

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Der Aufbau polynuklearer Komplexe auf der Basis N-heterozyklischer Dithiolene

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

David Schallenberg, geb. am 27.11.1984 in Lengerich (Westf.)

aus Rostock

Rostock, den 27.05.2013

Gutachter:

1. Gutachter:

Prof. Dr. Wolfram W. Seidel

Institut für Chemie, Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. Axel Schulz

Institut für Chemie, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 27.05.2013

Datum der Verteidigung: 09.07.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2009 bis Mai 2013 am Institut für Chemie der Universität Rostock in der Abteilung Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel angefertigt.

Erklärung

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

David Schallenberg

Rostock, den 27.05.2013

Ich möchte besonders **Prof. Dr. Wolfram W. Seidel** für die Überlassung des überaus interessanten und spannenden Themas danken. Außerdem haben seine fachkundigen Gespräche, die ständige Hilfsbereitschaft sowie die positive Einstellung auch bei Fehlschlägen zum Gelingen dieser Schrift beigetragen. Weiterhin möchte ich ihm für die Unterstützung der experimentellen Ergebnisse mit DFT-Rechnungen danken.

Für die Aufnahme von Messungen, ohne die diese Arbeit freilich nicht möglich gewesen wäre, sei den Mitarbeitern aus den analytischen Abteilungen des Instituts für Chemie gedankt:

- Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn **Dr. Alexander Villinger**, Herrn **Dipl.-Chem. Christian Hering** und Frau **Isabel Schicht** für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen
- Frau **Angela Weihs** für die Unterstützung bei der Aufnahme von UV/vis- und Infrarotspektren sowie der DSC-Messungen
- Herrn **Dipl.-Chem. Henrik Lund** für das Anfertigen der DSC-TGA Messungen
- Frau **Sieglinde Pries** und Frau **Petra Dunker** für die Durchführung der Elementaranalysen.

Am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. möchte ich für die Unterstützung danken:

- Herrn **Prof. Dr. Uwe Rosenthal**, Herrn **Dr. Torsten Beweries** und Frau **Dipl.-Chem. Laura Dura** für die Messungen zur Wasserstoffentwicklung
- Frau **Prof. Dr. Angelika Brückner** und Frau **Dipl.-Chem. Jaqueline Priebe** für die EPR-Messungen
- Frau **Dr. Christine Fischer** und Frau **Dipl.-Ing. Sigrun Roßmeisl** für die Massenspektrometrie.

Außerdem möchte ich Herrn **Michael Petermann** und Frau **Gabriele Schön** vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster für die Möglichkeit, MALDI-Messungen anfertigen lassen zu können, danken.

Ein herzlicher Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Stefan Lochbrunner** und Frau **Dr. Antje Neubauer** vom Institut für Physik für die Aufnahme der Lumineszenzspektren und für die Messungen zu den Lebensdauern sowie für deren Auswertung.

Für die Zuarbeiten bei der Synthese sei den Forschungsstudenten Herrn **Dipl.-Chem. Steffen Kleinschmidt**, Frau **B. Sc. Elisa Erdmann**, Herrn **B. Sc. Steffen Riebe** und Herrn **B. Sc. Marco Tänzler** gedankt.

Den anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Herrn **Dipl.-Chem. Woldemar Dachtler**, Frau **Dipl.-Chem. Julia Semmler**, Herrn **Dipl.-Chem. Manuel Folk**, Herrn **Dipl.-Chem. Steffen Kleinschmidt** und Frau **B. Sc. Julia Rüger** gilt ein großer Dank nicht nur für ihre neuen Sichtweisen und Ideen bei auftretenden Problemen, sondern insbesondere für die stets freundliche und motivierende Arbeitsatmosphäre.

*Erfolg hat nur, wer etwas tut,
während er auf den Erfolg wartet.*

*Thomas Alva Edison
(1847 – 1931)*

Zusammenfassung

Das Hauptziel der vorliegenden Dissertation war die Kombination von Dithiolen-Funktionen mit Stickstoff-Donorgruppen, die über einen Spacer unterschiedlicher Größe voneinander getrennt sind.

Ein Teil behandelt den generellen synthetischen Zugang zu einem neuen Typ eines 1,2-Dithiolen-Liganden als Teil eines 1,2,3-Triazols. Der bis jetzt unbekannt 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Ligand bietet neben der chelatisierenden En-1,2-dithiolat-Funktion drei weitere potentielle Stickstoff-Donorzentren. Der Dithiolen-Ligand mit einem 1,2,3-Triazol-Rückgrat ist über eine Ruthenium- bzw. Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Zykoaddition zugänglich. Dabei wird bei der Synthese auf S-geschützte Bissulfanylacetylene zurückgegriffen. Nach dem reduktiven Entfernen der Schutzgruppen lassen sich die entsprechenden 1,2-Dithiole erhalten. Eine Koordination der Liganden führte zu diversen Metallkomplexen, an denen sich zeigte, dass die Liganden als En-1,2-dithiolat-Liganden vorliegen. Die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Komplexe werden in ähnlicher Weise wie durch Benzol/Toluol-1,2-dithiolat beeinflusst.

In einem weiteren Abschnitt steht die Kombination einer Dithiolen-Einheit mit der bidentaten Stickstoff-Koordinationssphäre im 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat (**phendt**²⁻) im Mittelpunkt. Dabei gelang es erstmalig die Koordination über die Dithiolen-Funktion zu realisieren. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit eine schrittweise Synthese für eine Serie von dinuklearen Komplexen mit dem **phendt**²⁻-Brückenliganden entwickelt, welche strukturell sowie elektronisch charakterisiert worden sind. Dieses beinhaltet eine überarbeitete Synthese eines bekannten S-geschützten 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolen-Derivats. Anhand von dinuklearen Komplexen mit Ruthenium- oder Iridium-Photozentren wurden Untersuchungen bzgl. der Lebensdauern von angeregten Zuständen vorgenommen und die Art und die Richtung von Elektronen- bzw. Energietransfer-Prozessen aufgeklärt. In den dinuklearen Komplexen ist eine starke Löschung der Lumineszenz zu beobachten, die wahrscheinlich auf einem Dexter-Energietransfer unter doppeltem Elektronentransfer beruht.

Summary

The main objective of this thesis was the combination of dithiolene functions with nitrogen donor groups, which are separated by rigid spacers of different size.

One part is about the general synthetic access to a new type of an 1,2-dithiolene-ligand expanded by an 1,2,3-triazole moiety. The unknown 1,2,3-triazole-4,5-dithiolate ligand offers along with the chelating en-1,2-dithiolate function three potential nitrogen donor centres. The dithiolene ligand with an 1,2,3-triazole backbone is available based on an 1,3-dipolar cycloaddition optional by a ruthenium or a copper catalysed reaction. Within the synthesis S-protected bissulfanylacetylene derivatives are used. After the reductive removal of the protective groups the corresponding 1,2-dithiols can be isolated. Coordination of the ligands led to the formation of several metal complexes, which illustrate the coordination of the ligands in the en-1,2-dithiolate mode. The electronic properties of the resulting complexes are influenced in the same manner as with benzene/toluene-1,2-dithiolate.

Another aspect deals with the combination of a dithiolene function with the bidentate nitrogen donor group in the 1,10-phenanthroline-5,6-dithiolate (**phendt**²⁻). Within this work the first coordination using the dithiolene function was realised. Furthermore a stepwise synthesis for a series of dinuclear complexes containing the **phendt**²⁻ bridging moiety was developed and the resulting compounds were structurally and electronically characterized. This includes an improved synthesis of a known S-protected 1,10-phenanthroline-5,6-dithiolene derivative. By means of dinuclear complexes with ruthenium- or iridium-photocentres investigations on the life times of the excited states were made to discuss the type and the direction of the electron and energy transfer processes, respectively. In the dinuclear complexes a strong luminescence quenching is detectable, which is probably the result of a Dexter energy transfer with a double electron transfer.

Corrigendum

Infolge der von den Gutachtern dankenswerterweise unterbreiteten Vorschläge wurden im Vergleich zur ersten Version folgende Korrekturen vorgenommen:

- die Darstellung der Molekülstrukturen aus der Röntgenkristallstrukturanalyse erfolgt nun ohne Perspektive
- bei der Angabe der Bindungslängen und –winkel wurde die Standardabweichung auf eine Ziffer reduziert
- die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die thermischen Ellipsoide in der ORTEP-Darstellung wurde eingefügt
- die verwendeten Parameter für die DFT-Rechnungen wurden konkretisiert
- die Beschriftungen für die Tab. 2 & 3 wurden korrigiert
- in Abb. 62 wurde die energetische Abfolge der angeregten Zustände angepasst.

Zusätzlich erfolgte die Korrektur von Tippfehlern.

David Schallenberg

Rostock, den 12.07.2013

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	1,2-Dithiolen-Liganden und deren Komplexe	1
1.2	Das Potential von heterodinuklearen Komplexen mit N-Heterozyklen	6
1.3	Eigene Vorarbeiten	8
1.4	Zielstellung	9
2.	Ergebnisse und Diskussion	11
2.1	Substitutionen an einem η^2 -C,C'-Acetylen-1,2-disulfidrhenum(III)-Komplex ..	11
2.2	Komplexe mit 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat als Ligand	24
2.2.1	Synthese der 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Liganden	24
2.2.2	Metallkomplexe mit 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden	35
2.3	1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat als redoxaktiver Brückenligand	49
2.3.1	Synthese von heterodinuklearen Komplexen	49
2.3.2	Darstellung von Komplexen mit 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat für die Photokatalyse	67
3.	Zusammenfassung	89
4.	Anhang: Experimenteller Teil	96
4.1	Methoden und Geräte	96
4.2	Verwendete Abkürzungen	98
4.3	Synthesevorschriften	100
4.4	Kristallographische Daten	136
5.	Anhang: Spektren	154
6.	Literaturverzeichnis	160

1. Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau von polynuklearen Komplexen mit neuen direktionalen Dithiolen-Liganden auf der Basis von Stickstoff-Heterozyklen. Dabei steht neben dem synthetischen Zugang die Frage im Mittelpunkt, inwiefern diese Liganden für einen Elektronen- oder Energietransfer zwischen den koordinierten Metallzentren zur Verfügung stehen. Im Folgenden werden daher die besonderen Eigenschaften der Substanzklasse der Dithiolene und sowie der aktuelle Forschungsstand auf diesem Gebiet beschrieben. Anschließend wird anhand einiger Beispiele das Potential von polynuklearen Komplexen mit N-Heterozyklen als Brückenliganden aufgezeigt.

1.1 1,2-Dithiolen-Liganden und deren Komplexe

Dithiolene Komplexe zeigen, infolge der ausgedehnten π -Systeme auf molekularer Ebene, bemerkenswerte elektronische Eigenschaften wie Redoxvariabilität oder hohe Absorptivität.^[1] Durch geeignete intermolekulare Wechselwirkungen (π -stacking) lassen sich daraus makroskopische Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Ferromagnetismus entwickeln.^[2] Daher ist der Einbau von Dithiolen-Einheiten in koordinationschemische Netzwerke ein interessantes Forschungsthema. Weiterhin ist die Synthese und Charactersierung von Modellsystemen im bioanorganischen Kontext von Interesse, da z. B. die aktiven Zentren innerhalb von Hydrogenase- oder Oxotransferase-Enzymen auf Wolfram-, Molybdän-, Eisen- oder Nickel-Zentren mit einer schwefel-haltigen Koordinationssphäre beruhen.^[3]

Bereits kurz nach der ersten Beschreibung eines quadratisch-planaren Bis(dithiolen)-Komplexes an einem Nickel-Zentrum durch SCHRAUZER ET AL. im Jahr 1960 wurde die Problematik der Oxidationsstufe des Metalls offensichtlich.^[4] Es erwies sich als schwierig die Verteilung der Elektronendichte zwischen dem Zentralatom und somit dessen Oxidationszahl und den koordinierten Liganden konkret zu beschreiben. JØRGENSEN ET AL. prägten dafür den Begriff des „suspected“ oder den des heute geläufigeren „non-innocent ligand“.^[5] Dabei müsste sich der Begriff eigentlich auf den gesamten Komplex aus Metallzentrum und koordinierten Liganden beziehen, da sich beide gegenseitig beeinflussen und somit erst die Kombination aus beiden die charakteristischen Komplexeigenschaften hervorruft. Oft finden bspw. Redox-Reaktionen nicht am Metallzentrum selbst, sondern an den koordinierten Liganden statt. Dadurch resultiert zwar formal eine höhere Oxidationsstufe am Metall jedoch bleibt dessen spektroskopische Oxidationsstufe unverändert.^[6] Prinzipiell sind drei Resonanzformen für einen Dithiolen-Liganden vorstellbar (Abb. 1): Als zweifach negativer 1,2-Dithiolat-Ligand **A**²⁻, als radikalischer Ligand **B**[•] oder als neutraler 1,2-Dithion-Ligand **C**.

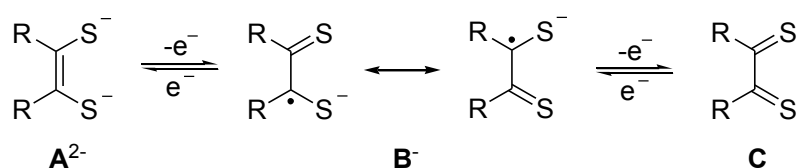
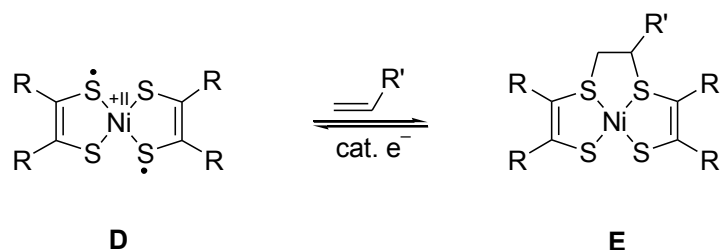


Abb. 1: Mögliche Resonanzformen eines Dithiolen-Liganden.

Durch sorgfältige spektroskopische und theoretische Untersuchungen konnten WIEGHARDT & NEESE ET AL. zeigen, dass die beiden Dithiolen-Liganden in neutralen Komplexen vom Typ **D** mit formal hoch geladenem Nickel trotz gerader Gesamtelektronenzahl als Radikalanionen (**B[•]**) vorliegen, die antiferromagnetisch gekoppelt sind. Dieses führt zu einer hohen Reaktivität gegenüber Alkenen, die sich reversibel zum Komplex Typ **E** addieren lassen (Schema 1).^[7]



Schema 1: Reversible Addition eines Alkens an einen Bis(dithiolen)-Nickel-Komplex vom Typ **D** zu Alken **E**.

Die koordinierten Liganden lassen sich dabei als eine Art Elektronenspeicher innerhalb des Chelatrings betrachten. Diese Möglichkeit ist insbesondere für Dithiolen-Funktionen als Bestandteil von delokalisierten (aromatischen) π -Systemen gegeben. Daher sind in der Vergangenheit eine Vielzahl von Dithiolen-Liganden mit unterschiedlichen Substituenten synthetisiert und deren Einflüsse auf den *non-innocent* Charakter der resultierenden Metall-Ligand-Komplexe untersucht worden (Abb. 2).^[8]

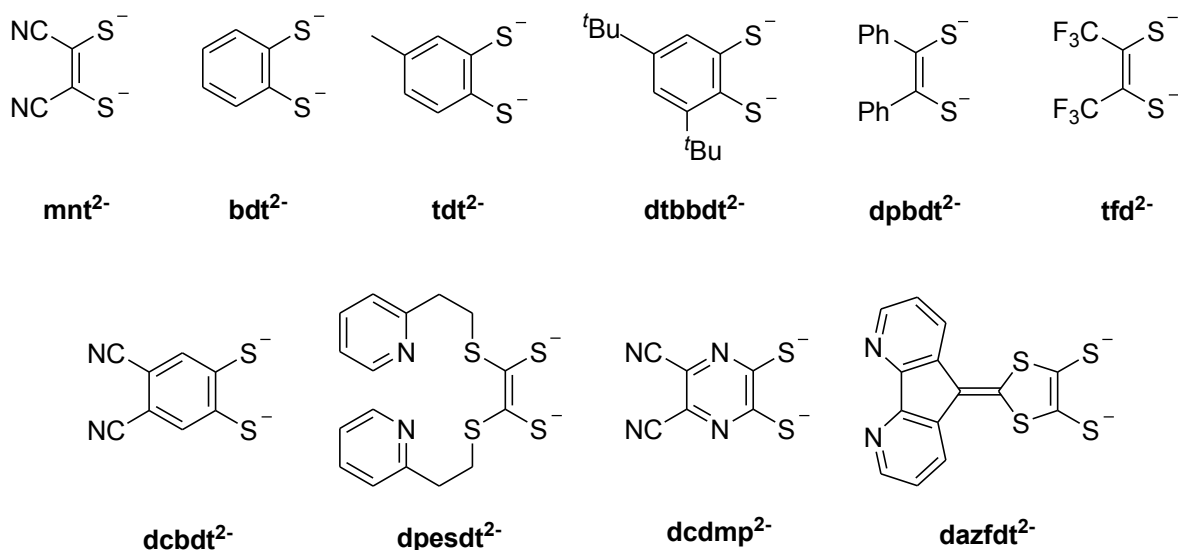


Abb. 2: Beispiele für Substitutionsvariationen an der 1,2-Dithiolen-Einheit (obere Reihe) sowie eine Auswahl an symmetrischen Dithiolen-Liganden mit Stickstoff-Donorsubstituenten (untere Reihe).

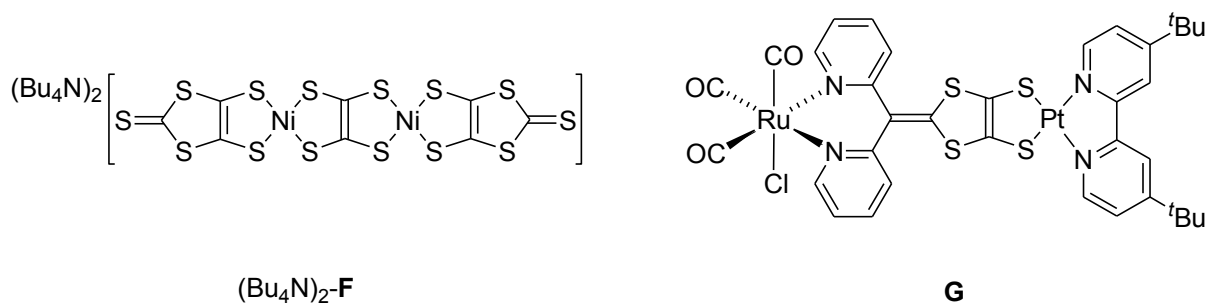
Diese Untersuchungen zeigten, dass sich die Redox-Potentiale in Abhängigkeit der koordinierten Liganden am gleichen Metallzentrum über einen großen Bereich ändern (Tab. 1). Demgegenüber führt der Austausch des Metalls unter Beibehaltung der Ligandensphäre kaum zu merklichen Veränderungen. So berichten GRAY ET AL. für die Reihe Fe, Co, Ni, Cu mit zwei **tdt²⁻**-Liganden (mit **tdt²⁻** = Toluol-3,4-dithiolat) über ähnliche Oxidationspotentiale.^[9]

Tab. 1: Vergleich der Potentiale für die Oxidation $[\text{NiL}_2]^{2-} \rightleftharpoons [\text{NiL}_2]^{1-} + e^-$ (in E/V bezogen auf Fc/Fc⁺).

$[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$	-0.08	[8b, 9-10]
$[\text{Ni}(\text{tfd})_2]^{2-}$	-0.43	[8b]
$[\text{Ni}(\text{dazfdt})_2]^{2-}$	-0.68	[8g]
$[\text{Ni}(\text{bdt})_2]^{2-}$	-0.80	[10]
$[\text{Ni}(\text{tdt})_2]^{2-}$	-0.82	[9-10]
$[\text{Ni}(\text{dpedt})_2]^{2-}$	-0.99	[9]
$[\text{Ni}(\text{dtbbdt})_2]^{2-}$	-1.16	[6a]

Innerhalb von Bis(dithiolen)-Komplexen sind in der Regel nicht nur die $\text{M}(\text{S}_2)_2$ -Einheiten nahezu planar, sondern es liegt - wenn überhaupt - nur eine geringe Faltung entlang der S-S-Achsen vor. Dieses wird für die Entwicklung von leitfähigen Materialien aus molekularen Bausteinen ausgenutzt. Als Untersuchungsmethode bzgl. der vorliegenden Form der Dithiolen-Liganden eignet sich insbesondere die Röntgenkristallstrukturanalyse um die C-S-Bindungslängen zu ermitteln. Weiterhin lassen sich durch EPR-Spektroskopie eventuell vorhandene ungepaarte Elektronen lokalisieren und durch entsprechende DFT-Rechnungen bzgl. der Grenzorbitale die experimentellen Ergebnisse unterstützen.

Für die Kombination einer klassischen Dithiolen-Einheit mit anderen Donor-Zentren zu einem Brückenliganden für die Synthese von polynuklearen Koordinationsverbindungen finden sich bereits Beispiele in der Literatur. Dabei kann die Dithiolen-Einheit z. B. direkt an eine zweite Koordinationssphäre gebunden sein, wie es in $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{-F}$ mit einem Tetrathiooxalat (tto^{2-}) als Brückenligand der Fall ist (Abb. 3).^[8a] Eine andere Möglichkeit ist die räumliche und somit auch elektronische Separation der beiden Koordinationssphären durch einen konjugierten *Spacer* wie bspw. in dem von ZUO ET AL. präsentierten Komplex **G**.^[8c]


Abb. 3: Dinukleare Komplexe mit Dithiolen-basierten Brückenliganden.

Eine wichtige Variation der Dithiolen-Einheit basiert auf dem Tetrathiafulvalen (TTF) (Abb. 4). Auf Grund der hohen Symmetrie, die eine Ladungsdelokalisation ermöglicht, sowie der Planarität des TTF-Grundgerüsts, die das π -stacking begünstigt, resultiert eine hohe elektrische Leitfähigkeit in TTF-haltigen Salzen.^[11] Ein Beispiel dafür liefert die 1:1-Kombination des TTF als Donor mit TCNQ als Akzeptor von COWAN & PERLSTEIN ET AL..^[12]

Eine Abwandlung des TTF liegt in dem von BAUDRON & HOSSEINI vorgestellten Metallkomplex $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{-H}$ vor. Bei dem verwendeten Liganden handelt es sich um ein Thiofulvalen, das über eine Dithiolen-Einheit an das Metallzentrum bindet und durch Anellierung über eine weitere potentielle bidentate Koordinationsstelle für Metalle verfügt.^[8g] Somit ließen sich polynukleare Ketten basierend auf TTF-Derivat-verbrückten Metallen synthetisieren, die das Potential der elektrischen Leitfähigkeit von TTF-Derivaten mit den optischen und magnetischen Eigenschaften von Metallen vereinen. Neben der Verwendung von Stickstoff als Donor existiert bereits eine Reihe an Beispielen mit Thiolat- Carboxylat- oder Phosphan-Funktionen.

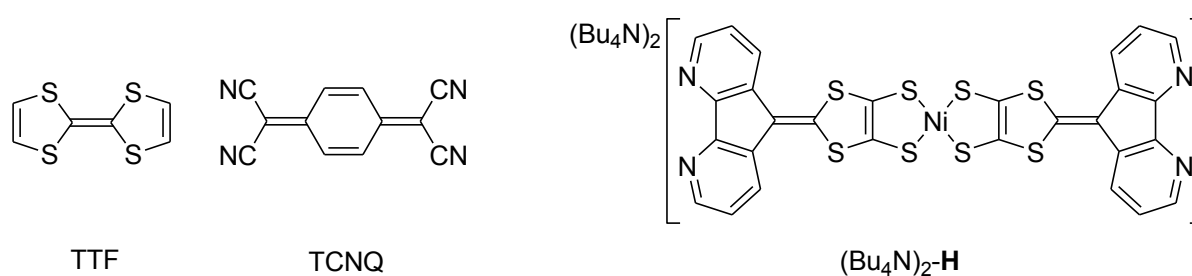


Abb. 4: TTF/TCNQ-basierter elektrischer Leiter (links) sowie **H** mit zwei Dithiolen-Liganden mit einer weiteren Koordinationssphäre (rechts).

In dem Bereich der Dithiolen-Liganden mit zusätzlichen Stickstoff-Donorsubstituenten hat sich in den letzten Jahren eine bemerkenswerte Vielfalt mit zunehmender Komplexität entwickelt (Abb. 2). Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Bindungsaffinitäten der N,N- bzw. S,S-Koordinationssphären lassen sich gezielt heteronukleare Komplexe mit zwei oder auch mehr Metallkernen schrittweise aufbauen. Dabei sind supramolekulare Strukturen ausgehend von eindimensionalen Ketten über zweidimensionale Schichten bis hin zu dreidimensionalen Architekturen vorstellbar. Ein faszinierendes Beispiel stammt von BARRETT & HOFFMAN ET AL., die über den fünfkernigen Komplex **I** mit einem Tetraazaporphyrin-Grundkörper berichten (Abb. 5).^[13] Dieser Makrozyklus enthält gleich vier Dithiolen-Funktionen an den peripheren β -Pyrrol-Positionen des Porphyrin-Chromophors. Spektroskopische Untersuchungen legen einen hohen Grad an elektronischer Kooperativität zwischen den einzelnen Metallzentren nahe.

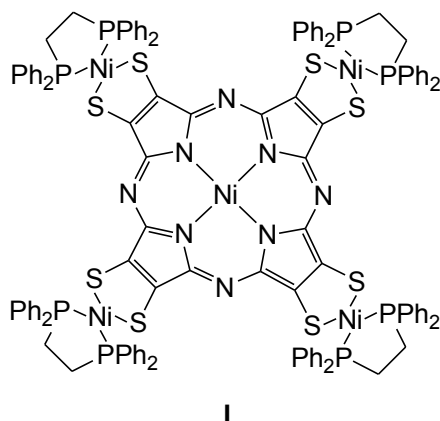


Abb. 5: Fünfkerniger Komplex **I** mit einem Tetraazaporphyrin-Grundkörper.

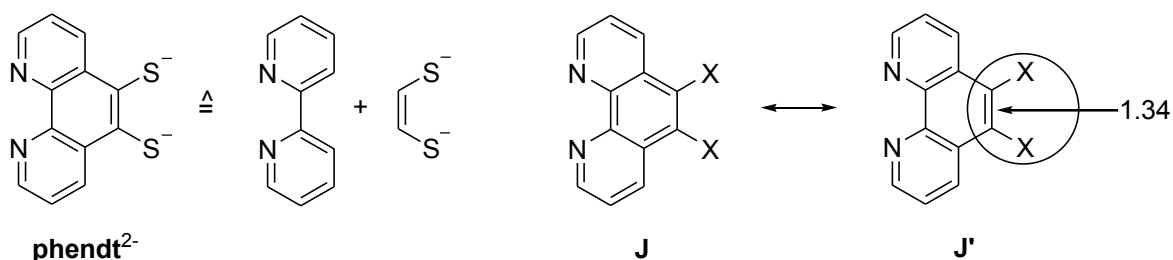


Abb. 7: Formale Erweiterung einer Dithiolene-Einheit (links) und Bindungssituation im 1,10-Phenanthrolin (rechts, Bindungslänge in Å).

1.2 Das Potential von heterodinuklearen Komplexen mit N-Heterozyklen

In schwefelfreien Systemen hat sich das 1,10-Phenanthrolin bereits als vielseitiger Grundkörper beim Aufbau von dinuklearen Komplexen erwiesen. Dabei wird ein Metallzentrum über die beiden Stickstoff-Atome komplexiert und das zweite Metall lässt sich über weitere geeignete funktionelle Gruppen binden. Zu den Substitutionsmöglichkeiten in 2-/9-, 3-/8-, 4-/7- oder 5-/6-Position am 1,10-Phenanthrolin-Grundgerüst und deren Einflüsse auf die resultierenden Komplexe sind eine Vielzahl von Beispielen in der Literatur bekannt.^[17] Auf Grund des Umfangs dieses Themas wird im Folgenden ausschließlich auf Substitutionen in 5- und 6-Position eingegangen, da bei dieser Substitution ein rigider bidirektionaler Brückenligand entsteht.

Bspw. berichten JAYACHANDRAN ET AL. über die medizinische Relevanz des dinuklearen Komplexes **K**-(PF₆)₄, in dem nach Substitution durch weitere Stickstoff-Donorzentren in 5- und 6-Position des 1,10-Phenanthrolins ein zweites Kupfer-Ion gebunden ist (Abb. 8).^[18] Dieser inhibiert bereits in Konzentrationen von <15 μM die Aktivität der Enzyme COX-1 bzw. COX-2 zur ProstaglandinH₂-Bildung um die Hälfte. Eine weitere mögliche Anwendung wurde von COMBA ET AL. in Form eines Detektors beschrieben.^[19] Mit diesem lassen sich Kupfer(II)-Ionen durch eine Salen-Tasche zum Komplex **L**-(PF₆)₂ binden. Dieses führt bereits bei geringen mikromolaren Konzentrationen zur vollständigen Löschung der für RuN₆-Chromophore bekannten Lumineszenz.

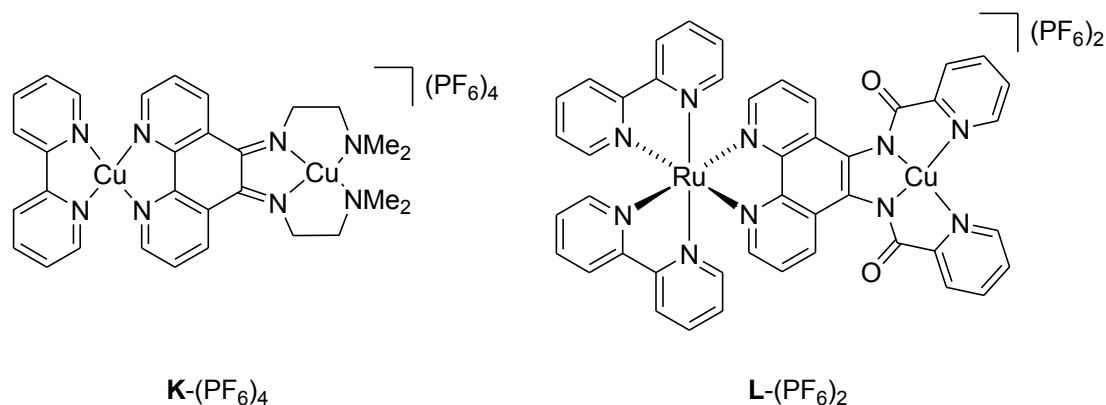


Abb. 8: Dinukleare Komplexe **K**-(PF₆)₄ und **L**-(PF₆)₂ mit in 5- und 6-Position substituiertem 1,10-Phenanthrolin.

Das Strukturmotiv des Ruthenium-Chromophors mit aromatischen Stickstoff-Liganden dient ebenfalls als Photosensitizer in koordinationschemischen Photozellen. Diese technische Anwendung macht sich das Prinzip der lichtinduzierten Ladungstrennung zu Nutze und wurde von GRÄTZEL ET. AL. in den 1990er Jahren entwickelt.^[20] Die sogenannte *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) dient zur Erzeugung von elektrischer Energie und befindet sich zurzeit in der Markteinführung. Dabei ist das Photozentrum **M** bspw. über Carboxylat-Gruppen als eine Art „Anker“ an einen TiO₂-Halbleiter gebunden, in den dann die durch Sonnenlicht angeregten Elektronen übertragen werden (Abb. 9). Eine weitere Anwendung ist die katalytische Wasserstoff-Entwicklung. Als Vorbild dient hier die Photosynthese, bei der durch Lichtanregung Reduktions- und Oxidationsäquivalente erzeugt werden. In der Natur werden aus den Reduktionsäquivalenten organische Produkte erzeugt. Wenn dieser Prozess bspw. mit einem Hydrogenaseenzym gekoppelt würde, ließe sich unter Ausnutzung der Reduktionsäquivalente Wasserstoff entwickeln.

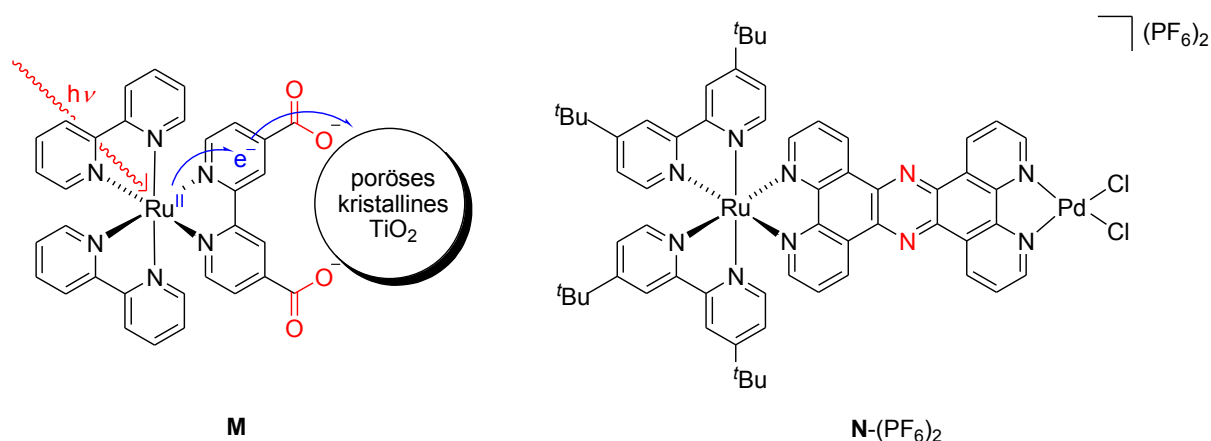


Abb. 9: Grundbaustein der GRÄTZEL-Zelle (**M**, links) und Komplex zur Wasserstoff-Entwicklung (**N**-(PF₆)₂, rechts).

Ein Beispiel dafür liefert der von RAU ET AL. synthetisierte dinukleare Komplex **N**-(PF₆)₂ mit **tpptz** als Brückenligand, der bei dem Vorhandensein eines Opferreagenzes als Anode Umsatzzahlen (*turnover number*, TON) von mehr als 55 erreicht.^[21] Eine Kombination aus der GRÄTZEL-Zelle und der Möglichkeit zur Wasserstoffentwicklung stammt von ARMSTRONG ET. AL..^[22] Dabei wird ein Photozentrum auf RuN₆-Basis über Phosphat-Gruppen an einen TiO₂-Halbleiter gebunden. An diesen ist wiederum ein Hydrogenaseenzym fixiert, um dort mit den durch Lichtenergie angeregten und übertragenen Elektronen Wasserstoff zu entwickeln.

Der RuN₆-Baustein lässt sich jedoch nicht nur als Elektronen-Donor nutzen. DE COLA ET AL. berichten über einen sehr schnellen Energietransfer ausgehend von einem gezielt angeregten Photozentrum auf Ir(III)-Basis über eine para-Phenylen-Kette auf den RuN₆-Baustein in **O**-(PF₆)₃ (Abb. 10).^[23] Dabei ist die Geschwindigkeitskonstante für den Energietransfer innerhalb dieses dinuklearen Komplexes bemerkenswerterweise annähernd unabhängig von der Kettenlänge und dem sich daraus ergebenden Metall-Metall-Abstand und nimmt bei n = 5 mit d_(Ir-Ru) = 32.5 Å einen Wert von 3.3 x 10¹¹ s⁻¹ an. Bei diesem Prozess beträgt die Lebensdauer des photoangeregten Zustands (bei 298 K) am Iridium-Zentrum nur

3 ps und die des durch Energietransfer angeregten Ruthenium-Zentrums 209 ns! Eine solche Eigenschaft eröffnet die Möglichkeit zur Verwendung als molekulares Kabel.

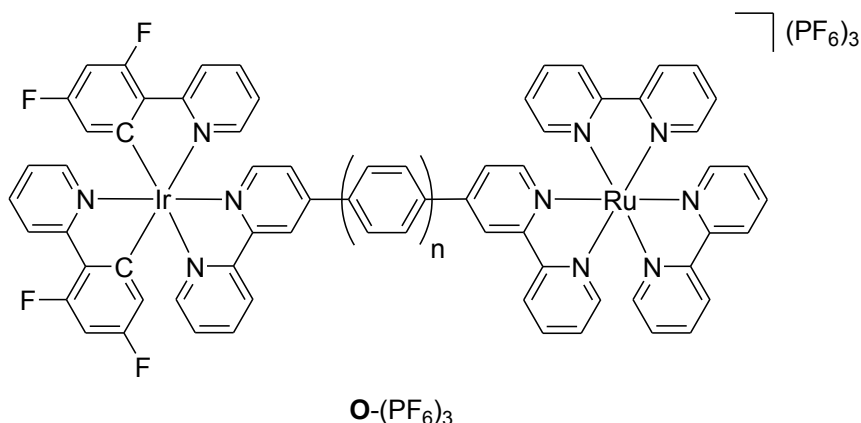
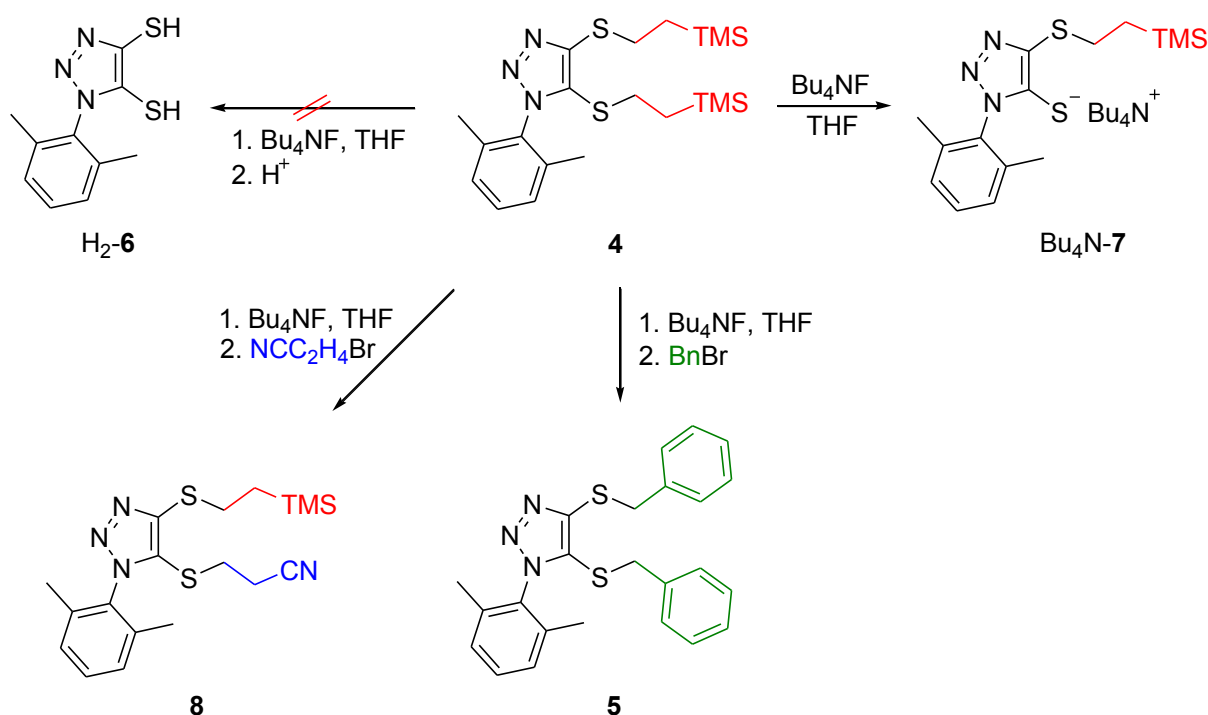


Abb. 10: Molekulares Kabel bestehend aus einem dinuklearen Komplex $\text{O}-(\text{PF}_6)_3$.

1.3 Eigene Vorarbeiten

Im Rahmen meiner Diplomarbeit sind mir durch 1,3-dipolare Zykoadditionen zwischen einigen schwefelsubstituierten Alkinen und einem Arylazid unter Zuhilfenahme eines Ru(II)-Katalysators die ersten Darstellungen von 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Derivaten mit potentiell entfernbaren Schutzgruppen am Schwefel gelungen.^[24] Der nötige Einsatz von geschützten Acetylendisulfiden bei der Synthese liegt in der mangelnden intrinsischen Stabilität von freiem Acetylendithiol begründet.^[25] Durch die Umsetzung von **4** mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) und anschließende Realkylierung zu **5** wurde gezeigt, dass die beiden 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppen prinzipiell entfernbar sind (Schema 2). Jedoch war es ohne die gleichzeitige Realkylierung unter den ansonsten gleichen Bedingungen nicht möglich, das 1,2,3-Triazol-4,5-dithiol H_2 -**6** zugänglich zu machen. Als Grund hierfür wurde zunächst die negative Ladung des resultierenden Thiolats nach dem Entfernen der ersten Schutzgruppe vermutet, welche den Angriff des zweiten Fluorid-Anions erschwert. So ließ sich das Tetra-*n*-butylammoniumsalz von **7**⁺ quantitativ isolieren. Jedoch führten Versuche mit saurem Austauschharz oder mit Metallkomplexen zum Ladungsausgleich nach der ersten Abspaltung nicht zum gewünschten Erfolg. Stattdessen scheint das Gelingen der zweiten Schutzgruppenentfernung auch von dem verwendeten Realkylierungsreagenz abhängig zu sein. So führt die Umsetzung mit 2-Brompropionitril als Realkylierungsreagenz lediglich zum Triazol **8**.

Auf dem Gebiet des **phendt**²⁻ wurde die Umwandlung des kommerziell erhältlichen 1,10-Phenanthrolin-5,6-dions sowohl mit LAWESSONS Reagenz als auch mit einer Trimethylsilyltriflat-katalysierten Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)sulfid zum 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithion untersucht, was jedoch nicht von Erfolg gekrönt war.



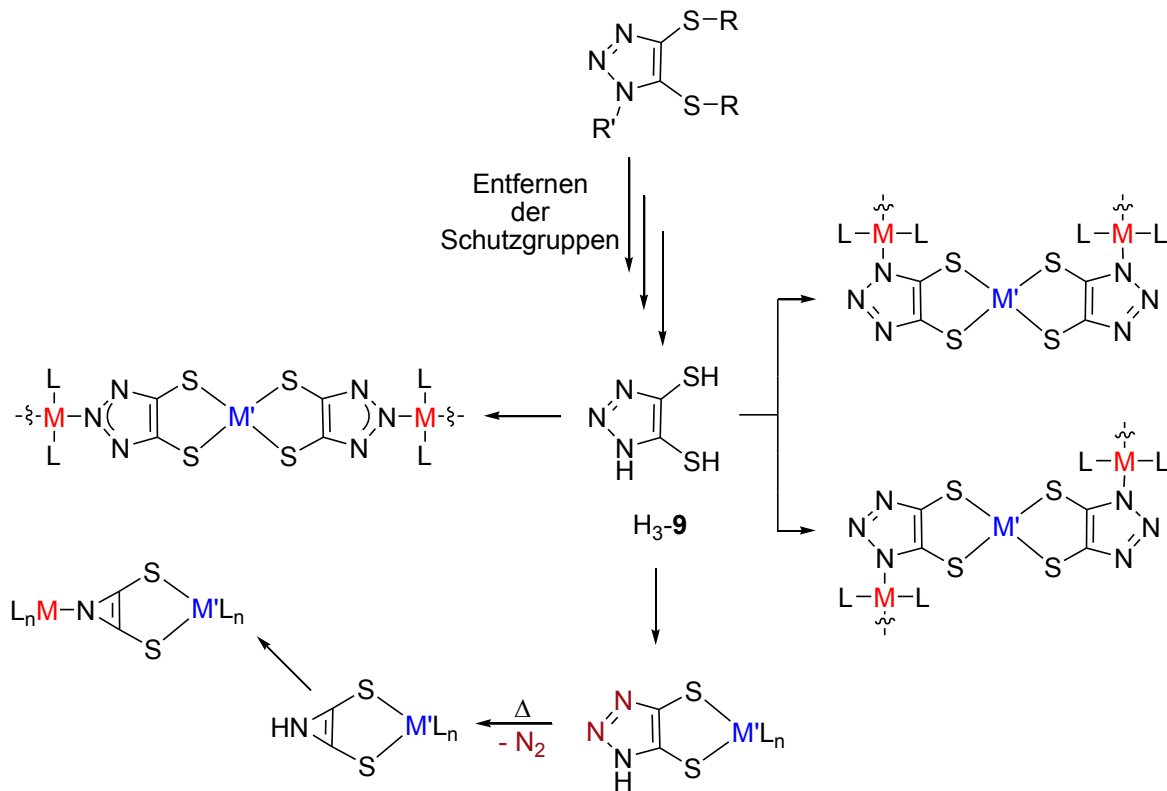
Schema 2: Aus **4** ist die Entfernung beider Schutzgruppen nur durch gleichzeitige Realkylierung zu **5** möglich.

1.4 Zielstellung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile, die beide Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Dithiolen-Einheiten zum Gegenstand haben. Dabei ist es das Ziel, rigide Moleküle, in denen die Dithiolen-Funktion über ein planares Rückgrat mit einer zweiten, auf Stickstoff basierenden Koordinationssphäre verbunden ist, zu entwickeln. Dadurch können polynukleare Koordinationsverbindungen entstehen. Auf der einen Seite steht die Synthese und die anschließende Aufklärung der Konnektivität im Mittelpunkt. Auf der anderen Seite soll die ligand-vermittelte elektronische Kooperativität zwischen den verschiedenen Metallzentren untersucht werden. Hinsichtlich der Struktur des Rückgrates bzw. der Stickstoffdonorfunktion liegen zwei Grundkörper im Fokus des Interesses:

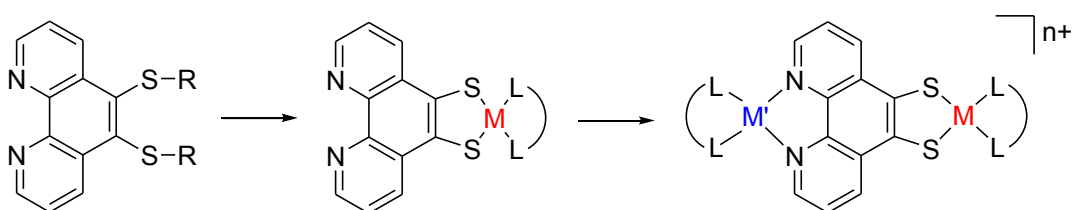
➤ Auf dem Gebiet der 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolene soll ausgehend von den Ergebnissen meiner Diplomarbeit weiter nach Möglichkeiten geforscht werden, die Schutzgruppen am Schwefel zu entfernen, um anschließend eine Koordination an Metallzentren zu verwirklichen. Weiterhin soll auch für die Position am Stickstoff nach geeigneten Schutzgruppen und deren anschließender Entfernung gesucht werden. Dabei bietet der bis jetzt unbekannte Ligand **H₃-9** neben der Dithiolat-Funktion drei potentielle Stickstoffdonorzentren. Mit diesem multioptionalen Liganden würden sich homo- oder heteronukleare Ketten bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken erhalten lassen, in denen die Metallzentren die adäquate Koordinationsstelle wählen könnten (Schema 3). Dieses wäre in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Stabilisierung von polymeren Ketten aus

Kupfer(I)iodid durch ein 1,2,3-Triazol-Derivat. In diesen werden die Kupfer-Ionen sowohl über das Stickstoff-Atom in 3-Position als auch über das in 2-Position komplexiert.^[26] Der Triazol-Grundkörper bietet außerdem die prinzipielle Möglichkeit thermisch Distickstoff zu eliminieren um zu einem dinuklearen Komplex mit einem Azirinat-dithiolat-Brückenliganden zu gelangen.



Schema 3: Koordinationspotential des multioptionalen Liganden H₃-9 zur Verknüpfung von zwei oder mehr Metallzentren M/M' (R/R' = geeignete Schutzgruppen, L = weiterer Ligand).

➤ Im zweiten Teil steht der **phendt²⁻**-Baustein im Mittelpunkt der Forschung. Hier ist es insbesondere das Ziel erste dinukleare Komplexe mit diesem rigiden bidirektionalen Brückenliganden zu verwirklichen. Dabei soll in einem ersten Syntheseschritt die Koordination über die Dithiolat-Funktion realisiert werden, bevor die Komplexierung des zweiten Metallzentrums über die bidentate Stickstoff-Koordinationssphäre erfolgt (Schema 4). Nach dem erfolgreichen Aufbau solcher Komplexverbindungen soll dann die elektrochemische und photophysikalische Charakterisierung erfolgen.



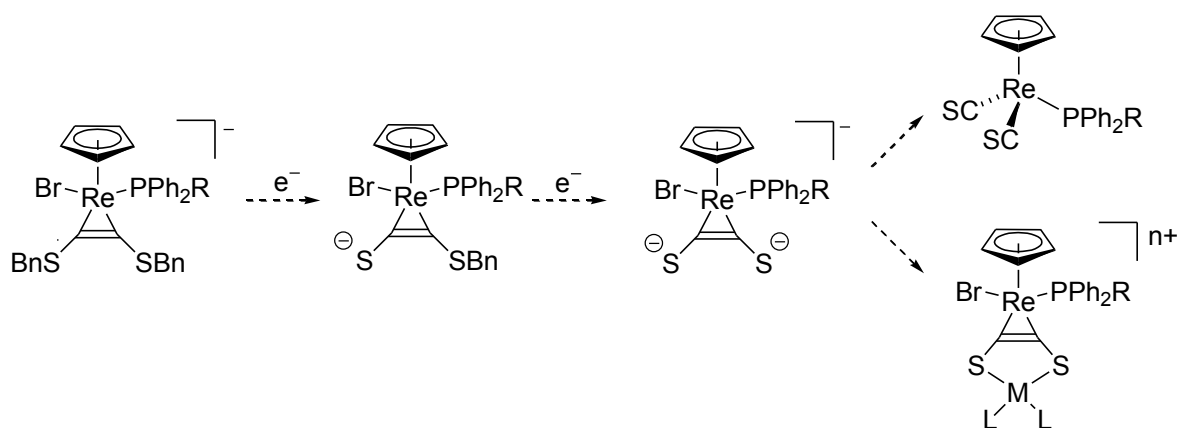
Schema 4: 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat (**phendt²⁻**) als Brückenligand in dinuklearen Komplexen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Bevor in den Kapiteln 2.2 und 2.3 auf die Ergebnisse zur eher anwendungsorientierten Forschung bzgl. der Synthese und Charakterisierung von polynuklearen Komplexen auf Basis von N-heterozyklischen Dithiolenen eingegangen wird, soll in einem ersten Kapitel kurz ein Thema aus der ersten Phase der Promotion zum Reaktionsverhalten schwefelsubstituierter Alkine betrachtet werden.

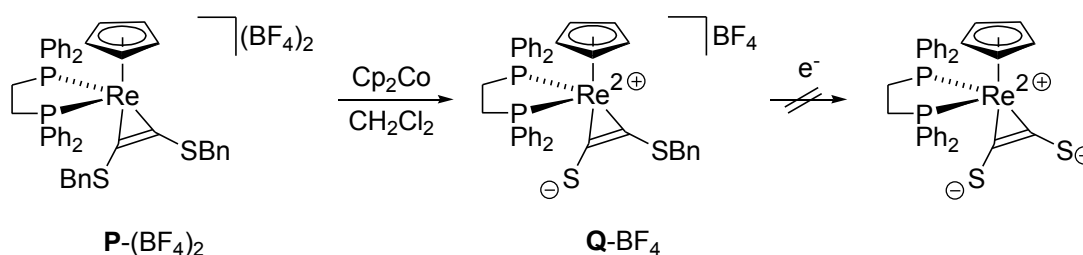
2.1 Substitutionen an einem η^2 -C,C'-Acetylen-1,2-disulfid-rhenium(III)-Komplex

Ein langjähriges Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe SEIDEL ist die Einführung von Acetylendithiolat-Bausteinen ($\text{S-C}\equiv\text{C-S}^-$, acdt^{2-}) in Metallkomplexe. Auf Grund der bereits erwähnten mangelnden intrinsischen Stabilität von Acetylendithiol muss bei der Synthese auf geschützte Acetylendithiol-Derivate zurückgegriffen werden. Nach dem die Schutzgruppen unter geeigneten Bedingungen entfernt worden sind, werden zwei Ziele verfolgt. Zum Einen kann das erzeugte Acetylendithiolat als Brückenligand in polynuklearen Metallkomplexen dienen. Als Folge der *side-on* Koordination an der Dreifachbindung hat eine Abwinklung der beiden C-S-Bindungen und somit eine Annäherung der beiden Schwefel-Atome stattgefunden, so dass das koordinierte Acetylendithiolat ebenfalls als eine Dithiolen-Einheit aufgefasst werden kann (Schema 5). Zum Anderen sind Versuche zur homolytischen C-C-Bindungsspaltung in Alkinkomplexen des acdt^{2-} interessant, um dadurch in einem Schritt zwei Thiocarbonyl-Liganden am Metallzentrum zu generieren. Dieses Vorhaben ist angelehnt an Arbeiten von FILIPPOU & POMBEIRO ET AL., die unter definierten Bedingungen aus einem koordinierten Bis(methylamino)acetylen unter C-C-Bindungsspaltung zwei Isocyanid-Liganden erhalten haben.^[27]



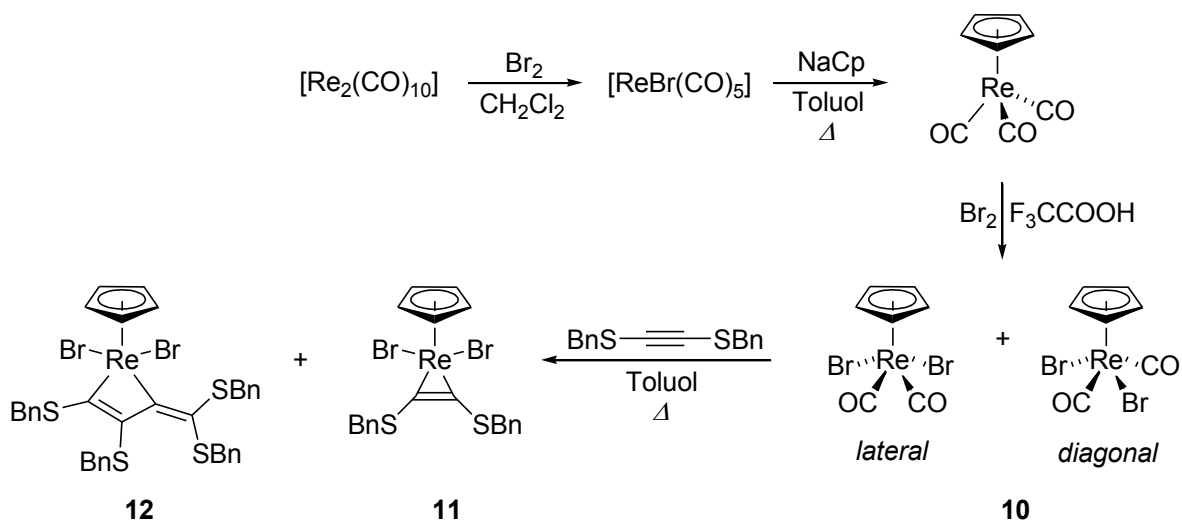
Schema 5: Mögliche Syntheseroute eines Bis(thiocarbonyl)-Komplexes (oben) bzw. eines dinuklearen Komplexes mit acdt^{2-} als Brückenligand (unten) durch Reduktion ausgehend von einem Re(III)-Komplexfragment.

Die Erforschung von polynuklearen Komplexen, bei denen die Koordination der Acetyldithiolate über die Alkinbindung als Vierelektronendonator an Mo(II) oder W(II) erfolgt, ist weit vorangeschritten.^[28] Die in diesen Systemen bewährte d^4 -Elektronenkonfiguration des Metallzentrums wurde in Arbeiten von MEEL auf Re(III)-Verbindungen übertragen und führte ausgehend von **P**-(BF₄)₂ zum ersten η^2 -C,C'-Alkin-1-thiolat-Komplex **Q**-BF₄ an einem Rhenium-Zentralatom (Schema 6).^[29] Bis jetzt war es in dem verwendeten Re(III)-System nicht möglich die zweite Schutzgruppe zu entfernen, um Zugang zu einem koordinierten η^2 -C,C'-Acetyldithiolat für die Synthese von polynuklearen Komplexen zu erhalten.



Schema 6: Zugang zu einem η^2 -C,C'-Alkin-1-thiolat-Komplex **Q**-BF₄ ausgehend von **P**-(BF₄)₂.

Der verwendete Re(III)-Precursor [CpRe(CO)₂Br₂], **10**, der als Isomergemisch vorliegt, ist über eine dreistufige Synthese zugänglich.^[30] Dessen Reaktion mit Bis(benzylsulfanyl)acetylen lieferte den grünen η^2 -C,C'-Alkin-Rhenium(III)-Komplex (**11**) (Schema 7).^[31]



Schema 7: Syntheseroute von **11** mit auftretendem Nebenprodukt **12**.

Ein von MEEL beobachtetes Nebenprodukt bei der Synthese von **11** stellt, insbesondere bei der Verwendung eines größeren Überschusses an Bis(benzylsulfanyl)acetylen, **12** dar. An dieser Stelle war es das Ziel, diese Verbindung vollständig zu charakterisieren und den Bildungsmechanismus dieses C–C-Knüpfungsproduktes zu klären, der eine 1,2-sigmatrope Umlagerung einer Benzylsulfanyl-Funktion einschließt.

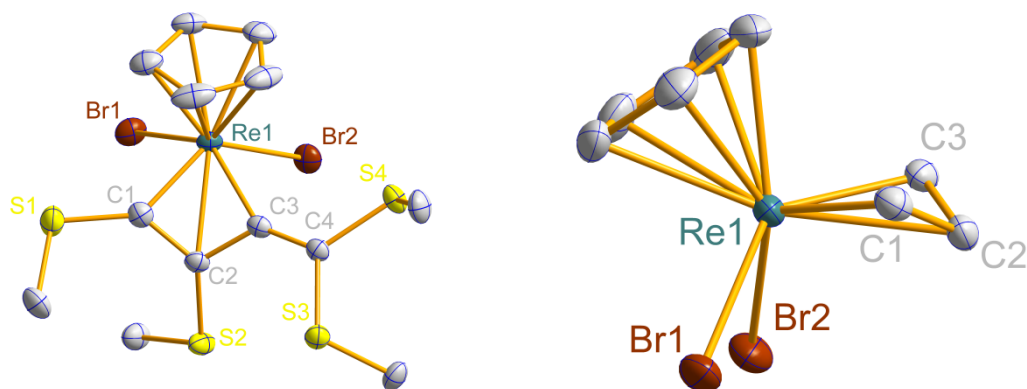
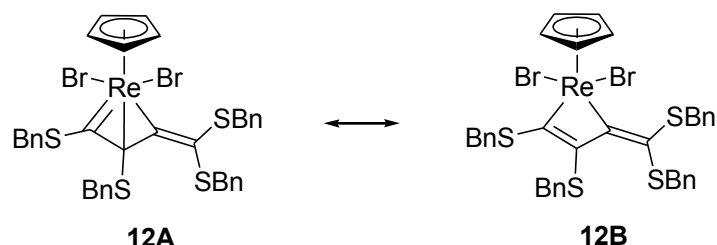


Abb. 11: Molekülstruktur des Umlagerungsprodukts **12** im Einkristall (links) und von der Seite (rechts). Die Wasserstoffatome und Phenylringe (links) und zusätzlich das exozyklische C-Atom sowie die Benzylsulfanylgruppen (rechts) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.402(3), C2–C3 1.445(3), C3–C4 1.335(3), Re1–C1 1.983(2), Re1–C2 2.342(2), Re1–C3 2.098(2), C1–Re1–C3 68.57(9), C1–C2–C3 107.9(2).

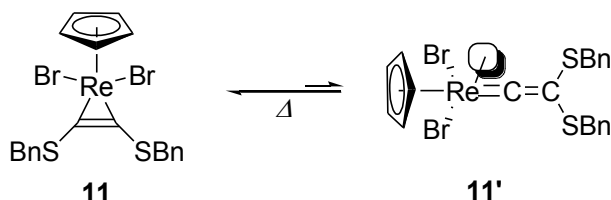
Die Verbindung **12** kristallisiert in Form brauner Blöcke im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/c$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 11). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die beiden C–C-Bindungen innerhalb der Rhenacyclobuten-Einheit mit 1.402(3) Å für C1–C2 und 1.445(3) Å für C2–C3 fast identisch sind, was typisch für aromatische Bindungen ist. Die Länge der exozyklischen C=C-Bindung liegt bei 1.335(3) Å und damit im Bereich einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Zusätzlich fällt auf, dass das C–C-Knüpfungsprodukt eine Faltung um 46.3(2)° bzgl. der C1–C3-Achse aufweist. Dadurch lässt sich die Bindungssituation zwischen dem Rhenium-Zentrum und den Kohlenstoffatomen nicht allein als Rhenacyclobuten beschreiben, sondern es sind Resonanzformen mit unterschiedlich hohem Anteil notwendig (Schema 8). Dabei deutet der Re–C1-Abstand von 1.983(2) Å auf eine Carben-Bindung hin.^[32] Die Re–C3-Bindung ist mit 2.098(2) Å charakteristisch für η^2 -Allen-Komplexe.^[33] Die Resonanzform **12A** als Allenyl-Carben-Komplex wird einerseits durch die unterschiedlichen Bindungslängen Re–C1 und Re–C2 und andererseits durch das ¹³C-NMR-Spektrum untermauert. Die Resonanz für C1 ist mit 242.1 ppm stark entschirmt und bekräftigt damit den Carben-Charakter.^[34]



Schema 8: Resonanzformen von **12** als Allen-Carben-Komplex **12A** und als Rhenacyclobuten **12B**.

Dem Gegenüber wird die Beschreibung als Rhenacyclobuten **12B** durch die kurze C1–C2-Bindung sowie durch den großen Re–C2-Abstand (2.342(2) Å) nahe gelegt. Außerdem ist die alleinige Beschreibung durch **12A** auf Grund der geometrischen Parameter schwierig:

Denn mit einer Wiedergabe als reiner Allenyl-Carben-Komplex sollte zwischen den π -Systemen des Carbens und des Allens ein Winkel von 90° resultieren.^[35] Jedoch bilden die jeweiligen Ebenen (Re1C2C3 zu C1C2S2) nur einen Winkel von $40.45(5)^\circ$. Dieses liegt in der direkten Koordination zwischen Re1–C1 begründet und ermöglicht damit die Stabilisierung zwischen der Allen- und der Carben-Bindung durch Resonanz-Strukturen. Dass die Beschreibung durch **12B** ebenfalls sinnvoll erscheint, wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bekräftigt. So ist in Rhenacyclobutenen eine chemische Verschiebung im Bereich von 120-160 ppm charakteristisch für das Kohlenstoffatom C2, während in Re- η^2 -Allen-Komplexen das metall-gebundene terminale Kohlenstoffatom im Bereich von 0 ppm in Resonanz tritt.^[33, 36] Die gefundene Tieffeldverschiebung von 86.8 ppm für C2 in **12** zusammen mit dem Re–C2-Abstand legt daher die Betrachtung als Rhenacyclobuten nahe. Somit lässt sich abschließend sagen, dass die Beschreibung von **12** als ein Kompromiss zwischen den beiden möglichen Resonanzformen betrachtet werden kann. Abgeleitet von den besseren Übereinstimmungen der Bindungsparameter und spektroskopischen Daten lässt sich festhalten, dass **12A** einen höheren Beitrag zur Gesamtstruktur als **12B** leistet. Eine plausible Erklärung zur Bildung von **12** wäre ein Gleichgewicht unter Bildung eines intermediären Vinylidenkomplexes **11'** - gefördert durch die erhöhten Temperaturen (Toluol, 110°C) während der Synthese - so dass der Überschuss des Bis(benzylsulfanyl)acetylen eine [2+2]-Zykloaddition eingehen könnte (Schema 9).



Schema 9: Postulierte Umlagerung von **11** zu einem Vinyliden-Komplex **11'** mit freier Koordinationsstelle.

Daher wurde versucht den postulierten Vinylidenkomplex **11'** durch Abfangreaktionen zu stabilisieren und durch Isolation zu bestätigen. Interessanterweise resultierte die Zugabe von Triphenylphosphan als gutem Donorliganden unter den üblichen Reaktionsbedingungen nur in der Bildung von $[\text{BnPh}_3\text{P}]\text{Br}$, welches in stöchiometrischen Mengen kristallisiert werden konnte (^{31}P -NMR-Spektrum: -23.2 ppm in CDCl_3). Auch zeigte ein ^1H -NMR-Spektrum bei 90°C von reinem **11** keine Anzeichen für eine Umlagerung. Für weitere Untersuchungen wurde ein 1:1-Gemisch von **11** und Bis(benzylsulfanyl)acetylen in d^8 -Toluol zur Reaktion gebracht. Die zeitabhängige Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren zeigte den Verbrauch des Alkins in mehreren Stunden, während sich jedoch kaum **12** bildete und der Großteil von **11** in Lösung verblieb (s. Anhang 1).

Überraschenderweise ließ sich bei der Umsetzung von Bis(benzylsulfanyl)acetylen mit nur einem 10%igen Anteil von **11** die vollständige Reaktion des Alkins und die Bildung eines bis jetzt nicht identifizierbaren Oligomeren-Gemisches beobachten. Daraus wurde

geschlussfolgert, dass **11** ein Oligomerisations-Katalysator ist und **12** die thermodynamisch stabilste Form darstellt.

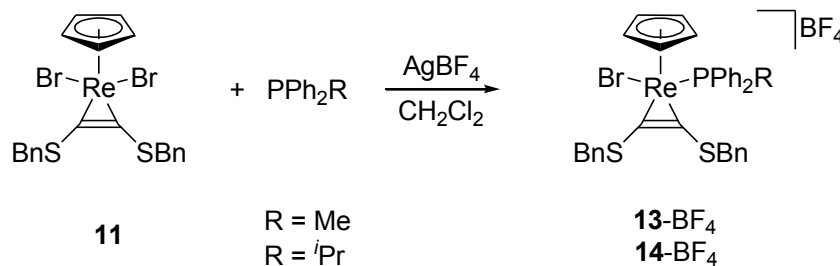
Weiterhin wurde versucht durch Kreuzungsexperimente von **11** mit anderen Alkinen wie Tolan oder Bis(trimethylsilyl)acetylen Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus von **12** zu ziehen. Dabei war insbesondere von Interesse, welche der Benzylsulfanyl-Gruppen einer Migration unterliegt. Diese Experimente führten erstaunlicherweise zur ausschließlichen Bildung und Isolation von **12**. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass in einem ersten Schritt der C–C-Knüpfungsreaktion der koordinierte Bis(benzylsulfanyl)acetylen-Ligand in **11** durch Tolan/Bis(trimethylsilyl)acetylen substituiert werden muss, um anschließend eine Reaktion mit dem verbliebenen Anteil von **11** zu **12** einzugehen. Ferner wurde der Einfluss des verwendeten Lösemittels bei der Reaktion von **11** mit vier weiteren Äquivalenten Bis(benzylsulfanyl)acetylen auf die C–C-Knüpfung untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Erhöhung der Polarität ausgehend von Toluol über Fluorbenzol zu Propionitril in einer signifikanten Ausbeutenerhöhung (von 30 % über 47 % zu 63 %) resultiert. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass bei der C–C-Bindungsknüpfung die Bildung von Intermediaten mit hoher Polarität oder sogar von Ionenpaaren und deren Stabilisierung von Bedeutung ist.

Nach Abschluss der Untersuchungen zum Bildungsmechanismus des C–C-Bindungsknüpfungsproduktes **12**, wurde sich wieder dem eigentlichen Ziel, der Synthese von **acdt**²⁻-verbrückten polynuklearen Komplexen bzw. von Rheniumkomplexen mit zwei Thiocarbonyl-Liganden zugewandt.

Im Hinblick auf die anvisierte homolytische C–C-Bindungsspaltung durch Elektronenübertragung auf das Metallzentrum ist es für den benötigten Ladungsausgleich nötig, eine gute anionische Austrittsgruppe im Komplex vorliegen zu haben (Schema 5). Zusätzlich wird eine elektronenreiche und sterisch anspruchsvolle Co-Ligandensphäre benötigt, um die entsprechenden Zwischenstufen zu stabilisieren. Dazu hat MEEL bereits die Substitution eines Bromido-Liganden gegen Triphenylphosphan untersucht.^[29] Durch die Ausbildung einer σ -Hin- und einer π -Rückbindung erweisen sich Phosphan-Liganden prinzipiell als sehr substitutionsstabil. Bei der Reduktion des resultierenden Re(III)-Komplexes mit Kaliumgraphit ließen sich jedoch keine Verbindungen isolieren. Um die Elektronendichte am Rhenium-Zentrum noch weiter zu erhöhen, wurden von mir die Chancen von Phosphanliganden, bei denen ein Phenylring durch Methyl oder *iso*-Propyl ersetzt ist, untersucht. Durch den +I-Effekt des neu eingeführten Alkylsubstituenten wird die σ -Hinbindung des Phosphans verstärkt und damit auch die Elektronendichte am Rhenium erhöht.

Für die Reaktion wurde eine Lösung aus **11** und dem entsprechenden Phosphan in Dichlormethan zu einer Suspension von Silbertetrafluoroborat in Dichlormethan gegeben. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Silberbromids und Umkristallisation wurden die luft-

und feuchtigkeitsstabilen Komplexe als grüne Pulver in guten Ausbeuten erhalten und vollständig charakterisiert (Schema 10).



Schema 10: Synthese der PPh₂R-substituierten Rhenium-Komplexe **13-BF₄** und **14-BF₄**.

Exemplarisch soll hier die methyl-substituierte Verbindung **13-BF₄** diskutiert werden, von der es auch möglich war, für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten (Abb. 12).

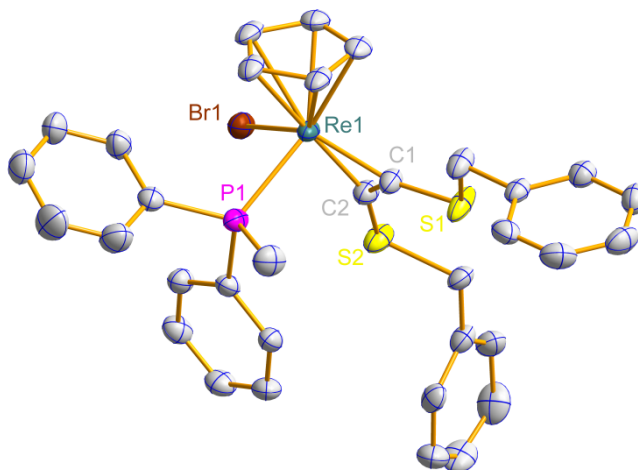


Abb. 12: Molekülstruktur von **13⁺** im Einkristall. Die Wasserstoffatome, das Tetrafluoroborat-Gegenion, eine fehlgeordnete Benzyl-Schutzgruppe sowie koordinierendes Fluorbenzol sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–C2 1.361(4), Re1–C1 1.958(3), Re1–C2 1.966(3), Re1–P1 2.4202(7), C1–Re1–C2 40.6(1), S2–C2–C1 141.8(2), C2–C1–S1 133.3(2).

Die Verbindung kristallisiert in Form von grünen Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten sowie drei Molekülen Fluorbenzol in jeder Elementarzelle. Die C1–C2-Bindungslänge ist mit 1.361(4) Å im Bereich für eine C=C-Doppelbindung und damit fast identisch mit der Bindungslänge in der Ausgangsverbindung **11** (1.354(2) Å). Dabei zeigt die C_{sp}–C_{sp}-Bindung zur verbliebenen Rhenium-Bromido-Bindung mit 15.4(1)° eine leichte Torsion. Die beiden Schwefelatome stehen *trans* zueinander, wobei die Benzyl-Schutzgruppe am S2 leicht fehlgeordnet ist. In diesem monokationischen Komplex sind die beiden Rhenium-Alkinkohlenstoff-Abstände annähernd identisch. Die mittlere Re–C_{sp}-Bindungslänge beträgt 1.962 Å und liegt damit erwartungsgemäß zwischen den Werten für den neutralen Ausgangskomplex **11** (1.950 Å) und dem zweifach kationischen Komplex **P**-(BF₄)₂ (1.974 Å).^[29] Strukturell auffallend ist der

große Unterschied von 8.5° zwischen dem $S2-C2-C1-$ ($141.8(2)^\circ$) und dem $C2-C1-S1-$ Winkel ($133.3(2)^\circ$). Eine Erklärung dafür ist in dem Einfluss des sterisch anspruchsvollen Phosphan-Liganden zu finden. Dieser steht mit einem Winkel von $86.9(1)^\circ$ beinahe rechtwinklig zur vom Alkin und Zentralatom aufgespannten Ebene und der $Re1-P1-$ Abstand beträgt $2.4202(7)$ Å.

In den jeweiligen ^{31}P -NMR-Spektren taucht sowohl für **13**- BF_4 (-16.6 ppm) als auch für **14**- BF_4 (4.0 ppm) nur eine Resonanz für den jeweiligen Phosphan-Liganden auf. Dieses entspricht einer Tieffeldverschiebung für PPh_2Me (-26.7 ppm) und einer deutlich kleineren Tieffeldverschiebung für PPh_2^iPr (1.3 ppm) bezogen auf den freien Liganden. Für beide Verbindungen ist sowohl im 1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektren jeweils nur das Auftreten eines Signalsatzes für die zwei CH_2 -Gruppen der beiden Benzylgruppen erkennbar. Dieses deutet auf eine freie Rotation des Alkins um die Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen innerhalb der C_1 -symmetrischen Komplexe hin. Dieses wurde bereits in den verschiedenen von MEEL dargestellten Rhenium-Alkin-Komplexen beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum fällt zusätzlich noch ein Unterschied zwischen den beiden phosphan-substituierten Verbindungen auf. So treten in **13**- BF_4 die beiden metallgebundenen Alkin-Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 211.9 ppm in Resonanz (62.9 MHz). Bei **14**- BF_4 treten keine der für Vierelektronendonator-Alkin-Komplexe typischen Signale oberhalb von 200 ppm auf (75.5 MHz) auf. Dieses ist durch deren Lage im Koaleszenzbereich zu erklären. Um das für die anvisierte reduktive Schutzgruppenabspaltung benötigte Potential zu ermitteln, wurde ein Zykelvoltageammogramm von **13**- BF_4 angefertigt (Abb. 13).

