

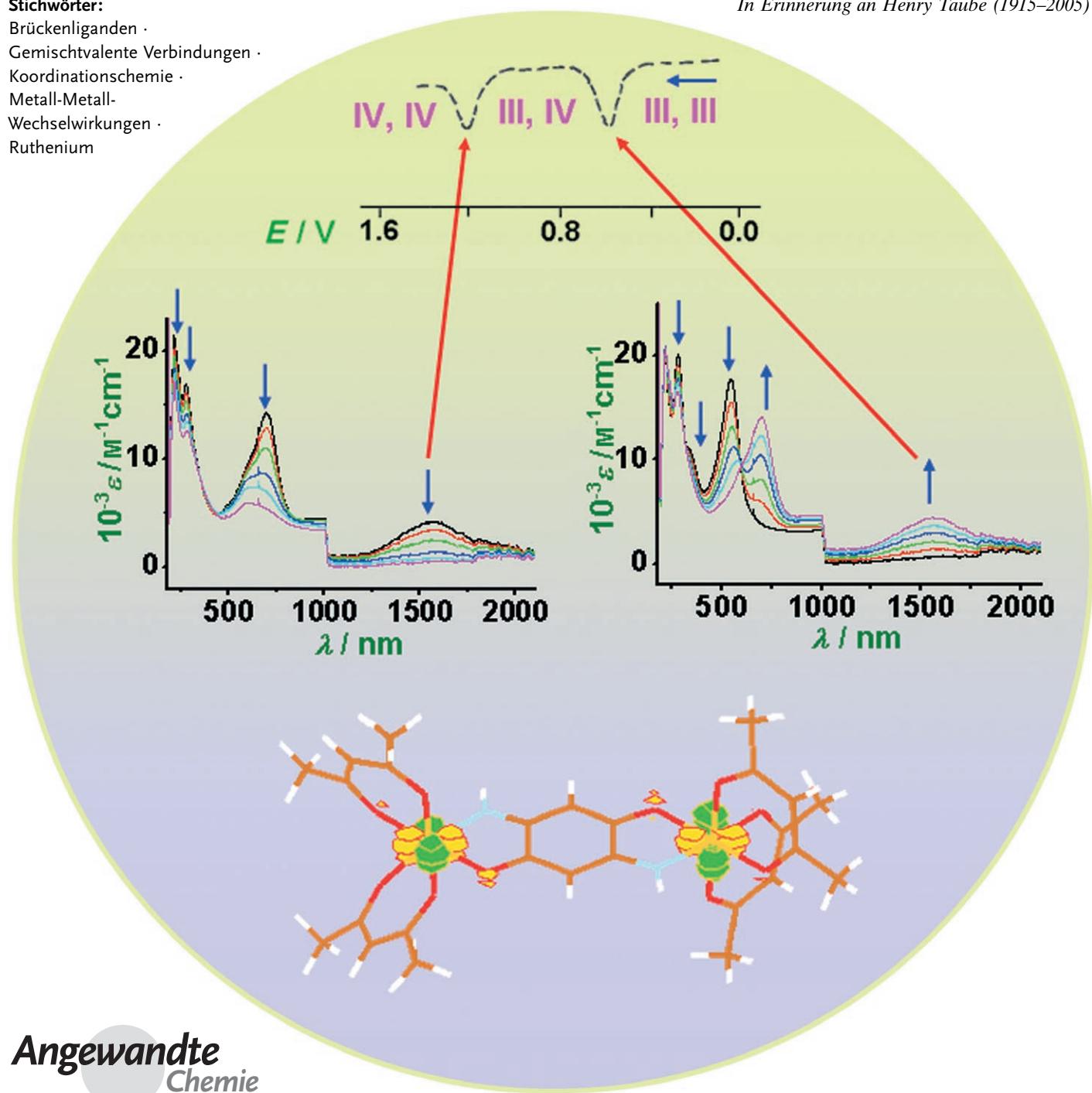
Unkonventionelle gemischtvalente Komplexe des Rutheniums und Osmiums

Wolfgang Kaim* und Goutam Kumar Lahiri*

Stichwörter:

Brückenliganden ·
Gemischtvalente Verbindungen ·
Koordinationschemie ·
Metall-Metall-
Wechselwirkungen ·
Ruthenium

In Erinnerung an Henry Taube (1915–2005)



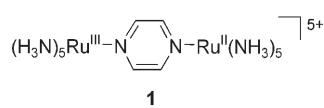
In den letzten Jahren ist es gelungen, das Repertoire gemischtvaleenter Ruthenium- und Osmiumkomplexe über konventionelle Systeme hinaus zu erweitern, indem anspruchsvollere Liganden eingesetzt und vielgestaltigere Koordinationssituationen herbeigeführt wurden. Zu den angewendeten Strategien zählen sowohl die Nutzung mehrzähliger Liganden (die zu mehrkernigen Komplexen und Chelatkomplexen führen) als auch der Einsatz einer oder mehrerer selbst redoxaktiver Komponenten („nicht-unschuldige“ Liganden; Stichwort: Oxidationsstufenambivalenz). Diese Untersuchungen geben tiefere Einblicke in die Abläufe von Elektronentransfers zwischen Metallen und Liganden. Gemischtvalente Materialien können in der molekularen Elektronik und im „molecular computing“ Anwendung finden.

1. Einführung

1.1. Gemischtvalenz

Das Konzept der Valenz („Wertigkeit“) mag zeitweise selbst in der anorganischen Chemie in Verruf geraten sein, es hat jedoch in letzter Zeit – nicht zuletzt dank der kompetenten Anwendung der verfügbaren Palette moderner physikalischer Methoden – ein Comeback erlebt.^[1] Häufig zu finden ist in diesem Zusammenhang der Begriff der Gemischtvalenz,^[2,3] wobei die Beispiele vom kleinstmöglichen (ionischen) Molekül H_2^+ mit einer H-Oxidationsstufe von 0.5 bis zu Koordinationspolymeren wie dem Berliner Blau, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, (Fe^{III} und Fe^{II}) reichen. Zu den gemischtvallenten Verbindungen zählen auch viele natürlich vorkommende Systeme aus der Geo- und Biosphäre wie etwa Fe_3O_4 (Magnetit) oder die Stufe $\{(Cys)_2Fe^{II}(\mu-S)_2Fe^{III}(Cys)_2\}$ der $[2Fe-2S]^+$ -Zentren in Proteinen; die genannten Beispiele mit $Fe^{III}Fe^{II}$ -Kombination weisen bereits auf die weite Verbreitung und Stabilität der d^5/d^6 -Konfiguration hin.

Auch Ruthenium, das schwerere Homologe des Eisens, ist wegen der thermodynamischen und kinetischen Stabilität der benachbarten Oxidationsstufen Ru^{III} und Ru^{II} von großer Bedeutung,^[4] zu den entsprechenden Lehrbuchbeispielen zählen Systeme mit Metall-Metall-Bindung,^[5] atom- und molekülverbrückte Spezies wie das Creutz-Taube-Ion **1**^[6,7] und metallorganische Verbindungen.^[8,9]



Infolge der raschen Entwicklung dieses Forschungsgebiets sind mittlerweile mehrere wichtige Übersichtsartikel zu konventionellen, d.h. zweikernigen $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$ -Verbindungen $[\text{L}_x\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-BL})\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_x]$ ($\mu\text{-BL}$ = Brückenligand) mit überwiegend „unschuldigen“, d.h. nicht erkennbar redoxaktiven Brückenliganden erschienen.^[10-18] Das Interesse an diesen Verbindungen rührte ursprünglich vor allem daher, dass sie gute Testsysteme für experimentelle und theoretische Studien

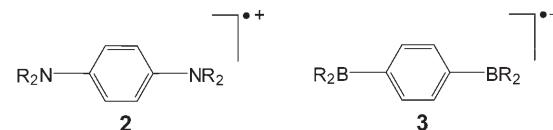
Aus dem Inhalt

1. Einführung	1809
2. Unkonventionelle gemischvalente Systeme	1812
3. Schlussfolgerungen und Ausblick	1825

zum Elektronentransfer waren.^[4,13,19] Später interessierte man sich mehr für den Einsatz fortgeschritten er spektroskopischer Methoden wie etwa Resonanz-Raman- oder Stark-Spektroskopie. Anwendungspotenzial gemischtaudenter Molekulare Elektronik (molekulare Drähte, Halter,^[16,22a,c] zelluläre Quantenpunkttau- und computerteile^[23,24] siehe Abschnitt 2.12).

pie^[20] sowie das Anwendungspotenzial gemischtvalenter Systeme für die molekulare Elektronik (molekulare Drähte^[15,16,21,22a,b] und Schalter,^[16,22a,c] zelluläre Quantenpunktautomaten, „molecular computing“^[23,24] siehe Abschnitt 2.12).

In der Folge wurde das Konzept brückenvermittelter Gemischtkovalenz auch auf organische und sogar Hauptgruppelement-organische Verbindungen übertragen, etwa auf halboxidierte Diamine^[25a,b] vom Typ der farbigen Wurster-Salze **2** oder auf halbreduzierte π -verbrückte Diborane wie **3**^[25c]



1.2. Parameter zur Charakterisierung gemischtvalenter Systeme

1.2.1. Die Komproportionierungskonstante

1.2.1. Die Komproportionierungskonstante

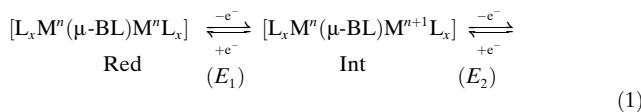
Zu den wesentlichsten Kenngrößen zweistufiger Redoxsysteme in Lösung gehört die Komproportionierungskonstante K_c , die aus Differenzen elektrochemischer Potentiale z. B. über polarographische oder cyclovoltammetrische Methoden oder auch über differenzielle Pulsvoltammetrie erhalten werden kann.^[10-12, 18] Gleichungen (1) und (2) illustrieren die zugehörigen Gleichgewichte am Beispiel (μ -BL)-verbrückter Metallkomplexfragmente $\{L_xM^{n/n+1}\}$ (L: terminale Coliganden).

[*] Prof. Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)

Fax: (+49) 711-685-64165
E-Mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. G. K. Lahiri
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology-Bombay
Powai, Mumbai 400076 (Indien)
Fax: (+91) 22-2572-3480
E-Mail: lahiri@chem.iitb.ac.in



$$K_c = \frac{[\text{Int}]^2}{[\text{Red}][\text{Ox}]} = 10^{\Delta E / 59 \text{ mV}} \quad \text{bei } 298 \text{ K} \quad (2)$$

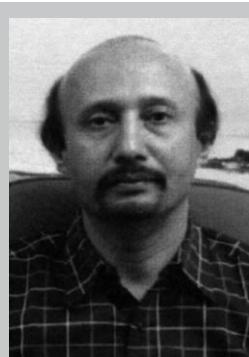
$$\Delta E = E_2 - E_1; \quad R T \ln K_c = n F \Delta E$$

K_c ist keine einfache Größe, denn die freie Energie ΔG_c der Komproportionierung wird stark von der Elektrolytumgebung beeinflusst.^[26] gemäß Gleichung (3) tragen mehrere

$$\Delta G_c = \Delta G_s + \Delta G_e + \Delta G_i + \Delta G_r + \Delta G_{af} + \Delta G_{ip} \quad (3)$$

Größen zu ΔG_c bei.^[12,27] Für den Fall kleiner K_c -Werte ist die Präsenz benachbarter Redoxzustände im Gleichgewicht zu berücksichtigen, was eine Korrektur über die Analyse konzentrationsabhängiger spektroskopischer Messungen erfordert kann.^[28] In Gleichung (3)^[12,27] stellt ΔG_s die statistische Verteilung dar, ΔG_e die elektrostatische Abstoßung positiv geladener Metallionen, ΔG_i einen induktiven Faktor, der die kompetitive Koordination des Brückenliganden durch die Metallionen berücksichtigt, ΔG_r steht für die Resonanzaustauschwechselwirkung, ΔG_{af} für antiferromagnetische Austauschstabilisierung z. B. des $M^{III}M^{III}$ -Zustands gegenüber einer gemischvalenten Form und ΔG_{ip} für Ionenpaareffekte in Abhängigkeit von der Ladung der Komplexe.

In diesem Zusammenhang ist vor der unspezifizierten Verwendung des Begriffs „Kopplung“ für gemischvalente Systeme zu warnen, da sich dieser sowohl auf die Stabilitätskostante aus elektrochemischen Messungen (K_c), auf elek-



Goutam Kumar Lahiri promovierte am Institut der Indian Association for the Cultivation of Science in Kalkutta, Indien, im Jahre 1990. Nach einem Postdoktorat bei A. M. Stolzenberg an der University of West Virginia, USA, wurde er an das Indian Institute of Technology in Bombay berufen, wo er als Professor tätig ist. Er wurde zum Fellow of the Indian Academy of Sciences in Bangalore gewählt und erhielt den B. M. Birla-Preis in Chemie. Seine Arbeiten umfassen hauptsächlich die Synthese, Reaktivitätsstudien, Elektronentransferaspekte und die Katalyse von Übergangsmetallkomplexen.

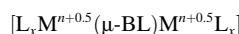


Wolfgang Kaim promovierte 1978 an der Universität Frankfurt am Main; dem schloss sich ein einjähriger Forschungsaufenthalt bei F. A. Cotton an der Texas A&M University, USA, an. Seit 1987 hat er einen Lehrstuhl für Komplexforschung an der Universität Stuttgart inne. Seine Forschungstätigkeit ist in etwa 500 Veröffentlichungen dokumentiert; die Arbeiten befassen sich mit chemischen und spektroskopischen Konsequenzen von Elektronentransfer und der Charakterisierung ungewöhnlicher Redoxzustände in neu synthetisierten Verbindungen.

tronische Wechselwirkung (V_{ab}) als auch auf magnetische Austauschphänomene (J) beziehen kann. Außerdem ist das Auftreten einer signifikanten Gleichgewichtskonstante K_c für die Zwischenstufe allein kein Beleg für den gemischvalenten Charakter eines solchen Intermediats [A in Gleichung (4)];



A, lokalisierte Gemischvalenz



B, delokalisierte Gemischvalenz

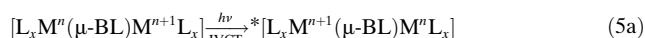


C, Radikalkomplex

Valenzausgleich (**B**) sowie die teilweise oder sogar vollständige Einbeziehung des Brückenliganden als Elektronentransferkomponente (**C**) sind als Alternativen zu prüfen. Die Kombination von z. B. elektrochemischer Gleichgewichtsanalyse mit spektroskopischer Identifizierung („Spektroelektrochemie“) ist zu einer sehr nützlichen Methode für die Untersuchung von Gemischvalenz geworden, wie wir in diesem Aufsatz noch mehrfach zeigen werden.

1.2.2. Die elektronische Wechselwirkung

Oft sind die Intervalenz-Charge-Transfer(IVCT)-Absorptionen der „sichtbarste“ Hinweis auf eine gemischvalente Situation. Sie entstehen durch intramolekulare Elektronenübergänge [Gl. (5a,b)] vom elektronenreichen niede-



valenten Atom zum elektronenarmen Atom höherer Wertigkeit.^[2,14] Die entsprechenden Banden aus Absorptionspektroskopie im sichtbaren Bereich (etwa für Berliner Blau) oder im Nahinfrarotbereich (z. B. bei 1570 nm für das Creutz-Taube-Ion **1**,^[6] Abbildung 1) können asymmetrisch und strukturiert sein sowie sehr unterschiedliche Intensität aufweisen, was ihre Untersuchung wegen der geringeren Empfindlichkeit von Detektoren im Infrarotbereich erschweren kann.

