(2)	99.99	100(2)
Daten /Restrains/ Parameter	14806/0/625	3800/0/183	2267/64/189	
GOF on F2	1.047	1.0247	1.088	1.647
R (F) [%]	0.0228	0.0326	0.0326	0.0326
Rw (F2) [%]	0.0529	0.0632	0.0734	0.0490

Tabelle 9.1.4: Ausgesuchte Bindungslängen für ((NMe)₂-Tz(aa)), (N₂-Tz), (N₂-Tz(a)), (bmtz) und (bmtz(aa)).

Bindung [Å]	Verbindung				
	((NMe) ₂ -Tz(aa)) ^{a)}	(N ₂ -Tz)	(N ₂ -Tz(a)) ^{b)}	(bmtz) ^[89]	(bmtz(aa)) ^{b)}
N1-N2	1.353(11)	1.331(3)	1.36(2)	1.3296(15)	1.366(18)
N3-N4	1.353(11)	1.328(3)	1.38(2)	k.A.	1.332(17)
C1-C3	1.476(13)	1.491(3)	1.42(3)	1.493(16)	1.45(2)
C2-C4	1.450(13)	--	--	k.A.	1.47(2)
Ru1-N1	1.938(8)	--	1.931(17)	--	1.953(12)
Ru1-N5	2.032(8)	--	2.065(17)	--	2.042(12)
Ru1-O1	2.052(7)	--	2.031(15)	--	2.048(11)
Ru1-O2	2.035(7)	--	2.002(15)	--	2.019(9)
Ru1-O3	2.032(7)	--	2.028(16)	--	2.025(10)
Ru1-O4	2.069(7)	--	2.072(15)	--	2.038(11)
Ru2-N3	1.928(8)	--	1.958(8)	--	1.963(13)
Ru2-N6	2.015(8)	--	2.048(17)	--	2.060(12)
Ru2-O1-2	2.054(7)	--	2.041(14)	--	2.052(11)
Ru2-O2-2	2.035(7)	--	2.069(15)	--	2.017(9)
Ru2-O3-2	2.042(7)	--	2.031(14)	--	2.04(9)
Ru2-O4-2	2.058(7)	--	2.064(16)	--	2.069(11)

a) (ΛΛ und ΔΔ-Isomere), b) (*meso*-Verbindung).

Tabelle 9.1.5: Ausgesuchte Bindungswinkel für ((NMe)₂-Tz(aa)), (N₂-Tz(a)), und (bmtz(aa)).

Winkel [°]	Verbindung		
	((NMe) ₂ -Tz(aa)) ^{a)}	(N ₂ -Tz(a)) ^{b)}	(bmtz(aa)) ^{b)}
N1-Ru-N5	80.4(3)	81.6(7)	81.4(5)
N3-Ru2-N6	79.7(3)	81.1(7)	82.6(5)
O3-Ru-O4	91.9(3)	90.6(6)	90.7(4)
O1-Ru-O2	92.9(3)	94.3(6)	93.2(4)
O3-2-Ru2-O4-2	91.8(3)	90.7(6)	90.0(4)
O1-2-Ru2-O2-2	94.3(3)	92.3(6)	93.7(4)
O3-Ru-O2	177.2(3)	176.4(6)	176.5(4)
O1-Ru-N5	176.4(3)	175.7(6)	178.7(4)
O3-2-Ru2-O2-2	178.1(3)	176.0(6)	177.0(4)
O1-2-Ru2-N6	176.4(3)	174.2(6)	178.3(4)
N1/N3-X/N5	0.6(4) ^{e)}	2.5(9) ^{c)}	0.9(6) ^{c)}
N2/N3-N7/X	5.6(4) ^{f)}	--	17.6(7) ^{d)}

a) (ΛΛ und ΔΔ-Isomere), b) (*meso*-Verbindung), c) X=N6, d) X=N8, e) X=C13 und f) X=C10.

Tabelle 9.1.6: Weitere Kristallstrukturdaten für die Komplexe (N₂-Tz(a)), (bmtz(aa)), (5) und (9)

Verbindung	(N ₂ -Tz(a))	(bmtz(aa))	(5)	(9)
Summenformel	C ₂₇ H ₃₆ N ₆ O ₈ Ru ₂	C ₃₀ N ₈ O ₈ Ru ₂	C ₃₉ H ₄₀ ClN ₂ O ₃ Re	C ₅₉ H ₆₇ CuF ₆ N ₂ P ₂
Molmasse	774.75	802.51	806.38	1043.63
Kristallsystem	Triclin	Triclin	Triclin	Monoclin
Raumgruppe	P1(2)	P1(2)	P-1	P 21/c
Farbe	violett	violett	violett	rot-braun
a [Å]	12.188(3)	12.3165(8)	10.242(2)	12.7261(10)
b [Å]	13.888(3)	12.3736(10)	11.888(2)	16.7011(14)
c [Å]	14.021(3)	13.7722(10)	18.776(4)	24.879(2)
α [°]	64.32(1)	70.96(1)	75.96(3)	0.009
β [°]	77.07(1)	83.84(1)	86.65(3)	92.380(3)
γ [°]	86.16(1)	69.58(1)	66.08(3)	0.009
V [Å ³]	2083.37(919)	1859.29(571)		5283.2(7)
Z	2	2	2	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.23495	1.43336	1.322	1.312
μ(Mo Kα), [mm ⁻¹]	k.A.	k.A.	3.100	0.535
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Daten				
/Restrains/ Parameter	k.A.	k.A.	12381 / 0 / 415	13375 / 0 / 641
GOF on F2	1.7	k.A.	1.114	1.074
R (F) [%]	0.1276	0.2738	0.0321	0.0438
Rw (F2) [%]	0.2508	0.3050	0.0752	0.1084

9.2 Daten

Tabelle 9.2.1: UV/Vis Spektren aller Liganden in verschiedenen Lösemitteln in [nm].

Liganden	CH ₃ CN		C ₄ H ₈ O		Toluol	
	n→π*	π→π*	n→π*	π→π*	n→π*	π→π*
(NMe-Tz)	533	240/ 270/ 291	539	247/ 297	544	298
(N ₂ -Tz)	532	242/ 266	538	247/ 292	540	295
((NMe) ₂ -Tz)	532	238/ 266/ 310	536	245/ 306	541	311
(bmtz)	397/531	240/ 269/ 297	unlöslich		unlöslich	
(NCN-Tz)	535	238/ 267/ 308	540	245/ 306	546	310

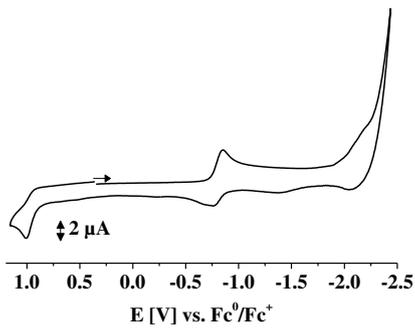


Abbildung 9.2.1: CV von (1) gemessen in CH₃CN/CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP v=25 mV/s, Pt-Elektrode, RT.

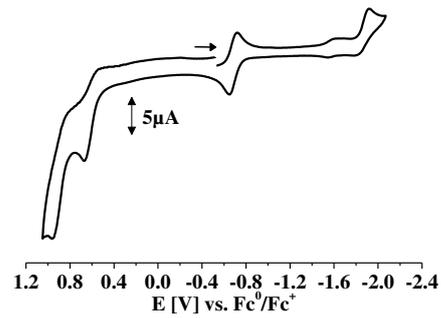


Abbildung 9.2.2: CV von (2) gemessen in 0.1 M TBAP, v=100 mV/s, Pt-Elektrode, RT.