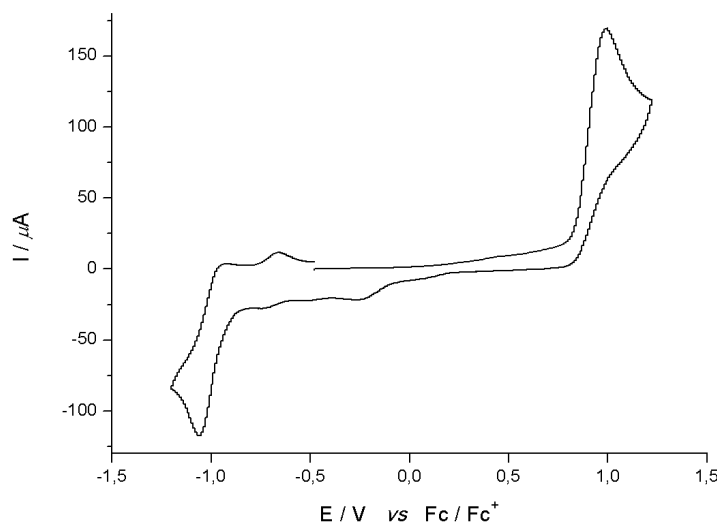


Abb. 13: Zykelvoltageammogramm von **13**- BF_4 (in CH_3CN , 0.15 M $n-Bu_4NPF_6$, Scangeschwindigkeit 150 mV/s).

Dieses weist neben der Möglichkeit einer irreversiblen Oxidation (0.97 V) von $Re(III) \rightarrow Re(IV)$ eine irreversible Reduktion bei -1.07 V aus. Bei dem von MEEL beschriebenen elektronenärmeren Komplex $P-(BF_4)_2$ sind hingegen zwei reversible Reduktionen ($E_{1/2} = -0.58$ V und $E_{1/2} = -1.18$ V) beobachtet worden. Zwar zeigten alle mit dem milden Reduktionsmittel Cobaltocen ($E_0 = -1.33$ V) durchgeführten Experimente zum Entfernen der

ersten Benzyl-Schutzgruppe aus **13**-BF₄ optisch durch einen Farbumschlag von grün zu rot sowie durch Änderungen in den ³¹P-NMR-Spektren eine Reaktion an, führten nicht zu isolierbaren Verbindungen. Auch mit der zweiten Phosphan-substituierten Verbindung **14**-BF₄ stellten sich keine Erfolge ein.

MEEL ist es gelungen, am Re(III)-Zentrum einen η^2 -C,C'-Alkin-1-thiolat-Komplex (**Q**-BF₄), durch Substitution beider Bromido-Liganden durch zweizähniges dppe (mit dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) und anschließender Reduktion mit Cobaltocen zu erzeugen (Schema 6). Daher wurde versucht den verbliebenen Bromido-Liganden ebenfalls gegen ein zweites einzähniges Methylidiphenylphosphan auszutauschen, um danach erneut die Chancen zur reduktiven Entfernung der Benzylgruppen, zu untersuchen. Jedoch zeigte eine Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR unter den obigen Bedingungen (mit AgBF₄ in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur) keine Reaktion an. Dieses ist vermutlich auf das Fehlen des Chelateffekts des dppe-Liganden zurück zu führen. Um eine eventuell vorliegende Aktivierungsbarriere zu überschreiten wurde das Reaktionsgemisch in 1,2-Dichlorethan bei deutlich höheren Temperaturen zur Reaktion gebracht. Zwar zeigte sich hier im ³¹P-NMR-Spektrum eine Reaktion, welche jedoch zu einem bis jetzt nicht trennbaren Produktgemisch führte.

Leider ließen sich auch durch den Austausch eines Bromido-Liganden gegen die im Vergleich zum Triphenylphosphan elektronenreicheren monoalkylsubstituierten Phosphane keine η^2 -C,C'-Alkin-1-thiolat-Komplexe mit terminalem Schwefelatom isolieren. Daher wurde das Projekt, **acdt**²⁻-Komplexe des Re(III) zu erzeugen, aufgegeben.

Zum Abschluss dieses Kapitels soll neben dem oben bereits beschriebenen C–C-Bindungsknüpfungsprodukt **12** noch ein weiteres bemerkenswertes Reaktionsprodukt zwischen zwei zweifach schwefel-substituierten Alkinen vorgestellt und diskutiert werden, um den Einfluss der Donorsubstitution am Alkin aufzuzeigen. Dabei sind in der Literatur einige Beispiele für ähnliche Reaktionen bekannt, führen jedoch in Abhängigkeit der verwendeten Alkine und des Metallkomplexfragmentes zu unterschiedlichen Ergebnissen. So konnten GREEN ET AL. bei der Verwendung von Tolan in Abhängigkeit von der Anzahl der Bromido-Liganden am Rhenium(III) entweder einen Bis(alkin)-Komplex (**R**⁺) oder eine zweifache C–C-Bindungsknüpfung zu einem Cyclobuta-1,3-dien-Komplex (**S**) beobachten.^[37] HERRMANN ET AL. konnten unter der Verwendung von But-2-in einen Bis(alkin)-Komplex (**T**⁺) an einem leicht variierten Rhenium(III)-Zentrum isolieren (Abb. 14).^[38]

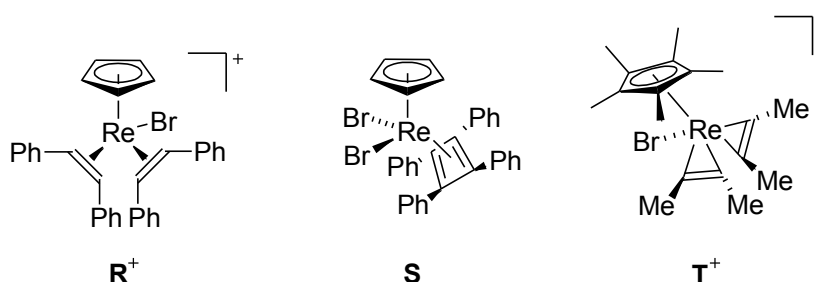
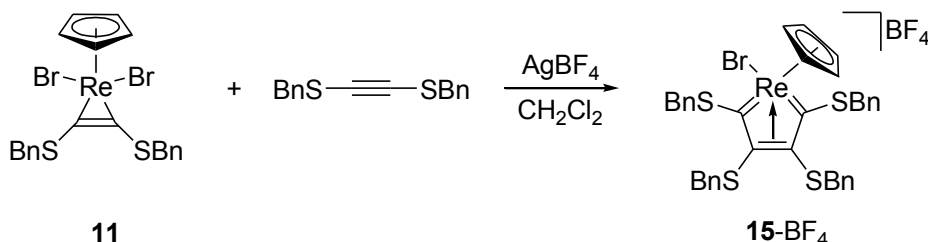


Abb. 14: Verschiedene literaturbekannte Koordinationsmodi von zwei Alkinen an Re(III)-Komplexen.

Analog zur Synthese der phosphan-substituierten Komplexe wurde eine Lösung aus **11** und einem weiteren Äquivalent Bis(benzylsulfanyl)acetylen in Dichlormethan zu einer Suspension von Silbertetrafluoroborat in Dichlormethan gegeben. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Silberbromids und Umkristallisation war das luft- und feuchtigkeitsstabile Kopplungsprodukt **15-BF₄** als purpur farbenes Pulver in einer guten Ausbeute von 77 % zugänglich (Schema 11).



Schema 11: Synthese von **15-BF₄** mit chelatisierendem Biscarben-Ligand.

In fünfgliedrigen Metallazyklen lässt sich die Bindungssituation entweder als Metallacyclopentadien **UA**, als Metallacyclopentin **UB** oder als Metallacyclopentatrien **UC** vorfinden (Abb. 15). Diese Metallazyklen spielen eine bedeutende Rolle für das Verständnis von katalytischen Polymerisation oder Oligomerisation von Alkinen und sind insbesondere für frühe Übergangsmetalle wie Titan oder Zirkonium gut erforscht.^[39]

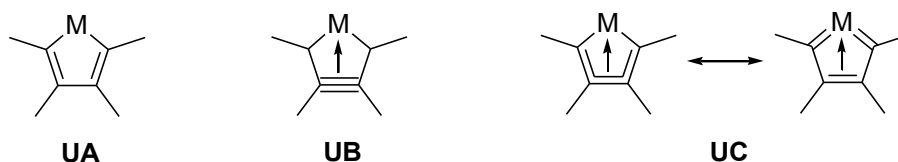


Abb. 15: Mögliche Bindungen in fünfgliedrigen Metallazyklen.

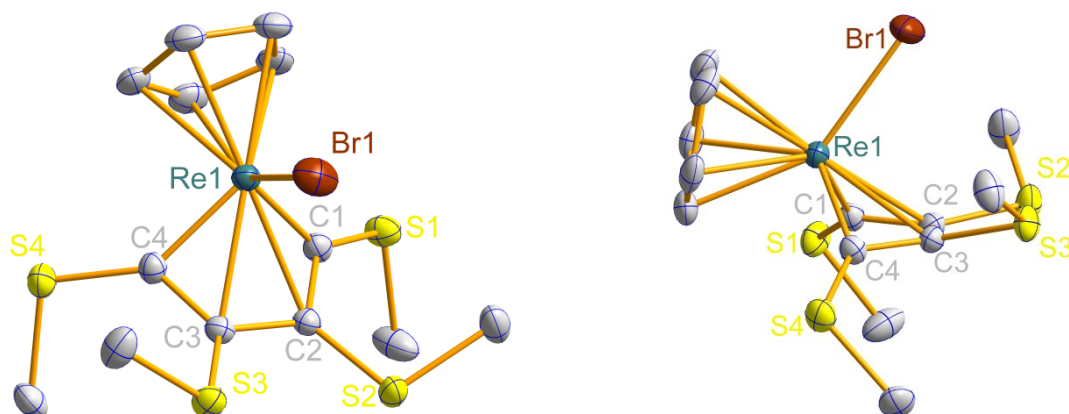


Abb. 16: Molekülstruktur von **15⁺** im Einkristall mit Sicht auf die geknüpfte C–C-Bindung (links) und von der Seite (rechts). Die Wasserstoffatome und Phenylringe sowie das Tetrafluoroborat-Gegenion und koordinierendes Dichlormethan sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–C2 1.412(2), C2–C3 1.447(3), C3–C4 1.413(3), Re1–C1 1.947(2), Re1–C2 2.359(2), Re1–C3 2.311(2), Re1–C4 1.943(2), Re1–Br1 2.481(1), C1–C2–C3 115.7(2), C2–C3–C4 117.4(2), C1–Re1–C4 88.37(8), Re1–C1–C2 87.7(1), Re1–C4–C3 85.5(1).

Die Aufklärung der vorherrschenden Bindungssituation in **15**-BF₄ gelang durch die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle. Dabei kristallisiert die Verbindung im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten mit jeweils einem koordinierten Molekül Dichlormethan in jeder Elementarzelle als purpurne Plättchen (Abb. 16). Bei der Betrachtung der Struktur fällt auf, dass das Rhenium-Zentralatom nicht, wie für Metallacyclopentadiene (**UA**) üblich, eine planare Ebene mit den Kohlenstoffatomen bildet, sondern über der Ebene lokalisiert ist, die von den vier Kohlenstoffatomen aufgespannt wird. Auch würde die Beschreibung von **15**-BF₄ als Metallacyclopentadien einen instabilen Komplex an einem formalen Re(V)-Zentrum mit nur 14-Valenzelektronen zur Folge haben (Abb. 17). Die vorliegende Faltung der C1–Re1–C4- zur C1–C2–C3–C4-Ebene mit einem Winkel von 66.8(1)° lässt sich hingegen mit einer Beschreibung als Metallacyclopentatrien (**XC**), wie sie bspw. im [CpClMo-η⁴-(C₄Ph₄)] vorgefunden wird, vereinbaren.^[40] Damit ergibt sich ein Abstand von 2.359(2) Å für Re1–C2 und 2.311(2) Å für Re1–C3. Noch treffender ist allerdings die Beschreibung der Koordination des Re(III)-Zentrums durch ein chelatisierendes Biscarben in Form des neu geknüpften *cis*-But-2-en-Derivats zu einem 16-Valenzelektronen-Komplex. Die im Festkörper gefundene Faltung ermöglicht dabei eine Donorwechselwirkung der fernen Doppelbindung mit dem Rhenium-Zentrum, so dass ein stabiler 18-Valenzelektronen-Komplex resultiert. Dass die Interpretation des *cis*-But-2-en-Derivats als Carben-Ligand gerechtfertigt ist, wird insbesondere durch die fast identischen Bindungslängen des Rheniums zu C1 bzw. C4 mit einem mittleren Wert von 1.95 Å nahegelegt, wie sie auch schon für Re–C1 in **12** vorgefunden wurde.^[32] Auch die jeweiligen Winkel an der Doppelbindung *cis*-But-2-en-Derivats weisen mit 87.7(1)° für Re1–C1–C2 und 85.5(1)° für Re1–C4–C3 nur einen marginalen Unterschied auf.

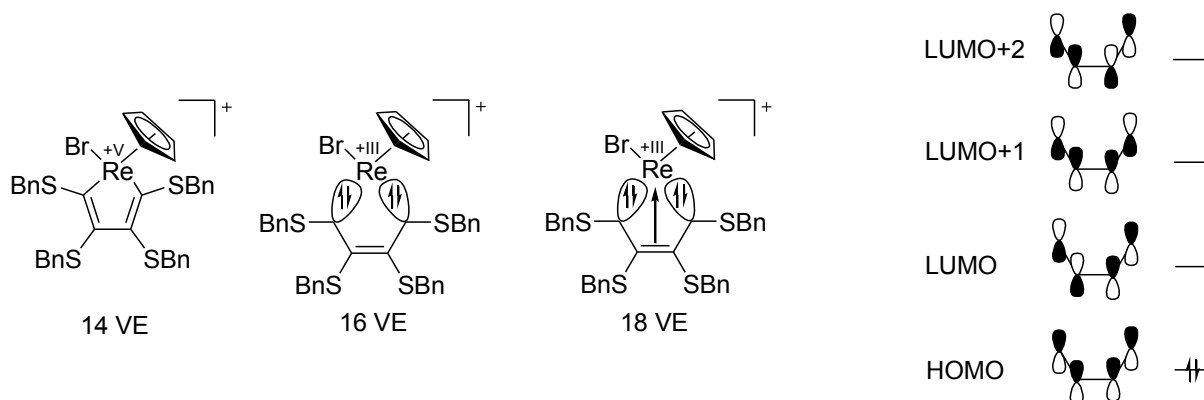


Abb. 17: Beschreibung des Rhenium-Komplexes als 14 VE-Metallacyclopentadien bzw. mit chelatisierendem Biscarben-Ligand (links, VE = Valenzelektronen) sowie Molekülorbital-Schema von *cis*-But-2-en (rechts).

Hervorzuheben ist, dass die zentrale C2–C3-Bindung als Doppelbindung mit 1.447(3) Å länger ist als die Einfachbindungen C1–C2 bzw. C3–C4 mit einer mittleren Bindungslänge von 1.413 Å. Eine Erklärung hierfür liefert die Betrachtung des Molekülorbital-Schemas von *cis*-But-2-en (Abb. 17). Das Elektronenpaar im HOMO spiegelt die Doppelbindung wider.

Durch die Donorwechselwirkung mit dem Rhenium-Zentralatom nimmt sowohl die Elektronendichte im HOMO als auch der Doppelbindungscharakter ab und somit nimmt die C2–C3-Bindungslänge zu. In Folge der Rhenium-Ligand-Rückbindung wird nun auch das LUMO des *cis*-But-2-en-Derivates mit Elektronendichte populiert und sowohl die C1–C2- als auch die C3–C4-Bindung erfahren eine Kontraktion. An der zentralen C2–C3-Bindung liegen beide Schwefelatome leicht oberhalb der Ebene, die von den vier Gerüstkohlenstoffatomen aufgespannt wird und die entsprechenden Benzyl-Schutzgruppen an diesen Schwefelatomen sind beide über diese Ebene und zur Molekülaußenseite gedreht. Die beiden Benzyl-Schutzgruppen der terminalen Sulfanylkohlenstoff-Einheiten stehen von dem sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienyl-Ring weg orientiert. Damit sind diese, wie die beiden Schwefelatome selbst, unter der von den vier Gerüstkohlenstoffatomen aufgespannten Ebene lokalisiert. Der Abstand des Rhenium-Zentralatoms zur Mitte des Cyclopentadienyl-Liganden beträgt 1.950 Å. Der verbliebene Bromido-Ligand ragt über die zentrale geknüpfte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, wobei der Komplex in Lösung eine C_s -Symmetrie aufweist. Diese spiegelt sich in den NMR-Spektren wider. So sind für die insgesamt vier Kohlenstoffatome des *cis*-But-2-en-Derivats nur zwei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu finden. Dabei unterstreicht die chemische Verschiebung von 218.7 ppm für die beiden Rhenium-gebundenen sp^2 -Kohlenstoffatome die Beschreibung als chelatisierender Biscarben-Ligand. Die beiden sp^2 -Kohlenstoffatome der zentralen, neu geknüpften, C2–C3-Bindung treten bei 105.1 ppm in Resonanz und sind damit im Vergleich zu einem unkoordinierten und unsubstituiertem *cis*-But-2-en mit 123.4 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben.^[41] Auch für die vier CH_2 -Gruppen sind entsprechend nur zwei unterschiedliche Signale zu finden. Die CH_2 -Gruppen an den terminalen Sulfanylkohlenstoff-Funktionen sind mit 44.4 ppm stärker entschirmt als die CH_2 -Gruppen an den zentralen Sulfanylkohlenstoff-Funktionen mit 38.8 ppm und liegen damit sämtlich im typischen Bereich in monokationischen CpRe(III) -Verbindungen.^[29] Im ^1H -NMR-Spektrum sind nun insgesamt vier Signalsätze für die CH_2 -Gruppen zu finden, die jeweils bedingt durch eine $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung in Dubletts aufspalten (Abb. 18). Dass im ^1H -NMR-Spektrum trotz der C_s -Symmetrie der Verbindung vier Signale auftreten, ist auf die Diastereotopie der Protonen zurückzuführen, da diese zwar chemisch jedoch nicht elektronisch äquivalent sind. Dabei sind die außenständigen Methylenprotonen mit chemischen Verschiebungen von 4.68 und 4.42 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz) gering stärker entschirmt als die der innenständigen mit 4.34 und 3.97 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz). Im Zyklovoltammogramm sind für **15**- BF_4 neben der irreversiblen Oxidation $\text{Re(III)} \rightarrow \text{Re(IV)}$ bei einem Potential von 1.08 V zwei ebenfalls irreversible Reduktionen bei -1.81 bzw. -1.60 zu beobachten, wobei letztere nur bei höheren Scangeschwindigkeiten (500 mV/s) deutlich zu erkennen ist. Diese Reduktionen lassen sich dem Entfernen der Benzylgruppen von den Schwefelatomen zuordnen.

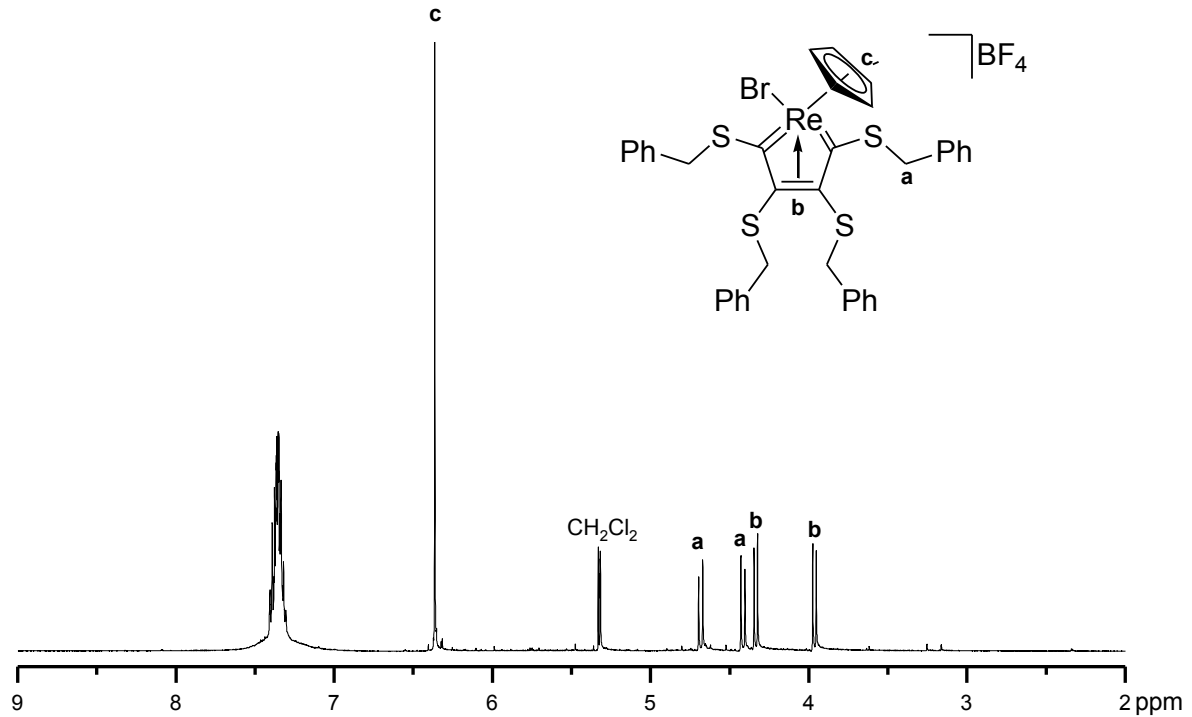


Abb. 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15**- BF_4 (in CD_2Cl_2).

Die C–C-Kupplung am Rhenium-Zentrum geht mit einer Änderung der jeweiligen Komplexfarbe einher (Abb. 19). Das grüne Edukt **11** ($\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$) erfährt eine Farbverschiebung zu größeren Wellenlängen und resultiert in dem roten Produkt **15**- BF_4 ($\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$), wobei die intensive Färbung jeweils durch *charge-transfer*-Übergänge hervorgerufen wird. Im Vergleich zu den beiden Verbindungen zeigt das Umlagerungsprodukt **12** keine spezifische Farbe, sondern absorbiert über den gesamten UV-Bereich mit Maxima bei 323 und 381 nm sowie über den Bereich des sichtbaren Lichts und erscheint somit braun bis schwarz.

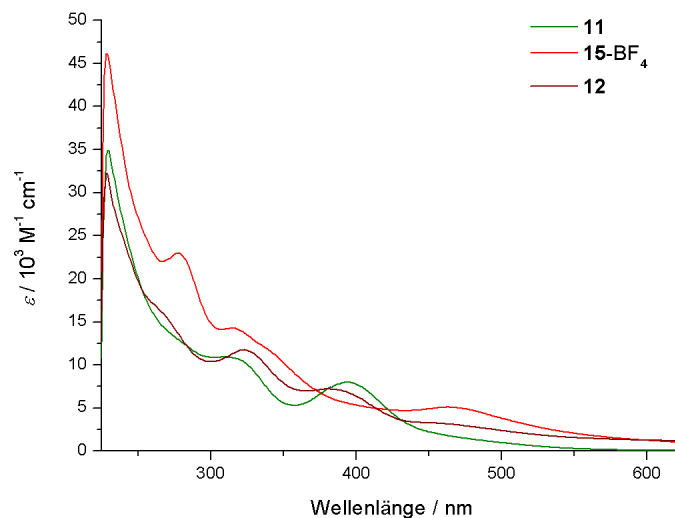
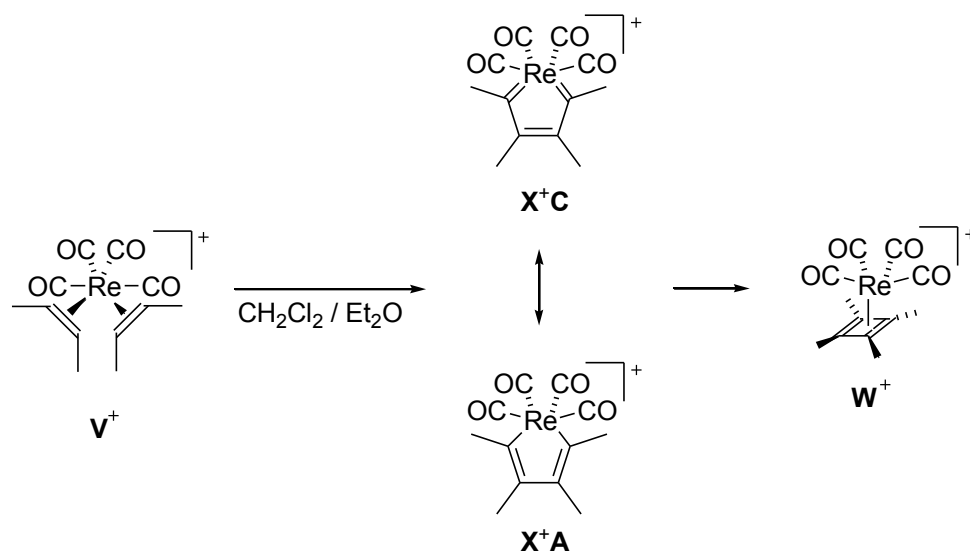


Abb. 19: UV/vis-Spektren von **11**, **12** und **15**- BF_4 (in CH_2Cl_2).

Die Bedeutung des isolierten Kupplungsproduktes **15-BF₄** liegt in der Aufklärung von möglichen Übergangszuständen in „schneller“ ablaufenden Polymerisationsreaktionen wie bspw. metallkatalysierten Zykloligomerisierungen von Alkinen hin zu (hetero)aromatischen Systemen. So postulieren BECK ET AL. für die Umlagerung des *cis*-Bis(alkin)-Komplexes **V⁺** zu einem Cyclobutadien-Komplex **W⁺** an einem d⁶-konfigurierten Re(I)-Zentrum ein Rhenacyclopentatrien (**X⁺C**) als möglichen Übergangszustand (Schema 12).^[42] Ein Übergangszustand mit einem chelatisierenden Biscarben konnte nun - stabilisiert durch die Schwefel-Donorsubstituenten - isoliert und an einem d⁴-konfigurierten Re(III)-Zentrum bestätigt werden.



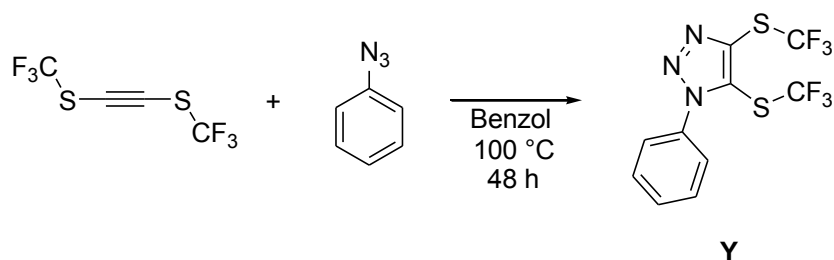
Schema 12: Umlagerung eines *cis*-Bis(alkin)-Komplexes **V⁺** zu einem Cyclobutadien-Komplex **W⁺**.

An dieser Stelle stellte sich zwangsläufig auch die Frage, zu welchem Reaktionsprodukt die Umsetzung des Bis(benzylsulfanyl)acetylen-Komplexes **11** mit einem Äquivalent Tolan, unter Verwendung von Silbertetrafluoroborat zur Bromido-Abstraktion, führt. Die phänomenologische Beobachtung in einem Farbumschlag von grün zu rot analog zur Bildung von **15-BF₄** lässt ebenfalls auf eine Dimerisierung schließen. Bis jetzt war es jedoch weder möglich eine analysenreine Verbindung zu isolieren noch für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zur zweifelsfreien Bestimmung des Koordinationsmodus zu erhalten.

Zusammenfassend lässt sich zu den durchgeführten Substitutionsreaktionen an dem η^2 -C,C'-Acetylen-1,2-disulfidrhenum(III)-Komplex **11** sagen, dass es gelungen ist zwei neue Komplexe mit monoalkyl-substituierten Phosphanen (**13-BF₄** und **14-BF₄**) zu synthetisieren. Weiterhin ist es gelungen den Bildungsmechanismus des Umlagerungsproduktes **12** zu beleuchten. Von besonderer Bedeutung ist die Isolierung und Charakterisierung des C-C-Knüpfungsproduktes **15-BF₄** mit einem chelatisierenden Biscarben-Liganden. Dabei stellen sowohl **12** als auch **15-BF₄** mögliche Intermediate in schneller ablaufenden Reaktionen dar und tragen so zum Verständnis von diesen bei.

2.2 Komplexe mit 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat als Ligand

Dieser Teil der vorliegenden Dissertation führt die Forschung meiner Diplomarbeit bzgl. des Potentials von 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat, H₃-**9**, als möglichen Brückenligand weiter (Schema 3). Dieser Baustein stellt einen neuen Typus eines En-1,2-dithiolat-Liganden dar. Dabei ist die Dithiolen-Einheit Teil eines Heterozyklusses mit gleich drei Stickstoff-Atomen. Hierfür ist bis jetzt nur ein Beispiel aus den späten 1980er Jahren von HAAS ET AL. zu finden.^[43] Dessen Synthese geht vom elektronenarmen Bis(trifluormethylsulfanyl)acetylen aus, das unter drastischen Bedingungen mit Phenylazid zum entsprechenden 4,5-Bis(trifluormethylsulfanyl)-1-(phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (**Y**) umgesetzt wird (Schema 13).



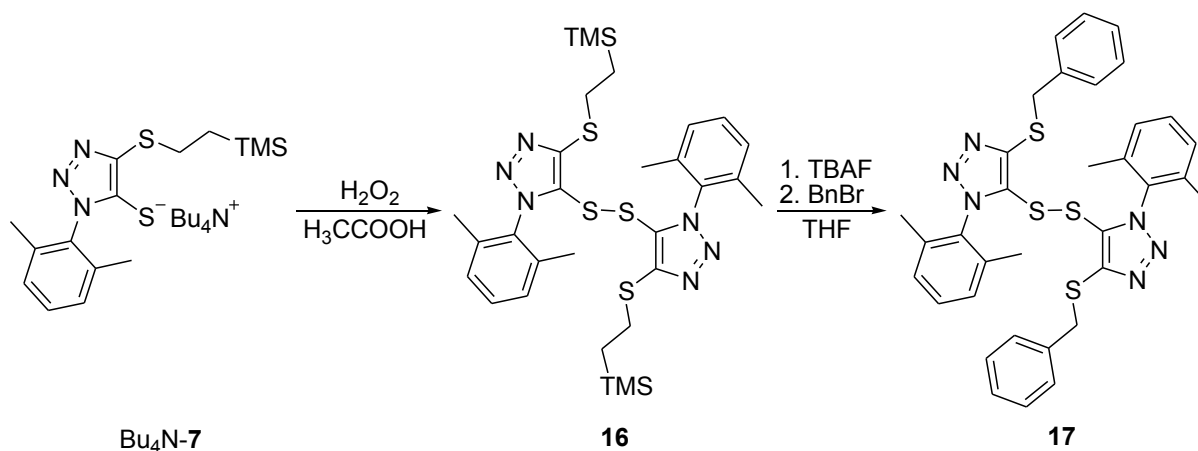
Schema 13: Synthese des einzig bekannten an 4- und 5-Position Schwefel-substituierten 1,2,3-1*H*-Triazols **Y**.

In einem ersten Abschnitt soll auf die Synthese von verschiedenen 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Derivaten eingegangen werden, bevor dann in einem zweiten Abschnitt Dithiolen-Metallkomplexe behandelt werden.

2.2.1 Synthese der 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Liganden

Wie in Kapitel 1.4 bereits geschildert gelang die Entfernung der zweiten 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe in Bu₄N-**7** nicht (Schema 2). Innerhalb unserer Arbeitsgruppe hatte sich bei einigen Komplexverbindungen gezeigt, dass bei der Entfernung von zwei 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppen aus einem Molekül die nach der ersten Abspaltung resultierende negative Ladung für den Angriff des zweiten Fluorids hinderlich sein kann.^[44] Um das Ladungsproblem zu umgehen, wurde das Ammonium-Salz Bu₄N-**7** mit Wasserstoffperoxid in Eisessig als Protonenquelle zum neutralen Disulfid **16** oxidiert (Schema 14). Nach eventuell erfolgreicher Abspaltung zumindest einer weiteren Schutzgruppe sollte die Disulfidbindung durch Reduktion wieder homolytisch gespalten werden um Zugang zum Dithiolat zu erhalten. Nach der Oxidation und säulenchromatographischer Reinigung wurde ein neongelber kristalliner Feststoff in einer guten Ausbeute von 69 % isoliert. Zur Bestätigung der ausschließlichen Entfernung der Schutzgruppe in 5-Position und der gezielten Oxidation konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, in denen die

Verbindung im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2(1)/c$ mit vier Formeleinheiten in jeder Elementarzelle als gelbe Stäbchen kristallisiert (Abb. 20).



Schema 14: Oxidation von $\text{Bu}_4\text{N-7}$ zu **16** und anschließende Schutzgruppenabspaltung mit Realkylierung zu **17**.

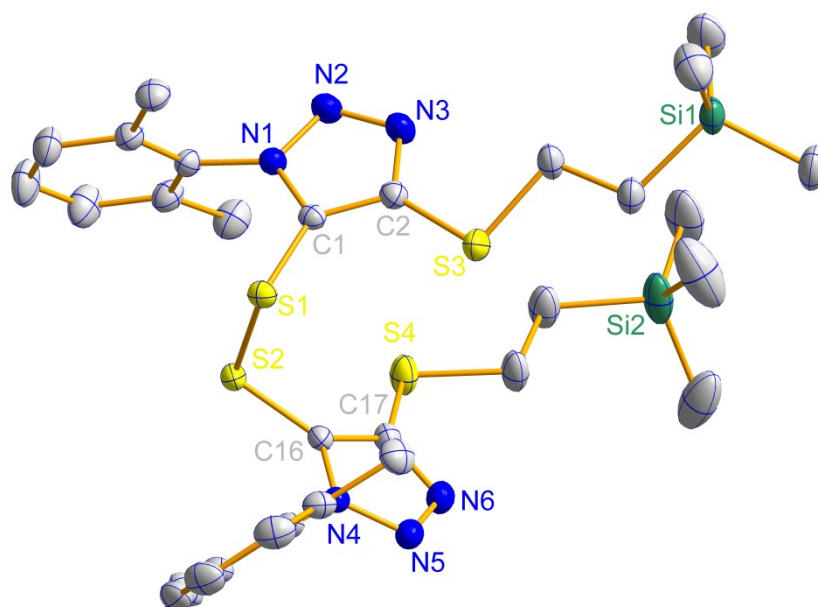
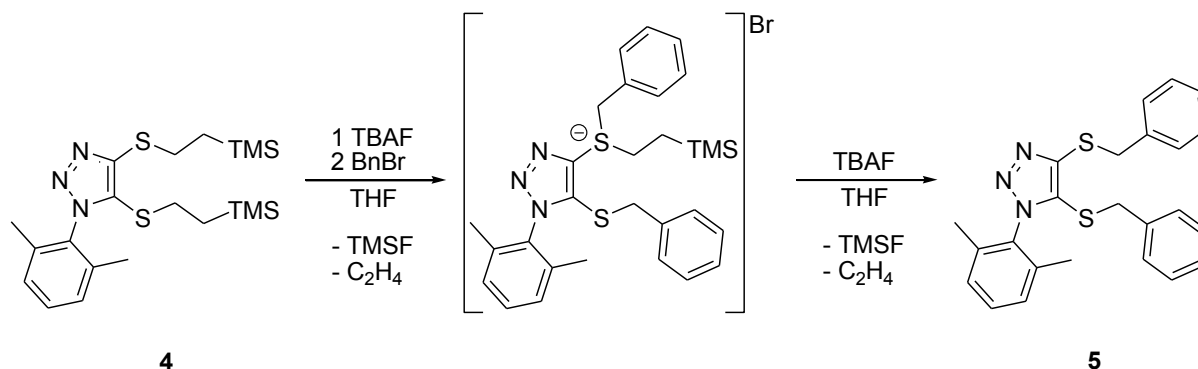


Abb. 20: Molekülstruktur von **16** im Einkristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–C2 1.3794(0), C16–C17 1.378(0), S1–S2 2.0794(1), S1–S3 3.5956(1), S2–S4 3.5732(1), C1–S1–S2–C16 89.180(2).

Die Länge der S1–S2-Bindung innerhalb der Disulfidbrücke beträgt 2.0794(5) Å, was der charakteristischen Länge dieser Bindungsart entspricht.^[45] Der Abstand der beiden Schwefelatome innerhalb einer der beiden Dithiolen-Einheiten ist mit 3.5732(1) Å (S2–S4) bzw. 3.5956(1) Å (S1–S3) für die beabsichtigte Koordination als 1,2-Dithiolat-Ligand relativ groß. Die Bindungsparameter im Triazol-Grundgerüst entsprechen bekannten Literaturdaten.^[46] Sowohl die S1–C1–C2–S3- als auch die S2–C16–C17–S4-Dithioleneinheit sind in einer Ebene angeordnet und, wie erwartet, nicht aus der Ebene des planaren Triazolrings heraus gewinkelt und der Torsionswinkel der beiden Triazolebenen nimmt einen Wert von 89.180(2)° an. Die beiden quartären Kohlenstoffatome innerhalb des Triazol-Rings

zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum mit 150.6 ppm für C2 und 128.5 ppm für C1 eine unterschiedlich große Entschirmung. Diese Diskrepanz ist bereits für das Bis(sulfid)-Triazol-Derivat **4** (146.0 bzw. 130.2 ppm) beobachtet worden und verdeutlicht den Einfluss des Aryl-Substituenten am Stickstoffatom in 1-Position.^[24]

Leider zeigte sich auch bei der Disulfidverbindung **16**, dass eine Entfernung der verbliebenen Schutzgruppen mit TBAF nur dann gelingt, wenn gleichzeitig mit Benzylbromid zu **17** realkyliert wird (Schema 14). Dieses lässt sich bspw. im ^1H -NMR-Spektrum durch die Abwesenheit eines Signals für die TMS-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von ca. 0 ppm sowie durch das Auftreten einer Resonanz für die CH_2 -Gruppen (4.01 ppm) der Benzyl-Schutzgruppen belegen. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass ein Ladungsausgleich für die erfolgreiche Entfernung der 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe in 4-Position nicht genügt. Vielmehr wird der Schwefel in einem ersten Schritt durch das Benzyl zum Sulfoniumion alkyliert. Dadurch wird die Bindung zur 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Seitenkette geschwächt und dessen Entfernung ermöglicht (Schema 15).



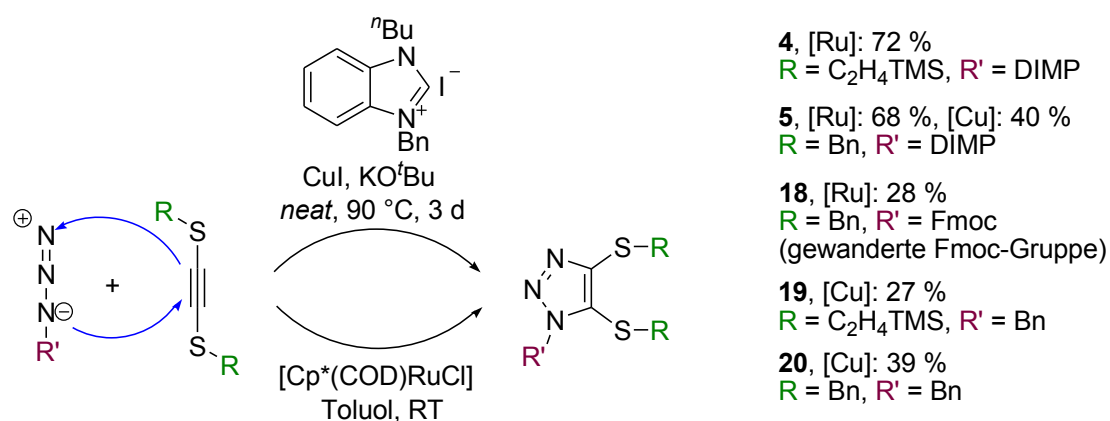
Schema 15: Vermutete Bindungsschwächung durch vorherige Alkylierung des Schwefels bei der Umwandlung von **4** zu **5**.

Auf Grund der Schwierigkeiten, ausgehend von **4** mit zwei 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Gruppen zum entsprechenden Dithiol H_2 -**6** zu gelangen, wurden an dieser Stelle die Chancen des ebenfalls bereits während meiner Diplomarbeit synthetisierten Triazols **5** mit zwei Benzyl-Schutzgruppen näher betrachtet. Der Nachteil dieser Verbindung liegt in den, gegenüber der milden nukleophilen Abspaltung der 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppe durch Fluorid-Ionen, benötigten drastischeren Bedingungen zur Reduktion nach BIRCH unter Verwendung eines Natrium/Ammoniak- oder Natrium/Naphthalin/THF-Systems.^[47]

Bisher wurden die 1,3-dipolaren Zykoadditionen zwischen dem 2,6-Dimethylphenylazid (DIMP- N_3) und den Acetylendisulfiden unter Zuhilfenahme eines Katalysator-Systems bestehend aus $[\text{Cp}^*(\text{COD})\text{RuCl}]$ in Toluol in guten Ausbeuten um die 70 % durchgeführt.^{[24,}

^{48]} An dieser Stelle wurden nun auch Versuche unternommen, den teuren und synthetisch aufwändig herzustellenden Ru(II)-Katalysator durch ein billigeres System basierend auf Cu(I) auf die [3+2]-Zykoaddition von schwefelsubstituierten Acetylenen zu übertragen. Dafür wurde eine von SARKAR ET AL. publizierte Vorschrift befolgt. In dieser wird ein Gemisch aus

Kupfer(I)iodid und einem N-heterozyklischen Carben auf Benzimidazolium-Basis, welches durch die Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) entsteht, verwendet (Schema 16).^[49] Dabei erfolgt die Reaktionsführung in Substanz unter erhöhten Temperaturen für mehrere Stunden. Außerdem ist für dieses System keine Atmosphäre frei von Sauerstoff und Wasser nötig, so dass auch dieses im Vergleich zu den nötigen absoluten Bedingungen bei der Verwendung des empfindlichen Ru(II)-Katalysators eine Vereinfachung darstellt. Für die 1,3-dipolare Zykoaddition nach HUISGEN (*click reaction*) lieferte die Umsetzung des Bis(benzylsulfanyl)acetyls mit dem DIMP-N₃ bei einem 3%-igen Katalysatorzusatz nach 72 h bei 90°C nach anschließender Aufarbeitung eine Ausbeute von lediglich 40 %.^[50] Auch eine längere Reaktionszeit führte nicht zu höheren Umsatzzahlen.



Schema 16: Übersicht über die in einer 1,3-dipolaren Zykoaddition durch Ru(II)- bzw. Cu(II)-Katalyse synthetisierten 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Derivate (Bei der Verbindung **18** erfolgt eine Umlagerung der Fmoc-Schutzgruppe an das Stickstoffatom in 2-Position).

Unter Zuhilfenahme dieser Katalysator-Systeme wurden verschiedene 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Systeme hergestellt und vollständig charakterisiert (Schema 16). Dabei erfolgte eine Variation der Schutzgruppen sowohl an der Dithiolen-Einheit als auch für das Stickstoffatom in 1-Position des Triazol-Rings.

Zusätzlich zur Bestätigung der erfolgreichen 1,3-dipolaren Zykoadditionen während der Diplomarbeit durch verschiedene NMR-Techniken sowie durch Massenspektrometrie, gelang es nun von einer Reihe von Verbindungen für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zum Identitätsbeweis zu erhalten (Abb. 21).^[24] Dabei lässt sich insbesondere für **18** mit einer Fmoc-Schutzgruppe (Fmoc = 9-Fluorenylmethoxy-carbonyl) am Stickstoff die bemerkenswerte Beobachtung machen, dass eine 1,2-sigmatrope Umlagerung der Fmoc-Einheit zum Stickstoffatom in 2-Position stattgefunden hat. Dieses Verhalten liefert den ersten Hinweis auf den gewünschten multioptionalen Charakter der 1,2,3-Triazol-Einheit mit Schwefeldonorsubstituenten im Rückgrat. Ein Grund für die geringe Ausbeute von nur 28 % mit dem Ruthenium-Katalysator kann in dem sterischen Anspruch der Fmoc-Einheit begründet liegen. So haben bereits FOKIN ET AL. beschrieben, dass die Verwendung des

Ruthenium-Katalysators bei großen Substituenten am Azid nur zu einem geringen Umsatz führt.^[48]

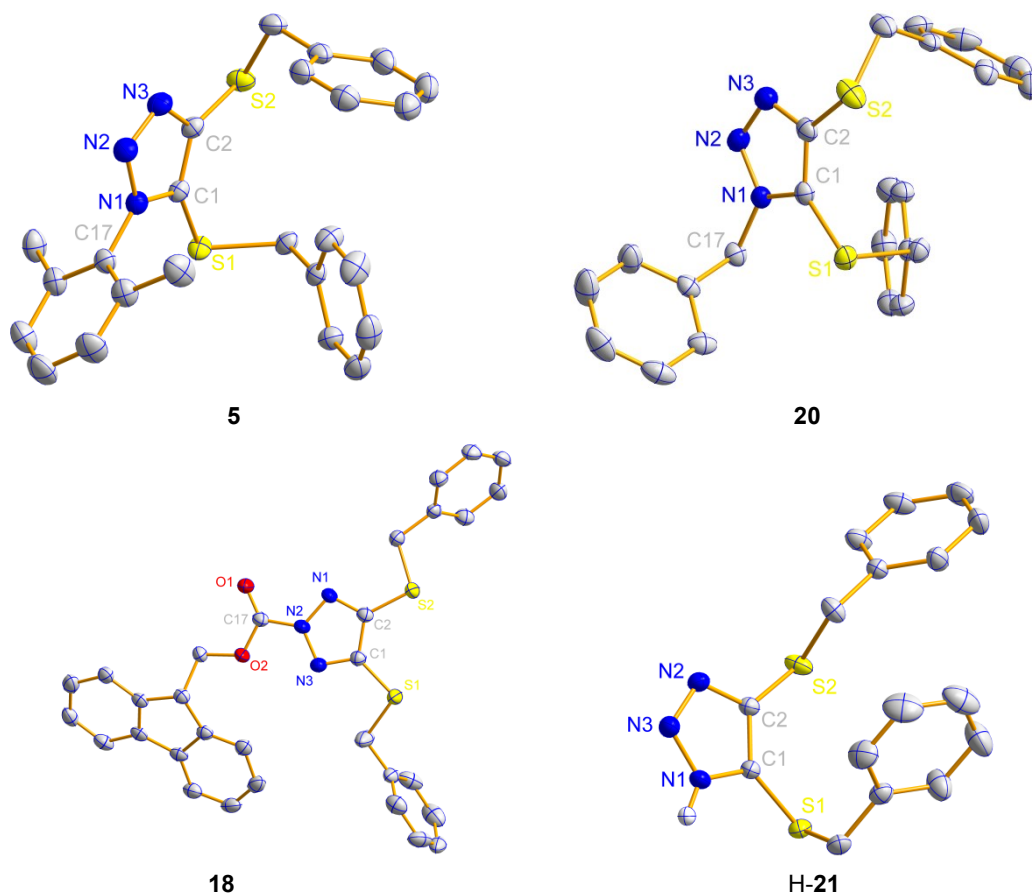


Abb. 21: Molekülstrukturen der 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Derivate **5**, **18**, **20**, H-**21** im Einkristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

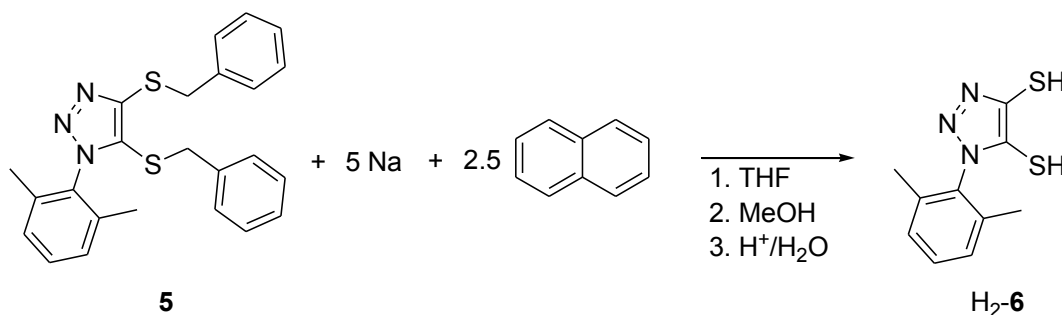
Als Folge der Umlagerung der Fmoc-Einheit handelt es sich bei der C1–C2-Bindung innerhalb des Triazols **18** nicht um eine Doppelbindung, sondern um eine Einfachbindung (1.429(2) Å). Stattdessen handelt es sich bei den beiden C–N-Bindungen mit durchschnittlich 1.32 Å um Doppelbindungen. Damit zeigt das Triazol ein identisches Verhalten wie andere an N2-Position sauerstoff-substituierte 1,2,3-Triazole.^[51] Der Abstand der beiden Schwefelatome ist dadurch mit 3.5059(6) Å in **18** etwas geringer als in den drei anderen strukturell charakterisierten Triazolen **5**, **20**, H-**21** mit etwa 3.6 Å (Tab. 2). In diesen lässt sich gut erkennen, dass sich die C1–C2-Bindung von einer Dreifachbindung im Bis((benzylsulfanyl)acetylen (1.215(2) Å) zu einer Doppelbindung im Triazol-Grundgerüst (etwa 1.38 Å) umgewandelt hat.^[44] Damit ist die Abwinkelung der C–S-Bindungen einhergegangen, so dass die Schwefelatome eine Annäherung erfahren haben. Beim Vergleich der Strukturen lässt sich ein großer Unterschied für die Torsion der Dithiolen-Einheit (S1–C1–C2–S2) ausmachen. Dieser reicht von fast planar in **18** (0.4(2)°) bis hin zu merklich verdreht in **20** (5.5(2)°). Dadurch wird auch der unterschiedliche Schwefel-Schwefel-Abstand in den einzelnen Dithiolen-Einheiten verständlich, der mit über Werten über 3.5 Å sehr groß für Dithiolen-Einheiten ist. Allerdings sollte dieses kein Problem

darstellen, denn durch die Koordination von Metallen findet in der Regel eine Annäherung statt. Ansonsten sind alle Bindungsparameter im Triazol-Grundgerüst und in den Substituenten mit den entsprechenden literaturbekannten Werten vereinbar.^[46]

Tab. 2: Auswahl von Ergebnisse für die Röntgenkristallstrukturanalysen der 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Derivate **5**, **18**, **20**, **H-21** sowie zum Vergleich des Bis(benzylsulfanyl)acetylens (Abstände in Å und Winkel in °).

	5	20	18	H-21	BnSCCSBn
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin	ortho-rhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁	<i>F</i> dd ₂
S1-S2	3.6602(4)	3.5885(5)	3.5059(6)	3.6096(6)	4.5179(3)
C1-C2	1.383(2)	1.378(2)	1.429(2)	1.383(2)	1.215(2)
S-C-C-S	1.5(2)	5.5(2)	0.4(2)	2.2(2)	82.7(6)

Ausgehend vom Triazol **5** wurden die beiden Benzyl-Schutzgruppen durch Reduktion mit *in situ* gebildetem Natriumnaphthalid entfernt. Zur Vernichtung des überschüssigen Natriums wurde Methanol zugegeben und nach wässrig-saurer Aufarbeitung wurde das oxidationsempfindliche Dithiol H₂-**6** in einer durchschnittlichen Ausbeute von 46 % erhalten (Schema 17).



Schema 17: Entfernen der Benzyl-Schutzgruppen aus **5** durch Reduktion liefert das Dithiol H₂-**6**.

Die Identität von H₂-**6** lässt sich neben dem für diese Verbindungsklasse typischen intensiven Geruch durch spektroskopische Methoden belegen. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum bei 3.65 ppm ein verbreitertes Signal für die beiden Thiol-Funktionen (Abb. 22). Auch das IR-Spektrum betätigt mit einer Bande bei 2548 cm⁻¹ für die S-H-Schwingung die erfolgreiche Umwandlung des geschützten Triazols **5** zum Dithiol H₂-**6**. Auf Grund der Oxidationsempfindlichkeit des Dithiols, insbesondere im basischen Milieu, wurde auf eine weitere Reinigung durch Säulenchromatographie verzichtet.

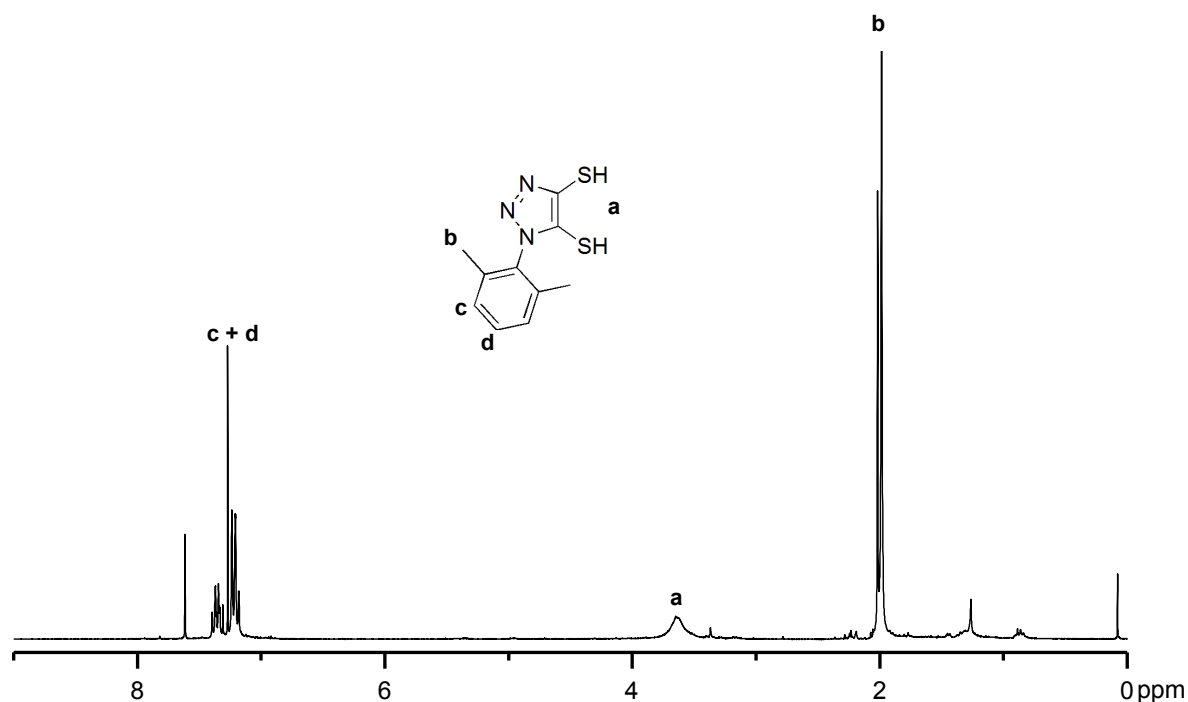


Abb. 22: ¹H-NMR-Spektrum von H₂-6 (in CDCl₃).

Das umgelagerte Triazol **18** besitzt die in der Peptidchemie zum Schutz von Aminen häufig eingesetzte Fmoc-Einheit, die im sauren Milieu stabil ist und sich unter sehr milden Bedingungen durch Piperidin wieder entfernen lässt.^[52]

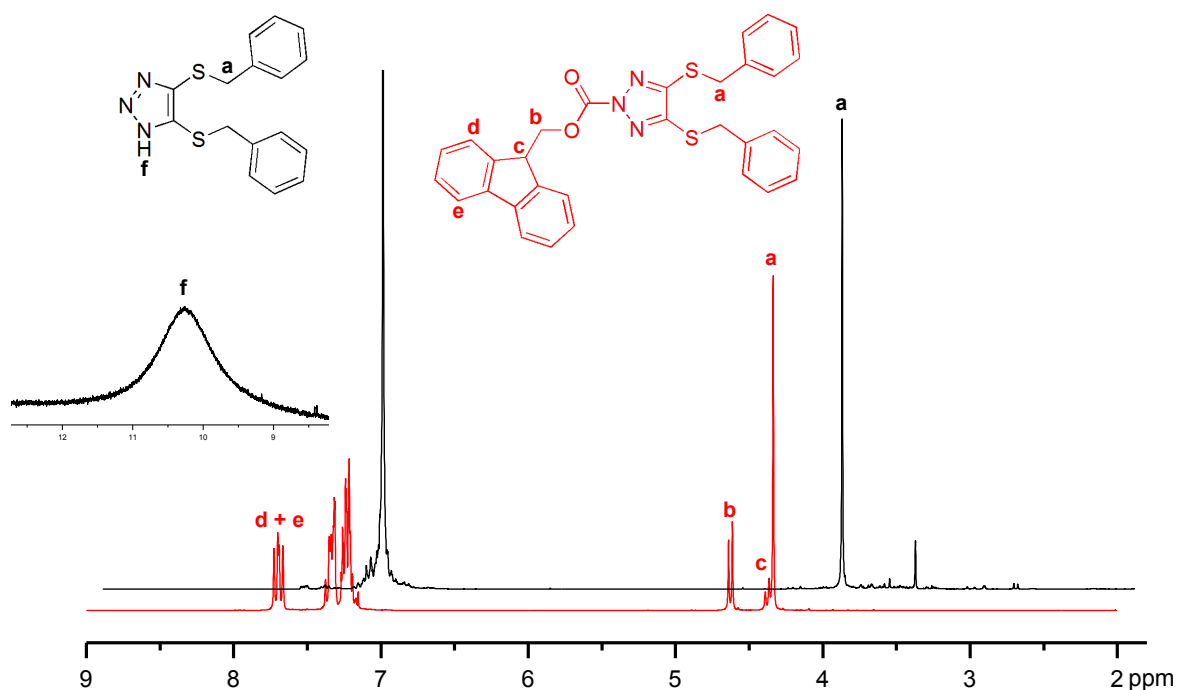
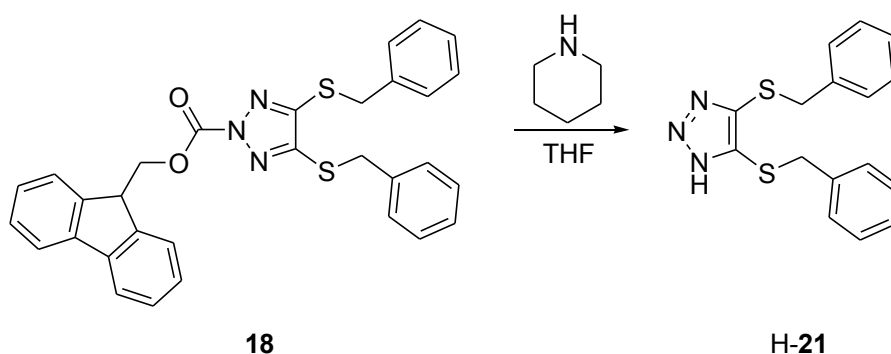


Abb. 23: ¹H-NMR-Spektrum von **18** (rot) und von H-21 (schwarz) mit einem vergrößerten Ausschnitt zwischen 8.5 und 12.5 ppm für das N-H-Signal (jeweils in CDCl₃). Bei dem Signal bei ca. 7 ppm handelt es sich um Naphthalin-Rückstände.

Neben der bereits diskutierten Röntgenkristallstrukturanalyse spiegeln sowohl das $^1\text{H-NMR}$ als auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die Wanderung der Fmoc-Schutzgruppe wider (Abb. 23). So tritt auf Grund der Symmetrie am Triazol-Grundkörper nur ein Signalsatz für die beiden Benzyl-Schutzgruppen (4.34 ppm bzw. 36.8 ppm) auf. Die beiden quartären Kohlenstoffatome treten bei einer chemischen Verschiebung von 148.1 ppm in Resonanz. Innerhalb der Fmoc-Schutzgruppe liegen alle spektroskopischen Daten im typischen Bereich.^[53] Im IR-Spektrum ist bei einer Wellenzahl von 1770 cm^{-1} die C=O-Schwingung zu detektieren und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum spalten die CH- bzw. CH_2 -Gruppe jeweils mit einer Kopplungskonstanten von 7.9 Hz zu einem Triplet bei 4.38 ppm bzw. zu einem Dublett bei 4.63 ppm auf.

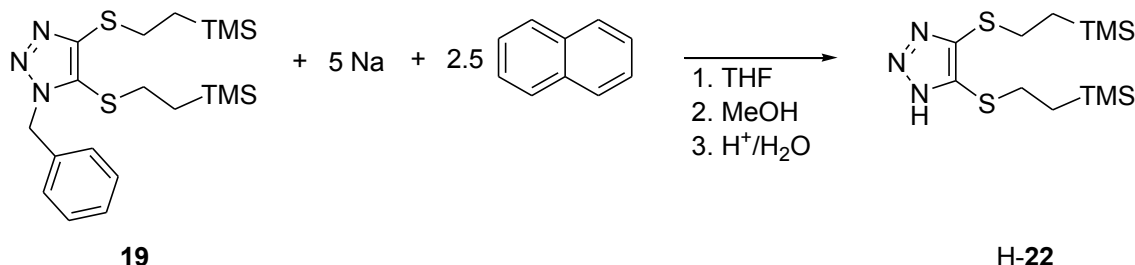
Um zu überprüfen, ob die Fmoc-Schutzgruppe wie gewünscht aus **18** entfernbar ist, wurde die Verbindung mit einer 10-%igen Lösung an Piperidin in Tetrahydrofuran umgesetzt (Schema 18). Dabei wird das acide Proton in 9-Position der Fmoc-Schutzgruppe abstrahiert und in einer Eliminierungsreaktion (E^1_{cb}) bildet sich neben dem Amin H-**21** als oranger Feststoff auch Kohlenstoffdioxid. Dieses tritt aus dem Gleichgewicht aus und verschiebt somit die Reaktion auf die Produktseite, wodurch eine gute Ausbeute von 86 % erreicht wird.



Schema 18: Umwandlung des umgelagerten Triazols **18** zu H-**21**.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse lokalisiert das Aminproton an dem Stickstoffatom in 1-Position mit einer N1–H-Bindungslänge von $0.88(2)\text{ \AA}$ (Abb. 21). Dabei bildet das Proton im Festkörper eine Wasserstoff-Brückenbindung zu dem N2-Atom eines anderen Triazol-Ringes aus (2.05 \AA ; Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von N und H: 2.59 \AA).^[54] Die Betrachtung der NMR-Spektren legt nahe, dass dieses Proton in Lösung nicht starr an ein Stickstoffatom fixiert ist, sondern über alle drei Stickstoffatome des Triazol-Grundgerüsts austauscht (Abb. 23). So tritt sowohl im $^1\text{H-NMR}$ - (4.07 ppm) als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (38.2 ppm) nur ein Signal für die Benzyl-Schutzgruppen an den beiden Schwefelatomen auf. Auch die starke Verbreiterung des Amin-Protons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 10.24 ppm stark ist ein Hinweis auf einen schnellen Austausch. Dieser ist ein weiteres Indiz dafür, dass das 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-System **9**³⁻ prinzipiell als multioptionaler Ligand wirken kann. Der Plan war, die Benzylgruppen aus H-**21** reduktiv zu entfernen, was jedoch nicht gelungen ist.

Ein weiteres synthetisiertes und charakterisiertes Triazol ist **19**. In diesem sind zwei zueinander orthogonale Schutzgruppen enthalten, die unter unterschiedlichen Bedingungen gezielt entfernt werden können (Schema 19). Die Benzyl-Gruppe am Stickstoff reaktiv und die beiden 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Gruppen an den Schwefeln (eventuell) nukleophil mit Fluorid.



Schema 19: Umwandlung des Triazols **19** mit orthogonalen Schutzgruppen zu H-**22**.

Im Gegensatz zur Fmoc-Schutzgruppe bei **18** findet in **19** keine Umlagerung der Benzyl-Schutzgruppe statt. Dieses lässt sich am Auftreten von zwei Signalsätzen für die beiden 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Seitenketten sowohl im $^1\text{H-NMR}$ - als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum festmachen. Durch den Einsatz von zweidimensionalen NMR-Methoden konnte eine vollständige Zuordnung der Signale erreicht werden (Abb. 24). Die Protonen der Seitenkette in 4-Position (3.10/0.93 ppm) sind etwas stärker entschirmt als die in 5-Position (2.51/0.57 ppm) und treten jeweils als Multipletts auf. Diese werden durch ein AA'BB'-Spinsystem hervorgerufen und sind von MEEL bereits bei dem als Edukt eingesetzten Bis(2-(trimethylsilyl)ethylsulfanyl)acetylen beschrieben worden.^[29] Durch die schnelle Rotation um die C–C-Bindung mitteln sich zwar die chemischen Verschiebungen der Protonen. Durch die starke Bevorzugung der gestaffelten Konformation unterscheiden sich jedoch die beiden vicinalen Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{HH}} \neq ^3J_{\text{HH}}$). Dadurch kommt es zu einer Abweichung von dem eigentlich vorliegenden A_2B_2 -Spinsystem. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist bei den Resonanzen für die Kohlenstoffatome im Vergleich zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein entgegengesetztes Verhalten zu beobachten. Die CH_2 -Gruppen der Seitenkette in 5-Position (31.7/17.7 ppm) besitzen eine größere chemische Verschiebung als die in 4-Position (29.9/17.6 ppm). Der Unterschied der elektronischen Situation fällt insbesondere beim Vergleich der chemischen Verschiebungen für die beiden quartären Kohlenstoffatome im Triazol-Grundkörper auf. So ist das Kohlenstoffatom in 4-Position mit 146.8 ppm deutlich stärker entschirmt als es bei dem in 5-Position mit 129.1 ppm der Fall ist. Dieses Verhalten stimmt mit denen bereits in meiner Diplomarbeit an den Triazolen **4** und **5** beschriebenen Beobachtungen überein.^[24]

Durch Reduktion mit *in situ* gebildetem Natriumnaphthalid wurde die Benzyl-Schutzgruppe aus **19** vom Stickstoff entfernt. Nach wässrig-saurer Aufarbeitung ließ sich in einer mäßigen Ausbeute von 27 % das Triazol-Derivat H-**22** isolieren (Schema 19). Der Erfolg der Reaktion kann durch die Abwesenheit des charakteristischen Signals der Benzyl-Schutzgruppe im

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vorher bei 5.56 ppm) belegt werden (Abb. 24). Das Spektrum zeigt in Analogie zu H-**21** nur einen Signalsatz für die beiden 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppen bei 3.02 bzw. 0.93 ppm. Sowohl das, als auch das wiederum stark verbreiterte Signal für das Amin-Proton bei 12.44 ppm, deuten auf einen Austausch des Protons über alle drei Stickstoffatome des Triazol-Rückgrats hin. Auch ohne einen Aryl-Substituenten am Triazol-Grundgerüst war es leider nicht möglich, die beiden 2-(Trimethylsilyl)ethyl-Schutzgruppen mit TBAF aus H-**22** zu entfernen um zu H₃-**9** zu gelangen. Auch der Wechsel zum deutlich reaktiveren Hexa-*n*-butylguanidiniumfluorid als Fluorid-Quelle erzielte keine Fortschritte.^[55]

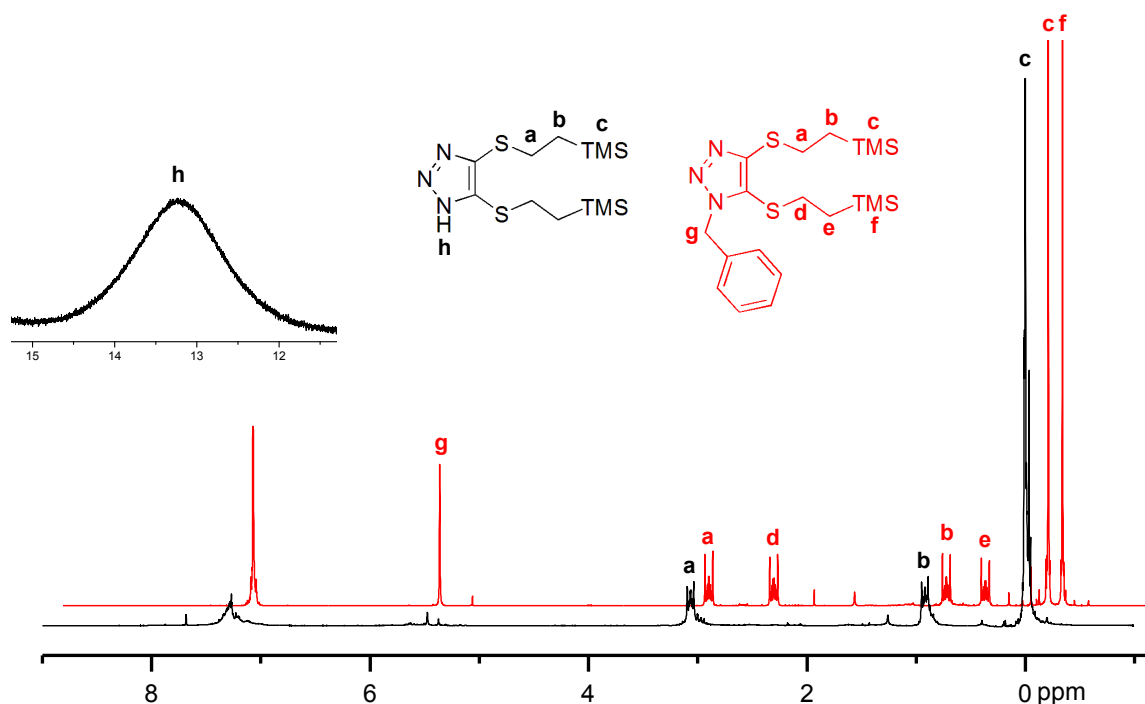


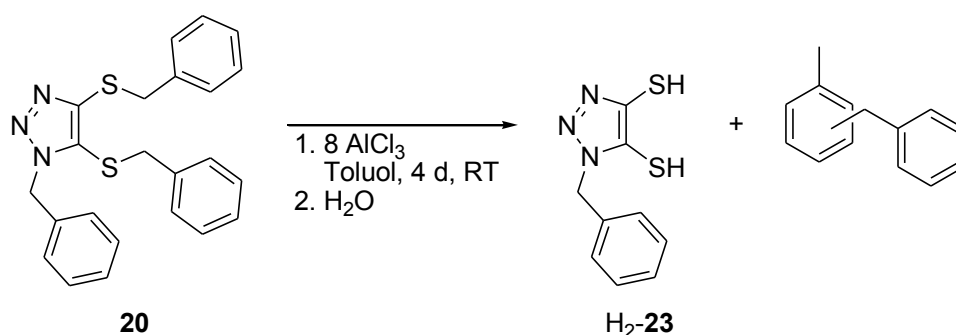
Abb. 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** (rot) und von H-**22** (schwarz) mit einem vergrößerten Ausschnitt zwischen 11.5 und 15 ppm für das N-H-Signal (jeweils in CDCl_3).

Das ebenfalls synthetisierte Triazol **20** beinhaltet die Möglichkeit nach der Entfernung aller drei Benzyl-Schutzgruppen in nur einem einzigen Schritt direkt zu H₃-**9** zu gelangen. Die Zuordnung der einzelnen Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gelang über den Vergleich mit den bereits charakterisierten Triazolen sowie über zweidimensionale NMR-Techniken. Insbesondere das $^1\text{H},^1\text{H-NOESY}$ -Experiment spielte eine zentrale Rolle, um die Kopplung der CH_2 -Protonen von den drei Benzyl-Schutzgruppen untereinander durch den Raum zu detektieren (s. Anhang 2). Die CH_2 -Protonen mit der stärksten Abschirmung von 4.81 ppm lassen sich der am Stickstoff gebundenen Benzyl-Gruppe zuweisen. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.23 ppm treten die Methylen-Protonen der Seitenkette in 4-Position in Resonanz bevor mit der geringsten chemischen Verschiebung von 3.25 ppm die der Seitenkette in 5-Position folgen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Methylenkohlenstoffatom der Benzyl-Schutzgruppe am Stickstoffatom am Stärksten von den drei CH_2 -Gruppen entschirmt (51.9 ppm). Die chemische Verschiebung für die beiden quartären Kohlenstoffatome im Triazol-Grundgerüst von 146.5 ppm (in 4-Position) bzw. von

128.4 ppm (in 5-Position) liegt mit Werten analog zu den bereits beschriebenen Triazolen **4**, **5** und **19** im Erwartungsbereich. Bei einem angefertigten Zyklovoltammogramm von **20** ist insbesondere ein irreversibler Oxidationsprozess bei 1.27 V auffällig, der einer Disulfid-Bildung zugeordnet werden kann.

Auf Grund der nur mittelmäßigen Ausbeuten bei der reduktiven Entfernung von Benzyl-Schutzgruppen mit Natriumnaphthalid wie bspw. bei der Umwandlung von **5** zu **6**, wurden an **20** ebenfalls Hydrierungsversuche unternommen, die traditionell hohe Umsätze liefern.^[56] Allerdings waren diese auch bei diversen untersuchten Kombinationen von Katalysatoren (z. B.: Pd/C, Pd(OH)₂/C) und Lösemitteln (z. B.: MeOH, THF) nicht erfolgreich und es wurde jedes Mal das Edukt **20** nahezu quantitativ reisoliert.