Das Interesse an Energie, Intensität, Bandenform und Bandbreite von IVCT-Absorptionsbanden resultiert daraus, dass sie die elektronische Wechselwirkung – wenn auch nicht immer eindeutig – widerspiegeln.^[17–19] Im klassischen Fall ist die Bandenbreite auf halber Höhe ($\Delta\nu_{1/2}$) mit dem Energiemaximum (E_{\max}) des Übergangs gemäß der Hush-Beziehung (6) verknüpft.^[19a] Weiter nach Hush kann die elektro-

$$\Delta\nu_{1/2} = [2.31 \times 10^3 (E_{\max})]^{1/2} \quad (6)$$

nische Kopplungsenergie V_{ab} aus einer symmetrischen IVCT-Absorptionsbande nach Gleichung (7) dargestellt werden,

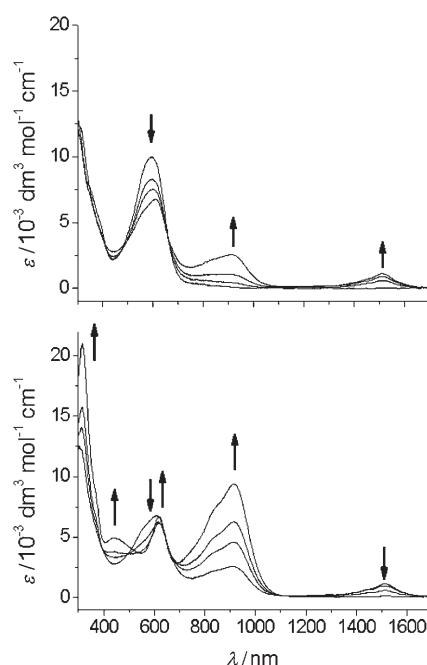


Abbildung 1. Spektroelektrochemische Änderungen beim Übergang von $[(\text{Cym})\text{Ru}^0(\mu\text{-abpy})\text{Ru}^0\text{Cl}(\text{Cym})]^+$ zu $[(\text{Cym})\text{Ru}^1(\mu\text{-abpy}^{2-})\text{Ru}^1(\text{Cym})]^+$ (oben) und von $[(\text{Cym})\text{Ru}^1(\mu\text{-abpy}^{2-})\text{Ru}^1(\text{Cym})]^+$ zu $[(\text{Cym})\text{Ru}(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{Cym})]$ (unten) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ ($\text{Cym} = 1^6\text{-}p\text{-Cymol}$, abpy = 2,2'-Azobispyridin). Die Intervalenz-Charge-Transfer-Bande bei 1500 nm im nahen Infrarot tritt nur bei der gemischvalenten Zwischenstufe auf.

$$V_{ab} = \{[2.05 \times 10^{-2} (\varepsilon_{\max} \bar{\nu}_{\max} \bar{\nu}_{1/2})^{1/2}] / R\} \quad (7)$$

wobei ε_{\max} , $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{1/2}$ den molaren Extinktionskoeffizienten, das Absorptionsmaximum (in Wellenzahlen) bzw. die Bandenbreite auf halber Höhe (ebenfalls in cm^{-1}) sind; R ist der Metall-Metall-Abstand in Å für den Fall einer valenzlokalisierten Situation.^[19a] Für vollständige Valenzdelokalisierung^[19b] beträgt $V_{ab} = \bar{\nu}_{\max}/2$. Durch Einführung von Superaustauschkonzepten haben Creutz, Newton und Sutin dieses Modell später erweitert, um auch Informationen aus Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionen zu nutzen.^[19c] Mittlerweile gibt es auch Ansätze, die mehr als einen Zustand berücksichtigen.^[13]

1.2.3. Informationen aus der Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie (IR-, Raman-Spektroskopie) wird zunehmend zur Untersuchung gemischvalenter Verbindungen eingesetzt. Sie liefert nicht nur Informationen über molekulare Symmetrie, sondern ermöglicht auch die indirekte Abschätzung von Geschwindigkeitskonstanten im Picosekundenbereich für sehr schnelle intramolekulare Elektronentransfers (siehe Abschnitt 2.13).^[29] Die für die Chemie gemischvalenter Verbindungen wesentliche Frage nach dem Zeitfenster^[14,30] wird in den folgenden Abschnitten noch mehrfach angesprochen werden.

1.2.4. Informationen aus dem Elektronenspin

Da die meisten gemischvalenten Systeme paramagnetisch sind, können die Wechselwirkung und Resonanzeigenschaften von Elektronenspins prinzipiell aus Suszeptibilitäts- oder EPR-Untersuchungen (g -Faktor-Effekte, Hyperfeinaufspaltung) abgeleitet^[3b,16b,31] und so „physikalische“ Oxidationsstufen ermittelt werden.^[1] Alternative Methoden zur Valenzbestimmung sind die Photoelektronen- oder Absorptionspektroskopie mit Röntgenstrahlung (XPS, XAS) oder die Mößbauer-Spektroskopie, soweit anwendbar.

1.3. Rahmen des Aufsatzes

Wir beschränken uns in diesem Aufsatz auf symmetrische, molekulärverbrückte gemischvalente Verbindungen, die zum ligandvermittelten energieentarteten intramolekularen Elektronentransfer (Valenzaustausch) in der Lage sind. Es handelt sich dabei um indirekte Metall-Metall(M-M)-Wechselwirkungen, wobei die Vermittlerrolle des zumeist organischen Brückenliganden sehr unterschiedlich sein kann. Direkt M-M-verknüpfte Systeme^[5] oder atomverbrückte Spezies^[5,32] werden nicht berücksichtigt; verglichen mit der überwältigenden Zahl an beschriebenen Rutheniumverbindungen des genannten Typs^[8-18] ist die Zahl an Berichten über entsprechende Osmiumkomplexe sehr klein.^[14,17b]

1.4. Neuere Entwicklungen: ein Überblick

Der herkömmliche Typ^[33] ligandverbrückter gemischvalenter Dirutheniumkomplexe, wie er sich in den gängigen Übersichtsartikeln^[10-18] darstellt, kann wie folgt zusammengefasst werden: Es handelt sich zumeist um zweikernige $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ -Komplexe mit offenbar nicht redoxaktiven terminalen Liganden (L) und Brückenliganden (BL). Ihre eindeutige Einordnung in Klassen nach dem Schema von Robin und Day^[2] (siehe Abschnitt 2.11) basiert überwiegend auf parallel verlaufenden elektrochemischen und optisch-spektroskopischen Manifestationen der Metall-Metall-Wechselwirkung sowie auf dem Metall-Metall-Abstand.

Im diesem Aufsatz stellen wir anhand von Beispielen neuere Entwicklungen vor, die über dieses konventionelle Muster hinausgehen. Folgende neue Aspekte werden angesprochen:

- die Einbeziehung ungewöhnlicher Oxidationsstufen wie + IV (d^4) oder + I (d^7) für Ruthenium,
- mehrkernige Systeme (drei-, vier-, sechskernige Komplexe),
- die Verwendung funktioneller Brückenliganden,
- die Vorteile gemischter Donor/Acceptor-Brückenliganden,
- Brückenliganden, die als Radikale vorliegen können,
- starke Elektronendonoren oder -acceptoren als terminale Coliganden,
- der Effekt unterschiedlicher Koordinationsdonoratome,
- neue Aspekte des Unterschieds zwischen Ruthenium- und Osmiumverbindungen,

- stark divergierende elektronische und elektrostatische „Kopplung“,
- die Rolle der Metall-Ligand-Schnittstelle in Ergänzung zur bloßen Abstandsabhängigkeit,
- das Auftreten von gemischtvalenten „Klasse-II/III-Borderline“-Systemen und Argumente für eine Aufgabe des Klassifizierungsschemas nach Robin und Day,
- das Potenzial für molekulares Verdrahten, Schalten und Rechnen in der molekularen Elektronik,
- ein einfacher Zugang zur Untersuchung ultraschneller Elektronentransferdynamik.

2. Unkonventionelle gemischtvalente Systeme

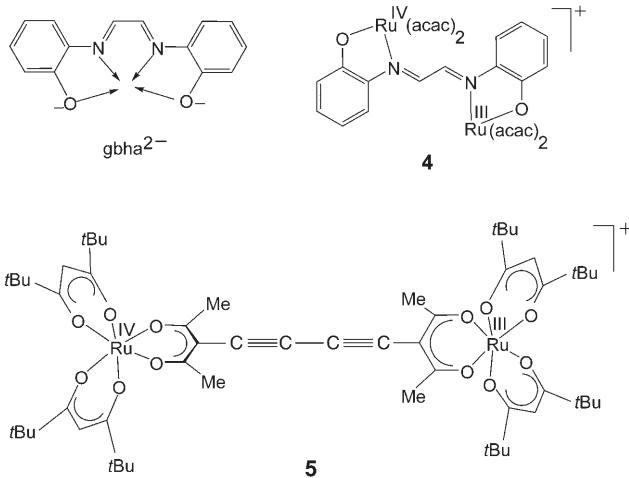
2.1. Das Auftreten unüblicher Oxidationsstufen

Die überwiegende Mehrzahl stabiler gemischtvalenter Verbindungen enthält Metalle in der d^5/d^6 -Konfiguration, insbesondere als $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ - und $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$ -Kombinationen.^[2,3a,8–18] Mit der weniger geläufigen Ru-Oxidationsstufe + IV (d^4) gibt es hingegen deutlich weniger Beispiele gemischtvalenter Komplexe, da diese starke Elektronendonatorliganden wie Oxid, Cyanamide, Phenolate oder Acetylacetonat (acac^-) erfordern.^[27,34–37]

Die höheren Oxidationsstufen + III und + IV bringen eine verstärkte Kovalenz der Metall-Donor-Bindung mit sich, was eine Valenzbeschreibung relativiert. Daher sind die Donorbrückenliganden oft „nicht-unschuldig“, wodurch alternative Resonanzformulierungen wie Gleichung (8) an Bedeutung gewinnen.



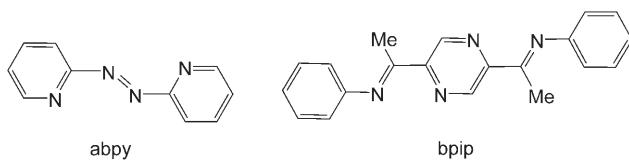
Zwei derartige Beispiele,^[36,37] **4** und **5**, wurden durch Oxidation gut charakterisierter $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ -Vorstufen erhalten und machen deutlich, wie unterschiedlich gemischtvalente Zwischenstufen beschaffen sein können. Beim Dianion von Glyoxalbis(2-hydroxyanil) (gbha^{2-}) handelt es sich um ein bereits seit langem eingesetztes analytisches Farbreagens zur quantitativen Bestimmung großer zweiwertiger Metallionen wie Ca^{2+} oder Pb^{2+} , wobei es als vierzähniger Pseudo-



Makrochelatligand fungiert. Mit Komplexionen wie $[(\text{acac})_2\text{Ru}]^{n+}$ jedoch bildet das potenziell vierstufige Redoxsystem gbha^{k-} ($k = 0–4$)^[36] zweikernige Komplexe, in denen es als doppelt zweizähniger Ligand vorliegt. Diese Komplexe können einen stufenweisen Elektronentransfer aufweisen, in dessen Verlauf ein Kation $[(\mu\text{-gbha})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]^+$ (**4**) mit $K_c = 10^{6.2}$, $\lambda_{\text{max}} = 1795 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie $g_{\perp} = 2.220$ und $g_{\parallel} = 1.805$ als Merkmale im EPR-Spektrum gebildet wird.

Der Brückenligand in Komplex **5** weist zwei elektronenreiche Koordinationsumgebungen vom Werner-Typ für Ruthenium auf. Die Metalle werden in der neutralen Ru^{III}_2 -Form durch eine annähernd lineare C_4 -Kette auf einem Abstand von 13.1 \AA gehalten. Einelektronenoxidation zu **5** ($K_c = 10^{3.8}$) führt nicht nur zum Auftreten einer intensiven Absorptionsbande im nahen Infrarot bei 1730 nm , sondern auch zu einer Verschiebung zu niedrigeren Energien und einer deutlichen Verstärkung der IR-Streckschwingungsbande des C_4 -Gehäuses.^[37] Diese ungewöhnlichen IR-Resultate wurden auf Kumulen-Resonanzeffekte zurückgeführt.^[37] Die gemischtvalenten $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}$ -Zwischenstufen können wegen der d^5/d^4 -Konfiguration ($S = 1/2$ / $S = 1$) unterschiedliche Spinzustände aufweisen, was in ähnlicher Form auch für die $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Situation beobachtet wurde.^[38]

Bei Kombinationen von Oxidationsstufen unterhalb der klassischen (+ III/ + II)-Kombination müssen Metalle in niedrigeren Oxidationsstufen, z.B. Ruthenium(I),^[39] typischerweise durch organische π -Acceptorliganden stabilisiert werden. Metallorganische $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$ -Verbindungen sind seit langem bekannt.^[8,9] Kürzlich wurde durch Analyse des stufenweisen Reduktionsverhaltens acceptorverbrückter zweikerniger Arenruthenium(II)-Komplexe $[(\mu\text{-BL})\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{R}_6)\text{Cl}\}_2]^{2+}$ [$\text{BL} = 2,2'$ -Azobispyridin (abpy)^[40a] oder 2,5-



Bis(1-phenyliminoethyl)pyrazin (bpip)^[40b]] demonstriert,^[41] dass nach der Bildung eines Radikalkomplexes während der ersten Reduktion und der Chloridabspaltung bei der zweiten Reduktion intermediäre Dreielektronen-Reduktionsprodukte gebildet werden, die sich experimentell (Abbildung 1)^[41a] und rechnerisch (Abbildung 2)^[41b] als gemischtvalente Zwischenstufen $[(\mu\text{-BL})\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{R}_6)\}_2]^+$ (Schema 1) identifizieren lassen. EPR-Daten (g -Faktor-Anisotropie) und Absorptionsspektren (Bande im nahen Infrarot, Abbildung 1) bestätigen für $\text{BL} = \text{abpy}$ den berechneten, gemischtvalenten Charakter gemäß einer $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-BL}^{2-})\text{Ru}^{\text{I}}]$ -Formulierung; die sehr kleine Komproportionierungskonstante von nur etwa 10^2 spiegelt den Einfluss eines d_{σ} -Elektrons (aus der e_g -Unterschale) anstatt eines d_{π} -Elektrons (aus der t_{2g} -Unterschale) auf den Valenzaustausch zwischen Ru^{I} (d^7) und Ru^{II} (d^6) wider.