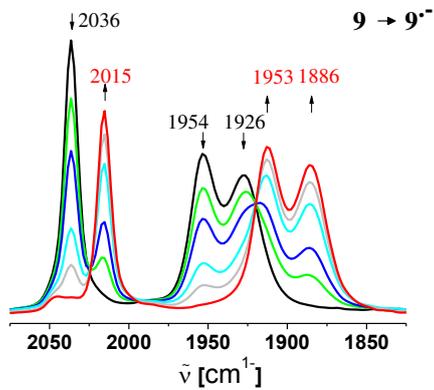


Abbildung 9.2.3: UV/Vis Spectroelektrochemie von (1^{•-}) in CH₂Cl₂/ 0.1 M Bu₄NPF₆, RT, gemessen von Dr. A. Grupp in einer OTTLE-Zelle.^[91]

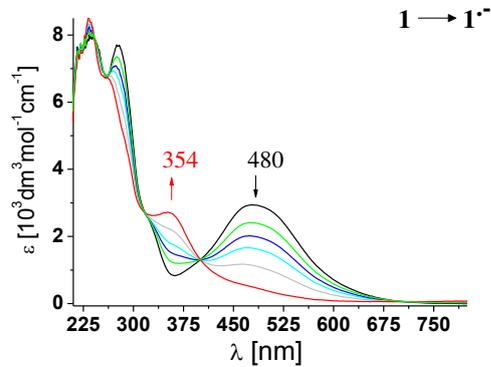


Abbildung 9.2.4: IR-Spectroelektrochemie von (1^{•-}) in CH₂Cl₂/ 0.1 M Bu₄NPF₆, RT, gemessen von Dr. Grupp in einer OTTLE-Zelle.^[91]

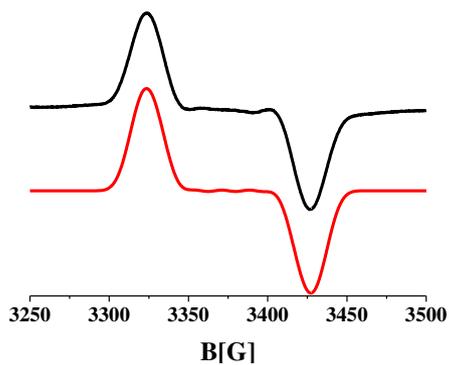


Abbildung 9.2.5: X- Band ESR-Spektrum von (3^{•-}) gemessen in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP RT. in N₂-Athmosphäre.

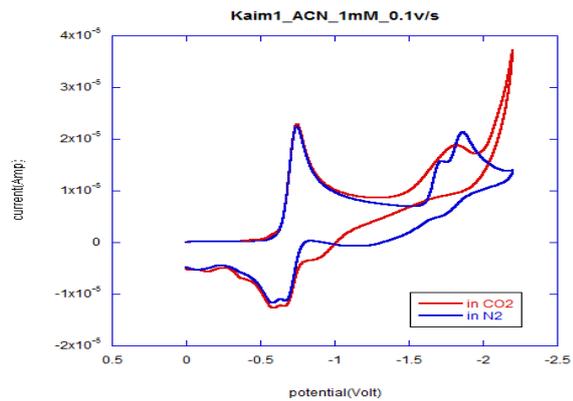


Abbildung 9.2.6: Katalyse-CVs von (1) CH₃CN unter CO₂- und

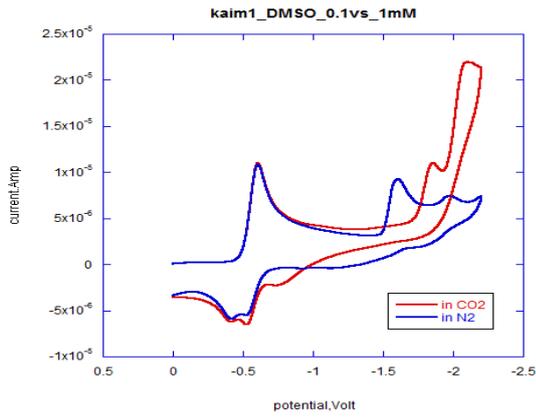


Abbildung 9.2.7: Katalyse-CVs von (1) in DMSO unter CO_2 - und N_2 -Athmosphäre.

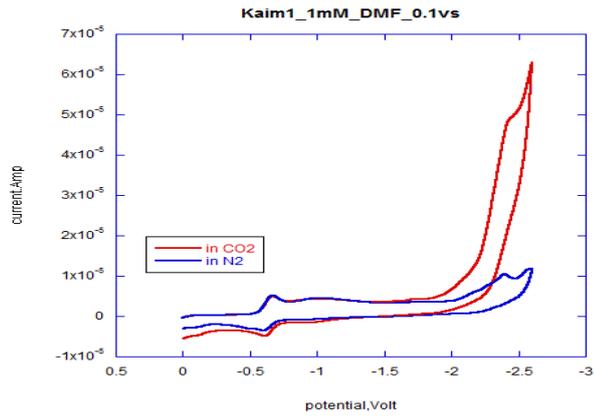


Abbildung 9.2.8 Katalyse-CVs von (1) in DMF unter CO_2 - und N_2 -Athmosphäre.

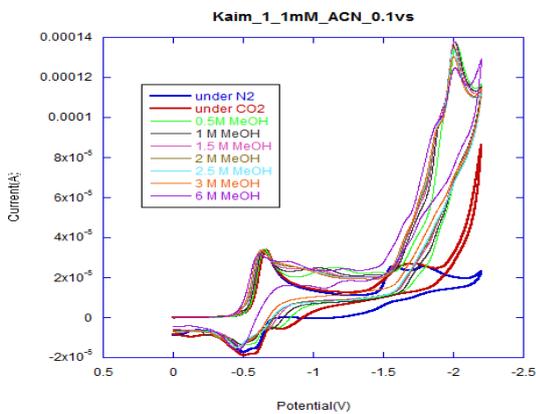


Abbildung 9.2.9: Katalyse-CVs von (1) unter CO_2 - und N_2 -Athmosphäre mit verschiedenen MeOH-Konzentrationen (0.5 bzw. 3 M Schritte).