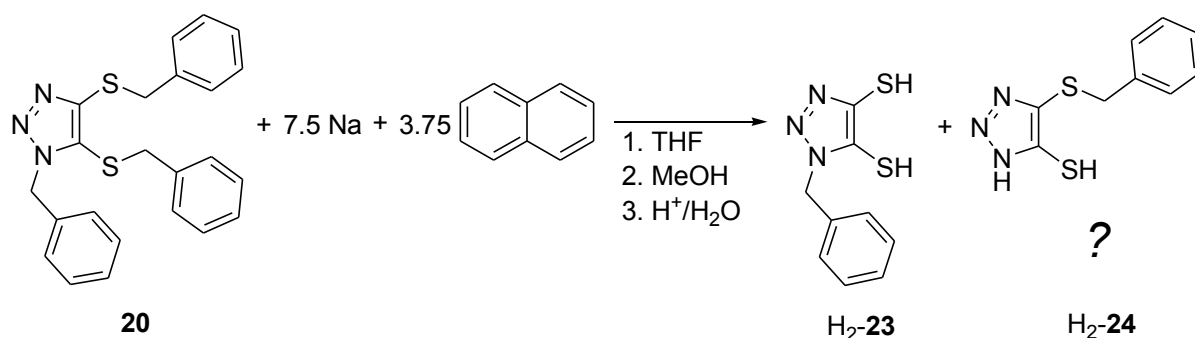
Eine weitere Möglichkeit Benzyl-Schutzgruppen zu entfernen stellt eine Abwandlung der FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung dar.^[8e, 57] Dabei wird die Benzylgruppe aluminiumtrichlorid-katalysiert nicht auf ein zu synthetisierendes Molekül, sondern auf das als Lösemittel verwendete Toluol übertragen (Schema 20). Nach der obligatorischen Aufarbeitung zeigte das ¹H-NMR-Spektrum, dass aus **20** selektiv die beiden Benzyl-Schutzgruppen von den Schwefelatomen entfernt worden sind und sich somit, wenn auch nur in einer mäßigen Ausbeute von 25 %, das Dithiol H₂-**23** gebildet hat.



Schema 20: Selektives Entfernen der Schutzgruppen vom Schwefel aus **20** führt zum Dithiol H₂-**23**.

Wie im Fall des 1,2,3-Triazol-4,5-dithiols H₂-**6** weist das Dithiol H₂-**23** im ¹H-NMR-Spektrum bei 4.40 ppm ein verbreitertes Signal für die beiden SH-Protonen auf. Auffällig ist die große Änderung der chemischen Verschiebung für die CH₂-Protonen der verbliebenen Benzyl-Schutzgruppe am Stickstoffatom von 4.81 ppm für **20** zu 5.45 ppm für H₂-**23**. Die chemische Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum ändert sich ebenfalls von 51.9 ppm für **20** zu 53.3 ppm für H₂-**23**. Dessen Identität wird außerdem durch eine Bande im IR-Spektrum bei 2543 cm⁻¹ für die S–H-Schwingung bestätigt.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde nun doch die reduktive Entfernung der Benzyl-Schutzgruppen ins Auge gefasst. Dazu wurde **20** unter den bereits erprobten Bedingungen mit Natrium und Naphthalin in Tetrahydrofuran umgesetzt und einer wässrig-sauren Aufarbeitung konnte eine Fraktion mit dem für Thiole charakteristischen Geruch gewonnen werden (Schema 21).



Schema 21: Reduktive Entfernung der Benzyl-Schutzgruppen aus **20** liefert (mit $\text{H}_2\text{-24?}$) verunreinigtes $\text{H}_2\text{-23}$.

Dabei zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch, dass wiederum nicht alle drei Benzyl-Schutzgruppen aus **20** zu $\text{H}_3\text{-9}$ entfernt worden sind. Der Vergleich mit den analytischen Daten zur aluminiumtrichlorid-katalysierten Abspaltung der beiden schwefel-gebundenen Benzylgruppen in Toluol legt nahe, dass sich erneut das Dithiol $\text{H}_2\text{-23}$ mit einer verbliebenen Benzyl-Seitenkette am Stickstoffatom gebildet hat. Bei späteren Umsetzungen zu Metallkomplexen bestätigte sich dieses anhand von Röntgenkristallstrukturanalysen (s. Kap. 2.2.2). Ein weiteres mögliches Reaktionsprodukt stellt $\text{H}_2\text{-24}$ dar. Dieses konnte, auch durch Abfangreaktionen, bis jetzt noch nicht bewiesen werden. Ein Grund für die nicht erfolgte Abspaltung aller drei Schutzgruppen könnte in der dreifach negativen Ladung im angestrebten kleinen Anion $\text{Na}_3\text{-9}$ während der Reduktion liegen.

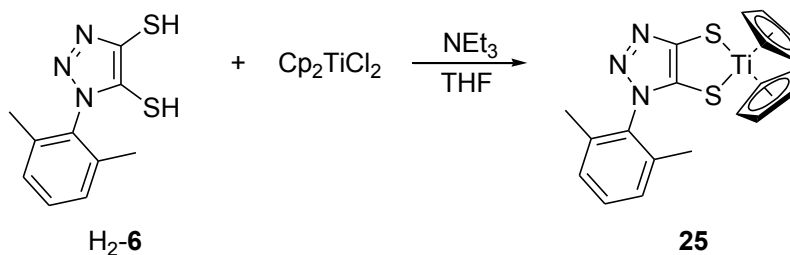
Als Fazit dieser Untersuchungen zum Entfernen von Schutzgruppen aus den verschiedenen 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Derivaten lässt sich festhalten, dass es entweder gelingt die beiden Schutzgruppen vom Schwefel oder aber die Schutzgruppe vom Stickstoff zu entfernen. Im Hinblick auf den synthetischen Zugang zu $\text{H}_3\text{-9}$ ist weder das simultane noch das sukzessive Entfernen aller drei Schutzgruppen erfolgreich.

2.2.2 Metallkomplexe mit 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden

Mit den synthetisierten Dithiolen $\text{H}_2\text{-6}$ und $\text{H}_2\text{-23}$ wurden nun erste Koordinationsversuche durchgeführt, um das Donorverhalten dieser neuen Dithiolen-Liganden eingehender zu untersuchen.

Als erstes wurde dazu der Ligand $\text{H}_2\text{-6}$ mit Triethylamin als Base in Tetrahydrofuran deprotoniert und anschließend mit rotem Titanocendichlorid in einer guten Ausbeute von 78 % zum charakteristisch tief grünen Titanocendithiolat-Komplex **25** umgesetzt (Schema 22). Der Neutralkomplex **25** ließ sich säulenchromatographisch reinigen, was mit den, insbesondere im basischen Milieu stark oxidationsempfindlichen Dithiolen nicht möglich ist. Anschließend ließe sich das analysenreine Dithiol bspw. unter der Verwendung von HCl-Lösungen in Diethylether unter Ausnutzung der Halophilie des Titanocenfragments durch Rückbildung des Titanocendichlorids als Triebkraft wieder frei setzen.^[58] Ein anderer

synthetischer Nutzen liegt in der Möglichkeit, die Dithiolat-Einheit durch Transmetallierung mit Metallhalogeniden thiophiler Metalle auf eben diese zu übertragen.^[59]



Schema 22: Synthese des ersten 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Metallkomplexes **25**.

Von der Verbindung wurden für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Dabei kristallisiert die Verbindung in Form schwarzer Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in jeder Elementarzelle, wobei ein Cp-Ring fehlgeordnet ist (Abb. 25).

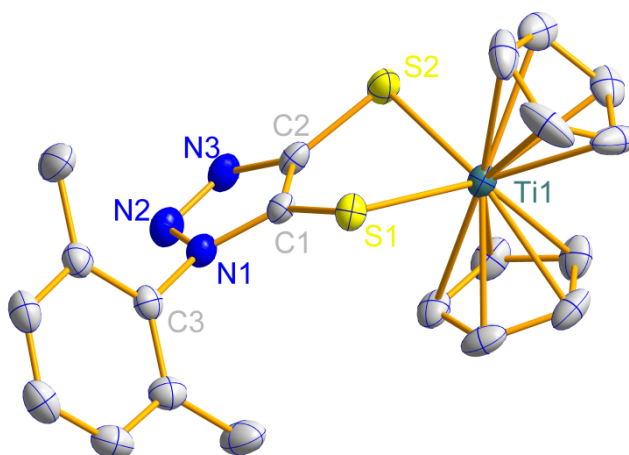


Abb. 25: Molekülstruktur von **25** im Einkristall. Die Wasserstoffatome sowie ein fehlgeordneter Cp-Ring sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S1–S2 3.3738(7), S1–Ti1 2.4755(5), S2–Ti1 2.4295(6), C1–C2 1.392(2), S1–C1 1.718(2), S2–C2 1.703(2), N1–N2 1.367(2), N2–N3 1.313(2), C1–N1 1.360(2), C2–N3 1.361(2), S1–Ti1–S2 86.91(2), Ti1–S1–C1 90.9(2), Ti1–S2–C2 91.84(5), S1–C1–C2–S2 3.3(2).

Die Ebene des Arylsubstituenten am N1-Atom ist wie in **5** gegen die Ebene des Triazol-Grundgerüsts verdreht (78.42(5)°). Die Schwefel-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen mit im Mittel 1.71 Å im Bereich für eine Einfachbindung. Der S1–S2-Abstand ist mit 3.3738(7) Å im Vergleich zu 3.6602(4) Å im geschützten Liganden **5** bedingt durch die Koordination an das Titan deutlich verkleinert, wohingegen die C1–C2-Bindungslänge mit 1.392(2) Å fast unverändert im Bereich einer Doppelbindung liegt. Somit resultiert ein En-1,2-dithiolat-Ligand **A**²⁻ und am Zentralatom ein Bisswinkel von 86.91(2)°, der im Vergleich zum literaturbekannten [Cp₂Ti(**bdt**)] (mit **bdt**²⁻ = Benzol-1,2-dithiolato) mit 82.2° leicht aufgeweitet ist.^[60] Die Dithiolat-Einheit (S1–C1–C2–S2) ist in sich mit einem Winkel von 3.3(2)° leicht verdreht. Dadurch sind auch die Schwefel-Titan-Bindungen in **25** mit 2.4755(5) Å für S1–Ti1

bzw. 2.4295(6) Å für S2–Ti1 geringfügig länger als im $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{bdt})]$. Die Koordination um das Titan-Zentralatom kann als deformierter Tetraeder aufgefasst werden. Ansonsten herrscht mit einer Faltung von $45.10(4)^\circ$ entlang der S-S-Achse des Dithiolat-Liganden eine *envelope*-Konformation vor. Diese liegt nach theoretischen Berechnungen von HOFFMANN ET AL. in der Stabilisierung durch eine Wechselwirkung zwischen dem besetzten π -Orbital des Dithiolat-Liganden und einem freien Molekülorbital des Titanocenfragments begründet.^[61] Damit erklärt sich auch das leicht verbreiterte Signal für die Cyclopentadienyl-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 5.89 ppm. Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe besitzen eine unterschiedliche chemische Umgebung, so dass im Grunde zwei scharfe Signale detektierbar sein müssten. Jedoch wandeln sich die beiden Konformere bei 300 K in Lösung schnell ineinander um. Es tritt ein gemitteltes und verbreitertes Signal auf. Ein ähnliches Verhalten ist bereits für das $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{bdt})]$ beschrieben worden und die dort gefundene Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung beträgt 53 kJ/mol.^[60, 62]

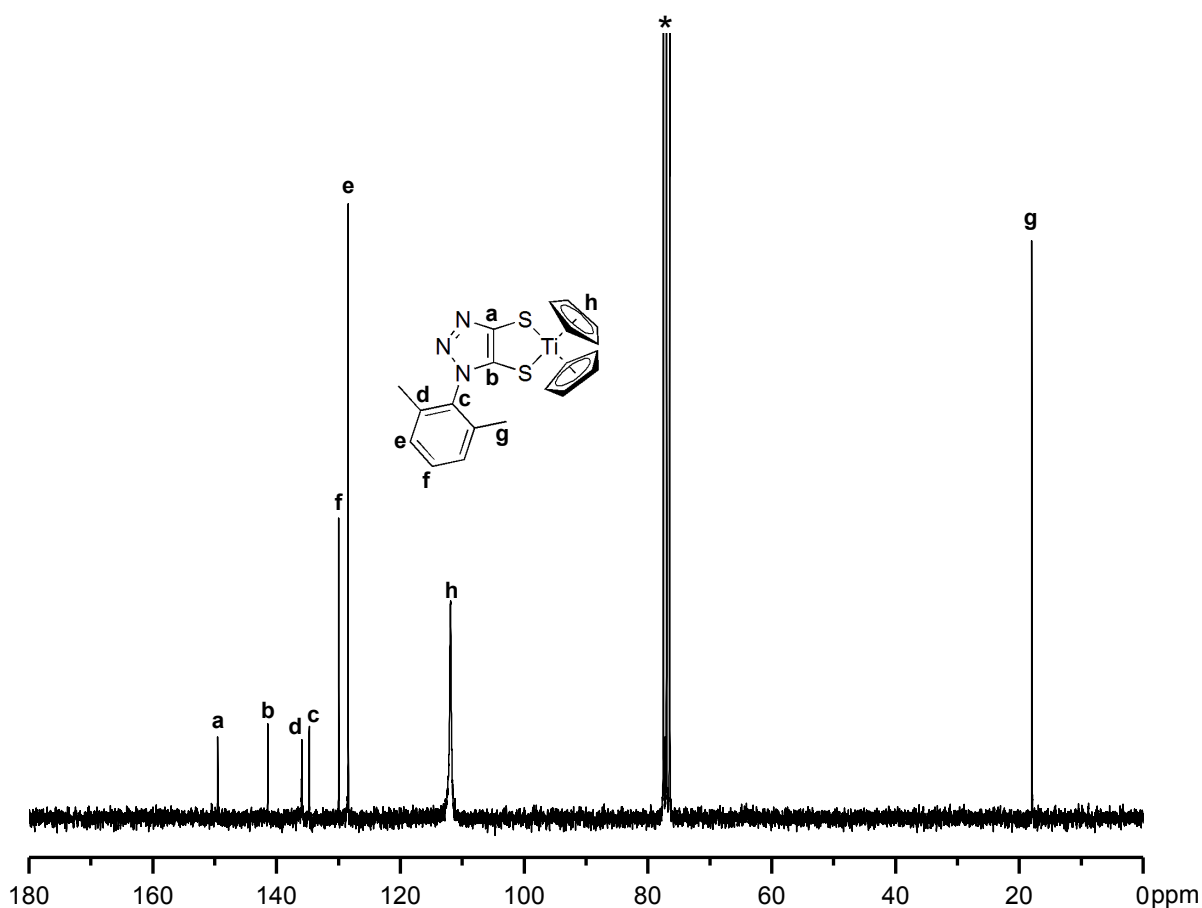


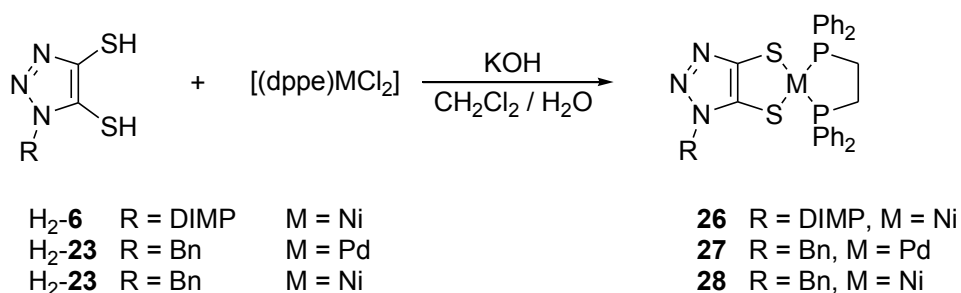
Abb. 26: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **25** (in CDCl_3^*).

Durch die Aufnahme von temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ließ sich für **25** bei einer Koaleszenz-Temperatur von 0°C und einer Kopplung der beiden Cp-Signale von 315 Hz (bei -30°C) eine Aktivierungsenthalpie von ~ 57 kJ/mol abschätzen, die damit etwas höher ausfällt. Das verbreiterte Signal für den Cyclopentadienyl-Ring lässt sich ebenfalls im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 111.7 ppm wiederfinden (Abb. 26). Durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie gelingt auch hier eine vollständige Zuordnung der Signale. Die chemische

Verschiebung für das Kohlenstoffatom in 4-Position des Triazol-Rings hat sich von 145.3 ppm im geschützten Liganden **5** nach dem Entfernen der Schutzgruppen und Koordination zum neutralen Titanocendithiolat-Komplex **25** auf 149.5 ppm geändert. Die Änderung der chemischen Verschiebung für das Kohlenstoff-Atom in 5-Position durch die Koordination fällt mit einer Entschirmung von vorher ca. 131 ppm für **5** auf 141.2 ppm in **25** deutlicher aus.

Die Farbe des Komplexes erwies sich im UV/vis-Spektrum als Mischfarbe. So absorbiert die Verbindung neben einigen Banden im UV-Bereich im Bereich des sichtbaren Lichts mit zwei *charge-transfer*-Übergängen bei 458 nm (blau) und 626 nm (rot). Die beiden Komplementärfarben (gelb und cyan) ergeben in der Mischung eine tiefgrüne Farbe.

In der Literatur sind eine Vielzahl von Dithiolat-Liganden an einem (dppe)Ni-Komplexfragment beschrieben, so dass durch Vergleich mit diesen der Einfluss der neuartigen 1,2,3-Triazol-basierten Dithiolen-Einheit auf das Redox-Verhalten des Nickel(II)-Zentrums untersucht werden kann. Synthetisch sind die entsprechenden Verbindungen über eine Phasen-Transfer-Reaktion zugänglich. Dabei wurden die Dithiole H₂-**6** bzw. H₂-**23** in Dichlormethan an der Phasengrenzfläche durch KOH in Wasser deprotoniert und bildeten anschließend mit dem suspendierten [(dppe)NiCl₂] die dunkelgrünen, in Lösung luftempfindlichen, Neutralkomplexe **26** und **28**, die sich in der organischen Phase anreicherten (Schema 23). Nach demselben Prinzip wurde ebenfalls der magenta farbene (dppe)Pd-Komplex **27** erhalten, der ein Beispiel für die hohe Farbigkeit von Komplexen mit Dithiolen-Einheiten liefert. Die geringe Ausbeute von nur 13 % lässt sich dadurch erklären, dass das Dithiol H₂-**23** auf Grund der Darstellungsmethode über die reduktive Entfernung der Schutzgruppen aus **20** nicht in reiner Form vorlag (Schema 21). Durch diesen Komplex wurde der Beweis erbracht, dass es die aus **20** reduktiv entfernten Benzyl-Schutzgruppen tatsächlich von den beiden Schwefelatomen und nicht vom Stickstoffatom stammen. Der Vorteil der Verbindungen **27** und **28** im Vergleich zu **26** liegt in dem Vorhandensein einer weiteren, potentiell entfernbaren Schutzgruppe in Form der verbliebenen Benzyl-Seitenkette am Stickstoffatom.



Schema 23: Umsetzung von H₂-**6** bzw. H₂-**23** zu den (dppe)Metall-Komplexen **26**, **27** und **28** (links) sowie Foto des NMR-Röhrchens mit **27** in CDCl₃ (rechts).

Von allen drei oxidationsempfindlichen Verbindungen war es durch Gasphasendiffusion möglich für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten (Abb. 27).

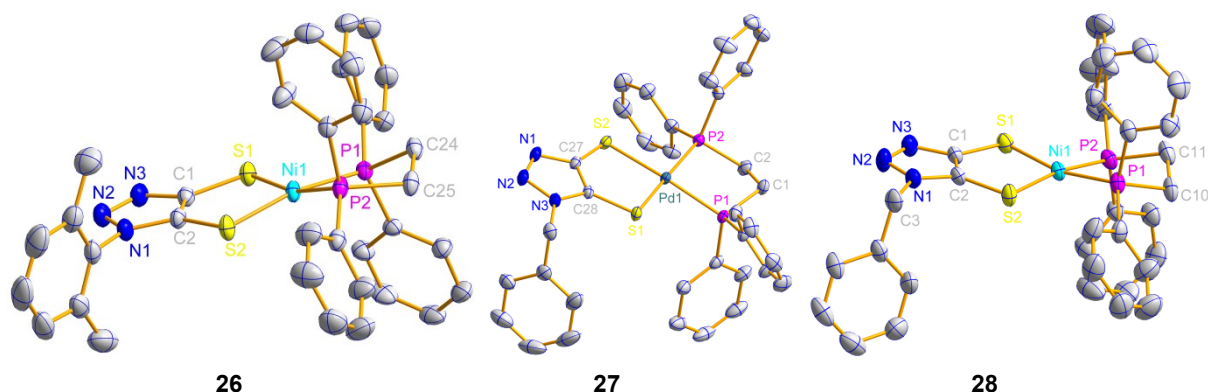


Abb. 27: Molekülstrukturen von **26**, **27** und **28** im Einkristall. Die Wasserstoffatome sowie koordinierende Lösemittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tab. 3: Auswahl von Ergebnisse für die Röntgenkristallstrukturanalysen der 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Komplexe **26**, **27** und **28** (Abstände in Å und Winkel in °).

	26	27	28
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
S1-S2	3.2686(6)	3.3972(6)	3.265(1)
C=C _{Triazol}	1.367(2)	1.377(2)	1.370(4)
S-C=C-S	1.9(2)	2.3(2)	2.6(4)
C-S1	1.736(1)	1.734(2)	1.750(3)
C-S2	1.723(1)	1.740(2)	1.720(3)
S1-M	2.1844(4)	2.3472(4)	2.1922(8)
S2-M	2.2014(2)	2.3396(4)	2.1981(7)
S1-M-S2	96.36(2)	92.90(1)	96.10(3)
C-C _{dppe}	1.521(2)	1.532(2)	1.518(4)
P1-M	2.1558(4)	2.2703(4)	2.1701(8)
P2-M	2.1616(4)	2.2666(4)	2.1578(8)
P1-M-P2	87.38(2)	85.44(2)	86.10(3)
Ebene S1-M-S2 zur Ebene P1-M-P2-	16.28(1)	11.27(2)	14.00(3)
Faltung S-S-Achse	2.43(5)	0.28(4)	1.96(7)

In allen drei Komplexen ist das Metallzentrum verzerrt quadratisch-planar koordiniert, denn die beiden Phosphoratome des dppe-Liganden sind entgegengesetzt leicht über bzw. unter

der Nickel-Dithiolen-Ebene angeordnet. Dabei ist der Winkel der S1–M–S2- zur P1–M–P2-Ebene in den Nickel-Komplexen **26** und **28** (16.28(1) bzw. 14.00(3)°) größer als in dem Palladium-Komplex **27** mit 11.27(2)° (Tab. 3). Dieses Phänomen ist bereits bei anderen Metalldithiolat-Komplexen mit dppe als Ligand beschrieben worden.^[63] Der Grund dafür ist in der Länge der Einfachbindung innerhalb der Ethylenbrücke von etwa 1.52 Å zu finden, die eine Verdrehung innerhalb des dppe-Liganden erzwingt. In der Literatur sind nur wenige Röntgenkristallstrukturanalysen für Dithiolat-Komplexe an einem (dppe)Pd-Zentrum beschrieben.^[64] Im Vergleich zu literaturbekannten Komplexen sind in **27** die beiden Metall-Schwefel-Bindungen mit 2.3472(4) Å für S1–Pd1 und 2.3396(4) Å für S2–Pd1 ein wenig verlängert. Ebenfalls ist der Bisswinkel mit 92.90(1)° leicht aufgeweitet. So beträgt bspw. die Palladium-Schwefel-Bindungslänge im [(mnt)Pd(dppe)]-Komplex (mit **mnt**²⁻ = Maleonitril-1,2-dithiolato) im Mittel nur 2.30 Å und der Bisswinkel hat einen Wert von 89.85(4)°. Dem Gegenüber weichen die Bindungslängen und –winkel zum (Pd1–P1 2.2703(4) Å bzw. Pd1–P2 2.2666(4) Å und P1–Pd1–P2 85.44(2)°) und innerhalb des dppe-Liganden kaum von den literaturbekannten Systemen ab. Im Unterscheid zum Titanocendithiolat-Komplex **25** mit 45.10(4)° ist in allen drei (dppe)M-Komplexen der Dithiolen-Chelatring mit einer Faltungen von unter 2.5° um die S-S-Achse weitestgehend planar. Dabei lässt sich insbesondere im Pd-Komplex **27** mit einem Wert von nur 0.28(4)° kaum von einer Faltung sprechen. In Folge der geringeren Größe des Nickels im Vergleich zum Palladium sind die Nickel-Schwefel-Bindungen mit etwa 2.19 Å kürzer als die Palladium-Schwefel-Bindungen mit 2.34 Å. Dieses ermöglicht in den Nickel-Komplexen **26** und **28** ebenfalls einen kürzeren Schwefel-Schwefel-Abstand innerhalb der Dithiolat-Funktion mit 3.27 Å im Vergleich zu 3.40 Å des Palladium-Komplexes **27**. Dadurch resultiert auch ein um etwa 3.5° größerer Bisswinkel der Dithiolat-Funktion in den Komplexen **26** und **28**. Damit hat bei allen drei Komplexen eine Verkürzung des Schwefel-Schwefel-Abstandes in der Dithiolen-Einheit von ursprünglich 3.6602(4) Å in **5** bzw. 3.5885(5) Å in **20** bedingt durch die Koordination an das jeweilige Metallzentrum stattgefunden. Innerhalb der Dithiolen-Einheiten finden sich bei den Komplexen Torsionen um die 2° wieder. Damit hat sich diese insbesondere für das Benzyl-substituierte Dithioether-Triazol-Derivat **20** (5.5(2)°) merklich verringert. In allen drei Metallkomplexen koordiniert die Dithiolen-Einheit als zweifach anionischer 1,2-Dithiolat-Ligand **A**²⁻ (Abb. 1). Dieses lässt sich mit der Länge für die Schwefel-Kohlenstoff-Bindungen von im Mittel 1.73 Å belegen, die damit im Bereich für Schwefel-Kohlenstoff-Einfachbindungen liegen. Zusätzlich wird diese Interpretation durch die Längen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung innerhalb der Dithiolen-Einheit mit im Mittel 1.37 Å nahe gelegt, was einer C=C-Doppelbindung entspricht. Diese Werte haben sich damit im Vergleich zu den Dithioether-Triazol-Derivaten **5** und **20** nicht verändert.

Auf Grund der Substituenten am N1-Atom besitzen die 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden in den drei Komplexen keine Symmetrieelemente und folglich sind die Phosphoratome chemisch inäquivalent. Dadurch resultiert ein AB-Spinsystem und in den jeweiligen ³¹P-NMR-Spektren sind zwei Signale zu beobachten (Abb. 28) In Folge einer ³J_{PP}-Kopplung spalten

diese in Dubletts auf. Dabei ist die Kopplung in den Nickel-Komplexen **26** und **28** mit 48.6 Hz deutlich stärker als in dem Palladium-Komplex **27** mit 18.2 Hz und ist damit für beide Metalle in Übereinstimmung mit literaturbekannten Komplexen.^[64b] Dabei ändert sich bei allen Komplexen die chemische Verschiebung für den dppe-Liganden ausgehend von (dppe)MCl₂ in Folge der Koordination der Dithiolat-Liganden nur gering und die Signale treten im Bereich von 53 bis 61 ppm auf.

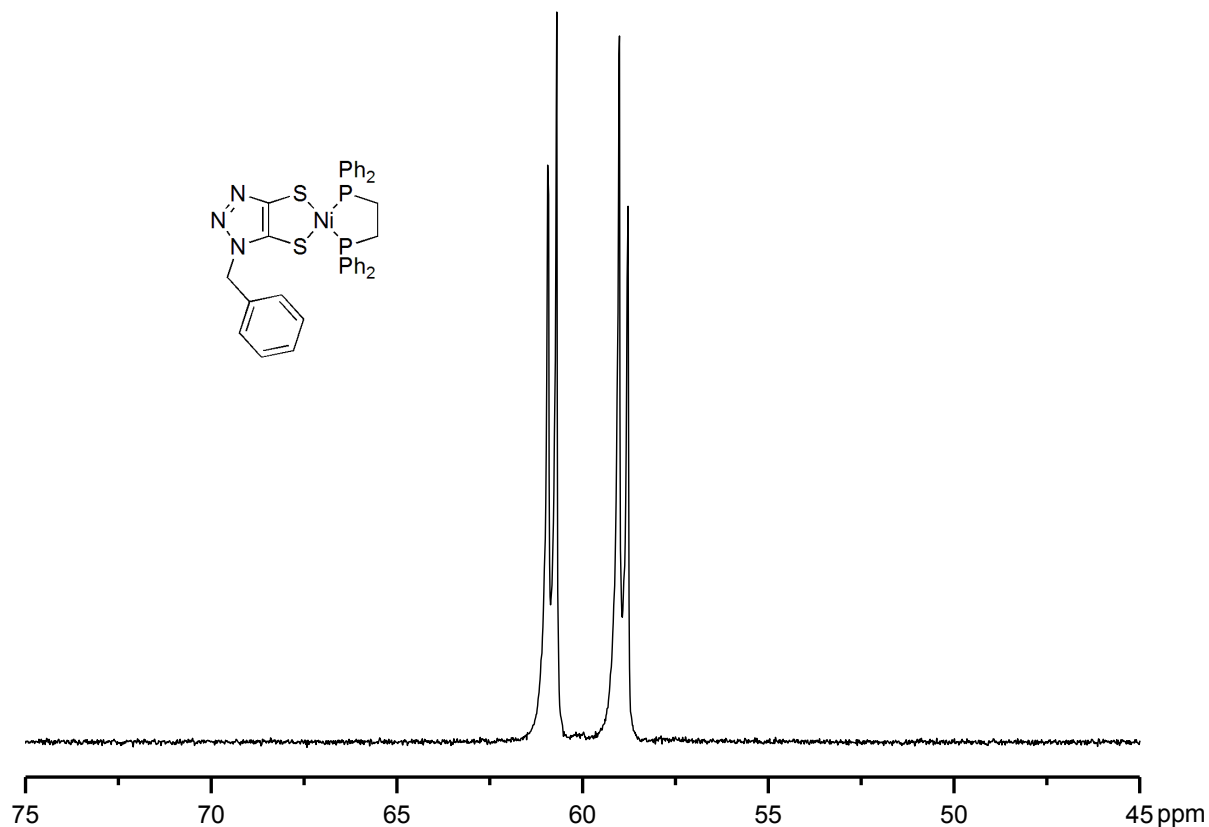


Abb. 28: ³¹P-NMR-Spektrum von **28** mit einem AB-Spin-System (in CD₂Cl₂).

Zur Aufklärung der elektronischen Struktur wurden UV/vis-Spektren der drei Metall-Komplexe angefertigt. Die beiden Nickel-Komplexe **26** und **28** zeigen das gleiche Verhalten (Abb. 29). Die Absorption im Bereich von 210 nm ist bereits im Dithioether-Triazol-Derivat **20** zu finden und rührt von einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang her. Eine Beobachtung dieser Bande in dem Pd-Komplex **27** war nicht möglich, da dieser sowohl in Acetonitril als auch in den reinen Lösemitteln Dichlormethan oder Methanol unlöslich ist. In einer Dichlormethan/Methanol-Kombination (20:1) konnte ein UV/vis-Spektrum erhalten werden. Jedoch war die Aufnahme auf Grund der Eigenabsorption des Lösemittelgemisches unter 240 nm auf größere Wellenlängen beschränkt. Die intensive Magentafärbung des Pd-Komplexes **27** wird durch eine Absorptionsbande bei 523 nm hervorgerufen. Im Vergleich zum geschützten Liganden **20** tritt in allen drei Komplexen eine neue Bande bei etwa 290 nm auf. Diese lässt sich auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im dppe-Liganden zurückführen. Zusätzlich ist in den beiden Nickel-Komplexen **26** und **28** noch eine sehr schwache Absorption ($\epsilon < 250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei 580 bzw. 589 nm zu finden, die in der Literatur d \rightarrow d-Übergängen zugeordnet wird.^[65] Dabei ist es

bemerkenswert, dass die Substitution des DIMP-Restes in **26** gegen eine Benzylgruppe in **28** trotz der räumlichen Entfernung zur Dithiolat-Funktion einen so deutlichen Unterschied ($\Delta = 0.03$ eV) für die jeweilige HOMO-LUMO-Lücke und damit für die Energie des $d \rightarrow d$ -Überganges zur Folge hat. Die Änderung der Bandenlage in Abhängigkeit der Substitution direkt an der Dithiolen-Einheit ist bereits von PILATO ET AL. beschrieben und untersucht worden.^[66]

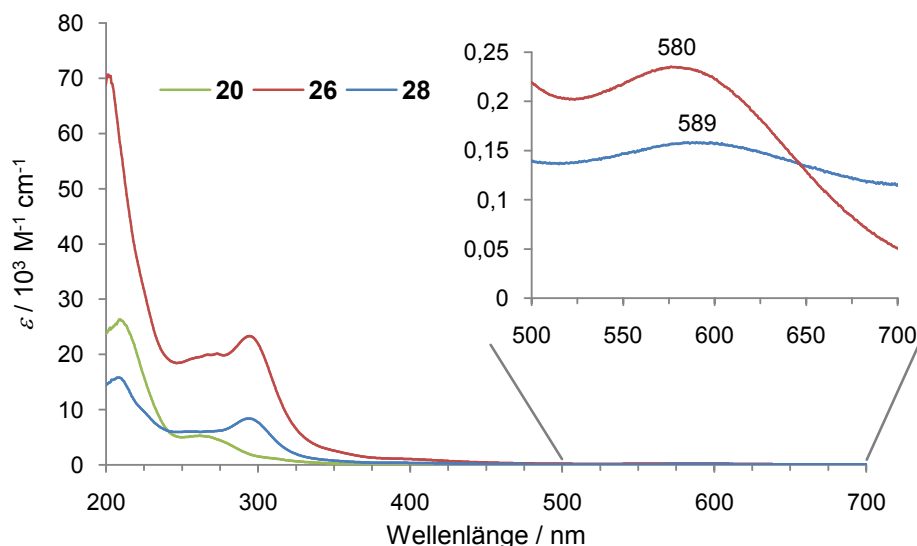


Abb. 29: UV/vis-Spektren des Dithioether-Triazol-Derivats **20** (grün) sowie der Nickel-Komplexe **26** (rot) und **28** (blau) (in CH_3CN).

Der Einfluss des Substitutionsrestes am Stickstoffatom in 1-Position des Triazol-Ringes wird auch beim Vergleich der Zyklovoltammogramme für **26** und **28** deutlich (Abb. 30). Dabei zeigen sich zwar keine strukturellen Unterschiede, jedoch sind die auftretenden Potentiale von **28** (-1.65 V und 0.35 V) bezogen auf **26** (-1.77 V und 0.29 V) zu positiveren Werten verschoben. Der irreversible Prozess bei einem Potential von 0.29 V bzw. 0.35 V kann der Oxidation der Nickel-Dithiolen-Einheit zugeordnet werden. Ein denkbarer Prozess ist die Oxidation des Nickel-Zentrums von +II zu +III. Eine zweite Möglichkeit stellt die Oxidation der Dithiolen-Funktion dar, so dass das Nickel-Zentrum unverändert bleibt und von einem *non-innocent ligand* gesprochen werden kann. Die Irreversibilität der Oxidation ist auch schon bei anderen literaturbekannten Nickel(II)-dithiolat-Komplexen mit einem zusätzlichen dppe-Liganden beschrieben worden.^[63] Auch im Falle der reversiblen Reduktion bei -1.77 V bzw. -1.65 V kann entweder eine Reaktion am Nickel-Zentrum von Ni(II) zu Ni(I) oder aber an der Dithiolen-Einheit ablaufen. Diese Potentiale sind damit ähnlich zu demjenigen Potential, das für die Reduktion des $[(\text{tdt})\text{Ni}(\text{dppe})]$ -Komplexes (-1.59 V) benötigt wird.^[67] Dabei ist der Komplex **26** mit dem DIMP-substituierten Triazol-Dithiolat-Ligand $\mathbf{6}^{2-}$ etwas elektronenreicher als der Komplex **28** mit $\mathbf{23}^{2-}$ mit dem Benzyl-Substituenten. Ein aufgenommenes X-Band-EPR-Spektrum in gefrorener Acetonitril-Lösung nach Reduktion von **26** mit Cp^*_2Co zeigt eine moderate g-Wert-Anisotropie und überlagerte Hyperfeinkopplungen (Abb. 30). Diese Überlagerung der Kopplungen zu den Phosphoratomen wird insbesondere durch eine

übereinstimmende Simulation nahegelegt ($g_1 = 2.04$ mit $A(P) = 113 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_2 = 2.06$ mit $A(P) = 93 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_3 = 2.18$ mit $A(N) = 110 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Durch die vorrangige Reduktion des Nickel-Zentrums resultiert ein axiales Spektrum. Sowohl die Werte als auch die Grundstruktur sowie die Zuordnung zur vorrangigen Reduktion des Nickel-Zentrums sind in Übereinstimmung mit Untersuchungen von BOWMAKER ET AL. an diversen (dppe)Ni-dithiolat-Komplexen.^[67]

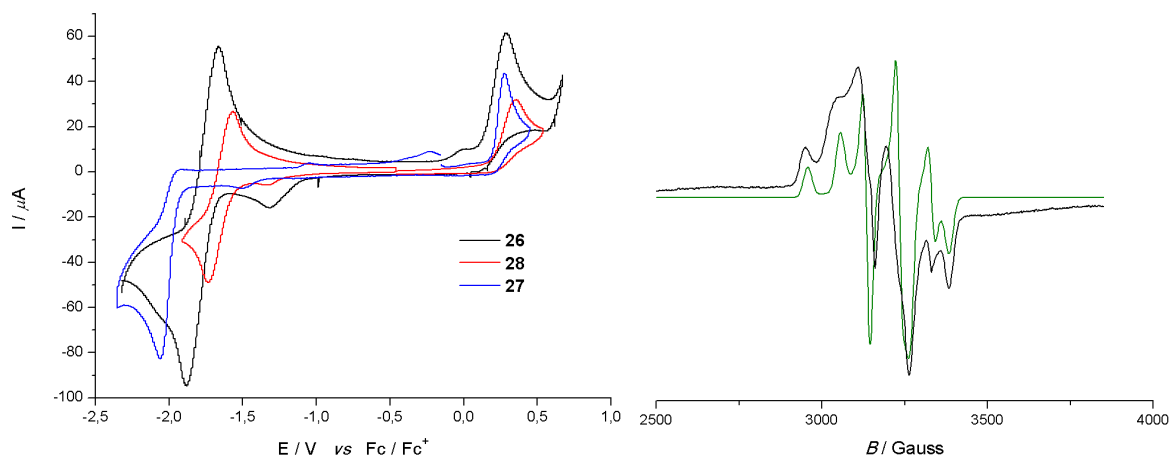


Abb. 30: Zyklovoltammogramme (links, 0.15 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 150 mV/s) von **26** bzw. **28** (schwarz bzw. rot, in CH_2Cl_2) und **27** (blau, in $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ 20:1) sowie EPR-Spektrum von **26** (rechts) in gefrorener MeCN-Lösung nach Reduktion mit Cp^*Co (schwarz) sowie Simulation (grün).

Die Kopplung zu den beiden Phosphoratomen wird bei der Betrachtung der Ergebnisse einer DFT-Rechnung zur Lage der Orbitale verständlich (Abb. 31).^[68] Sowohl HOMO als auch HOMO-1 sind die symmetrische und antisymmetrische Kombination der $S(\pi)$ -Orbitale. Das für die Beschreibung der Reduktion entscheidende LUMO ist das $d_{(x^2-y^2)}$ -Orbital, das mit großen Anteilen an den Schwefel- und an den Phosphoratomen lokalisiert ist. Letzteres ist in Übereinstimmung mit der beobachteten hohen Kopplung zu den Phosphoratomen.

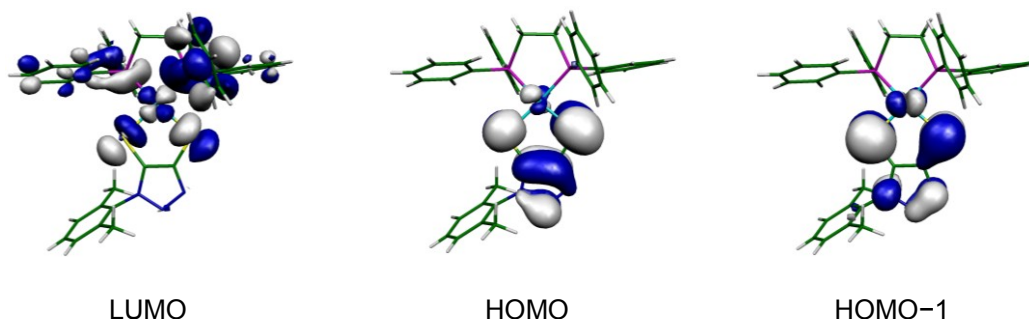
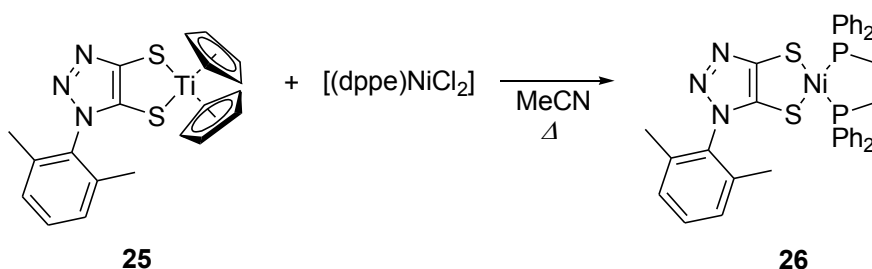


Abb. 31: Ausgewählte Molekülorbitale von **26**.

Die Reduktion ist im Pd-Komplex **27** hingegen vollständig irreversibel bei einem Potential von -2.06 V zu finden. Da sich das dafür benötigte Potential deutlich von denen der Nickel-Komplexen **26** und **28** unterscheidet, lässt sich ebenfalls auf eine vorrangige Reduktion der

jeweiligen Metallzentren schließen, wie es auch schon aus dem EPR-Spektrum von **26** abgeleitet wurde. Demgegenüber ist das Potential für eine irreversible Oxidation im Palladium-Komplex **27** mit 0.28 V fast identisch zu den Potentialen in den Nickel-Komplexen **26** und **28**. Dieses lässt darauf schließen, dass in allen drei Komplexen die Oxidation an der Dithiolen-Einheit des *non-innocent* 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden stattfindet. Diese Zuordnung ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Rechnung zur Lage des HOMO.

Der Nickel-Komplex **26** ist ebenfalls durch eine Transmetallierung ausgehend von dem bereits beschriebenen Titanocendithiolat-Komplex **25** zugänglich. Dazu wurde **25** mit einer äquimolaren Menge [(dppe)NiCl₂] in Acetonitril in der Siedehitze umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung ließ sich in einer geringen Ausbeute von 24 % die Verbindung **26** isolieren (Schema 24). Dessen Identität wurde insbesondere durch die chemischen Verschiebungen des dppe-Liganden im ³¹P-NMR-Spektrum bestätigt. Ein Grund für die geringe Ausbeute könnte in den benötigten höheren Temperaturen begründet liegen, so dass sich der Triazol-Grundkörper bspw. unter N₂-Entwicklung zersetzt. Anhand dieser Reaktion wurde gezeigt, dass sich der Titanocendithiolat-Komplex **25** tatsächlich für Transmetallierungen auf thiophile Metallzentren eignet.



Schema 24: Transmetallierung des 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden von **25** zu **26**.

1,2,3-Triazol-Derivate zeigen die Neigung unter erhöhten Temperaturen N₂ zu eliminieren.^[69] Bei der Verwendung von Triazoldithiolenen stellt sich daher die Frage, ob auf diese Weise Aziridin-dithiolate zugänglich sind (Schema 3). Daher wurden an den bisher synthetisierten Komplexen DSC-TGA-Messungen durchgeführt. Diese lieferten übereinstimmend ein überraschendes Ergebnis. So zeigte die Messung für den Titanocendithiolat-Komplex **25** bei einer Temperatur von 243 °C einen wohl definierten exothermen Prozess, der zu einem Massenverlust von 17.3 % führt (Abb. 32). Berechnungen zufolge entspricht dieser zusätzlich zur gewünschten Eliminierung von N₂ (6.7 %) auch dem Entfernen von CS (10.7 %) aus dem Triazol-Liganden! Das gleiche Verhalten zeigt die Verbindung **26**, die bei einer Temperatur von 260 °C einem Massenverlust von 10.4 % unterliegt (N₂ = 4.0 %, CS = 6.4 %).

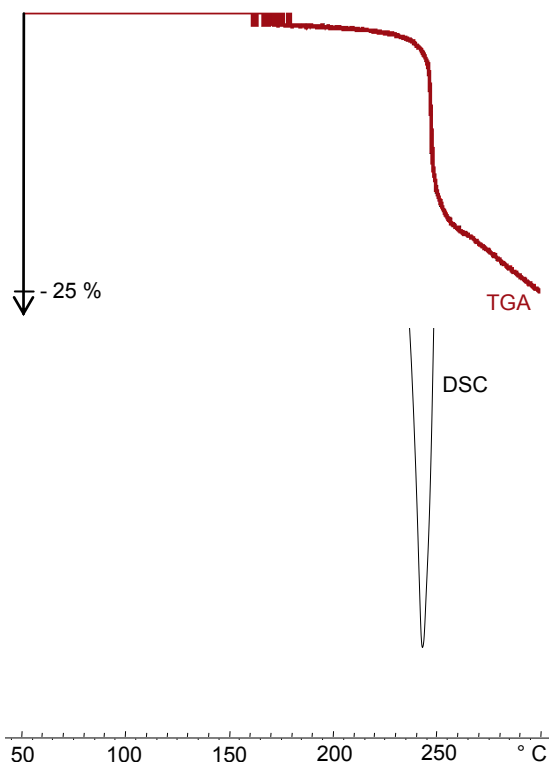
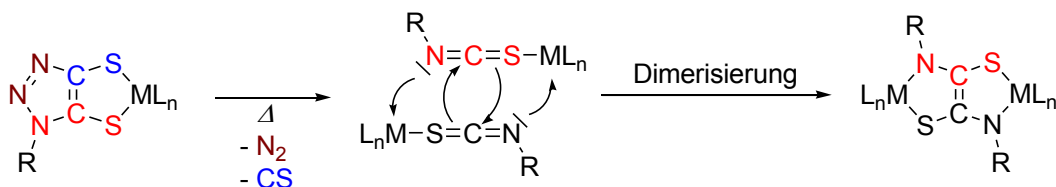


Abb. 32: DSC- und DSC-TGA-Messung des Titanocendithiolat-Komplexes **25**.

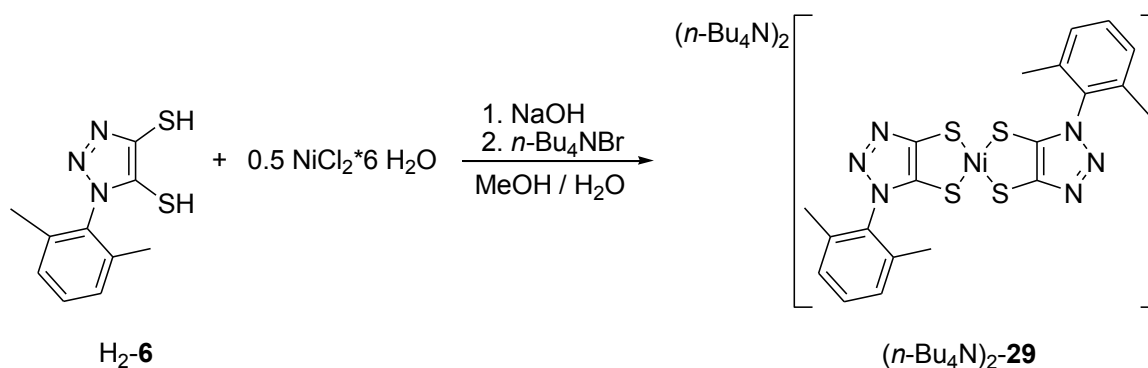
Der im Komplex verbleibende Rest des Liganden R-NCS lässt auf die Bildung einer Isothiocyanat-Funktion schließen, wobei dann zur Komplexstabilisierung eine anschließende Dimerisierung stattfinden könnte (Schema 25). In der Literatur sind außerdem einige wenige Komplexe mit *side-on* koordinierten Isothiocyanat-Liganden beschrieben, die prinzipiell ebenfalls vorstellbar wären.^[70] Leider war es nicht möglich entsprechende Komplexe zur Bestätigung dieser Hypothese zu isolieren oder zu kristallisieren. Auch Abfangreaktionen bei denen bspw. die Metallkomplexe in flüssigem Tolan suspendiert wurden, um eliminierten Distickstoff, $N\equiv N$, gegen $PhC\equiv CPh$ zu ersetzen, waren nicht von Erfolg gekrönt. Beim Erhitzen einer Probe von **26** im Vakuum wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum sowohl freigesetztes dppe als auch bedingt durch die Thiophilie des Phosphors das entsprechende Dithion (44.3 ppm in $CDCl_3$) gefunden.



Schema 25: Mögliche Bildung des Isothiocyanats (rot hervorgehoben) aus dem Triazol-Grundkörper und anschließende Dimerisierung.

Im Hinblick für das synthetische Konzept eines multioptionalen Liganden ist der homoleptische Bis(dithiolat)-Komplex $(n-Bu_4N)_2[Ni(\mathbf{6})_2]$, $(n-Bu_4N)_2\mathbf{29}$, synthetisiert und charakterisiert worden. Ein Teil der negativen Gesamtladung sollte auf den beiden

koordinierten Triazol-Grundkörper lokalisiert sein, so dass dort ein weiteres Metallzentrum gebunden werden könnte. Dazu wurde der Ligand H₂-**6** in Methanol deprotoniert und mit NiCl₂-Hexahydrat versetzt. Anschließend wurde das luftempfindliche Produkt durch Zugabe einer wässrigen *n*-Bu₄N⁺-Lösung in einer durchschnittlichen Ausbeute von 44 % ausgefällt. (Schema 26).



Schema 26: Synthese des Bis(dithiolat)-Komplexes (*n*-Bu₄N)₂-**29**.

Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die jeweiligen Resonanzen für die quartären Kohlenstoff-Atome innerhalb des 1,2,3-Triazol-Ringes mit 153.7 ppm für das in 4-Position sowie mit 146.5 ppm für das in 5-Position im gleichen Bereich wie schon bei den neutralen Nickelkomplexen **26** und **28** mit nur einem Dithiolat-Liganden zu finden.

Unter Verwendung von Tetraethylammonium als Gegenionen war es möglich von **29**²⁻ geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten (Abb. 33). Dabei kristallisiert die Verbindung (Et₄N)₂-**29** in Form von braunen Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei Formeleinheiten in jeder Elementarzelle, wobei beide Tetraethylammonium-Gegenionen fehlgeordnet sind.

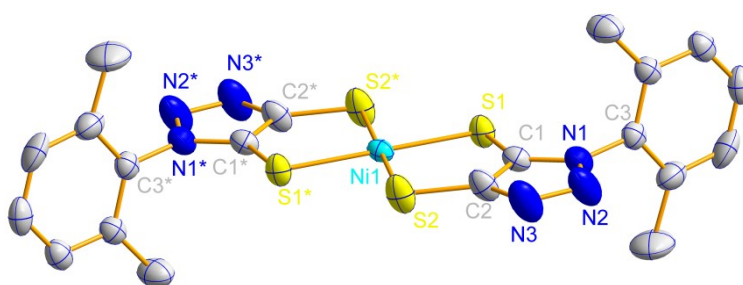


Abb. 33: Molekülstruktur von **29**²⁻ im Einkristall. Die Wasserstoffatome und fehlgeordneten Tetraethylammonium-Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S1–S2 3.2592(8), S1–Ni 2.2132(6), S2–Ni 2.2138(6), C1–C2 1.369(3), C1–N1 1.357(3), C2–N3 1.353(3), N1–N2 1.372(3), N2–N3 1.333(3), S1–Ni–S2 94.82(2), S1–C1–C2 125.3(2), C1–C2–S2 120.8(2).

Das d⁸-Nickel(II)-Zentrum ist wie erwartet quadratisch-planar von den vier Schwefelatomen koordiniert. Das Nickelatom ist auf einem Inversionszentrum lokalisiert, so dass die Liganden in *trans*-Stellung konfiguriert sind. In diesen steht die Ebene des Aryl-Substituenten mit

86.34(7)° fast senkrecht zur Ebene des Triazol-Grundkörpers. Der Torsionswinkel innerhalb der Dithiolat-Funktion (S1–C1–C2–S2) ist mit 0.5(3)° nur marginal. Auch die S1–Ni1–S2-Ebene ist mit einem Winkel von 1.92(4)° vernachlässigbar zur Dithiolat-Ebene (S1–C1–C2–S2) geneigt. Der S1–S2-Abstand liegt in diesem zweifach negativ geladenen Bis(dithiolat)-Komplex mit 3.2592(8) Å im gleichen Bereich wie der Schwefel-Schwefel-Abstand im Neutralkomplex **26** mit nur einem 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden, woraus ein Bisswinkel von 94.82(2)° am Nickelzentrum resultiert. Die beiden Schwefel-Nickel-Bindungslängen sind mit 2.213 Å identisch. Damit sind diese Bindungen merklich länger als in den Bis(dithiolat)-Komplexen [(**dtbbdt**)₂Ni]²⁻ (mit **dtbbdt**²⁻ = 4,5-Di-*tert*-Butyl-benzol-1,2-dithiolato) von SELLMANN ET AL. mit 2.17 Å oder im [(Me₂C₂S₂)₂Ni]²⁻ von HOLM ET AL. mit 2.179 Å oder.^[6a, 71] Im Gegensatz dazu sind die C–S-Bindungen in **29**²⁻ mit 1.734 Å um etwa 0.03 Å kürzer und liegen damit eher im Bereich für die entsprechenden monokationischen Komplexe [(**dtbbdt**)₂Ni]¹⁻ bzw. [(Me₂C₂S₂)₂Ni]¹⁻. Die Länge der C1–C2-Bindung innerhalb des Triazol-Grundgerüsts von **29**²⁻ zeigt mit 1.369(3) Å wiederum eine Doppelbindung an, so dass von zwei En-1,2-dithiolat-Liganden im Sinne von **A**²⁻ gesprochen werden kann (Schema 1). Diese ist damit deutlich länger als im [(Me₂C₂S₂)₂Ni]²⁻ mit 1.337 Å und eher im Bereich des neutralen [(Me₂C₂S₂)₂Ni]⁰ mit 1.365 Å angesiedelt. Dieser signifikant größere C=C-Abstand findet seine Ursache in der Spannung im Fünfring des Triazol-Rückgrates. Ähnliches lässt sich auf Grund des starren Benzol-Rückgrates im [(**dtbbdt**)₂Ni]²⁻ mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge von 1.40 Å beobachten. Innerhalb des Kristalls bilden die beiden Et₄N⁺-Anionen mit dem **29**²⁻-Kation schwache C–H⁺⋯Ni-Wechselwirkungen (mittlerer Ni⁺⋯H-Abstand 2.64 Å) aus, was sich in dem geringen Abstand der Gegenionen zum Nickel-Zentrum widerspiegelt.

Bei der seitlichen Betrachtung der Struktur fällt auf, dass einerseits auf Grund der quadratisch-planaren Anordnung der beiden Dithiolen-Einheiten am Nickel-Zentrum sowie andererseits durch das planare 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Rückgrat eine Ebene zwischen den beiden Enden (N2 und N2*) der zwei Triazol-Liganden besteht (Abb. 34). Dieses bekräftigt die Möglichkeit des „langfristigen“ Syntheseziels mit diesem Liganden mehrdimensionale Strukturen zu bilden, in denen ein Metallzentrum über die Dithiolen-Einheit komplexiert wird und das andere Metallzentrum eines der drei Stickstoffatome zur Koordination auswählen kann (Schema 3).



Abb. 34: Seitliche Ansicht der Molekülstruktur von **29**²⁻ im Einkristall als *wire-and-stick model*. Die Wasserstoffatome und fehlgeordneten Tetraethylammonium-Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Weiterhin werden die 2,6-Dimethylphenyl-Substituenten am Triazol-Rückgrat nur mit dem gebundenen Kohlenstoffatom angedeutet.

Die kettenähnliche Struktur dieser Verbindung begünstigt die Ausbildung von schwerlöslichen Agglomeraten oder Oligomeren, wodurch sich die weitere Charakterisierung auch in stark polaren Lösemitteln als problematisch erwies. So fällt bspw. eine gelöste Probe von $\mathbf{29}^{2-}$ mit $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ als Gegenion bei Zugabe einer $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Leitsalz-Lösung auf Grund des gleichionigen Zusatzes wieder aus der Acetonitril-Lösung aus. In dem noch polarerem DMF war es möglich die Verbindung $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\mathbf{29}$, wenn auch in schwacher Konzentration, in Lösung zu halten und somit ein Zyklovoltammogramm anzufertigen (Abb. 35).

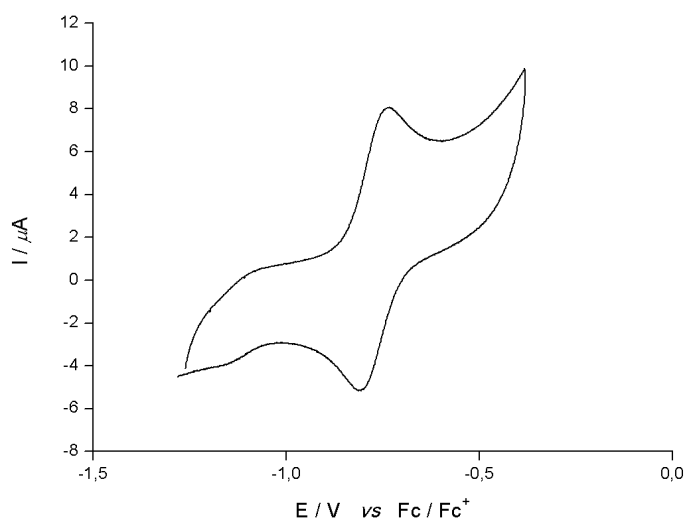


Abb. 35: Ausschnitt aus einem Zyklovoltammogramm von $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\mathbf{29}$ (in DMF, 0.15 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, Scangeschwindigkeit 150 mV/s).

Ausgehend vom zweifach negativ geladenen $\mathbf{29}^{2-}$ ist bei einem Potential von -0.77 V die reversible Bildung des monoanionischen Komplexes $\mathbf{29}^{1-}$ möglich. Das für diese Oxidation benötigte Potential ist damit im gleichen Bereich wie für den $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]^{2-}$ -Komplex mit -0.80 V (Tab. 1).^[10] Ein zweiter Oxidationsprozess bei 0.14 V lässt sich der Bildung des neutralen $\mathbf{29}$ zu schreiben. Eine stöchiometrische Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat ($E_0 = 0\text{ V}$) führt zu $\mathbf{29}^-$. Der Erfolg der Oxidation lässt sich in einem ESI-Massenspektrum durch einen Signal bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 528 belegen. Dabei treten keine Signale mit halben Massen auf, so dass die einfach negative Ladung des Moleküls bestätigt wird. Eine Kristallisation von $\text{Bu}_4\text{N}\mathbf{29}$ gelang nicht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Reihe von unterschiedlichen 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Derivaten mit verschiedenen Schutzgruppen sowohl an den beiden Schwefelatomen als auch an einem Stickstoffatom erfolgreich synthetisiert und charakterisiert wurden. Ein wichtiger Schritt war die gelungene Entfernung beider Schutzgruppen von den Schwefelatomen zu $\text{H}_2\mathbf{6}$ und $\text{H}_2\mathbf{23}$ und somit der Zugang zu neuen Dithiolen-Liganden, in denen die Dithiolen-Funktionen Teil eines N-Heterozyklus sind. Anschließend wurde mit diesen eine Reihe von Metall-Dithiolat-Komplexen dargestellt, kristallisiert und eingehend spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass die 1,2,3-

Triazol-4,5-dithiolen-Liganden als zweifach kationische En-1,2-dithiolat-Liganden **A**²⁻ vorliegen (Schema 1). An den Mono(dithiolat)-Ligand-Komplexen **26**, **27** und **28** sowie am homoleptischen Bis(dithiolat)-Komplex (Bu₄N)₂-**29** wurden außerdem die Einflüsse dieser neuen Dithiolat-Liganden auf die Redox-Chemie des Metallzentrums aufgeklärt. Daraus konnte abgeleitet werden, dass die 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden in etwa die gleichen Einflüsse wie die **bdt**²⁻ oder **tdt**²⁻-Liganden mit einem aromatischen Rückgrat ausüben. Zusätzlich lässt sich der Dithiolat-Baustein aus dem Titanocen-Komplex **25** bspw. auf ein Nickel-Zentrum zu **26** transmetallisieren.

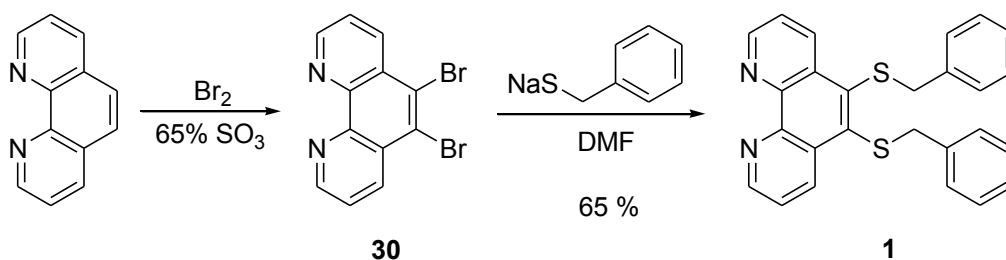
2.3 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat als redoxaktiver Brückenligand

Der umfangreichste Teil dieser Dissertation befasst sich mit 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat (**phendt**²⁻) als linearem Brückenligand in heterodinuklearen Komplexen. Dabei sind die beiden bidentaten N,N- und S,S-Koordinationssphären sowohl räumlich als auch elektronisch weiter voneinander entfernt als es in den 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Systemen der Fall ist. Ein erster Abschnitt beschäftigt sich mit dem synthetischen Zugang zu diesem neuen Brückenliganden und dem systematischen Aufbau von heterodinuklearen Komplexen. In dem zweiten Abschnitt sollen dann das Verhalten der angeregten Zustände und etwaige Elektronen- oder Energietransfer-Eigenschaften genauer aufgeklärt und diskutiert werden.

2.3.1 Synthese von heterodinuklearen Komplexen

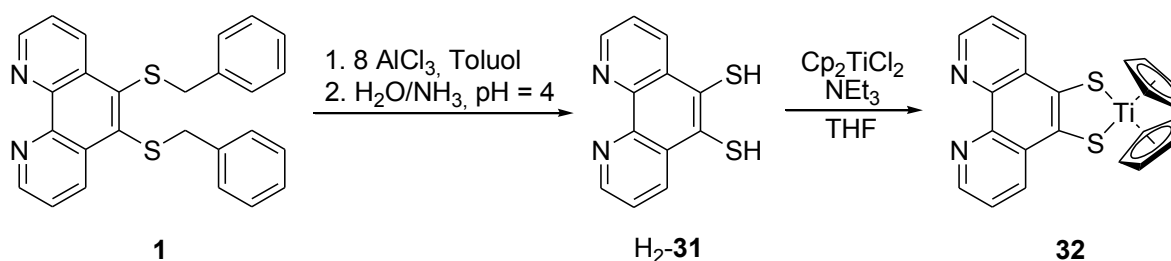
Ausgehend von dem Benzylthioether-Derivat **1** wurden erste Versuche unternommen, die Benzyl-Schutzgruppen zu entfernen und die erste Koordination an ein Metallzentrum über die Dithiolen-Funktion zu erreichen (Schema 27).

Dazu wird in einem ersten Syntheseschritt das kommerziell erhältliche 1,10-Phenanthrolin in rauchender 65-%iger Schwefelsäure in 5- und 6-Position mit elementarem Brom zu **30** funktionalisiert.^[72] Anschließend erfolgt in einem stark polaren Reaktionsmedium durch Natriumbenzylthiolat eine zweifache nukleophile Substitution am aromatischen Grundgerüst zu **1**. Die bei den Triazolen bewährte reduktive Methode zum Entfernen der Benzyl-Schutzgruppen führte hier nicht zum gewünschten Erfolg. In Arbeiten von SHATRUK ET AL. ist beschrieben worden, dass sich die beiden benzyllischen Schutzgruppen durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung entfernen lassen und sich der **phendt**²⁻-Baustein in Abfangreaktionen in organische Verbindungen überführen lässt.^[15b]



Schema 27: Synthese des zweifach benzyl-geschützten **1**.

Eine entsprechende Umsetzung von **1** mit AlCl_3 in Toluol erforderte bei Raumtemperatur 12 h Reaktionszeit. Nach wässriger Aufarbeitung und Einstellen des pH-Wertes ließ sich das Dithiol H_2 -**31** als brauner Niederschlag isolieren (Schema 28). Dessen direkte weitere Umsetzung mit Titanocendichlorid führte zu dem entsprechenden Dithiolato-Komplex **32**, der sich durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erhalten lässt. Dem Laufmittelgemisch (CH_2Cl_2 :MeOH) muss dabei ein geringer Anteil (ca. 2.5 %) einer Ammoniak-Lösung zugesetzt werden, um einer Protonierung der Stickstoffatome auf Grund des schwach sauren Charakters des Kieselgels entgegen zu wirken.



Schema 28: Synthese des ersten über die Dithiolat-Funktion koordinierten Komplexes **32**.

Dass die erste Koordination des **phendt**²⁻ über die Dithiolen-Funktion geglückt ist, wird durch die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestätigt, in denen die Verbindung im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten in jeder Elementarzelle in Form schwarzer Blöcke kristallisiert (Abb. 36). Wie bereits in dem entsprechenden Titanocen-triazol-dithiolat-Komplex **25** liegt wiederum eine Faltung entlang der S-S-Achse des Liganden und somit eine *envelope*-Konformation im Festkörper vor. Die Energiebarriere wurde erneut durch temperatur-abhängige $^1\text{H-NMR}$ -Experimente mit Bezug auf das verbreiterte Singulett für die Protonen der beiden Cyclopentadienyl-Ringe bei 6.03 ppm bestimmt und beträgt wiederum $\sim 57 \text{ kJ/mol}$ (s. Anhang 3; Koaleszenz-Temperatur: $15 \text{ }^\circ\text{C}$, Kopplungskonstante 350 Hz bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$). Der S1-S2-Abstand in **32** ist mit $3.1694(15) \text{ \AA}$ im Vergleich zu $3.3738(7) \text{ \AA}$ in **25** deutlich geringer, wodurch auch ein um 4.5° geringerer Bisswinkel von $82.483(41)^\circ$ am Titan resultiert.

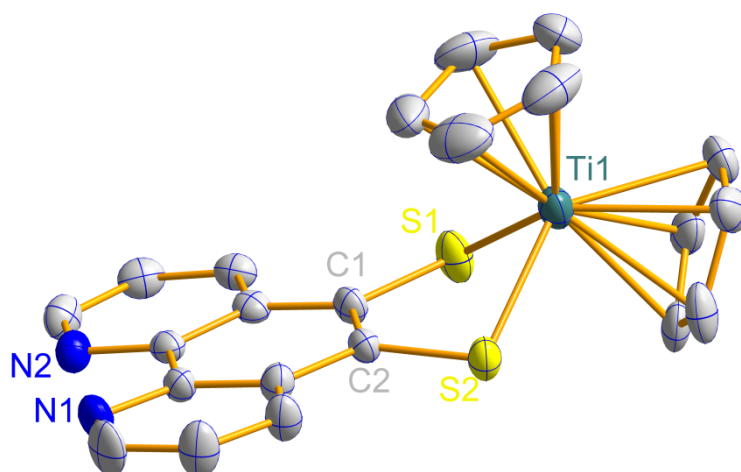
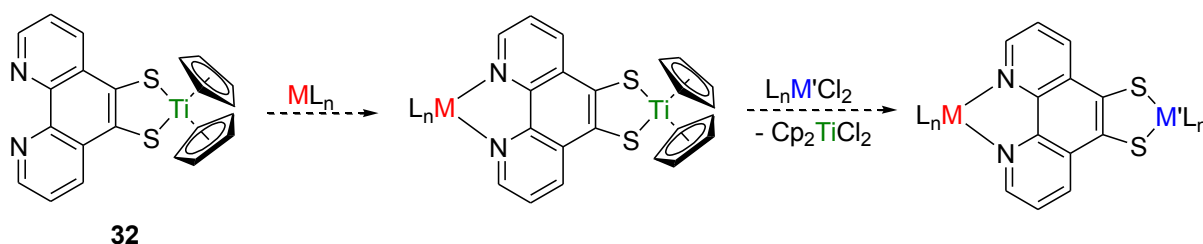


Abb. 36: Molekülstruktur von **32** im Einkristall. Die Wasserstoffatome sowie ein fehlgeordneter Cp-Ring sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S1–S2 3.169(2), S1–Ti1 2.417(1), S2–Ti1 2.391(1), C1–C2 1.387(5), S1–C1 1.752(4), S2–C2 1.741(4), N1–N2 2.731(5), S1–Ti1–S2 82.48(4), S1–C1–C2–S2 5.3(4).

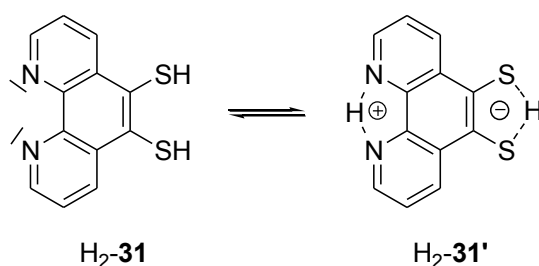
Die Länge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung innerhalb der Dithiolene-Einheit beträgt 1.387(5) Å und liegt damit zwischen der für eine typische aromatische C–C-Bindung mit 1.41 Å und einer Doppelbindung mit 1.32 Å. Trotz diesem lässt sich mit einer durchschnittlichen Schwefel-Kohlenstoff-Bindungslänge im Bereich einer Einfachbindung von 1.74 Å von einem En-1,2-dithiolat-Liganden A^{2-} sprechen (Schema 1). Innerhalb der Dithiolat-Einheit (S1–C12–C11–S2) beobachtet man trotz des starren Phenanthrolin-Rückgrats eine Torsion mit einem Winkel von 5.3(4)°. Mit einem Abstand von 2.731(5) Å zwischen den beiden Stickstoffatomen der zweiten Koordinationssphäre sollte sich hier wie gewünscht ein zweites Metallzentrum komplexieren lassen. Die chemische Verschiebung für die beiden Kohlenstoffatome der Dithiolene-Einheit im ^{13}C -NMR-Spektrum ändert sich nachdem Entfernen der Schutzgruppen aus **1** und anschließender Koordination ans Metallzentrum von 150.7 auf 153.1 ppm kaum. Die charakteristische grüne Mischfarbe lässt sich wiederum gut durch das Auftreten von Absorptionen für *charge-transfer*-Übergänge bei 456 nm und 631 nm im UV/vis-Spektrum verstehen.

Entsprechend der Synthesestrategie sollte in einem zweiten Schritt an den Titanocendithiolat-Komplex **32** ein weiteres Metallzentrum über die beiden Stickstoffatome koordiniert werden (Schema 29). Darauf folgend war eine Transmetallierung mit anderen (thiophilen) Metallchloriden geplant, um unter Ausnutzung der Halophilie des Titanocen-Fragments die **phendt**²⁻-Einheit unter Rückbildung des Titanocendichlorides auf andere Metallzentren zu übertragen (vgl. dazu auch **25** zu **26** in Schema 24).



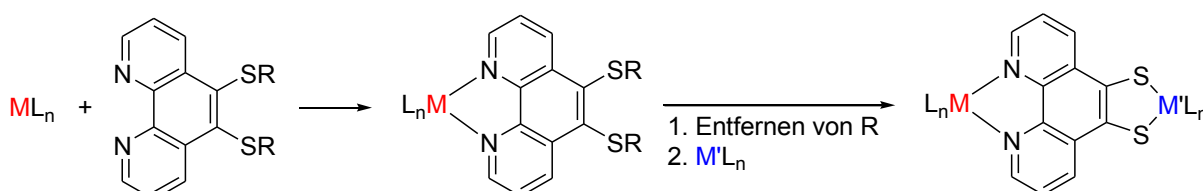
Schema 29: Synthesestrategie ausgehend von **32**.

Als problematisch für die weiteren Untersuchungen zur Synthese von zweikernigen Komplexen erwiesen sich jedoch die geringen Ausbeuten dieser Syntheseroute im Bereich von nur 9 % für **32**. Der Grund hierfür liegt vermutlich im amphoterem Verhalten bzw. zwitterionischen Charakter des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiols ($H_2\text{-31}$ bzw. $H_2\text{-31}'$), so dass eine vollständige Ausfällung auch bei verschiedenen pH-Werten nicht erreicht werden konnte (Schema 30). Über die Schwierigkeiten das 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiol in reiner Form zu isolieren wurde auch schon in der Literatur berichtet.^[15a]



Schema 30: Mögliches zwitterionisches Verhalten des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiols ($H_2\text{-31}$ bzw. $H_2\text{-31}'$).

Da auch eine Koordination eines zweiten Metalls an die beiden Stickstoff-Donorfunktionen aus bislang unerklärlichen Gründen nicht gelang, wurde daraufhin die Strategie geändert. Die primäre Koordination des **phendt**²⁻-Bausteins erfolgte nunmehr über die beiden Stickstoffatome. In einem zweiten Schritt sollten die Schutzgruppen von den Schwefeln der Dithiolen-Funktion entfernt werden, um ein zweites Metallzentrum zu komplexieren (Schema 31).