DFT-Berechnungen der paramagnetischen Zwischenstufen $[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}\}_2]^+$ und $[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_2]^+$

(Abbildung 2) belegen klar eine $\{(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}_2\}$ -Beschreibung für den erstgenannten Fall, wogegen für das chloridfreie Kation die gemischvalente Formulierung $\{(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{I},\text{II}}_2\}$ zutrifft.^[41b]

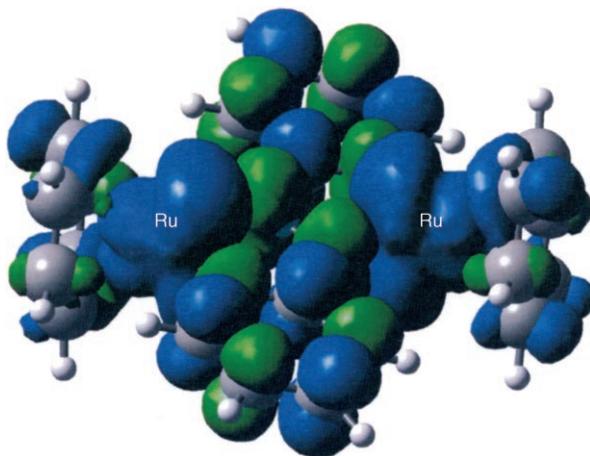
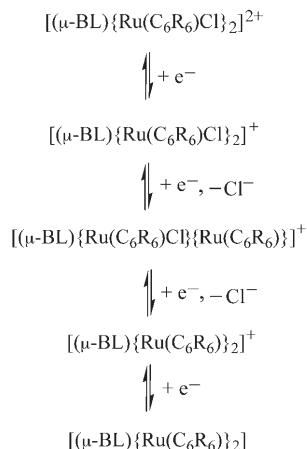


Abbildung 2. Die mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechneten Spindichten von $\{(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}_2\}^{\pm}$ veranschaulichen den überwiegend metallzentrierten Spin in einer $\text{Ru}^{\text{I},\text{II}}_2$ -Situation. Die blauen und grünen Bereiche entsprechen Regionen positiven bzw. negativen Spins.



Schema 1.

Tabelle 1: Gemischvalente Trirutheniumkomplexe.

Komplex	[Lit.]	$K_{c1}^{[a]}$	$K_{c2}^{[a]}$	IVCT ₁ ^[b] λ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	IVCT ₂ ^[b] λ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$])
7, R = H	[46a]	$10^{5.7}$	$10^{8.1}$	[c]	[c]
7, R = Cl	[46b]	$10^{6.8}$	$10^{3.9}$	[c]	[c]
7, R = Me	[46b]	$10^{6.8}$	$10^{3.6}$	[c]	[c]
$\Delta_3/\Lambda_3\text{-6}$, L = bpy	[45b]	$10^{3.9}$	$10^{4.1}$	2150 (3315)	2132 (2990)
$\Delta_2\Lambda/\Lambda_2\Delta\text{-6}$, L = bpy	[45b]	$10^{3.7}$	$10^{4.1}$	2155 (4180)	2036 (2150)
8, L = bpy	[44b]	$10^{3.7}$	$10^{4.1}$	1900 (2300)	1900 (2400)
9	[47a]	$10^{3.0}$	$10^{6.4}$	950 (2950)	2085 (8400)

[a] K_c : Komproportionierungskonstante für $\text{Ru}^{\text{III},\text{II},\text{II}}_3$ (K_{c1}) und $\text{Ru}^{\text{III},\text{III},\text{II}}_3$ (K_{c2}). Details der Messbedingungen finden sich in der jeweiligen Literaturstelle.
[b] IVCT: Intervalenz-Charge-Transfer-Übergänge für $\text{Ru}^{\text{II},\text{II},\text{II}}$ - (IVCT₁) und $\text{Ru}^{\text{II},\text{III},\text{II}}$ -Zustände (IVCT₂). [c] Nicht beobachtet.

Zweikernige metallorganische gemischvalente Komplexe mit d⁷-konfigurierten Metallzentren wurden zuvor mit Rh^{II}, Ir^{II} und Pt^{III} beschrieben.^[42] Anders als bei Metall-Metall-verknüpften Oligomeren etwa des Pt^{II,x} (d_{z²}-Orbitale !^[43]) wurden mit π -konjugierten Brückenliganden durchgängig kleine K_c -Werte beobachtet,^[41, 42] in Einklang mit den zuvor angeführten Argumenten.

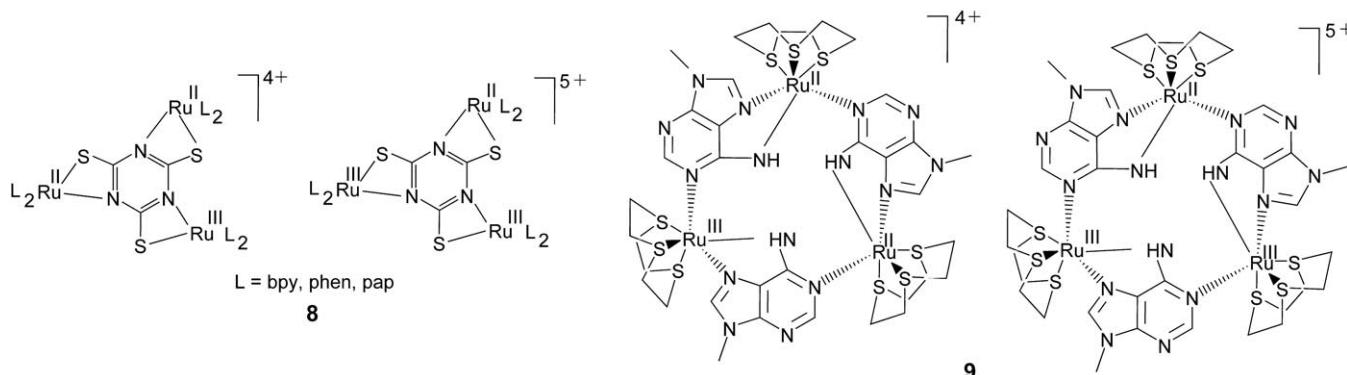
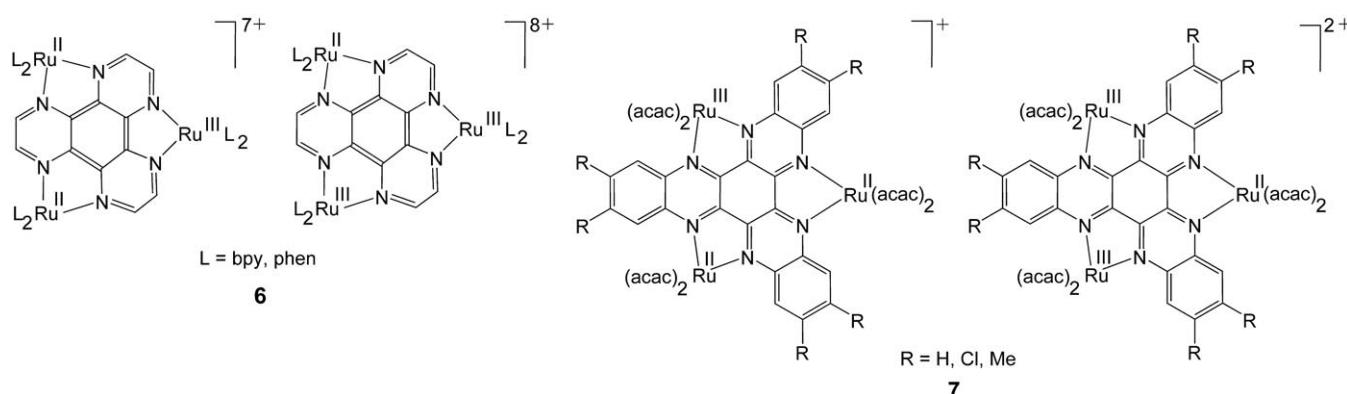
2.2. Komplexe mit mehr als zwei Kernen

2.2.1. Dreikernkomplexe

Gegenüber der Vielzahl an Publikationen über gemischvalente ligandverbrückte Zweikernkomplexe^[8–18] gibt es nur relativ wenige Berichte oder Übersichten^[17b] über entsprechende symmetrische Dreikernverbindungen.^[44–47] Wenn die üblichen Ru^{III}-Ru^{II}-Übergänge beteiligt sind, resultiert hieraus eine Situation mit zwei unterschiedlichen gemischvalenten Zuständen, nämlich Ru^{III}Ru^{II}Ru^{II} und Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II}. Über eine Reihe solcher Fälle wurde berichtet, darunter die Komplexe **6–9** (Tabelle 1; bpy = 2,2'-Bipyridin, phen = 1,10-Phenanthrolin, pap = 2-Phenylazopyridin).^[44–47]

Bei den Beispielen aus Tabelle 1 sind jeweils die beiden unterschiedlichen gemischvalenten Kombinationen zugänglich, wie aus den entsprechenden K_c -Werten hervorgeht. Die relativen Größen von K_{c1} und K_{c2} variieren jedoch deutlich, verursacht durch die jeweiligen Stabilitäten der Ru^{II}- oder Ru^{III}-Zustände sowie durch die Valenz- und Spinwechselwirkungen im Fall der Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II}-Stufe. Selbst eine scheinbar einfache Substitution in der Peripherie der Komplexe $\{(\mu_3\text{-BL})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_3\}$ (**7**) (BL = substituierte Dichinoxalin[2,3-*a*;2',3'-*c*]phenazine) führte zu unterschiedlichen K_c -Werten (Tabelle 1).^[46] Die Ru^{III}Ru^{II}Ru^{II}-Formen dieser Komplexe konnten EPR-spektroskopisch charakterisiert werden. Für **6** mit dem 1,4,5,8,9,12-Hexaaazatriphenylen(HAT)-Brückenliganden und L = phen^[45a] und für die verwandten Systeme **7** wurden keine Absorptionsbanden im nahen Infrarot gefunden,^[46] wogegen kürzlich für die analogen Komplexzwischenstufen **6** mit L = bpy IVCT-Absorptionsbanden im Nahinfrarotbereich um ca. 2000 nm beobachtet wurden.^[45b] Die Ru^{III}Ru^{II}Ru^{II}- und Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II}-Zwischenstufen können sich in Bezug auf K_c -Werte und Valenz(de)lokalisierung erheblich unterscheiden.^[46, 47a]

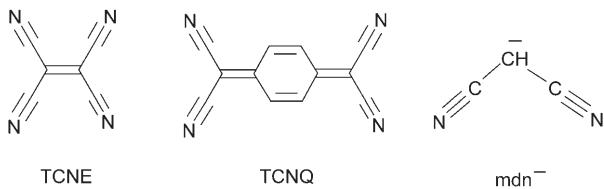
In der Folge der bahnbrechenden Arbeiten von Taube und Mitarbeitern aus dem Jahr 1978^[48a] wurden auch einige



gemischvalente Dreikernkomplexe des Typs $[\text{L}_n\text{Ru}\{(\mu\text{-BL})\text{RuL}'_k\}_2]$ ($\mu\text{-BL} = \text{CN}^-$, Pyrazin, 4-Cyanpyridin) mit nichtäquivalenten Metallzentren in jeweils unterschiedlicher Koordinationsumgebung hergestellt.^[48]

2.2.2. Vierkernkomplexe

Gemischvalente Tetrarutheniumkomplexe^[17b] sind in Form der Molekülionen $[(\mu_4\text{-TCNX})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{8+}$ bekannt,^[49] wobei als Brückenliganden die nichtplanaren Dianionen TCNE^{2-} oder TCNQ^{2-} vorliegen, was eine durch-



schnittliche Oxidationsstufe von $\text{Ru}^{2.5}$ für vier äquivalente Metallzentren ergibt. Dieses Modell „Dimer gemischvalenter Dimere“ wird durch Befunde aus Elektrochemie, Spektroskopie,^[49a] Magnetismus^[49b] und durch neuere DFT-Rechnungen gestützt;^[49c] die stark gekoppelten Diruthenium-(III,II)-Untereinheiten enthalten die bekannten, doppelt einzähnigen Malonodinitrilato(mdn^-)-Donorbrücken^[50] und sind entweder direkt verknüpft (TCNE-Komplex) oder durch eine *p*-Phenylengruppe (TCNQ-Analogon) verbunden. Bemerkenswerterweise verschwindet die Gemischvalenz

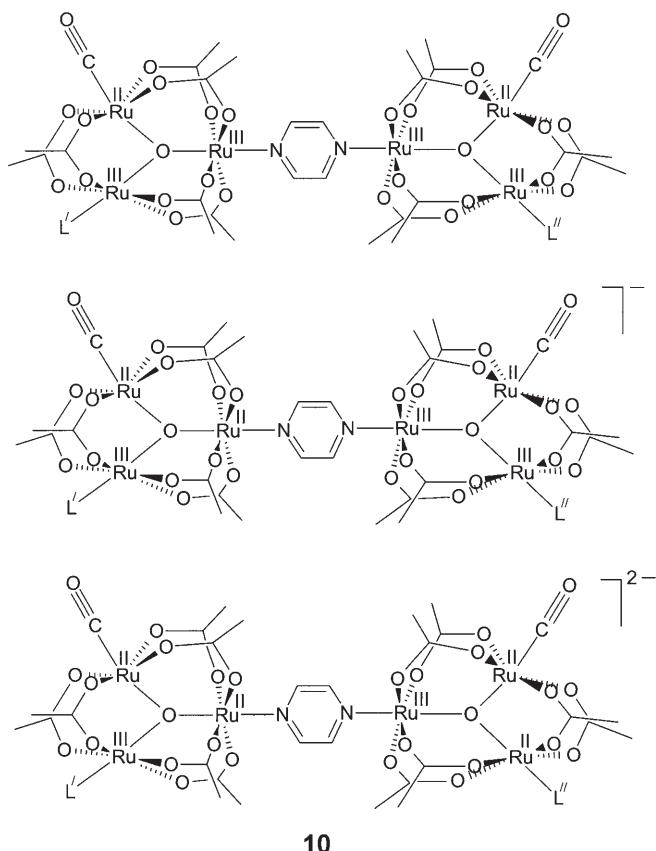
sowohl nach Oxidation (Zweielektronenoxidation zur $\{(\text{TCNX}^{2-})\text{Ru}^{III}\}_4$ -Konfiguration) als auch nach Einelektronenreduktion (Bildung von spektroskopisch nachweisbarem $\{(\text{TCNX}^{2-})\text{Ru}^{II}\}_4$).^[49]

Ein mit dem Creutz-Taube-Ion verwandtes molekulares Quadrat $\{(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{cyclen})\}_4^{9+}$ (pz = Pyrazin, cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan) konnte für die Strukturanalyse kristallisiert werden, die elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung erwiesen sich jedoch als problematisch.^[51] Derartige molekulare Quadrate sowie $\{(\mu\text{-TCNE})\text{Ru}_4\}$ -haltige Redoxsysteme sind als Modelle für ein „molecular computing“ in Betracht gezogen worden.^[24a]

Gemischvalente Tetrarutheniumkomplexe des Typs $[\text{Ru}\{(\mu\text{-BL})\text{RuL}_n\}_4]$, wobei $\mu\text{-BL}$ einem doppelt zweizähnigen Brückenliganden entspricht, wurden von Haga et al. als rudimentäre dendritische Systeme hergestellt und bezüglich des Intervalenz-Charge-Transfers sowie der Auswirkung einer (De-)Protonierung untersucht (siehe Abschnitte 2.3 und 2.12).^[52]

2.2.3. Sechs- und achtkernige Komplexe

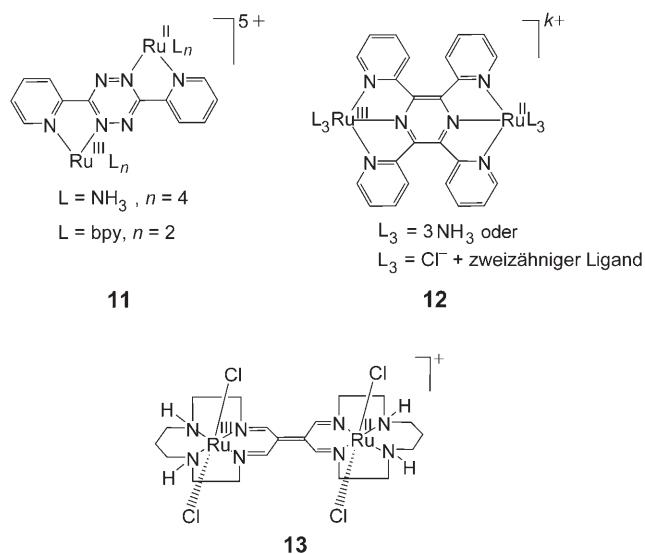
In ähnlicher Weise wie die vierkernigen Komplexe von TCNE und TCNQ setzen sich die sechs- und achtkernigen Spezies 10^n ($\text{L}', \text{L}'', \text{L}'''$: substituierte Pyridine) aus zwei verknüpften gemischvalenten Untereinheiten zusammen, hier aus dreikernigen Clustern.^[47b-d] Die Oxidationsstufenkombinationen reichen von $\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{II}$ über $\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{II}\text{Ru}^{II}$ bis zu $\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{II}\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}\text{Ru}^{II}\text{Ru}^{II}$ (siehe Abschnitt 2.13).