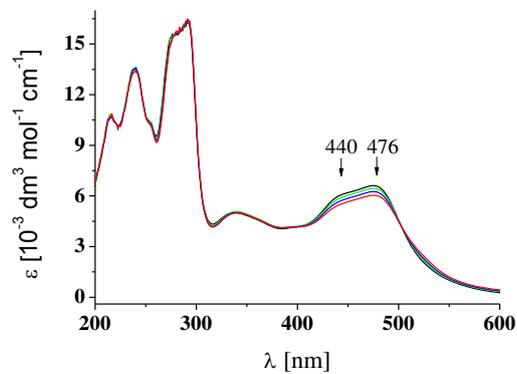


Abbildung 9.2.10: UV/Vis-SEC der zweiten Reduktion (mit geringer Überlappung mit der dritten Reduktion) von $(\text{NMe-Tz(b)})^{2+}$, gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$ in einer OTTLE Zelle.^[91]

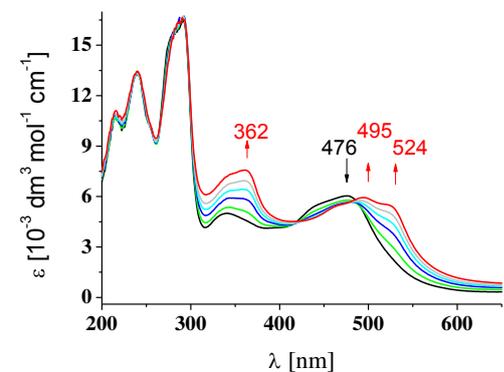


Abbildung 9.2.11: UV/Vis-SEC von $(\text{NMe-Tz(b)})^-$, gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$ in einer OTTLE Zelle.^[91]

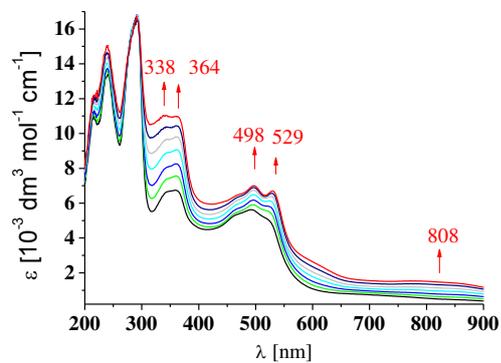


Abbildung 9.2.12: UV/Vis-SEC von $(\text{NMe-Tz(b)})^-$ gemessen von Dr. J. Fiedler in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$ in einer OTTLE Zelle.^[91]

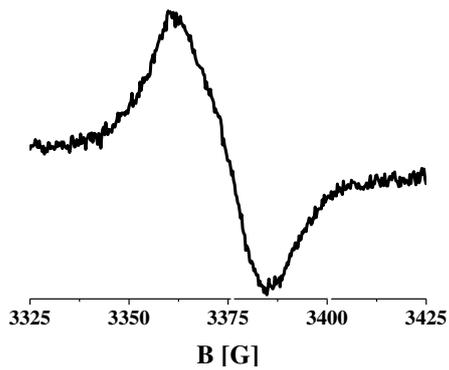


Abbildung 9.2.13: X-Band ESR-Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz(ab)})^+$, gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ RT.

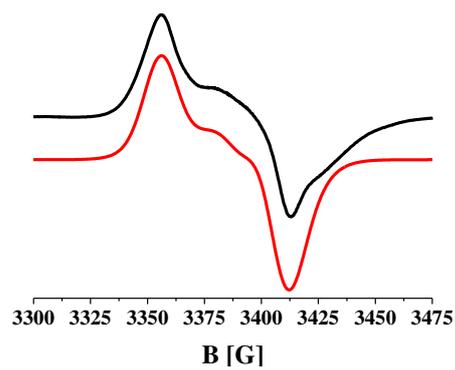


Abbildung 9.2.14: X-Band ESR-Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz(bb)})^{3+}$, 110 K, in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$.

Tabelle 9.2.2: Absorptionsdaten zur UV/Vis-SEC der Reduktionen 2-4 von $(\text{NMe-Tz(b)})^{2+}$, molare Extinktionskoeffizienten ϵ .

Komplex	λ [nm] ϵ^{a}			
	UV/Vis	2. Reduktion	3. Reduktion	4. Reduktion
$(\text{NMe-Tz(b)})^{2+}$	215 (11.12), 240 (12.76), 270 (17.35), 408 (5.49), 508 (6.03)	217 (10.82), 241 (13.57), 291 (16.43), 340 (5.10), 440 (5.51), 476 (6.62)	217 (10.82), 241 (13.57), 291 (16.43), 342 sh, 362 (7.55), 495 (5.92), 524 (14.54)	217 (12.25), 240 (15.0), 291 (16.53), 338 (11.02), 364 (10.92), 498 (6.94), 529 (6.63), 808 (1.5)

a) in $[10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$.

b)

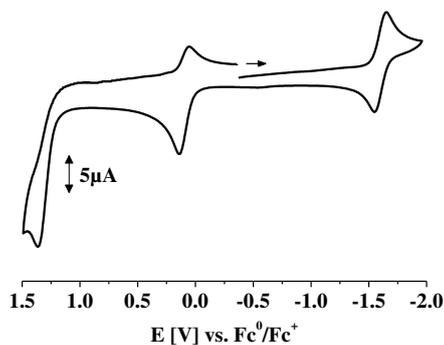


Abbildung 9.2.15: CV von (NMe-Tz(a)) gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, $v=100 \text{ mV/s}$, Pt-Elektrode, RT.

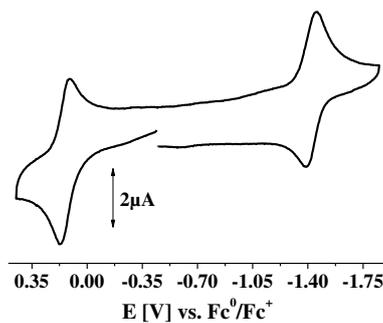


Abbildung 9.2.16: CV von $((\text{NMe})_2\text{-Tz(a)})$ in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAP}$, $v=100 \text{ mV/s}$, Au-Elektrode, RT.

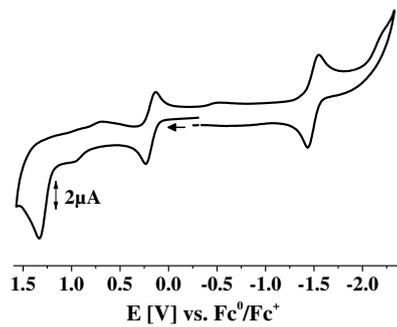


Abbildung 9.2.17: CV von (NCN-Tz(a)) gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, $v=100 \text{ mV/s}$, Pt-Elektrode, RT.

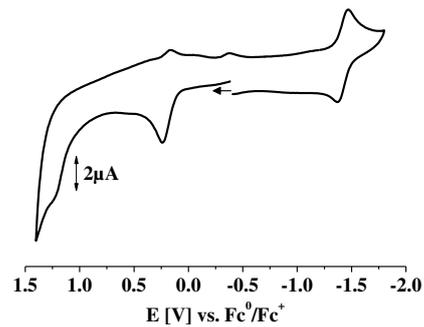


Abbildung 9.2.18: CV von (bmtz(a)) gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, $v=100 \text{ mV/s}$, Au-Elektrode, RT.

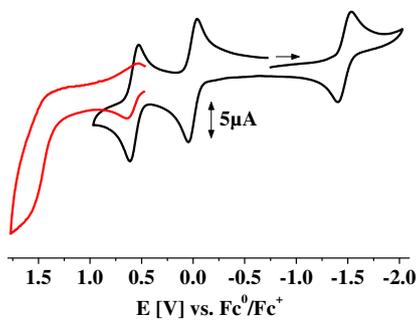


Abbildung 9.2.19: CV von ($\text{N}_2\text{-Tz(a)}$) gemessen in, in, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, $v=100 \text{ mV/s}$, Pt-Elektrode, RT.