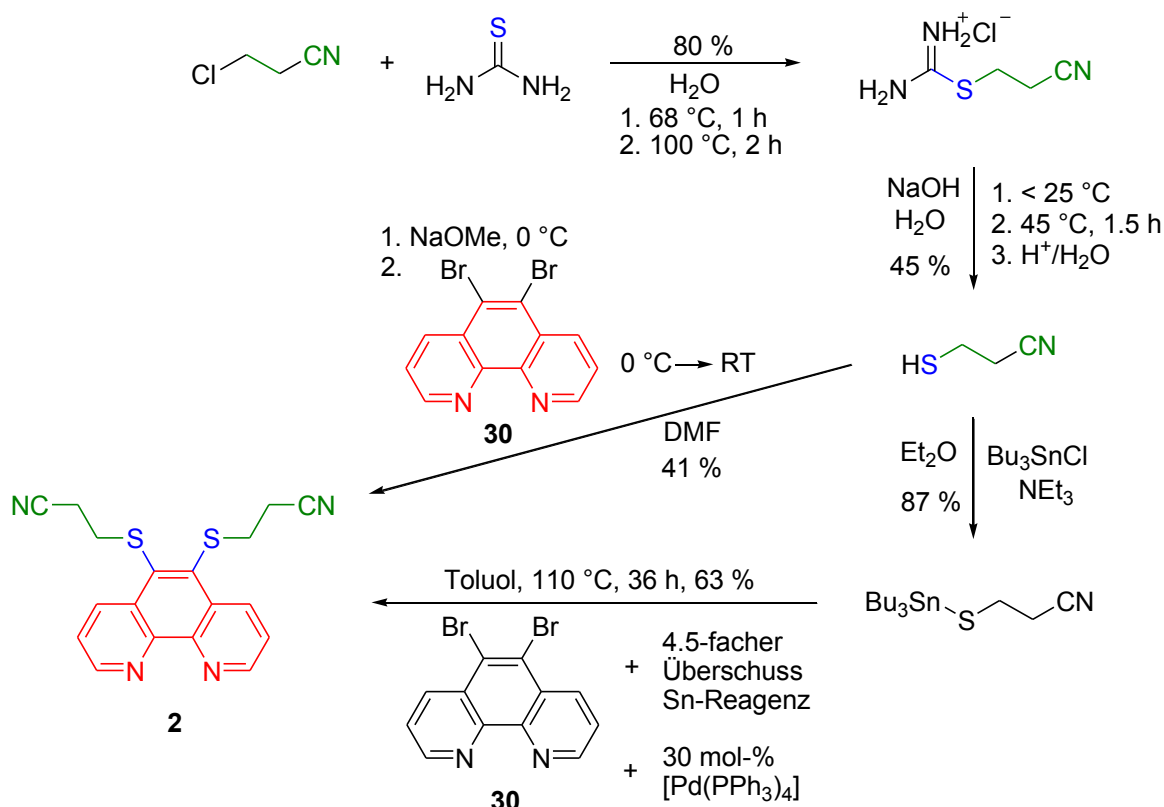


Schema 31: Überarbeitung der Synthesestrategie.

Für diese Strategie erweist sich jedoch die Wahl von Benzyl-Schutzgruppen am Schwefel als problematisch. So gefährdet die nötige wässrige Aufarbeitung nach der Entfernung unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen unter Umständen die N,N'-Koordination. Auch das Entfernen durch Reduktion scheidet aus, da bei einem bereits koordinierten Liganden die Gefahr

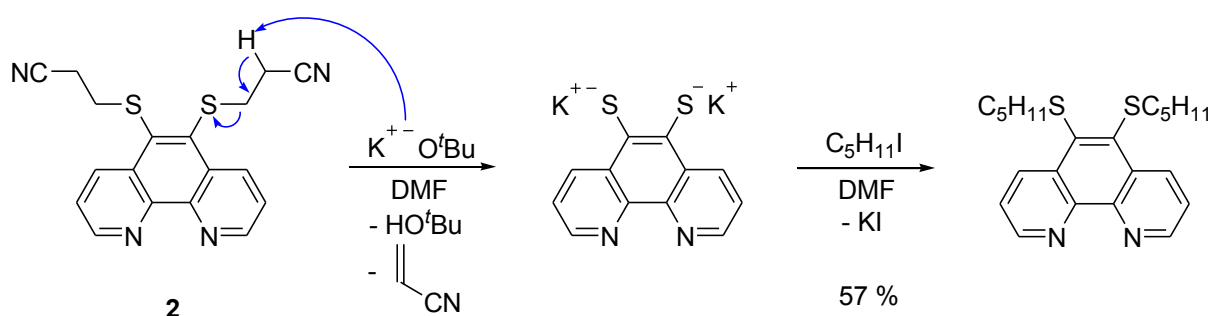
besteht, dass nicht die Benzyl-Schutzgruppen entfernt werden, sondern stattdessen das Metall reduziert wird. Daher wurden andere geeignete Schutzgruppen anstatt der bisher genutzten Benzyl-Schutzgruppen getestet. Eine gut untersuchte Schutzgruppe für Schwefel stellt die *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Funktion (TBDMS) dar. Diese hat sich im Gegensatz zur Trimethylsilyl-Einheit (TMS) am Schwefel als stabil erwiesen und lässt sich bspw. durch Zugabe von Fluorid unter milden Bedingungen wieder entfernen.^[73] Dieser Weg war am Phenanthrolin-System jedoch nicht erfolgreich. Auch das Einführen der beiden Schwefelatome in Form von Dithiocarbamaten gelang nicht.^[74] Daher wurde an dieser Stelle die Eignung von Propionitril-Schutzgruppen untersucht.

Das entsprechende Dithioether-Derivat **2** ist nach HUDOMME ET AL. über eine vierstufige Synthese zugänglich (Schema 32). Deren Kernstück ist eine Palladium-katalysierte STILLE-Kopplung unter drastischen Bedingungen zwischen einem Organozinnreagenz und dem funktionalisierten **30**.^[15d] Meinen Untersuchungen zufolge ist für diese Synthese gar kein Katalysator nötig. Stattdessen erfolgt bereits bei Raumtemperatur eine zweifache nukleophile Substitution durch das entsprechende Thiolat am Aromaten unter Eliminierung von Natriumbromid. Nach säulenchromatographischer Reinigung lässt sich die Ligandenvorstufe **2** in einer durchschnittlichen Ausbeute von 41 % als beiges Pulver erhalten. Dabei ist wie bereits beim Titanocen-Komplex **32** der Zusatz einer Base nötig, um eine Protonierung der beiden Stickstoffatome zu unterbinden. Anhand der neuen Reaktionsführung lässt sich folgern, dass der Umweg über das toxische Organozinnreagenz (in großem Überschuss) unter Verwendung eines teuren Palladiumkatalysators bei hohen Temperaturen überflüssig ist.



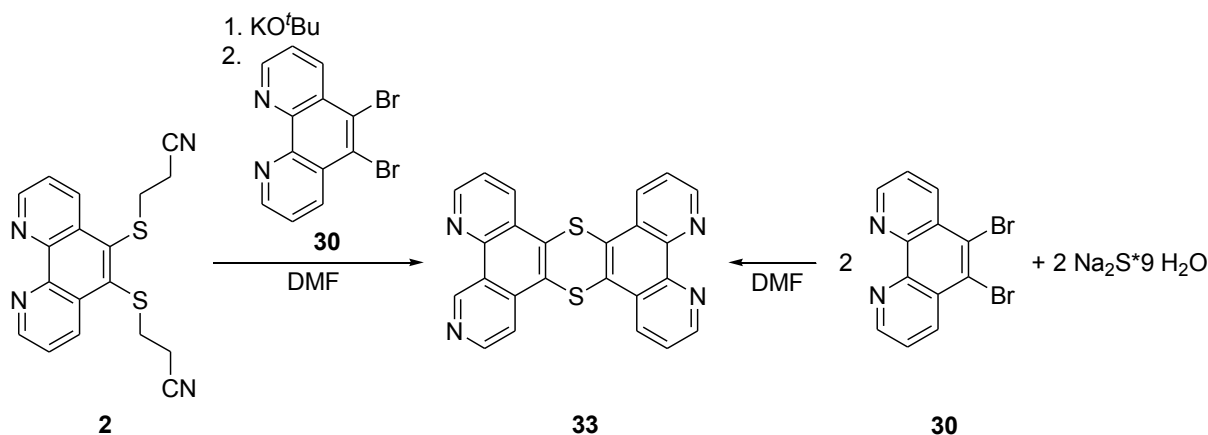
Schema 32: Literaturbekannte und optimierte Synthese (diagonaler Pfeil) der Ligandenvorstufe **2**.

Eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **2** lieferte infolge einer meroedrischen Verzwilligung und von Fehlordnungen lediglich einen Identitätsbeweis. Weiterhin stimmen die gemessenen spektroskopischen Daten mit denen aus der Literatur überein. In einem aufgenommenen Zyklovoltammogramm lässt sich neben einer schwach ausgeprägten irreversiblen Reduktion bei -1.23 V am Phenanthrolin-Grundgerüst eine irreversible Oxidation bei 1.49 V festhalten. Dieses Potential für die Disulfid-Bildung ist damit positiver als im Triazol **20** mit 1.27 V. Prinzipiell können in **2** beide Propionitril-Schutzgruppen mit KO^tBu als Base entfernt werden (Schema 33). Dabei wird die Seitenkette deprotoniert und als Reaktionsprodukte entstehen *tert*-Butanol und Acrylnitril. Das intermediäre Dikaliumsalz lässt sich nun bspw. mit Iodpentan realkylieren.



Schema 33: Entfernen der Propionitril-Schutzgruppen aus **2** und mögliche Realkylierung.

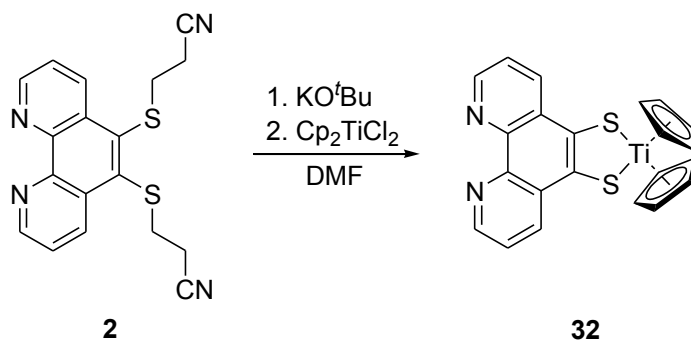
Der bereits in der Einleitung erwähnte **tpptz**-Ligand verbindet zwei 1,10-Phenanthrolin-Grundkörper über zwei Stickstoffatome zu einem *Januskopf*-Brückenliganden und zeigt bei der Wahl geeigneter Metallzentren wie in $\text{N}-(\text{PF}_6)_2$ eine Aktivität zur katalytischen Wasserstoffentwicklung. Um den prinzipiellen Zugang zur entsprechenden Schwefelverbrückten Verbindung **33** zu klären wurden zwei Wege untersucht (Schema 34). Die erste Möglichkeit liegt in der Abspaltung der Propionitril-Schutzgruppen aus **2** durch KO^tBu und anschließender Zugabe von **30** zur Realkylierung durch einen 1,10-Phenanthrolin-Baustein. Die zweite Variante besteht in der direkten Umsetzung von **30** mit Na_2S , so dass während dieser Reaktion eine vierfache nukleophile Substitution an einem Aromaten abläuft.



Schema 34: Synthese von **33** auf zwei Wegen.

Wie schon **tpptz** weist **33** eine generelle Schwerlöslichkeit auf. Daher wurde der Erfolg der Synthese über beide Routen insbesondere durch ein HR-EI-Spektrum bestätigt, in dem für das theoretische Masse-zu-Ladungsverhältnis von 420.04979 ein Signal bei m/z 420.04868 gefunden wurde.

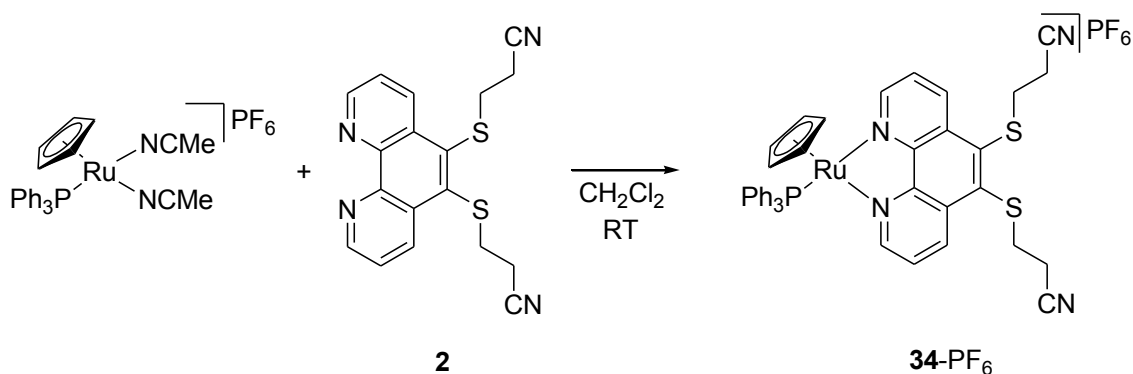
Bevor die überarbeitete Synthesestrategie (erst Koordination über Stickstoff, dann Schutzgruppenentfernung und darauffolgende Koordination über Schwefel) eingehender untersucht wurden, konnte zunächst noch die Synthese von **32** ausgehend von **2** im Hinblick auf eine mögliche Ausbeutenerhöhung erprobt werden. In der Tat ließ sich nach dem Entfernen der Propionitril-Schutzgruppen durch KO^tBu als Base in DMF sowie anschließender Zugabe von Titanocendichlorid und säulenchromatographischer Reinigung **32** in einer deutlich gestiegenen Ausbeute von 56 % isolieren (Schema 35).



Schema 35: Synthese von **32** ausgehend von **2** liefert eine signifikante Ausbeutenerhöhung.

An dieser Stelle wurden Anstrengungen unternommen, die **phendt**²⁻-Einheit analog zu den triazol-basierten Verbindungen **26** und **28** an ein (dppe)Ni-Komplexfragment zu koordinieren, um dessen Einfluss auf das Redox-Potential als neuer Dithiolat-Ligand zu untersuchen. Leider ließ sich auch nach diversen abgewandelten Reaktionsbedingungen nicht das gewünschte Produkt isolieren. Überraschenderweise war jedes Mal in einem ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches die Freisetzung eines nicht unerheblichen Anteils des zweizähligen Liganden dppe vom Nickelzentrum zu erkennen. Auch die Isolierung eines Bis(dithiolat)-Komplexes in Analogie zu **29**²⁻ gelang nicht. Eine Erklärung hierfür ist möglicherweise die Ausbildung von oligomeren Ketten auf Grund der linearen Anordnung der N,N- und S,S-Koordinationssphären.

Für die Untersuchungen zur Synthese von dinuklearen Komplexen mit **phendt**²⁻ als Brückenligand anhand der überarbeiteten Strategie, wurde für den ersten Koordinationsschritt über die beiden Stickstoffatome der Precursor $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ gewählt (Schema 36).^[75] Dieser bietet zwei labil gebundenen Acetonitril-Liganden, die leicht durch das bidentate Phenanthrolin-Rückgrat substituiert werden können und ist über eine vierstufige Synthese zugänglich.



Schema 36: Synthese von **34**-PF₆.

Zusätzlich lässt sich der Triphenylphosphan-Ligand im ³¹P-NMR-Experiment als Sonde für die Änderung der elektronischen Situation am Ruthenium-Zentrum ausnutzen. Dazu wurde der geschützte 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolen-Ligand **2** mit dem Ruthenium-Precursor in Dichlormethan umgesetzt. Die Substitution der beiden labil gebundenen Acetonitril-Liganden verläuft augenblicklich, was ein einem Farbumschlag zu tiefrot erkennbar ist.

Nach Umkristallisation lässt sich der entsprechende luft- und feuchtigkeitsstabile Komplex **34**-PF₆ isolieren. In für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristallen tritt die Verbindung in Form von orangen Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten sowie jeweils 1.5 Molekülen Chloroform in jeder Elementarzelle auf (Abb. 37).

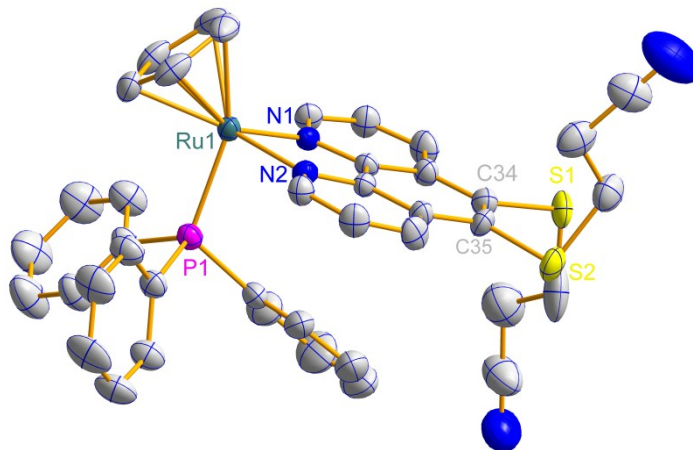


Abb. 37: Molekülstruktur von **34**⁺ im Einkristall. Die Wasserstoffatome, das Hexafluorophosphat-Gegenion sowie koordinierendes Chloroform sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S1–S2 3.210(2), C34–C35 1.364(6), P1–Ru1 2.315(1), N1–Ru1 2.073(3), N2–Ru1 2.086(3), N1–N2 2.597(5), N1–Ru1–N2 77.3(1), S1–C34–C35–S2 5.9(5).

Der Ru(II)-Komplex weist die klassische Klavierstuhlform auf, wobei die Bindungslänge zum Phosphoratom des Triphenylphosphan-Liganden 2.315(1) Å beträgt. Die dativen Stickstoff-Ruthenium-Bindungen sind annähernd identisch und betragen im Mittel 2.08 Å. Mit einem intramolekularen Stickstoff-Stickstoff-Abstand von 2.597(5) Å im koordinierten Phenanthrolin-Liganden, der im Vergleich zur ungenutzten Koordinationsstelle im Titanocen-dithiolat-Komplex **32** mit 2.731(5) Å leicht verkürzt ist, ergibt sich somit ein Bisswinkel von 77.3(1)°.

Damit liegen all diese Bindungsparameter im Bereich für literaturbekannte Komplexe dieses Typs.^[76] Die Bindungslänge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in der Dithiolen-Einheit befindet sich mit einem Wert von 1.364(6) Å genau zwischen dem für eine aromatische C–C-Bindung (1.41 Å) und dem einer Doppelbindung (1.32 Å). Im Vergleich zur koordinierten Dithiolat-Funktion in **32** (3.169(2) Å) sind die beiden propionitril-geschützten Schwefel-Atome in **34**-PF₆ mit 3.210(2) Å weiter voneinander entfernt, wobei die beiden Schutzgruppenbezogen auf die Phenanthrolin-Ebene im Festkörper entgegengesetzt zueinander stehen. Ebenso ist wie im Titanocen-dithiolat-Komplex **32** eine Verdrehung von 5.9(5)° innerhalb der Dithiolen-Einheit (S1–C34–C34–S2) festzustellen. Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindung wurde für die vollständige Zuordnung der Signale ausgenutzt, dass die Protonen der schwefel-gebundenen Methylen-Gruppen (3.23 ppm) innerhalb der Propionitril-Seitenkette im ¹H¹³C-HMBC-Spektrum mit dem quartären Kohlenstoff-Atom in 5-Position des 1,10-Phenanthrolins koppeln. Das Signal mit der größten chemischen Verschiebung im ¹H-NMR-Spektrum bei 9.61 ppm als Dublett (³J_{HH} = 5.4 Hz) lässt sich den Protonen in ortho-Position zum Stickstoff-Substituenten der Phenanthrolin-Grundeinheit zuweisen. Dieses tieffeldverschobene Signal ist literaturbekannt.^[76a] Im ¹³C-NMR-Spektrum ist diese Entschirmung der Kohlenstoff-Atome in ortho-Position zum Stickstoff-Substituenten als Folge der Koordination mit einer Änderung der chemischen Verschiebung von 150.9 ppm in **2** auf 158.1 ppm für **34**-PF₆ noch deutlicher erkennbar (Abb. 38). Ebenso erfährt das zum Stickstoff benachbarte quartäre Kohlenstoff-Atom eine starke Entschirmung von 138.0 ppm auf 148.7 ppm. Auch dieses ist bereits in der entsprechenden Literatur beschrieben. Mit einem Wert von 51.1 ppm tritt das Phosphor-Atom des Triphenylphosphan-Liganden im ³¹P-NMR-Spektrum im erwarteten Bereich in Resonanz. Die Wellenzahl der C≡N-Schwingung der Propionitril-Schutzgruppen ändert sich im IR-Spektrum nach der Koordination an das Metallzentrum nur geringfügig auf 2250 cm⁻¹.

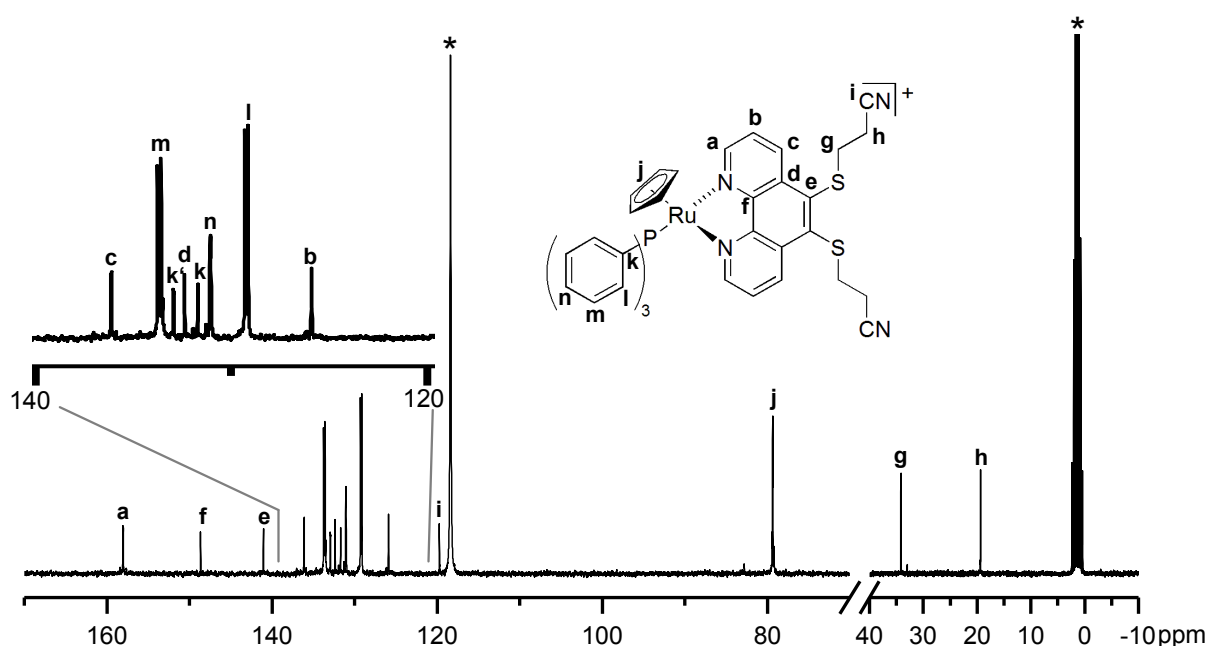
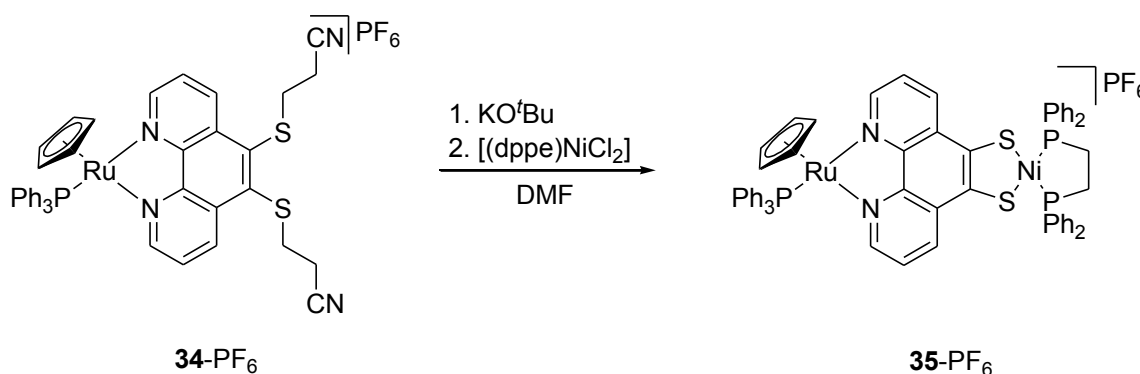


Abb. 38: ¹³C-NMR-Spektrum von **34**-PF₆ mit vollständiger Zuordnung der Signale (in CD₃CN*).

Mit dem Ziel Zugang zu ersten dinuklearen Komplexen mit **phendt**²⁻ als Brückenligand zu erhalten, wurden ausgehend von **34**-PF₆ die beiden Schutzgruppen mit KO^tBu als Base entfernt (Schema 37). Anschließend erfolgte eine Umsetzung mit [(dppe)NiCl₂], um unter Bildung von Kaliumchlorid eine Koordination der Dithiolen-Einheit an das thiophile Nickelzentrum zu erreichen. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel als stationäre Phase wurde ein rotes Pulver erhalten, wobei der dinukleare Komplex **35**-PF₆ auf Dauer in Lösung luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist.



Schema 37: Synthese des ersten heterodinuklearen Komplexes **35**-PF₆ mit 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat als Brückenligand.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich anhand der Verschiebung für den Triphenylphosphan-Liganden im ³¹P-NMR-Spektrum (in CD₃CN) verfolgen. Ein nach der Zugabe der Base aufgenommenes Spektrum zeigt eine schwache Entschirmung von 51.1 ppm für **34**-PF₆ zu 52.2 ppm für das intermediäre Kation. Nach der Koordination des Nickels zum Produkt **35**-PF₆ ist das Phosphan wieder etwas stärker abgeschirmt und tritt bei 52.0 ppm in Resonanz. Die beiden Phosphor-Atome des dppe-Liganden am Nickel-Zentrum treten als Singulett bei 59.5 ppm auf und sind damit im Vergleich zum [(dppe)NiCl₂] mit 58.7 ppm schwach tieffeld-verschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum fällt auf, dass das Signal mit der größten chemischen Verschiebung für die beiden Protonen in ortho-Position zum Stickstoff innerhalb des **phendt**²⁻-Brückenliganden statt bei 9.61 ppm für **34**-PF₆ bei 9.16 ppm für **35**-PF₆ zu finden ist. Dabei ist die Kopplungskonstante mit ungefähr 5 Hz für die ³J_{HH}-Kopplung nahezu unverändert. Eine weitere, vollständige Zuordnung lässt sich sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR auf Grund der Vielzahl an Signalen im aromatischen Bereich nicht erreichen.

Der Erfolg der Synthese des ersten heterodinuklearen Komplexes mit **phendt**²⁻ als Brückenligand wird neben dem Signal bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1127 für **35**⁺ im ESI-Massenspektrum insbesondere durch die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle belegt (Abb. 39). Dabei kristallisiert die Verbindung in Form von roten Blöcken im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten sowie 1.5 Molekülen Fluorbenzol in jeder Elementarzelle. Weiterhin sind sowohl das Hexafluorophosphat-Gegenion sowie auch ein Phenyl-Ring des dppe-Liganden am Nickel fehlgeordnet. Nach dem Entfernen der Schutzgruppen und der Koordination des Nickel-

Zentrums ist der Schwefel-Schwefel-Abstand in dem zweikernigen Komplex **35**-PF₆ leicht verkürzt und beträgt nun 3.1074(8) Å, woraus sich ein Bisswinkel am Nickel von 92.30(2)° ergibt. Die C–C-Bindungslänge innerhalb der Dithiolen-Einheit ist mit 1.369(3) Å im Vergleich zur Ausgangsverbindung **34**-PF₆ nahezu unverändert. Damit ist diese kürzer als eine C–C-Bindung im aromatischen Benzol, was für einen höheren Doppelbindungsanteil spricht. Bei den C–S-Bindungen handelt es sich mit im Mittel 1.75 Å der Länge nach um Einfachbindungen, so dass die Dithiolen-Einheit in der Tat als En-1,2-dithiolat **A**²⁻ aufgefasst werden kann (Schema 1).

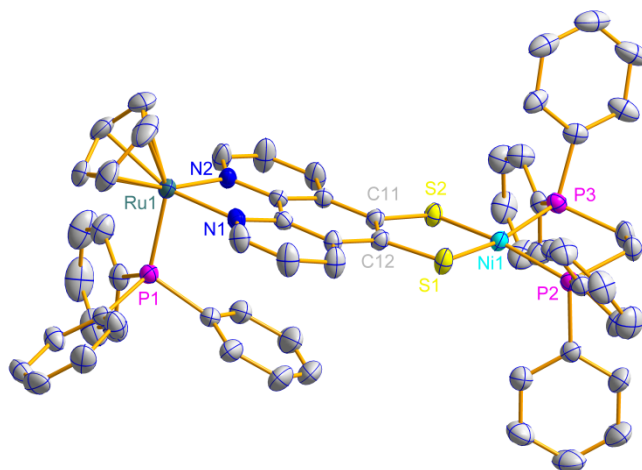


Abb. 39: Molekülstruktur von **35**⁺ im Einkristall. Die Wasserstoffatome, das fehlgeordnete Hexafluorophosphat-Gegenionen sowie der fehlgeordnete Phenyl-Ring am P3 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S1–S2 3.1074(8), S1–Ni1 2.1517(6), S2–Ni1 2.1572(6), C11–C12 1.369(3), S1–C12 1.744(2), S2–C11 1.746(2), N1–N2 2.614(3), Ru1–P1 2.3010(7), Ru1–N1 2.072(2), Ru1–N2 2.101(2), Ni1–P2 2.1659(6), Ni1–P3 2.1516(6), S1–Ni1–S2 92.30(2), N1–Ru1–N2 77.57(7), P2–Ni1–P3 86.76(2), S1–C12–C11–S2 0.9(3).

Die Schwefel-Nickel-Bindungslängen sind mit einem Mittelwert von 2.15 Å ein wenig kürzer als in den neutralen (dppe)Ni-Komplexen **26** und **28** mit den triazol-basierten Dithiolaten mit durchschnittlich 2.19 Å. Wie in diesen Komplexen ist auch in **35**-PF₆ das Nickel-Zentrum nicht vollständig quadratisch-planar koordiniert. So sind wiederum die beiden Phosphoratome des dppe-Liganden entgegengesetzt leicht über bzw. unter der S1–Ni1–S2-Ebene angeordnet, wobei diese mit der P2–Ni1–P3-Ebene einen Winkel von 18.39(3)° bildet. Bemerkenswert ist die Faltung der S-S-Achse um einen Winkel von 5.34(6)°, die damit mehr als doppelt so groß wie in **26** oder **28** ist. Dem Gegenüber ist die Verdrillung innerhalb der Dithiolen-Einheit (S1–C12–C11–S2) mit einem Winkel von 0.9(3)° im Vergleich zum Edukt **34**-PF₆ mit 5.9(5)° vernachlässigbar. Durch den **phend**²⁻-Brückenliganden ergibt sich ein intramolekularer Ru1–Ni1-Abstand von 8.2930(3) Å. Die Änderung der elektronischen Situation für den Triphenylphosphan-Liganden am Ruthenium(II) spiegelt sich neben dem ³¹P-NMR-Spektrum auch in einer leicht verkürzten Bindungslänge von 2.315(1) Å im Edukt auf 2.3010(7) Å für den zweikernigen Komplex wider. Der Bisswinkel vom Phenanthrolin zum

Ruthenium-Zentrum ist hingegen fast unverändert im Bereich von 77° , wobei das Zentralatom wiederum verzerrt tetraedrisch koordiniert ist.

Neben der Strukturaufklärung steht für die dinuklearen Komplexe die Aufklärung der elektronischen Struktur im Fokus des Interesses. Daher sind hier für die beiden monokationischen Komplexe die aufgenommenen Zyklovoltammogramme im Vergleich zu dem Komplex mit dem unsubstituierten 1,10-Phenanthrolin als Ligand abgebildet (Abb. 40). Im einkernigen Komplex **34**-PF₆ tritt neben einer reversiblen Oxidation (0.69 V) für Ru(II)→Ru(III) und eine irreversible Reduktion (-1.79 V) auf. Bei der unsubstituierten Verbindung [Cp(PPh₃)Ru(phen)]PF₆ (mit phen = 1,10-Phenanthrolin) sind hingegen beide Prozesse bei 0.57 V bzw. -1.96 V reversibel. Die Irreversibilität bei **34**-PF₆ könnte auf die reduktive Entfernung der Propionitril-Schutzgruppen vom Schwefel zurückgeführt werden, wie es bspw. auch bei den Benzyl-Schutzgruppen möglich ist (s. Kap. 2.2.1). Im zweikernigen Komplex **35**-PF₆ ist im oxidativen Bereich ein neues irreversibles Signal bei 0.32 V zu beobachten, was der Nickel-Dithiolen-Einheit zugeordnet werden kann. Dieses Potential liegt damit in einem Bereich, wie es schon bei den Neutralkomplexen **26** und **28** mit triazol-basierten Dithiolen-Liganden an einem (dppe)Ni-Kern vorgefunden wurde (s. Kap. 2.2.2). Ein denkbarer Prozess ist die Oxidation des Nickel-Zentrums von +II zu +III. Die zweite Möglichkeit stellt die Oxidation der Dithiolen-Funktion dar, so dass das Nickel-Zentrum unverändert bleibt und es sich wie in den Triazol-Dithiolat-Komplexen um einen *non-innocent ligand* handelt. Da das gefundene Potential in **35**-PF₆ mit denjenigen in **26** und **28** übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass auch hier die Oxidation an der Dithiolen-Einheit abläuft.

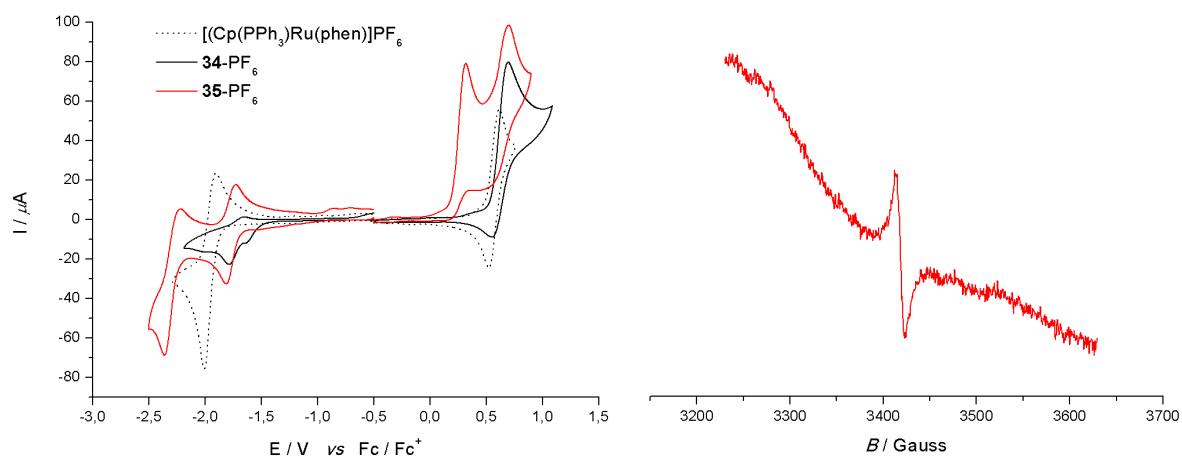


Abb. 40: Zyklovoltammogramme (links) von **34**-PF₆ (schwarz, durchgehend), **35**-PF₆ (rot) sowie zum Vergleich [Cp(PPh₃)Ru(phen)]PF₆ (schwarz, gestrichelt) (in CH₃CN, 0.15 M *n*-Bu₄NPF₆, 50 mV/s). Zusätzlich EPR-Spektrum (rechts) von **35**-PF₆ (rot) in gefrorener CH₂Cl₂-Lösung nach Reduktion mit Cp*₂Co.

Die beiden auftretenden Reduktionen (-1.77 bzw. -2.29 V) sind im zweikernigen Komplex nun reversibel und können dem Phenanthrolin-Brückenliganden mit Ru(II)(phen)→Ru(II)(phen⁻) bzw. Ru(II)(phen⁻)→Ru(II)(phen²⁻) zugeordnet werden. Dieses

wird insbesondere durch ein X-Band-EPR-Spektrum in gefrorener CH_2Cl_2 -Lösung nach Reduktion mit Cp^*_2Co nahegelegt (Abb. 40). In diesem sind weder eine Hyperfeinkopplung zum Phosphor des Triphenylphosphan-Liganden am Ruthenium-Zentrum noch zu den beiden Phosphor-Atomen des dppe-Liganden am Nickel-Zentrum zu beobachten, wie es bei einer Reduktion eines der Metallzentren der Fall sein müsste. Inwiefern eine schwache Kopplung zu den beiden Stickstoff-Atomen des **phendt**²⁻-Grundkörpers ausgebildet ist, lässt sich aus dem vorliegenden Spektrum nicht beurteilen.

Diese Rückschlüsse werden durch DFT-Rechnungen gestützt (Abb. 41).^[68] Das HOMO ist hauptsächlich über die Nickel-Dithiolat-Einheit verteilt. Sowohl das LUMO als auch das LUMO+1 hingegen sind auf dem **phendt**²⁻-Brückenliganden lokalisiert. Das bedeutet, dass die Oxidation (Entfernung des Elektrons mit der höchsten Energie aus dem HOMO) am Schwefel stattfindet und dass die Reduktion (Addition eines Elektrons in das nächste freie Orbital) am Phenanthrolin-Liganden abläuft.

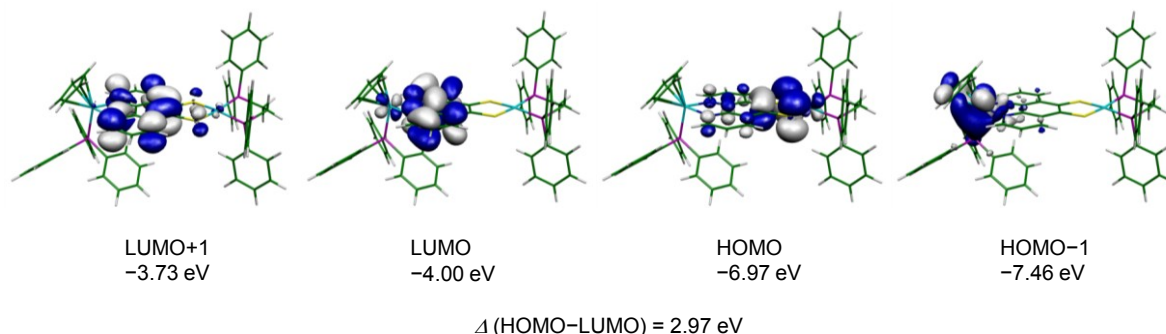


Abb. 41: Ausgewählte Molekülorbitale des zweikernigen **35**- PF_6 (Bedingungen: b3lyp-Funktional, 6-311g(d, p)-Basissatz für C, H, N, Ni, P, S und quasirelativistisches ECP28MWB für Ru (44 Elektronen) mit 8s7p6d2f1g/[6s5p3d2f1g]-Basissatz (28 Valenzelektronen)).

Beim Vergleich der UV/vis-Spektren wird deutlich, dass der einkernige Komplex **34**- PF_6 ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten wie die unsubstituierte Verbindung $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})]\text{PF}_6$ zeigt (Abb. 42).^[76a] Dabei sind die Banden für **34**- PF_6 jedoch leicht bathochrom verschoben, was insbesondere an der für diesen Verbindungstyp typischen *charge-transfer*-Bande mit einem Shift von 403 nm für $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})]\text{PF}_6$ zu 421 nm für **34**- PF_6 deutlich wird. Das Absorptionsverhalten des zweikernigen Komplexes **35**- PF_6 wird durch das Ru(II)(phen)-Chromophor dominiert und absorbiert fast über den gesamten Bereich bis hin zu 550 nm. Dabei lässt sich am Ehesten die Schulter bei 496 nm der charakteristischen *charge-transfer*-Bande zuordnen, die damit eine noch weitere Rotverschiebung erfahren hat. Im Bereich von 600 nm sind - auch bei höher konzentrierten Proben - überraschenderweise keine definierten Banden für $d \rightarrow d$ -Übergänge innerhalb der Dithiolat-Nickel-Einheit wie bspw. in **26** oder **28** zu finden (Abb. 29). Dieses deutet darauf hin, dass sich die d -Zustände der Nickel-dithiolat-Einheit mit denen des Phenanthrolin-Brückenliganden mischen. In Folge dessen verschiebt sich die Bande für die $d \rightarrow d$ -Übergänge hin zu kleineren Wellenlängen und wird von den anderen Banden $< 550 \text{ nm}$

überlagert. Die Banden zwischen 200 und 300 nm sind sämtlich $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im Phenanthrolin-Grundkörper zu zuordnen. Diese finden bereits im $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})]\text{PF}_6$ (z. B.: 266 nm) statt und erfahren sowohl für **34**- PF_6 (268 nm) als auch für **35**- PF_6 (274 nm) schwache bathochrome Verschiebungen und nehmen, insbesondere für **35**- PF_6 , in der Intensität deutlich zu.

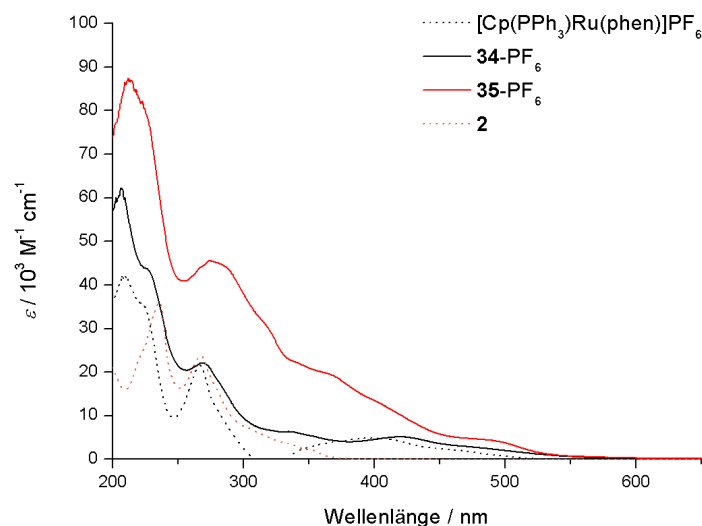


Abb. 42: UV/vis-Spektren von **34**- PF_6 (schwarz, durchgehend), **35**- PF_6 (rot) sowie zum Vergleich $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})]\text{PF}_6$ (schwarz, gestrichelt) und dem unkoordinierten Liganden **2** (orange, gestrichelt) (in CH_3CN).

Um die elektronische Situation in dinuklearen Komplexen mit **phendt**²⁻ als Brückenligand genauer zu beleuchten, wurden von **34**- PF_6 und **35**- PF_6 IR- und Raman-Messungen (Anregung bei 473 nm) durchgeführt. Um eine Zuordnung einzelner Banden zu erreichen wurden die erhaltenen Spektren mit denen von KPF_6 , PPh_3 , $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}]$, phen und $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$ verglichen (s. Anhang 4-10).

Am Auffälligsten ist die Abwesenheit einer Bande für die symmetrische PF_6 -Schwingung im Raman-Spektrum von **34**- PF_6 und **35**- PF_6 und ebenso bei $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$ nach einer Anregung bei 473 nm im Bereich von 800 cm^{-1} . Auch nach einer Anregung außerhalb des Absorptionsbereiches bei 784 nm tritt bspw. im $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$ keine Bande für die symmetrische PF_6 -Schwingung auf. Ebenso lässt sich bei einer Raman-Messung von $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$ in einer Acetonitril-Lösung keine entsprechende Bande detektieren. Die Bande für die antisymmetrische PF_6 -Schwingung ist jedoch in den jeweiligen IR-Spektren im Bereich von 850 cm^{-1} existent und überlagert sich in $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$, **34**- PF_6 und **35**- PF_6 mit einer Mode des Phenanthrolin-Grundgerüsts bei 853 cm^{-1} .^[77] Dass im IR-Spektrum das Vorhandensein des PF_6 -Gegenions beobachtet wird, während die A_{1g} -Schwingung in dem entsprechenden Raman-Spektrum nur mit geringer Intensität auftritt, ist bereits für einige andere Verbindungen in der Literatur beschrieben worden.^[78]

Für unkoordiniertes PPh_3 ist die Bande mit der größten Raman-Intensität bei 996 cm^{-1} zu finden. Die charakteristische Bande für die C=C-Valenzschwingung mit der höchsten Energie tritt bei 1581 cm^{-1} auf und ist zudem schwach IR-aktiv. Durch die Koordination an das Ruthenium-Zentrum in $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}]$ erfolgt eine Änderung auf 1619 cm^{-1} . Diese Bande ist auch in den jeweiligen Raman-Spektren für die durch einen Phenanthrolin-Grundkörper koordinierten Komplexe $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$, **34**- PF_6 und **35**- PF_6 unverändert bei etwa 1620 cm^{-1} zu finden. Zusätzlich tritt in diesen Komplexen bei etwa 1390 cm^{-1} eine Bande von geringerer Intensität für die C=C-Valenzschwingungen des Cp-Liganden am Ruthenium auf. Von besonderem Interesse ist die Zuordnung der Energie für die C=C-Valenzschwingung der beiden Kohlenstoffatome in 5- und 6-Position des 1,10-Phenanthrolin-Grundgerüsts. Für die Komplexe des Typs $[(\text{mnt})_2\text{Ni}]^{2-/1-}$ wird von einer Energie von 1482 cm^{-1} für die C=C-Schwingung im IR-Spektrum berichtet.^[79] Auf Grund des starren Rückgrats lässt sich jedoch für das hier betrachtete System mit **phendt**²⁻ als Brückenligand keine isolierte Schwingung beobachten, sondern es treten Kopplungen aus C=C-Valenzschwingung ($\nu_{\text{C=C}}$) und C-H-Deformationsschwingungen ($\delta_{\text{C-H}}$) mit jeweils unterschiedlichen Anteilen auf. Eine Frequenzanalyse legt dabei eine Grenze von einer Wellenzahl von etwa 1500 cm^{-1} nahe. Dabei sollte die Energie der Kombination $\nu_{\text{C=C}}/\delta_{\text{C-H}}$ über dieser Grenze liegen und die der Kombination $\delta_{\text{C-H}}/\nu_{\text{C=C}}$ bei bzw. knapp darunter (Tab. 4). Als problematisch für eine eindeutige Zuordnung erweist sich weiterhin die unterschiedliche Zuordnung von Schwingungsmoden für 1,10-Phenanthrolin oder auch für $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ in der Literatur, die sich teilweise widerspricht.^[77, 80]

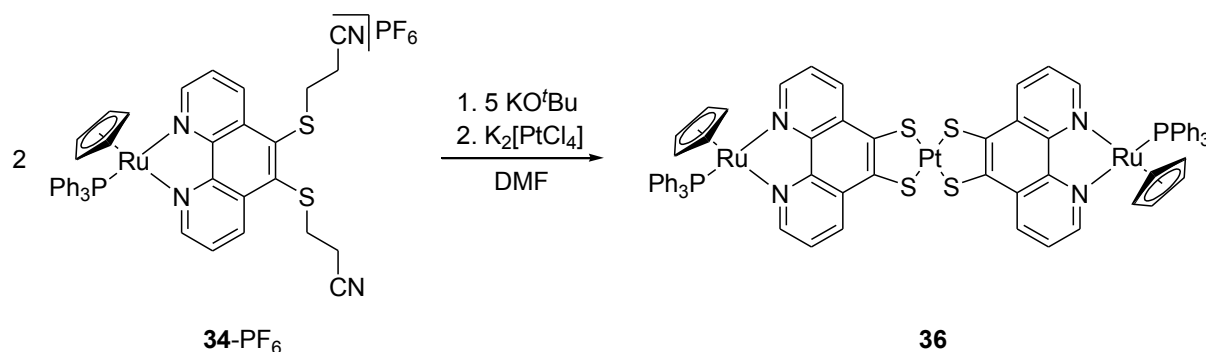
Tab. 4: Übersicht über die Energien für $\nu_{\text{C=C}}/\delta_{\text{C-H}}$ - bzw. $\delta_{\text{C-H}}/\nu_{\text{C=C}}$ -Schwingungen (in cm^{-1}).

	$\nu_{\text{C=C}}/\delta_{\text{C-H}}$	Raman	IR	$\delta_{\text{C-H}}/\nu_{\text{C=C}}$	Raman	IR
phen	1589	w	w	1502	w	m
$[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$	1557	w	---	1498	s	---
34 - PF_6	1533	m	w	1479	---	w
35 - PF_6	1531	m	---	1483	w	w

Die Bande mit der höchsten Intensität im Raman-Spektrum des phen hat eine Energie von 1404 cm^{-1} , gibt eine $\delta_{\text{C-H}}$ -Schwingung wider und ist im IR-Spektrum inaktiv.^[77a] Die Bande bei 1502 cm^{-1} ist sowohl IR- als auch Raman-aktiv und beschreibt eine kombinierte $\delta_{\text{C-H}}/\nu_{\text{C=C}}$ -Schwingung. Die interessante $\nu_{\text{C=C}}/\delta_{\text{C-H}}$ -Schwingung wird durch die Bande bei 1589 cm^{-1} repräsentiert und ist ebenfalls schwach IR- und Raman-aktiv. Bei der Koordination des phen-Liganden zu $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$ ändern sich diese Energien auf 1557 cm^{-1} und ist nur im Raman-Spektrum zu finden. Zusätzlich sind nun mit Banden bei 1675 und 1642 cm^{-1} zwei Schwingungen im Grundgerüst des koordinierten 1,10-Phenanthrolins zu beobachten, deren Energien größer als diejenige für die C=C-Valenzschwingung im koordinierten PPh_3 mit 1620 cm^{-1} sind. In Folge der Substitution mit zwei

2-Cyanoethylsulfanyl-Funktionen zu **2** und Koordination des Liganden zu **34**-PF₆ sind nun keine Banden mit Wellenzahlen oberhalb von den 1620 cm⁻¹ für die C=C-Valenzschwingungen des koordinierten PPh₃ zu erkennen. Außerdem ändert sich die Energie für die interessante $\nu_{(C=C)}/\delta_{(C-H)}$ -Schwingung von 1589 cm⁻¹ auf 1533 cm⁻¹ und ist nur im Raman-Spektrum zu erkennen. Auch die Bande für die $\delta_{(C-H)}/\nu_{(C=C)}$ -Schwingung wird zu kleineren Wellenzahlen auf 1479 cm⁻¹ verschoben und tritt sowohl im Raman- als auch schwach im IR-Spektrum auf. Das Entfernen der Schutzgruppen und Koordination des Nickels zu **35**-PF₆ hat entgegen den Erwartungen kaum Einfluss auf die Energien. Die Bande für die $\nu_{(C=C)}/\delta_{(C-H)}$ -Schwingung liegt unverändert bei 1531 cm⁻¹ und ist wiederum nur im Raman-Spektrum zu detektieren. Die Bande für die $\delta_{(C-H)}/\nu_{(C=C)}$ -Schwingung ist ebenfalls fast unverändert und tritt sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum bei 1483 cm⁻¹ auf.

Im Hinblick auf die prinzipielle Synthese von Metallkomplexen mit mehr als zwei Kernen wurden erste Versuche durchgeführt. So gelingt unter Verwendung von zwei Äquivalenten **34**-PF₆ sowie einem Überschuss an KO^tBu als Base und Zugabe eines Äquivalents K₂[Pt(II)Cl₄] der Zugang zum dreikernigen Neutralkomplex **36**, in dem das Platin(II)-Zentrum chelatartig über die beiden Dithiolat-Funktionen koordiniert ist (Schema 38).



Schema 38: Synthese des dreikernigen Neutralkomplexes **36**.

Im ³¹P-NMR-Spektrum findet sich eine Änderung in Form einer leichten Entschirmung der Triphenylphosphan-Liganden von 51.1 ppm für **34**-PF₆ zu 51.8 ppm für **36**. Auch im MALDI-Massenspektrum wird die Existenz des dreikernigen Neutralkomplexes durch einen Molekülpeak bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1536 bestätigt (Abb. 43). Weitere auftretende Signale lassen sich dem Verlust von einem (*m/z* 1275) oder zwei PPh₃-Liganden (*m/z* 1012) zuweisen. Im Zyklovoltammogramm ist neben einer irreversiblen Oxidation bei 0.66 V, die man durch Vergleich mit **34**-PF₆ dem Übergang Ru(II)→Ru(III) zuordnen kann, eine zusätzliche irreversible Oxidation bei 1.52 V zu erkennen (Abb. 43). Diese kann entweder der Oxidation des Platin-Zentrums oder der Dithiolen-Einheiten zugewiesen werden.

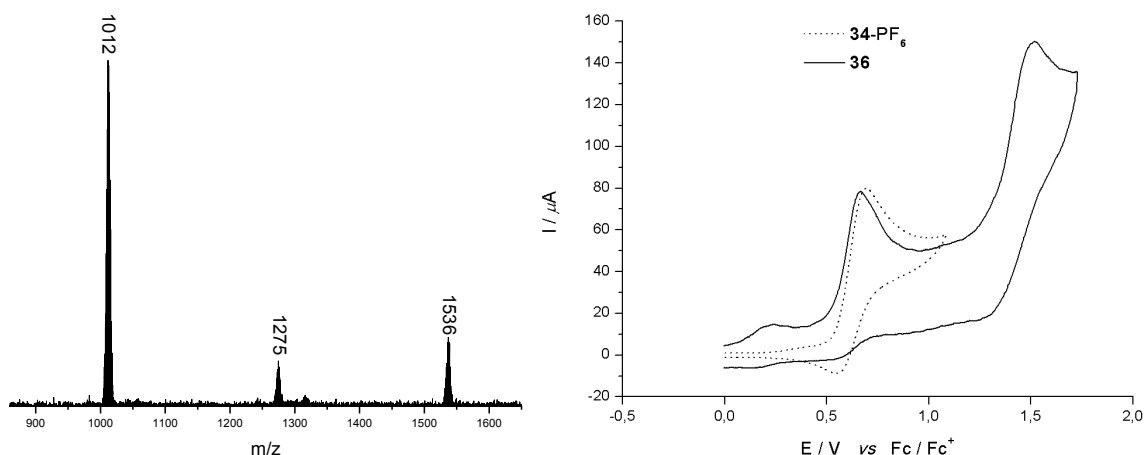
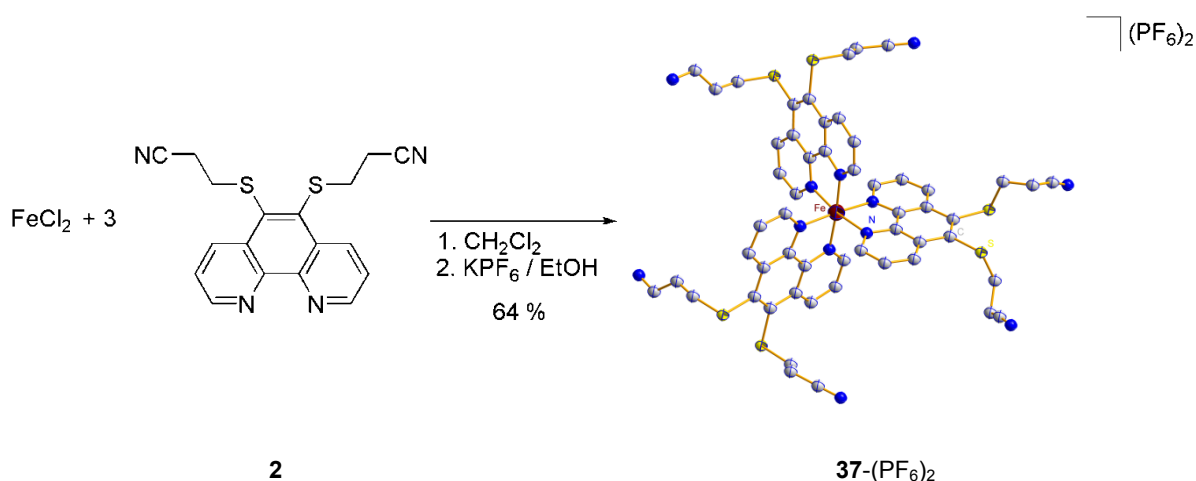


Abb. 43: Ausschnitt aus einem MALDI-Massenspektrum (links) von **36** sowie Ausschnitt aus den Zyklovoltammogrammen (rechts) von **34-PF₆** (schwarz, gestrichelt) und **36** (schwarz, durchgehend) (in CH₃CN, 0.15 M *n*-Bu₄NPF₆, 50 mV/s bzw. 150 mV/s).

Der Aufbau supramolekularer Verbindungen mit **phendt**²⁻ konnte auch auf der Diimin-Seite weiter vorangetrieben werden. Durch die Umsetzung von FeCl₂ mit der dreifachen Menge an Ligand **2** wurde ein Ferroin-Analogon **37**-(PF₆)₂ synthetisiert (Schema 39). Dieses bildete sich in Dichlormethan innerhalb weniger Sekunden, was an dem Farbumschlag zu tief rot erkennbar war. Anschließend wurde der luft- und feuchtigkeitsstabile Komplex durch Kation-Austausch in einer guten Ausbeute von 64 % aus Ethanol ausgefällt.



Schema 39: Synthese des Ferroin-Analogons **37**-(PF₆)₂ mit Molekülstruktur von **37**²⁺ im Einkristall zur Identitätsbestätigung als *ball-and-stick model*. Die Wasserstoffatome sowie die fehlgeordneten Propionitril-Seitenketten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Identität der Verbindung **37**-(PF₆)₂ konnte trotz starker Fehlordnungsprobleme durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Änderungen der chemischen Verschiebungen in den drei koordinierten Liganden in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in dem bereits vorgestellten Komplex

34-PF₆. Im Zyklovoltammogramm ist für das Potential, das benötigt wird um Fe(II) zu Fe(III) zu oxidieren, eine deutliche Erhöhung von 0.68 V für Ferroin auf 0.80 V für **37**-(PF₆)₂ abzulesen (Abb. 44).^[81] Diese Erhöhung ist bereits beim Vergleich von **34**-PF₆ mit dem unsubstituierten [Cp(PPh₃)Ru(phen)]PF₆ beobachtet worden. Ebenso treten auf Grund der Abspaltung der Propionitril-Seitenketten von den Schwefelatomen eine Reihe von irreversiblen Reduktionen ab -1.55 V auf.

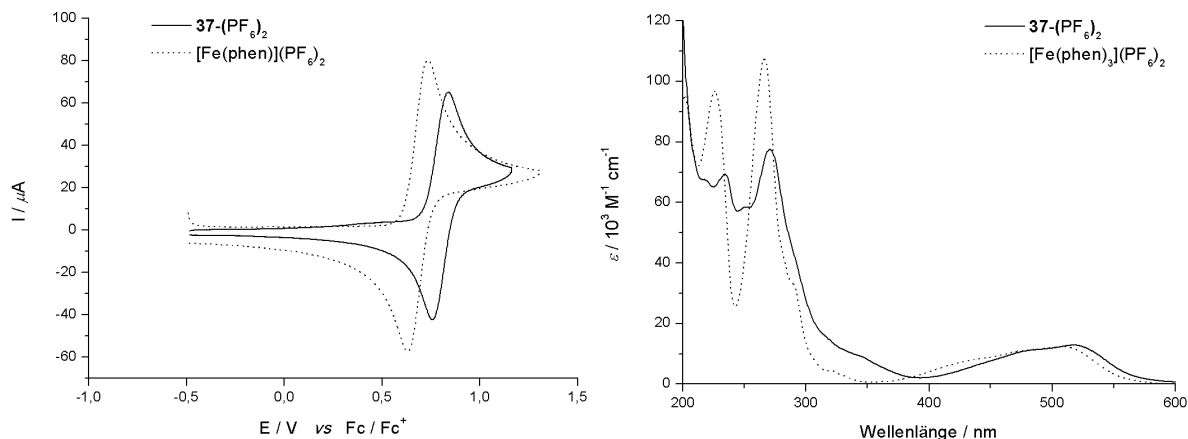
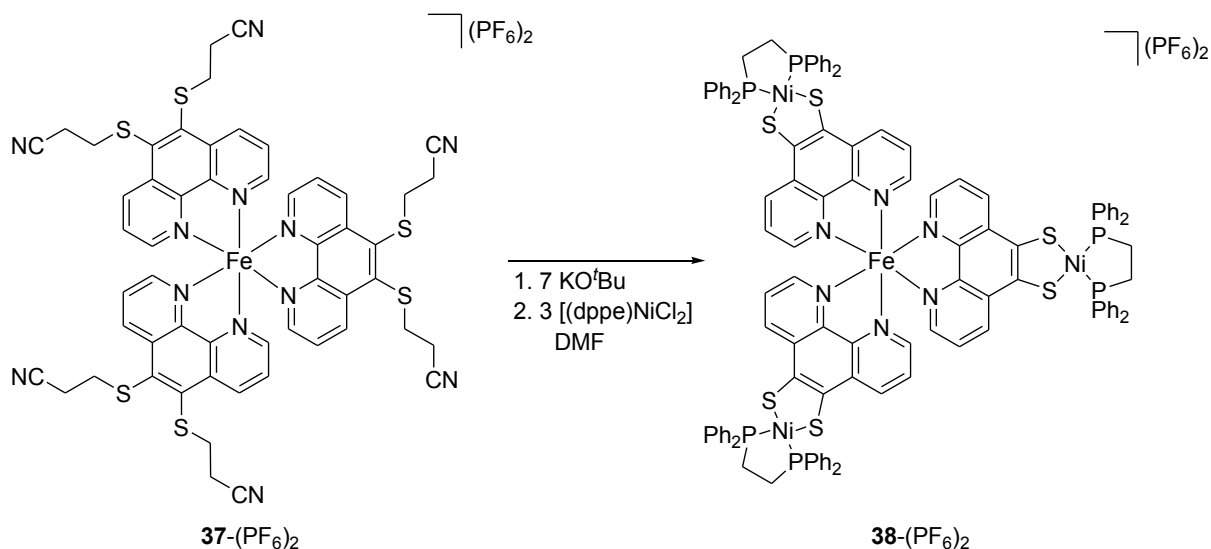


Abb. 44: Ausschnitt aus einem Zyklovoltammogramm (links, in CH₃CN, 0.15 M *n*-Bu₄NPF₆, 150 mV/s) und UV/vis-Spektrum (rechts) von **37**-(PF₆)₂ (schwarz, durchgehend) im Vergleich mit [Fe(phen)₃](PF₆)₂ (schwarz, gestrichelt).

Der für die charakteristische rote Farbe verantwortliche *metal-to-ligand charge-transfer* Übergang ist im UV/vis-Spektrum beim Vergleich mit Ferroin von 509 nm zu 518 nm schwach rotverschoben (Abb. 44). Die Banden unterhalb 350 nm rühren von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb der koordinierten 1,10-Phenanthrolin-Liganden her.

Ausgehend von dem Ferroin-Analogon **37**-(PF₆)₂ wurde daraufhin versucht, alle sechs Schutzgruppen zu entfernen, um anschließend zu dem vierkernigen Komplex **38**-(PF₆)₂ zu gelangen (Schema 40).



Schema 40: Erfolgreiche Synthese des vierkernigen Komplexes **38**-(PF₆)₂.

Die erfolgreiche Synthese wird durch ein aufgenommenes ESI-Massenspektrum bestätigt. In diesem lässt sich das Signal mit der größten Intensität bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1077 dem vierkernigen Komplex 38^{2+} zuordnen (Abb. 45). Auch stimmen gemessenes und berechnetes Isotopen-Muster überein. Weiterhin sind bei m/z 903 und m/z 728 die jeweiligen drei- und zweikernigen Zwischenstufen zu erkennen.

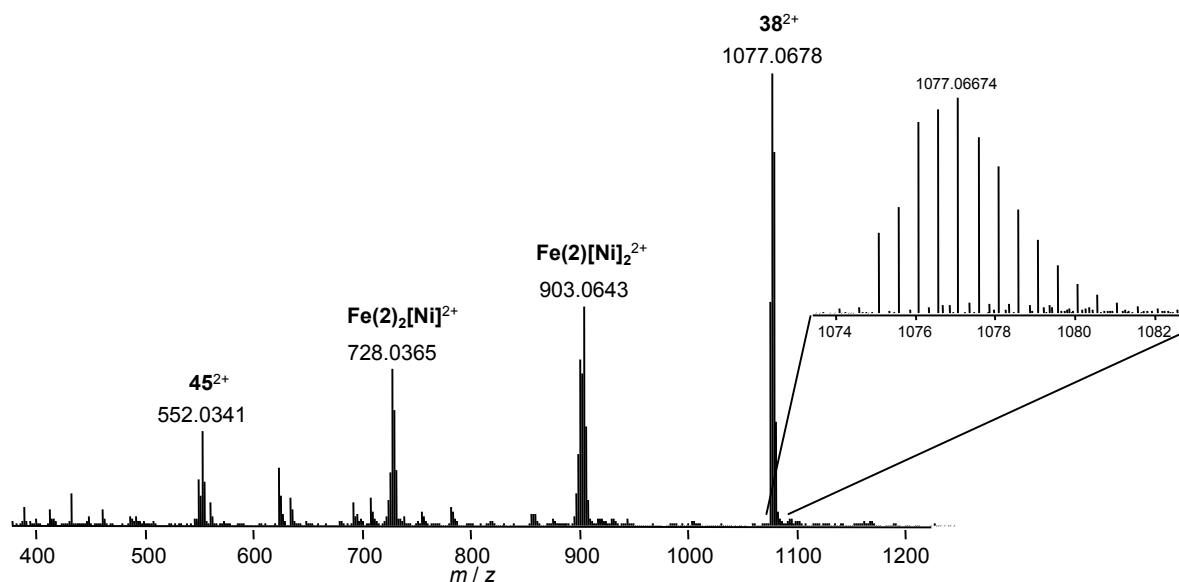


Abb. 45: ESI-Massenspektrum des vierkernigen Komplexes $38-(PF_6)_2$ (mit $[Ni] = (\text{phendt})Ni(\text{dppe})$).

2.3.2 Darstellung von Komplexen mit 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat für die Photokatalyse

Wie in Kap. 1.1 bereits erwähnt, beruht das katalytisch aktive Zentrum innerhalb der in der Natur vorkommenden Hydrogenase-Enzyme auf Eisen/Eisen- oder Eisen/Nickel-Thiolat-Cofaktoren.^[3] Das Potential des **phendt**²⁻ liegt nun darin, analog zum Aufbau der GRÄTZEL-Zelle ein Photozentrum bspw. auf Ru(II)-Basis mit drei bidentaten aromatischen Stickstoff-Liganden zu synthetisieren, an das über die Schwefel-Funktionen Hydrogenasemodelle zur katalytischen Wasserstoffentwicklung direkt kovalent gebunden werden können. Dieses entspricht einer Verknüpfung auf molekularem Level (Abb. 46)! Daher sollen in diesem Kapitel synthetisierte Komplexe, in denen ein Photozentrum über das **phendt**²⁻ als Brückenligand mit einem zweiten Metallzentrum verbunden ist, vorgestellt und deren Elektronen- bzw. Energietransfer-Eigenschaften diskutiert werden.

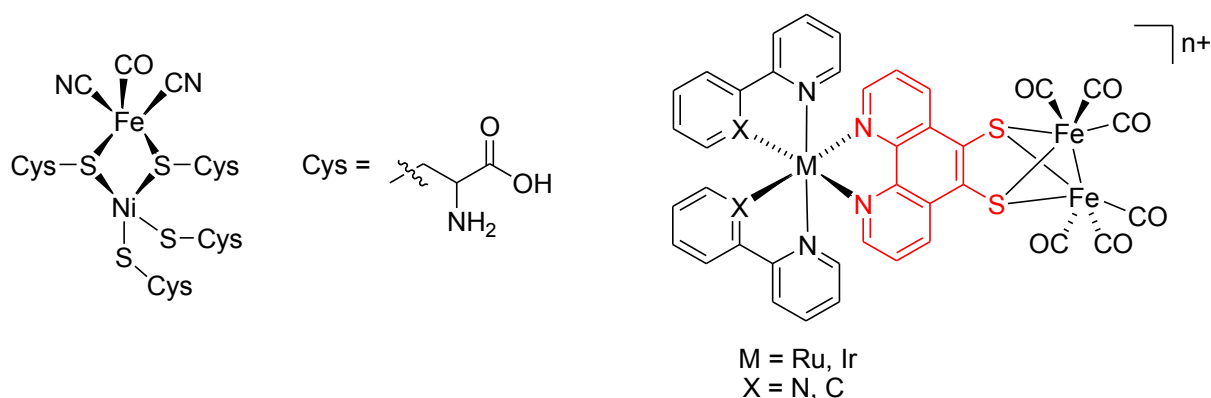
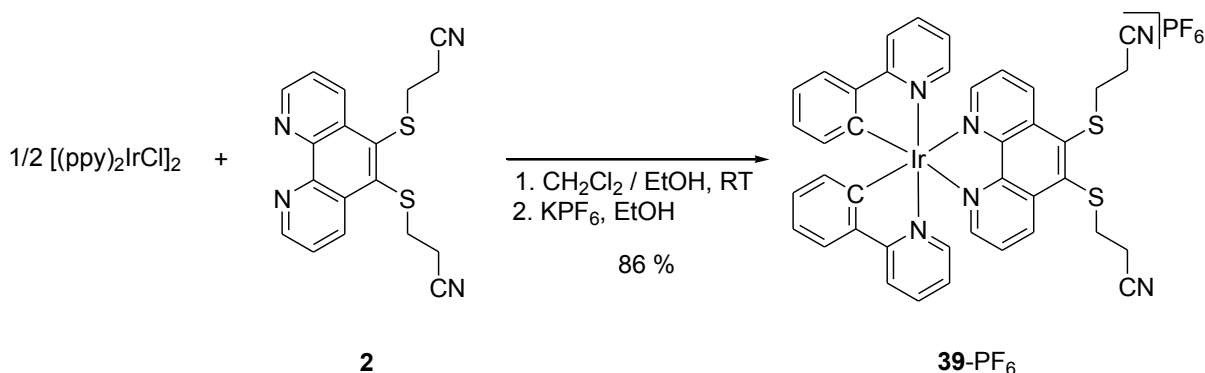


Abb. 46: Struktur des aktiven Zentrums innerhalb von Hydrogenaseenzymen (links) sowie eines möglichen Hydrogenasemodells mit **phen**²⁻ (rot) als Brückenligand (rechts).

Zurzeit werden bspw. Ir(III)-Verbindungen mit 2,2'-Phenyl-1'yl-pyridin (ppy) als Liganden intensiv als Photosensitizer für die homogene Photokatalyse erforscht.^[82] Die Synthese eines Ir(III)-Photozentrums mit dem Dithioether-Derivat **2** als Ligand erfolgte durch dessen Umsetzung mit [(ppy)₂IrCl]₂ in einem Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol (Schema 41). Der Ablauf der Reaktion ließ sich an der Umwandlung einer gelben Suspension zu einer orangefarbenen Lösung erkennen. Anschließend wurde der luft- und feuchtigkeitsstabile einkernige Komplex **39**-PF₆ durch Kation-Austausch aus Ethanol ausgefällt.



Schema 41: Synthese von **39**-PF₆ unter Verwendung eines bekannten Photosensitizers auf Ir(III)-Basis.

Auch diese Verbindung konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestätigt und charakterisiert werden (Abb. 47). Dabei kristallisiert die Verbindung in Form von gelben Blöcken im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten sowie einem Molekül Dichlormethan in jeder Elementarzelle. Zudem sind beide Propionitril-Seitenketten fehlgeordnet. Das Iridium(III)-Zentrum ist - schon allein bedingt durch den kleinen Bisswinkel des Diimin-Liganden von 77° - nicht vollkommen oktaedrisch koordiniert. So beträgt bspw. der Winkel zwischen den beiden *trans*-ständigen Stickstoff-Atomen N2-Ir1-N2* nur 172.0(2)° statt der idealen 180°.

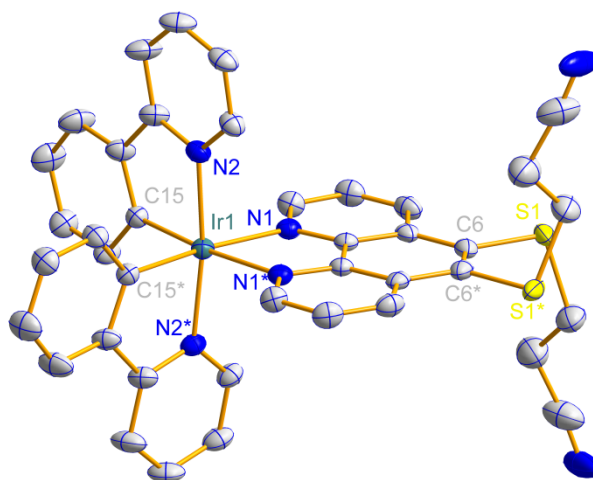
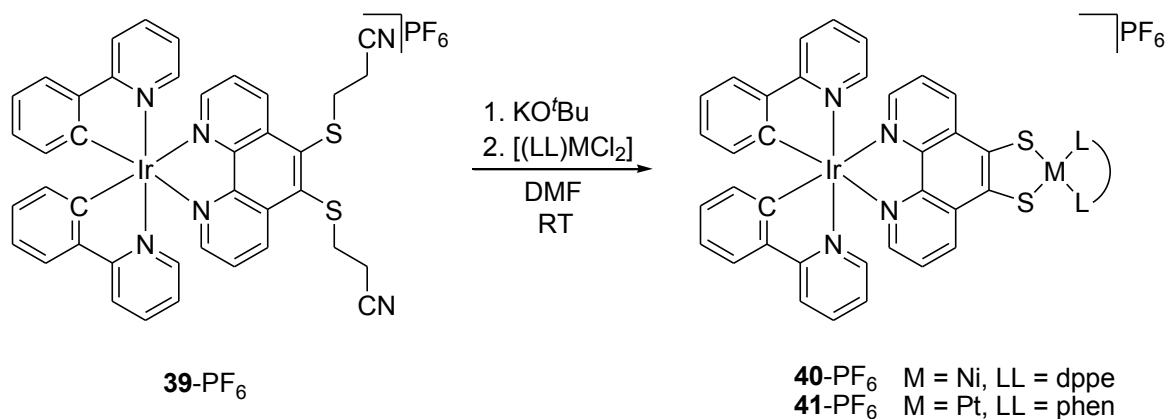


Abb. 47: Molekülstruktur von **39**⁺ im Einkristall. Die Wasserstoffatome, die zweiten Atomlagen der Propionitril-Seitenketten sowie das Hexafluorophosphat-Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-S1* 3.292(2), C6-C6* 1.3775(9), N1-N1* 2.660(6), Ir1-N1 2.137(3), Ir1-N2 2.048(3), Ir1-C15 2.009(3), N1-Ir1-N1* 77.0(2), N2-Ir1-N2* 172.0(2), N2-Ir1-C15 80.3(1), N1-Ir1-N2 89.5(1), N1-Ir1-C15* 97.3(1), S1-C6-C6*-S1* 2.9(5).