2.3. Mehr als nur Abstandhalter („Spacer“): strukturell weiterentwickelte Brückenliganden

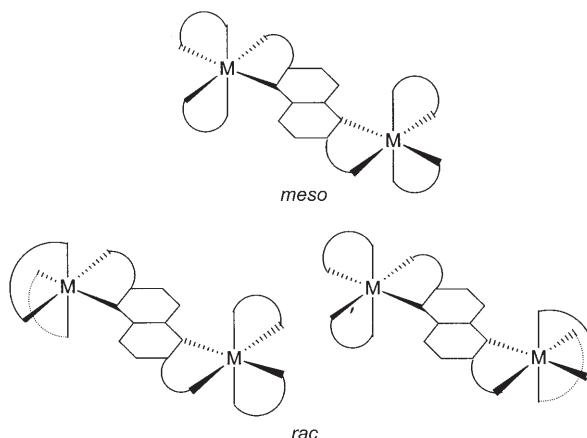
Konventionelle molekulare Brückenliganden können metallbindende Donoratome in doppelt einzähniger (**1**),^[10–12] zweizähniger (**11**),^[53–55] dreizähniger (**12**)^[56–59] oder vierzähniger^[60] Form (**13**) enthalten, jeweils verbunden durch Abstandhalter, die häufig π -konjugiert sind und den Metall-Metall-Abstand bestimmen.

Zum Aufbau gemischtvalenter Verbindungen ist jedoch noch eine Vielzahl anderer, aufwändiger konstruierter Brücke-



cken vorstellbar. Hierzu gehört etwa die Einführung konformativer oder konfigurativer Isomerie^[61] oder auch die Einbeziehung weiterer physikalischer Eigenschaften und Reaktivitäten, beispielsweise Lumineszenz oder H^+ -Transfer.^[62]

Bereits Komplexe mit zwei äquivalenten, annähernd oktaedrisch koordinierten Metallzentren können so als *meso*-($\Delta\Delta$)- und *rac*-($\Delta\Delta/\Delta\Delta$)-Stereoisomere vorliegen, wie in Schema 2 dargestellt.^[61,63,64] Die entsprechenden gemischt-



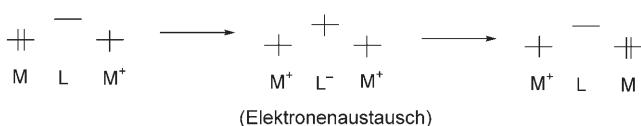
Schema 2.

valenten Stufen zeigen generell kaum unterschiedliche elektrochemische und spektroskopische Merkmale,^[61] was auf ein weitgehend identisches Koordinationsgerüst mit im Wesentlichen unbeeinflussten Valenzaustauschmechanismen für derartige Isomere schließen lässt. Ähnliches wurde für die Komplexe **6** mit dreifach zweizähnigen Brückenliganden wie HAT festgestellt.^[65]

Wir haben kürzlich^[66] das System $[(\text{acac})_2\text{Ru}(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]$ mit deutlich unterschiedlichen Molekülgerüst-Strukturen (Verdrillung) der *meso/rac*-Isomere vorgestellt; aus den Strukturdaten ergibt sich eine Beschreibung als radikalverbrücktes gemischtvalentes Arrangement $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{abpy}^-)\text{Ru}^{\text{II}}\}$ (siehe Abbildung 7 in Abschnitt 2.5). Die absorptionsspektroskopischen Daten unterscheiden sich nur wenig, der empfindlichste Parameter jedoch, die *g*-Anisotropie aus EPR-spektroskopischen Untersuchungen reduzierter und oxidiertener Stufen, ist klar verschieden.^[66b]

Protonentransfers verbrückender^[62] oder terminaler^[56b] Liganden können das Valenzaustauschverhalten stark beeinflussen. Im Allgemeinen stabilisiert die erhöhte Donorstärke deprotonierter Liganden höhere Oxidationsstufen und gemischtvalente Zwischenstufen in „Lochaustausch“-Situations (Abbildung 3) durch die energetische Anhebung hoch liegender besetzter Molekülorbitale. Derartige Phänomene beobachtete man beispielsweise im Fall der gemischtvalenten Komplexe **14** mit Bis(benzimidazolat)-Bis(chelat)liganden^[62a] oder auch bei Verwendung anderer heterocyclischer Brücken,^[62b–e] etwa bei der Dithiolat-verbrückten Diruthenium-(III,II)-Verbindung **15** ($\text{trpy} = 2,2':6',2''\text{-Terpyridin}$).^[62f] In **15** fallen die beiden Einelektronenprozesse mit der gut charakterisierten Zwischenstufe ($K_c = 10^{3.7}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{IVCT}) = 1822 \text{ nm}$, $\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nach N-Protonierung der Brücke zu einem

L: Acceptorbrücke



L: Donorbrücke

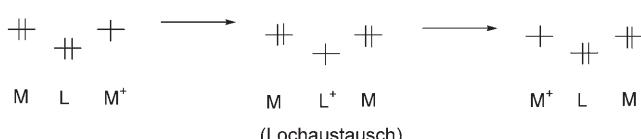
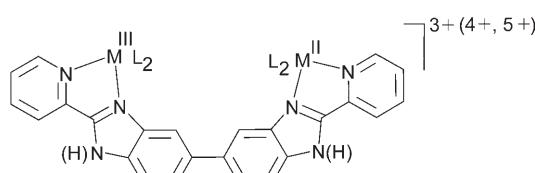
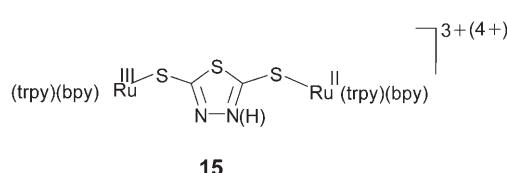


Abbildung 3. Zwei mechanistische Alternativen für ligandvermittelten Valenzaustausch zwischen M und M⁺ unter Nutzung niedrig liegender unbesetzter (oben) oder hoch liegender besetzter Orbitale (unten).



M = Ru, Os
L = bpy, phen
14



15

einigen Zweielektronenprozess zusammen.^[62f] Derartige Reaktionen gemischtvaleenter Systeme auf Änderungen des pH-Werts wurden als Schaltungsverhalten der Redoxkommunikation bezeichnet (siehe Abschnitt 2.12 und Abbildung 10).^[62]

2.4. Verstärkte Metall-Metall-Wechselwirkung durch Feinabstimmung („Tuning“) von Grenzorbitalen

Der Mechanismus des Valenzaustauschs in gemischtvaleenten Komplexen kann entweder durch Elektronentransfer über niedrig liegende unbesetzte Orbitale einer Acceptorbrücke oder durch Lochtransfer über energetisch hoch liegende besetzte Orbitale einer Donorbrücke beschrieben werden (Abbildung 3).^[67–69] Die beiden Alternativen lassen sich anhand der Spinverteilung oder des Verhaltens bei Metallsubstitution unterscheiden:^[67] Ersatz von Ruthenium(II) durch den stärkeren^[70] π -Donor Osmium(II) bewirkt eine erhöhte Stabilitätskonstante (Komproportionierungskonstante) K_c der gemischtvaleenten Zwischenstufe bei einem

Elektronenaustausch; das Gegenteil ist für die Alternative des Lochaustauschs der Fall, da Ruthenium(III) einen stärkeren π -Acceptorcharakter hat als Osmium(III). In Einklang mit der MO-Theorie für ein Dreizentrensystem unterscheiden sich die Spinverteilungen für M-(μ -L)-M dann erheblich: Bei einem Elektronenaustausch (Dreielektronenfall) liefert die zentrale Brückenkomponente keinen Beitrag (Knotenebene), wogegen bei einem Lochaustausch (Fünfelektronenfall) deutliche Brückeneffekte zu erwarten sind (Abbildung 4).^[54b, 64b]

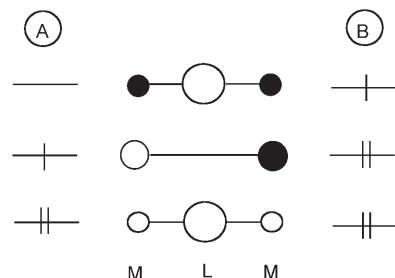
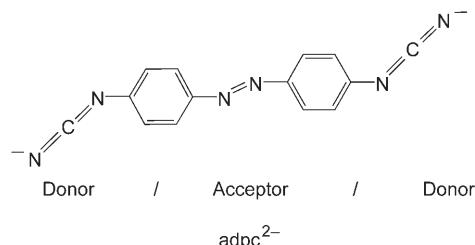


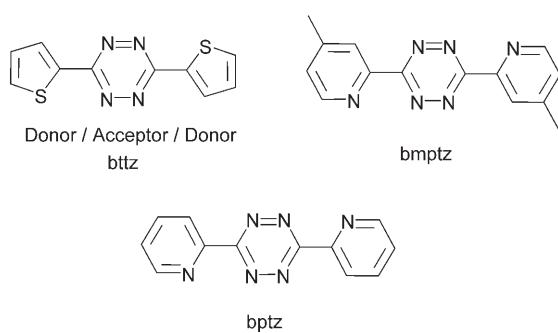
Abbildung 4. Orbitalcharakteristik eines (M-L-M)-Dreizentrenarrangements sowie unterschiedliche Spinverteilungen für den Dreielektronenfall (A) und Fünfelektronenfall (B). Nur (B) ermöglicht eine signifikante Spindichte in der Brücke L.

Die Situation, dass sowohl Elektronen- als auch Lochaustauschmechanismen gleichzeitig und in etwa gleichem Ausmaß wirksam sein können, ist besonders interessant, da hierbei eine verstärkte Metall-Metall-Wechselwirkung erwartet werden kann; eine solche Situation wurde für $[(\mu\text{-adpc})\{\text{Ru}(\text{bpy})(\text{trpy})\}]_2^{3+}$ [$\text{adpc}^{2-} = 4,4'\text{-Azodi}(\text{phenylcyanamido})$] postuliert, bei dem die Rutheniumatome etwa



19.5 Å voneinander entfernt sind und für das eine sehr große Komproportionierungskonstante $K_c = 10^{13,1}$ bestimmt wurde.^[69] Für diese Zwischenstufe wurde eine Absorption bei großer Wellenlänge [$\lambda = 1920 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)] gefunden, womit sich ihr Spektrum deutlich von jenem von adpc²⁻ unterscheidet; die vorstellbare Alternative einer ligandzentrierten (Radikal-)Spezies ist jedoch noch durch eindeutigere Identifizierungsmethoden wie etwa EPR-Spektroskopie auszuschließen (siehe Abschnitt 2.5).

3,6-Bis(2-thienyl)-1,2,4,5-tetrazin (bttz),^[71] ein Ligand aus der Serie ungewöhnlicher Tetrazin-Brückenmoleküle,^[72] wurde kürzlich auf seine Eigenschaften als Brückenligand untersucht. 1,2,4,5-Tetrazine zeichnen sich durch energetisch



sehr niedrig liegende π^* -Molekülorbitale aus, die auf den vier Stickstoffatomen lokalisiert sind. Bei Verwendung des wenig gebräuchlichen bttz^[73]-Liganden wurde beobachtet, dass der zweikernige Bis(2,2'-bipyridin)rutheniumkomplex eine ungewöhnlich stabile gemischvalente Zwischenstufe $[(\mu\text{-bttz})\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2]^{5+}$ mit $K_c = 10^{16.6}$ bildet und eine Intervallenz-Charge-Transfer(IVCT)-Absorption bei der untypisch hohen Energie von $11\,100\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 990\text{ nm}$; $\epsilon = 1650\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) aufweist.^[71] Das Osmium(III,II)-Analogon $[(\mu\text{-bttz})\{\text{Os}(\text{bpy})_2\}_2]^{5+}$ hat keinen auffallenden K_c -Wert.^[71]

Thiophen-haltige Moleküle finden verbreitetes Interesse und zeichnen sich durch ihr Anwendungspotenzial in den Materialwissenschaften aus;^[74,75] hier sind z.B. gemisch Donor/Acceptor-substituierte Polythiophensysteme mit verringelter Bandlücke zu nennen.^[76]

Auffallend war die unerwartet starke Stabilisierung des $\text{Ru}^{\text{III,II}}_2$ -Zustands im bttz-haltigen Komplex ($K_c = 10^{16.6}$) in Relation zu verwandten Verbindungen, z.B. solchen mit dem Liganden 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz; $K_c = 10^{8.5}$;^[71] immer mit bpy als Coliganden); diese ermöglichte durch Destabilisierung des Ru^{II}_2 -Zustands und dank des hohen K_c -Werts eine Isolierung der gemischvalenten Stufe als $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-bttz})\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_5$.^[71] Das Osmiumanalogon zeigt ein umgekehrtes elektrochemisches Stabilitätsverhalten: Der K_c -Wert des Osmium-bmptz-Komplexes ist größer als derjenige der Dirutheniumspezies ($K_c = 10^{11.4}$ bzw. $10^{9.0}$). Dies war zu erwarten, ähnlich wie bei anderen π -Acceptor-verbrückten $\text{M}^{\text{III,II}}_2$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ru}$ oder Os).^[67] Mit $10^{7.8}$ ist der K_c -Wert des Osmiumkomplexes von bttz jedoch viel niedriger als der außergewöhnliche Wert von $10^{16.6}$ des Dirutheniumanalogons, was auf einen erheblichen π -Donorbeitrag durch die Thienylringe zurückgeführt wird. Zudem weist der Osmiumkomplex mit bttz einen kleineren K_c -Wert auf als die Osmiumkomplexe mit bptz oder bmptz, während die Reihenfolge bei den entsprechenden Dirutheniumverbindungen umgekehrt ist. Dieses unerwartete, gegenläufige Verhalten lässt sich mithilfe des Dreizentrenmodells und der Unterscheidung von Elektronen- und Lochtransfermechanismen (Abbildung 3 und 4) verstehen, wenn man die bekannten π -Donoreigenschaften von Thiophen mit einbezieht.^[75,76]

Die Liganden bptz oder bmptz sind vor allem π -Acceptorliganden, und die Valenzaustauschwechselwirkung zwischen den beiden koordinierten Metallzentren erfolgt über den Elektronentransfermechanismus (Abbildung 3) unter Einbeziehung der unbesetzten π^* -Orbitale von bptz oder

bmptz. Da bttz neben dem vor allem π -akzeptierenden Tetrazinring mit den Thienyleinheiten zwei koordinationsfähige π -Donorgruppen enthält, können die durch bttz verbrückten Metallzentren sowohl über den Elektronen- als auch über den Lochtransfermechanismus wechselwirken. Die Wechselwirkung des elektronenakzeptierenden dreiwertigen Ions mit dem Thienyldonor unter Vermittlung des HOMO sollte die Elektronendichte verringern, die zur Bindung des zweiten, zweiwertigen Metallzentrums verfügbar ist. Ruthenium(III) ist ein weitaus besserer π -Acceptor als Osmium(III), wodurch Ruthenium sowohl den Elektronen- wie auch den Lochtransfer über bttz nutzen kann, während für Osmium im Wesentlichen nur der Elektronentransfermechanismus zur Verfügung steht (Abbildung 5). Offenbar kann dies bis hin zu einer Verdoppelung von ΔE und damit zu ungewöhnlich großen K_c -Werten im Fall von $[(\mu\text{-bttz})\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2]^{5+}$ führen.