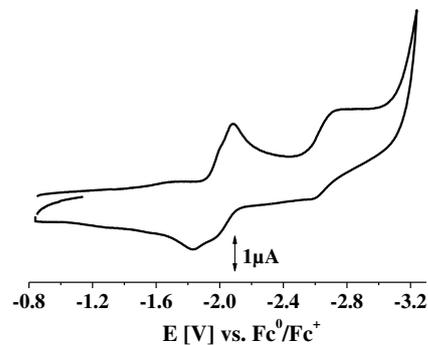


Abbildung 9.2.20: CV von ($^1\text{Pr-BIAN}$) gemessen in $\text{DMF}/0.1 \text{ M TBAP}$, $v=100 \text{ mV/s}$, GC-Elektrode, RT.

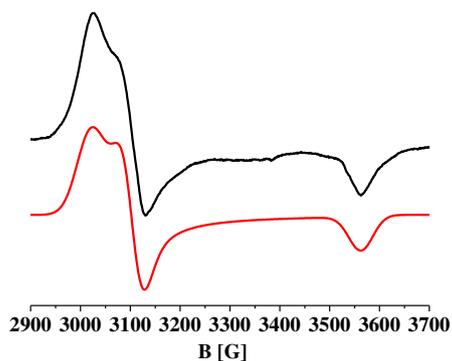


Abbildung 9.2.21: X-Band ESR-Spektrum von von ($\text{N}_2\text{-Tz(a)}$)⁺ (oben) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei 120 K und Simulation (unten).

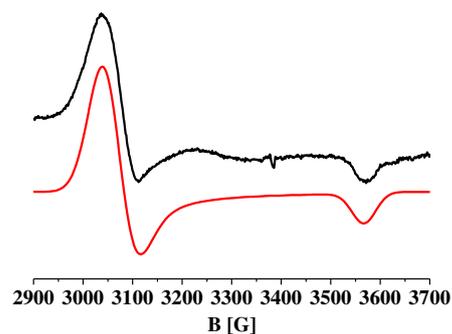


Abbildung 9.2.22: X-Band ESR-Spektrum von ((NMe)₂-Tz(a))⁺ (oben) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei 120 K und Simulation (unten).

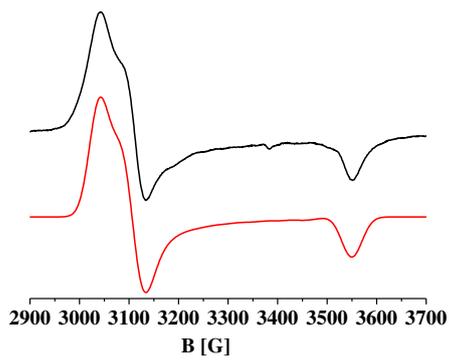


Abbildung 9.2.23: X-Band ESR-Spektrum von $(\text{NCN-Tz(a)})^+$ (oben) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei 120 K und Simulation (unten).

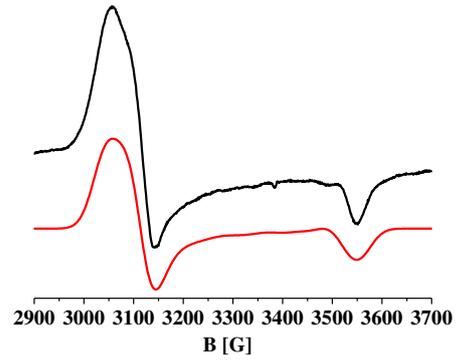


Abbildung 9.2.24: X-Band ESR-Spektrum von $(\text{bmtz(a)})^+$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei 120 K Simulation (unten).

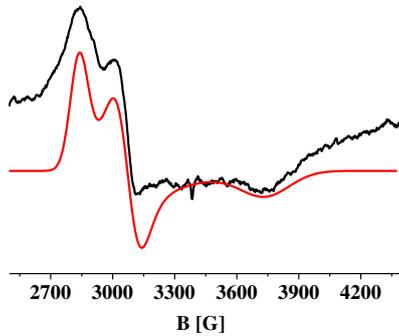


Abbildung 9.2.25: X-Band ESR-Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz(aa)})^+$ (oben) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei 120 K und Simulation (unten).

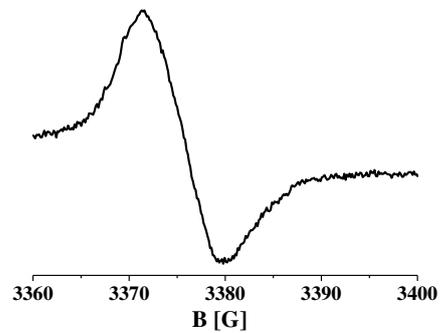


Abbildung 9.2.26: X-Band ESR-Spektrum von $(\text{bmtz(aa)})^+$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei 120 K.

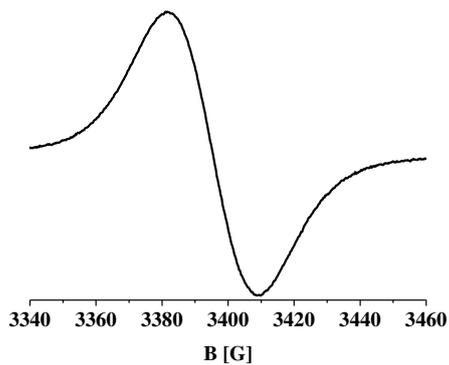


Abbildung 9.2.27: X-Band ESR-Spektrum von $(\text{N}_2\text{-Tz(a)})^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei RT.

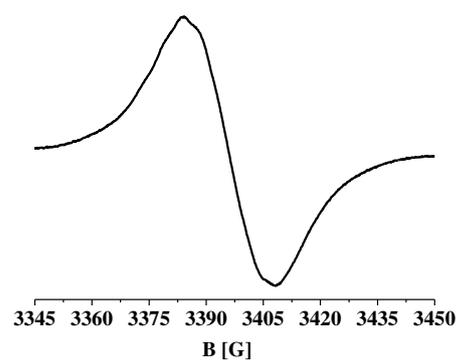


Abbildung 9.2.28: X-Band ESR-Spektrum von $((\text{NMe})_2\text{-Tz(a)})^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei RT.

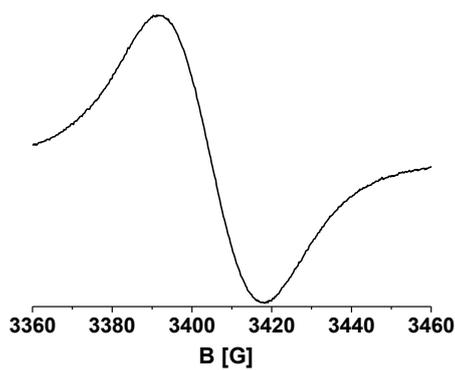


Abbildung 9.2.29: X-Band ESR-Spektrum von $(\text{NCN-Tz(a)})^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei RT.

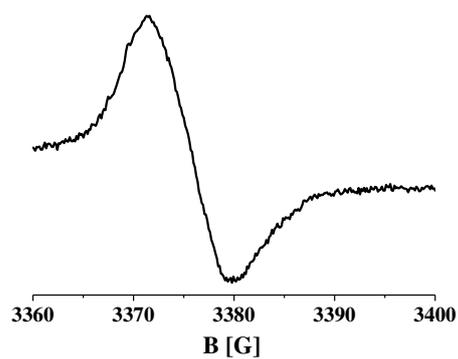


Abbildung 9.2.30: X-Band ESR-Spektrum von $(\text{bmtz(aa)})^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$ bei 120 K.