Das Zentralatom liegt auf einer speziellen Lage, wobei keine Spiegelebene sondern eine C_2 -Achse vorliegt. Ansonsten sind die *cis*-C,C- und *trans*-N,N-Stellung der ppy-Liganden, die Iridium-Kohlenstoff- und Iridium-Stickstoff-Bindungslängen sowie auch die Werte für die Bindungswinkel in Übereinstimmung mit Literaturwerten.^[83] So sind die Ir-N1-Bindungen zum koordinierten Phenanthrolin mit 2.137(3) Å länger als die Ir-N2-Bindungen zum ppy-Liganden mit 2.048(3) Å, was auf die *trans*-ständige Position zu den metall-gebundenen Kohlenstoff-Atomen des ppy-Liganden zurückzuführen ist. Der Torsionswinkel in der geschützten Dithiolen-Funktion (S1-C6-C6*-S1*) ist mit 2.9(5)° nur etwa halb so groß wie in **34**-PF₆, jedoch ist der Schwefel-Schwefel-Abstand in **39**-PF₆ mit 3.292(2) Å um etwa 0.1 Å größer. In Folge der Koordination des Liganden an das Iridium-Zentrum zeigen sich, wie schon im Komplex **34**-PF₆, Änderungen in den chemischen Verschiebungen. Diese sind sowohl im ¹³C- als auch im ¹H-NMR-Spektrum für die den Stickstoff-Donorfunktionen benachbarten Kohlenstoff-Atome (von 150.9 ppm auf 153.0 ppm bzw. von 138.6 ppm auf 148.8 ppm) und den daran gebundenen Protonen (von 9.01 ppm auf 9.35 ppm) besonders deutlich. Dabei ließen sich die Signale des Phenanthrolin-Liganden wiederum unter Verwendung von zweidimensionalen NMR-Techniken vollständig zuordnen (Abb. 49). Für die beiden 2,2'-Phenyl-1'yl-pyridin-Liganden fällt im ¹³C-NMR-Spektrum die charakteristische Verschiebung der Iridium(III)-gebundenen Kohlenstoff-Atome bei 168.4 ppm auf. Im Infrarot-Spektrum wird die C≡N-Valenzschwingung durch eine Bande bei 2248 cm⁻¹ repräsentiert.

Die beiden Propionitril-Schutzgruppen ließen sich aus **39**-PF₆ wiederum mit KO^tBu als Base entfernen (Schema 42). Durch direkte Umsetzung des Rohproduktes mit [(dppe)NiCl₂] bzw. [(phen)PtCl₂] und säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid als stationärer Phase wurden die luft- und feuchtigkeitsstabilen zweikernigen Komplexe **40**-PF₆ bzw. **41**-PF₆ erhalten.



Schema 42: Synthese der zweikernigen Komplexe 40-PF_6 und 41-PF_6 an einem Photozentrum auf Ir(III)-Basis.

Die erfolgreiche Synthese der zweikernigen Komplexe mit **phendt**²⁻ als Brückenligand an einem Ir(III)-Photozentrum wird durch das Auftreten von Signalen für die jeweiligen Kationen im ESI-Massenspektrum bei Masse-zu-Ladungsverhältnissen von 1199 für 40^+ bzw. 1118 für 41^+ bestätigt. Von der Verbindung 40-PF_6 konnten zusätzlich für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden (Abb. 48). Da die Kristalle jedoch nur bis zu einem 2θ -Wert von 40° gemessen werden konnten, resultieren folglich hohe Fehlerwerte ($R_1 = 7.6$, $wR_2 = 18.3$), wobei sich die Stickstoff- und Kohlenstoffatome nur isotrop verfeinern ließen. Neben der Identität der Verbindung als solche wird erneut die Verkürzung des Schwefel-Schwefel-Abstands von 3.29 \AA für 39-PF_6 auf ca. 3.11 \AA für 40-PF_6 bedingt durch die Komplexierung des Nickels offensichtlich. Der intramolekulare Ir1–Ni1-Abstand über den neuen **phendt**²⁻-Brückenliganden liegt bei ca. 8.34 \AA und damit im gleichen Bereich wie im bereits diskutierten dinuklearen Komplex 35-PF_6 .

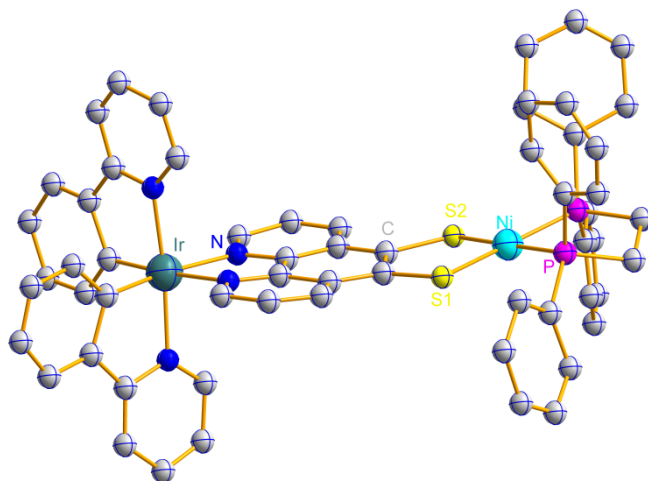


Abb. 48: Molekülstruktur von 40^+ im Einkristall zur Identitätsbestätigung als *ball-and-stick model*. Die Wasserstoffatome sowie das Hexafluorophosphat-Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist für beide Komplexe ein Septett bei -144.6 ppm zu finden, dass die Identitäten als Hexafluorophosphat-Salze bestätigt. Für den Komplex **40**-PF₆ tritt zusätzlich ein Singulett für den dppe-Liganden bei 60.0 ppm auf. Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine Vielzahl von Signalen im aromatischen Bereich für die beiden ppy-Liganden und den **phendt**²-Brückenliganden sowie für die Phenyldinge des dppe-Liganden zu finden. Im Vergleich der Komplexe **39**-PF₆ (mit S-Schutzgruppen) und **40**-PF₆ (dinuklearer Komplex) wird jedoch deutlich, dass sich die Verschiebungsspanne der aromatischen Protonen von **39**-PF₆ zu **40**-PF₆ verkleinert (Abb. 49). Zusätzlich ist für **40**-PF₆ eine verbreiterte Resonanz für die beiden CH₂-Gruppen des dppe-Liganden bei 2.59 ppm zu erkennen. Die beiden Signale für die Propionitril-Schutzgruppe fehlen hingegen vollständig. Analoge Beobachtungen gelten für die ^{13}C -NMR-Spektren.

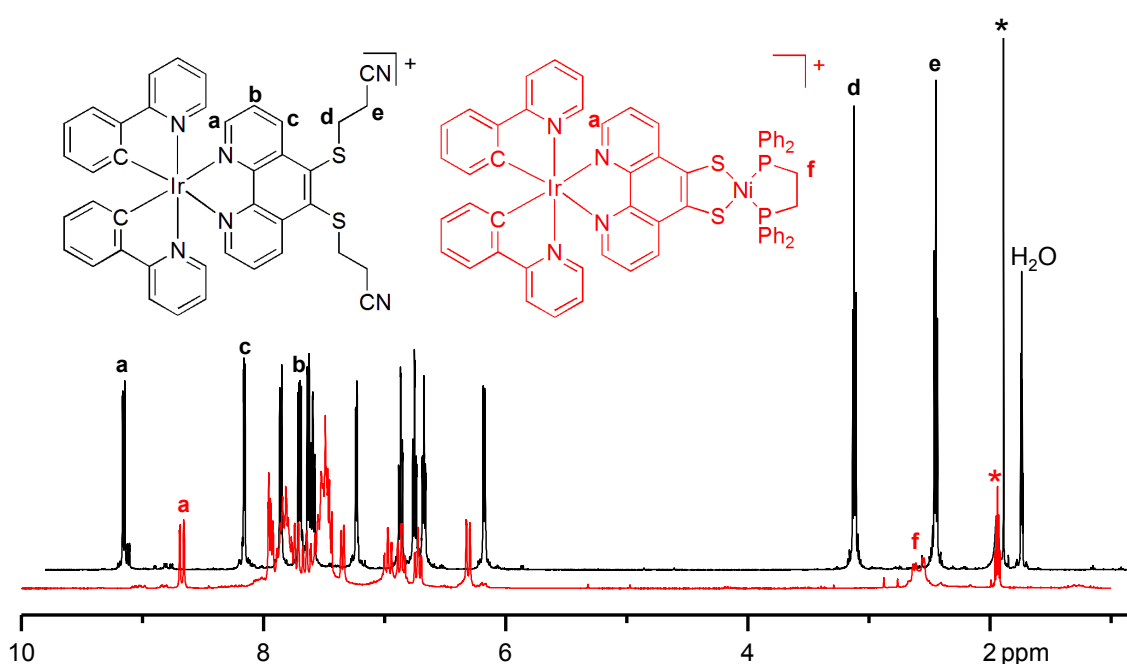
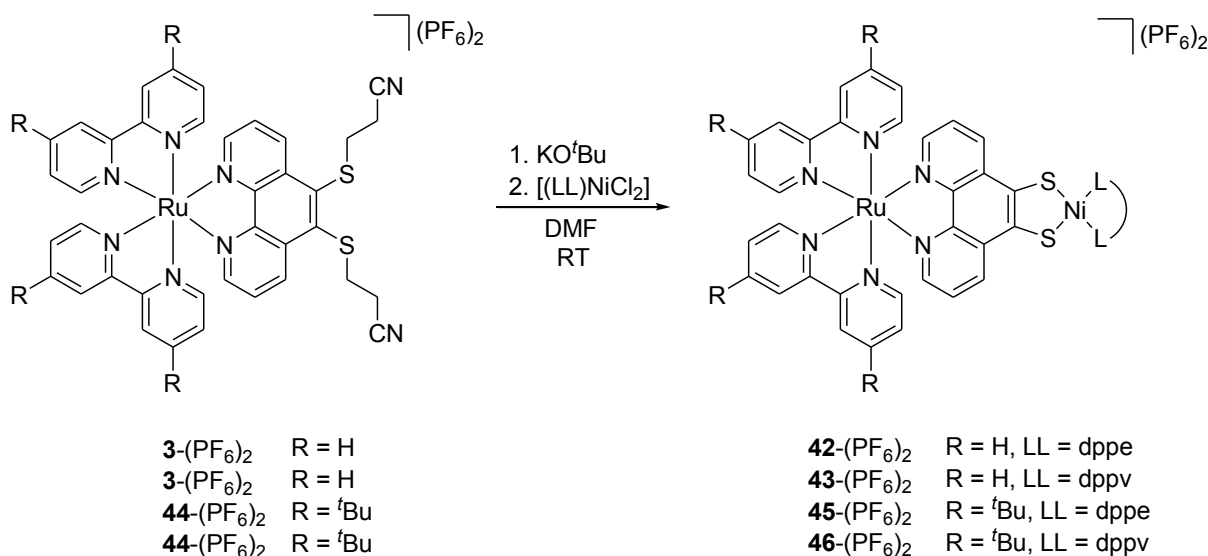


Abb. 49: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des einkernigen **39**-PF₆ (schwarz) und des zweikernigen **40**-PF₆ (rot) (in CD₃CN/CD₂H₂CN*).

Bedingt durch die Vielzahl an Signalen im aromatischen Bereich ließ sich, wie schon im zweikernigen **35**-PF₆, keine vollständige Zuordnung durchführen. Auch für den anderen zweikernigen Komplex **41**-PF₆ sind im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale für die ehemaligen Schutzgruppen zu finden. Stattdessen treten nur Resonanzen im aromatischen Bereich von 6.43 ppm bis zu 8.78 ppm auf. Als Folge der geringen Löslichkeit bedingt durch den zusätzlichen phen-Liganden am Platin-Zentrum konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt werden. Die Homogenität der Verbindung wird durch eine Elementaranalyse (ber./%:C: 43.74, H: 2.39, N: 6.65; gef./%:C: 43.64, H:2.38 N: 6.38) bestätigt.

Zusätzlich zu den vorgestellten Iridium-basierten Systemen wurde ein noch klassischeres Photosystem auf Ruthenium(II)-Basis untersucht.^[84] Dabei ist der entsprechende einkernige Komplex **3**-(PF₆)₂ bereits von HUDHOMME ET AL. beschrieben worden, ohne jedoch auf die

photophysikalischen Eigenschaften einzugehen.^[15d] Die **phendt**²⁻ verbrückten zweikernigen luft- und feuchtigkeitsstabilen Ruthenium-Nickel-Komplexe waren auf dem erprobten Weg durch Umsetzung des entsprechenden einkernigen Komplexes mit KO^tBu gefolgt von der Zugabe des Metallsalzes und anschließender säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid als stationäre Phase in durchschnittlichen Ausbeute um 50 % zugänglich (Schema 43).



Schema 43: Synthese der zweikernigen Komplexe mit einem klassischen Photosystem auf Ruthenium(II)-Basis.

Auf Grund der Schwierigkeiten den zweikernigen Komplex **42**-(PF₆)₂ mit dem (dppe)Ni-Zentrum zu kristallisieren wurden ebenfalls die Chancen des Komplexes **43**-(PF₆)₂ mit einem (dppv)Ni-Zentrum (mit dppv = 1,2-Bis(diphenylphosphino)vinyliden) untersucht. Der Austausch der Einfachbindung gegen eine kürzere Doppelbindung im zweizähligen Phosphan-Liganden sollte das bisher beobachtete Kippen des Ethan-Rückgrates aus der Metaldithiolat-Ebene unnötig machen (vgl. **26**, **27** und **28** in Abb. 27). In der Tat ließen sich durch die Abänderung des Kristallisationsverhaltens für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten (Abb. 50). Die erhaltenen Kristalle waren jedoch leider verzwilligt und beugten lediglich bis zu einem 2 θ -Wert von 42°. Da außerdem neben dem Ruthenium-Atom auch die beiden 2,2'-Bipyridin-Liganden ober- bzw. unterhalb der planaren Molekülebene fehlgeordnet sind, konnte der Datensatz nicht ausreichend verfeinert und somit ausschließlich zur Strukturbestätigung herangezogen werden. Gut zu erkennen ist jedoch, dass die beiden Phosphor-Atome des dppv-Liganden wie beabsichtigt nicht mehr so stark über bzw. unter die Ebene der Nickel-Dithiolat herausgedreht sind. Eine Erklärung, warum diese Systeme mit **phendt**²⁻ als Brückenligand so schwer zu kristallisieren sind, liefert die Betrachtung des *space-filled model* (Abb. 50). Durch die bipy-Liganden am Ruthenium (bzw. ebenso ppy am Iridium) sowie durch die Phenylringe des diphos-Liganden am Nickel entstehen über bzw. unter dem **phendt**²⁻ große, abgeschirmte Hohlräume.

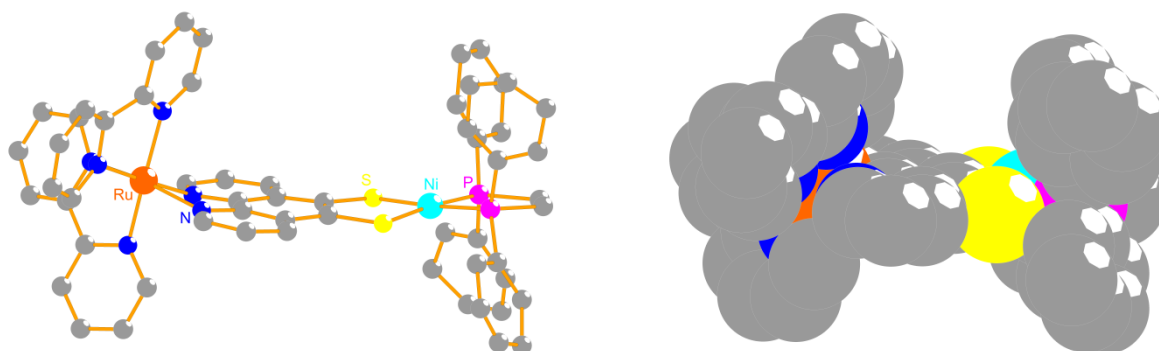


Abb. 50: Molekülstruktur von 43^{2+} im Einkristall zur Identitätsbestätigung als *ball-and-stick model* (links) bzw. als *space-filled model* (rechts). Die Wasserstoffatome sowie die Hexafluorophosphat-Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Um die Kristallisationsneigung sowohl des einkernigen als auch der zweikernigen Komplexe noch weiter zu beeinflussen, wurde weiterhin die Ligandensphäre am Ru(II)-Zentrum unter Verwendung von $t\text{Bu}_2\text{bipy}$ (mit $t\text{Bu}_2\text{bipy} = 4,4'\text{-Di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl}$) als Co-Liganden variiert (Schema 43). Die *tert*-Butyl-Substituenten im Rückgrat sollten zusätzlich für eine höhere Löslichkeit der resultierenden Verbindungen sorgen. Die photochemischen Eigenschaften sollten dagegen nur wenig berührt werden. Allerdings kristallisierten die zweikernigen Komplexe $45\text{-(PF}_6)_2$ und $46\text{-(PF}_6)_2$ leider nicht. Die erhaltenen spektroskopischen Daten sind für alle dinuklearen Ruthenium(II)-Verbindungen in Einklang mit den Beobachtungen bei den bereits beispielhaft diskutierten Iridium(III)-basierten Verbindungen. So sind auch bei den Ruthenium(II)-basierten Komplexen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine Signale mehr für die Propionitril-Schutzgruppen zu detektieren. Stattdessen treten Resonanzen für den dppe- bzw. dppv-Liganden am Nickel-Zentrum auf (Tab. 5). Diese sind ebenfalls in den ^{31}P -NMR-Spektren als Singulets zu finden. In $45\text{-(PF}_6)_2$ und $46\text{-(PF}_6)_2$ sind zusätzlich noch charakteristische Signale für die *tert*-Butyl-substituierten Kohlenstoffatome in den Bipyridin-Liganden oberhalb von 160 ppm zu detektieren.

Tab. 5: Chemische Verschiebungen (in ppm) für die P- und für die C- und H-Atome der C_2H_4 - bzw. C_2H_2 -Brücke des dppe- bzw. dppv-Liganden in den NMR-Spektren der zweikernigen Ru-basierenden Komplexe (in CD_3CN).

	$42\text{-(PF}_6)_2$	$43\text{-(PF}_6)_2$	$45\text{-(PF}_6)_2$	$46\text{-(PF}_6)_2$
^{31}P	60.0	68.0	60.0	68.0
^{13}C	28.1	30.1	34.0	30.4
^1H	2.06	2.05	2.66	1.52

Da es sich bei den in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen um Komplexe basierend auf bekannten Photosensitizern handelt, sollen im Folgenden die elektronischen Eigenschaften der jeweiligen einkernigen und zweikernigen Komplexe mit dem **phendt**²⁻-Baustein beschrieben und im Hinblick auf die elektronische Kooperativität der Metallzentren diskutiert werden.

Bei der Betrachtung der UV/vis-Spektren von einkernigem **3**-(PF₆)₂ und den zweikernigen (bipy)₂Ru-Komplexen **42**-(PF₆)₂ und **43**-(PF₆)₂ zeigt sich ein ähnliches Verhalten der Absorptionen, die damit in Analogie zum Prototyp-Komplex [(bipy)₂Ru(phen)](PF₆)₂ sind (Abb. 51). Dieses lässt darauf schließen, dass die Substitution in 5- und 6-Position des 1,10-Phenanthrolins nur einen geringen Einfluss auf die elektronische Situation ausübt. Für den Prototyp-Komplex werden zwei ligand-zentrierte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der aromatischen Diimin-Liganden bei 264 bzw. 286 nm gefunden.^[85] Zusätzlich lassen sich zwei MLCT Übergänge bei 420 nm in Form einer Schulter bzw. bei 450 nm als Maximum detektieren und sind für den rot-orangen Farbton verantwortlich. Hierbei handelt es sich um Elektronenübergänge aus den t_{2g}-Orbitalen am Metall in die ligand-zentrierten π^* -Orbitale vom bipy oder phen. Die Absorptionsspektren sind für alle drei Verbindungen von den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Liganden **2** bei 286 nm dominiert. Die maximale Wellenlänge für den MLCT-Übergang ist ausgehend von 450 nm im einkernigen **3**-(PF₆)₂ in den zweikernigen Komplexen auf 460 nm in **42**-(PF₆)₂ bzw. 462 nm in **43**-(PF₆)₂ schwach bathochrom verschoben. Ebenso ändert sich die maximale Intensität für die Banden von 450 nm im einkernigen **3**-(PF₆)₂ zu 425 im zweikernigen **42**-(PF₆)₂. Weiterhin sind die Absorptionen für alle drei Komplexe breiter als im Prototyp und ist auf die Erweiterung des π -Systems durch Übergänge von den freien Elektronenpaaren der Schwefelatome in die π^* -Orbitale des Phenanthrolin-Grundkörpers ($n \rightarrow \pi^*$) zurückzuführen.

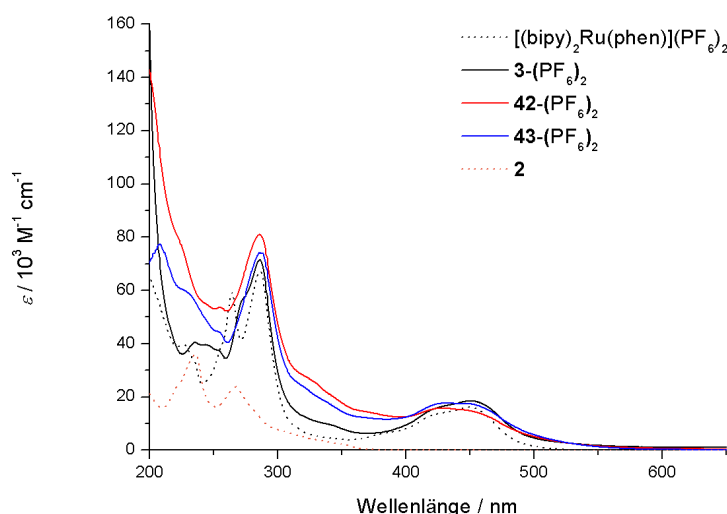


Abb. 51: UV/vis-Spektren von **3**-(PF₆)₂ (schwarz, durchgehend), **42**-(PF₆)₂ (rot) und **43**-(PF₆)₂ (blau) sowie zum Vergleich [(bipy)₂Ru(phen)](PF₆)₂ (schwarz, gestrichelt) und dem unkoordinierten Liganden **2** (orange, gestrichelt) (in CH₃CN).

Im Unterschied zu den (bipy)₂Ru-basierten Komplexen ist das Absorptionsverhalten der Iridium(III)-basierten Komplexe **39**-PF₆, **40**-PF₆ und **41**-PF₆ nicht vom Auftreten eines Maximums im Bereich des sichtbaren Lichts geprägt (Abb. 52). Wiederum verhalten sich die Spektren des einkernigen und der zweikernigen Komplexe fast identisch. Der einkernige Komplex **39**-PF₆ hat ein Absorptionsmaximum bei 253 nm und läuft dann über einen großen Bereich mit Schultern bei 265, 378 und 467 nm aus. In der Literatur werden Absorptionen

zwischen 240 und 280 nm spin-erlaubten ligand-zentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet (^1LC).^[83, 86] Die Schultern zwischen 280 und 430 nm rühren von spin-erlaubten *metal-to-ligand charge transfer* ($^1\text{MLCT}$) Übergängen aus einem gefüllten t_{2g} -Orbital des Ir(III)-Zentralatoms in ein leeres π^* -Orbital des Phenanthrolin-Liganden her. Schwache Absorptionen zwischen 450 und 520 nm stammen von spin-verbotenen $^3\text{MLCT}$ -Übergängen. Bei den zweikernigen Komplexen **40**-PF₆ und **41**-PF₆ ändert sich dieses Absorptionsverhalten kaum, reicht allerdings etwas weiter in den Bereich des sichtbaren Lichts hinein. Daraus lässt sich schließen, dass das Absorptionsverhalten von dem Iridium-Photozentrum dominiert wird. Wie schon in **35**-PF₆ ist auch für **40**-PF₆ auf Grund der Mischung der Orbitale der Nickel-dithiolat-Einheit mit denen des Phenanthrolin-Brückenliganden und der damit einhergehenden Verschiebung zu kleineren Wellenlängen keine definierte Bande um 600 nm für die d→d-Übergänge sichtbar.

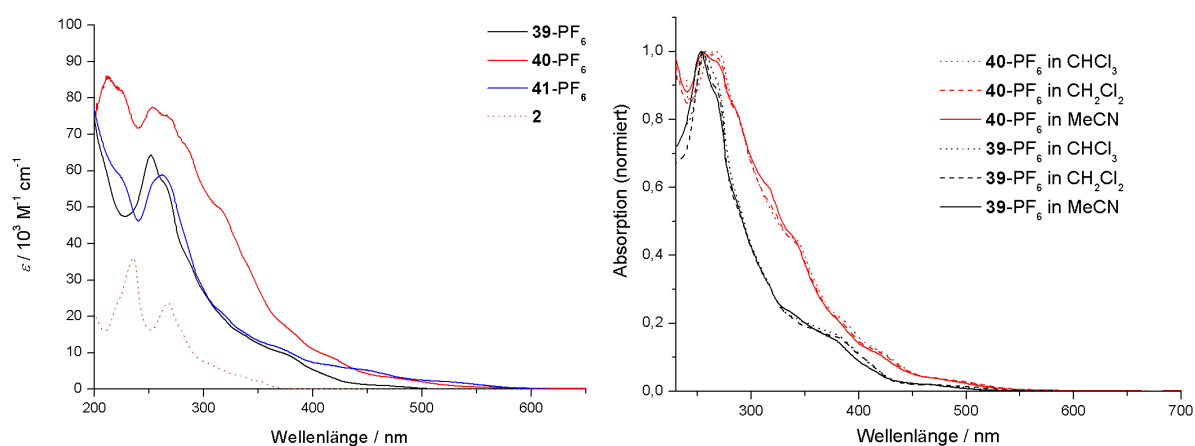


Abb. 52: UV/vis-Spektren von **39**-PF₆ (schwarz), **40**-PF₆ (rot), **41**-PF₆ (blau) und zum Vergleich dem unkoordinierten Liganden **2** (orange, gestrichelt) (in CH₃CN) (links) sowie normierte Absorptionsspektren von **39**-PF₆ (schwarz) und **40**-PF₆ (rot) in Chloroform (gepunktet), Dichlormethan (gestrichelt) und Acetonitril (rechts; Das Maximum der Absorptionsbande um 260-280 nm wurde auf den Wert 1 normiert).

Weiterhin wurde das Absorptionsverhalten für den einkernigen Komplex **39**-PF₆ sowie für den zweikernigen Komplex **40**-PF₆ in Abhängigkeit der Polarität des Lösemittels untersucht. Anhand der normierten Spektren lässt sich für die Lösemittel Dichlormethan, Chloroform und Acetonitril mit zunehmender Polarität kaum eine Änderung erkennen (Abb. 52) Dabei zeigt in Acetonitril lediglich die Bande bei 390 nm für **39**-PF₆ sowie die Bande bei 315 nm für **40**-PF₆ eine geringe Beeinflussung.

Für die auf einem (ppy)₂Ir-Photozentrum basierenden Komplexe wurden umfangreiche Untersuchungen bzgl. des Lumineszenz-Verhaltens und der Lebensdauer von den angeregten Zuständen unter Verwendung einer *streak camera* vorgenommen.^[87] Als Referenz zur Bestimmung der Quantenausbeuten nach einer Anregung bei 388 nm diente [(bipy)₃Ru]Cl₂ ($\Phi = 2.8 \%$) (s. Anhang 11).^[88] In allen Lösemitteln ist die Lumineszenz-Quantenausbeute für den zweikernigen Komplex **40**-PF₆ deutlich geringer als für den

einkernigen Komplex **39**-PF₆ und beträgt in Dichlormethan bzw. Chloroform nur noch 30 %, und in Acetonitril gar nur noch 7 % (Abb. 53). Auch für den zweikernigen Komplex **41**-PF₆ ist ein Einbruch der Lumineszenz zu beobachten, der im gleichen Bereich liegt wie für **40**-PF₆. Allerdings läuft die Emissionsbande in **41**-PF₆ über einen längeren Bereich aus und die Wellenlänge des Emissionsmaximums ($\Delta = 43$ nm) ist davon abhängig, ob die Lösung entgast oder mit Sauerstoff gesättigt ist (Abb. 53). Die Lumineszenz-Quantenausbeute für den einkernigen Komplex **39**-PF₆ mag zwar auf den ersten Blick gering erscheinen, liegt aber im typischen Bereich bekannter Photosysteme.^[89]

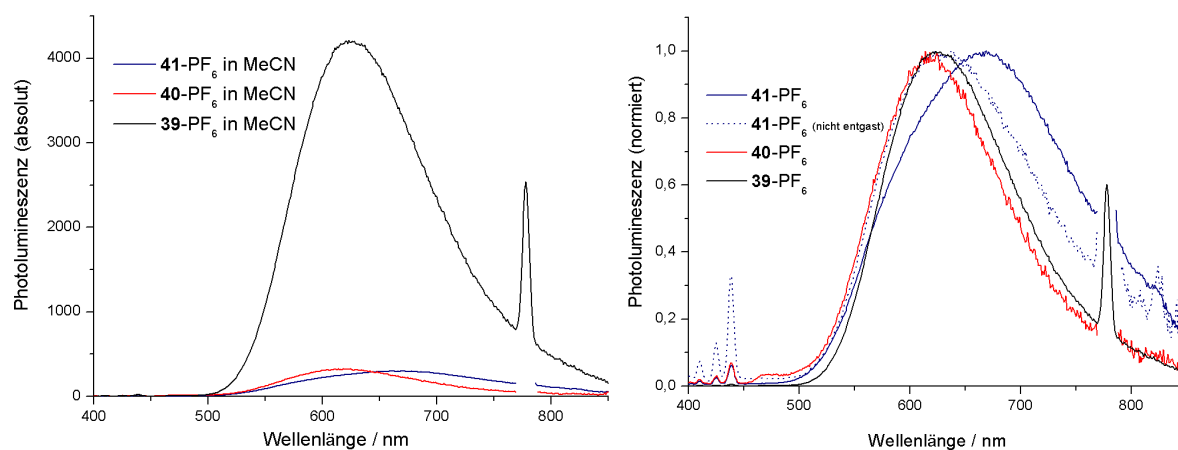


Abb. 53: Absolute Emissionsspektren von **39**-PF₆ (schwarz), **40**-PF₆ (rot) und **41**-PF₆ (blau) (in entgastem CH₃CN) (links) sowie normierte Emissionsspektren von **39**-PF₆ (schwarz), **40**-PF₆ (rot) und **41**-PF₆ (blau) (in entgastem CH₃CN bzw. für **41**-PF₆ auch in nicht entgastem MeCN (blau gestrichelt) (rechts; Das Maximum der Emissionsbande um 620 nm wurde auf den Wert 1 normiert). Bei dem scharfen Signal bei 776 nm handelt es sich um das Doppelte der Anregungswellenlänge von 388 nm. Die Banden zwischen 400 und 450 nm (rechts) sind Raman-Peaks vom Anregungslaser.

Bei den Lumineszenz-Messungen zeigte sich, dass sowohl für den einkernigen als auch für den zweikernigen Komplex eine duale Emission beobachtet wird (s. Anhang 12).^[90] D. h. zwei elektronisch angeregte Zustände können bei einer bestimmten Anregungswellenlänge, z. B. 388 nm, besetzt werden. Diese sind durch eine Energiebarriere so voneinander getrennt, dass kein Austausch zwischen diesen stattfinden kann. Dieses wird im Folgenden anhand der Lumineszenzeigenschaften wie z. B. den unterschiedlichen Energien, der Form der Emissionsbanden und den Lebensdauern diskutiert. Die energetisch niedrigste, oder rote, Emissionsbande besitzt ein Maximum zwischen 600 und 630 nm und eine Lumineszenzlebensdauer von etwa 0.5 μ s (Tab. 6). Für die energetisch höherliegende, oder blaue, Emissionsbande wird das Maximum bei ungefähr 460 nm beobachtet sowie eine deutlich kürzere Lebensdauer von wenigen Nanosekunden. Diese lässt sich in Acetonitril bei **39**-PF₆ nicht und bei **40**-PF₆ nur schwach detektieren. In den weniger polaren Lösemitteln Chloroform und Dichlormethan nimmt die Intensität dieser blauen Emissionsbande mit abnehmender Polarität zu. Im Fall der roten Emissionsbande sind die gemessenen Lebensdauern typisch für Triplett-Singulett-Übergänge und im Falle der blauen Emission für

Singulett-Singulett-Übergänge. Daher lässt sich als Ursprung für die rote Emissionsbande ein Triplett-Zustand ($^3\text{MLCT}$) und für die blaue Emission ein Singulett-Zustand (^1LC oder $^1\text{MLCT}$) zuordnen. In Tab. 6 sind die Emissionsmaxima (λ), die ermittelten Lebensdauern (τ) und die Photolumineszenz-Quantenausbeuten (Φ) sowohl der roten als auch der blauen Emissionsbande sowie deren Summe in unterschiedlichen Lösemitteln zusammengefasst. Innerhalb der experimentellen Auflösung (~ 100 ps) werden beide Lumineszenzbanden erzeugt, wobei ein Populationstransfer zwischen beiden nicht beobachtet werden konnte. Das Vorhandensein eines zusätzlichen Relaxationskanal in **40**-PF₆ wird jedoch durch die im Vergleich zu **39**-PF₆ ähnlichen Lebensdauern nahe gelegt. Somit muss dieser Prozess innerhalb der experimentellen Zeitauflösung (< 100 ps!) stattfinden.

Tab. 6: Übersicht über die Emissionsmaxima (λ), die ermittelten Lebensdauern (τ) und die Photolumineszenz-Quantenausbeuten (Φ) sowohl der roten als auch der blauen Emissionsbande als auch deren Summe in unterschiedlichen entgasten Lösemitteln

	λ_{rot}	τ_{rot}	Φ_{rot}	λ_{blau}	τ_{blau}	Φ_{blau}	$\Phi_{\text{rot+blau}}$
39-PF₆							
CH ₂ Cl ₂	613 nm	680 ns	0.17	458 nm	4.9 ns	0.01	0.18
CHCl ₃	613 nm	660 ns	0.14	458 nm	4.8 ns	0.07	0.21
MeCN	623 nm	490 ns	0.091	b)	---	---	0.091 ^{b)}
MeCN ^{a)}	623 nm	c)	0.014	b)	---	---	0.014 ^{b)}
40-PF₆							
CH ₂ Cl ₂	608 nm ^{sh)}	715 ns	<0.007	458 nm	4.5 ns	0.06	0.06
CHCl ₃	600 nm ^{sh)}	d)	<0.007	458 nm	4.8 ns	0.07	0.071
MeCN	613 nm	440 ns	0.0062	475 nm	5.8 ns	0.0004	0.0066
MeCN ^{a)}	613 nm	c)	0.0009	475 nm	c)	0.0003	0.0012
41-PF₆							
MeCN	668 nm	c)	0.0072	b)	---	---	0.0072
MeCN ^{a)}	625 nm	c)	0.0012	b)	---	---	0.0012

a) nicht entgast, b) blaue Emission nicht beobachtet, c) nicht bestimmt, d) zu geringe Intensität für genaue Bestimmung, sh) als Schulter.

Für die Löschung der Lumineszenz von **40**-PF₆ im Vergleich zu **39**-PF₆ gibt es drei mögliche Erklärungen. Erstens könnte in dem zweikernigen Komplex die Anregung der Elektronen in andere kurzlebige Zustände als im einkernigen Komplex erfolgen, die kein Lumineszenzverhalten zeigen. Dieses ist jedoch unwahrscheinlich, da die Absorptionsverhalten der jeweiligen zweikernigen Komplexe sowohl bei den (bipy)₂Ru- als auch bei den (ppy)₂Ir-Systemen im Vergleich zu den einkernigen Verbindungen fast unverändert sind (Abb. 51 & 52). Zweitens ist es vorstellbar, dass die zugeführte Energie über den Brückenliganden sehr schnell auf das zweite Metallzentrum übertragen wird, wie es

bei $\mathbf{O}-(\text{PF}_6)_3$ beschrieben worden ist (Abb. 10). Die dritte mögliche Erklärung stellt ein Elektronentransfer zwischen den einzelnen Metallzentren dar. Dabei wird entweder ein Elektron vom photoangeregten Iridium-Zentrum auf das Nickel- bzw. Platin-Zentrum übertragen oder der Prozess läuft anders herum ab.

Zum Vergleich der vorliegenden Situation in den zweikernigen Komplexen mit **phendt**²⁻ als Brückenligand eignet sich der von KASUGA ET AL. untersuchte Komplex \mathbf{Z}^{2+} (Abb. 54).^[91] In diesem wird ein (bipy)₂Ru-Photozentrum mit einem Nickel-Zentrum über 5,6-Di(salicylidenamino)-1,10-phenanthrolin verbrückt, wodurch sich ein Abstand der beiden Metallzentren von 7.88(1) Å ergibt. Innerhalb von \mathbf{Z}^{2+} existieren nach einer Anregung bei 450 nm zwei unterschiedliche Kanäle für die Emission. Die kurzlebige Komponente emittiert bei einer größeren Wellenlänge ($\tau < 10$ ns, 680 nm) und die langlebige Komponente sendet Licht bei einer kürzeren Wellenlänge aus ($\tau < 1$ μs, 620 nm). Für die langlebige Komponente werden Verunreinigungen verantwortlich gemacht und die kurzlebige Komponente wird dem Komplex \mathbf{Z}^{2+} zugeordnet. Ausgehend von den Potentialen im Grundzustand und der Anregungsenergie des Ruthenium-Zentrums (680 nm = 1.84 eV) ist es unwahrscheinlich, dass ein Elektron vom Ruthenium auf das Nickel-Zentrum übertragen und dieses somit reduziert wird (Tab. 7). Stattdessen wird ein Energietransfer als Grund für ein beobachtetes Quenching angegeben.

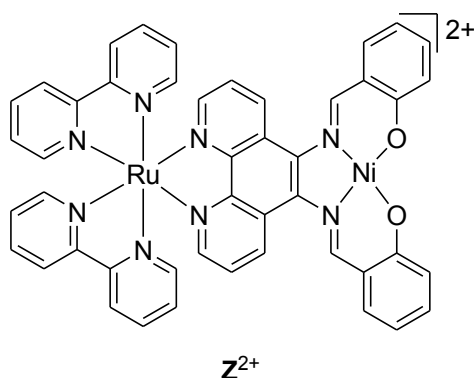


Abb. 54: 5,6-Di(salicylidenamino)-1,10-phenanthrolin verbrückter Ruthenium/Nickel-Komplex \mathbf{Z}^{2+} .

Tab. 7: Redox-Potentiale von \mathbf{Z}^{2+} und deren Zuordnung (in E/V bezogen auf Fc/Fc⁺).

Irrev. Oxidation	0.87 V	Ru(II)→Ru(III)
Irrev. Oxidation	0.46 V	Ni(II)→Ni(III)
Erste irrev. Reduktion	-1.38 V	Ru(II)(phen)→Ru(II)(phen ⁻)

Um den Vergleich mit dem Komplex \mathbf{Z}^{2+} , der ein Photozentrum auf (bipy)₂Ru-Basis enthält, zu rechtfertigen, wurden auch von der einkernigen Verbindung $\mathbf{3}-(\text{PF}_6)_2$ und der zweikernigen Verbindung $\mathbf{42}-(\text{PF}_6)_2$ Lumineszenz-Messungen nach einer Anregung bei 420 nm durchgeführt und auf den Referenzfarbstoff Cumarin154 bezogen.^[92] Auch für dieses System ist ein starkes Quenching in der zweikernigen Verbindung zu beobachten (s. Anhang 13).

Dieses ist an dem starken Abfall der Quantenausbeuten von 0.16 % auf 0.056 ‰ und damit auf 0.04 % des ursprünglichen Wertes zu erkennen.

Für die Diskussion etwaiger Elektronentransfer-Eigenschaften sowie deren Richtung ist die genaue Bestimmung von Redox-Potentialen und deren eindeutige Zuordnung zu bestimmten Prozessen von besonderer Bedeutung. Dieses soll nun anhand der $(\text{bipy})_2\text{Ru}$ -basierenden Systeme näher erläutert werden (Abb. 55).

Im einkernigen $\mathbf{3}-(\text{PF}_6)_2$ liegt das Potential für die reversible Oxidation $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$ bei 0.99 V und ist damit im Vergleich zu den 0.82 V im $[(\text{bipy})_2\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ leicht erhöht. Demgegenüber zeigt der **phendt**²⁻-verbrückte Ruthenium(II)-Nickel(II)-Komplex $\mathbf{42}-(\text{PF}_6)_2$ im Zyklovoltammogramm zwei irreversible Oxidationen. Der Übergang $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$ läuft bei einem unveränderten Potential von 1.00 V ab. Der Prozess bei 0.48 V rührt von einer Oxidation der Nickel-dithiolat-Einheit her und liegt damit im ähnlichen Bereich wie im zweikernigen **phendt**²⁻-verbrückten $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru-Ni}(\text{dppe})$ -Komplex $\mathbf{35}-\text{PF}_6$. Außerdem stimmt dieses Potential mit denen in den neutralen $(\text{dppe})\text{Ni}$ -Komplexen $\mathbf{26}$ und $\mathbf{28}$ mit einem Triazol-dithiolat-Liganden überein. Die Zuordnung zur Nickel-dithiolat-Einheit wird auch dadurch bestätigt, dass sich in $\mathbf{43}-(\text{PF}_6)_2$ das Potential in Folge der Substitution des dppe -gegen den dppv -Liganden für diese zusätzlich auftretende irreversible Oxidation auf 0.71 V geändert hat. Das Potential für die erste irreversible Reduktion im einkernigen $\mathbf{3}-(\text{PF}_6)_2$ liegt bei -1.50 V und ist mit -1.55 V im zweikernigen $\mathbf{42}-(\text{PF}_6)_2$ fast identisch. Dabei laufen die Reduktionen am Phenanthrolin-Rückgrat ab, wie es bereits durch DFT-Rechnungen für $\mathbf{35}-\text{PF}_6$ nahegelegt worden und ebenfalls im $[(\text{bipy})_2\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ beobachtbar ist.

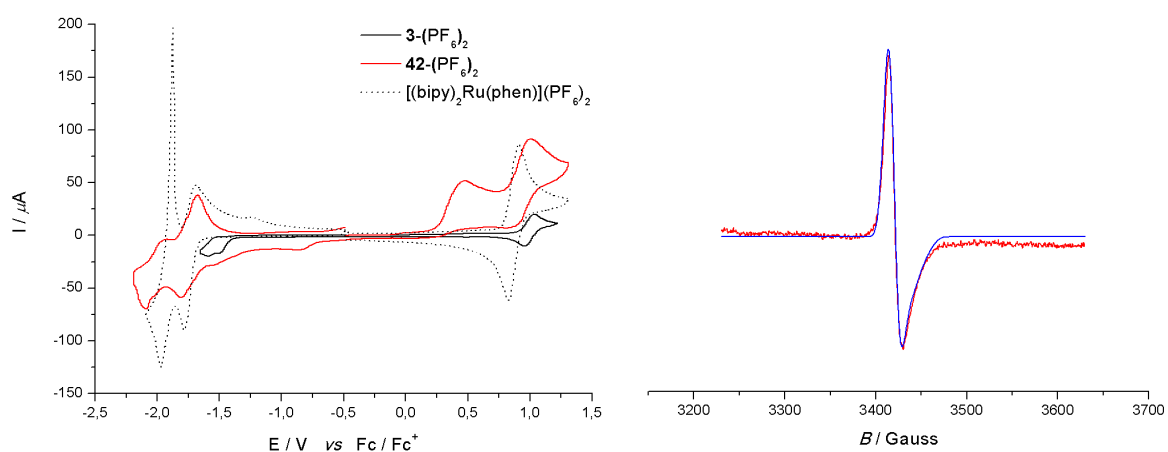


Abb. 55: Zyklovoltammogramme(links) des einkernigen $\mathbf{3}-(\text{PF}_6)_2$ (schwarz) und des zweikernigen $\mathbf{42}-(\text{PF}_6)_2$ (rot) sowie zum Vergleich $[(\text{bipy})_2\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ (schwarz, gestrichelt) (in CH_3CN , 0.15 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 150 mV/s). Zusätzlich EPR-Spektrum (rechts) von $\mathbf{42}-(\text{PF}_6)_2$ in gefrorener (2-Methyl)-THF-Lösung (rot) nach Reduktion mit Natriumnaphthalid sowie Simulation (blau).

Experimentell belegt wird dieses durch ein X-Band-EPR-Spektrum von $\mathbf{42}-(\text{PF}_6)_2$ in gefrorener (2-Methyl)-THF-Lösung nach Reduktion mit Natriumnaphthalid (Abb. 55). Wie schon in $\mathbf{35}-\text{PF}_6$ ist keine Hyperfeinkopplung zu den Phosphor-Atomen des dppe -Liganden

zu erkennen. Stattdessen ist eine schwache Kopplung zu den beiden Stickstoff-Atomen (^{14}N , $I = 1$, rel. Häufigkeit 99.6 %) des **phendt**²⁻-Brückenliganden beobachtbar. Das axiale Spektrum zeigt nur eine geringfügige Anisotropie, was eine Beteiligung der Übergangsmetalle Ruthenium und Nickel weitgehend ausschließt. Dieses wird insbesondere durch die gut übereinstimmende Simulation belegt ($g_1 = 1.988$ mit $A(\text{N}) = 8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_2 = g_3 = 2.002$ mit $A(\text{N}) = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

Für eine Aussage zur Richtung des Elektronentransfers muss berücksichtigt werden, dass die Anregung des Ruthenium-Komplexes zu dramatisch veränderten Redox-Potentialen führt. Dabei wird $[\text{Ru}]^*$ sowohl ein starkes Reduktions- als auch ein gutes Oxidationsmittel (Abb. 56). Diese Potentiale lassen sich durch Addition bzw. Subtraktion der Anregungsenergie, die aus dem entsprechenden Lumineszenz-Spektrum zugänglich ist, von den jeweiligen Potentialen im Grundzustand berechnen. Dazu werden die Potentiale des einkernigen **3**-(PF_6)₂ verwendet, da insbesondere das für die Oxidation reversibel und somit besser bestimmbar ist.

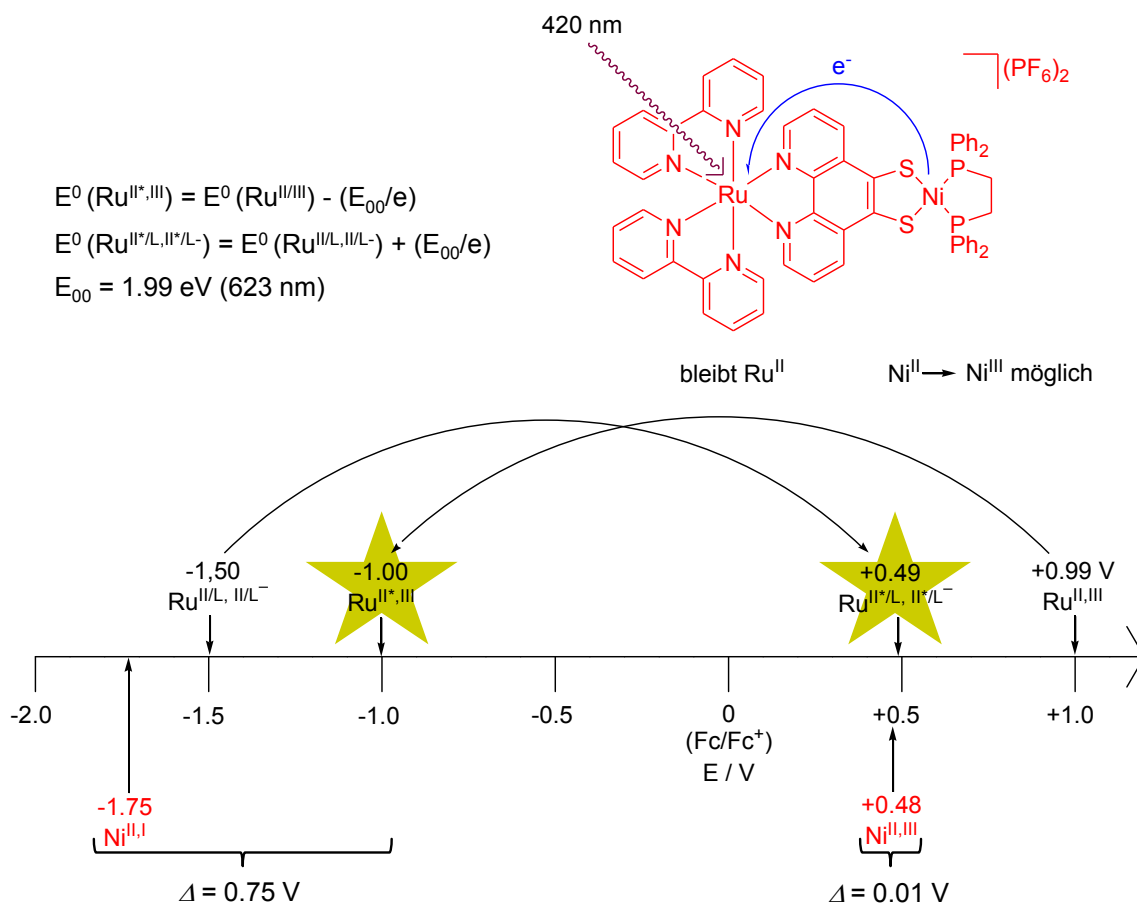


Abb. 56: Einfluss der Photoanregung auf die Redox-Potentiale beim (bipy)₂Ru-System (Das angegebene Potential für Ni^{II,I} ist der maximal positivste vorstellbare Wert).

Damit ergibt sich, dass die Reduktionskraft des photoangeregten $[\text{Ru}]^*$ mit -1.00 V nicht ausreicht um Ni(II) zu Ni(I) zu reduzieren, da für diesen Übergang mindestens ein Potential von -1.75 V benötigt wird. Auf der anderen Seite ist das sich ergebende angeregte Potential

mit 0.49 V ausreichend um Ni(II) zu Ni(III) bei 0.48 V zu oxidieren. Somit ist ein Elektronentransfer vom Nickel zum Ruthenium möglich.

Das gleiche Bild liefert die Betrachtung des (ppy)₂Ir-basierenden Systems (s. Anhang 14). Der einkernige Komplex **39**-PF₆ mit den Thioether-Substituenten zeigt eine reversible Oxidation für Ir(III)→Ir(IV) bei einem Potential 0.94 V. Dieses ist damit übereinstimmend mit ähnlichen Verbindungen an einem (ppy)₂Ir-Fragment (Tab. 8).^[86] Der erste Reduktionsprozess bei -1.52 V ist irreversibel und wird in Übereinstimmung mit der Literatur einer Ligandenreduktion zugeordnet.^[86] Die Irreversibilität ist bereits bei vorgestellten einkernigen Komplexen **34**-PF₆ und **3**-(PF₆)₂ beschrieben worden und durch das Entfernen der Propionitril-Schutzgruppen zu erklären.

Tab. 8: Vergleich von Redox-Potentialen an einem (ppy)₂Ir-Zentrum (in E/V bezogen auf Fc/Fc⁺).

Verbindung	Erste Reduktion	Oxidation(en)
39 -PF ₆	- 1.52 _{irrev}	0.94 _{rev}
40 -PF ₆	- 1.72 _{rev}	0.62 _{irrev} / 0.97 _{irrev}
41 -PF ₆	- 1.20 _{irrev}	0.48 _{irrev} / 0.92 _{irrev}
[(ppy) ₂ Ir(phen)]PF ₆	- 1.76 _{irrev}	0.88 _{rev}
[(ppy) ₂ Ir(5,6-Me ₂ -phen)]PF ₆	- 1.82 _{irrev}	0.88 _{rev}
[(ppy) ₂ Ir(bipy)]PF ₆	- 1.68	0.95

In den zweikernigen Komplexen stellt sich die Bestimmung und Zuordnung von Potentialen teilweise als verändert dar (s. Anhang 14). Für den Iridium-Nickel-Komplex **40**-PF₆ lassen sich zwei irreversible Oxidationen bei 0.62 und 0.97 V erkennen. In dem Iridium-Platin-Komplex **41**-PF₆ treten ebenfalls zwei irreversible Oxidationen bei 0.48 V bzw. 0.92 V auf. In beiden zweikernigen Komplexen lässt sich das höhere Potential der Oxidation Ir(III)→Ir(IV) zuweisen, das damit zum einkernigen Komplex unverändert ist. Die jeweilige Oxidation bei kleinerem Potential findet an der Dithiolen-Metall-Einheit statt. Diese zusätzliche irreversible Oxidation tritt in beiden zweikernigen Komplexen trotz sehr unterschiedlicher Metalle in einem ähnlichen Bereich auf. Dieses legt den Schluss nahe, dass nicht das jeweilige Metallzentrum sondern die Dithiolen-Funktion oxidiert wird und somit von einem *non-innocent ligand* gesprochen werden kann. Im reduktiven Bereich sind für **40**-PF₆ sind zwei Prozesse bei -2.17 bzw. -1.73 V zu erkennen. Im Gegensatz zum einkernigen Komplex **39**-PF₆ verlaufen die beiden Reduktion der Liganden im zweikernigen Komplex **40**-PF₆ reversibel. Dieses ist bereits bei der Umwandlung von einkernigem **34**-PF₆ zu zweikernigem **35**-PF₆ festgestellt worden. Wie schon für **35**-PF₆ wird auch für **40**-PF₆ die vorgenommene Zuordnung durch DFT-Kalkulationen unterstützt (Abb. 57).^[68] Das LUMO und das LUMO+1 sind beide auf dem **phendt**²⁻-Brückenliganden lokalisiert, so dass hier die beiden Reduktionen stattfinden. Demgegenüber spiegelt das HOMO, aus dem bei der ersten

Oxidation das Elektron entfernt wird, weitgehend das π -System der En-1,2-dithiolat-Einheit wider.

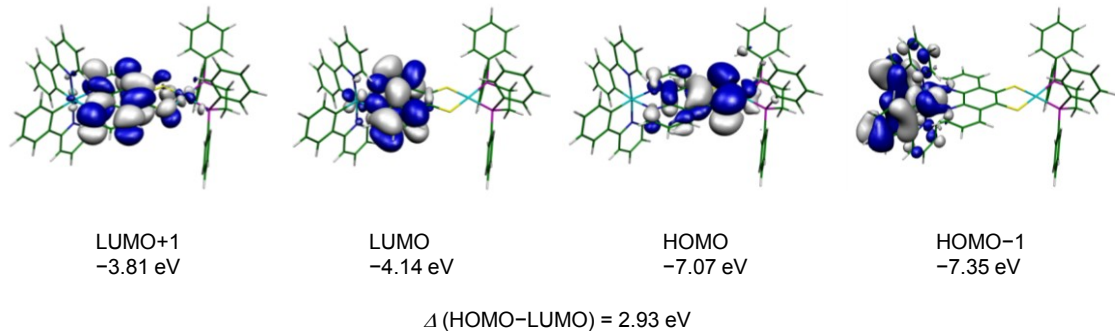


Abb. 57: Ausgewählte Molekülorbitale des zweikernigen **40**-PF₆ (Bedingungen: b3lyp-Funktional, 6-311g(d, p)-Basissatz für C, H, N, Ni, P, S und quasirelativistisches ECP28MWB für Ir (60 Elektronen) mit 8s7p6d2f1g/[6s5p3d2f1g]-Basissatz (28 Valenzelektronen)).

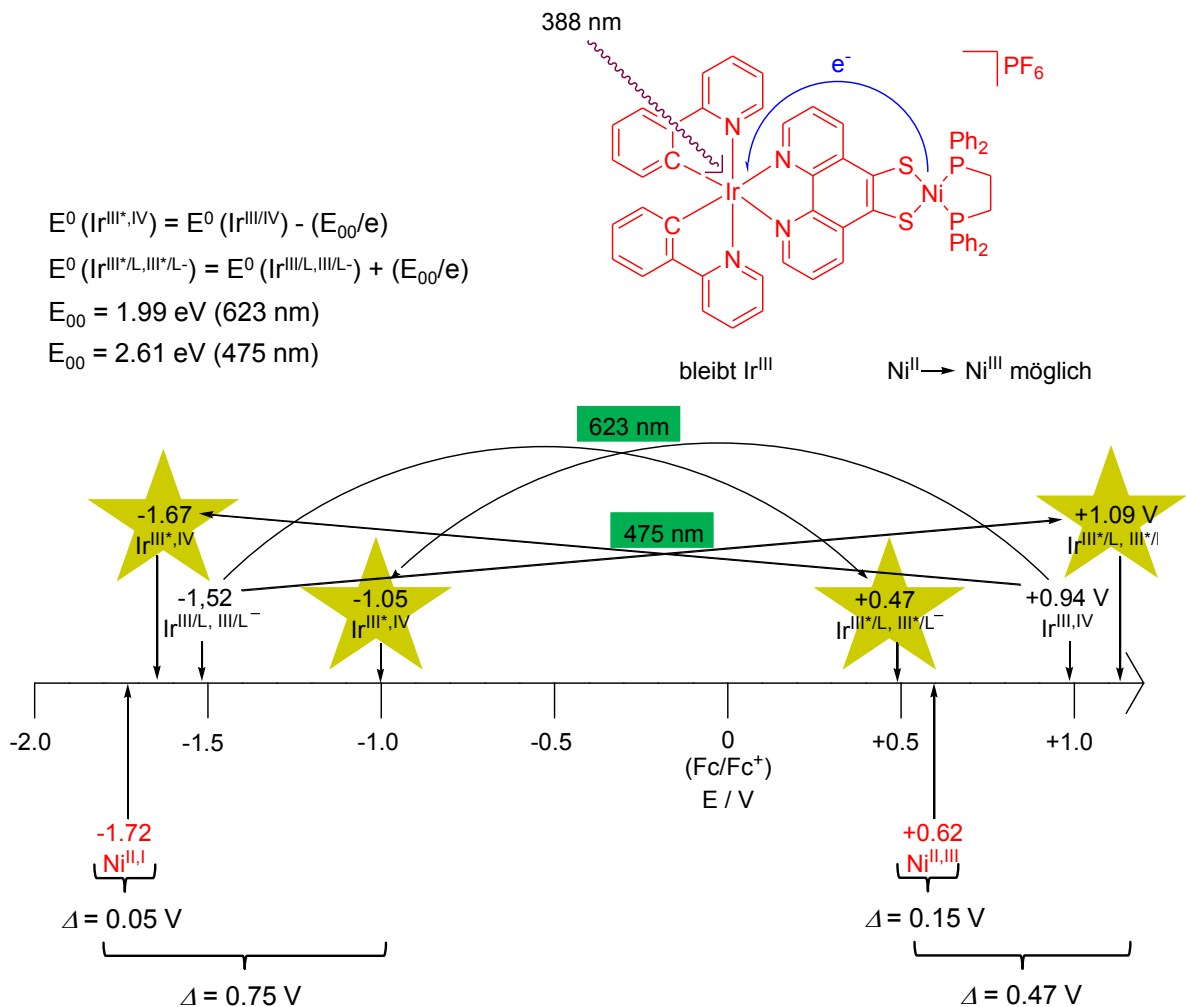


Abb. 58: Einfluss der Photoanregung auf die Redox-Potentiale beim (ppy)₂Ir-System (Das angegebene Potential für Ni^{II,I} ist der maximal positivste vorstellbare Wert).

Wie schon für die Verbindungen mit einem (bipy)₂Ru-Photozentrum muss auch für die (ppy)₂Ir-basierten Komplexe die Änderung der Redox-Potentiale in Folge der Anregung

berücksichtigt werden (Abb. 58). Da bei den Lumineszenz- und Lebensdauer-Messungen zwei unterschiedliche Emissionsbanden festgestellt worden sind, ergeben sich für die Reduktionskraft nach der Photoanregung zwei mögliche Potentiale. Allerdings sind beide Potentiale (-1.05 V bzw. -1.67 V) nicht ausreichend um ein Elektron vom Iridium(III) auf das Nickel(II) zu übertragen, wozu mindestens ein Potential von -1.72 V benötigt wird. Dieses ist analog zu den Ergebnissen beim Ruthenium-Nickel-Komplex **42**-(PF₆)₂. Mit der roten Emissionsbande (623 nm) aus dem energetisch tiefsten ³MLCT-Zustand wird mit 0.47 V ebenfalls kein Potential erreicht um Ni(II) zu Ni(III) bei 0.62 V zu oxidieren. Allerdings ergibt sich mit der blauen Bande (475 nm) ein Potential von 1.09 V , das damit für die Oxidation Ni(II)→Ni(III) ausreichend ist.

Dabei muss festgehalten werden, dass ein Elektronentransfer auch eine Art Energietransfer ist. Das bedeutet, dass wenn ein Energietransfer möglich ist, sollte auch ein Elektronentransfer nötig sein und *vice versa*. In der Literatur werden mit Förster- und Dexter-Mechanismus zwei Arten für einen Energietransfer unterschieden. Beide Arten sind strahlungslos, so dass keine Lumineszenz beobachtet wird.^[93] In beiden Fällen können die Prozesse sowohl intermolekular (Donor und Akzeptor sind unterschiedliche Moleküle) als auch intramolekular (Donor und Akzeptor sind in einem Molekül räumlich voneinander getrennt) ablaufen. Beim Förster-Mechanismus wird ein Elektron im Donor durch Lichtenergie in einen Singulett-Zustand angeregt (Abb. 59). Wenn ein Akzeptor mit energetisch identischer HOMO-LUMO-Lücke in räumlicher Nähe vorhanden ist, wird die bei der Relaxation des Elektrons in den Singulett-Grundzustand freiwerdende Energie auf das Akzeptor-Molekül übertragen. Dadurch wird dort ein Elektron in einen angeregten Zustand überführt und relaxiert unter Emission eines Photons wieder in den Grundzustand.

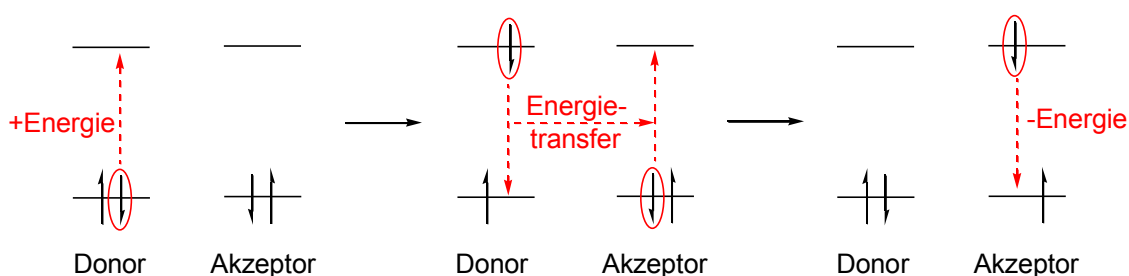


Abb. 59: Schematischer Ablauf des Förster-Mechanismus.^[94]

Beim Dexter-Mechanismus ist der Energie-Transfer mit einem doppelten Elektronen-Transfer verknüpft (Abb. 60). Dabei sind sowohl ein Singulett-Singulett- als auch ein Triplett-Triplett-Energietransfer möglich. Durch Lichtenergie wird ein Elektron im Donor in den angeregten Zustand überführt. Dieses angeregte Elektron wird in ein energetisch ähnliches Orbital des Akzeptors übertragen. Zusätzlich wird ein Elektron vom Grundzustand des (ursprünglichen) Akzeptors in den Grundzustand des (ursprünglichen) Donors übertragen. Anschließend relaxiert das angeregte Elektron in den Grundzustand des Akzeptors. Da die

Wellenfunktionen für diese Elektronen-Übertragungen gekoppelt sein müssen, ist dieser Prozess auf einen kurzen Donor-Akzeptor-Abstand begrenzt und verläuft nur bei Abständen kleiner $\sim 10 \text{ \AA}$.

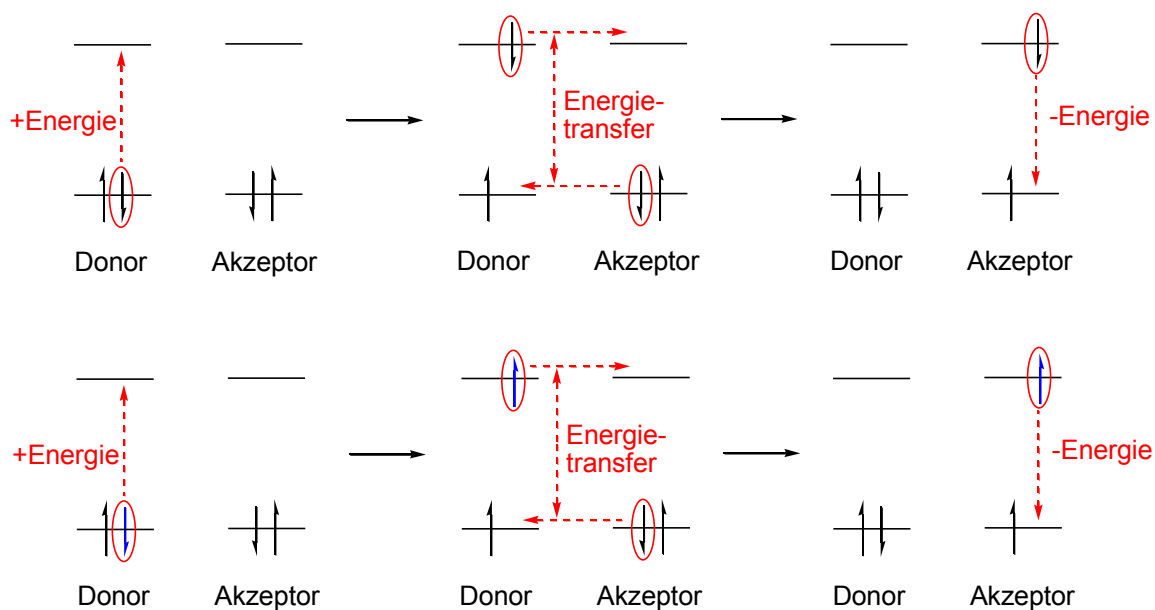


Abb. 60: Schematischer Ablauf des Dexter-Mechanismus für Singulett- (oben) und Triplett-Fall (unten).^[94]

Gegen eine Ladungstrennung und damit gegen den Förster-Mechanismus spricht die eingeschränkte Lösemittel-Abhängigkeit der Lumineszenz-Quantenausbeuten. Auf Grund der schnell ablaufenden Prozesse kann sich das umgebende Lösemittel nicht reorientieren und wirkt sich somit nicht auf die Energieübertragung aus. Daher ist den hier diskutierten Systemen mit **phendt**²⁻ als Brückenligand ein Energie-Transfer über den Dexter-Mechanismus durch einen doppelten Elektronen-Transfer wahrscheinlicher. Nach der Bestrahlung wird ein Elektron am Iridium-Photozentrum in den **phendt**²⁻-Brückenliganden angeregt. Damit einhergehend erfolgt ein Elektronen-Transfer von der Nickel-Dithiolat-Einheit zum Iridium-Zentrum. Auf Grund des ausreichend kurzen Metall-Metall-Abstands von nur 8.3 \AA ist die dafür nötige Kupplung der Wellenfunktionen zwischen Donor (HOMO hauptsächlich an der Nickel-dithiolen-Einheit) und Akzeptor (LUMO und LUMO+1 am Ir(**phendt**²⁻)) gegeben (Abb. 57). Dadurch ist das Orbital im Grundzustand des Iridiums wieder besetzt und es kann als Folge dieser strahlungslosen Desaktivierung keine Lumineszenz mehr erfolgen. Das angeregte Elektron relaxiert nun strahlungslos vom Phenanthrolin-Grundkörper zur Nickel-dithiolen-Einheit.

Um die beobachtete Restlumineszenz zu klären, soll an dieser Stelle kurz auf mögliche Verunreinigungen eingegangen werden.^[87] Die blaue Emissionsbande ist sowohl für **39**-PF₆ als auch für **40**-PF₆ in allen Lösemitteln, mit Ausnahme für **39**-PF₆ in Acetonitril, vorhanden. Daher können verunreinigte Lösemittel ausgeschlossen werden. Da die Proben nach einer gewissen Zeit erneut gemessen wurden und keine Veränderungen zur ersten Messung

zeigten, kann auch eine thermische oder photochemische Zersetzung ausgeschlossen werden. Weiterhin wurde auch für **41**-PF₆ eine zusätzliche Emissionsbande (bei 668 nm) gefunden, jedoch nicht bei **39**-PF₆ und **40**-PF₆ auftritt. Daraus lässt sich schließen, dass die verbliebene Emission bei 625 nm für **40**-PF₆ nicht von Verunreinigungen durch das Edukt **39**-PF₆ stammen kann. Die Absorptionsspektren von **40**-PF₆ und **41**-PF₆ ändern sich nach der Zugabe von **39**-PF₆ kaum, weshalb sich eine eventuelle Verunreinigung durch nicht umgesetztes Edukt in diesen nicht feststellen ließe (Abb. 61). Auch die Lage der roten Emissionsbande ändert sich nach der Zugabe von **39**-PF₆ zu **40**-PF₆ kaum. Folglich sind entweder die am Übergang beteiligten Zustände unbeeinflusst oder die beobachtete Bande rührt durch nicht umgesetztes Edukt zu her. Um dieses auszuschließen, wurden entsprechende Versuchsreihen durchgeführt. Unter der Annahme, dass die gesamte Restlumineszenz in **40**-PF₆ durch nicht umgesetztes **39**-PF₆ entsteht, müssten 20 % der Probe von **40**-PF₆ aus **39**-PF₆ bestehen (Abb. 61). Dieses kann allerdings sowohl durch NMR-Spektren als auch Elementaranalyse ausgeschlossen werden. Ein ähnliches Bild liefert die Betrachtung von **41**-PF₆ mit einem S₂PtN₂-Chromophor. Dabei besitzen Komplexe mit einem S₂PtN₂-Chromophor nach EISENBERG ET AL. ebenfalls Lumineszenz-Eigenschaften, die in einem ³MLCT-Übergang von der Platin-Dithiolen-Einheit (Pt(d)/S(p)) zum π*-Orbital des Diimin-Liganden begründet liegen.^[95] Bei der Zugabe von **39**-PF₆ erfährt das Maximum der Emissionsbande in **41**-PF₆ eine scheinbare Blauverschiebung. Tatsächlich konnte damit experimentell nachgewiesen werden, dass neben der bereits für **39**-PF₆ und **40**-PF₆ beobachteten sog. roten Emissionsbande noch eine weitere Emissionsbande bei ca. 668 nm auftritt (s. Anhang 15).

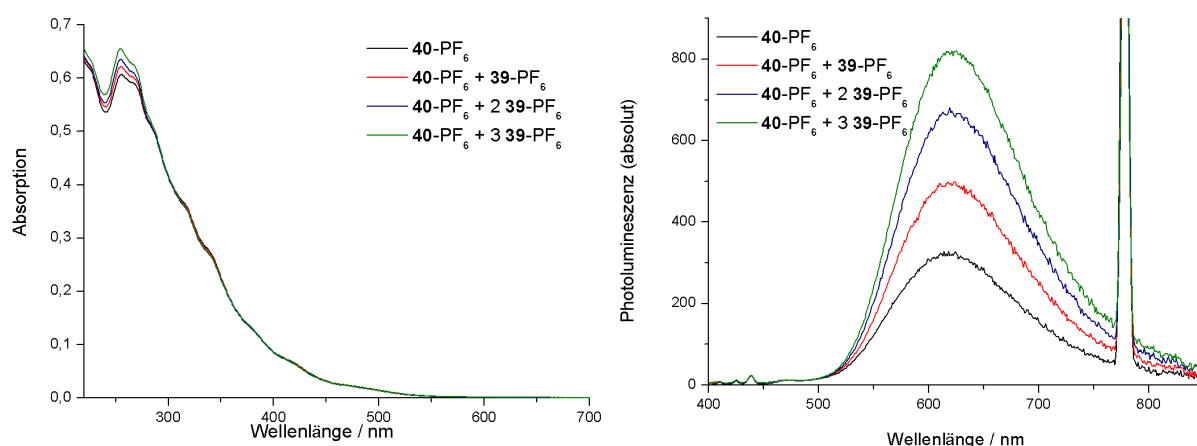


Abb. 61: Absorptionsspektrum von **40**-PF₆ (schwarz) und nach schrittweiser Zugabe von **39**-PF₆ (in entgastem CH₃CN) (links) sowie Emissionsspektrum von **40**-PF₆ (schwarz) und nach schrittweiser Zugabe von **39**-PF₆ (in entgastem CH₃CN) (rechts).