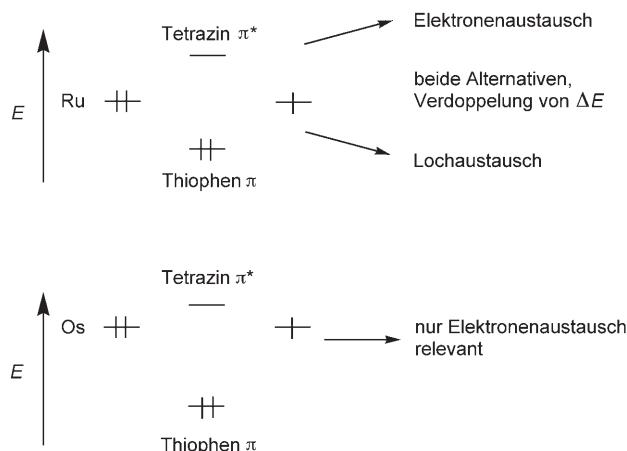
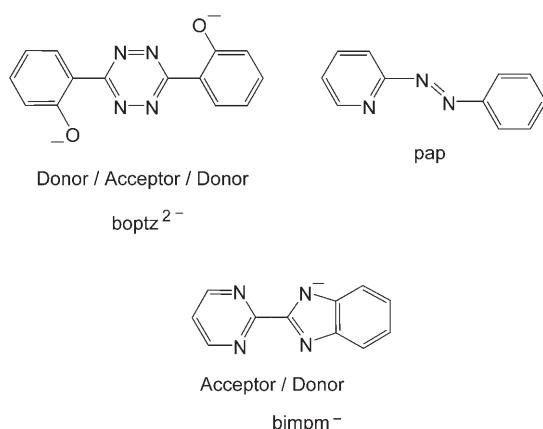


Abbildung 5. Orbitalwechselwirkungsdiagramme bei gleichzeitig wirkenden Loch- und Elektronentransfermechanismen für den Valenzaustausch im Fall von $[(\mu\text{-bttz})\{\text{M}(\text{bpy})_2\}_2]^{5+}$. Das Schema zeigt, dass für $\text{M} = \text{Ru}$ beide mechanistischen Alternativen möglich sind (oben), bei $\text{M} = \text{Os}$ hingegen nur ein Elektronentransfer stattfinden kann (unten).^[71]

Die starke Metall-Metall-Kopplung in $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-bttz})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{5+}$ manifestiert sich auch im EPR-Spektrum dieser Verbindung bei niedrigen Temperaturen mit $g_1 = 2.479$, $g_2 = 2.313$ und $g_3 = 1.807$.^[71] Die recht große Anisotropie der g -Faktoren, $g_1 - g_3 = 0.672$, und die deutliche Abweichung des berechneten isotropen g -Werts bei 2.218 vom g -Faktor des freien Elektrons bei $g_e = 2.0023$ belegen den überwiegend metallzentrierten Spin gemäß einem Ru^{III} -Zentrum. Das Osmiumanalogon dieser Verbindung ebenso wie bptz- oder bmptz-verbrückte gemischvalente Komplexe des Rutheniums und Osmiums sind selbst bei 4 K EPR-inaktiv, was auf schnelle Relaxation unter Einbeziehung nahe liegender angeregter Zustände wegen schwächerer Metall-Metall-Wechselwirkung und, im Falle der Osmiumkomplexe, auf wirksame Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt wird.

Kürzlich wurde auch über 3,6-Bis(2-oxidophenyl)-1,2,4,5-tetrazin (boptz²⁻), das ähnlich wie adpc²⁻ und bttz aufgebaut ist, sowie seine Dirutheniumkomplexe berichtet.^[77a] Das so erhaltene System reagierte bemerkenswert empfindlich auf



Variation der peripheren Koordination durch terminale Liganden (Abbildung 6; siehe auch Abschnitt 2.6). Bei der Zwischenstufe $[\text{L}_2\text{Ru}(\text{boptz})\text{RuL}_2]^n$ stabilisieren Donorliganden $\text{L} = \text{acac}^-$ ($n = 1-$) die höheren Oxidationsstufen + III beider Rutheniumzentren unter Bildung eines Radikalkomplexes, während der schwache π -Acceptor $\text{L} = \text{bpy}$ auch

$[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-boptz}^{3-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^-$
 $K_c: 10^{12.0}$
 NIR: keine NIR-Absorption
 EPR: $g_{\text{av}} = 2.073$, $\Delta g = g_1 - g_3 = 0.48$
 antiferromagnetisch gekoppeltes
 isovalentes Dreispinsystem,
 Spin auf Ru

$[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-boptz}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]^{3+}$
 $K_c: 10^{6.0}$
 NIR: IVCT-Absorption um 2000 nm
 und darüber
 EPR:
 Isomer 1: $g_{\text{av}} = 2.180$, $\Delta g = 0.67$
 Isomer 2: $g_{\text{av}} = 2.130$, $\Delta g = 0.45$
 gemischvalente Zwischenstufe,
 Spin auf Ru

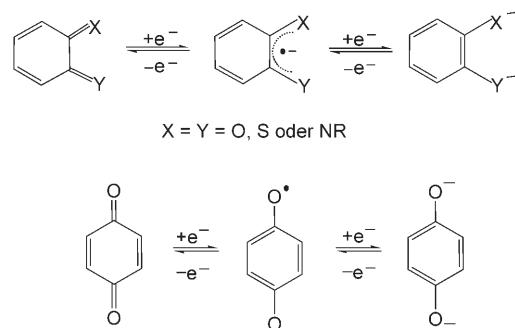
$[(\text{pap})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-boptz}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{pap})_2]^{3+}$
 $K_c: 10^{2.4}$
 UV/Vis-NIR: keine NIR-Absorption,
 Phenoxyradikalbande
 bei 488 nm
 EPR: $g_{\text{iso}} = 2.0046$
 Radikalkomplex,
 Spin auf Ligand

Abbildung 6. Die Auswirkung von Coliganden auf die Metall/Ligand-Valenzzustandsverteilung in (boptz²⁻)-verbrückten Dirutheniumkomplexen.^[77a]

Ru^{II} und damit eine gemischvalente Situation ($n = 3+$) ermöglicht.^[77a] Mit den starken π -Aczeptoren $\text{L} = \text{pap}$ (2-Phenylazopyridin) erfolgt die erste Oxidation offenbar im Phenolat-Teil der Brücke unter Bildung von Phenoxykomplex-Zwischenstufen.^[78] Synergistisch wirkende Pyrimidinacceptoren und Benzimidazolatdonoren wurden zur Stabilisierung der gemischvalenten Zustände $[(\mu\text{-bimpm})\{\text{M}(\text{bpy})_2\}_2]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) eingesetzt.^[77b]

2.5. Gemischvalenz mit „nicht-unschuldigen“ Brückenliganden?

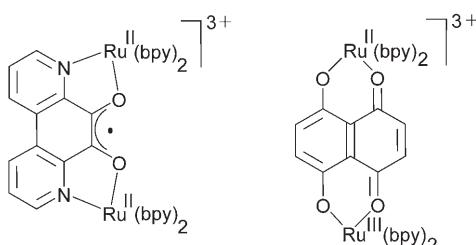
Nicht-unschuldige („non-innocent“), d. h. selbst redoxaktive Brückenliganden können beispielsweise als leicht reduzierbare Aczeptoren (z. B. *o*- und *p*-Chinone^[64b, 79, 80] oder Azoverbindungen^[81]) oder umgekehrt als ihre leicht oxidierbaren Donorgegenstücke (Catecholate bzw. Hydrazide) vorkommen (Schema 3). In derartigen Fällen sind die lokalisierte [Gl. (4), **A**] und die delokalisierte Beschreibung [Gl. (4), **B**] des gemischvalenten Zustands durch ein weiteres Szenario [Gl. (4), **C**] zu ergänzen, das keine metallzentrierte Gemischvalenz, sondern eine organische Radikalbrücke enthält.



Schema 3.

Es gibt eine Reihe physikalischer Methoden, mit deren Hilfe diese mehrdeutigen Oxidationsstufenverhältnisse analysiert werden können. Liegen nur begrenzte Informationen vor, ist große Vorsicht bei Schlussfolgerungen aus Einzelmessungen angebracht. Die zweistufige Elektronentransferreaktion eines nicht-unschuldigen Liganden ist beispielsweise elektrochemisch nicht vom metallzentrierten Zweitstufen-Elektronentransferprozess mit einer gemischvalenten Zwischenstufe zu unterscheiden. Außerdem weisen viele Radikalkomplexe^[82] wegen niedrig liegender Intraligand- oder Charge-Transfer-Übergänge Absorptionen unterschiedlicher Intensität im Nahinfrarot(NIR)-Bereich auf; solche Absorptionen können leicht als Intervalenz-Charge-Transfer-Banden gemischvalenter Stufen fehlinterpretiert werden.^[83, 84] Tatsächlich wurde in einigen Fällen die Beobachtung von Zwischenstufen mit NIR-Absorption als ausreichender und überzeugender Beweis für eine gemischvalente Situation aufgefasst, obwohl ein hochgradig nicht-unschuldiger Ligand z. B. des Chinontyps vorlag.^[68b, 69, 85] Nur in wenigen Fällen wurden solche Zwischenstufen eindeutig als Semichinon-(**16**)^[64b] oder Gemischvalenzspezies (**17**) identifiziert.^[80a]

Mit reduziertem 3,3',4,4'-Tetraimino-3,3'-4,4'-tetrahydrobiphenyl (L) liegt der anionische Bis[bis(acetylacetonato)ruthenium]-Komplex als Radikalspezies $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}\}$ vor, wogegen das Kation bemerkenswerterweise eine gemischvalente Struktur $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})\text{Ru}^{\text{II}}] \leftrightarrow [\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}]$ aufweist.^[80b] Beide Zwischenstufen jeweils zweistufiger Redoxprozesse haben Absorptionsbanden im nahen Infrarot, die EPR-Spektroskopie zeigt jedoch einen deutlichen Unterschied zwischen $g = 2.003$ für das Anion und $g_{\perp} = 2.197$, $g_{\parallel} = 1.922$ für das Kation.^[80b]

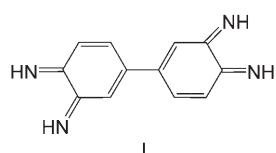


$g = 2.05, 2.03, 1.98$

16

$g = 2.33, 2.01, 1.88$

17

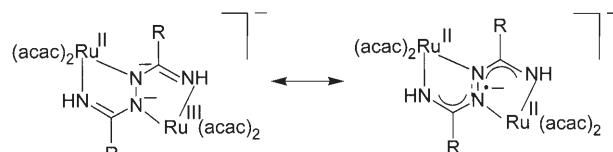


L

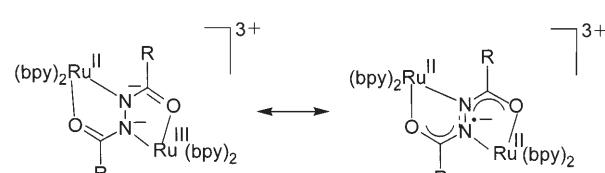
Tatsächlich liefert die EPR-Spektroskopie oft den zwingendsten Nachweis des Auftretens (oder Nichtauftretens) einer Gemischtvalenz, da sich selbst bei Fehlen von Hyperfeininformationen die Einbeziehung von Metallzentren in das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) durch ausgeprägte g -Faktor-Anisotropie äußert, wozu im Fall von Ruthenium und Osmium die hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten beitragen.^[86] Eine weitere Konsequenz ist die schnelle Relaxation – aus ihr resultieren breite Linien und die Tatsache, dass sich das EPR-Signal nur bei tiefen Temperaturen beobachten lässt.^[67] Radikalkomplexe zeigen hingegen typischerweise schmale EPR-Linien, dadurch bessere spektrale Auflösung, eine detektierbare Signalintensität bei Raumtemperatur sowie ein nur verhältnismäßig geringes Ausmaß der g -Faktor-Anisotropie.^[82]

Zwischen den Extremen eines überwiegend metall- oder ligandzentrierten Spins (und entsprechender Valenz) liegt eine Grauzone mit teilweiser Metall/Ligand-Elektronendelokalisation, was auch durch neuere theoretische Arbeiten^[87a] an einkernigen *o*-Iminochinonkomplexen von $\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}$ bestätigt wurde.^[87b] Ein aufschlussreiches Beispiel für zweikernige Komplexe sind Dimetallverbindungen von Azo/Hydrazido-Liganden (Schema 4), wobei die Serie mit $E = \text{O}$ ein Kontinuum von $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$ -gemischtvalenten Fällen [Gl. (4), **A,B**] bis hin zur überwiegenden Radikalkomplexsituation [Gl. (4), **C**] aufweist. Die Spinverteilung zwischen Ligand und Metall wird nicht nur durch das Donor/Acceptor-Substitutionsmuster der Reste R beeinflusst,^[54b] sondern auch durch die Möglichkeit, eine weitere Koordinationseinheit wie etwa 2-Pyridyl im Komplex **18** einzufügen, woraus eine doppelt dreizähnige Brücke resultiert.^[59] In diesem Fall führt die ausgedehntere Konjugation des π -Systems zu einem stärkeren Radikalcharakter und damit zu einer verminderteren Gemischtvalenz der Zwischenstufe $[\text{L}_n\text{Ru}(\mu\text{-BL})\text{RuL}_n]^{3+}$ (Tabelle 2).