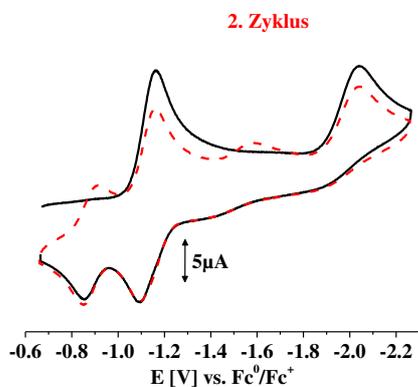


Abbildung 9.2.31: CV von (5) gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAP}$, $\nu=100 \text{ mV/s}$, GC-Elektrode, RT.

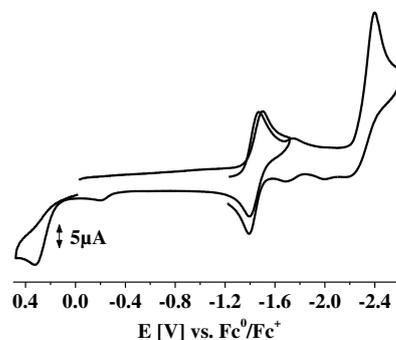


Abbildung 9.2.32: CV von (6) gemessen in $\text{DMF}/0.1 \text{ M TBAP}$, $\nu=100 \text{ mV/s}$, GC-Elektrode, RT.

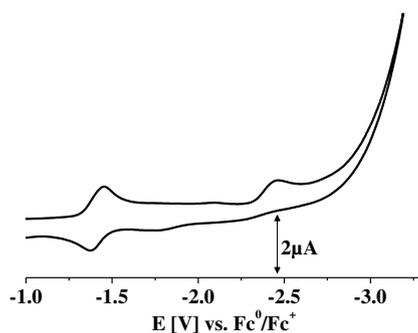


Abbildung 9.2.33: CV von (7) gemessen in $\text{DMF}/0.1 \text{ M TBAP}$, $\nu=100 \text{ mV/s}$, GC-Elektrode, RT.

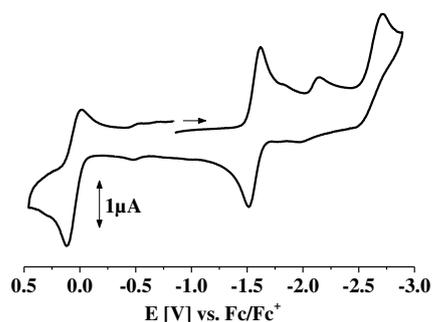


Abbildung 9.2.34: CV von (8) gemessen in $\text{DMF}/0.1 \text{ M TBAP}$, $\nu=100 \text{ mV/s}$, GC-Elektrode, RT.

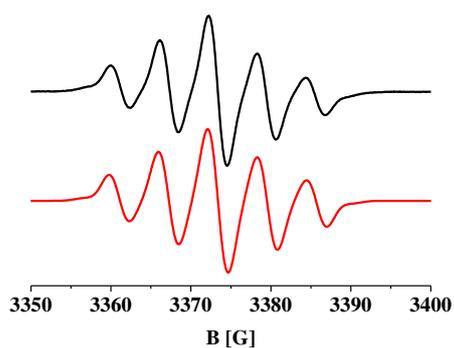


Abbildung 9.2.35: X-Band ESR-Spektrum von (7)^{•-} (8)^{•-} (oben) in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP und Simulation (unten); gemessen von Dr. A. Paretzki.

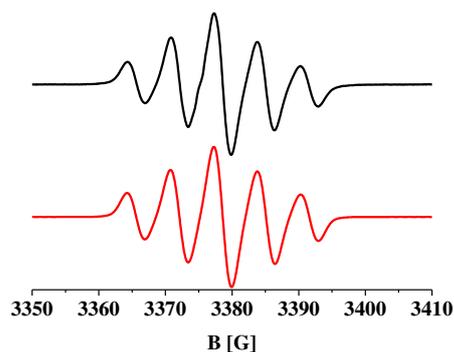


Abbildung 9.2.36: X-Band ESR-Spektrum von (Pr-BIAN) (oben) in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP und Simulation (unten); gemessen von Dr. A. Paretzki.

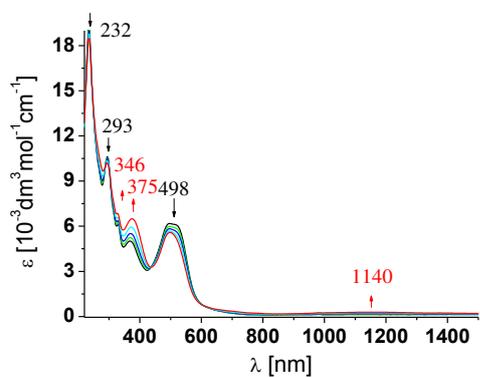


Abbildung 9.2.37: UV/Vis-SEC von (5)^{•-} zweiter Teil gemessen, gemessen von Dr. J. Fiedler in CH₂Cl₂/ 0.1 M TBAP in einer OTTE Zelle.^[91]

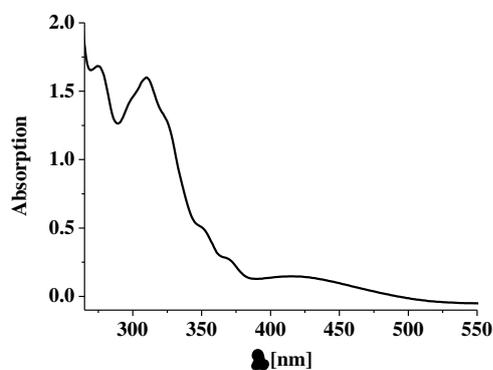


Abbildung 9.2.38: UV/Vis von (Pr-BIAN) in CH₂Cl₂ bei RT.

9.3 Abkürzungsverzeichnis

a	Hyperfeinkopplungskonstante
a_0	isotrope Hyperfeinkopplungskonstante
abpy	azzobispyridin
Ar	Arylrest
Au	Gold (Elektrode)
BAr^{F}	$\text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$
bmptz	3,6-Bis(4-methyl-2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin
bmtz	3,6-Bis(2'-pyrimidyl)-1,2,4,5-tetrazin
bptz	3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin
bpym	2,2-Bipyrimidin
bpytz	3,6-Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-1,2,4,5-tetrazin
bpztz	3,6-Bis(2-pyrazinyl)-1,2,4,5-tetrazin
bpy	2,2'-Bipyridin
bs	breites Singulett
bttz	3,6-bis(2-thienyl)-1,2,4,5-Tetrazin
Cp^*	Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe
CV	Cyclovoltammogramm/Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung
CH_2Cl_2	Dichlormethan
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	Diethylether
DFT	density functional theory
DMF	Dimethylformamid
DPV	Differenzielle-Puls-Voltammetrie
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ESI	Elektronenspray-Ionisierung
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential $((E_{pa} + E_{pc})/2)$
E_{pa}	anodisches Peakpotential
E_{pc}	kathodisches Peakpotential
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
eq	Äquivalent
ex!	im Überschuss
F	Faraday Konstante [C/ mol]
Fc	Ferrocen
Fc^0/Fc^+	Ferrocen/Ferrocenium
GC	Glassy Carbon (Elektrode)
HOMO	highest occupied molecular orbital
h	Stunde
h.s.	high-spin
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
ILCT	Intra-Ligand-Charge-Transfer
IR	Infrarot
IVCT	Intra-Valence-Charge-Transfer
k.A.	keine Angabe
K_c	Komproportionierungskonstante
λ	Wellenlänge
L	Ligand
LMCT	Ligand-Metal-Charge-Transfer
LLCT	Ligand-Ligand-Charge-Transfer
l.s.	low-spin

LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
max	maximal
min	Minute
MLCT	Metal-Ligand-Charge-Transfer
MLLCT	Metal/Ligand-Ligand-Charge-Transfer
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonanz)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pt	Platin (Elektrode)
Py	Pyridin
Pz	Pyrazin
R	Gaskonstante [J/ mol K]
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SEC	Spektroelektrochemie
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
T	Temperatur
t	Triplett
td	Triplett von Dublett
Tz	Tetrazin
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
UV-Vis	Ultra violett-Visible
ZFs	Nullfeldaufspaltung

9.4 Erklärung zur Eigenständigkeit der Arbeit

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2012 bis Juli 2015 unter der Betreuung von Prof. Dr. phil. nat. Wolfgang Kaim am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Doktorarbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind als solche durch Literaturzitate gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Name: Isabell Löw

Unterschrift: _____

Ort/ Datum:

9.5 Lebenslauf

Name: Isabell Löw (geb. Brändle)
Adresse: Untere Str. 25
70199 Stuttgart
Telefon: 0173-9206254
Email: Isabell.Braendle@gmx.de
Geburtsdatum: 17.05.1983
Geburtsort: Bad Urach
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Promotion:-----

02.12.2015 Verteidigung der Dissertation
01/2012-12.2015 nat. Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. phil.
W. Kaim am Institut für anorganische Chemie der Universität
Stuttgart. Thema: Untersuchungen der spektroskopischen,
elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften von
Übergangsmetallkomplexen mit stickstoffreichen Liganden

Studium:-----

11/2011 Abschluss als Diplom Chemikerin
05/2011-11/2011 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. W.
Kaim am Institut für anorganische Chemie der Universität
Stuttgart
Thema: Synthese und Untersuchungen von Kupfer
1,1'-Bis(diorganophosphino)ferrocenen mit π -Akzeptorliganden:
1,4-1,3-Butadien-Liganden
11/2008 Vordiplom
10/2006 Beginn des Studiums an der Universität Stuttgart

Ausbildung:-----

10/2003-09/2006 Ausbildung zur Gesundheits- und Krankenpflegerin im
Kreiskrankenhaus Bad Urach.

Schulische Ausbildung:-----

1996-07/2003	Friedrich-Schiller-Gymnasium Pfullingen
1995-1996	Wilhelm-Hauff-Realschule Pfullingen
1992-1995	Grund- und Hauptschule Bad Urach
1991-1992	Grund- und Hauptschule Hülben

Berufliche Tätigkeit:-----

Seit 05/2011	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart mit Praktikumsbetreuung.
01/2009-10/2009	Praktikumsbetreuung am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
01/2001-10/2012	Aushilfe in der Cafeteria der Kurklinik Bad Urach

Stipendien:-----

Zwei Reisestipendien der GDCh

Tagungen/Workshops/**Auslandsaufenthalte**-----

Blockseminar	05/2012 Grundzüge des Gewerblichen Rechtsschutzes,
	06/2013 GDCh Wissenschaftsforum
	03/2013 Koordinationschemikertreffen Bayreuth, Poster
	03/2014 Koordinationschemikertreffen Kaiserslautern
	09/2014 Summer School Gelsenkirchen: "Methods in Molecular Energy Research: Theory and Spectroscopy"

Sprachkenntnisse-----

Englisch (fließend in Wort und Schrift); Latein (großes Latinum)

Computerkenntnisse-----

MS Office, Origin, Qti-Plot, ChemDraw, Mercury, Diamond,
NMR:
Mestrec, TopSpin, Spekwin, WINEPR, Simfonia, Omnic.

10 Literatur

- 1.) C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *1*, 164.
- 2.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3442.
- 3.) S. Kohlmann, S. Ernst, W. Kaim, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 698.
- 4.) G. Fochi, C. Floriani, J. C. J. Bart, G. J. Guinchi, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **1983**, 1515.
- 5.) A. Albin, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.*, **1976**, *65*, 105.
- 6.) A. Pinner, *Chem. Ber.*, **1893**, *23*, 2126.
- 7.) F. Dallacker, *Monatsh. Chem.*, **1960**, *91*, 294.
- 8.) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *1*, 127.
- 9.) W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1470.
- 10.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 68.
- 11.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2909.
- 12.) W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 755.
- 13.) S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1146.
- 14.) S. Chakraborty, B. Mondal, B. Sarkar, G. K. Lahiri, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **2002**, *114 (4)*, 443.
- 15.) B. Sarkar, R. H. Laye, B. Mondal, S. Chakraborty, R. L. Paul, J. C. Jeffrey, V. G. Puranik, M. D. Ward, G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **2002**, 2097.
- 16.) B. Sarkar, W. Kaim, A. Klein, B. Schwederski, J. Fiedler, C. Duboc-Toia, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6172.
- 17.) F.H. Case, *J. Heterocycl. Chem.*, **1968**, *5*, 431.
- 18.) W. Kaim, V. Kasack, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4696.
- 19.) A. Nayak, S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, V. G. Puranik, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 333.
- 20.) S. Tampucci, M. B. Ferrari, L. Calucci, G. Pelosi, G. Denti, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 2814.

- 21.) S. Ernst, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1520.
- 22.) M. Glöckle, K. Hübler, H.-J. Kümmerer, G. Denninger, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2263.
- 23.) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 328.
- 24.) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 536.
- 25.) B. Sarkar, W. Kaim, T. Schleid, I. Hartenbach, J. Fiedler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1353.
- 26.) A. Vlcek, ed. A. J. Lees, Springer Berlin/Heidelberg, **2010**, 29, 115.
- 27.) E. Fujita, J. T. Muckerman, *J. Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7636.
- 28.) G. L. Geoffrey, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, **1979**, Academic Press, New York.
- 29.) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, 69, 1990.
- 30.) H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani **2008**, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023.
- 31.) E. E. Benson, C. P. Kubiak, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7374.
- 32.) A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics*, **1996**, 15, 236.
- 33.) M. G. Wrighton, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 998.
- 34.) J. C. Luong, L. Nadjo, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 5790.
- 35.) T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *Organometallics*, **2001**, 20, 1437.
- 36.) H. Hartmann, T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 604, 267.
- 37.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 139, 365.
- 38.) W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 173.
- 39.) S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6108.
- 40.) A. Klein, V. Kasack, R. Reinhardt, T. Sixt, T. Scheiring, S. Zalis, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 575.
- 41.) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 60, 107.
- 42.) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, 30, 1.