Infolge der vorhergehenden Beschreibung und Diskussion der Quantenausbeuten, Lebensdauern sowie Redox-Potentiale ergibt sich folgendes Bild (Abb. 62). In den zweikernigen Komplexen werden durch Photoanregung im Photozentrum aus dem Grundzustand S₀ höhere angeregte Zustände (S_x) bevölkert, die unter *intersystem crossing*

(ISC) und *internal conversion* (IC) in den energetisch niedrigsten Triplett-Zustand (T_1) bzw. für **40**-PF₆ zusätzlich in einen Singulett-Zustand (S_1) relaxieren. Auf dem Relaxationsweg zu T_1 , der wahrscheinlich über höhere Triplett- und Singulett-Zustände (T_x) sowie deren Schwingungszustände verläuft, ist ein ausreichendes Potential für die Oxidation des Nickel-Zentrums vorhanden (Abb. 62 rechts oben). Dadurch erfolgt eine strahlungslose Desaktivierung und somit die beobachtete Lumineszenzlöschung. Gelangen die Elektronen in den relaxierten T_1 -Zustand ist das Potential für die Oxidation des Nickels nicht mehr ausreichend und es findet keine Löschung statt (Abb. 62 rechts unten). Stattdessen findet ein strahlender Übergang statt, wodurch sich die restliche rote Lumineszenzbande erklären lässt. Da es sich um den gleichen Triplett-Zustand wie im einkernigen Komplex handelt, sind auch die Wellenlänge der Emissionsbande sowie die Lebensdauern annähernd identisch.

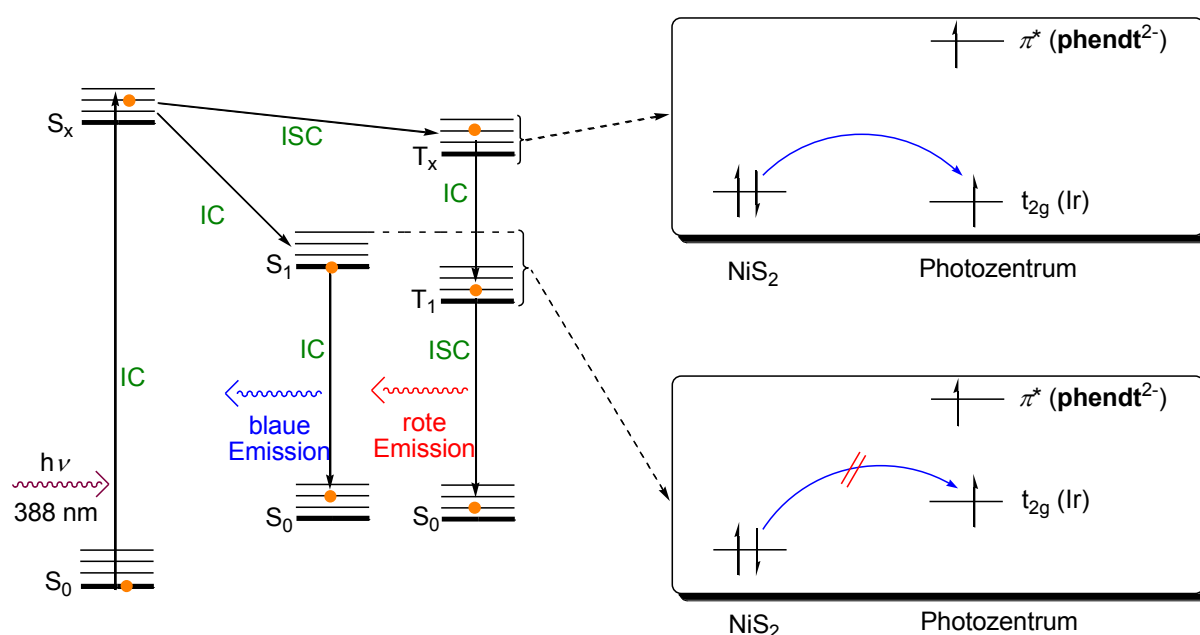


Abb. 62: Schematische Zustandsdiagramm nach Photoanregung bei 388 nm (links) sowie qualitative Lage der Orbitale an der Nickel-dithiolat-Einheit und am Photozentrum (rechts).

Nach dem die ersten Synthesen mit **phendt**²⁻ als Brückenligand in heterodinuklearen Komplexen erfolgreich waren und deren Energie-Transfereigenschaften als Dexter-Mechanismus mit einem doppelten Elektronentransfer ausführlich diskutiert wurden, wurde als potentielle Anwendung die katalytische Entwicklung von Wasserstoff betrachtet.

In einem ersten Schritt wurden die beiden auf einem Photozentrum basierenden einkernigen Komplexe **3**-(PF₆)₂ und **39**-PF₆ in Kombination mit einem Katalysatorsystem in Form von [Pd₂Cl₄(PPh₃)₂] untersucht, so dass hier Photozentrum und katalytisch aktives Zentrum nicht miteinander verbrückt sind.^[96] Weiterhin wurde Triethylamin als Opferreagenz hinzugegeben. Im Fall von **3**-(PF₆)₂ wurde Wasserstoff nur in einer sehr geringen Menge gefunden und im Fall von **39**-PF₆ wurde gar keine Entwicklung detektiert. Eine während der Messung mit **39**-PF₆ beobachtete Farbänderung von gelb nach rot legte eine lichtinduzierte Zersetzung

nahe, woraus eine inaktive Spezies hervorgehen würde. Diese würde in Konkurrenz zur Wasserstoffproduktion treten und wäre im Fall von **39**-PF₆ so effektiv, dass kein Wasserstoff nachweisen werden kann. Nach den Testreihen aufgenommene Massenspektren zeigen, dass sich der ursprüngliche Komplex **39**-PF (m/z 851) in der Tat zersetzt hat. Stattdessen finden sich unterschiedliche Zersetzungsprodukte (z. B. m/z 713 oder m/z 798). Diese lassen sich als Derivate von **39**-PF₆ mit Thioethergruppen identifizieren (Abb. 63). Analoge Zersetzungsprodukte lassen sich nach der Messung auch im ESI-Massenspektrum von **3**-(PF₆)₂ finden. Die Ursache für die Inaktivität der beiden einkernigen Komplexe ist also auf eine photochemische Spaltung der C–S-Bindung zurück zu führen, so dass der Thioether in ein photochemisch inaktives Thiol überführt wird.

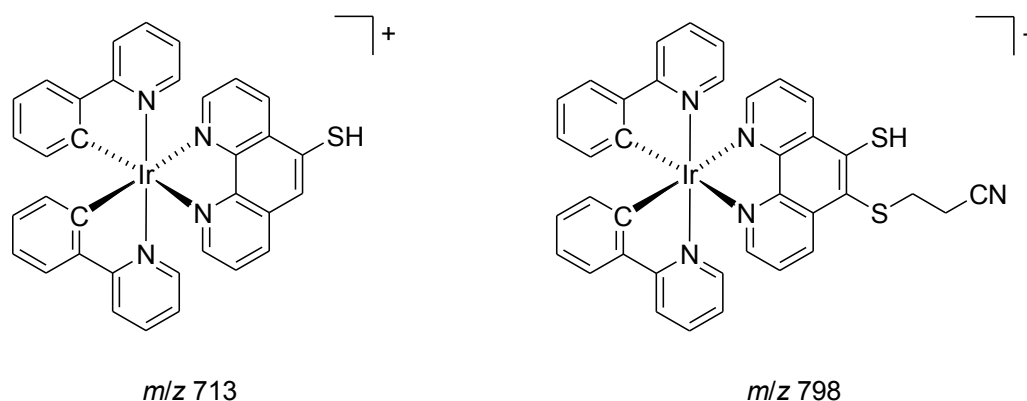


Abb. 63: Gefundene Zersetzungsprodukte von **39**-PF₆ nach der Messung zur Wasserstoffentwicklung.

Obwohl es sich bei den zweikernigen Komplexen **40**-PF₆ und **42**-(PF₆)₂ nicht um optimierte Hydrogenase-Modelle handelt, so wird doch bereits im Versuchsschema MeCN/NET₃/H₂O die Entwicklung von Wasserstoff beobachtet, ohne dass ein externer Katalysator zugesetzt wurde (Abb. 64). Während der zweikernige Ruthenium-Nickel-Komplex **42**-(PF₆)₂ nach etwa 1000 min einer Desaktivierung unterliegt, zeigt der zweikernige Iridium-Nickel-Komplex **40**-PF₆ eine gute Langzeitstabilität.

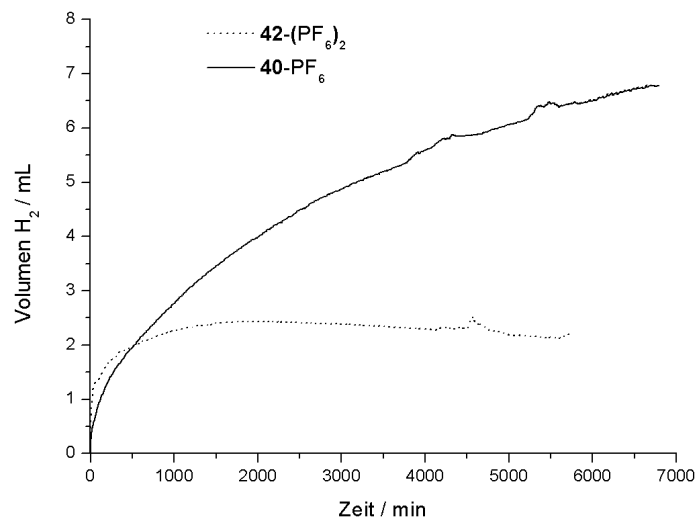


Abb. 64: Wasserstoff-Entwicklung an **40**-PF₆ (schwarz, durchgehend) und **42**-(PF₆)₂ (schwarz, gestrichelt).

Im Vergleich zum einkernigen **39**-PF₆ scheint die Einführung des Nickel-Zentrums auch zu einer Erhöhung der Lichtstabilität geführt zu haben. Eine nach der Messung angefertigte TEM-Analyse zeigt, dass sich während der Bestrahlung Nickel-Nanopartikel gebildet haben, die neben dem zweikernigen Komplex **40**-PF₆ ebenfalls als katalytisch aktive Spezies in Frage kommen. Für den Ruthenium-basierten Komplex **42**-(PF₆)₂ lässt sich eine TON von 9 berechnen. Für den Iridium-basierten Komplex **40**-PF₆ ergibt sich neben einer TON von 28 eine TOF (*turnover frequency*) von 0.004 min⁻¹. Damit ist dieses System weit von der Leistungsfähigkeit von anderen Komplexen wie bspw. **N**-(PF₆)₂ (TON = 56.4, TOF = 1676 min⁻¹) entfernt. Dieses ist jedoch nicht verwunderlich, da es sich bei den untersuchten Komplexen noch nicht um optimierte Hydrogenasemodelle wie bspw. mit Eisencarbonylen handelt (Abb. 46).

3. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst drei Teile. Die beiden letzten Kapitel bilden den Hauptteil, der dem Aufbau von polynuklearen Komplexen mit N-heterozyklischen Dithiolenen gewidmet ist. Das erste Kapitel dagegen beschreibt Untersuchungen in einem Forschungsprojekt der Arbeitsgruppe SEIDEL zum Reaktionsverhalten schwefelsubstituierter Alkine an einem Rhenium(III)-Komplexfragment. Dazu konnten neue monokationische CpRe-Alkin-Komplexe (**13**-BF₄ und **14**-BF₄) mit zusätzlichem monoalkyl-substituierten Phosphan-Liganden erfolgreich synthetisiert werden. In den Komplexen **12** und **15**-BF₄ sind zwei Moleküle Bissulfanylacetylen auf unterschiedliche Arten miteinander gekuppelt (Abb. 65). Bei der Bildung von **12** findet eine 1,2-sigmatrope Umlagerung einer Benzylsulfanyl-Gruppe statt und die Struktur lässt sich durch zwei mesomere Grenzstrukturen als Allenyl-Carben-Komplex bzw. als Rhenacyclobuten beschreiben. In **15**⁺ koordiniert ein Biscarben-Ligand an ein Rhenium(III)-Komplexfragment, das durch eine Donorwechselwirkung der Doppelbindung des *cis*-But-2-en-Derivates zu einem 18-Valenzelektronen-Komplex stabilisiert wird. Sowohl **12** als auch **15**-BF₄ sind zwei mögliche Intermediate von schneller ablaufenden Polymerisationsreaktionen, sodass durch deren umfassende Charakterisierung zum Verständnis von diesen beigetragen wurde.

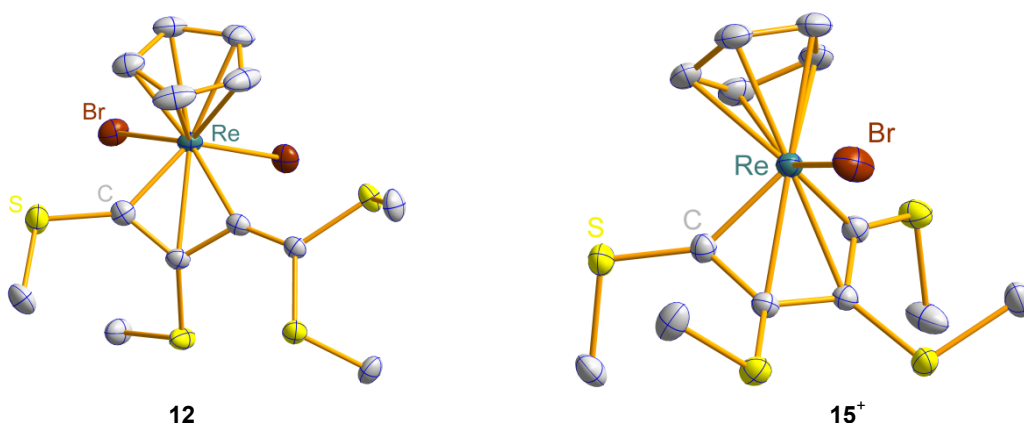
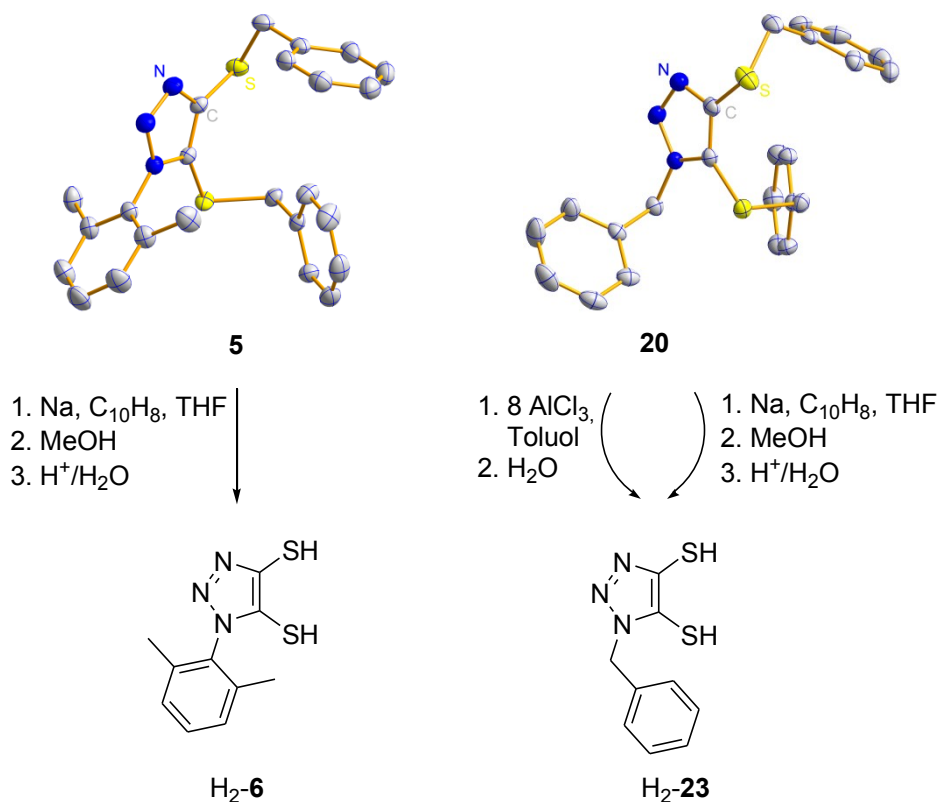


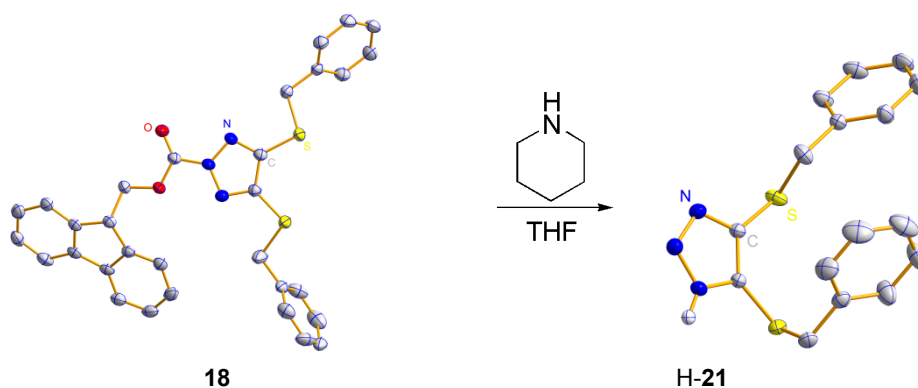
Abb. 65: Molekülstrukturen der in schneller ablaufenden Polymerisationsreaktionen möglichen Intermediate **12** und **15**⁺. Die Phenyl-Ringe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im zweiten Teil werden die Ergebnisse beim Aufbau einer Reihe an 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Derivate beschrieben, in denen die Dithiolen-Einheit Bestandteil eines N-Heterozyklus ist. Deren Synthese gelang unter Zuhilfenahme eines Ruthenium(II)- oder eines Kupfer(I)-Katalysators. Der Vergleich der Bindungsparameter der strukturell charakterisierten Verbindungen **5**, **18**, **20**, H-**21** verdeutlicht die Flexibilität der Dithiolen-Einheit sowohl in Bezug auf die Länge der C–C-Bindung als auch auf den Torsionswinkel und folglich ebenso auf den Schwefel-Schwefel-Abstand. Das Entfernen der Benzyl-Schutzgruppen aus **5** und **20** durch Reduktion oder durch FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung führte zu den bis jetzt unbekanntem Dithiol-Liganden H₂-**6** und H₂-**23** (Schema 44).



Schema 44: Synthetischer Zugang zu den Dithiolen H₂-6 und H₂-23.

Das Entfernen der Fmoc-Schutzgruppe aus **18** zu **21** verdeutlicht den multioptionalen Charakter der 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Systemen (Schema 45). In 1*H*-Triazol-Derivaten können Metallionen entweder wie in H-**21** in 1-Stellung oder wie in **18** in 2-Stellung koordinieren. Mit allen synthetisierten 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Systemen gelang lediglich entweder das Entfernen der beiden Schutzgruppen vom Schwefel oder aber der Schutzgruppe vom Stickstoff.



Schema 45: Entfernen der Fmoc-Schutzgruppe aus dem Umlagerungsprodukt **18** führt zu einem neuen potentiellen N-Triazol-Liganden H-**21**.

Mit den Dithiolen H₂-6 und H₂-23 wurden die Monodithiolen-Metallkomplexe **26**, **27** und **28** dargestellt, um das generelle Koordinationsverhalten der neuen Dithiolen-Liganden näher zu untersuchen (Abb. 66). Dabei ist **27** eines der wenigen strukturell charakterisierten Beispiele

eines Dithiolen-Liganden an einem (dppe)Pd-Zentrum. Ausgehend von den Bindungsparametern lässt sich feststellen, dass der Ligand in allen drei Komplexen als En-1,2-dithiolat A^{2-} vorliegt (Schema 1, S. 1). Weiterhin zeigte sich, dass die Variation eines Aryl- (in **26**) zu einem Benzyl-Substituenten (in **28**) eine merkliche Verschiebung der Redoxpotentiale zur Folge hat. Das benötigte Potential für die reversible Reduktion liegt dabei für beide Komplexe im Bereich des literaturbekannten Komplexes [(**tdt**)Ni(dppe)]. Anhand einer EPR-Messung nach der Reduktion von **26** konnte geschlussfolgert werden, dass diese vorrangig am Metallzentrum stattfindet. Demgegenüber läuft eine Oxidation an der Dithiolen-Einheit ab, so dass von einem *non-innocent ligand* gesprochen werden kann.

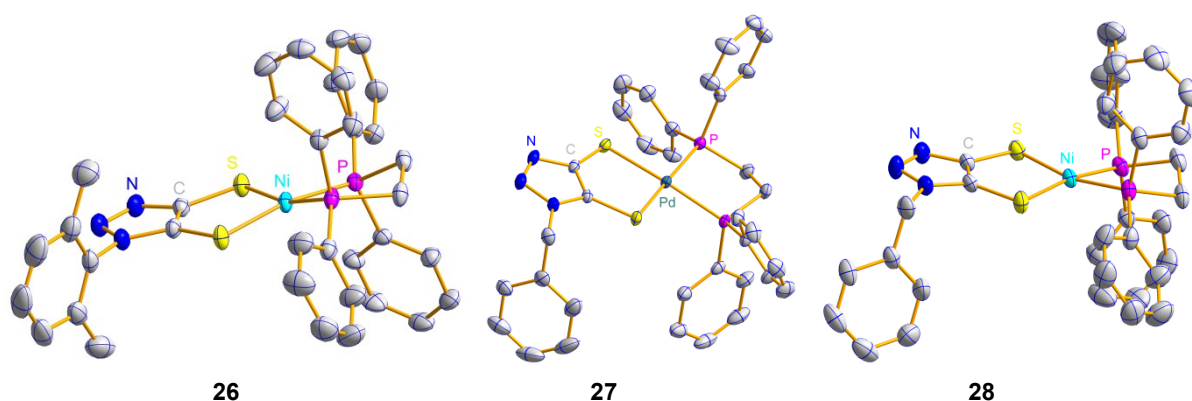


Abb. 66: Molekülstrukturen der Monodithiolen-Metallkomplexe **26**, **27** und **28**.

Bei **25** handelt es sich um einen weiteren synthetisierten und charakterisierten Monodithiolat-Metallkomplex (Abb. 67). Aus diesem lässt sich der 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Ligand unter Ausnutzung der Halophilie der Titanocen-Einheit auf andere thiophile Metalle bspw. zu **26** übertragen (Schema 24). Bei durchgeführten DSC-TGA-Messungen zeigte sich überraschenderweise, dass sowohl aus **25** und als auch aus **26** in einem exothermen Prozess nicht nur wie angestrebt N_2 sondern auch CS eliminiert wird.

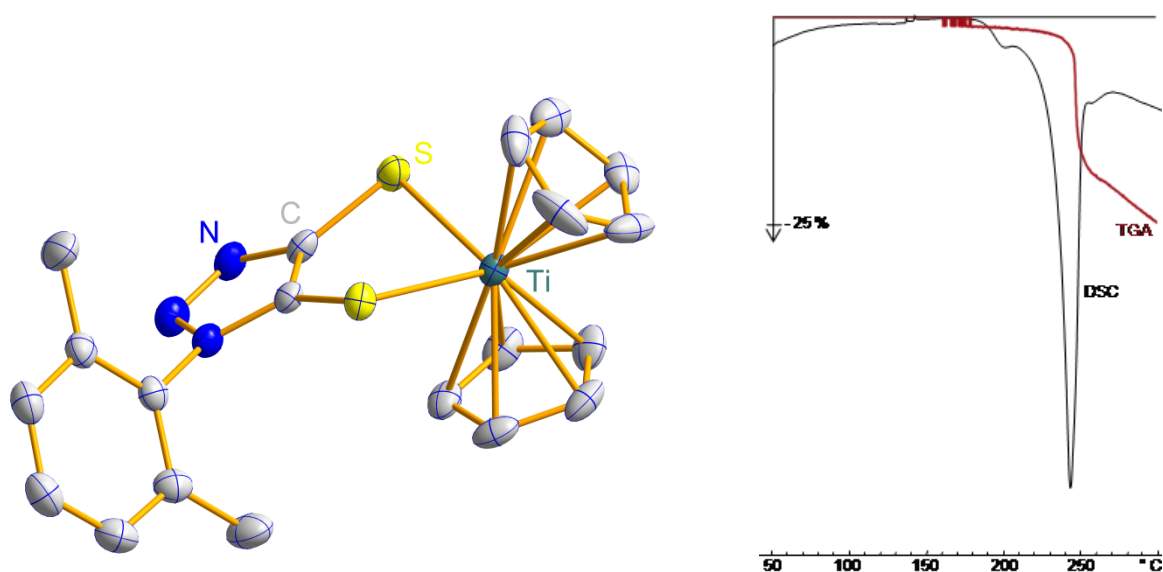


Abb. 67: Molekülstruktur von **25** (links) sowie dessen DSC- und DSC-TGA-Messung (rechts).

Zusätzlich zu den Monodithiolat-Metallkomplexen wurde mit dem Dithiol **H₂-6** der Bis(dithiolat)-Nickel-Komplex $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{-29}$ synthetisiert (Abb. 68). In diesem liegen die 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolen-Liganden erneut als En-1,2-dithiolat-Liganden \mathbf{A}^{2-} vor. In Folge der Spannung im Fünfring des Triazol-Rückgrates ist der C=C-Abstand in der Dithiolat-Einheit deutlich größer als bspw. in den Bis(dithiolat)-Komplexen $[(\text{Me}_2\text{C}_2\text{S}_2)_2\text{Ni}]^{2-}$ oder $[(\text{dtbbdt})_2\text{Ni}]^{2-}$. Auf Grund der quadratisch-planaren Anordnung der beiden Dithiolen-Einheiten sowie durch das planare 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Rückgrat resultiert in $\mathbf{29}^{2-}$ eine Ebene zwischen den beiden Enden der zwei Triazol-Liganden. Auch hier verdeutlicht ein Zyklovoltammogramm, dass die 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolat-Liganden elektronisch vergleichbar zu Liganden mit einem aromatischen Rückgrat, wie bspw. bdt^{2-} oder tdt^{2-} , sind.

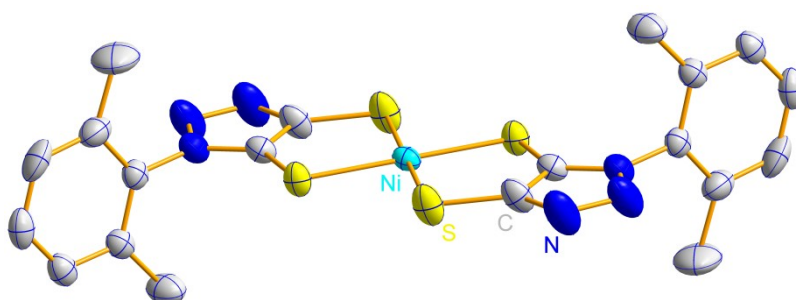
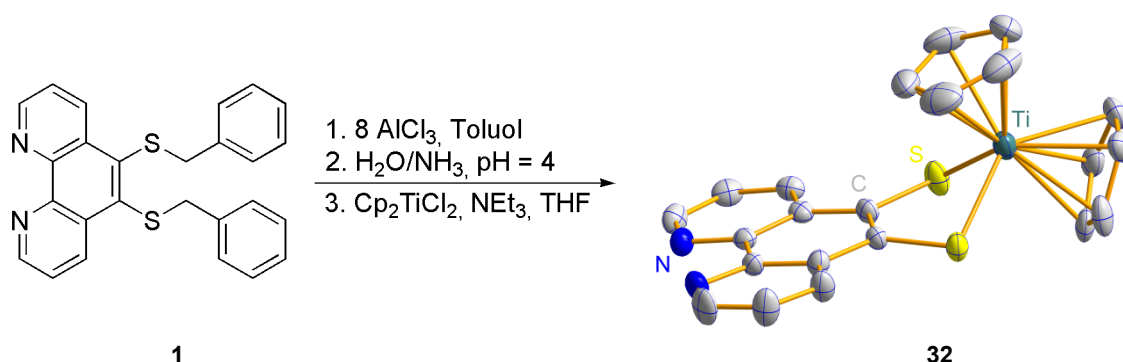


Abb. 68: Molekülstruktur des Bis(dithiolat)-Nickel-Komplexes $\mathbf{29}^{2-}$.

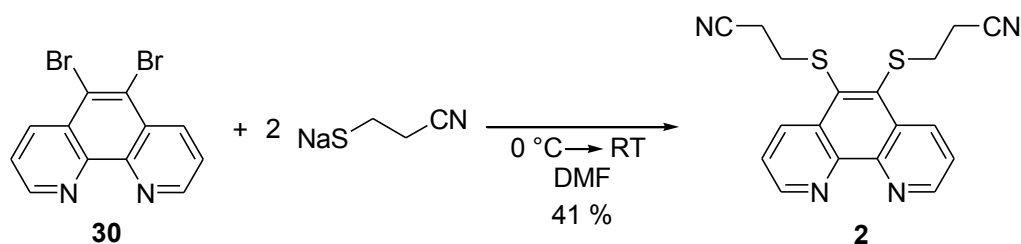
Der umfangreichste Teil dieser Arbeit behandelt den 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolat-Baustein (phendt^{2-}) als Brückenligand in heterodinuklearen Komplexen. Dabei ist es nach dem Entfernen der Benzyl-Schutzgruppen aus **1** unter Ausnutzung einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung gelungen, die erste Koordination über die Dithiolat-Funktion zum Komplex **32** zu erreichen (Schema 46).



Schema 46: Erste erfolgreiche Koordination des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dithiolats über die Dithiolat-Funktion zu **32**.

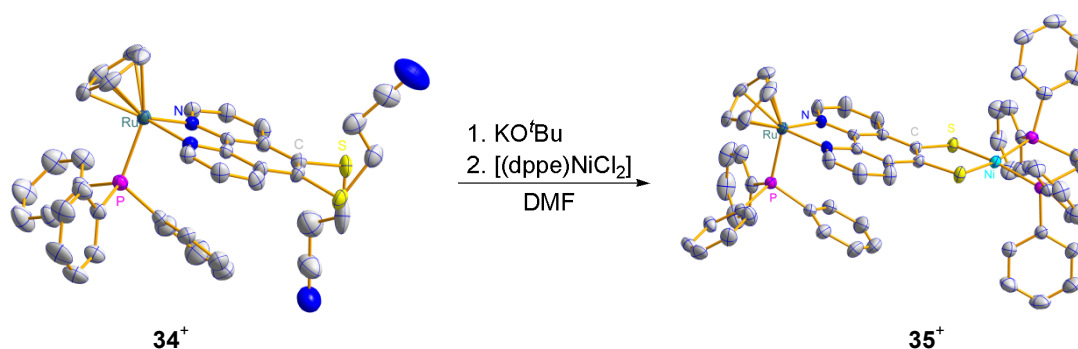
Allerdings gelang es mit **32** weder ein zweites Metallzentrum über die beiden Stickstoff-Donoratome zu komplexieren noch den Dithiolat-Liganden auf ein anderes Metall zu übertragen. Daraufhin wurde sowohl die Synthesestrategie geändert als auch eine andere Schutzgruppe in Form einer Propionitril-Seitenkette verwendet. Die literaturbekannte

Synthese des Liganden **2** wurde grundlegend überarbeitet (Schema 47). Dabei konnte insbesondere die Bildung der Thioether-Gruppen katalysatorfrei durchgeführt und damit stark vereinfacht werden.



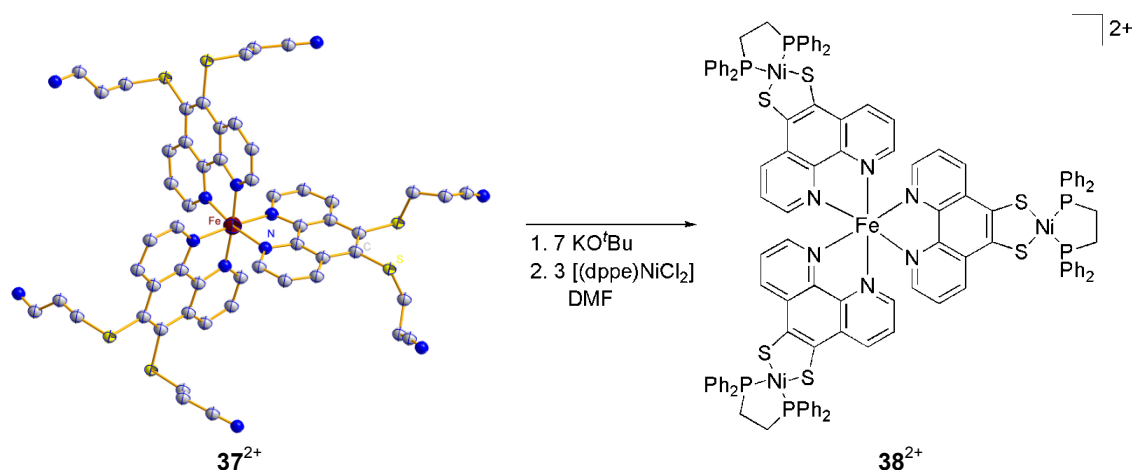
Schema 47: Überarbeitete Synthese von **2**.

Ausgehend vom mononuklearen **34**-PF₆ ließen sich die beiden Schutzgruppen mit KO^tBu als Base entfernen und die anschließende Umsetzung mit [(dppe)NiCl₂] führte zum ersten dinuklearen Komplex **35**-PF₆ mit **phendt**²⁻ als Brückenligand (Schema 48). Beide Komplexe wurden sowohl hinsichtlich ihrer strukturellen als auch ihrer elektronischen Eigenschaften erschöpfend unter Verwendung der (2D)-NMR-, UV/vis-, EPR-, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Zyklovoltammetrie und Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die beiden Metallzentren im zweikernigen Komplex **35**-PF₆ etwa 8.3 Å voneinander entfernt sind und die Dithiolen-Einheit des **phendt**²⁻-Liganden als En-1,2-dithiolat **A**²⁻ aufgefasst werden kann. Bei dieser Verbindung laufen beide gefundenen reversiblen Reduktionen am Grundgerüst des 1,10-Phenanthrolins ab und die erste irreversible Oxidation findet an der Dithiolat-Einheit statt. Ausgehend von diesen Zuordnungen kann von einem *non-innocent* Brückenliganden gesprochen werden.



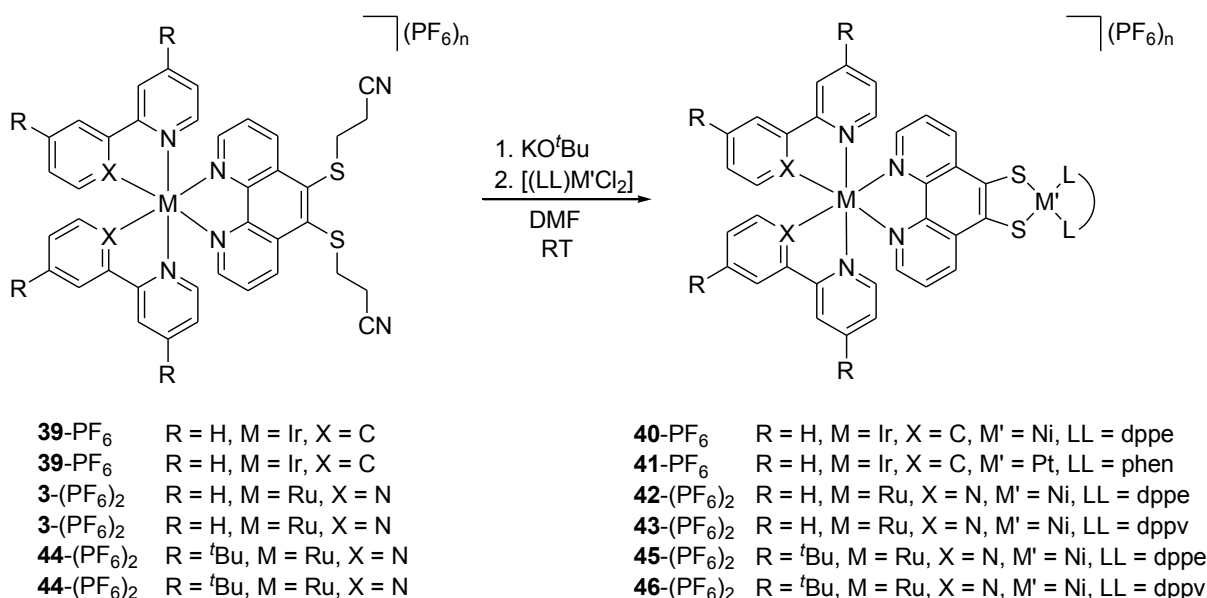
Schema 48: Synthese des ersten heterodinuklearen Komplexes **35**⁺ mit **phendt**²⁻ als Brückenligand.

Das Potential des **phendt**²⁻-Bausteins zur Synthese von supramolekularen Metallkomplexen wurde neben der Darstellung des dreikernigen **36** insbesondere anhand der Umsetzung des Ferroin-Analogons **37**-(PF₆)₂ zum vierkernigen FeNi₃-Komplex **38**-(PF₆)₂ belegt (Schema 49).



Schema 49: Synthese des vierkernigen **38**²⁺ ausgehend vom Ferroin-Analogen **37**²⁺.

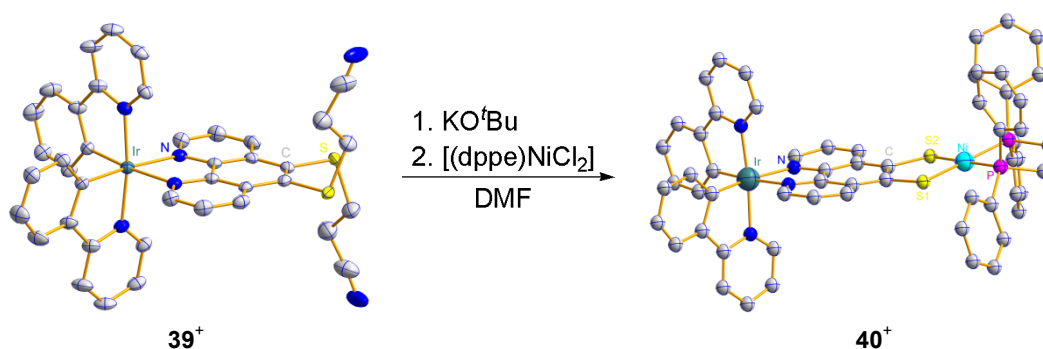
Um die Eigenschaften des **phendt**²⁻ hinsichtlich dessen Elektronen- und Energie-Transfereigenschaften eingehender zu untersuchen, wurden eine Reihe von Komplexen mit bekannten Photozentren auf Iridium- und Ruthenium-Basis synthetisiert (Schema 50). Dabei zeigte ein EPR-Spektrum nach der Reduktion von **42**-(PF₆)₂, exemplarisch für diese Verbindungen, statt einer Metallreduktion die Reduktion des Phenanthrolin-Brückenliganden. Durch den Vergleich der verschiedenen Zyklovoltammogramme ließ sich die Metall-Dithiolen-Einheit als Zentrum für die erste irreversible Oxidation ausmachen. Beide Zuordnungen konnten durch die Ergebnisse der DFT-Rechnung für **40**-PF₆ unterstützt werden und sind damit analog zu den Beobachtungen beim zweikernigen **35**-PF₆.



Schema 50: Übersicht über die synthetisierten Komplexe mit einem Photozentren auf Iridium- bzw. Ruthenium-Basis unter Verwendung des **phendt**²⁻ als Brückenligand.

Lumineszenz-Messungen der einkernigen Komplexe **39**-PF₆ und **3**-(PF₆)₂ lieferten nach der Bestrahlung Quantenausbeuten im Bereich typischer Photosysteme. In den untersuchten

zweikernigen, **phendt**²⁻-verbrückten Komplexen **40**-PF₆, **41**-PF₆ und **42**-(PF₆)₂ ist in Acetonitril-Lösungen weniger als 10 % der ursprünglichen Lumineszenz vorhanden. Auch wurde festgestellt, dass für diese Komplexe eine duale Emission vorliegt. Für diesen Einbruch kommen sowohl ein Elektronen- als auch ein Energie-Transfer in Frage. Ausgehend von der Wellenlänge der Emission in den einkernigen Komplexen wurden sowohl Reduktions- als auch Oxidationspotentiale der photoangeregten Zustände ermittelt. Diese zeigen, dass die Reduktion des zweiten Metallzentrums sowohl mit einem Ruthenium- als auch mit einem Iridium-Photozentrum und somit eine Elektronen-Übertragung vom Photozentrum auf das Nickel nicht möglich ist. Stattdessen ist nach der Anregung eines Elektrons vom Photozentrum in den 1,10-Phenanthrolin-Brückenliganden ein ausreichendes Potential für die Oxidation des zweiten Metallzentrums vorhanden. Somit ist es möglich, dass ein Elektron vom zweiten Metall auf das angeregte Photozentrum transferiert wird. Um einen tieferen Einblick in die ablaufenden Prozesse zu erhalten, wurden an den (ppy)₂Ir-basierten Komplexen **39**-PF₆ und **40**-PF₆ Messungen zu den Lebensdauern der angeregten Zustände vorgenommen (Schema 51).



Schema 51: Unter Verwendung einer *streak camera* untersuchter einkerniger (**39**⁺) und zweikerniger (**40**⁺) Komplex.

Hierbei zeigte sich, dass nicht nur die Wellenlänge der Emissionsbande der restlichen Lumineszenz, sondern auch die Lebensdauern annähernd identisch sind. Nachdem Verunreinigungen der zweikernigen Komplexe **40**-PF₆ und **41**-PF₆ durch **39**-PF₆ ausgeschlossen werden konnten, verfestigte sich folgendes Bild: Durch Photoanregung wird ein Elektron vom t_{2g}-Orbital des Iridiums auf das π*-Orbital des **phendt**²⁻ übertragen. Das entstandene Potential ist ausreichend, um die Metall-dithiolat-Einheit zu oxidieren. Dabei findet eine Elektronen-Übertragung von der Metall-dithiolat-Einheit auf das Iridium statt. Dadurch erfolgt eine Desaktivierung und die Lumineszenz wird gequencht. Da die Abstände hinreichend kurz sind und die Wellenfunktionen überlappen, können diese Prozesse gleichzeitig ablaufen. Daher lässt sich von einer Energie-Übertragung in Form eines doppelten Elektronen-Transfers, dem sogenannten Dexter-Mechanismus, sprechen. Da ein geringer Teil der Elektronen jedoch in den gleichen Triplett-Zustand wie im einkernigen Komplex angeregt wird, ist ein Restanteil an Lumineszenz zu beobachten.

4. Anhang: Experimenteller Teil

4.1 Methoden und Geräte

Wenn nicht anders aufgeführt, wurden die Versuche unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre unter Ausnutzung von SCHLENK-Techniken oder in einer Glovebox durchgeführt. Das Schutzgas wurde vor der Verwendung erst über aktiviertes Molsieb (4 Å), dann bei 150°C über einen Cu-Mischoxid-Katalysator (BASF, R3-11) sowie abschließend über P₄O₁₀ auf einem Kieselgel-Trägermaterial geleitet.

Die Trocknung der verwendeten Lösemittel erfolgte nach Literaturmethoden.^[97] Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan, THF und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon destilliert. Bei *n*-Pentan und *n*-Hexan erfolgte der Zusatz von Bis(2-methoxyethyl)ether. Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid und Fluorbenzol wurden über Calciumhydrid destilliert. Bei Methanol fand die Trocknung mit Magnesium-Spänen und anschließender Destillation statt. Alle Lösemittel wurden vor der Verwendung mit Argon gesättigt. Entgastes sowie getrocknetes und über Molsieb-gelagertes DMF wurde von Sigma-Aldrich bezogen. Aceton, Eisessig, Ethanol, Methoxyglycol, Piperidin und deion. Wasser wurden durch Spülen mit einem Argonstrom für eine Stunde vom gelösten Sauerstoff befreit. Molsieb (4 Å) wurde für zwölf Stunden bei 240 °C im Vakuum aktiviert.

Die analytischen Messungen wurden mit folgenden Instrumenten vorgenommen:

DSC-Messungen:	Mettler Toledo DSC 823e-
DSC-TGA-Messungen:	Setaram Instruments LABSYS D/LABTG-1A
Elementaranalyse:	Vario EL III, Flash EA 112 Series
Infrarotspektroskopie:	Bruker Vektor 22, Bruker Alpha-T, Nicolet 380 FT-IR
Kernresonanzspektroskopie:	Bruker: Avance I 400, Avance II 200, Avance III 400, Avance 500, Avance 300 II, Avance 250 II
Lumineszenzspektroskopie:	Horiba Scientific FluoroMax-4
Massenspektrometrie:	Bruker Reflex IV Varian MAT 212 Thermo-Electron Finnigan MAT 95-XP Agilent GC 6890N / MSD 5973 Agilent 6210 Time-of-Flight LC/MS
Photolumineszenz-Lebensdauer	Hamamatsu Photonics <i>Streak Camera</i> System
Ramanspektroskopie:	Horiba Scientific LabRAM HR (mit vier Lasern: 473 nm/blau, 532 nm/grün, 633 nm/rot, 785 nm/IR)
Röntgenkristallstrukturanalyse:	Bruker-Nonius Apex X8 mit Mo-Anode Bruker Apex Kappa-II mit Mo-Anode
UV/vis-Spektroskopie:	Perkin Elmer: Lambda 2 und Lambda 19 Analytik Jena Specord 50
Zyklovoltammetrie:	Gamry Instruments PCI4/750 Potentostat/Galvanostat Princeton Applied Research VersaSTAT 3.

Für die Reaktionskontrolle durch Dünnschichtchromatographie wurden Folien der Firmen Merck oder Fluka entweder mit einer Beschichtung aus Kieselgel 60 F₂₅₄ oder aus Aluminiumoxid 150 F₂₅₄ (neutral) verwendet. Die Detektion der farblosen Substanzen erfolgte unter Zuhilfenahme von UV-Licht (254 nm). Für säulenchromatographische Trennungen wurde entweder Kieselgel 60 oder Aluminiumoxid 90 (Aktivitätsstufe I nach BROCKMANN, neutral) jeweils mit einer Korngröße von 0.063 – 0.200 mm der Firma Merck als stationäre Phase verwendet.^{[98],[99]}

Für die Angabe der chemischen Verschiebungen δ bei ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan als Standard verwendet oder auf das Restsignal des verwendeten Lösungsmittels Bezug genommen. Bei ³¹P-NMR Spektren wurde H₃PO₄ als externer Standard verwendet.

Auf die Bestimmung des Schwefelgehaltes wurde verzichtet, wenn die Verbindung ebenfalls Fluor enthielt. Die durchgeführten DSC-TGA-Messungen fanden unter einer Atmosphäre aus Argon statt.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in Fomblin YR-1800 Perfluoroether (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert und für die Messungen wurden alle Proben auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Apex Kappa II CCD oder auf einem Bruker Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden oder Patterson-Prozesse und anschließende Verfeinerung mittels *full-matrix least squares* Verfahren (SHELXS-97).^[100] Für die Darstellung der Molekülstrukturen wurde, wenn nicht anders angegeben, die ORTEP-Darstellung (*Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*) gewählt, wobei für die Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide auf 50 % gesetzt wurde. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome wurden rechnerisch eingefügt.

Zyklovoltammographische Messungen wurden mit einer Drei-Elektroden-Anordnung mit einer *Glassy Carbon*-Arbeitselektrode und einem Platin-Draht als Gegenelektrode vorgenommen. Als Pseudo-Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter wässriger KCl-Lösung als Diffusionsbrücke. Im Anschluss an jede Messung wurde das Potential gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium bestimmt, worauf sich alle angegebenen Werte beziehen. Als Leitsalz wurde eine 0.15 molare Lösung von *n*-Bu₄NPF₆ im jeweiligen abs. Lösemittel und, wenn nicht anders angegeben, eine Scangeschwindigkeit von 150 mV/s verwendet. In der Literatur angegebene Potentiale wurden zum Vergleich auf das Referenzsystem Ferrocen/Ferrocenium umgerechnet.^[101]

Bei den durchgeführten Lumineszenzmessungen wurde Lösemittel mit Uvasol-Qualität (Merck) verwendet. Die Proben wurden in einer 1 cm-Küvette durch Spülen mit einem lösemittel-gesättigten Argonstrom für ca. 10 min vom gelösten Sauerstoff befreit. Korrigierte Emissionsspektren wurden durch die Verwendung einer Kalibrierungskurve mit dem genutzten Spektrometer erhalten. Eine Lösung von [Ru(bipy)₃]Cl₂ (Aldrich) in nicht-entgastem Wasser (spektrochemische Qualität, Alfa Aesar) wurde als Standard verwendet

($\Phi = 0.028$).^[88] Sowohl die Proben als auch der Standard wurden bei einer Wellenlänge von 388 nm angeregt, wobei die optische Dichte etwa 0.1 betrug. Die Bestimmung der Photolumineszenz-Lebensdauern (τ) erfolgte im Einzel-Photonen-Zählmodus. Dazu erfolgte eine Anregung der Proben durch einen frequenzverdoppelten Impuls eines 1 kHz regenerativen Titan-Saphir Verstärker-Systems (CPA 2001 von Clark MXR) bei 388 nm. Die Analyse der Zerfallskurve der Photolumineszenz-Lebensdauern gegen die Zeit erfolgte mit der Software TAFit32 (Version 1.12) von Hamamatsu Photonics. Die Qualität der Anpassungen wurde durch die χ^2 -Werte überprüft.

Die Untersuchungen zur Wasserstoff-Entwicklung wurden in einem System Acetonitril/Wasser mit Triethylamin als Opferreagenz durchgeführt. Bei den einkernigen Komplexen wurde $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ als Reduktionskomponente hinzugefügt. Der Nachweis des Wasserstoffs im Gasvolumen des Reaktionsgefäßes wurde unmittelbar nach dem Ende der Bestrahlung durch Gaschromatographie vorgenommen.

4.2 Verwendete Abkürzungen

abs.	absolut
ATR	Attenuated Total Reflection
bipy	2,2'-Bipyridin
Bn	Benzyl
Bu	<i>n</i> -Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DEPT	Distortionsless Enhancement by Polarization Transfer
deion.	deionisiert
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DIMP	2,6-Dimethylphenyl
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppv	1,2-Bis(diphenylphosphino)vinyliden
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E ¹ _{cb}	Eliminierungsreaktion 1. Ordnung (mit <i>conjugated base</i>)
ECP	Effective Core Potential
EI	Electron Ionization
entg.	Entgast
EPR	Electron Paramagnetic Resonance

ESI	Electrospray Ionization
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
Fc	Ferrocen
Fmoc	9-Fluorenylmethoxy-carbonyl
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
$^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBC	$^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Heteronuclear Multiple Bond Coherence
$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY	$^1\text{H}^1\text{H}$ -Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR-EI	High Resolution Electron Ionization
i	ipso
^iPr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
irrev.	irreversibel
konz.	Konzentriert
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	meta
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i>
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o	ortho
Ox.	Oxidation
p	para
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	parts per million
ppy	2,2'-Phenyl-1'-yl-pyridin
Red.	Reduktion
rev.	reversibel
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
$^t\text{bipy}$	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridyl
^tBu	<i>tert</i> -Butyl
τ	Lebensdauer der Photolumineszenz-Zustände nach Anregung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetric Analysis

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Time Of Flight oder Turnover Frequency
TON	Turnover Number
tpptz	Tetrapyridol[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2'''',3''''-j]phenazin
VE	Valenzelektronen
z	Ladungszahl

Abkürzungen bei der Beschreibung der NMR Spektren:

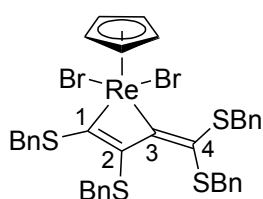
s	Singulett	d	Dublett	t	Triplett
sep	Septett	m	Multipllett	br	breit

4.3 Synthesevorschriften

Folgende kommerziell nicht erhältliche bzw. sehr teure Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

[CpRe(CO)₂Br₂]^[30], **11**^[31], Bis(benzylsulfanyl)acetylen, PPh₂R (mit R = Me, ⁱPr)^[102], Bu₄N-**7**^[24], Bis(2-(trimethylsilyl)ethylsulfanyl)acetylen^[103], 2,6-Dimethylphenylazid^[104], [Cp*(COD)RuCl]^[48, 105], (9*H*-Fluoren-9-yl)methyl-azidomormat^[52], Benzylazid^[106], 1-Benzyl-3-*n*-butyl-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumiodid^[107], Hexa-*n*-butylguanidiniumfluorid^[55], [(dppe)NiCl₂] bzw. [(dppv)NiCl₂]^[108], [(dppe)PdCl₂]^[109], 5,6-Bis(benzylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin (**1**)^[15b], 3-Mercaptonitril^[110], [Cp(PPh₃)Ru(NCMe)₂](PF₆)^[75, 111], [(ppy)₂IrCl]₂^[82a], [(phen)PtCl₂]^[112], [(bipy)₂RuCl₂]*2H₂O^[113], [(^tBu₂bipy)₂RuCl₂]*2H₂O^[114], [Cp(PPh₃)Ru(phen)]PF₆^[76a], [(bipy)₂Ru(phen)](PF₆)₂^[115], [Fe(phen)₃](PF₆)₂^[81].

4.3.1 [(η^5 -C₅H₅)ReBr₂(η^3 -C(SBn)C(SBn)CC(SBn)₂)] (**12**)



Lösemittelabhängigkeit:

Das grüne **11** wird zusammen mit vier Äquivalenten Bis(benzylsulfanyl)acetylen in einen SCHLENK-Kolben eingewogen und unter eine Argonatmosphäre gesetzt. Es wird mit dem entsprechenden abs. Lösemittel (10 mL) versetzt und für 6 h bei 120°C unter Rückfluss erhitzt, worauf sich das Reaktionsgemisch rot-braun verfärbt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit dem doppelten Volumen an *n*-Hexan überschichtet, um das luftstabile Produkt **12** als braunen Feststoff, welches noch mit einem geringen Anteil des Eduktes **11** verunreinigt ist, zu erhalten (Die Berechnung der Ausbeute erfolgt über das Integralverhältnis im ¹H-NMR Spektrum).

Toluol: **11** (99 mg, 0.15 mmol), Bis(benzylsulfanyl)acetylen (161 mg, 0.62 mmol), Ausbeute: 42 mg, 30 %.

Fluorbenzol: **11** (105 mg, 0.15 mmol), Bis(benzylsulfanyl)acetylen (169 mg, 0.62 mmol), Ausbeute: 69 mg, 47 %.

Propionitril: **11** (103 mg, 0.15 mmol), Bis(benzylsulfanyl)acetylen (162 mg, 0.60 mmol),
Ausbeute: 89 mg, 63 %.

Summenformel: C₃₇H₃₃Br₂ReS₄

Molmasse: 951.93 g/mol

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, 300 K), δ /ppm: 7.47 – 7.08 (*m*, 20 H, *H*_{Ph}), 5.11 (*br*, 1 H, SCHH), 4.97 (*s*, 5 H, *H*_{Cp}), 4.40 (*d*, ²*J*_{HH} = 12.0 Hz, 1 H, SCHH), 4.33 (*m*, 3 H, SCHH), 4.17 (*m*, 2 H, SCHH), 3.77 (*d*, 1 H, ²*J*_{HH} = 12.0 Hz, 1 H, SCHH).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz, 300 K), δ /ppm: 242.1 (C-1), 162.3 (C-3), 138.9 – 135.5 (4 x C_{i-Ph}), 128.8 – 126.2 (12 x C_H), 118.9 (C-4), 91.1 (C_{Cp}), 86.8 (C-2), 41.0 (CH₂), 39.3 (CH₂), 36.2 (CH₂), 35.5 (CH₂).

Elementaranalyse/%: berechnet: C: 46.68 H: 3.49
gefunden: C: 46.60 H: 3.48.

UV/vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂), ϵ (λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 32269 (229), 16713 (263), 11777 (323), 7267 (381), 3095 (467).

NMR-Verfolgung:

Eine äquimolare Mischung von **11** (15 mg, 0.022 mmol) und Bis(benzylsulfanyl)acetylen (6 mg, 0.022 mmol) wird in abs. d⁸-Toluol (0.7 mL) gelöst, unter einer Argonatmosphäre in ein NMR-Rohr überführt und verschlossen. Das NMR-Gerät wird bereits vor dem Einführen des NMR-Rohrs auf eine Temperatur von 90°C vorgeheizt.

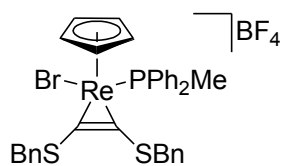
¹H-NMR (C₆D₅CD₃, 500 MHz, 363 K), δ /ppm: 7.31 (*m*, 2 H, *H*_{Ph}), 7.16 – 6.85 (*m*, 18 H, *H*_{Ph}), 4.88 (*d*, ²*J*_{HH} = 13.2 Hz, 1 H, SCHH), 4.74 (*s*, 5 H, *H*_{Cp}), 4.61 (*d*, ²*J*_{HH} = 12.0 Hz, 1 H, SCHH), 4.28 – 4.23 (*m*, 3 H, SCHH), 4.09 (*d*, 2 H, ²*J*_{HH} = 12.9 Hz, SCHH), 3.98 (*d*, 2 H, ²*J*_{HH} = 13.3 Hz, 1 H, SCHH), 3.60 (*d*, ²*J*_{HH} = 13.3 Hz, 1 H, SCHH).

4.3.2 a) [(C,C'-Bis(benzylsulfanyl)acetylen)bromido(η^5 -cyclopentadienyl)-(methyl-diphenylphosphan)rhenium(III)]tetrafluoroborat (13-BF₄)

b) [(C,C'-Bis(benzylsulfanyl)acetylen)bromido(η^5 -cyclopentadienyl)-(di-phenyl-*iso*-propylphosphan)rhenium(III)]tetrafluoroborat (14-BF₄)

Eine dunkel grüne Lösung aus **11** und dem entsprechenden Phosphan in abs. Dichlormethan (20 mL) wird auf AgBF₄ gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Silberbromid wird abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingeeengt und mit dem doppelten Volumen Diethylether überschichtet, um das luftstabile Produkt in Form eines tief grünen Pulvers zu erhalten.

a) mit PPh₂Me



Edukte: **11** (216 mg, 0.31 mmol), PPh₂Me (70 mg, 0.31 mmol), AgBF₄ (61 mg, 0.30 mmol).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle kristallisieren innerhalb eines Tages aus einer gesättigten Lösung von **13**-BF₄ in Fluorbenzol aus.

Ausbeute: 168 mg, 0.19 mmol, 61 %.

Summenformel: C₃₄H₃₂BBrF₄PReS₂

Molmasse: 888.64 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 300 K), δ/ppm: 7.52 – 7.00 (*m*, 20 H, H_{Ph}), 5.75 (*s*, 5 H, H_{CP}), 4.70 (*s*, 4 H, CH₂), 2.48 (*d*, ²J_{HP} = 10.6 Hz, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz, 300 K), δ/ppm: 211.9 (C≡C), 133.9 (C_q), 133.0 (C_q), 132.7 (C_H), 132.5 (C_H), 132.0 (*d*, ²J_{CP} = 2.5 Hz, C_H), 131.8 (C_H), 131.6 (C_H), 131.4 (C_H), 130.8 (C_q), 130.0 (C_H), 129.8 (C_H), 129.3 (C_H), 129.2 (C_H), 129.1 (C_H), 128.9 (C_H), 128.4 (C_H), 124.0 (C_q), 95.7 (C_{CP}), 43.9 (CH₂), 16.6 (*d*, ¹J_{CP} = 41.5 Hz, CH₃).

³¹P-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 300 K), δ/ppm: -16.6 (PPh₂Me).

Masse (ESI⁺, MeCN, 180 eV), *m/z*: 843 (M⁺+MeCN), 801 (M⁺).

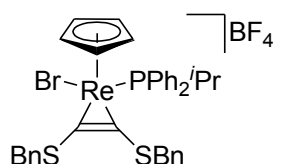
Elementaranalyse/%: berechnet: C: 45.95 H: 3.63.

gefunden: C: 46.36 H: 3.67.

Zyklovoltammetrie (CH₃CN), E/V: -1.07 (irrev. Red.), 0.97 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ε (λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 51964 (210), 46817 (274), 6444 (381).

b) mit PPh₂ⁱPr



Edukte: **11** (220 mg, 0.32 mmol), PPh₂ⁱPr (72 mg, 0.32 mmol), AgBF₄ (63 mg, 0.32 mmol).

Ausbeute: 184 mg, 0.20 mmol, 63 %.

Summenformel: C₃₆H₃₆BBrF₄PReS₂

Molmasse: 916.69 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K), δ/ppm : 7.53 – 7.20 (*m*, 20 H, H_{Ph}), 5.59 (*s*, 5 H, H_{Cp}), 4.58 (*m*, 4 H, CH_2), 2.83 (*m*, 1 H, PCH), 1.05 (*dd*, $^3J_{\text{HP}} = 18.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 0.81 (*dd*, $^3J_{\text{HP}} = 17$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3 H, CH_3).

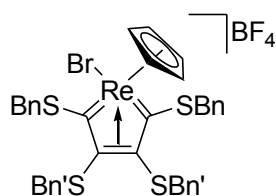
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz, 300 K), δ/ppm : ($\text{C}\equiv\text{C}$ über 200, nicht in Resonanz a. G. Koaleszenz), 134.0 (C_q), 133.9 (C_H), 133.8 (C_H), 132.8 (C_H), 132.7 (C_H), 132.1 (*d*, $^2J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C_H), 131.8 (*d*, $^2J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C_H), 131.3 (C_q), 130.5 (C_q), 129.3 (C_H), 129.1 (C_H), 129.0 (C_q), 128.9 (C_H), 128.7 (C_H), 128.6 (C_H), 128.4 (C_H), 128.3 (C_q), 96.0 (C_{CP}), 43.5 (CH_2), 30.7 (*d*, $^1J_{\text{CP}} = 29.4$ Hz, PCH), 18.4 (*d*, $^2J_{\text{CP}} = 1$ Hz, CH_3), 18.2 (*d*, $^2J_{\text{CP}} = 3$ Hz, CH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm : 4.0 (PPh_2^iPr).

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H_2O 90:10, 180 eV), m/z : 829 (M^+).

Elementaranalyse/%: berechnet: C: 47.17 H: 3.96.
 gefunden: C: 47.66 H: 3.99.

4.3.3 [1-Bromido-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetrakis(benzylsulfanyl)rhenia(III)-cyclopenta-tri-1,3,5-en]tetrafluoroborat (**15-BF₄**)



Eine dunkel grüne Lösung aus grünem **11** (208 mg, 0.31 mmol) und Bis(benzylsulfanyl)acetylen (164 mg, 0.61 mmol) in abs. Dichlormethan (20 mL) wird auf AgBF_4 (59 mg, 0.30 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Silberbromid wird abfiltriert, die violette Lösung im Vakuum eingeeengt und mit dem doppelten Volumen *n*-Hexan überschichtet, um das luftstabile Produkt in Form eines purpurnen Niederschlags zu erhalten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **15-BF₄** in Dichlormethan erhalten.

Ausbeute: 230 mg, 0.24 mmol, 77 %.

Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{BBrF}_4\text{ReS}_4$

Molmasse: 958.83 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 300 K), δ/ppm : 7.41 – 7.30 (*m*, 20 H, H_{Ar}), 6.37 (*s*, 5 H, H_{Cp}), 4.68 (*d*, $^2J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, 2 H, SCHH-a), 4.42 (*d*, $^2J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, 2 H, SCHH-b), 4.34 (*d*, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, 2 H, SCHH'-a), 3.97 (*d*, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, 2 H, SCHH'-b).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz, 300 K), δ/ppm : 218.7 (CRe), 134.8 (i-C_q), 134.3 (i-C_q), 130.2 (o-C_H), 130.1 (o-C_H), 129.8 (m-C_H), 129.6 (m-C_H), 129.2 (p-C_H), 129.1 (p-C_H), 105.1 (C=C), 102.2 (C_{Cp}), 44.4 (CH₂), 38.8 (CH₂').

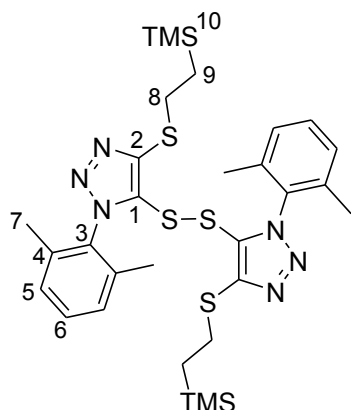
Masse (ESI+, MeCN/0.1% HCOOH in H₂O 95:5, 200 eV), m/z : 871 (M^+).

Elementaranalyse/%: berechnet: C: 46.35 H: 3.44.
 gefunden: C: 45.81 H: 3.57.

Zyklovoltammetrie (CH_3CN), E/V: -1.81 (irrev. Red.), -1.60 (irrev. Red.), 1.08 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (CH_2Cl_2), $\varepsilon(\lambda)/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (nm): 46153 (229), 22979 (278), 14263 (315), 10925 (346), 5114 (464).

4.3.4 4-(2-(Trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-5-(2-(5-(2-trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-3-(2,6-dimethylphenyl)-3H-1,2,3-triazol-4-yl)disulfanyl)-1-(2,6-dimethylphenyl)-1H-1,2,3-triazol (16)



Grün-braunes Tetrabutylammonium-5-(2-(trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-3-(2,6-dimethylphenyl)-3H-1,2,3-triazol-4-thiolat ($\text{Bu}_4\text{N-7}$) (730 mg, 1.23 mmol) wird in entg. Eisessig (30 mL) gelöst und mit einer 3-%igen Wasserstoffperoxid-Lösung in entg. Wasser (612 μL) versetzt. Nach 5 min erfolgt ein Farbumschlag nach Neongelb. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum abkondensiert. Das luftstabile Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit

n-Hexan/Ethylacetat (4:1, $R_f = 0.65$) als gelber Schaum erhalten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Abdampfen einer Lösung von **16** in *n*-Hexan/Ethylacetat (4:1) erhalten.

Ausbeute: 284 mg, 0.42 mmol, 69 %.

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{S}_4\text{Si}_2$

Molmasse: 673.14 g/mol

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K), δ/ppm : 6.96 (*m*, 2 H, *H*-6), 6.80 (*m*, 4 H, *H*-5), 3.39 (*m*, 4 H, *H*-8), 1.94 (*s*, 12 H, *H*-7), 1.09 (*m*, 4 H, *H*-9), -0.04 (*s*, 18 H, *H*-10).

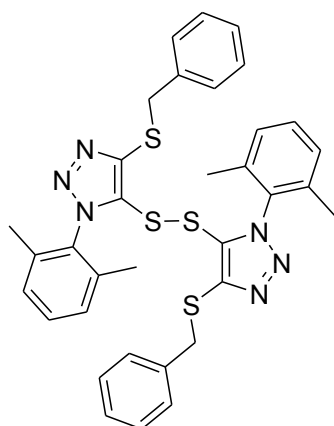
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K), δ/ppm : 150.6 (C-2), 136.9 (C-3), 135.4 (C-4), 130.8 (C-6), 129.1 (C-5), 128.5 (C-1), 30.1 (C-8), 18.5 (C-9), 18.3 (C-7), -1.45 (C-10).

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 59.6 MHz, 300 K), δ/ppm : 1.0 (*Si-13*).

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H_2O 90:10, 180 eV), m/z : 695 ($M+\text{Na}^+$), 673 ($M+\text{H}^+$).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 53.53	H: 6.59	N: 12.48.
gefunden:	C: 53.81	H: 6.63	N: 12.48.

4.3.5 4-(Benzylsulfanyl)-5-(2-(5-benzylsulfanyl)-3-(2,6-dimethylphenyl)-3H-1,2,3-triazol-4-yl)-di-sulfanyl-1-(2,6-dimethylphenyl)-1H-1,2,3-triazol (17)



Eine gelbe Lösung von **16** (135 mg, 0.20 mmol) und $\text{TBAF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (248 mg, 0.89 mmol) wird in abs. Methanol (10 mL) bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der braune, ölige Rückstand in abs. Tetrahydrofuran (10 mL) aufgenommen und bei -78°C mit Benzylbromid (72 mg, 51 μL , 0.42 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für eine $\frac{1}{2}$ h bei dieser Temperatur und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das rotbraune Öl mit deion. Wasser (4 x 10 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wird

säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/EtOAc (2:1, $R_f = 0.53$) als Laufmittel gereinigt, um ein rot-oranges Öl zu erhalten.

Ausbeute: 96 mg, 0.15 mmol, 75 %.

Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{S}_4$

Molmasse: 652.92 g/mol

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz, 300 K), δ/ppm : 7.35 (*m*, 4 H, H_{Ar}), 7.25 – 7.08 (*m*, 12 H, H_{Ar}), 4.01 (*s*, 4 H, CH_2), 1.86 (*s*, 12 H, CH_3).

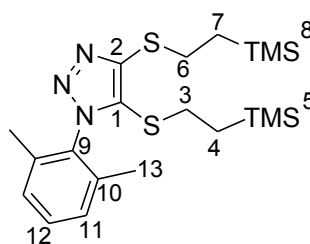
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz, 300 K), δ/ppm : 144.1 (C_q), 136.1 (C_q), 136.0 (C_q), 135.5 (C_q), 134.5 (C_q), 130.4 (C_H), 130.2 (C_H), 127.9 (C_H), 127.7 (C_H), 127.2 (C_H), 38.9 (CH_2), 17.5 (CH_3).

Masse (ESI+, MeCN/0.1 % HCOOH 215 eV), m/z : 675 ($M+\text{Na}^+$), 653 ($M+\text{H}^+$).

4.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese von 1,2,3-Triazol-4,5-dithiolenen

Ru-katalysiert: Eine Lösung aus Alkin (1.6 mmol) und Azid (1.6 mmol) in abs. Toluol (14 mL) wird zu einer Lösung [Cp*(COD)RuCl] (30 mg, 0.08 mmol) in abs. Toluol (1 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Triazol mit dem entsprechenden Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat an Kieselgel gereinigt.

Cu-katalysiert: Ein Gemisch aus Alkin und Azid sowie CuI (3 %), KO^tBu (3 %) und 1-Benzyl-3-*n*-butyl-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumiodid (3 %) wird in Substanz bei 90°C für 3 d gerührt und anschließend durch die Zugabe von Dichlormethan (10 mL) gequenchet. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Triazol mit dem entsprechenden Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat an Kieselgel gereinigt. Dabei lässt sich nicht umgesetztes Alkin als erste Fraktion zurück gewinnen.

a) 4,5-Bis(2-(trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-1-(2,6-dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (4)

Ru-katalysiert: Bis(2-(trimethylsilyl)ethylsulfanyl)acetylen (444 mg, 1.53 mmol), 2,6-Dimethylphenylazid, [Cp*(COD)RuCl] (226 mg, 1.54 mmol), (28 mg, 0.07 mmol), *n*-Hexan/EtOAc (8:1), $R_f = 0.68$.

Ausbeute: 484 mg, 1.11 mmol, 72 %.

Summenformel: C₂₀H₃₅N₃S₂Si₂

Molmasse: 437.81 g/mol

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz, 300 K), δ ppm: 7.01 (*m*, 1 H, *H*-12), 6.86 (*d*, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, *H*-11), 3.35 (*m*, 2 H, *H*-6), 2.65 (*m*, 2 H, *H*-3), 1.87 (*s*, 6 H, *H*-13), 1.08 (*m*, 2 H, *H*-7), 0.64 (*m*, 2 H, *H*-4), -0.08 (*s*, 9 H, *H*-8), -0.20 (*s*, 9 H, *H*-5).

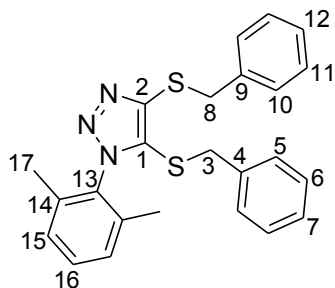
¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz, 300 K), δ ppm: 146.0 (C-2), 136.3 (C-10), 135.8 (C-9), 2 x 130.2 (C-1 und C-12), 128.6 (C-11), 30.9 (C-3), 29.9 (C-6), 18.1 (C-7), 17.9 (C-4), 17.4 (C-13), -1.8 (C-5), -2.0 (C-8).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 80 MHz, 300 K), δ ppm: 1.1 (*Si*-5), 1.0 (*Si*-8).

MS (EI⁺, 20 eV, 120°C), *m/z*: 437 (*M*⁺), 409 (*M*⁺-N₂), 309 (*M*⁺-N₂-CH₂CH₂SiMe₃+H), 232 (*M*⁺-CH₂CH₂SiMe₃-C₆H₃Me₂+H), 204 ((C₂H₄SiMe₃)₂), 175 ((CH₂SiMe₃)₂), 130 (*M*⁺-2CH₂CH₂SiMe₃-C₆H₃Me₂), 101 (CH₂CH₂SiMe₃), 73 (SiMe₃).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 54.87	H: 8.06	N: 9.60
gefunden:	C: 54.43	H: 8.10	N: 9.51.

b) 4,5-Bis(benzylsulfanyl)-1-(2,6-dimethylphenyl)-1H-1,2,3-triazol (5)



Ru-katalysiert: Bis(benzylsulfanyl)acetylen (434 mg, 1.60 mmol), 2,6-Dimethylphenylazid (236 mg, 1.60 mmol), [Cp*(COD)RuCl] (30 mg, 0.08 mmol), *n*-Hexan/EtOAc(4:1), $R_f = 0.51$. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Abdampfen einer Lösung von **5** in Dichlormethan/*n*-Hexan erhalten.

Ausbeute: 457 mg, 1.01 mmol, 68 %.

Cu-katalysiert: Bis(benzylsulfanyl)acetylen (7.54 g, 27.9 mmol), 2,6-Dimethylphenylazid (4.11 g, 27.9 mmol), CuI (160 mg, 0.84 mmol), KO^tBu (95 mg, 0.84 mmol), 1-Benzyl-3-*n*-butyl-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumiodid (331 mg, 0.84 mmol), *n*-Hexan/EtOAc(4:1), $R_f = 0.51$.

Ausbeute: 4.6 g, 11.0 mmol, 40 %.

Summenformel: C₂₄H₂₃N₃S₂

Molmasse: 417.59 g/mol

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz, 300 K), δ /ppm: 7.33 (*m*, 2 H, *H*-7/12), 6.89 – 6.77 (*m*, 8 H, *H*-5/10 und *H*-6/11), 6.61 (*m*, 2 H, *H*-15), 6.16 (*s*, 1 H, *H*-16), 4.37 (*s*, 2 H, *H*-8), 3.48 (*s*, 2 H, *H*-3), 1.92 und 1.66 (jeweils *s*, 2 x 3 H, *H*-17).