Die ähnlich aufgebauten neuen Komplexe aus Schema 4 mit $E = \text{NH}$ sind eindeutig Diruthenium(II)-Radikalspezies mit entsprechend schmalen EPR-Linien,^[84] obwohl alle



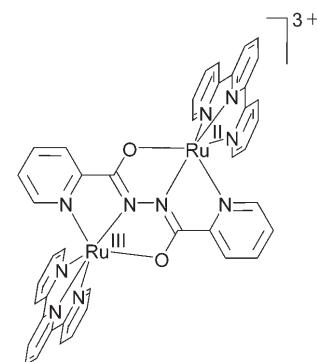
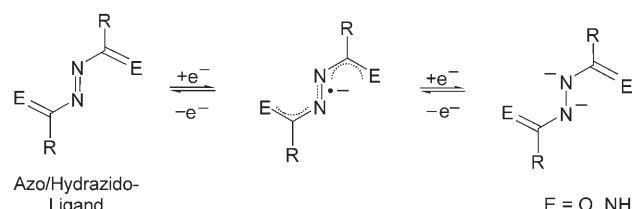
$K_C = 10^{13}$
 $\lambda_{\text{max}} = 1400 \text{ nm}, (\varepsilon = 7200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
EPR: $g_{\text{iso}} = 1.966$



$K_C = 10^9$
 $\lambda_{\text{max}} = 1600 \text{ nm}, (\varepsilon = 11700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
EPR: $g_{\text{av}} = 2.089, \Delta g = g_1 - g_3 = 0.449$

R = Ph

Schema 4



18

Tabelle 2: EPR-Daten paramagnetischer Zwischenstufen.

	18 ^[59]	$[\{\{\text{bpy}\}_2\text{Ru}\}_2(\mu\text{-adc-Ph})]^{3+}$ ^[54b] ^[a]
g_1	2.150	2.344
g_2	2.120	2.003
g_3	1.953	1.895
g_{av} ^[b]	2.076	2.089
$g_1 - g_3$	0.197	0.449
Radikal/Gemischtvalenz	Gemischtvalenz	Gemischtvalenz

[a] siehe Schema 4, R = Ph, E = O. [b] $g_{\text{av}} = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}$.

Zwischenstufen $[(\mu\text{-dih-R})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]^-$ (dih-R = substituierte 1,2-Diiminohydrazidoliganden) ausgeprägte Absorptionsbanden im nahen Infrarot bei 1400 nm aufweisen. Die NIR-Absorption der Zwischenstufe einer mehrstufigen Elektronentransferreihe sollte daher nie alleine als ausreichender Nachweis einer Gemischvalenz angesehen werden.

Bemerkenswerterweise ist es jedoch auch möglich, die Radikalzwischenstufe eines nicht-unschuldigen Brückenganden mit der Diruthenium(III,II)-gemischvalenten Situation zu kombinieren. Unter Verwendung des abpy-Liganden (siehe Abschnitt 2.1), hier jedoch als strukturell identifizierbares Radikal anion abpy^- mit einem für diese Oxidationsstufe typischen Abstand zwischen den zentralen Stickstoffatomen von $d_{\text{NN}} \approx 1.37 \text{ \AA}$ in unterschiedlich verdrillten stereoisomeren Komplexen (Abbildung 7),^[66] ent-

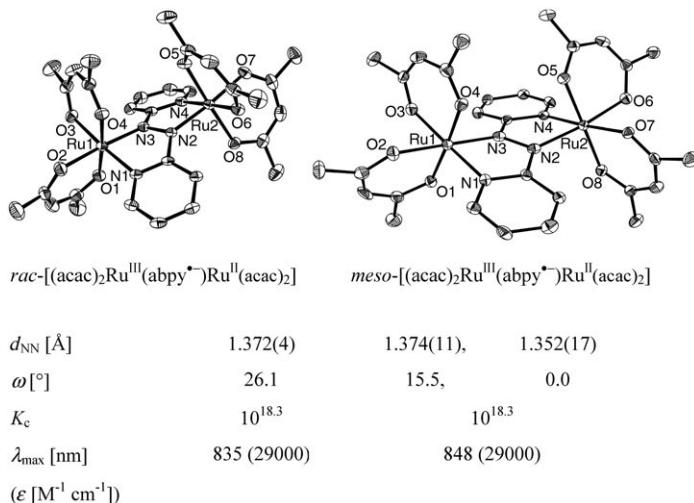


Abbildung 7. Isomere gemischvalente Komplexe mit einer Radikalbrücke (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle für das *meso*-Isomer).^[66]

stehen die Neutralspezies $[(\text{acac})_2\text{Ru}(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]$; diese lassen sich experimentellen Daten und DFT-Rechnungen zufolge am besten als gemischvalente Systeme $\{\text{Ru}^{2.5-}(\text{abpy}^-)\text{Ru}^{2.5}\}$ formulieren.^[66] Derartige Konfigurationen waren zuvor als niedrigerenergetische Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-angeregte Zustände [Gl. (9)] homovalenter Spezies diskutiert worden.^[87,88]



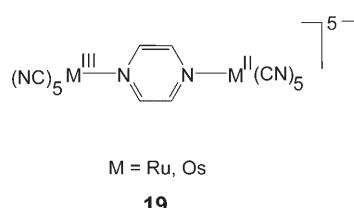
2.6. Einfluss der Peripherie: ungewöhnliche Coliganden

Zu den üblichen terminalen Co- oder „Zuschauer“-Liganden in gemischvalenten Rutheniumkomplexen zählen die elektronisch eher „unschuldigen“ Ammin-, Halogenid- oder Pyridinliganden (Tabelle 3).^[10-12] Von diesen Coliganden ist keine wesentliche Beeinflussung der Metallocidationsstufe oder der Metall-Brücke-Wechselwirkung zu erwarten. Es wurde allerdings schon vor längerer Zeit erkannt,^[89] dass

Tabelle 3: Gebräuchliche terminale Liganden bei gemischvalenten Ru-Komplexen.

Ligandentyp	Ligand
π -Donoren	
„unschuldig“	NH_3
schwache π -Acceptoren	
starke π -Acceptoren	
	CN^-

selbst nur mäßig π -akzeptierende Coliganden wie 2,2'-Bipyridin die durch eine Acceptorbrücke vermittelte Metall-Metall-Wechselwirkung (Abbildung 3, oben) reduzieren können, und zwar durch Konkurrenz mit dieser Brücke um die π -Rückbindung, d.h. um π -Elektronendichte vom Ruthenium(II)-Zentrum. Eine ähnliche Konkurrenz ist durch peripherie Cyanidoliganden in **19** ($\text{M} = \text{Ru}$) zu erwarten, die



die Metall-Metall-Wechselwirkung bei einem Elektronentransfer vermindern;^[90] die stark π -akzeptierenden und somit Ru^{II} -stabilisierenden 2-Phenylazopyridin(pap)-Coliganden können sogar einen Wechsel der Oxidationsstufenverteilung innerhalb von Komplexen hervorrufen (siehe Abbildung 6).^[77]

Auf der anderen Seite sind σ - und π -Donoren wie acac⁻ als Coliganden in der Lage, die höheren Oxidationsstufen Ru^{III} und Ru^{IV} zu stabilisieren, was wiederum unterschiedliche Oxidationsstufensituationen bewirken kann (siehe Abbildung 6).^[77] Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung typischer terminaler Coliganden, und Tabelle 4 veranschaulicht die Wirkung einer Reihe unterschiedlicher Coliganden auf den K_c -Wert in einem exemplarischen Fall: für Zwischenstufen mit der $\{\text{Ru}^{2.5}(\mu\text{-bptz})\text{Ru}^{2.5}\}$ -Konfiguration.

Tabelle 4: Auswirkungen terminaler Liganden auf K_c von $[(L_xRu)_2(\mu\text{-bptz})]^{n+}$.

L_x	n	Ru ^{II} /Ru ^{II} -Redoxpaar, E_1° [V] ^[a]	Ru ^{III} /Ru ^{III} /Ru ^{II} -Redoxpaar, E_2° [V] ^[a]	K_c	Lit.
([9]aneS ₃)(Cl)	3	1.36	1.84	$10^{8.0}$	[104]
(bpy) ₂	5	1.52	2.02	$10^{8.5}$	[64a]
(acac) ₂	1	0.17	0.97	$10^{13.6}$	[99]
(NH ₃) ₄	5	0.69	1.58	$10^{15.0}$	[55]

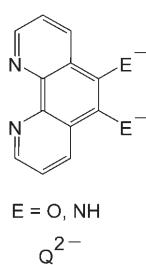
[a] Potentiale gegen SCE. Details der Messbedingungen finden sich in der jeweiligen Literaturstelle.

2.7. Zur Rolle der Donoratome an der Metall-Ligand-Schnittstelle

Das am häufigsten verwendete Donoratom in der Chemie gemischvalenter Rutheniumkomplexe ist Stickstoff, zum einen wegen der charakteristisch inerten Ru-N-Bindungen in verschiedenen Oxidationsstufen^[4] und zum anderen wegen zahlreicher möglicher Variationen. Der Ersatz von NR oder NH in der Brücke durch den elektronegativeren und weniger basischen Sauerstoff erleichtert die Ligandenreduktion, was bis hin zu unterschiedlichen Oxidationsstufenkombinationen führen kann, wie am Beispiel 5,6-disubstituierter 1,0-Phenanthroline demonstriert werden konnte.^[91]

Die unsymmetrisch verbrückenden Bis(chelat)liganden Qⁿ⁻ bilden Redoxreihen $[(\mu\text{-}Q)\text{Ru}(\text{acac})_2]_k^k$, innerhalb derer die ($k = 1-1$)-Formen deutliche Unterschiede aufweisen (Abbildung 8): Für E = O zeigt das EPR-Signal metallzentrierten Spin und eine NIR-Bande, in Einklang mit gemischvalentem $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Q}^2-)\text{Ru}^{\text{II}}\}$. Dagegen belegt bei E = NH die EPR-Untersuchung, dass ligandzentrierter Spin vorliegt, gemäß $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Q}^-)\text{Ru}^{\text{II}}\}$. Offenbar bewirkt allein der Wechsel vom elektronegativeren O zum basischeren NH eine ausreichende Stabilisierung der Ru^{II}-Oxidationsstufe, um die Elektronenstruktur weg von der gemischvalenten Konfiguration (und hin zur homovalenten Alternative) zu verschieben.^[91]

Gemischte O,N-Donorbrückenliganden sind sowohl für gemischvalente als auch für radikalische Zweikernkomplexe bekannt.^[54,59,84,92] Es sind auch gut charakterisierte gemisch-



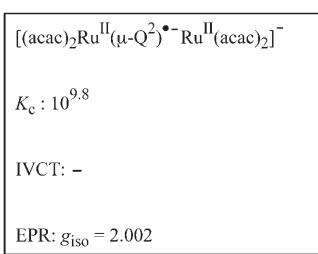
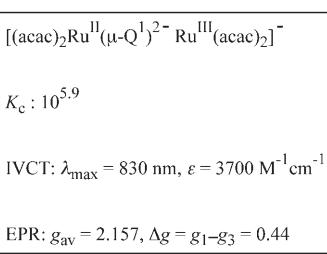
valente Dirutheniumkomplexe mit ausschließlich O-donorhaltigen molekularen Brücken bekannt;^[80a] ein einfaches Beispiel ist $[(\text{acac})_2\text{Ru}(\mu\text{-ox})\text{Ru}(\text{acac})_2]^x$ ($\text{ox}^{2-} = \text{Oxalato}$) mit $K_c = 10^{5.0}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{IVCT}} = 1430 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und ausgeprägter g-Faktor-Anisotropie des EPR-Signals.^[93] Die ausschließlich für den Fall der gemischvalenten Zwischenstufe auftretende Verbreiterung der $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Bande im Infrarotspektrum^[93] legt einen Valenzaustausch auf der Zeitskala der Schwingungsspektroskopie nahe (siehe Abschnitt 2.13).^[30]

Das Potenzial für S-Donoratome im Brückenliganden gemischvalenter Rutheniumverbindungen ist noch kaum ausgelotet (siehe **8** und **15** sowie Abbildung 5).^[44b,62f,71,94]

2.8. Der Schwermetalleffekt: Osmium im Vergleich zu Ruthenium

Die Tatsache, dass das Diosmiumanalogon des Creutz-Taube-Ions erst 19 Jahre später als die entsprechende Dirutheniumverbindung^[6] beschrieben wurde,^[70a] verdeutlicht, dass die Chemie dieses schwereren Homologen signifikant verschieden sein kann. Außer durch deutlich beständige Bindungen an Liganden (oft ein Nachteil bei der Synthese, aber ein Vorteil für die Robustheit der Produkte) zeichnet sich Osmium auch durch eine andere Präferenz für bestimmte Oxidationsstufen aus: Os^{III} ist oft gegenüber dem sehr starken π -Donor^[70] Os^{II} bevorzugt. Die physikalischen Eigenschaften werden häufig von der sehr hohen Spin-Bahn-Kopplungs-konstante dieses 5d-Elements bestimmt.^[86] Bei gemischvalenten Komplexen äußern sich diese atomaren Eigenschaften wie folgt:

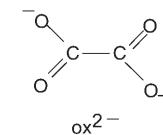
- Die K_c -Werte sind bei Acceptor-verbrückten Systemen höher^[70a,83] und bei Donor-verbrückten Komplexen niedriger.^[62a,67] Dies liegt daran, dass die π -Donorfähigkeit von Osmium(II) höher ist als jene von Ruthenium(II), was sich vor allem in einer Elektronentransfersituation für den Valenzaustausch bemerkbar macht (Abbildung 3, oben). Die Alternative in Form des Lochaustauschs (Abbildung 3, unten) profitiert dagegen davon, dass Ruthenium(III) einen stärkeren π -Acceptorcharakter aufweist als Osmium(III).^[67]
- Osmiumverbindungen sind außerdem durch komplexere optische Spektren gekennzeichnet,^[14,70a,83,94] verursacht durch eine Spin-Bahn-Kopplungs-induzierte Intensitätsverstärkung von normalerweise „verbotenen“ Elektronenübergängen, z.B. von Triplett- oder Quartettsorptionen. Selbst einfache symmetrische Verbindungen wie das Diosmiumanalogon^[70a] des Creutz-Taube-Ions **1** oder der Decacyanidodiosmium-Komplex **19** ($M = \text{Os}$) zeigen so zahlreiche gut nachweisbare Absorptionen im NIR- und IR-Bereich,^[94] hervorgerufen durch Spin-Bahn-Kopplungs-erlaubte Intervalenz-Charge-Transfer-Übergänge.
- Die große Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Os^{III} (3000 cm^{-1}) gegenüber der von Ru^{III} (1200 cm^{-1}) oder gar jener von Fe^{III} (ca. 500 cm^{-1})^[86] bewirkt eine erhöhte g-Faktor-Anisotropie in den EPR-Spektren,^[83] z.B. im Fall



NIR-Absorption, Spin auf Ru:
unsymmetrische gemischvalente
Verbindung

keine NIR-Absorption, Spin auf
Ligand: zweikerniger Radikalkomplex

Abbildung 8. Variable Valenzverteilung in Qⁿ-verbrückten Dirutheniumkomplexen (E = O (links) oder NH (rechts), siehe Formel).^[91]



der Komplexe $[M(CN)_5(NO)]^{3-}$.^[95] Damit ist eine Zunahme der Liniendicke bis hin zur Nichtbeobachtbarkeit des Signals verbunden (EPR-inaktive Verbindungen).^[67,83,96]

Beispielsweise zeigen die paramagnetischen Komplexe $[(\mu\text{-}BL)\{Os(bpy)_2\}_2]^{5+}$ ($BL = bptz, [96]$ bipy^[71] oder abpy^[83]) variable, zumeist aber eher hohe g -Faktor-Anisotropien $g_1 - g_3 = 0.007 - 0.25$, sind aber noch als Radikalkomplexe von Osmium(II)-Spezies zu verstehen. Die Diosemium(III,II)-Verbindungen $[(\mu\text{-}adc\text{-}R)\{Os(bpy)_2\}_2]^{3+}$ ($adc\text{-}R = Azodicarbonyl\text{-}Liganden$, siehe Schema 4) sind hingegen selbst bei 4 K EPR-inaktiv,^[67,96] trotz eines nachgewiesenen ($S = \frac{1}{2}$)-Grundzustands. Die Analyse des temperaturabhängigen Magnetismus der Komplexionen $[(\mu\text{-}adc\text{-}R)\{M(bpy)_2\}_2]^{3+}$ ($M = Ru$ oder Os)^[54b,96] oder auch anderer mehrkerniger Rutheniumverbindungen^[97] deutet auf eine Spin-Bahn-Kopplungs-verstärkte Spinbeimischung von ($S = \frac{1}{2}$)- und ($S = \frac{3}{2}$)-Zuständen hin, was weitere Untersuchungen dieser Phänomene nötig erscheinen lässt.