- 43.) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 247.
- 44.) B. S. Braunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 168.
- 45.) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 5800.
- 46.) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, G. K. Lahiri, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3532.
- 47.) S. Chellamma, M. Lieberman, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3177.
- 48.) S. Patra, T. A. Miller, B. Sarkar, M. Niemeyer, M. D. Ward, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4713.
- 49.) R. van Asselt, C. J. Elsevier, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1999.
- 50.) M. W. van Laren, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.*, **1999**, *11*, 3926.
- 51.) R. van Belzen, H. Hoffmann, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1833.
- 52.) D. Pappalardo, M. Mazzeo, S. Antinucci, C. Pellicchia, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 9483.
- 53.) R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 1521.
- 54.) R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Wilberth, R. Benedix, *R. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1994**, *113*, 88.
- 55.) A. A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Shibayama, T. Morita, Y. Fukuda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2641.
- 56.) A. Scarel, M. R. Axet, F. Amoroso, F. Ragaini, C. J. Elsevier, A. Holuigue, C. Carfagna, L. Mosca, B. Milani, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1486.
- 57.) N. J. Hill, I. V. Baca, A. H. Cowley, *Dalton Trans.*, **2009**, 240.
- 58.) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3294.
- 59.) I. L. Fedushkin, O. V. Markina, A. N. Lukoyanov, A. G. Morozov, E. V. Baranov, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 7952.
- 60.) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. A. Lopatin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 388.

- 61.) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, N. M. Khvoynova, A. V. Piskunov, A. S. Nikipelov, G. K. Fukin, K. A. Lysenko, E. Irran, H. Schumann, *Dalton Trans.*, **2009**, 4689.
- 62.) F. Ragaini, S. Cenini, E. Borsani, M. Dompe, E. Gallo, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3393.
- 63.) M. K. Clark, J. Bendix, A. F. Heyduk, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7457.
- 64.) E. Kianfar, U. Monkowius, E. Portenkirchner, G. Knör, *Z. Naturforsch.*, **2014**, *69b*, 691.
- 65.) I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10584.
- 66.) C. S. K. Mak, H. L. Wong, Q. Y. Leung, W. Y. Tam, W. K. Chan, A. B. Djurišić, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 2770.
- 67.) S. K. Singh, S. K. Dubey, R. Pandey, L. Mishra, R.-Q. Zou, Q. Xu, D. S. Pandey, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 2877.
- 68.) L. Li, P. S. Lopes, V. Rosa, C. A. Figueira, M. A. N. D. A. Lemos, M. T. Duarte, T. Avilés, P. T. Gomes, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 5144.
- 69.) A. A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Umezawa, C. Vithana, Y. Ohashi, Y. Fukuda, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *339*, 209.
- 70.) E. Portenkirchner, E. Kianfar, N. S. Sariciftci, G. Knör, *Chem. Sus. Chem.*, **2014**, *5*, 1347.
- 71.) T. Kern, U. Monkowius, M. Zabel, G. Knör, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *374*, 632.
- 72.) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. K. Cherkasov, V. A. Chudakova, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5778.
- 73.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1898.
- 74.) S. Ernst, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3578.
- 75.) J. Sauer, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, (A. R. Katritzky and C. W. Rees, E. F. V. Scrivex), Vol. 6, Elsevier Science Ltd, Oxford, **1996**, p. 901.
- 76.) G. Clavier, P. Audebert, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3299.
- 77.) M. Glöckle, W. Kaim, A. Klein, E. Roduner, G. Hübner, S. Zalis, J. van Slageren, F. Renz, P. Gütllich, *Inorg. Chem.*, **2001**, *10*, 2256.

- 78.) B. Sarkar, S. Frantz, S. Roy, M. Sieger, C. Duboc, G. Denninger, H.-J. Kümmerer, W. Kaim, *J. Mole. Struct.*, **2008**, 890, 133.
- 79.) A. Klein, E. J. L. McInnes, T. Scheiringa, S. Zalis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, 94, 2979.
- 80.) E. Waldhör, M. M. Zulu, S. Zalis, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 6, 1197.
- 81.) W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 173.
- 82.) G. J. Stor, J. W. M. van Outersterp, D. J. Stufkens, *Organometallics*, **1995**, 14, 1115.
- 83.) T. Scheiring, A. Klein, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 2569.
- 84.) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 76, 187.
- 85.) G. J. Stor, F. Hartl, J. W. M. van Outersterp, D. J. Stufkens, *Organometallics*, **1995**, 14, 1115.
- 86.) S. Franz, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3657.
- 87.) B. Sarkar, *Ph.D. Thesis*, **2005**, Universität Stuttgart.
- 88.) K. Parimal, S. Vyas, C.-H. Chen, C. M. Hadad, A. H. Flood, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 374, 620.
- 89.) M. Schwach, H.-D. Hausen, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2242.
- 90.) N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 2521.
- 91.) B. Sarkar, S. Frantz, W. Kaim, C. Duboc, *Dalton Trans.*, **2004**, 3727.
- 92.) W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3365.
- 93.) S. Frantz, *Ph.D. Thesis*, **2003**, Universität Stuttgart.
- 94.) N. Doslik, *Ph.D. Thesis*, **1998**, 1998.
- 95.) D. J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 104, 39.
- 96.) D. Stufkens, A. Vlcek Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 127.
- 97.) A. Kumar, S. S. Sun, A. J. Lees, A. J. Lees ed., *Photophysics of Organometallics*, **2010**, Springer, Berlin, Heidelberg.
- 98.) M. Kayanuma, E. Gindensperger, C. Daniel, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13191.
- 99.) A. Drozd, M. Bubrin, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1013.

- 100.) S. Kohlmann, V. Kasack, E. Roth, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1989**, 85, 4047.
- 101.) A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **1964**, 7, 311.
- 102.) B. Olbrich-Deussner, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 340, 71.
- 103.) S. Ernst, S. Kohlmann, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 354, 177.
- 104.) S. Frantz, H. Hartmann, N. Doslik, M. Wanner, W. Kaim, H.-J. Kümmerer, G. Denninger, A.-L. Barra, C. Duboc-Toia, J. Fiedler, I. Ciofini, C. Urban, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 35, 10563.
- 105.) J. Weil, J. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, **1994**, Wiley, New York.
- 106.) F. Franco, C. Cometto, C. Garino, C. Minero, F. Sordello, C. Nervi, R. Gobetto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 296.
- 107.) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, **1978**, 61, 2720.
- 108.) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.*, **1977**, 1, 449.
- 109.) W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, P. Welkerling, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 118, 431.
- 110.) H. Taube, *Angew. Chem.*, **1984**, 23, 329.
- 111.) R. A. Marcus, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1161.
- 112.) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1086.
- 113.) A. Das, T. M. Scherer, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 11007.
- 114.) S. Maji, B. Sarkar, S. M. Mobin, J. Fiedler, W. Kaim, G. L. Lahiri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2007**, 2411.
- 115.) A. Das, T. M. Scherer, P. Mondal, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 14434.
- 116.) W. Kaim, J. Fees, *Z. Naturforsch.*, **1995**, 50b, 123.
- 117.) R. Hübner, *Ph.D. Thesis*, **2011**, Universität Stuttgart.
- 118.) Y. Ohsawa, M.-H. Whangbo, K. W. Hanck, D. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6522.
- 119.) D. Ruiz-Molina, J. Veciana, K. Wurst, D. N. Hendrikson, C. Rovira, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 617.