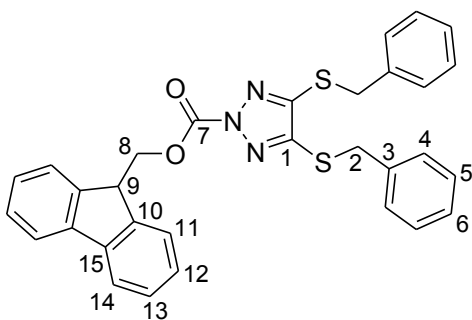
¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz, 300 K), δ /ppm: 145.3 (C-2), 138.6 (C_q), 137.1 (C_q), 136.1 (C_q), 135.7 (C_q), 132.5 (C_q), 130.8 (C_q), 130.6 (C_q), 129.9 (C_H), 129.6 (C-7 oder C-12), 129.2 (C-7 oder C-12), 128.7 (C_H), 128.6 (C_H), 128.4 (C_H), 127.5 (C_H), 127.4 (C_H), 38.5 (C-8), 37.7 (C-3), 20.5 und 16.9 (C-17).

MS (EI+, 20 eV, 80°C), *m/z*: 417 (*M*⁺), 389 (*M*⁺-N₂), 298 (*M*⁺-NC₆H₃Me₂), 264 (*M*⁺-2Bn+H), 222 (*M*⁺-Bn-C₆H₃Me₂+H), 130 (*M*⁺-2Bn-C₆H₃Me₂), 91 (C₆H₅CH₂).

Elementaranalyse/%: berechnet: C: 69.03 H: 5.55 N: 10.06

gefunden: C: 68.61 H: 5.58 N: 9.31.

c) (9H-Fluoren-9-yl)methyl-4,5-bis(benzylsulfanyl)-2H-1,2,3-triazol-2-carboxylat (18)



Ru-katalysiert: Bis(benzylsulfanyl)acetylen (1.25 g, 4.62 mmol), (9*H*-Fluoren-9-yl)methyl-azidomormat (1.22 g, 4.60 mmol), [Cp*(COD)RuCl] (85 mg, 0.22 mmol), *n*-Hexan/EtOAc (8:1), $R_f = 0.28$. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Abdampfen einer Lösung von **18** in Dichlormethan/*n*-Hexan erhalten.

Ausbeute: 227 mg, 0.42 mmol, 28 %.

Summenformel: C₃₁H₂₅N₃O₂S₂

Molmasse: 535.68 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K), δ/ppm: 7.70 (dd, ³J_{HH} = 10.4 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4 H, H-11/14), 7.42 – 7.13 (m, 14 H, H-4/5/6 und 12/13), 4.63 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2 H, H-8), 4.38 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, H-9), 4.34 (s, 4 H, H-2).

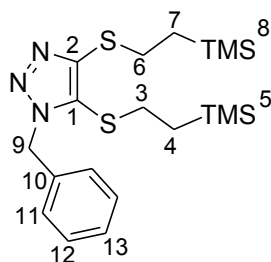
¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 148.1 (C-1), 146.6 (C-7), 142.8 (C-10), 141.3 (C-15), 136.0 (C-3), 129.1 (C-4), 128.6 (C-5), 128.1 (C-13), 127.7 (C-12), 127.2 (C-6), 125.3 (C-11), 120.1 (C-14), 70.6 (C-8), 46.4 (C-9), 36.8 (C-2).

IR (ATR), ν/cm⁻¹: 1770 (C=O).

Masse (MALDI-TOF, DHB-Matrix), m/z: 558 (M+Na⁺), 492 (M-CO₂), (M-Fmoc+H⁺).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 69.51	H: 4.70	N: 7.84	S: 11.97
gefunden:	C: 69.86	H: 4.75	N: 7.89	S: 12.25.

d) 4,5-Bis(2-(trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-1-benzyl-1H-1,2,3-triazol (19)



Cu-katalysiert: Bis(2-(trimethylsilyl)ethylsulfanyl)acetylen (1.40 g, 4.82 mmol), Benzylazid (640 g, 4.81 mmol), CuI (44 mg, 0.24 mmol), KO^tBu (28 mg, 0.25 mmol), 1-Benzyl-3-*n*-butyl-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumiodid (98 mg, 0.25 mmol), *n*-Hexan/EtOAc (5:1), R_f = 0.50.

Ausbeute: 543 mg, 1.28 mmol, 27 %.

Summenformel: C₁₉H₃₃N₃S₂Si₂

Molmasse: 423.79 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 300 K), δ/ppm: 7.27 (m, 3 H, H-11/12/13), 5.56 (s, 2 H, H-9), 3.10 (m, 2 H, H-6), 2.51 (m, 2 H, H-3), 0.93 (m, 2 H, H-7), 0.57 (m, 2 H, H-4), -0.01 (s, 9 H, H-8), -0.14 (s, 9 H, H-5).

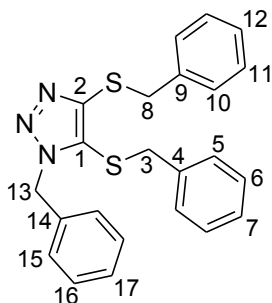
¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz, 300 K), δ/ppm: 146.8 (C-2), 135.2 (C-10), 129.1 (C-1), 128.7 (C-11), 128.3 (C-12), 127.8 (C-13), 52.5 (C-9), 31.7 (C-3), 29.9 (C-6), 17.7 (C-4), 17.6 (C-7), -1.8 (C-5), -2.0 (C-8).

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 59.6 MHz, 300 K), δ/ppm: 1.4 (Si-5/8).

Masse (MALDI-TOF, DHB-Matrix), m/z: 446 (M+Na⁺), 424 (M).

Elementaranalyse/%: berechnet: C: 53.85 H: 7.85 N: 9.92.
 gefunden: C: 53.56 H: 7.34 N: 9.83.

e) 1-Benzyl-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1H-1,2,3-triazol (20)



Cu-katalysiert: Bis(benzylsulfanyl)acetylen (10.4 g, 38.5 mmol), Benzylazid (5.10 g, 38.4 mmol), CuI (200 mg, 1.05 mmol), KO^tBu (118 mg, 1.04 mmol), 1-Benzyl-3-*n*-butyl-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumiodid (420 mg, 1.06 mmol), *n*-Hexan/EtOAc (5:1), $R_f = 0.44$. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **20** kristallisieren bei -26°C aus einer gesättigten Lösung in Diethylether aus.

Ausbeute: 6.0 g, 14.9 mmol, 39 %.

Summenformel: C₂₃H₂₁N₃S₂

Molmasse: 403.56 g/mol

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K), δ /ppm: 7.23 – 7.19 (*m*, 2 H, *H*-10), 7.02 – 6.89 (*m*, 11 H, *H*-6/7/11/12/15/16/17), 6.70 – 6.62 (*m*, 2 H, *H*-5), 4.81 (*s*, 2 H, *H*-13), 4.23 (*s*, 2 H, *H*-8), 3.25 (*s*, 2 H, *H*-3).

¹³C-NMR (C₆D₆, 62.9 MHz, 300 K), δ /ppm: 146.5 (C-2), 138.5 (C-9), 136.9 (C-4), 135.7 (C-14), 129.4 (C-10), 129.1 (C-5), 128.9 (C-15), 128.8 (C-11), 128.5 (C-6), 128.4 (C-1), 128.2 (C-12), 127.8 (C-16), 127.7 (C-7), 127.3 (C-17), 51.9 (C-13), 39.6 (C-3), 37.8 (C-8).

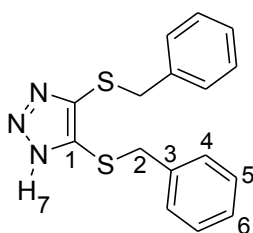
Masse (MALDI-TOF, DHB-Matrix), *m/z*: 404 (*M*).

Elementaranalyse/%: berechnet: C: 68.45 H: 5.24 N: 10.41 S: 15.89
 gefunden: C: 69.04 H: 5.36 N: 10.67 S: 15.35.

Zyklovoltammetrie (CH₂Cl₂), *E/V*: 0.76 (irrev. Ox.), 0.89 (irrev. Ox.), 1.27 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\varepsilon(\lambda)/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (nm): 26322 (210), 5276 (262).

Smp. (DSC), 1° C: 67.

4.3.7 4,5-Bis(benzylsulfanyl)-1H-1,2,3-triazol (H-21)

Eine Lösung von **18** (190 mg, 0.35 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (18 mL) wird mit entg. Piperidin (2 mL) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel sowie überschüssiges Piperidin werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether (20 mL) gelöst und mit deion. Wasser (20 mL, pH = 1 durch Zugabe von konz. Salzsäure) gewaschen. Die organische Phase wird mit deion. Wasser gewaschen (20 mL), über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt, um das luftstabile Produkt als gelben Feststoff zu erhalten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch das Abdampfen einer Lösung von H-21 in Diethylether erhalten werden.

Ausbeute: 93 mg, 0.30 mmol, 86 %.

Summenformel: C₁₆H₁₅N₃S₂

Molmasse: 313,44 g/mol

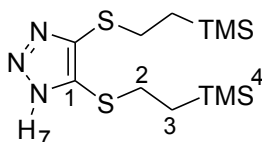
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 300 K), δ/ppm: 10.24 (*br*, 1 H, *H-7*), 7.20 (*m*, 10 H, *H-4/5/6*), 4.07 (*m*, 4 H, *H-2*).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz, 300 K), δ/ppm: 141.2 (*C-1*), 136.9 (*C-3*), 128.9 (*C-4*), 128.4 (*C-5*), 127.4 (*C-6*), 38.2 (*C-2*).

Masse (MALDI-TOF, DHB-Matrix), *m/z*: 336 (*M+Na⁺*), 314 (*M*).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 61.31	H: 4.82	N: 13.41	S: 20.46
gefunden:	C: 60.95	H: 4.79	N: 13.38	S: 20.40.

Smp. (DSC), 1/° C: 99.

4.3.8 4,5-Bis(2-trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-1H-1,2,3-triazol (H-22)

Ein Gemisch aus **19** (540 mg, 1.27 mmol), Natrium (72 mg, 3.13 mmol) und sublimiertem Naphthalin (206 mg, 1.61 mmol) wird in abs. Tetrahydrofuran (20 mL) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam nach rot-braun verfärbt. Nicht umgesetztes Natrium wird durch Zugabe von abs. Methanol (2 mL) vernichtet und anschließend werden die Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit deion. Wasser (25 mL) aufgenommen, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt und mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über

Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das luftstabile Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (2:1, $R_f = 0.81$) als oranges Öl erhalten.

Ausbeute: 120 mg, 0.36 mmol, 28 %.

Summenformel: $C_{12}H_{27}N_3S_2Si_2$

Molmasse: 333.66 g/mol

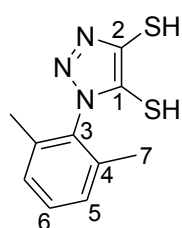
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K), δ /ppm: 12.44 (*br*, 1 H, *H-7*), 3.02 (*m*, 4 H, *H-2*), 0.93 (*m*, 4 H, *H-3*), 0.02 (*m*, 18 H, *H-4*).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz, 300 K), δ /ppm: 141.5 (*C-1*), 30.1 (*C-2*), 17.5 (*C-3*), -1.8 (*C-4*).

^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, 59.6 MHz, 300 K), δ /ppm: 1.5 (*Si-4*).

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H_2O 90:10, 180 eV), *m/z*: 356 ($M+Na^+$), 334 ($M+H^+$).

4.3.9 1-(2,6-Dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiol (H_2-6)



Ein Gemisch aus **5** (1.52 g, 3.64 mmol), Natrium (420 mg, 18.3 mmol) und sublimiertem Naphthalin (1.18 g, 9.2 mmol) wird in abs. Tetrahydrofuran (60 mL) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam nach rot-braun verfärbt. Nicht umgesetztes Natrium wird durch Zugabe von abs. Methanol (10 mL) unter Eiskühlung vernichtet und anschließend werden die Lösemittel im Vakuum entfernt. Es wird in entg. deion. Wasser (40 mL) suspendiert, mit abs. Diethylether (3 x 20 mL) gewaschen und über Celite filtriert. Das wässrige Filtrat wird mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt, woraufhin sich ein ocker-farbiger Niederschlag bildet, der mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt, um ein luftempfindliches gelbes Öl zu erhalten.

Ausbeute: 396 mg, 1.67 mmol, 46 %.

Summenformel: $C_{10}H_{11}N_3S_2$

Molmasse: 237.34 g/mol

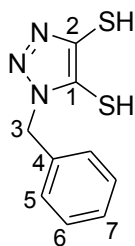
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K), δ /ppm: 7.36 (*m*, 1 H, H_{p-Ar}), 7.20 (*m*, 2 H, H_{m-Ar}), 3.65 (*br*, 2 H, *SH*), 2.00 (*m*, 6 H, CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz, 300 K), δ/ppm : 147.9 (C_q), 136.1 (C_q), 135.4 (C_q), 134.1 (C_q), 130.2 (C_H), 128.7 (C_H), 17.4 (CH_3).

IR (CH_2Cl_2), ν/cm^{-1} : 2548 (S–H).

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H_2O 90:10, 140 eV), m/z : 471 ($M_2+\text{H}^+$), 260 ($M+\text{Na}^+$), 238 ($M+\text{H}^+$).

4.3.10 1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4,5-dithiol (H_2 -23)



a) FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung: Eine Suspension von **20** (810 mg, 2.01 mmol) und Aluminiumtrichlorid (2.14 mg, 16.1 mmol) wird in abs. Toluol (40 mL) für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Suspension wird unter Eiskühlung mit entg. deion. Wasser (30 mL) hydrolysiert und im Argongegenstrom mit Natriumhydroxid (2.4 g, mmol) versetzt. Die organische Phase wird dekantiert und die wässrige Phase mit abs. Diethylether (3 x 20 mL) gewaschen. Es wird über Celite filtriert und das wässrige Filtrat mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Dabei bildet sich ein ocker-farbiger Niederschlag, der mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt, um ein luftempfindliches gelbes Öl zu erhalten.

Ausbeute: 115 mg, 0.51 mmol, 25 %.

b) Reduktion mit Natrium/Naphthalin: Analoge Vorgehensweise zur Umwandlung von **5** zu H_2 -**6** liefert leicht verunreinigtes H_2 -**23**.

Edukte: **20** (810 mg, 2.01 mmol), Natrium (350 mg, 15.2 mmol), Naphthalin (970 mg, 7.57 mmol), abs. THF (60 mL).

Ausbeute: 134 mg (0.60 mmol, 30 %).

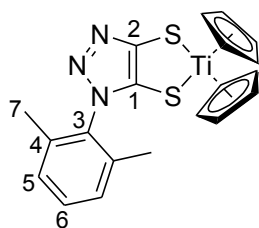
Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$

Molmasse: 223.32 g/mol

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K), δ/ppm : 7.29 – 6.89 (*m*, 5 H, H_{Ar}), 5.45 (*s*, 2 H, CH_2), 4.40 (*br*, 2 H, SH).

IR (CH_2Cl_2), ν/cm^{-1} : 2543 (S–H).

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H_2O 90:10, 180 eV), m/z : 224 ($M+\text{H}^+$).

4.3.11 [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1-(2,6-dimethylphenyl)-1H-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)-titan(IV)] (25)


Ein Gemisch aus H₂-**6** (317 mg, 1.34 mmol) und Titanocendichlorid (335 mg, 1.34 mmol) wird in abs. Tetrahydrofuran (80 mL) aufgenommen und mit entg. Triethylamin (248 mg, 389 μ L, 2.81 mmol) versetzt. Beim Rühren bei Raumtemperatur über Nacht bildet sich aus der roten Suspension eine tief grüne Lösung. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der tief grüne, luftempfindliche Komplex säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von abs. *n*-Pentan in eine Lösung von **25** in abs. Dichlormethan erhalten.

Ausbeute: 434 mg, 1.05 mmol, 78 %.

Summenformel: C₂₀H₁₉N₃S₂Ti

Molmasse: 413.38 g/mol

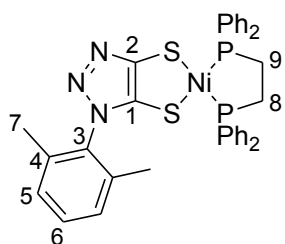
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 300 K), δ /ppm: 7.27 – 7.10 (*m*, 3 H, *H*-5/6), 5.89 (*br*, 5 H, *H*_{Cp}), 2.01 (*s*, 6 H, *H*-7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz, 300 K), δ /ppm: 149.5 (*C*-2), 141.2 (*C*-1), 135.9 (*C*-4), 134.7 (*C*-3), 130.0 (*C*-6), 128.4 (*C*-5), 111.7 (*C*_{Cp}), 18.0 (*C*-7).

Masse (ESI⁺, MeOH/0.1 % HCOOH in H₂O 90:10, 180 eV), *m/z*: 695 (*M*+Na⁺), 414 (*M*+H⁺).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 58.11	H: 4.63	N: 10.16	S: 15.51
gefunden:	C: 57.09	H: 4.85	N: 9.87	S: 15.59.

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\epsilon(\lambda)/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (nm): 67326 (215), 17044 (289), 6107 (458), 4970 (626).

4.3.12 [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(1-(2,6-dimethylphenyl)-1H-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)nickel(II)] (26)


a) Eine Suspension aus H₂-**6** (220 mg, 0.93 mmol) und rotem [(dppe)NiCl₂] (489 mg, 0.93 mmol) wird in einem Zweiphasen-System, bestehend aus abs. Dichlormethan (30 mL) und entg. deion. Wasser (20 mL), mit KOH (110 mg, 1.96 mmol) versetzt. Die organische Phase färbt sich dunkel grün und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird dekantiert und die organische Phase mit entg. deion. Wasser (3 x 20 mL) gewaschen.

Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in abs. Dichlormethan gelöst und mit dem doppelten Volumen an abs. Diethylether überschichtet, um das luftempfindliche Produkt als grünen Niederschlag zu erhalten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von abs. Diethylether in eine Lösung von **26** in abs. Dichlormethan erhalten.

Ausbeute: 220 mg, 0.32 mmol, 34 %.

b) Ein Gemenge aus **25** (50 mg, 0.12 mmol) und [(dppe)NiCl₂] (62 mg, 0.12 mmol) wird in abs. Acetonitril (20 mL) unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der grüne, luftempfindliche Komplex säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1, R_f = 0.42) als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 20 mg, 0.03 mmol, 24 %.

Summenformel: C₃₆H₃₃N₃NiP₂S₂

Molmasse: 692.44 g/mol

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K), δ/ppm: 7.85 – 7.09 (*m*, 23 H, H_{Ar}), 2.36 (*m*, 4 H, CH₂), 1.99 (*s*, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz, 300 K), δ/ppm: 157.8 (C-2), 145.7 (C-1), 136.9 (C_q), 136.2 (C_q), 134.2 (C_H), 134.1 (C_H), 134.0 (C_H), 132.2 (C_H), 129.7 (C_q), 129.6 (C_q), 129.5 (C_H), 129.4 (C_H), 129.3 (C_H), 128.6 (C_H), 128.5 (C_H), 27.8 (C-8/9), 18.0 und 17.7 (2 x CH₃).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 202.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 61.1 (*d*, ³J_{PP} = 45.6 Hz, P_{dppe}), 58.5 (*d*, ³J_{PP} = 45.6 Hz, P_{dppe}).

Masse (ESI+, MeCN, 180 eV), *m/z*: 714 (M+Na⁺), 692 (M+H⁺).

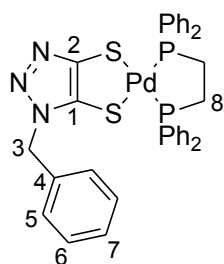
Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 62.44	H: 4.80	N: 6.07	S: 9.26
gefunden:	C: 61.25	H: 4.78	N: 5.91	S: 9.14.

Zyklovoltammetrie (CH₂Cl₂), *E/V*: -1.77 (rev. Red.), -1.32 (irrev. Red.), 0.29 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ε(λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 70607 (201), 23326 (295), 1093 (397), 235 (580).

4.3.13 a) [(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)-palladium(II)] (27)
b) [(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)-nickel(II)] (28)

Zu einer Suspension des Metallsalzes in entg. Wasser (20 mL) wird eine Lösung von H₂-**23** in abs. Dichlormethan (30 mL) gegeben und das Zweiphasen-System wird mit KOH versetzt. Daraufhin findet ein Farbumschlag statt und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird dekantiert und die gefärbte organische Phase mit entg. Wasser (3 x 20 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der luftempfindliche Komplex säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1) als Laufmittel gereinigt.

a) mit [(dppe)PdCl₂]


Edukte: Weißes [(dppe)PdCl₂] (346 mg, 0.60 mmol), H₂-**23** (134 mg, 0.60 mmol), KOH (74 mg, 1.32 mmol). R_f = 0.30. Liefert magenta farbenes **27**. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von abs. Diethylether in eine Lösung von **27** in abs. Chloroform erhalten.

Ausbeute: 56 mg, 0.08 mmol, 13 %.

Summenformel: C₃₅H₃₁N₃PdP₂S₂

Molmasse: 726.14 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 300 K), δ/ppm: 7.79 – 7.68 (*m*, 8 H, H_{Ar}), 7.49 – 7.34 (*m*, 12 H, H_{Ar}), 7.27 – 7.12 (*m*, 5 H, H_{Ar}), 5.18 (*s*, 2 H, H-3), 2.45 (*m*, 4 H, H-8).

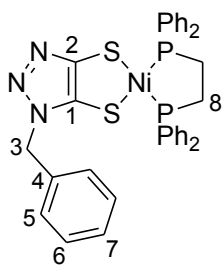
³¹P-NMR (CDCl₃, 101.3 MHz, 300 K), δ/ppm: 56.3 (*d*, ³J_{PP} = 18.2 Hz, P_{dppe}), 53.7 (*d*, ³J_{PP} = 18.2 Hz, P_{dppe}).

Masse (ESI+, MeCN, 215 eV), *m/z*: 748 (*M*+Na⁺), 726 (*M*+H⁺).

Zyklovoltammetrie (CH₂Cl₂:MeOH, 20:1), E/V: -2.06 (irrev. Red.), -1.51 (irrev. Red.), 0.28 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (CH₂Cl₂:MeOH, 20:1), ε(λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 33916 (292), 1924 (523).

b) mit [(dppe)NiCl₂]



Edukte: Rotes [(dppe)NiCl₂] (340 mg, 0.64 mmol), H₂-**23** (160 mg, 0.72 mmol), KOH (89 mg, 1.59 mmol). R_f = 0.37. Liefert dunkel grünes **28**. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von abs. *n*-Pentan in eine Lösung von **28** in abs. Dichlormethan erhalten.

Ausbeute: 201 mg, 0.30 mmol, 41 %.

Summenformel: C₃₅H₃₁N₃NiP₂S₂

Molmasse: 678.41 g/mol

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 300 K), δ/ppm: 7.84 – 7.79 (*m*, 8 H, H_{Ar}), 7.59 – 7.55 (*m*, 4 H, H_{Ar}), 7.52 – 7.47 (*m*, 8 H, H_{Ar}), 7.27 – 7.21 (*m*, 5 H, H_{Ar}), 5.19 (*s*, 2 H, H-3), 2.36 (*dd*, ²J_{HP} = 18.6 Hz, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 4 H, H-8).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz, 300 K), δ/ppm: 157.5 (C-2), 145.5 (C-1), 136.9 (C-4), 134.2 (C_H), 134.1 (C_H), 134.0 (C_H), 132.2 (C_H), 129.8 (C_q), 129.7 (C_H), 129.5 (C_H), 129.4 (C_H), 129.3 (C_q), 129.2 (C_H), 128.9 (C_H), 128.5 (C_H), 128.1 (C_H), 51.6 (C-3), 27.6 (C-8).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 202.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 60.8 (*d*, ³J_{PP} = 48.6 Hz, P_{dppe}), 58.9 (*d*, ³J_{PP} = 48.6 Hz, P_{dppe}).

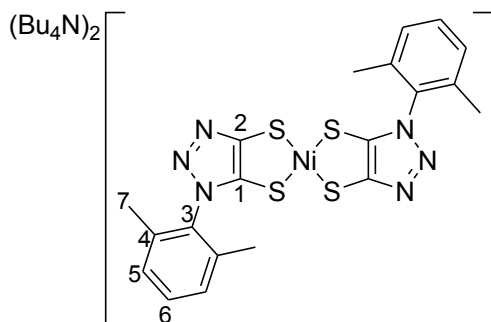
Masse (ESI⁺, MeCN, 215 eV), *m/z*: 700 (M+Na⁺), 678 (M+H⁺).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 61.96	H: 4.61	N: 6.19	S: 9.45
gefunden:	C: 60.07	H: 4.60	N: 6.05	S: 8.95.

Zyklovoltammetrie (CH₂Cl₂), *E/V*: -1.65 (rev. Red.), -1.35 (irrev. Red.), 0.35 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ε(λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 15794 (207), 8407 (294), 379 (398), 158 (589).

4.3.14 Tetra-*n*-butylammonium[bis(1-(2,6-dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)nickelat(II)] ((Bu₄N)₂-**29**)



Eine Lösung von H₂-**6** (473 mg, 2 mmol) in abs. Methanol (30 mL) wird mit NaOH (237 mg, 5.93 mmol) versetzt. Zu der dunkel roten Lösung wird nach 15 min NiCl₂·6H₂O (237 mg, 1 mmol) gegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus Tetra-*n*-butylammoniumbromid (1.05 g, 3.26 mmol) in entg. Wasser (50 mL) zugetropft. Der dabei entstandene

braune Niederschlag wird abfiltriert, mit entg. Wasser (10 mL) und abs. Diethylether (2 x 20 mL) gewaschen. Das oxidationsempfindliche Produkt wird über Nacht im Vakuum getrocknet.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle mit Tetraethylammonium als Gegenionen lassen sich durch Diffusion von abs. Diethylether in eine Lösung von (Et₄N)₂-**29** in abs. Methanol erhalten.

Ausbeute: 450 mg, 0.44 mmol, 44 %.

Summenformel: C₅₂H₉₀N₈NiS₄

Molmasse: 1014.28 g/mol

¹H-NMR (d⁷-DMF, 300 MHz, 300 K), δ/ppm: 7.11 (m, 6 H, H_{Ar}), 3.43 (br, 16 H, CH_{2-TBA}), 2.02 (s, 12 H, H-7), 1.79 (br, 16 H, CH_{2-TBA}), 1.42 (br, 16 H, CH_{2-TBA}), 0.97 (br, 24 H, CH_{3-TBA}).

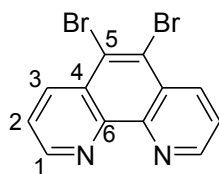
¹³C-NMR (d⁷-DMF, 75.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 153.7 (C-2), 146.5 (C-1), 136.2 (C_q), 136.1 (C_q), 128.4 (C-6), 127.7 (C-5), 59.4 (CH_{2-TBA}), 24.4 (CH_{2-TBA}), 20.3 (CH_{2-TBA}), 17.5 (C-7), 13.9 (CH_{3-TBA}).

Masse (ESI⁻, MeOH/0.1 % HCOOH in H₂O 90:10, 175 eV), *m/z*: 528 (M⁺), (ESI⁺, MeOH/0.1 % HCOOH in H₂O 90:10, 180 eV), *m/z*: 242 (Bu₄N⁺).

Zyklovoltammetrie (DMF), *E/V*: -0.77 (rev. Ox), 0.14 (irrev. Ox.).

4.3.15 5,6-Dibromo-1,10-phenanthrolin (30)

(Da in der Literatur eine Vielzahl von Syntheserouten zu finden sind, wird nachfolgend die Synthese mit den verwendeten Reaktionsbedingungen aufgeführt).^[72]



In einem SCHLENK-Rohr mit Ventilhahn wird 1,10-Phenanthrolin (7.25 g, 40.2 mmol) mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren und es wird Brom (4.1 mL, 12.8 g, 80.1 mmol) hinzugegeben. Das Kältebad wird entfernt und das Gemisch im Argongegenstrom mit SO₃ (65-%ig in H₂SO₄, 50 mL) versetzt. Der Kolben wird wieder eingefroren und ein Vakuum angelegt. Nachdem der Kolben verschlossen ist, wird das sich leicht erwärmende Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die viskose, rot-braune Lösung wird (**vorsichtig!**) auf Eis (1 kg) gegeben und hydrolysiert. Unter Verwendung einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25-%ig) wird der pH-Wert auf 4 eingestellt, so dass braune Flocken ausfallen. Diese werden abfiltriert und mit deion. Wasser gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird unter Verwendung einer Soxhlet-Apparatur mit Dichlormethan für 48 h extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird ein beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.9 g, 29.3 mmol, 73 %.

Summenformel: C₁₂H₆Br₂N₂

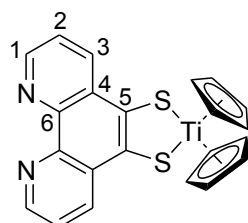
Molmasse: 338.00 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K), δ/ppm: 9.08 (dd, ³J_{HH} = 3 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz, 2 H, H-1), 8.58 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, H-3), 7.60 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 2 H, H-2).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 150.8 (C-1), 145.3 (C-6), 136.9 (C-3), 128.3 (C-4), 124.9 (C-5), 124.1 (C-2).

Masse (GC/MS), m/z: 338 (M).

4.3.16 [Bis(η⁵-cyclopentadienyl)(1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)titan(IV)] (32)



a) Eine Suspension aus 5,6-Bis(benzylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin (1) (401 mg, 0.94 mmol) und wasserfreiem Aluminiumtrichlorid (1.01 g, 7.58 mmol) in abs. Toluol (40 mL) wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Volumen wird im Vakuum auf die Hälfte reduziert und die braune Lösung abdekantiert. Der ölige Rückstand wird unter Eiskühlung mit entg. Wasser (35 mL) hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wird mit zwei molarer entg. Natronlauge (35 mL) alkalisch gemacht und das restliche Toluol wird im Vakuum entfernt. Nach Filtration über Celite wird unter Verwendung von konz. Salzsäure ein pH-Wert von 3-4 eingestellt. Der resultierende braune Niederschlag wird abfiltriert und erst mit deion. Wasser, dann mit Diethylether gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet.

Eine Suspension aus dem abfiltrierten Niederschlag und rotem Titanocendichlorid (210 mg, 0.84 mmol) wird in abs. Tetrahydrofuran (40 mL) mit entg. Triethylamin (288 μ L, 210 mg, 2.08 mmol) versetzt, über Nacht gerührt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt wie unter b).

Ausbeute: 25 mg, 0.08 mmol, 9 %.

b) Ein Gemenge von **2** (700 mg, 2 mmol) und KO^tBu (500 mg, 4.46 mmol) wird in abs. DMF (15 mL) aufgenommen und für zwei Stunden gerührt. Die entstandene tief rote Lösung wird mit Titanocendichlorid (450 mg, 1.81 mmol) versetzt, worauf sich das Reaktionsgemisch sofort tief grün färbt. Nach einer Stunde rühren bei Raumtemperatur werden das Lösemittel und die entstandenen Nebenprodukte im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH/wässriger 25-%iger NH₃ (20:1:0.5) als Laufmittel gereinigt. Der Rückstand wird in wenig abs. Dichlormethan aufgenommen und mit dem doppelten Volumen abs. *n*-Pentan überschichtet, um das luftempfindliche Produkt als tief grünen Niederschlag zu erhalten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von abs. *n*-Pentan in eine Lösung von **32** in abs. Fluorbenzol erhalten.

Ausbeute: 450 mg, 1.01 mmol, 56 %.

Summenformel: C₂₂H₁₆S₂Ti

Molmasse: 420.37 g/mol

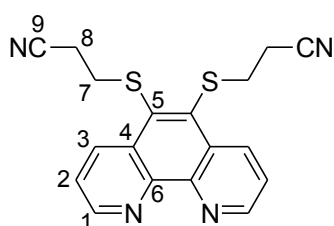
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K), δ /ppm: 9.18 (*dd*, ³J_{HH} = 4.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, *H*-1), 8.08 (*dd*, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, *H*-3), 7.63 (*dd*, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, *H*-2), 6.03 (*br*, 5 H, *H*_{Cp}).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz, 300 K), δ /ppm: 153.1 (*C*-5), 149.1 (*C*-1), 145.2 (*C*-6), 135.8 (*C*-3), 129.5 (*C*-4), 123.2 (*C*-2), 111.6 (*C*_{Cp}).

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H₂O 90:10, 180 eV), *m/z*: 421 (*M*+H⁺).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 62.86	H: 3.84	N: 6.66
gefunden:	C: 59.03	H: 4.20	N: 6.75.

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ϵ (λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 41160 (222), 40961 (226), 35257 (236), 33641 (268), 12633 (305), 6017 (345), 2004 (456), 1832 (631).

4.3.17 5,6-Bis(2-cyanoethylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin (2)

Eine Lösung aus 3-Mercaptopropionitril (1.35 g, 15.5 mmol) in abs. DMF (25 mL) wird unter Eiskühlung zu Natriummethanolat (846 mg, 15.7 mmol) gegeben und für 15 min bei 0°C gerührt. Diese Lösung wird unter Eiskühlung auf 5,6-Dibrom-1,10-phenanthrolin (2.5 g, 7.4 mmol) (**30**) gegeben und die

entstehende dunkel braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösemittel sowie das entstandene Methanol werden im Vakuum abkondensiert und der Niederschlag durch Rühren mit Dichlormethan (250 mL) über Nacht extrahiert. Nach Filtration und dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH/wässriger 25%iger NH₃ (20:1:0.5, R_f = 0.87) als Laufmittel gereinigt. Das luftstabile Produkt wird nach dem Trocknen im Vakuum über Nacht als beiges Pulver erhalten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **2** in Chloroform erhalten.

Ausbeute: 1.06 g, 3.03 mmol, 41 %.

Summenformel: C₁₈H₁₄N₄S₂

Molmasse: 350.46 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 300 K), δ/ppm: 9.01 (*m*, 4 H, *H*-1/3), 7.58 (*dd*, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 4.3 Hz, 2 H, *H*-2), 3.09 (*t*, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H, *H*-7), 2.39 (*t*, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H, *H*-8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.9 MHz, 300 K), δ/ppm: 150.9 (*C*-1), 146.0 (*C*-5), 138.0 (*C*-6), 135.5 (*C*-3), 129.6 (*C*-4), 123.5 (*C*-2), 117.5 (*C*-9), 32.6 (*C*-7), 18.0 (*C*-8).

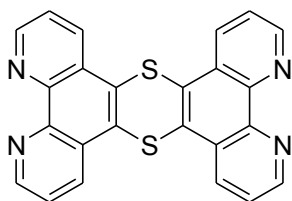
IR (ATR), ν/cm⁻¹: 2244 (C≡N),.

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H₂O 90:10, 180 eV), *m/z*: 373 (*M*+Na⁺), 351 (*M*+H⁺).

Zyklovoltammetrie (CHCl₃), *E*/*V*: -1.23 (irrev. Red.), 1.49 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ε(λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 21270 (200), 36071 (236), 16906 (267).

4.3.18 Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-]phenthiin (33)



a) Aus **2** und **30**: Ein Gemenge aus **2** (350 mg, 1 mmol) und KO^tBu (247 mg, 2.2 mmol) wird in abs. DMF (10 mL) aufgenommen und färbt sich gelb-braun. Nach zwei Stunden wird **30** (332 mg, 0.98 mmol) hinzugegeben, woraufhin sich das Reaktionsgemisch dunkel rot verfärbt. Das Lösemittel wird abkondensiert, der Rückstand in Ethanol (30 mL) bei 80 °C suspendiert und heiß filtriert. Der ockerfarbene luftstabile Niederschlag wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 185 mg, 0.44 mmol, 44 %.

b) Direkt aus **30** und Na₂S: Ein Gemenge aus beigem **30** (507 mg, 1.5 mmol) und Na₂S·9H₂O (398 mg, 1.66 mmol) wird in abs. DMF (10 mL) aufgenommen. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und färbt sich zunächst grün und nach einiger Zeit rot. Das Lösemittel wird abkondensiert, der Rückstand in Ethanol (30 mL) bei 80 °C suspendiert und heiß filtriert. Der ockerfarbene luftstabile Niederschlag wird im Vakuum getrocknet.

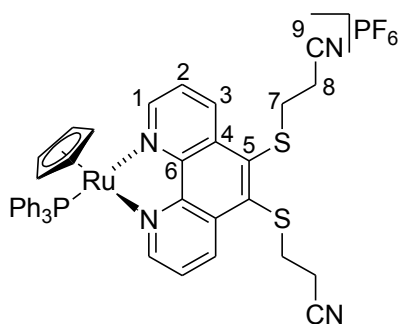
Ausbeute: 277 mg, 0.66 mmol, 88 %.

Summenformel: C₂₄H₁₂N₄S₂

Molmasse: 420.51 g/mol

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H₂O 99:1, 180 eV), *m/z*: 443 (*M*+Na⁺), 421 (*M*+H⁺).
(HR-EI, MeOH/0.1 % HCOOH in H₂O 90:10, 215 eV), *m/z*: 420.04868 (theoretische Masse: 420.04979)

4.3.19 [(5,6-Bis(2-cyanoethylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin)(η⁵-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (34-PF₆)



Ein Gemenge aus **2** (135 mg, 0.39 mmol) und ockerfarbenem [Cp(PPh₃)Ru(NCMe)₂]PF₆ (250 mg, 0.38 mmol) wird mit abs. Dichlormethan (20 mL) versetzt. Die sich sofort tief rot verfärbende Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und mit dem doppelten Volumen an *n*-Pentan überschichtet, um das luftstabile Produkt als roten kristallinen Niederschlag zu erhalten.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **34**-PF₆ in Chloroform erhalten.

Ausbeute: 301 mg, 0.33 mmol, 87 %.

Summenformel: C₄₁H₃₄F₆N₄P₂RuS₂

Molmasse: 923.87 g/mol

¹H-NMR (CD₃CN, 250 MHz, 300 K), δ/ppm: 9.61 (*d*, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2 H, *H*-1), 8.95 (*d*, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2 H, *H*-3), 7.68 (*dd*, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2 H, *H*-2), 7.25 (*dd*, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 3 H, *H*_{p-Ph}), 7.14 (*m*, 6 H, *H*_{o-Ph}), 6.91 (*m*, 6 H, *H*_{m-Ph}), 4.84 (*s*, 5 H, *H*_{Cp}), 3.23 (*td*, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 4 H, *H*-7), 2.67 (*t*, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4 H, *H*-8).

¹³C-NMR (CD₃CN, 62.9 MHz, 300 K), δ/ppm: 158.1 (*C*-1), 148.7 (*C*-6), 141.0 (*C*-5), 136.1 (*C*-3), 133.7 und 133.6 (*C*_{m-Ph}), 132.9 (*C*_{i-Ph}), 132.4 (*C*-4), 131.7 (*C*_{i-Ph}), 131.1 und 131.0 (*C*_{p-Ph}), 129.3 und 129.2 (*C*_{o-Ph}), 125.9 (*C*-2), 119.7 (*C*-9), 79.3 (*C*_{Cp}), 34.2 (*C*-7), 19.4 (*C*-8).

³¹P-NMR (CD₃CN, 101.3 MHz, 300 K), δ/ppm: 51.1 (*PPh*₃), -144.4 (*sep*, PF₆).

IR (ATR), ν/cm⁻¹: 2250 (C≡N).

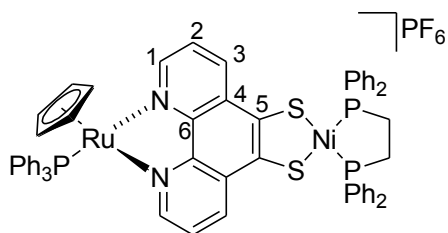
Masse (ESI+, MeOH/0.1% HCOOH in H₂O 90:10, 180 eV), *m/z*: 779 (*M*⁺).

Elementaranalyse M ⁺ CHCl ₃ /%	berechnet:	C: 50.68	H: 3.54	N: 5.70
	gefunden:	C: 50.73	H: 2.91	N: 5.61.

Zyklovoltammetrie (CH₃CN, 50 mV/s), *E/V*: -1.79 (irrev. Red.), -1.65 (irrev. Red.), 0.69 (rev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ε(λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 62231 (206), 43900 (226), 22091 (268), 6342 (334), 5135 (421).

4.3.20 [(η⁵-Cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium(II)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)]-hexafluorophosphat (35-PF₆)



Ein Gemenge aus rotem **34**-PF₆ (230 mg, 0.25 mmol) und KO^tBu (92 mg, 0.82 mmol) wird mit abs. DMF (10 mL) aufgenommen und die sich augenblicklich dunkel rot färbende Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wird [(dppe)NiCl₂] (132 mg, 0.25 mmol) zugegeben und die rote Lösung über Nacht

bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel, sowie die entstandenen Nebenprodukte *tert*-Butanol und Acrylnitril werden im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird

säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH (20:1) als Laufmittel gereinigt. Das Rohprodukt wird in wenig abs. Dichlormethan aufgenommen und mit dem doppelten Volumen abs. *n*-Pentan überschichtet, um das luftempfindliche Produkt als roten Niederschlag zu erhalten. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von abs. *n*-Hexan in eine Lösung von **35**-PF₆ in abs. Fluorbenzolerhalten.

Ausbeute: 205 mg, 0.16 mmol, 64 %.

Summenformel: C₆₁H₅₀F₆N₂NiP₄RuS₂

Molmasse: 1272.84 g/mol

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz, 300 K), δ/ppm: 9.16 (*d*, ³J_{HH} = 5 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 8.25 (*d*, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.88 – 7.78 (*m*, 6 H, *H*_{Ar}), 7.60 – 7.46 (*m*, 8 H, *H*_{Ar}), 7.39 (*m*, 2 H, *H*_{Ar}), 7.23 (*dd*, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.19 (*m*, 3 H, *H*_{Ar}), 7.11 (*m*, 2 H, *H*_{Ar}), 7.03 (*td*, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 4 H, *H*_{Ar}), 6.82 (*dd*, ³J_{HH} = 9.8 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4 H, *H*_{Ar}), 4.68 (*s*, 5 H, *H*_{CP}), 2.56 (*d*, ³J_{HP} = 18 Hz, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (CD₃CN, 125.8 MHz, 300 K), δ/ppm: 164.8 (C_q), 162.8 (C_q), 153.7 (C_H), 146.6 (C_q), 145.8 (*t*, ¹J_{CP} = 8.8 Hz, C_q), 134.7 (*t*, ²J_{CP} = 5 Hz, C_H), 134.5 (*t*, ²J_{CP} = 5 Hz, C_H), 133.5 (*d*, ²J_{CP} = 11.3 Hz, C_H), 132.7 (*d*, ²J_{CP} = 8.8 Hz, C_H), 132.3 (C_q), 132.0 (C_q), 131.5 (C_H), 131.4 (C_H), 130.9 (C_q), 130.7 (C_H), 130.5 (C_q), 130.3 (C_q), 130.0 (*t*, ²J_{CP} = 5 Hz, C_H), 129.0 (*d*, ²J_{CP} = 10 Hz, C_H), 125.4 (*d*, ²J_{CP} = 2.5 Hz, C_H), 124.3 (C_H), 116.2 (C_H), 116.0 (C_H), 78.8 (C_{CP}), 27.9 (*t*, ¹J_{CP} = 22.6 Hz, PCH₂).

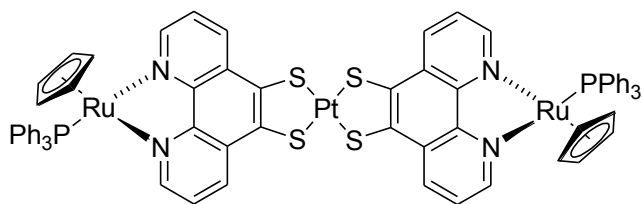
³¹P-NMR (CD₃CN, 202.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 59.5 (*s*, P_{dppe}), 52.0 (*s*, PPh₃), -144.5 (*sep*, PF₆).

Masse (ESI+, MeCN, 240 eV), *m/z*: 1127 (*M*⁺).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 57.65	H: 3.96	N: 2.20
gefunden:	C: 57.35	H: 3.84	N: 2.74.

Zyklovoltammetrie (CH₃CN, 50 mV/s), *E*/*V*: -2.29 (rev. Red.), -1.77 (rev. Red.), 0.32 (irrev. Ox.), 0.70 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ε(λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 87594 (212), 82169 (223), 45574 (274), 29052 (321), 18961 (370), 4976 (496).

4.3.21 [Bis{(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium(II)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)}platin(II)] (36)


Ein Gemenge aus rotem **34**-PF₆ (300 mg, 0.32 mmol) und KO^tBu (180 mg, 1.60 mmol) wird mit abs. DMF (20 mL) aufgenommen. Die sich augenblicklich dunkel rot färbende Lösung wird für eine

Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wird K₂[PtCl₄] (67 mg, 0.16 mmol) zugegeben und die rote Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel, sowie die entstandenen Nebenprodukte *tert*-Butanol und Acrylnitril werden im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂/MeOH (15:1) als Laufmittel gereinigt. Der Rückstand wird in wenig abs. Dichlormethan aufgenommen und mit dem doppelten Volumen abs. Diethylether überschichtet, um das luftempfindliche Produkt als roten Niederschlag zu erhalten.

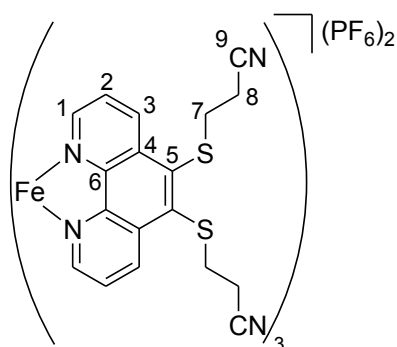
Summenformel: C₇₀H₅₂N₄P₂PtRu₂S₄

Molmasse: 1536.61 g/mol

³¹P-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz, 300 K), δ /ppm: 51.8 (s, PPh₃).

Masse (MALDI-TOF, DHB-Matrix), *m/z*: 1536 (*M*), 1275 (*M*-PPh₃), 1012 (*M*-2 PPh₃).

Zyklovoltammetrie (CH₃CN), *E/V*: -2.29 (irrev. Red.), -1.93 (irrev. Red.), 0.66 (irrev. Ox.), 1.52 (irrev. Ox.).

4.3.22 [Tri(5,6-bis(2-cyanoethylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin)eisen(II)]hexafluorophosphat (37-(PF₆)₂)


Ein Gemenge aus beigem **2** (581 mg, 1.66 mmol) und farblosem Eisendichlorid (64 mg, 0.50 mmol) wird mit abs. Dichlormethan (40 mL) aufgenommen, worauf hin sich sofort eine rote Lösung bildet. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Ethanol (70 mL) aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger KPF₆-Lösung versetzt. Der luftstabile Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und das rote Pulver über Nacht im

Vakuum getrocknet.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **37**-(PF₆)₂ in Acetonitril erhalten.

Ausbeute: 448 mg, 0.32 mmol, 64 %.

Summenformel: $C_{54}H_{42}F_{12}FeN_{12}P_2S_6$

Molmasse: 1397.16 g/mol

1H -NMR (CD_3CN , 500 MHz, 300 K), δ/ppm : 9.25 (*m*, 6 H, *H*-1), 7.72 (*m*, 12 H, *H*-2 und *H*-3), 3.35 (*m*, 12 H, *H*-7), 2.69 (*t*, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 12 H, *H*-8).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 125.8 MHz, 300 K), δ/ppm : 158.0 (*C*-1), 151.2 (*C*-6), 141.9 (*C*-5), 138.6 (*C*-3), 133.7 (*C*-4), 127.5 (*C*-2), 119.8 (*C*-9), 34.0 (*C*-7), 19.6 (*C*-8).

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm : -144.7 (*sep*, PF_6).

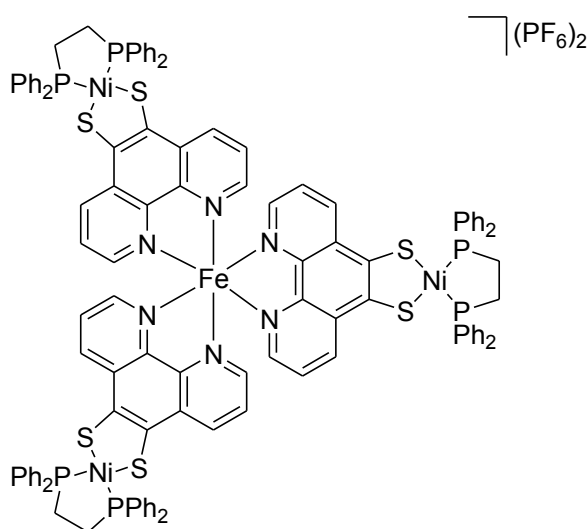
IR (ATR), ν/cm^{-1} : 2249 ($C\equiv N$).

Masse (ESI+, MeCN, 215 eV), *m/z*: 551 (M^{2+}).

Zyklovoltammetrie (CH_3CN), *E/V*: -1.55 (erste irrev. Red.), 0.80 (rev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\epsilon(\lambda)/M^{-1} cm^{-1}$ (nm): 133585 (198), 67509 (216), 69356 (234), 58383 (250), 77535 (271), 9032 (346), 10712 (476), 12849 (518).

4.3.23 [Eisen(II)tri(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)]hexafluorophosphat (**38**-(PF_6)₂)



Ein Gemenge aus rotem **37**-(PF_6)₂ (150 mg, 0.11 mmol) und KO^tBu (85 mg, 0.76 mmol) wird mit abs. DMF (30 mL) aufgenommen. Die sich augenblicklich dunkel rot färbende Lösung wird für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird $[(dppe)NiCl_2]$ (170 mg, 0.32 mmol) zugegeben und die rote Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel, sowie die entstandenen Nebenprodukte *tert*-Butanol und Acrylnitril werden im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird

säulenchromatographisch an Kieselgel mit $CH_2Cl_2/MeOH$ (15:1) als Laufmittel gereinigt. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit dem doppelten Volumen Diethylether überschichtet, um das luftstabile Produkt als roten Niederschlag zu erhalten.

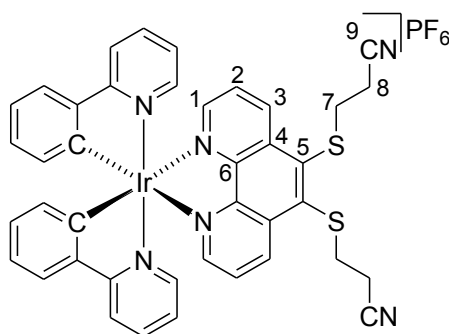
Summenformel: $C_{114}H_{90}F_{12}FeN_6Ni_3P_8S_6$

Molmasse: 2444.06 g/mol

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm : 60.1 (s, P_{dppe} in $\mathbf{38}^{2+}$), 60.0 (s, P_{dppe} in $\text{Fe}(\mathbf{2})_2[\text{Ni}]-(\text{PF}_6)_2$ und $\text{Fe}(\mathbf{2})[\text{Ni}]_2-(\text{PF}_6)_2$), -144.6 (sep, PF_6), (mit $[\text{Ni}] = (\text{phendt})\text{Ni}(\text{dppe})$).

Masse (ESI+, MeCN, 280 eV), m/z : 1077 (M^{2+}), 903 ($\text{Fe}(\mathbf{2})_2[\text{Ni}]^{2+}$), 728 ($\text{Fe}(\mathbf{2})[\text{Ni}]_2^{2+}$), 1077 (M^{2+}), 552 ($\mathbf{37}^{2+}$).

4.3.24 [(5,6-Bis(2-cyanoethylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin)bis(2,2'-pyridin-1'-yl-phenyl)-iridium(III)]hexafluorophosphat ($\mathbf{39}\text{-PF}_6$)



Eine gelbe Suspension aus $\mathbf{2}$ (599 mg, 1.71 mmol) und dem $[(\text{ppy})_2\text{IrCl}]_2$ (835 mg, 0.78 mmol) wird in einem Gemisch aus Dichlormethan (27 mL) und Ethanol (12 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten bildet sich eine orange Lösung und die Lösemittel werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethanol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit gesättigter wässriger KPF_6 -Lösung versetzt. Das

ausgefällene luftstabile Produkt wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und das gelbe Pulver über Nacht im Vakuum getrocknet.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von $\mathbf{39}\text{-PF}_6$ in Dichlormethan erhalten.

Ausbeute: 1.32 g, 1.33 mmol, 85 %.

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{IrN}_6\text{PS}_2$

Molmasse: 996.02 g/mol

^1H -NMR (CD_3CN , 500 MHz, 300 K), δ/ppm : 9.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2 H, $H\text{-1}$), 8.36 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, $H\text{-3}$), 8.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.90 (m, 2 H, $H\text{-2}$), 7.81 (m, 5 H, H_{Ar}), 7.40 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.07 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2 H, $H\text{-1}$), 6.91 (m, 5 H, H_{Ar}), 6.38 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 3.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $H\text{-7}$), 2.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $H\text{-8}$).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 62.9 MHz, 300 K), δ/ppm : 168.4 (C_{Ir}), 153.0 (C-1), 150.8 (C_q), 150.6 (C_H), 148.8 (C-6), 145.3 (C_q), 142.1 (C-5), 139.6 (C_H), 139.5 (C-3), 134.4 (C-4), 132.7 (C_H), 131.4 (C_H), 128.5 (C-2), 126.0 (C_H), 124.4 (C_H), 123.8 (C_H), 120.9 (C_H), 119.7 (C-9), 34.0 (C-7), 19.5 (C-8).

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm : -144.6 (sep, PF_6).

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 2248 (C \equiv N).

Masse (ESI+, MeCN, 180 eV), m/z : 851 (M^+).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 48.23	H: 3.04	N: 8.44
gefunden:	C: 46.88	H: 2.34	N: 7.59.

Zyklovoltammetrie (MeCN), E/V : -1.52 (erste irrev. Red.) 0.94 (rev. Ox.).

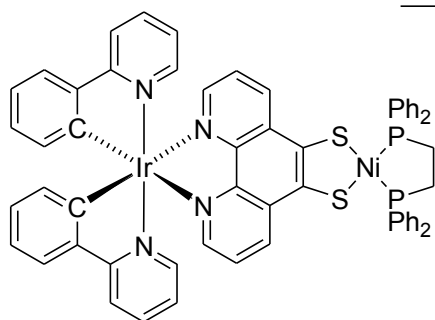
UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\varepsilon(\lambda)/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (nm): 59809 (209), 64269 (253), 56532 (265), 9275 (378), 1115 (467).

4.3.25 a) [Bis(2,2'-pyridin-1'-yl-phenyl)iridium(III)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)]hexafluorophosphat (40-PF₆)

b) [Bis(2,2'-pyridin-1'-yl-phenyl)iridium(III)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,10-phenanthrolin)platin(II)]hexafluorophosphat (41-PF₆)

Ein Gemenge aus gelbem **39**-PF₆ und KO^tBu wird mit abs. DMF (5 mL) aufgenommen. Die sich augenblicklich tiefrot färbende Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wird das entsprechende Metallchlorid zugegeben und die resultierende gelb-braune Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel, sowie die entstandenen Nebenprodukte *tert*-Butanol und Acrylnitril werden im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit CH₂Cl₂/MeOH (20:1) als Laufmittel gereinigt. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit dem doppelten Volumen Diethylether überschichtet, um das luftstabile Produkt als tiefroten Niederschlag zu erhalten.

a) mit [(dppe)NiCl₂]



Edukte: **39**-PF₆ (150 mg, 0.15 mmol), KO^tBu (38 mg, 0.34 mmol), [(dppe)NiCl₂] (78 mg, 0.15 mmol). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **40**-PF₆ in Fluorbenzolerhalten.

Ausbeute: 109 mg, 0.08 mmol, 53 %.

Summenformel: C₆₀H₄₆F₆IrN₄NiP₃S₂

Molmasse: 1344.99 g/mol

¹H-NMR (CD₃CN, 250 MHz, 300 K), δ /ppm: 8.68 (*dd*, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.95 (*m*, 4 H, *H*_{Ar}), 7.90 – 7.39 (*m*, 23 H, *H*_{Ar}), 7.35 (*dd*, ³*J*_{HH} = 5.8 Hz, ⁴*J*_{HH} = 0.8 Hz, 3 H,

H_{Ar}), 6.98 (*m*, 3 H, H_{Ar}), 6.86 (*m*, 3 H, H_{Ar}), 6.73 (*ddd*, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 6.31 (*dd*, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 2.59 (*m*, 4 H, CH_2).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 62.9 MHz, 300 K), δ /ppm: 168.5 (C_q), 151.8 (C_q), 150.3 (C_H), 148.6 (C_H), 146.9 (*t*, $^1J_{CP} = 10$ Hz, C_q), 145.8 (C_q), 145.2 (C_q), 139.2 (C_H), 135.1 (C_H), 134.8 (*t*, $^2J_{CP} = 5$ Hz, $PCCH$), 134.5 (*t*, $^2J_{CP} = 5$ Hz, C_H), 132.8 (C_H), 132.7 (C_H), 132.3 (C_q), 131.1 (C_H), 130.6 (C_q), 130.2 (C_q), 130.0 (C_H), 127.0 (C_H), 125.8 (C_H), 124.3 (C_H), 123.5 (C_H), 120.6 (C_H), 23.9 (CH_2).

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ /ppm: 60.0 (*s*, P_{dpppe}), -144.6 (*sep*, PF_6).

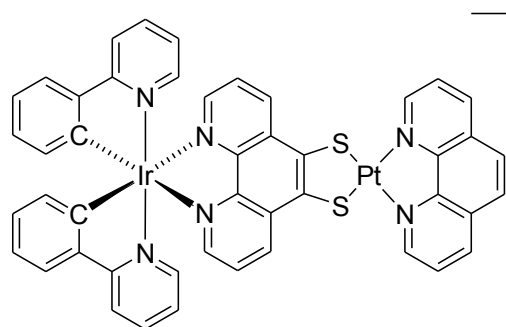
Masse (ESI+, MeCN, 215 eV), *m/z*: 1199 (M^+).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 53.58	H: 3.45	N: 4.17
gefunden:	C: 53.09	H: 2.77	N: 4.67.

Zyklovoltammetrie (MeCN), *E/V*: -2.17 (rev. Red.), -1.73 (rev. Red.), 0.62 (irrev. Ox.), 0.97 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ϵ (λ)/ $M^{-1} cm^{-1}$ (nm): 40906 (227), 40183 (255.5), 39280 (266), 34097 (285), 24058 (317), 18455 (339), 8602 (379), 4443 (419), 1425 (474).

b) mit [(phen)PtCl₂]



PF_6 Edukte: **39**- PF_6 (150 mg, 0.15 mmol), KO^tBu (37 mg, 0.34 mmol), [(phen)PtCl₂] (68 mg, 0.15 mmol).

Ausbeute: 113 mg, 0.09 mmol, 60 %.

Summenformel: $C_{46}H_{30}F_6IrN_6PPT_2S_2$

Molmasse: 1263.16 g/mol

1H -NMR (CD_3CN , 300 MHz, 300 K), δ /ppm: 8.78 (*m*, 2 H, H_{Ar}), 8.27 (*m*, 2 H, H_{Ar}), 8.09 (*m*, 4 H, H_{Ar}), 7.78 (*m*, 6 H, H_{Ar}), 7.67 (*m*, 2 H, H_{Ar}), 7.57 (*m*, 2 H, H_{Ar}), 7.19 – 6.96 (*m*, 6 H, H_{Ar}), 6.88 (*m*, 2 H, H_{Ar}), 6.55 (*m*, 2 H, H_{Ar}), 6.43 (*m*, 2 H, H_{Ar}).

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ /ppm: -144.6 (*sep*, PF_6).

Masse (ESI+, MeCN, 215 eV), *m/z*: 1118 (M^+).

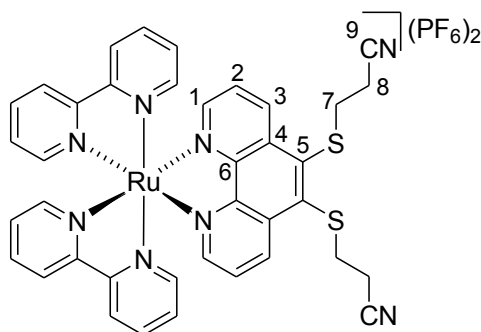
Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 43.74	H: 2.39	N: 6.65
gefunden:	C: 43.64	H: 2.38	N: 6.38.

Zyklovoltammetrie (MeCN), E/V : -1.20 (erste irrev. Red.), 0.48 (irrev. Ox.), 0.92 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\epsilon(\lambda)/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (nm): 76276 (196), 61386 (226), 61077 (262), 22764 (317), 12352 (371), 5714 (449), 2214 (532).

4.3.26 [Bis(2,2'-bipyridin)(5,6-bis(2-cyanoethylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin)-ruthenium(II)]hexafluorophosphat (3-(PF₆)₂)

(Diese Synthese ist bereits literaturbekannt. Da jedoch die spektroskopischen Daten in der vorliegenden Dissertation ergänzt wurden und eine wichtige Rolle spielen wird diese Verbindung der Vollständigkeit halber hier ebenfalls aufgeführt).^[15d]



Eine Suspension aus grün-schwarzem [(bipy)₂RuCl₂]*2H₂O (1.3 g, 2.5 mmol) und beigem **2** (900 mg, 2.6 mmol) wird in entg. Ethanol (160 mL) für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein Farbumschlag nach rot stattfindet. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das orange Filtrat mit gesättigter wässriger KPF₆-Lösung versetzt. Der orange luftstabile Niederschlag wird abfiltriert und mit

Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit CH₂Cl₂/MeOH (20:1) als Laufmittel gereinigt. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit dem doppelten Volumen Diethylether überschichtet, um das luftstabile Produkt als orangen Niederschlag zu erhalten.

Ausbeute: 1.95 g, 1.85 mmol, 74 %.

Summenformel: C₃₈H₃₀F₁₂N₈P₂RuS₂

Molmasse: 1053.83 g/mol

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz, 300 K), δ /ppm: 9.26 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 H, H-3), 8.53 (dd, ³J_{HH} = 11.4 Hz, ³J_{HH} = 8 Hz, 4 H, H_{Ar}), 8.17 (t, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2 H, H-1), 8.11 (m, 2 H, H-1), 8.02 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.84 (m, 4 H, H-1 und H_{Ar}), 7.46 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.24 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.34 (t, ³J_{HH} = 6 Hz, 4 H, H-7), 2.66 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4 H, H-8).

¹³C-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz, 300 K), δ /ppm: 158.2 (C_q), 158.0 (C_q), 154.3 (C_H), 153.2 (C_H), 153.0 (C_H), 149.5 (C_q), 142.0 (C_q), 139.0 (C_H), 138.9 (C_H), 137.8 (C_H), 134.1 (C_q), 128.7 (C_H), 128.5 (C_H), 127.7 (C_H), 125.5 (C_H), 125.3 (C_H), 118.4 (C-9), 34.0 (C-7), 19.5 (C-8).

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm : -144.6 (*sep*, PF_6).

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 2251 ($\text{C}\equiv\text{N}$).

Masse (ESI+, MeCN, 240 eV), m/z : 909 (M^+), 382 (M^{2+}).

Zyklovoltammetrie (MeCN), E/V : -1.50 (erste irrev. Red.), 0.99 (rev. Ox.).

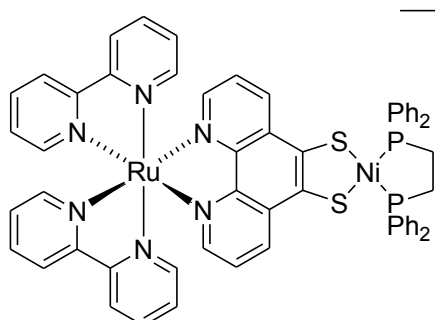
UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\varepsilon(\lambda)/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (nm): 197183 (197), 191407 (198), 40455 (235), 55287 (271), 71517 (286), 9712 (340), 14946 (419), 18505 (450).

4.3.27 a) [Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)]hexafluorophosphat (42-(PF_6)₂)

b) [Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)vinyliden)nickel(II)]hexafluorophosphat (43-(PF_6)₂)

Ein Gemenge aus orangem $\mathbf{3}-(\text{PF}_6)_2$ und KO^tBu wird mit abs. DMF (10 mL) aufgenommen. Die sich augenblicklich rotbraun färbende Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wird das entsprechende Metallchlorid zugegeben und die rote Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel, sowie die entstandenen Nebenprodukte *tert*-Butanol und Acrylnitril werden im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (20:1) als Laufmittel gereinigt. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit dem doppelten Volumen Diethylether überschichtet, um das luftstabile Produkt als roten Niederschlag zu erhalten.

a) mit [(dppe)NiCl₂]



$(\text{PF}_6)_2$ Edukte: $\mathbf{3}-(\text{PF}_6)_2$ (300 mg, 0.28 mmol), KO^tBu (85 mg, 0.76 mmol), [(dppe)NiCl₂] (150 mg, 0.28 mmol).

Ausbeute: 190 mg, 0.14 mmol, 48 %.

Summenformel: $\text{C}_{58}\text{H}_{46}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{NiP}_4\text{RuS}_2$

Molmasse: 1402.80 g/mol

^1H -NMR (CD_3CN , 300 MHz, 300 K), δ/ppm : 8.63 (*dd*, $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 2 H, H_{Ar}), 8.48 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$, 4 H, H_{Ar}), 8.05 (*td*, $^3J_{\text{HH}} = 10\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$, 2 H, H_{Ar}), 7.95 (*td*, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$, 2 H, H_{Ar}), 7.87 (*m*, 4 H, H_{Ar}), 7.87 (*m*, 4 H, H_{Ar}), 7.79 (*m*, 8 H, H_{Ar}), 7.59 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, 4 H, H_{Ar}), 7.52 (*m*, 8 H, H_{Ar}), 7.41 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6.3\text{ Hz}$, 2 H, H_{Ar}), 7.18 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6.3\text{ Hz}$, 2 H, H_{Ar}), 2.60 (*m*, 4 H, CH_2).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 63 MHz, 300 K), δ/ppm : 158.3 (C_q), 158.0 (C_q), 152.9 (C_H), 149.8 (C_H), 147.1 (C_q), 146.9 (C_q), 146.7 (C_q), 138.7 (C_H), 138.5 (C_H), 134.7 (t , $^2J_{\text{CP}} = 5 \text{ Hz}$, C_H), 134.5 (t , $^2J_{\text{CP}} = 5 \text{ Hz}$, C_H), 133.6 (C_H), 132.9 (C_H), 132.8 (C_H), 131.9 (C_H), 131.1 (C_q), 130.7 (C_q), 130.3 (C_q), 130.1 (C_H), 130.0 (C_H), 128.5 (C_H), 128.4 (C_H), 126.4 (C_H), 125.2 (C_H), 125.1 (C_H), 28.1 (t , $^1J_{\text{CP}} = 24 \text{ Hz}$, CH_2).

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm : 60.0 (s, P_{dpppe}), -144.4 (sep, PF_6).

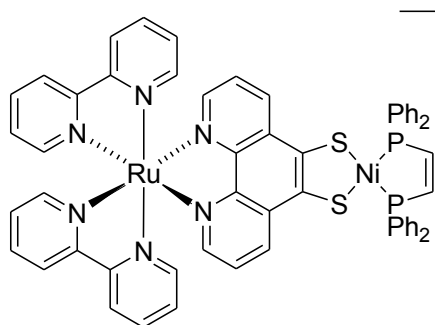
Masse (ESI+, MeCN, 180 eV), m/z : 556 (M^{2+}).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 49.66	H: 3.31	N: 5.99
gefunden:	C: 49.83	H: 3.27	N: 5.82.

Zyklovoltammetrie (MeCN), E/V : -1.75 (erste irrev. Red.), 0.48 (irrev. Ox.), 1.00 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\varepsilon(\lambda)/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (nm): 143254 (196), 144215 (198.5), 76284 (225.5), 54628 (255), 80983 (285.5), 25506 (329), 15796 (427), 13464 (460).

b) mit [(dppv)NiCl₂]



$(\text{PF}_6)_2$ Edukte: **3**- $(\text{PF}_6)_2$ (262 mg, 0.25 mmol), KO^tBu (64 mg, 0.57 mmol), [(dppv)NiCl₂] (130 mg, 0.25 mmol).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich bei -26°C aus einer Lösung von **43**- $(\text{PF}_6)_2$ in einem Gemisch aus Dichlormethan und *n*-Pentan erhalten.

Ausbeute: 182 mg, 0.13 mmol, 52 %.

Summenformel: $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{NiP}_4\text{RuS}_2$

Molmasse: 1400.78 g/mol

^1H -NMR (CD_3CN , 300 MHz, 300 K), δ/ppm : 8.75 – 8.37 (m , 6 H, H_{Ar}), 8.24 – 8.03 (m , 5 H, H_{Ar}), 7.94 (m , 2 H, H_{Ar}), 7.87 – 7.74 (m , 9 H, H_{Ar}), 7.66 – 7.34 (m , 18 H, H_{Ar}), 7.28 – 7.14 (m , 2 H, H_{Ar}), 7.05 – 6.65 (m , 2 H, H_{Ar}), 2.05 (s, 2 H, H_{dppv}).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 75.5 MHz, 300 K), δ/ppm : 158.3 (C_q), 158.1 (C_q), 158.0 (C_q), 157.9 (C_q), 152.9 (C_H), 150.0 (C_H), 148.4 (C_H), 148.0 (C_H), 147.5 (C_H), 146.8 (C_q), 139.1 (C_H), 138.9 (C_H), 138.7 (C_H), 138.5 (C_H), 134.3 (t , $^2J_{\text{CP}} = 6 \text{ Hz}$, C_H), 133.6 (C_H), 133.5 (C_q), 133.0 (C_H), 131.8 (C_q), 130.9 (C_q), 130.7 (C_q), 130.6 (C_q), 130.3 (t , $^2J_{\text{CP}} = 5 \text{ Hz}$, C_H), 128.5 (t , $^2J_{\text{CP}} = 8 \text{ Hz}$, C_H), 126.4 (C_H), 125.4 (C_H), 125.3 (C_H), 125.2 (C_H), 125.1 (C_H), 30.1 (CH_{dppv}).

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm : 68.0 (s, P_{dppv}), -144.6 (sep, PF_6).

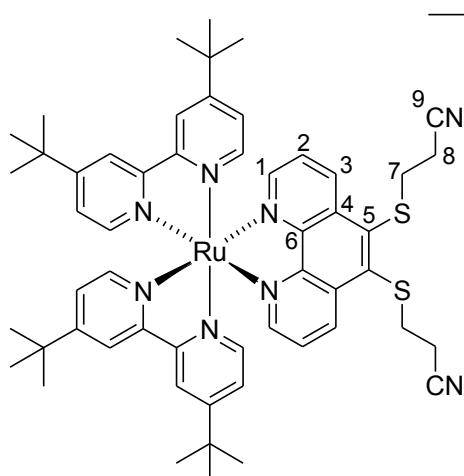
Masse (ESI+, MeCN, 180 eV), m/z : 555 (M^{2+}).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 49.73	H: 3.17	N: 6.00
gefunden:	C: 48.57	H: 2.92	N: 6.19.

Zyklovoltammetrie (MeCN), E/V : -1.65 (erste irrev. Red.), 0.71 (irrev. Ox.), 0.99 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\varepsilon(\lambda)/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (nm): 77510 (208), 59032 (231), 44425 (254), 74476 (286), 17683 (432), 17553 (444), 15641 (462).

4.3.28 [(5,6-Bis(2-cyanoethylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin)bis(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (**44**-(PF_6)₂)



Eine Suspension aus grün-schwarzem $[(^t\text{Bu}_2\text{bipy})_2\text{RuCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (180 mg, 0.25 mmol) und beige **2** (100 mg, 0.29 mmol) wird in entg. Ethanol (40 mL) für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein Farbumschlag nach rot stattfindet. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in deion. Wasser (60 mL) gelöst und filtriert. Das orange Filtrat wird mit gesättigter wässriger KPF_6 -Lösung versetzt. Der luftstabile Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und das

orange Pulver über Nacht im Vakuum getrocknet.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle lassen sich durch Abdampfen einer Lösung von **44**-(PF_6)₂ in Aceton/Wasser erhalten.

Ausbeute: 195 mg, 0.15 mmol, 60 %.

Summenformel: $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2\text{RuS}_2$

Molmasse: 1340.20 g/mol

^1H -NMR (CD_3CN , 300 MHz, 300 K), δ/ppm : 9.24 (m, 1.5 H, H_{Ar}), 8.88 (m, 0.5 H, H_{Ar}), 8.50 (m, 4 H, H_{Ar}), 8.14 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.85 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.67 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.48 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.41 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.22 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.35 und 3.27 (m, 4 H, $H-7$), 2.67 und 2.60 (m, 4 H, $H-8$), 1.45 (s, 18 H, CH_3), 1.37 (s, 18 H, CH_3).

^{13}C -NMR (CD_3CN , MHz, 300 K), δ/ppm : 163.8 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 163.7 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 163.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 163.5 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 158.0 (2 x C_q), 157.7 (2 x C_q), 154.6 (C_H), 154.2 (C_H), 154.0 (C_H), 153.7 (C_H), 152.4 (C_H), 152.0 (C_H), 149.7 (C_q), 149.0 (C_q), 142.0 (C-5), 138.5 (C_H), 137.4 (C_H), 137.3 (C_H), 135.1 (C_q), 134.8 (C_q), 134.1 (C_q), 134.0 (C_q), 131.9 (C_q), 128.4 (C_H), 128.1 (C_H), 128.0 (C_H), 127.7 (C_H), 125.8 (C_H), 125.5 (C_H), 122.6 (C_H), 122.5 (C_H), 119.9 und 119.7 (C-9), 36.4 und 36.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.0 und 33.9 (C-7), 30.6 und 30.5 (CH_3), 19.5 und 19.3 (C-8).

^{31}P -NMR (CD_3CN , 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm : -144.6 (*sep*, PF_6).

IR (ATR), ν/cm^{-1} : 2248 ($\text{C}\equiv\text{N}$).