2.9. Zur Verschiedenheit elektrochemischer und spektroskopischer „Kopplung“

Infolge der weiten Verbreitung^[10-12] des einheitlichen Koordinationstyps mit doppelt einzähnigen Acceptorbrückenliganden nach dem Vorbild des Creutz-Taube-Ions herrschte lange die Annahme, dass die elektrochemisch bestimmte Komproportionierungskonstante K_c die Metall-Metall-Wechselwirkung in ebensolchem Maße widerspiegelt wie die elektronische Wechselwirkungsenergie, die aus der Energie und Intensität der IVCT-Bande nach Gleichung (7) ermittelt wird.^[27] Der Einsatz immer vielgestaltigerer Brückenliganden, insbesondere solcher mit Chelatfunktionen (z.B. doppelt zwei-, drei- oder vierzähnige Liganden)^[55-60] hat jedoch gezeigt, dass diese beiden Manifestationen der Metall-Metall-Wechselwirkung nicht notwendigerweise parallel verlaufen müssen, sondern sich in ihrem Ausmaß stark voneinander unterscheiden können.^[98] In Tabelle 5 sind dem Creutz-Taube-Ion als Referenz Fälle mit kleinen K_c -Werten, aber intensiven IVCT-Banden (z.B. bei doppelt dreizähnigen Acceptorbrücken)^[56-58] sowie Beispiele mit sehr hohen K_c -Werten, aber schwachen oder nicht nachweisbaren IVCT-Absorptionen (wie für Diruthenium(III,II)-Verbindungen mit doppelt oder dreifach zweizähnigen Acceptorbrücken gefunden) gegenübergestellt.^[45a,46,55,99]

Offensichtlich betreffen die beiden Parameter unterschiedliche „Kopplungs“-Mechanismen, wiedergegeben einerseits durch die weitgehend ladungsbestimmte Komproportionierungskonstante K_c [Gl. (3)], andererseits durch die Orbitalüberlappungs-kontrollierte Wechselwirkungsenergie, die über Gleichung (7) mithilfe von Charge-Transfer-Bandenenergien und -intensitäten abgeschätzt werden kann.^[17,19] Aus den Befunden nur einer Art von physikalischen Messungen sollten daher auf keinen Fall weitreichende Schluss-

Tabelle 5: Elektrochemische und Intervalzabsorptions-Charakteristik von Diruthenium(III,II)-Komplexen.

Formel	$K_c^{[a]}$	$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}])$	Lit.
$[(\text{pap})_2(\text{Cl})\text{Ru}(\mu\text{-tppz})\text{Ru}(\text{Cl})(\text{pap})_2]^{3+}^{[b]} (12)$	$10^{3.9}$	1890 (3800)	[56b]
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+} (1)$	$10^{6.6}$	1570 (5000)	[6]
$[(\text{acac})_2\text{Ru}(\mu\text{-bptz})\text{Ru}(\text{acac})_2]^{3+} (11)$	$10^{13.6}$	1238 (20)	[99]
$[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\mu\text{-bptz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^{5+} (11)$	$10^{15.0}$	1450 (500)	[55]

[a] Details der Messbedingungen finden sich in der jeweiligen Literaturstelle. [b] tppz = Tetrakis(2-pyridyl)pyrazin.

folgerungen über „schwache“ oder „starke Kopplung“ gezogen werden.

2.10. Nicht nur der Abstand zählt

Die Abstandsabhängigkeit der Metall-Metall-Wechselwirkung in gemischtvalenten Dirutheniumkomplexen wurde mehrmals für Reihen nahe verwandter Systeme untersucht, etwa solcher mit identischen koordinierenden Endgruppen, aber unterschiedlich langen (konjugierten) Brücken,^[15,21,57b,100] die aus aromatischen Ringen, $(\text{CH})_n$ - oder C_n -Einheiten bestehen. Die quantitative Analyse solcher Reihen lieferte Parameter wie etwa „decay factors“.^[15,100b] Es ist allerdings klar, dass der Abstand nicht der einzige bestimmende Faktor für die Metall-Metall-Wechselwirkung sein kann, da in nicht-konjugierten Systemen diese Wechselwirkung meist stark verringert ist.^[10] Die Rolle der Metall-Ligand-Schnittstelle^[101] mit dem Orbitalüberlappungsbereich zwischen π -Molekülorbitalen der Ligand-Endgruppe und den $d\pi$ -Orbitalen der Metalle ist zu berücksichtigen (Abbildung 9). Zu den auffallendsten Beispielen zählen die Komplexpaares $[(\mu\text{-BL})\{ML_n\}_2]^k$ ($BL = b pym$ gegenüber $b ptz$; $b pym = 2,2'$ -Bipyrimidin), für die die Metall-Metall-Wechselwirkung (K_c) im Fall der 2,2'-Bipyrimidinverbindung schwächer ist, trotz des geringeren Metall-Metall-Abstandes (5.5 gegenüber 7.8 Å für Komplexe des $b ptz$).^[53b,55,64a,102]

In einem äquivalenten Ansatz kann man den in Gleichung (7) zu verwendenden Abstand neu definieren, indem nicht der kristallographisch bestimmte Abstand d_{krist} , sondern ein kleinerer Wert d_{eff} eingesetzt wird: der Abstand zwischen

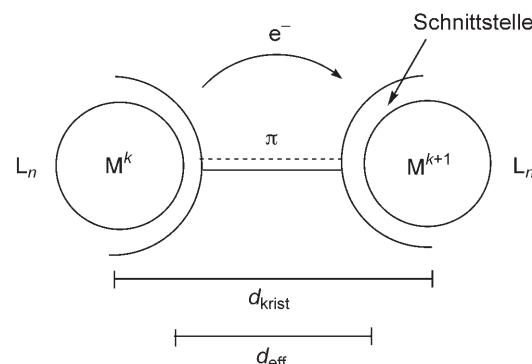


Abbildung 9: Schnittstelle zwischen Metall und Ligand in gemischtvalenten Komplexen. d_{krist} : kristallographisch bestimmter Abstand, d_{eff} : Abstand zwischen „effektiven Elektronentransferzentren“.

„effektiven Elektronentransferzentren“; die Verkürzung resultiert dabei aus der Delokalisation innerhalb der Bindung zwischen Metall und koordinierender Endgruppe des Liganden.^[15,20]

2.11. Die Vision einer „klassenlosen Welt der Gemischvalenz“

Ein Jahrzehntealtes, von Robin und Day 1967^[2] eingeführtes und noch immer populäres Klassifizierungsschema für gemischvalente Systeme, einschließlich Moleküle, Metallkomplexe und Festkörper, unterscheidet drei Situationen für den Valenzaustausch:

- Der singuläre Fall der „Klasse I“ entspricht einer praktisch vernachlässigbaren Metall-Metall-Wechselwirkung, z. B. wegen sehr unterschiedlicher Metallumgebungen (siehe z.B. die Monochlorido-Komplexzwischenstufe in Schema 1) oder räumlicher Isolation.
- Das andere Extrem, ebenfalls eine singuläre Situation, wird als „Klasse III“-Fall bezeichnet und beschreibt den aktivierungsfreien Elektronentransfer zwischen äquivalenten Metallzentren, wodurch ein elektronendelokalisiertes System mit gemittelter Valenz und oft nicht-ganzzähligen Oxidationsstufen entsteht. Solche gemischvalenten Verbindungen sind von großem Interesse wegen der neuen Eigenschaften, die aus einer neuen elektronischen Situation resultieren; allerdings bietet eine verschwindende Aktivierungsbarriere keine Möglichkeiten für dynamische Effekte.
- Unter dem Gesichtspunkt der Dynamik ist lediglich die „Klasse II“-Situation interessant, da hier in der Regel eine kleine, aber nutzbare Aktivierungsbarriere für den Valenzaustausch vorhanden ist und die typischen Phänomene von Gemischvalenz nach Abschnitt 1.2 beobachtbar sein sollten. Klasse II ist besonders bei anscheinend symmetrischen Systemen mit formal äquivalenten Elektronentransferzentren von Interesse, wobei die charakteristische Empfindlichkeit solcher gemischvalenten Arrangements in Bezug auf das Medium (Lösungsmittel, Gegenionen) offenbar werden kann.^[14,26,103]
- Die unterschiedlichen und teilweise auch widersprüchlichen Manifestationen von Gemischvalenz für Ruthenium- und Osmiumkomplexe^[14] veranlassten T. J. Meyer und Mitarbeiter, eine neue „Klasse II-III“- oder „Borderline“-Situation zu definieren, bei der die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers in der Größenordnung der Relaxationszeit des Lösungsmittels (10^{-12} – 10^{-13} s) liegt. Bei niedrigen Aktivierungsbarrieren für den Elektronentransfer gewinnt die Umgebung an Bedeutung.^[103] Das Creutz-Taube-Ion selbst kann als ein solcher „Grenzfall“ aufgefasst werden, was die jahrelange ausführliche Kontroverse um seine korrekte Klassifizierung erklärt.^[10–18]

Man kann davon ausgehen, dass das manchmal verwirrende Sortiment der Klassen I, II, II-III und III ungeachtet seiner historischen Bedeutung in näherer Zukunft aufgegeben werden wird. Anstelle dieser Klassifizierung würden dann die konkreten Merkmale gemischvalenter Verbindun-

gen verwendet, um die Symmetrie und die Barriere des Valenzaustauschs bezüglich der jeweils zur experimentellen Methode gehörenden Zeitskala zu definieren.^[30]

2.12. Molekulares Verdrahten, Schalten und Rechnen: Gemischvalenzkonzepte für die molekulare Elektronik

Der ursprüngliche Zweck von Versuchen zur Herstellung gemischvalenter Komplexe wie des Creutz-Taube-Ions war die Untersuchung des intramolekularen Elektronentransfers zwischen äquivalenten Metallzentren innerhalb einer beständigen, definierten Koordinationsverbindung.^[4] Später kam die Verwendung als Testsysteme für die Elektronentransfertheorie^[10,14,17–19] oder für spektroskopische Methoden hinzu.^[20] Der Elektronentransfer zwischen organisierten funktionalen Atomen oder Molekülen ist ein wesentlicher Teilprozess in der molekularen Elektronik,^[15,16,22–24] weshalb es nicht überrascht, dass Vorschläge für die Verwendung gemischvalenter Systeme zum kontrollierten Ladungstransport („molekulare Drähte“)^[15,16,21,22a,b] und zur Informationsverarbeitung („molekulares Schalten“) innerhalb molekularer Funktionseinheiten gemacht wurden.^[16,22a,c] Zu den Beispielen für Drähte zählen Komplexe mit ausgedehnten Brückenliganden und (Arylen)_n-, (CH)_n- oder C_n-Komponenten^[15,16,21,22a,c,57b,100] sowie Moleküle wie **14** oder **15** (siehe Abschnitt 2.3)^[62] für Zwecke des Schaltens^[16,22c] (Abbildung 10).

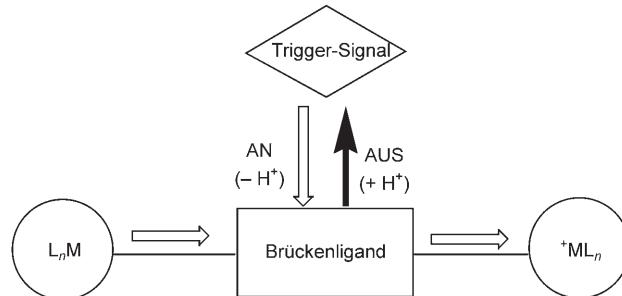


Abbildung 10. Reaktion gemischvalenter Systeme, hier auf Änderungen des pH-Werts (Schaltungsverhalten der Redoxkommunikation).

Während die Elektronen- oder Lochleitung in linearen oder nichtlinearen molekularen Drähten mit dem vertrauten Konzept der Konjugation verbunden ist, erfordert die Schaltfunktion das Vorhandensein zweier stabiler Zustände mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (Bistabilität), die durch kontrolliertes externes Ansteuern (Triggern) reversibel ineinander überführbar sind. Ein derartiges Triggern kann über Bestrahlung oder Konzentrationsänderungen (z. B. pH-Wert) erfolgen (Abbildung 10),^[62] und das Antwortsignal kann in einer Lichtemission oder Ladungsverschiebung bestehen, gefolgt von strukturellen, spektroskopischen oder anderen Reaktionen, wodurch letztlich der Aufbau einfacher logischer Funktionszentren auf molekularem Niveau ermöglicht würde.^[16,22]

In neuerer Zeit wurde das Konzept des „molecular computing“ propagiert,^[24b] bei dem binäre Information in der Molekülkonfiguration kodiert ist (Abbildung 11); zelluläre Quantenpunktautomaten („quantum-dot cellular automata“, QCAs)^[24b] wurden auf der Grundlage kleinerer^[23] oder größerer gemischtvaleenter Systeme vorgeschlagen.^[24]

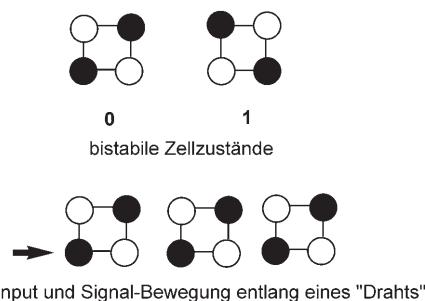
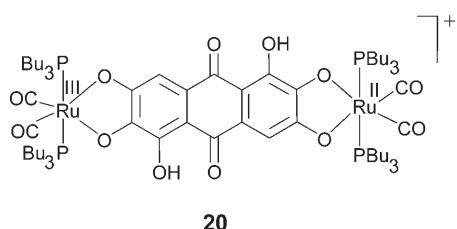


Abbildung 11. Konzept des „molecular computing“ mit gemischtvaleenter Vierkernsystemen.^[24b] ○, ●: verschiedene Oxidationsstufen.