- 120.) P. Chadhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 1095.
- 121.) M. H. Zaghaf, H. A. Qaseer, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *163*, 193.
- 122.) J. E. B. Johnson, C. De Groff, R. R. Ruminiski, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *187*, 73.
- 123.) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 85.
- 124.) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem.*, **2005**, *44*, 5655.
- 125.) D. Kalinina, C. Dares, H. Kaluarachchi, P. G. Potvin, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10110.
- 126.) K. C. Gordon, A. K. Buell, T. J. Simpson, S. E. Page, G. Kelso, M. I. J. Polson, A. Flood, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 554.
- 127.) J. Poppe, M. Moscherosch, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2640.
- 128.) P. J. Mosher, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.*, **2001**, *6*, 1189.
- 129.) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, *8*, 391.
- 130.) R. J. P. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 2163.
- 131.) G. M. Bryant, J. E. Ferguson, *Aust. J. Chem.*, **1971**, *24*, 275.
- 132.) W. Kaim, G. K. Lahiri, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 1778.
- 133.) A. Das, P. Ghosh, S. Plebst, B. Schwederski, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 3376.
- 134.) S. Roy, M. Sieger, B. Sarkar, B. Schwederski, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, W. Kaim, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 6287.
- 135.) F. Ehret, M. Bubrin, R. Hübner, D. Schweinfurth, I. Hartenbach, S. Zalis, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 6237.
- 136.) A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, Q. Zeng, F. Hartl, H. Kvapilova, S. Zalis, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 110.
- 137.) F. Ehret, M. Bubrin, R. Hübner, D. Schweinfurth, I. Hartenbach, S. Zališ, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 6237.
- 138.) M. Ketterle, J. Fiedler, W. Kaim, *Chem. Commun.*, **1998**, 1701.

- 139.) M. Ketterle, W. Kaim, J. A. Olabe, A. R. Parise, J. Fiedler, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 291, 66.
- 140.) M. Glöckle, N. E. Katz, M. Ketterle, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 336, 55.
- 141.) M. Glöckle, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1441.
- 142.) P. Govindaswamy, J. Canivet, B. Therrien, G. Süss-Fink, P. Štěpnička, J. Ludvík, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 17, 3664.
- 143.) S. Maji, B. Sarkar, J. Fiedler, S. M. Mobin, V. G. Puranik, W. Kaim, G. L. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1316.
- 144.) M. Schwach, H.-D. Hausen, W. Kaim, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 446.
- 145.) H. Agarwala, T. M. Scherer, S. Maji, T. K. Mondal, S. M. Mobin, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimenez Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 5667.
- 146.) A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, H. Kvapilová, S. Záliš, W. Kaim, *J. Org. Chem.*, **2014**, 751, 678.
- 147.) E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 112, 567.
- 148.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3306.
- 149.) D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3825.
- 150.) E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 499.
- 151.) E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 119, 61.
- 152.) W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deussner, C. Bessenbacher, A. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 321, 215.
- 153.) S. D. Ernst, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1520.
- 154.) P. Mondal, F. Ehret, M. Bubrin, A. Das, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 8467.
- 155.) A. Das, T. M. Scherer, A. D Chowdhury, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1675.
- 156.) W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9752.
- 157.) W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 343.
- 158.) A. Klein, W. Kaim, E. Waldhör, H.-D. Hausen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1995**, 2, 2121.

- 159.) S. Ernst, C. Vogler, A. Klein, W. Kaim, S. Zalis, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1295.
- 160.) W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3833.
- 161.) P. Mondal, H. Agarwala, R. D. Jana, S. Plebst, A. Grupp, F. Ehret, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg Chem*, **2014**, *14*, 7389.
- 162.) T. Kern, U. Monkowius, M. Zabel, G. Knör, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4148.
- 163.) V. Rosa, C. I. M. Santos, R. Welter, G. Aullon, C. Lodeiro, T. Aviles, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8699.
- 164.) U. El-Ayaan, A. Paulovicova, Y. Yamada, Y. Fukuda, *J. Coord. Chem.*, **2003**, *56*, 373.
- 165.) U. El-Ayaan, A. Paulovicova, Y. Fukuda, *J. Mol. Struct.*, **2003**, *645*, 205.
- 166.) U. El-Ayaan, F. Murata, S. El-Derby, Y. Fukuda, *J. Mol. Struct.*, **2004**, *692*, 209.
- 167.) C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev.*, **2009**, *51*, 325.
- 168.) M. Rolff, T. Tuzcek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2344.
- 169.) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 112.
- 170.) R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.*, **1995**, *A51*, 33.
- 171.) A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, **2009**, *D65*, 148.
- 172.) G. Knör, M. Leirer, T. E. Keyes, J. G. Vos, A. Vogler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 749.
- 173.) S. F. Haddad, J. A. Marshall, G. A. Crosby, B. Twamley, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online*, **2002**, *10*, 559.
- 174.) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Polyhedron*, **2004**, *17*, 2789.
- 175.) P. W. R. Corfield, P. G. Eller, *Chem. Commun.*, **1971**, *2*, 105.
- 176.) K. V. Vasudevan, M. Findlater, A. H. Cowley, *Chem. Commun.*, **2008**, 1918.
- 177.) S. Frantz, J. Fiedler, I. Hartenbach, T. Schleid, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3031.
- 178.) S. Frantz, M. Sieger, I. Hartenbach, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, C. Duboc, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1122.
- 179.) J. Agarwal, R. P. Johnson, G. Li, **2011**, *J. Phys. Chem. 115*, 2877.

- 180.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 575, 97.
- 181.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1898.
- 182.) F. P. A. Johnson, M. W. Georde, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics*, **1996**, 15, 3374.
- 183.) B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1970**, 13, 136.
- 184.) J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, 2ed Ed., *Elementary Theory and Practical Applications*, **2007**, ISBN 978-0471-75496-1.
- 185.) C. Vogler, W. Kaim, *Z. Naturforsch.*, **1992**, 47B, 1057.
- 186.) W. Kaim, H. E. A. Kramer, C. Vogler, J. Rieker, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 367, 107.
- 187.) A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, H. Kvapilová, S. Záliš, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 751, 678.
- 188.) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 210, 159.
- 189.) R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, 28, 133.
- 190.) P. Papanikolaou, P. D. Akrivos, A. Czapik, B. Wicher, M. Gdaniec, N. Tkachenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 13, 2418.
- 191.) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A.*, **1997**, 64, 112, Programme SHELXS: Göttingen.
- 192.) S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, **2006**, 178, 42.
- 193.) 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, M. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A. 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, *Gaussian 09, Revision A02*, **2009**, Inc., Wallingford CT.

- 194.) ADF2013.01 S. C., *Theoretical Chemistry*, <http://www.scm.com>, Vrije Universiteit, Amsterdam.
- 195.) J. P. Perdew, K. Bruke, M. Ernzerhof, *M. Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
- 196.) C. Adamo, V. J. Barone, *Chem. Phys.*, **1999**, 110, 6158.
- 197.) K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 650.
- 198.) D. E. Woon, T. H. jr. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1358.
- 199.) J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 3408.
- 200.) D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, 77, 123.
- 201.) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2999.
- 202.) E. van Lenthe, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 4783.
- 203.) E. van Lenthe, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 2488.
- 204.) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, **1988**, Pergamon Pr., Oxford.
- 205.) A. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 1266.
- 206.) M. M. Vergara, M. E. G. Posse, F. Fagalde, N. E. Katz, J. Fiedler, B. Sarkar, M. Sieger, W. Kaim, *Inorganica Chimica Acta*, **2010**, 1, 163.
- 207.) M. Ketterle, W. Kaim, J. A. Olabe, A. R. Parise, J. Fiedler; Parise A. R., Fiedler J., *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, 291, 66.
- 208.) A. Wiedenroth, *Ph.D. Thesis*, **2003**, Universität Stuttgart.