Masse (ESI+, MeOH/0.1 % HCOOH in H_2O 90:10, 215 eV), m/z : 1133 (M^+), 494 (M^{2+}).

Elementaranalyse/%: berechnet:	C: 48.39	H: 4.66	N: 8.36
gefunden:	C: 48.92	H: 4.58	N: 7.76.

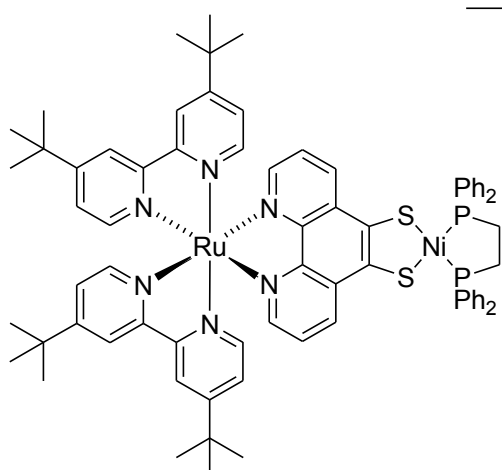
Zyklovoltammetrie (MeCN), E/V : -1.57 (erste irrev. Red.), 0.80 (rev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), $\varepsilon(\lambda)/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (nm): 81039 (209), 46457 (235), 39534 (247), 59057 (274), 71628 (286), 8380 (344), 14803 (449).

- 4.3.29 a) [Bis(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl)ruthenium(II)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)]hexafluorophosphat (45-(PF_6)₂)**
- b) [Bis(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl)ruthenium(II)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)vinyliden)nickel(II)]hexafluorophosphat (46-(PF_6)₂)**

Ein Gemenge aus orangem **44**-(PF_6)₂ und KO^tBu wird mit abs. DMF (10 mL) aufgenommen. Die sich augenblicklich rotbraun färbende Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wird das entsprechende Metallchlorid zugegeben und die rote Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel, sowie die entstandenen Nebenprodukte *tert*-Butanol und Acrylnitril werden im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (20:1) als Laufmittel gereinigt. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit dem dreifachen Volumen *n*-Hexan überschichtet, um das luftstabile Produkt als roten Niederschlag zu erhalten.

a) mit [(dppe)NiCl₂]



(PF₆)₂ Edukte: **44**-(PF₆)₂ (160 mg, 0.125 mmol), KO^tBu (31 mg, 0.28 mmol), [(dppe)NiCl₂] (66 mg, 0.125 mmol).

Ausbeute: 99 mg, 0.06 mmol, 49 %.

Summenformel: C₇₄H₇₈F₁₂N₆NiP₄RuS₂

Molmasse: 1627.22 g/mol

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz, 300 K), δ/ppm: 9.27 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 8.61 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 8.75 – 8.51 (*m*, 12 H, *H_{Ar}*), 8.12 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 8.01 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 7.91 – 7.37 (*m*, 16 H, *H_{Ar}*), 7.22 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 2.66 (*m*, 4 H, *H_{dpppe}*), 1.42 (*s*, 18 H, CH₃). 1.35 (*s*, 18 H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 163.4 (CC(CH₃)₃), 163.2 (CC(CH₃)₃), 158.2 (C_q), 158.1 (C_q), 158.0 (C_q), 157.8 (C_q), 154.3 (C_H), 153.1 (C_H), 153.0 (C_H), 152.1 (C_H), 152.0 (C_H), 149.5 (C_H), 146.9 (C_q), 142.0 (C_q), 139.0 (*t*, ²J_{CP} = 5 Hz, C_H), 139.8 (C_H), 134.7 (*t*, ²J_{CP} = 5 Hz, C_H), 134.5 (*t*, ²J_{CP} = 5 Hz, C_H), 134.0 (C_q), 133.3 (C_q), 132.8 (C_H), 131.9 (C_q), 130.1 (*t*, ²J_{CP} = 5 Hz, C_H), 129.9 (*t*, ²J_{CP} = 5 Hz, C_H), 128.7 (C_H), 128.5 (C_H), 127.7 (C_H), 126.4 (C_H), 125.7 (C_H), 125.6 (C_H), 125.5 (C_H), 125.4 (C_H), 125.3 (C_H), 122.5 (C_H), 122.4 (C_H), 122.3 (C_H), 36.4 und 36.3 (C(CH₃)₃), 34.0 (CH₂), 30.6 und 30.5 (CH₃).

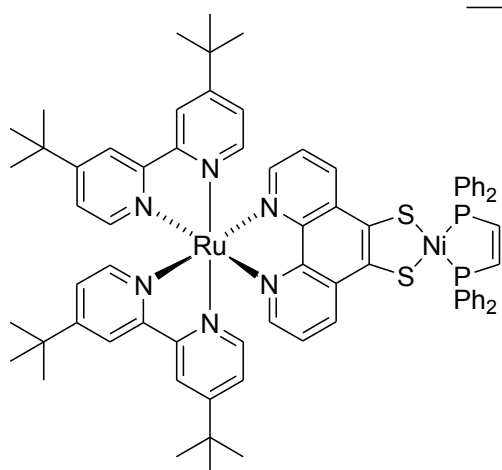
³¹P-NMR (CD₃CN, 121.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 60.0 (*s*, P_{dpppe}), -144.6 (*sep*, PF₆).

Masse (ESI+, MeCN, 280 eV), *m/z*: 668 (*M*²⁺).

Zyklovoltammetrie (MeCN), *E*/*V*: -1.53 (erste irrev. Red.), 0.36 (irrev. Ox.), 0.93 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ε(λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 159264 (298), 77702 (248), 138744 (287), 29736 (424), 33371 (451).

b) mit [(dppv)NiCl₂]



(PF₆)₂ Edukte: **44**-(PF₆)₂ (100 mg, 0.08 mmol),
KO^tBu (20 mg, 0.18 mmol), [(dppv)NiCl₂]
(40 mg, 0.08 mmol).

Ausbeute: 80 mg, 0.05 mmol, 63 %.

Summenformel: C₇₄H₇₆F₁₂N₆NiP₄RuS₂

Molmasse: 1625.20 g/mol

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz, 300 K), δ/ppm: 9.39 (*m*, 1 H, *H_{Ar}*), 9.20 (*m*, 1 H, *H_{Ar}*), 8.70 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 8.62 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 7.87 – 7.73 (*m*, 10 H, *H_{Ar}*), 7.66 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 7.61 – 7.47 (*m*, 14 H, *H_{Ar}*), 7.42 (*m*, 4 H, *H_{Ar}*), 7.16 (*m*, 2 H, *H_{Ar}*), 1.52 (*d*, ²*J*_{HP} = 13.6 Hz 2 H, *H_{dppv}*), 1.43 (*s*, 18 H, CH₃). 1.34 (*s*, 18 H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₃CN, 125.8 MHz, 300 K), δ/ppm: 163.5 (CC(CH₃)₃), 163.2 (CC(CH₃)₃), 158.1 (C_q), 157.8 (C_q), 152.1 (C_H), 152.0 (C_H), 149.7 (C_H), 147.0 (C_q), 146.3 (*t*, ¹*J*_{CP} = 9 Hz, C_q), 134.3 (*t*, ²*J*_{CP} = 6 Hz, C_H), 134.2 (*t*, ²*J*_{CP} = 5 Hz, C_H), 133.2 (C_H), 133.0 (C_H), 131.7 (C_q), 131.1 (C_q), 130.9 (C_q), 130.7 (C_q), 130.5 (C_q), 130.2 (*t*, ²*J*_{CP} = 4 Hz, C_H), 126.4 (C_H), 125.7 (C_H), 125.5 (C_H), 125.4 (C_H), 123.0 (C_H), 122.8 (C_H), 122.7, 36.4 und 36.3 (C(CH₃)₃), 30.6 und 30.5 (CH₃), 30.4 (CH_{dppv}).

³¹P-NMR (CD₃CN, 202.5 MHz, 300 K), δ/ppm: 68.0 (*s*, P_{dppv}), -144.6 (*sep*, PF₆).

Masse (ESI+, MeCN, 280 eV), *m/z*: 667 (*M*²⁺).

Zyklovoltammetrie (MeCN), *E/V*: -1.69 (erste irrev. Red.), 0.43 (irrev. Ox.), 0.88 (irrev. Ox.).

UV/vis-Spektroskopie (MeCN), ε(λ)/M⁻¹ cm⁻¹ (nm): 162482 (199), 160072 (202), 55411 (259), 96686 (287), 20196 (425), 20255 (458).

4.4 Kristallographische Daten

4.4.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\eta^3\text{-C}(\text{SBn})\text{C}(\text{SBn})\text{CC}(\text{SBn})_2)]$ (12)

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{ReS}_4$
Molekulargewicht / $\text{g}^*\text{mol}^{-1}$	951.89
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	18.2367(10)
$b / \text{\AA}$	18.5086(10)
$c / \text{\AA}$	10.8359(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	106.632(1)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	3504.5(3)
Form / Farbe	Block / Braun
Kristalldimension / mm	0.46 x 0.35 x 0.30
Z	4
Temperatur / K	173
Wellenlänge / \AA	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	10107
Beobachtete Reflexe	23815
Parameterzahl	397
μ / mm^{-1}	6.01
R_{int}	0.019
R_1 / wR_2	2.4 / 5.3
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.2 [(C,C'-Bis(benzylsulfanyl)acetylen)bromido(η^5 -cyclopentadienyl)(methyldiphenylphosphan)rhenium(III)]tetrafluoroborat*1.5(C₆H₅F) (13-BF₄*1.5(C₆H₅F))

Summenformel	C ₃₄ H ₃₂ BrPReS ₂ BF ₄ *1.5(C ₆ H ₅ F)
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	1032.76
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11.0064(7)
<i>b</i> / Å	13.5930(9)
<i>c</i> / Å	14.0661(10)
α / °	84.020(3)
β / °	78.813(2)
γ / °	89.450(2)
<i>V</i> / Å ³	2053.1(2)
Form / Farbe	Nadeln / Grün
Kristalldimension / mm	0.45 x 0.07 x 0.03
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	14515
Beobachtete Reflexe	48371
Parameterzahl	550
μ / mm ⁻¹	4.13
<i>R</i> _{int}	0.045
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	3.3 / 6.5
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.3 [1-Bromido-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetrakis(benzylsulfanyl)rhen(III)-cyclopenta-tri-1,3,5-en]tetrafluoroborat*CH₂Cl₂ (15-BF₄*CH₂Cl₂)

Summenformel	C ₃₇ H ₃₃ BrReS ₄ BF ₄ *CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	1043.72
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11.1581(3)
<i>b</i> / Å	13.0389(4)
<i>c</i> / Å	15.8641(5)
α / °	113.966(1)
β / °	95.012(1)
γ / °	107.233(1)
<i>V</i> / Å ³	1956.52(10)
Form / Farbe	Plättchen / Farblos
Kristalldimension / mm	0.54 x 0.27 x 0.03
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	14098
Beobachtete Reflexe	60753
Parameterzahl	460
μ / mm ⁻¹	4.52
<i>R</i> _{int}	0.041
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	2.8 / 5.5
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.4 4-(2-(Trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-5-(2-(5-(2-trimethylsilyl)ethylsulfanyl)-3-(2,6-dimethylphenyl)-3H-1,2,3-triazol-4-yl)disulfanyl)-1-(2,6-dimethylphenyl)-1H-1,2,3-triazol) (16)

Summenformel	C ₃₀ H ₄₄ S ₄ Si ₂
Molekulargewicht / g* ⁻¹ mol ⁻¹	673.13
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	13.5190(4)
<i>b</i> / Å	16.6351(5)
<i>c</i> / Å	16.6347(5)
α / °	90
β / °	92.0320(10)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	3738.62(19)
Form / Farbe	Stab / Gelb
Kristalldimension / mm ³	0.14 x 0.08 x 0.07
<i>Z</i>	4
Temperatur / K	153(1)
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	11380
Beobachtete Reflexe	8275
Parameterzahl	389
μ / mm	0.346
<i>R</i> _{int}	3.82
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	4.12 / 10.68
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.5 4,5-Bis(benzylsulfanyl)-1-(2,6-dimethylphenyl)-1H-1,2,3-triazol (5)

Summenformel	$C_{24}H_{23}N_3S_2$
Molekulargewicht / g^*mol^{-1}	417.57
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	7.7879(4)
<i>b</i> / Å	8.0677(4)
<i>c</i> / Å	17.5632(8)
α / °	82.267(2)
β / °	84.301(2)
γ / °	80.255(2)
<i>V</i> / Å ³	1074.38(9)
Form / Farbe	Block / Farblos
Kristalldimension / mm	0.29 x 0.18 x 0.07
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	7404
Beobachtete Reflexe	26450
Parameterzahl	264
μ / mm^{-1}	0.26
R_{int}	0.029
R_1 / wR_2	3.9 / 10.7
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.6 (9H-Fluoren-9-yl)methyl-4,5-bis(benzylsulfanyl)-2H-1,2,3-triazol-2-carboxylat (18)

Summenformel	$C_{31}H_{25}N_3O_2S_2$
Molekulargewicht / g^*mol^{-1}	535.66
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	9.6102(3)
<i>b</i> / Å	15.7761(5)
<i>c</i> / Å	18.3308(6)
α / °	97.321(1)
β / °	102.544(1)
γ / °	102.704(1)
<i>V</i> / Å ³	2601.23(14)
Form / Farbe	Nadel / Farblos
Kristalldimension / mm	0.99 x 0.09 x 0.03
<i>Z</i>	4
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	15097
Beobachtete Reflexe	47354
Parameterzahl	685
μ / mm^{-1}	0.24
R_{int}	0.045
R_1 / wR_2	4.7 / 11.9
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.7 4,5-Bis(benzylsulfanyl)-1H-1,2,3-triazol (H-21)

Summenformel	$C_{16}H_{15}N_3S_2$
Molekulargewicht / g^*mol^{-1}	313.43
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
$a / \text{Å}$	5.6324(1)
$b / \text{Å}$	28.4458(6)
$c / \text{Å}$	9.7482(2)
$\alpha / ^\circ$	90.0
$\beta / ^\circ$	97.691(1)
$\gamma / ^\circ$	90.0
$V / \text{Å}^3$	1547.79(5)
Form / Farbe	Block / Orange
Kristalldimension / mm	0.90 x 0.31 x 0.14
Z	4
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	10193
Beobachtete Reflexe	22136
Parameterzahl	387
μ / mm^{-1}	0.34
R_{int}	0.020
R_1 / wR_2	3.7 / 8.9
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.8 1-Benzyl-4,5-bis(benzylsulfanyl)-1H-1,2,3-triazol (20)

Summenformel	$C_{23}H_{21}N_3S_2$
Molekulargewicht / $g \cdot mol^{-1}$	403.55
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	8.5292(5)
<i>b</i> / Å	8.8097(6)
<i>c</i> / Å	15.217(1)
α / °	82.215(2)
β / °	75.818(2)
γ / °	67.935(2)
<i>V</i> / Å ³	1026.04(11)
Form / Farbe	Block / Farblos
Kristalldimension / mm	0.48 x 0.30 x 0.19
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	6539
Beobachtete Reflexe	25599
Parameterzahl	253
μ / mm^{-1}	0.27
R_{int}	0.039
R_1 / wR_2	3.9 / 10.4
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.9 [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1-(2,6-dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)-titan(IV)] (25)

Summenformel	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ S ₂ Ti
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	413.40
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	7.7274(5)
<i>b</i> / Å	8.8234(5)
<i>c</i> / Å	14.3988(8)
α / °	99.292(3)
β / °	102.649(3)
γ / °	93.060(3)
<i>V</i> / Å ³	941.32(10)
Form / Farbe	Block / Schwarz
Kristalldimension / mm	0.26 x 0.11 x 0.07
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	5719
Beobachtete Reflexe	26282
Parameterzahl	253
μ / mm ⁻¹	0.69
R _{int}	0.046
R ₁ / wR ₂	3.7 / 8.3
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.10 [(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)(1-(2,6-dimethylphenyl)-1H-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)nickel(II)] (26)

Summenformel	$C_{36}H_{33}N_3NiP_2S_2$
Molekulargewicht / $g \cdot mol^{-1}$	692.42
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	9.3214(7)
<i>b</i> / Å	11.2004(9)
<i>c</i> / Å	17.4208(15)
α / °	73.090(4)
β / °	85.479(4)
γ / °	67.171(4)
<i>V</i> / Å ³	1602.6(2)
Form / Farbe	Block / Braun
Kristalldimension / mm	0.70 x 0.51 x 0.18
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	11563
Beobachtete Reflexe	52791
Parameterzahl	399
μ / mm^{-1}	0.87
R_{int}	0.038
R_1 / wR_2	3.7 / 10.3
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.11 [(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)-palladium(II)]*CHCl₃(27*CHCl₃)

Summenformel	C ₃₅ H ₃₁ N ₃ P ₂ PdS ₂ *CHCl ₃
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	845.46
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	11.3911(4)
<i>b</i> / Å	28.1153(10)
<i>c</i> / Å	11.9438(3)
<i>α</i> / °	90.0
<i>β</i> / °	110.170(1)
<i>γ</i> / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	3590.6(2)
Form / Farbe	Block / Rot
Kristalldimension / mm	0.45 x 0.28 x 0.15
<i>Z</i>	4
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	12941
Beobachtete Reflexe	64331
Parameterzahl	455
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.98
R _{int}	0.025
R ₁ / wR ₂	3.2 / 6.9
R-Werte: beobachtete Reflexe, F ² > 2σ(F ²)	

4.4.12 [(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)-nickel(II)]*CH₂Cl₂(28*CH₂Cl₂)

Summenformel	C ₃₅ H ₃₁ N ₃ NiP ₂ S ₂ *CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	763.32
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.9178(4)
<i>b</i> / Å	16.9500(7)
<i>c</i> / Å	20.6572(9)
<i>α</i> / °	90.0
<i>β</i> / °	96.336(2)
<i>γ</i> / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	3451.4(2)
Form / Farbe	Plättchen / Gelb
Kristalldimension / mm	0.45 x 0.36 x 0.03
<i>Z</i>	4
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	9912
Beobachtete Reflexe	44634
Parameterzahl	383
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.96
R _{int}	0.067
R ₁ / wR ₂	5.9 / 13.4
R-Werte: beobachtete Reflexe, F ² > 2σ(F ²)	

4.4.13 Tetra-*n*-butylammonium[bis(1-(2,6-dimethylphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dithiolato)nickelat(II)] ((Bu₄N)₂-29)

Summenformel	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ NiS ₄ *2(C ₈ H ₂₀ N)
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	789.85
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	12.1647(13)
<i>b</i> / Å	9.8068(12)
<i>c</i> / Å	17.4762(18)
<i>α</i> / °	90.0
<i>β</i> / °	103.615(4)
<i>γ</i> / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	2026.3(4)
Form / Farbe	Block / Braun
Kristalldimension / mm	0.32 x 0.11 x 0.03
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	5383
Beobachtete Reflexe	20625
Parameterzahl	274
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.72
R _{int}	0.053
R ₁ / wR ₂	4.4 / 10.6
R-Werte: beobachtete Reflexe, F ² > 2σ(F ²)	

4.4.14 [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)titan(IV)] (32)

Summenformel	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ S ₂ Ti
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	420.39
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
a / Å	10.8381(5)
b / Å	16.1616(8)
c / Å	10.5484(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / Å ³	1847.67(15)
Form / Farbe	Block / Schwarz
Kristalldimension / mm	0.19 x 0.17 x 0.11
Z	4
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	3683
Beobachtete Reflexe	10421
Parameterzahl	242
μ / mm ⁻¹	0.70
R _{int}	0.057
R ₁ / wR ₂	4.7 / 9.6
R-Werte: beobachtete Reflexe, F ² > 2 σ (F ²)	

4.4.15 [(5,6-Bis(2-cyanoethylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin)(η^5 -cyclopentadienyl)(tri-phenylphosphan)-ruthenium(II)]hexafluorophosphat*1.5CHCl₃ (34-PF₆*1.5CHCl₃)

Summenformel	C ₄₁ H ₃₄ N ₄ PRuS ₂ PF ₆ *1.5CHCl ₃
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	1105.47
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11.2410(3)
<i>b</i> / Å	12.4500(4)
<i>c</i> / Å	17.2459(5)
α / °	95.478(2)
β / °	90.777(2)
γ / °	102.969(2)
<i>V</i> / Å ³	2339.74(12)
Form / Farbe	Plättchen / Orange
Kristalldimension / mm	0.24 x 0.07 x 0.02
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	11105
Beobachtete Reflexe	50014
Parameterzahl	630
μ / mm ⁻¹	0.81
<i>R</i> _{int}	0.072
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	5.7 / 13.9
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

4.4.16 [(η^5 -Cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium(II)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)]-hexafluorophosphat*1.5C₆H₅F (35-PF₆*1.5C₆H₅F)

Summenformel	C ₆₁ H ₅₀ F ₆ N ₂ NiP ₄ RuS ₂ *1.5(C ₆ H ₅ F)
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	1416.96
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	14.0988(4)
<i>b</i> / Å	14.6087(4)
<i>c</i> / Å	16.5442(5)
α / °	115.029(1)
β / °	90.898(2)
γ / °	99.323(2)
<i>V</i> / Å ³	3033.21(15)
Form / Farbe	Block / Rot
Kristalldimension / mm	0.45 x 0.13 x 0.05
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	21423
Beobachtete Reflexe	96341
Parameterzahl	764
μ / mm ⁻¹	0.88
R _{int}	0.050
R ₁ / wR ₂	4.8 / 11.9
R-Werte: beobachtete Reflexe, F ² > 2 σ (F ²)	

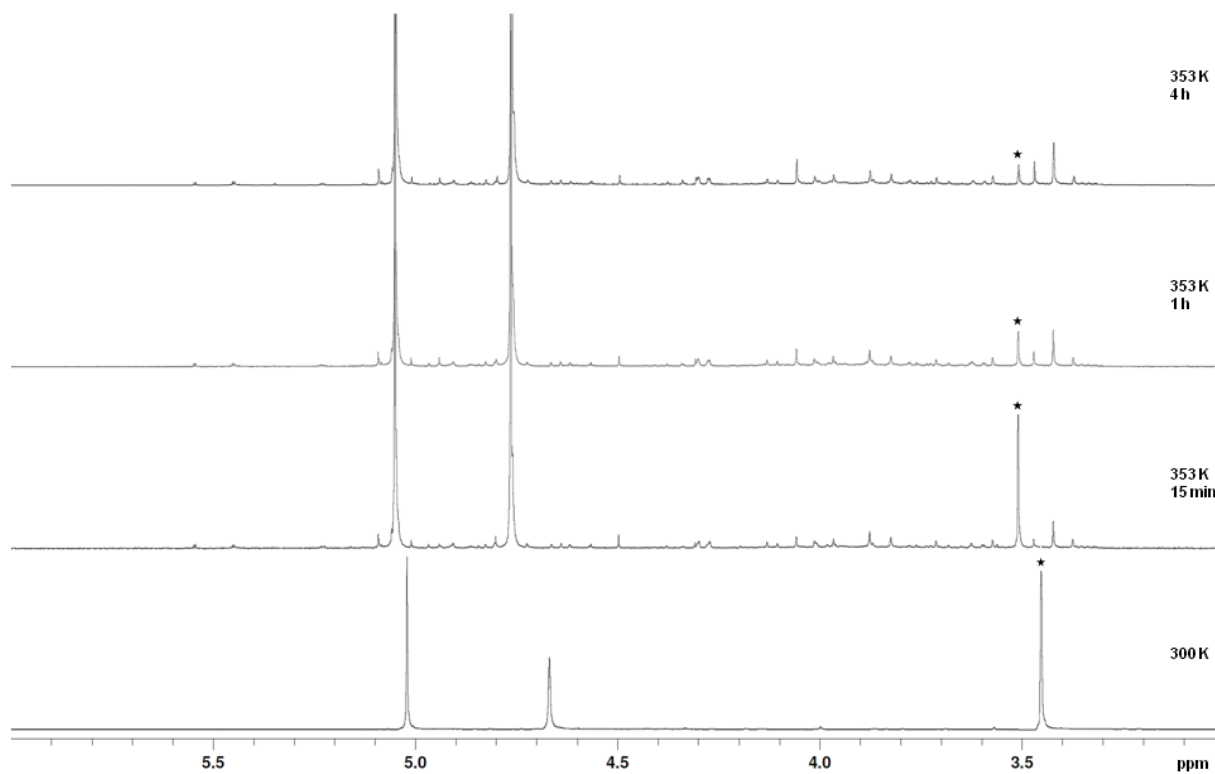
4.4.17 [(5,6-Bis(2-cyanoethylsulfanyl)-1,10-phenanthrolin)bis(2,2'-pyridin-1'-yl-phenyl)-iridium(III)]hexafluorophosphat*CH₂Cl₂ (39-PF₆*CH₂Cl₂)

Summenformel	C ₄₀ H ₃₀ IrN ₆ S ₂ PF ₆ *CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	1080.92
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
a / Å	18.2827(12)
b / Å	17.2083(11)
c / Å	15.2584(10)
α / °	90.0
β / °	122.753(1)
γ / °	90.0
V / Å ³	4037.3(5)
Form / Farbe	Block / Gelb
Kristalldimension / mm	0.73 x 0.14 x 0.12
Z	4
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	7002
Beobachtete Reflexe	34484
Parameterzahl	289
μ / mm ⁻¹	3.65
R _{int}	0.035
R ₁ / wR ₂	3.9 / 10.6
R-Werte: beobachtete Reflexe, F ² > 2σ(F ²)	

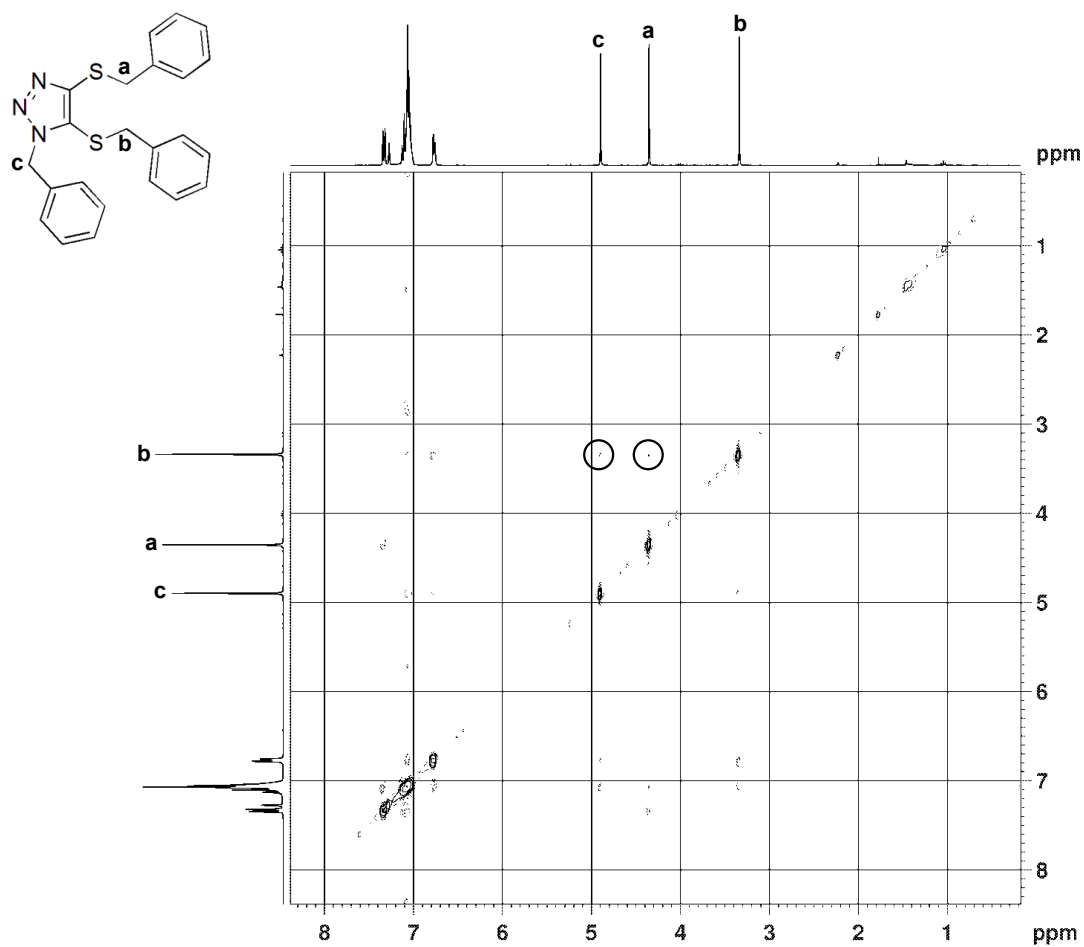
**4.4.18 [Bis(2,2'-pyridin-1'-yl-phenyl)iridium(III)(N,N'-1,10-phenanthrolin-5,6-dithiolato)-
(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)]hexafluorophosphat*6.5C₆H₅F
(40-PF₆*C₆H₅F)**

Summenformel	C ₆₀ H ₄₆ F ₆ IrN ₄ NiP ₃ S ₂ *6.5(C ₆ H ₅ F)
Molekulargewicht / g* ⁻¹ mol ⁻¹	1969.60
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> / Å	21.786(4)
<i>b</i> / Å	14.477(2)
<i>c</i> / Å	25.152(5)
<i>α</i> / °	90.0
<i>β</i> / °	91.315(11)
<i>γ</i> / °	90.0
<i>V</i> / Å ³	7931(2)
Form / Farbe	Plättchen / Gelb
Kristalldimension / mm	0.45 x 0.17 x 0.02
<i>Z</i>	4
Temperatur / K	173
Wellenlänge / Å	0.71073
Unterscheidbare Reflexe	7372
Beobachtete Reflexe	33131
Parameterzahl	374
<i>μ</i> / mm ⁻¹	2.11
<i>R</i> _{int}	0.173
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	7.6 / 18.3
R-Werte: beobachtete Reflexe, $F^2 > 2\sigma(F^2)$	

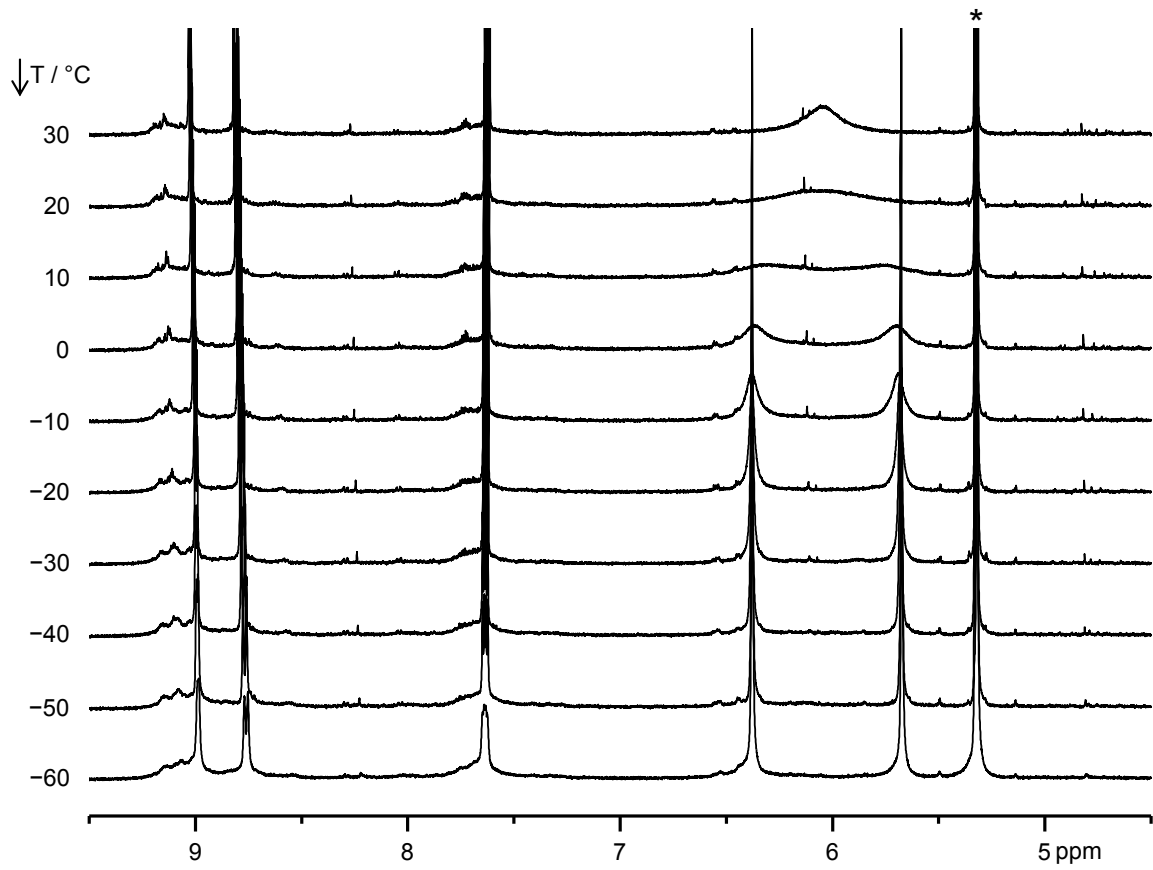
5. Anhang: Spektren



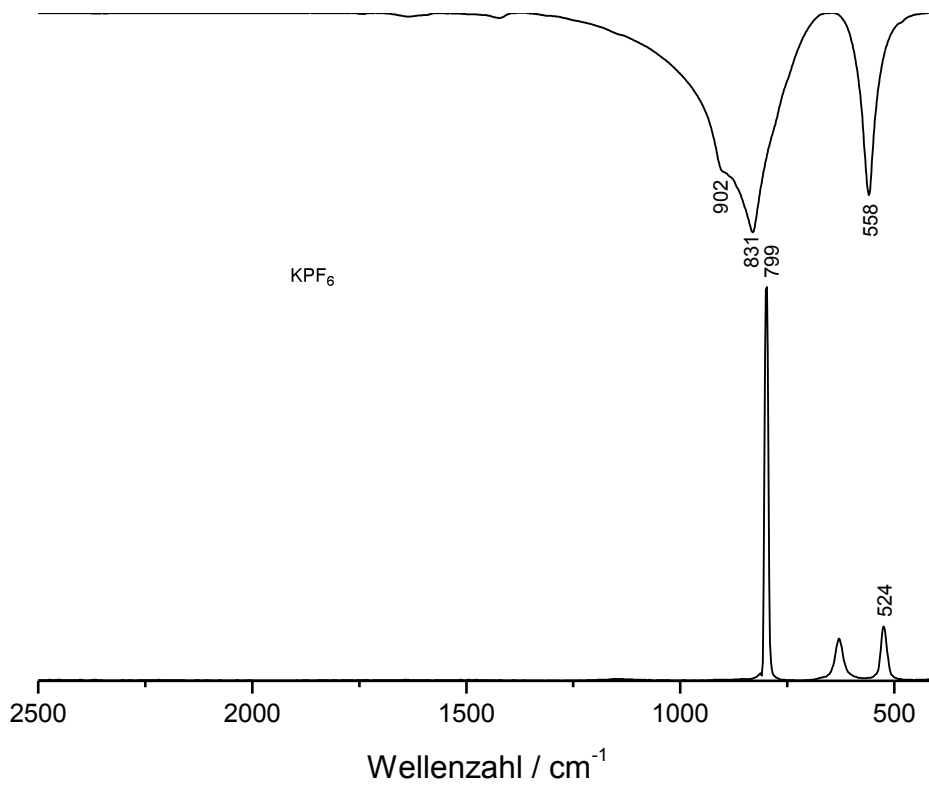
Anhang 1: Ausschnitt eines zeitabhängigen ¹H-NMR-Spektrums einer äquimolaren Mischung aus **11** und Bis(benzylsulfanyl)acetylen in d⁸-Toluol. *: Relevantes CH₂-Signal des Bis(benzylsulfanyl)acetylen.



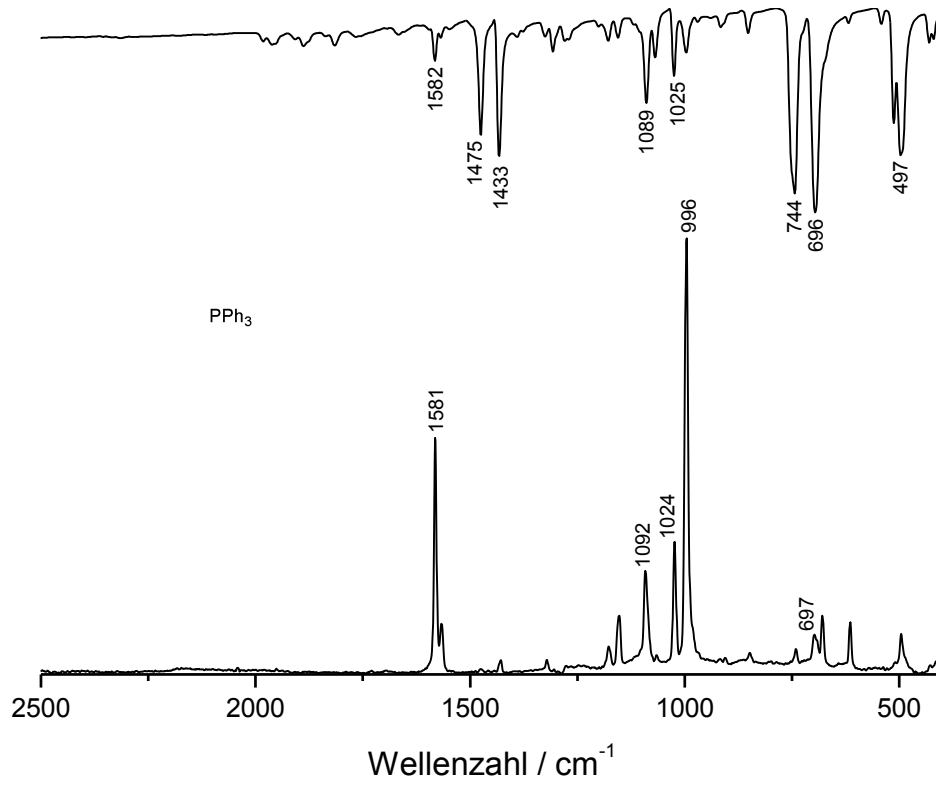
Anhang 2: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrum der Verbindung **20** (in C_6D_6). Die Korrelationen auf Grund des *Nuclear Overhauser Effects* sind mit einem Kreis markiert.



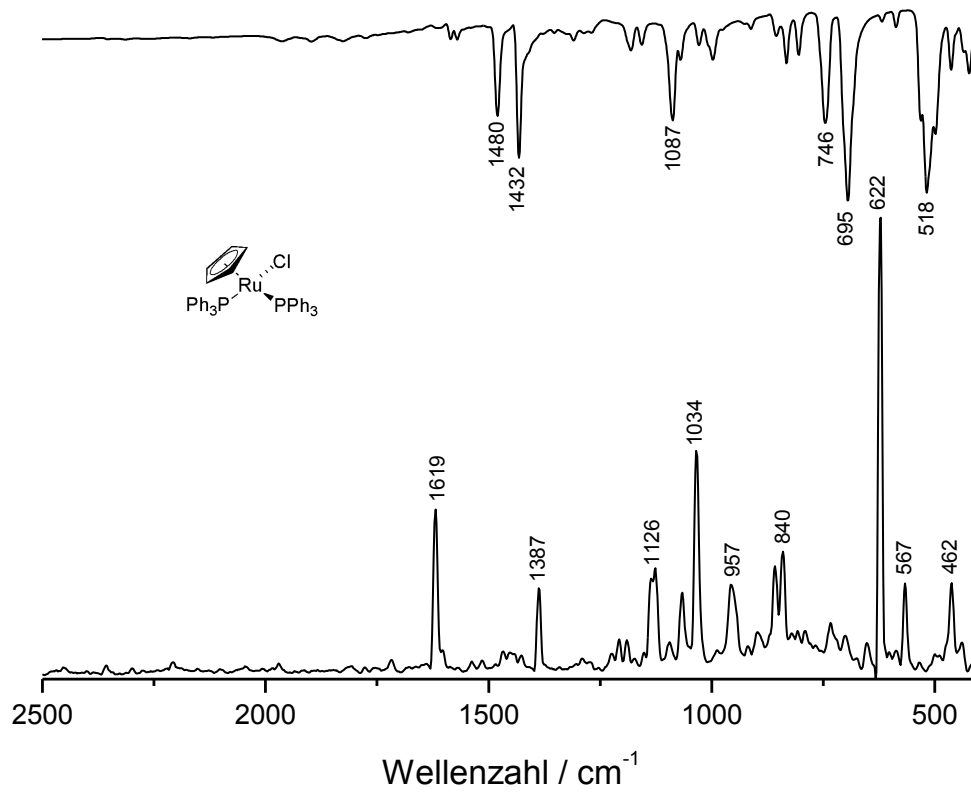
Anhang 3: Temperatur-abhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32** (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2^*$).



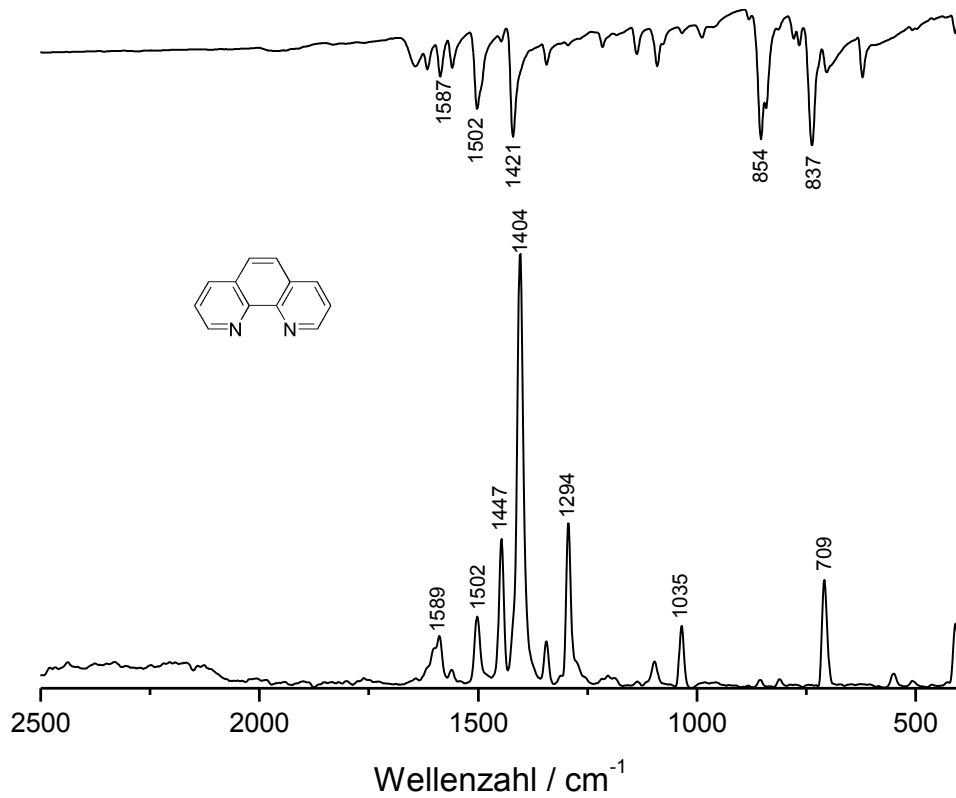
Anhang 4: Ausschnitte aus einem IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten, 473 nm) von KPF_6 .



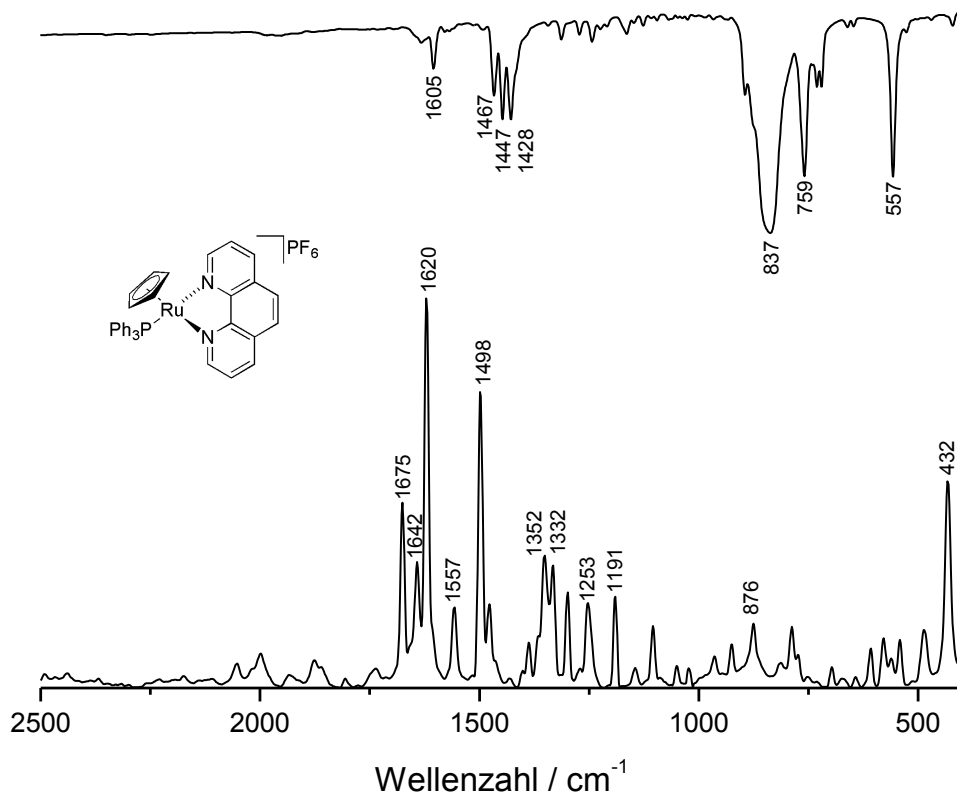
Anhang 5: Ausschnitte aus einem IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten, 473 nm) von PPh_3 .



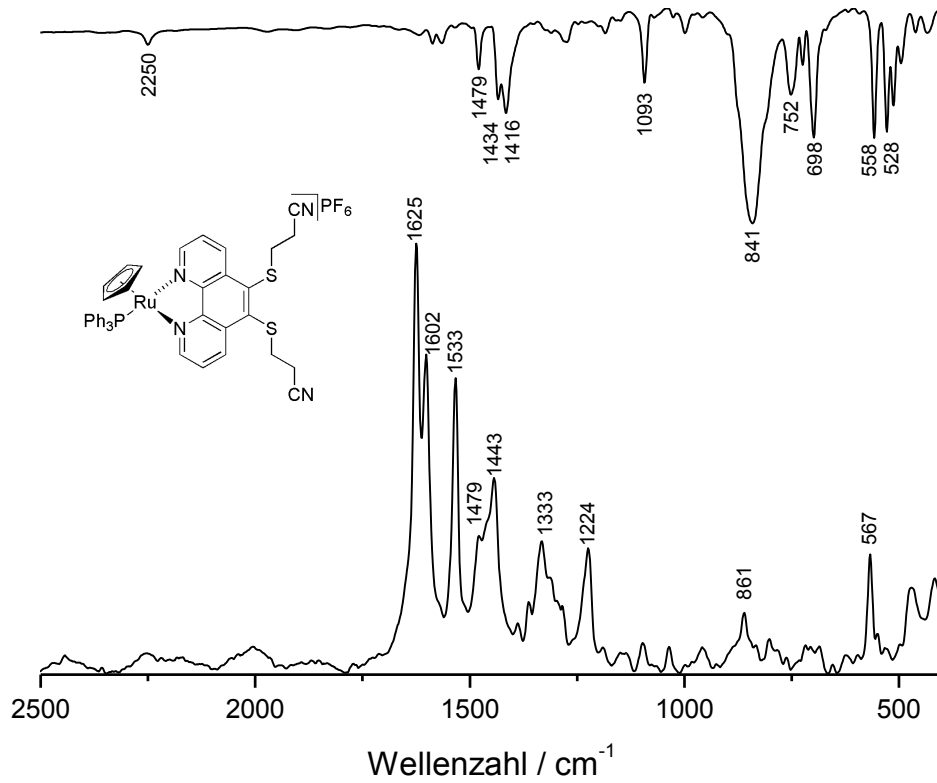
Anhang 6: Ausschnitte aus einem IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten, 473 nm) von $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}]$.



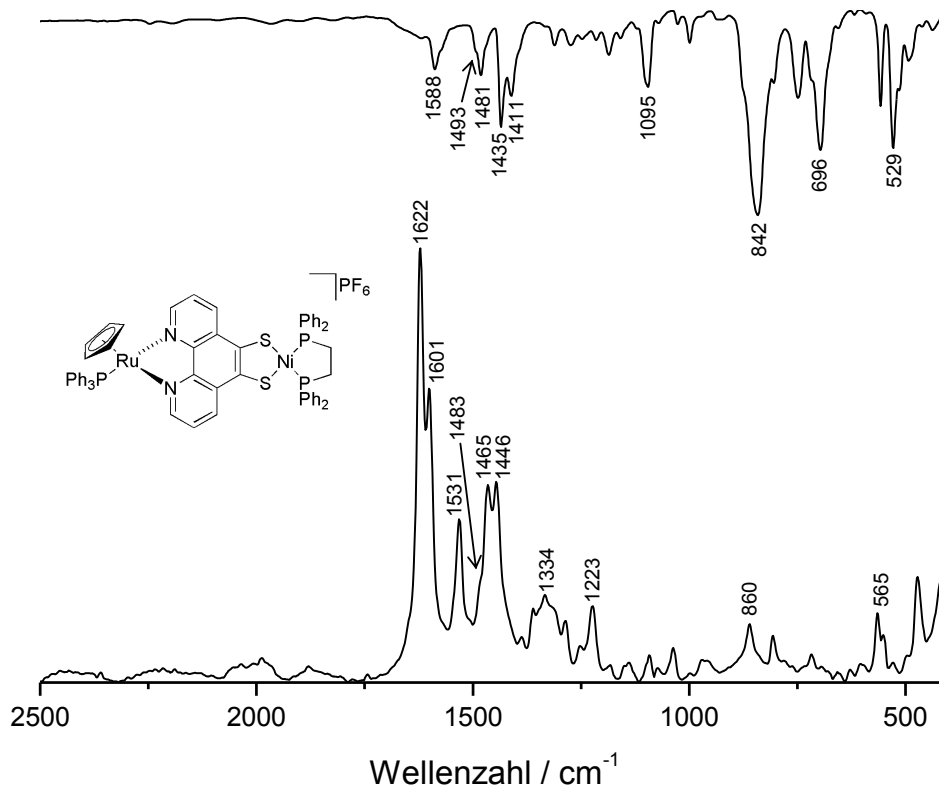
Anhang 7: Ausschnitte aus einem IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten, 473 nm) von phen.



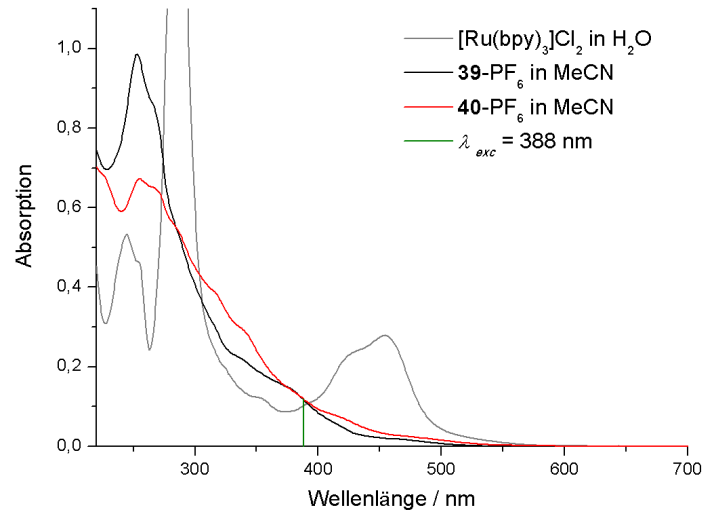
Anhang 8: Ausschnitte aus einem IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten, 473 nm) von $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{phen})](\text{PF}_6)$.



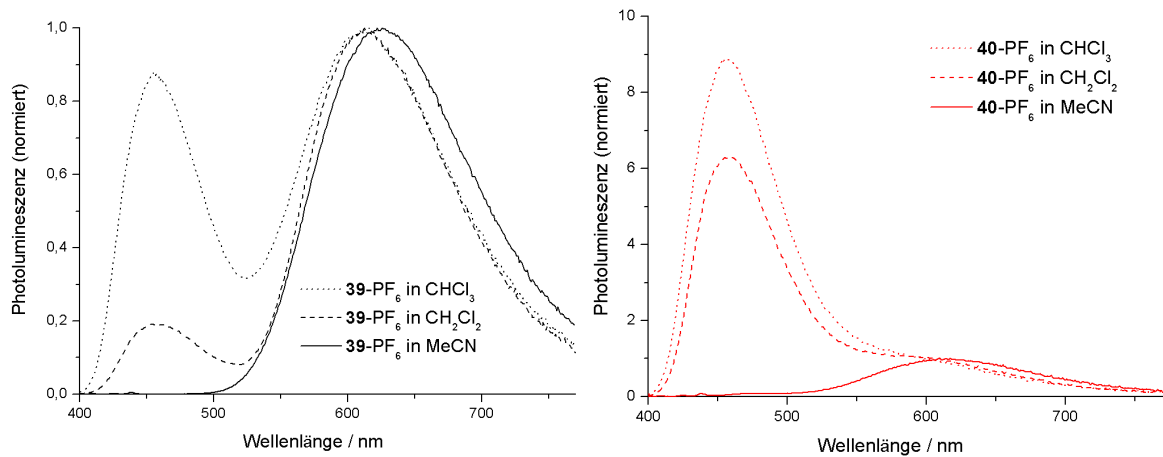
Anhang 9: Ausschnitte aus einem IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten, 473 nm) von **34**-PF₆.



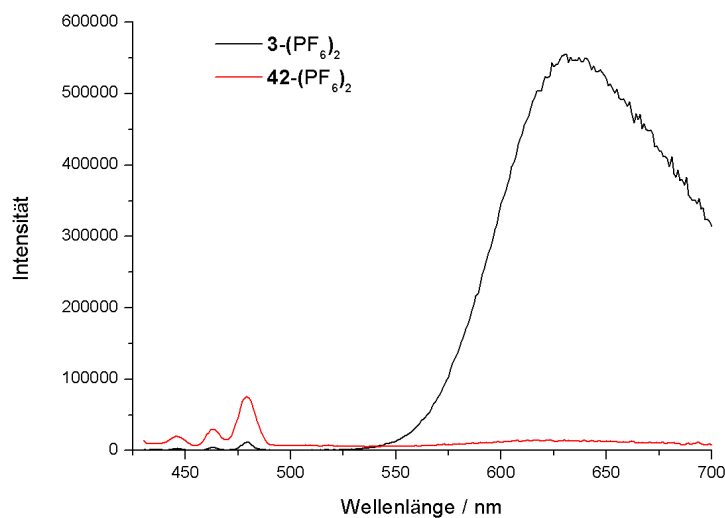
Anhang 10: Ausschnitte aus einem IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten, 473 nm) von **35**-PF₆.



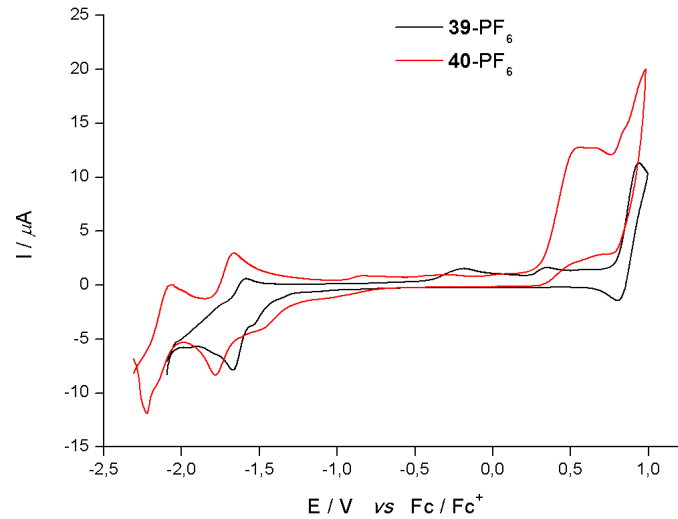
Anhang 11: Stationäre Absorptionsspektren von 39-PF₆ und 40-PF₆ (jeweils in entgastem MeCN) sowie dem Lumineszenzstandard [(bipy)₃Ru]Cl₂ (in H₂O).



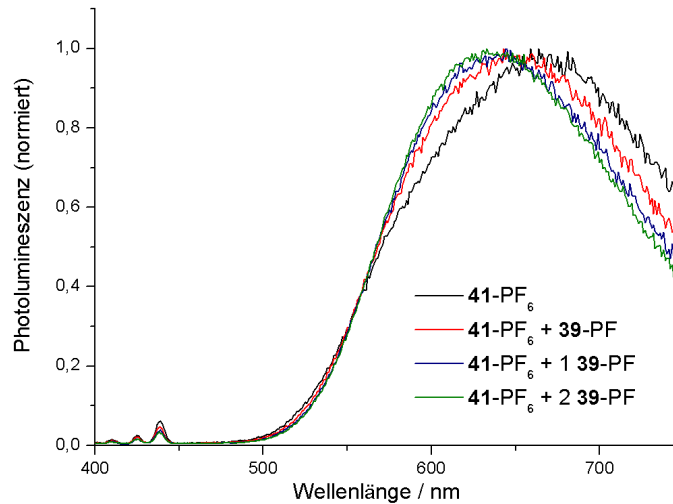
Anhang 12: Normierte Emissionsspektren von 39-PF₆ (links) und 40-PF₆ (rechts) in Chloroform (gepunktet), Dichlormethan (gestrichelt) und Acetonitril (jeweils entgast; Das Maximum der Emissionsbande um 620 nm wurde auf den Wert 1 normiert).



Anhang 13: Vergleich der Lumineszenz-Spektren des einkernigen 3-(PF₆)₂ (schwarz) und des zweikernigen 42-(PF₆)₂ (rot) (Anregung bei 420 nm in nicht-entgastem MeCN).



Anhang 14: Zyklovoltammogramme des einkernigen **39-PF₆** (schwarz) und des zweikernigen **40-PF₆** (rot) (in CH₃CN, 0.15 M *n*-Bu₄NPF₆, 150 mV/s).



Anhang 15: Emissionsspektrum von **41-PF₆** (schwarz) und nach schrittweiser Zugabe von **39-PF₆** (in entgastem CH₃CN) (rechts).

6. Literaturverzeichnis

- [1] R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *12*, 295.
- [2] A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, *Solid State Communications* **1987**, *62*, 57.
- [3] R. H. Holm, E. I. Solomon, A. Majumdar, A. Tenderholt, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 993.
- [4] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 3221.
- [5] C. K. Jørgensen, *Coordination Chemistry Reviews* **1966**, *1*, 164.
- [6] a) D. Sellmann, H. Binder, D. Häußinger, F. W. Heinemann, J. Sutter, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *300–302*, 829; b) K. P. Butin, E. K. Belaglazkina, N. V. Zyk, *Russian Chemical Reviews* **2005**, *74*, 531; c) S. Šoralová, M. Breza, M. Gróf, *Polyhedron* **2011**, *30*, 307.
- [7] a) K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 5345; b) K. Ray, S. DeBeer George, E. I. Solomon, K. Wieghardt, F. Neese, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 2783.
- [8] a) A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. S. Dhindsa, J. A. K. Howard, A. E. Underhill, *Polyhedron* **2001**, *20*, 537; b) W. E. Geiger, T. E. Mines, F. C. Senfleber, *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 2141; c) W. Liu, R. Wang, X.-H. Zhou, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Organometallics* **2007**, *27*, 126; d) S. Rabaça, M. Almeida, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1493; e) D. Simão, H. Alves, D. Belo, S. Rabaça, Elsa B. Lopes, Isabel C. Santos, V. Gama, Maria T. Duarte, Rui T. Henriques, H. Novais, M. Almeida, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 3119; f) G. Bähr, G. Schleitzer, *Chemische Berichte* **1955**, *88*, 1771; g) S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5260.
- [9] R. Williams, E. Billig, J. H. Waters, H. B. Gray, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 43.
- [10] M. J. Baker-Hawkes, E. Billig, H. B. Gray, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 4870.
- [11] D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 1398.
- [12] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 948.
- [13] C. S. Velazquez, T. F. Baumann, M. M. Olmstead, H. Hope, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 9997.
- [14] M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *208*, 115.
- [15] a) S. Rabaça, M. C. Duarte, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, M. Fourmigué, R. T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1999; b) L. K. Keniley, L. Ray, K.

- Kovnir, L. A. Dellinger, J. M. Hoyt, M. Shatruk, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1307; c) J. Qin, L. Hu, G.-N. Li, X.-S. Wang, Y. Xu, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Organometallics* **2011**, *30*, 2173; d) B. Chesneau, A. I. Passelande, P. t. Hudhomme, *Organic Letters* **2009**, *11*, 649.
- [16] J. Brey, A. J. Stoll, *Acta Crystallographica Section C* **1996**, *52*, 1174.
- [17] D. Onggo, M. L. Scudder, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Journal of Molecular Structure* **2005**, *738*, 129.
- [18] a) K. R. Rupesh, S. Deepalatha, M. Krishnaveni, R. Venkatesan, S. Jayachandran, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2006**, *41*, 1494; b) J. V. Lockard, S. Kabehie, J. I. Zink, G. Smolentsev, A. Soldatov, L. X. Chen, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 14521; c) H. Frisell, B. Aakermark, *Organometallics* **1995**, *14*, 561.
- [19] P. Comba, R. Krämer, A. Mokhir, K. Naing, E. Schatz, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 4442.
- [20] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *1991*, 737; b) M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6841.
- [21] a) S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Guthmüller, L. González, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 4073; b) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 6215.
- [22] E. Reisner, J. C. Fontecilla-Camps, F. A. Armstrong, *Chemical Communications* **2009**, *0*, 550.
- [23] S. Welter, F. Lavolet, E. Cecchetto, F. Vergeer, L. De Cola, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2417.
- [24] D. Schallenberg, Diplomarbeit thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (Münster), **2009**.
- [25] a) D. Vijay, G. N. Sastry, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2005**, *732*, 71; b) F. Diehl, H. Meyer, A. Schweig, B. A. Hess, J. Fabian, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 7651.
- [26] T. Wu, M. Li, D. Li, X.-C. Huang, *Cryst. Growth. Des.* **2008**, *8*, 568.
- [27] a) Y. Wang, J. J. R. F. Da Silva, A. J. L. Pombeiro, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, R. A. Henderson, R. L. Richards, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1995**, *0*, 1183; b) A. C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner, P. Kiprof, *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 224.
- [28] a) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7798; b) W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 9616.
- [29] M. J. Meel, Dissertation thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (Münster), **2009**.
- [30] R. B. King, R. H. Reimann, *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 179.

- [31] W. W. Seidel, M. J. Meel, D. Schallenberg, T. Pape, A. Villinger, D. Michalik, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010, 5523.
- [32] C. P. Casey, S. Kraft, D. R. Powell, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 3771.
- [33] C. P. Casey, T. L. Underiner, P. C. Vosejпка, J. A. Gavney, P. Kiprof, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10826.
- [34] O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman, F. E. Hahn, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 131, 306.
- [35] B. M. Foxman, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1975**, 0, 221.
- [36] C. P. Casey, J. R. Nash, C. S. Yi, A. D. Selmeczy, S. Chung, D. R. Powell, R. K. Hayashi, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 722.
- [37] a) R. J. Deeth, S. J. Dossett, M. Green, M. F. Mahon, S. J. Rumble, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 0, 593; b) S. Dossett, J., M. Green, M. Mahon, F., J. McInnes, M., C. Vaughan, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 0, 3671.
- [38] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, J. K. Felixberger, R. A. Paciello, P. Kiprof, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch.* **1988**, Teil **B**, 3191.
- [39] a) N. Suzuki, D. Hashizume, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 1307; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, 719.
- [40] W. Hirpo, M. D. Curtis, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 5218.
- [41] H. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7 ed., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [42] E. Lippmann, T. Kerscher, B. Aechter, C. Robl, W. Beck, D. W. Price, M. Metz, P. Hofmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, 556, 207.
- [43] A. Haas, H.-U. Krächter, *Chemische Berichte* **1988**, 121, 1833.
- [44] W. Dachtler, Dissertation thesis, Universität Rostock (Rostock), **2013**.
- [45] A. Gomes, *Acta Crystallographica* **1967**, 23, 671.
- [46] a) M. A. Sridhar, N. K. Lokanath, J. S. Prasad, K. S. Rangappa, N. V. A. Kumar, D. G. B. Gowda, *Mol. Cryst. Liq., Cryst. Sci. Technol., Sec. A* **1998**, 319, 137; b) L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 15998; c) Y. Nagawa, M. Goto, K. Honda, H. Nakanishi, *Acta Crystallographica Section C* **1987**, 43, 147.
- [47] a) A. J. Birch, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1944**, 0, 430; b) H. V. Huynh, C. Schulze-Isfort, W. W. Seidel, T. Lügger, R. Fröhlich, O. Kataeva, F. E. Hahn, *Chemistry – A European Journal* **2002**, 8, 1327.
- [48] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 8923.

- [49] S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2011, 3067.
- [50] R. Huisgen, *Angewandte Chemie* **1963**, 75, 604.
- [51] V. K. Khlestkin, D. G. Mazhukin, A. Y. Tikhonov, T. V. Rybalova, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, *Synthesis* **2000**, 2000, 681.
- [52] L. A. Carpino, G. Y. Han, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92, 5748.
- [53] a) T. Zhu, G.-J. Boons, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 199; b) L. A. Carpino, G. Y. Han, *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, 37, 3404.
- [54] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 5806.
- [55] D. A. Flosser, R. A. Olofson, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 4275.
- [56] R. A. t. Youcef, M. I. D. Santos, S. Roussel, J.-P. Baltaze, N. g. Lubin-Germain, J. Uziel, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, 74, 4318.
- [57] C. Friedel, J. M. Craft, *Journal of the Chemical Society* **1877**, 32, 725.
- [58] W. W. Seidel, F. E. Hahn, T. Lügger, *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 6587.
- [59] W. W. Seidel, F. Ekkehardt Hahn, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 0, 2237.
- [60] A. Kutoglu, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1972**, 390, 195.
- [61] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 1729.
- [62] H. Köpf, T. Klapötke, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 667.
- [63] M. Nihei, M. Kurihara, J. Mizutani, H. Nishihara, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 2964.
- [64] a) K. G. Landis, A. D. Hunter, T. R. Wagner, L. S. Curtin, F. L. Filler, S. A. Jansen-Varnum, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, 282, 155; b) N. Lardiés, E. Cerrada, M. Laguna, *Polyhedron* **2006**, 25, 2785.
- [65] S. P. Kaiwar, A. Vodacek, N. V. Blough, R. S. Pilato, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 9211.
- [66] a) J. K. Hsu, C. J. Bonangelino, S. P. Kaiwar, C. M. Boggs, J. C. Fettinger, R. S. Pilato, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 4743; b) S. P. Kaiwar, J. K. Hsu, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. S. Pilato, *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 4234.
- [67] G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, G. K. Campbell, *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 2403.
- [68] W. W. Seidel, Rostock, **2013**.
- [69] a) T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1975**, 0, 1; b) R. S. McDaniel, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **1969**, 25, 1381.
- [70] a) H. L. M. van Gaal, J. P. J. Verlaan, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, 133, 93; b) C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, 247, c29.

- [71] B. S. Lim, D. V. Fomitchev, R. H. Holm, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 4257.
- [72] S. Rau.
- [73] a) A. Fürstner, H. Weidmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *354*, 15; b) T. I. Kückmann, M. Hermsen, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3449; c) H. W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 443.
- [74] a) A. Krasovskiy, A. Gavryushin, P. Knochel, *Synlett* **2005**, *2005*, 2691; b) H.-D. Yin, J. Zhai, Y.-Y. Sun, D.-Q. Wang, *Polyhedron* **2008**, *27*, 663.
- [75] E. Rüba, W. Simanko, K. Mauthner, K. M. Soldouzi, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1999**, *18*, 3843.
- [76] a) M. O. Albers, D. C. Liles, D. J. Robinson, E. Singleton, *Organometallics* **1987**, *6*, 2179; b) M. O. Albers, D. J. Robinson, E. Singleton, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *311*, 207.
- [77] a) M. Reiher, G. Brehm, S. Schneider, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 734; b) M. Muniz-Miranda, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 7803.
- [78] a) C. J. Carrano, M. W. Carrano, K. Sharma, G. Backes, J. Sanders-Loehr, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1865; b) D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 955; c) P. J. Desrochers, K. W. Nebesny, M. J. LaBarre, M. A. Bruck, G. F. Neilson, R. P. Sperline, J. H. Enemark, G. Backes, K. Wieghardt, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 15.
- [79] a) S. Lalitha, G. V. R. Chandramouli, P. T. Manoharan, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 1492; b) J. L. Wootton, J. I. Zink, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 7251.
- [80] a) H. H. Perkampus, W. Rother, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1974**, *30*, 597; b) D. A. Thornton, G. M. Watkins, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1991**, *47*, 1085; c) J. R. Schoonover, K. M. Omberg, J. A. Moss, S. Bernhard, V. J. Malueg, W. H. Woodruff, T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 2585; d) Y. J. Chang, X. Xu, T. Yabe, S. C. Yu, D. R. Anderson, L. K. Orman, J. B. Hopkins, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 729.
- [81] P. G. Pickup, R. A. Osteryoung, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2707.
- [82] a) F. Gärtner, D. Cozzula, S. Losse, A. Boddien, G. Anilkumar, H. Junge, T. Schulz, N. Marquet, A. Spannenberg, S. Gladiali, M. Beller, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 6998; b) H. Junge, N. Marquet, A. Kammer, S. Denurra, M. Bauer, S. Wohlrab, F. Gärtner, M.-M. Pohl, A. Spannenberg, S. Gladiali, M. Beller, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 12749.
- [83] T. Hajra, J. K. Bera, V. Chandrasekhar, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *372*, 53.
- [84] S. Ardo, G. J. Meyer, in *Energy Production and Storage* (Ed.: R. H. Crabtree), Wiley, **2010**, pp. 265.
- [85] a) S. Bernhard, J. A. Barron, P. L. Houston, H. D. Abruña, J. L. Ruglovksy, X. Gao, G. G. Malliaras, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13624; b) A. P.

- Halverson, T. A. Elmaaty, L. W. Castle, *Journal of Coordination Chemistry* **2011**, *64*, 3693.
- [86] C. Dragonetti, L. Falciola, P. Mussini, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, M. Ramon, M. Muccini, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 8533.
- [87] A. Neubauer, S. Lochbrunner, Institut für Physik, Rostock, **2013**.
- [88] K. Nakamaru, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1982**, *55*, 2697.
- [89] S. M. Arachchige, K. J. Brewer, in *Energy Production and Storage* (Ed.: R. H. Crabtree), Wiley, **2010**, p. 143.
- [90] E. C. Glazer, D. Magde, Y. Tor, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8544.
- [91] N. Onozawa-Komatsuzaki, R. Katoh, Y. Himeda, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2003**, *76*, 977.
- [92] N. Boens, W. Qin, N. Basarić, J. Hofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Lefèvre, B. Valeur, E. Gratton, M. vandeVen, N. D. Silva, Y. Engelborghs, K. Willaert, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. J. W. G. Visser, A. van Hoek, J. R. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. G. Szabo, D. T. Krajcarski, N. Tamai, A. Miura, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 2137.
- [93] a) T. Förster, *Annalen der Physik* **1948**, *437*, 55; b) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- [94] U. o. California, 10.12.2009 ed., **2009**.
- [95] a) J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Coordination Chemistry Reviews* **1991**, *111*, 237; b) J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, J. M. Rehm, R. Eisenberg, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1332; c) J. A. Zuleta, C. A. Chesta, R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8916.
- [96] L. Dura, T. Beweries, U. Rosenthal, Leibnitz-Institut für Katalyse, Rostock, **2012**.
- [97] Autorenkollektiv, *Organikum*, Vol. 23, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [98] H. Brockmann, H. Schodder, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1941**, *74*, 73.
- [99] G. Hesse, I. Daniel, G. Wohlleben, *Angewandte Chemie* **1952**, *64*, 103.
- [100] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [101] a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 877; b) K. Wang, in *Dithiolene Chemistry - Synthesis, Properties and Applications*, Vol. 52, 1 ed. (Ed.: E. I. Stiefel), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2004**, pp. 267.
- [102] T.-S. Chou, J.-J. Yuan, C.-H. Tsao, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 18.
- [103] W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *2007*, 3526.
- [104] L. P. Spencer, R. Altwer, P. Wei, L. Gelmini, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3841.

- [105] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 1698.
- [106] L. Campbell-Verduyn, P. H. Elsinga, L. Mirfeizi, R. A. Dierckx, B. L. Feringa, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2008**, *6*, 3461.
- [107] a) Q.-X. Liu, L.-N. Yin, J.-C. Feng, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 3655; b) C. T. Hoang, F. Bouillère, S. Johannesen, A. s. Zulauf, C. c. Panel, A. Pouilhès, D. Gori, V. r. Alezra, C. Kouklovsky, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 4177.
- [108] J. A. S. Bomfim, F. P. de Souza, C. A. L. Filgueiras, A. G. de Sousa, M. T. P. Gambardella, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1567.
- [109] T. S. Lobana, G. Bawa, G. Hundal, R. J. Butcher, A. Castineiras, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 1447.
- [110] R. E. Gerber, C. Hasbun, L. G. Dubenko, M. F. King, D. E. Bierer, *Organic Synthesis Collection* **2004**, *10*, 186.
- [111] B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics* **2002**, *21*, 2544.
- [112] G. R. Newkome, K. J. Theriot, F. R. Fronczek, B. Villar, *Organometallics* **1989**, *8*, 2513.
- [113] B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 3334.
- [114] S. Ardo, Y. Sun, A. Staniszewski, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 6696.
- [115] W. Huang, T. Ogawa, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1379.