Zwar sind nicht alle vorgeschlagenen Systeme^[24a] chemisch realisierbar, etwa wegen intramolekularer Elektronentransferprozesse (siehe Abschnitt 2.2.2),^[49,51] allerdings eignet sich das Bistabilitätspotenzial in einer Valenzlokalisierten Situation prinzipiell zur Informationserzeugung und -weiterleitung innerhalb eines ausgedehnten Systems und damit zur Entwicklung logischer Funktionszentren.^[24]

2.13. Zugang zu ultraschneller Elektronentransferdynamik über Komplexsynthese

Die wesentliche Bedeutung spektroskopischer Zeitskalen für die Untersuchung von Valenz(de)lokalisierung in gemischtvaleenteren Verbindungen wurde bereits dargelegt.^[30] In einem günstigen Fall wie **20** kann es beispielsweise möglich

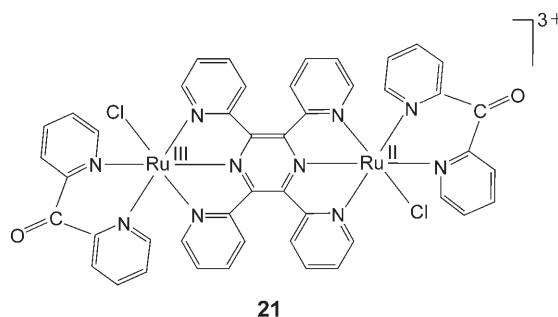


20

sein, mit der relativ langsamen Methode der EPR-Spektroskopie (ca. 10^{-8} s) die vollständige Spindelokalisierung und damit auch gemittelte Valenz der Metallzentren nachzuweisen, während mit der IR-Methode, d.h. auf der schwingungsspektroskopischen Zeitskala von etwa 10^{-13} s,^[30b] die Nichtäquivalenz der CO-Streckschwingungsbanden und somit eine lokalisierte Valenzsituation belegt wird.

Das Auffinden günstiger Umstände für den eindeutigen IR-spektroskopischen Nachweis ist nicht immer leicht; außer den Metallcarbonyl-Streckschwingungsbanden^[29,30b,105,106]

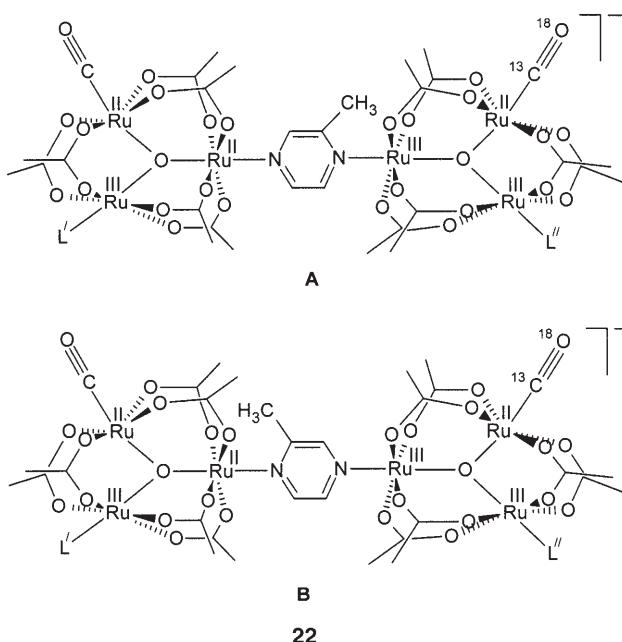
eignen sich auch organische Carbonylgruppen in Brücken- und Nichtbrückenliganden, um die Äquivalenz derartiger Einheiten in formal symmetrischen gemischtvaleenteren Verbindungen zu überprüfen. Ein Beispiel ist der valenzdelokalisierte Komplex $[(\mu\text{-tppz})\{\text{Ru}(\text{dpk})\text{Cl}\}_2]^{3+}$ (**21**; tppz = Tetra-kis(2-pyridyl)pyrazin, dpk = 2,2'-Dipyridylketon).^[56c]



21

Auf eine elegantere Weise haben Kubiak und Mitarbeiter experimentell^[29,33] das Auftreten dynamischer Gleichgewichtsmischungen aus „Charge-Transfer-Isomeren“ gemischtvaleenter Rutheniumkomplexe in $[[\text{Ru}_3(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(^{12}\text{C}^{16}\text{O})(\text{L}')] (\mu\text{-BL})\{\text{Ru}_3(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(^{13}\text{C}^{18}\text{O})(\text{L}'')\}]$ nachgewiesen, indem sie IR-Schwingungsbanden $\nu(\text{CO})$ verfolgten ($\mu\text{-BL}$ = unsymmetrisches Pyrazinderivat). Die gemischtvaleenteren Charge-Transfer-Isomere unterscheiden sich durch den Aufenthaltsort des einzelnen Elektrons, und die geringfügig unsymmetrische Umgebung des Metalls erleichtert die experimentelle Differenzierung.

Die IR-Spektren der $\text{Ru}^{\text{III},\text{III},\text{II}}_3\text{-Ru}^{\text{III},\text{III},\text{II}}_3$ -Ausgangsverbindung (**22**) und der doppelt reduzierten $\text{Ru}^{\text{II},\text{II},\text{II}}_3\text{-Ru}^{\text{II},\text{II},\text{II}}_3$ -Form (**22**²⁻) weisen zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden auf, die wegen der Isotopensubstitution von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ gegen $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ um 90 cm^{-1} getrennt sind. Die gemischtvaleenteren $\text{Ru}^{\text{III},\text{II},\text{II}}_3\text{-Ru}^{\text{III},\text{III},\text{II}}_3$ -Zwi-



22

schenstufe (**22⁻**) zeigt dagegen vier v(CO)-Banden bei 1950(CO)/1861 (¹³C¹⁸O) und 1948(CO)/1859 cm⁻¹ (¹³C¹⁸O) wegen der im Gleichgewicht vorliegenden Isomere **A** und **B**.

Unter Beibehaltung der Pyrazinbrücken wurden diese Untersuchungen auf Molekülgerüste mit anderen terminalen Liganden L' und L" wie 4-Dimethylaminopyridin/Pyridin, Pyridin/4-Cyanpyridin oder 4-Dimethylaminopyridin/4-Cyanpyridin ausgedehnt.^[29,33]

Der experimentelle Nachweis für das Auftreten bistabiler gemischvalenter Isomere **22A** und **22B** sowie ihre aus der temperaturabhängigen Koaleszenz der Carbonyl-Streckschwingungsbanden abgeleiteten Schaltzeiten von ca. 10⁻¹² s könnten eine Basis für die Herstellung molekularelektronischer Funktionseinheiten sein.

3. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die hier beschriebenen Forschungsergebnisse machen deutlich, dass das Repertoire an neuartigen gemischvalenten Komplexen bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist, selbst auf dem intensiv erforschten Gebiet der Rutheniumchemie.^[10-18] Über die klassischen Lehrbuchbeispiele des Creutz-Taube-Ions und vieler anderer Bis(pentaamminruthenium)-Komplexe hinaus sind zahlreiche bemerkenswerte stabile Spezies mit ungewöhnlichen Liganden zugänglich, deren physikalische Eigenschaften sich nicht anhand einfacher Regeln ableiten lassen. Die Entwicklung einer faszinierenden Koordinationschemie mit nicht-unschuldigen Brückenliganden hat dabei die Gefahr einer Verwechslung von Radikalkomplexen mit gemischvalenten Zwischenstufen heraufbeschworen; die zur Verfügung stehenden experimentellen (EPR-Spektroskopie) und theoretischen Methoden für derartige Fragestellungen wurden hier aufgezeigt.

Einige verbreitete fehlerhafte Vorstellungen, etwa über eine einfache Beziehung zwischen elektrochemischen Befunden und der Valenzsituation oder zwischen der IVCT-Bandenintensität und elektronischer Kopplung, müssen aufgegeben werden; das scheinbare Ausbleiben von langwelligen IVCT-Banden oder EPR-Signalen ist nicht notwendigerweise unvereinbar mit einer gemischvalenten Situation. Andererseits kann die Beobachtung von Absorptionen im nahen Infrarot alleine in die Irre führen, da solche NIR-Übergänge auch bei Radikalionen und ihren Komplexen auftreten können.

Wichtige zukünftige Forschungsgebiete sind photophysikalische (Lumineszenz^[107]) und magnetische Untersuchungen gemischvalenter Ruthenium- oder Osmiumverbindungen, die beide durch Spin-Bahn-Kopplungseffekte geprägt sind. Zunehmendes Interesse findet auch die Ausweitung auf mehrkernige Systeme (z.B. Dendrimere^[108]), auf Hauptgruppenelement- oder organische Analoga^[25] oder auf die zu Gleichung (1) „inverse“ Situation (Lⁿ-M-Lⁿ⁺¹ anstatt von Mⁿ-L-Mⁿ⁺¹)^[109,110] wobei auf alle der genannten Forschungsgebiete die hier vorgestellten Konzepte anwendbar sind.

Unsere eigene Forschung wurde gefördert durch das Land Baden-Württemberg, den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (W.K.) sowie durch das

Department of Science and Technology (DST), Neu-Delhi, Indien (G.K.L.). Die Zusammenarbeit wurde durch das Austauschprogramm des DAAD und des DST ermöglicht. Die Leistungen derzeitiger und früherer Mitarbeiter werden von uns dankbar anerkannt. Wir danken weiterhin Dr. Stanislav Záliš (Prag) für die Bereitstellung von Graphiken sowie Dr. Brigitte Schwederski und Dipl.-Chem. Angela Winkelmann für ihre Beiträge zur Erstellung dieses Aufsatzes.

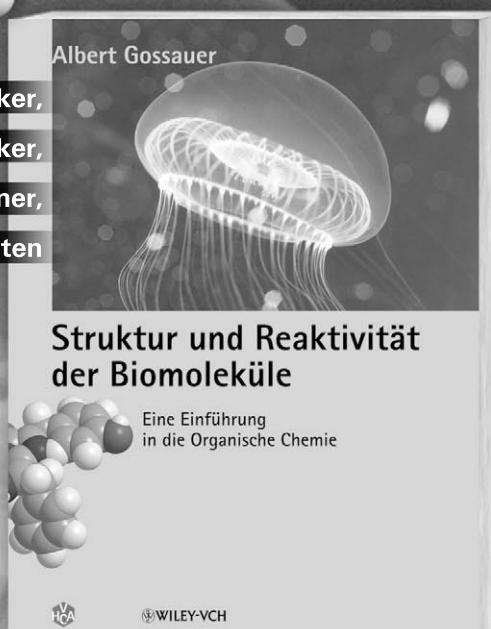
Eingegangen am 10. Juli 2006

- [1] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213.
- [2] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [3] a) *Mixed Valency Systems—Applications in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**; b) W. Kaim, W. Bruns, J. Poppe, V. Kasack, *J. Mol. Struct.* **1993**, *292*, 221.
- [4] H. Taube, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 329.
- [5] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, S. 1022; b) A. Bino, F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2599; c) W. Kaim, C. Titze, A. Klein, A. Knödler, S. Záliš, *Isr. J. Chem.* **2001**, *41*, 145, zit. Lit.; d) B. D. Yeomans, D. G. Humphrey, G. A. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4153.
- [6] a) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988; b) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086.
- [7] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, S. 1017; b) C. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Pearson, Harlow, **2005**, S. 679.
- [8] V. Boekelheide, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1.
- [9] J. Heck, G. Lange, M. Malessa, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 659.
- [10] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.
- [11] D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107.
- [12] R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273.
- [13] B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168.
- [14] K. D. Demadis, D. C. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [15] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386.
- [16] a) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121; b) J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 842; c) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383.
- [17] a) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 424; b) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2270.
- [18] a) J. T. Hupp in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, S. 709; b) R. J. Crutchley, in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, S. 235.
- [19] a) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391; b) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135; c) C. Creutz, M. D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *82*, 47.
- [20] a) V. Petrov, J. T. Hupp, C. Mottley, L. C. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2171; b) D. H. Oh, M. Sano, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6880; c) R. C. Rocha, M. G. Brown, C. H. Londergan, J. C. Salsman, C. P. Kubiak, A. P. Shreve, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9006.

- [21] S. Fraysse, C. Coudret, J.-P. Launay, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5880.
- [22] a) M. D. Ward, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 321; b) M. D. Ward, *Chem. Ind.* **1996**, 568; c) M. D. Ward, *Chem. Ind.* **1997**, 640.
- [23] S. B. Braun-Sand, O. Wiest, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9624.
- [24] a) S. B. Braun-Sand, O. Wiest, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 285; b) C. S. Lent, B. Isaksen, M. Lieberman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1056.
- [25] a) S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 581; b) C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 69; c) J. Fiedler, S. Záliš, A. Klein, F. Hornung, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3039.
- [26] a) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Dalton Trans.* **2004**, 3950; b) siehe auch R. J. LeSuer, W. E. Geiger, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 248.
- [27] a) C. E. B. Evans, M. L. Naklicki, A. R. Rezvani, C. A. White, V. V. Kondratiev, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13096; b) M. Al-Noaimi, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1770.
- [28] S. Berger, A. Klein, W. Kaim, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5664.
- [29] a) J. C. Salsman, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2382; b) C. H. Lonergan, C. P. Kubiak, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5962; c) C. H. Lonergan, C. P. Kubiak, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 9301; d) C. H. Lonergan, J. C. Salsman, S. Ronco, L. M. Dolkas, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6236; e) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, J. Washington, C. P. Kubiak, *Science* **1997**, 277, 660; f) C. H. Lonergan, J. C. Salsman, S. Ronco, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 926.
- [30] a) A. B. P. Lever in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, S. 435; b) A. P. Meacham, K. L. Druce, Z. R. Bell, M. D. Ward, J. B. Keister, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7887.
- [31] Siehe z.B. G. C. Dismukes in *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, S. 137 (NATO ACSI Series).
- [32] D. A. Bardwell, L. Horsburgh, J. C. Jeffery, L. F. Joulié, M. D. Ward, I. Webster, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2527.
- [33] R. J. Crutchley, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6452.
- [34] J. A. Baumann, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 345.
- [35] M. L. Naklicki, R. J. Crutchley, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 225, 123.
- [36] S. Kar, B. Sarkar, S. Ghumaan, D. Roy, F. A. Urbanos, J. Fiedler, R. B. Sunoj, R. Jimenez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8715.
- [37] Y. Hoshino, S. Higuchi, J. Fiedler, C.-Y. Su, A. Knödler, B. Schwederski, B. Sarkar, H. Hartmann, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 698; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 674.
- [38] Y. Dong, H. Fujii, M. P. Hendrich, R. A. Leising, G. Pan, C. R. Randall, E. C. Wilkinson, Y. Zang, L. Que, Jr., B. G. Fox, K. Kauffmann, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2778.
- [39] Für Spezies wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+}$ wurde manchmal die Ruthenium(I)-Oxidationsstufenbezeichnung verwendet; UV-Vis-NIR-, IR/Raman- und EPR-spektroskopische Untersuchungen haben jedoch eindeutig die Reduktion der 2,2'-Bipyridin-Liganden im Ru^{II}-Komplex belegt: W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 173.
- [40] a) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 463; b) A. Klein, V. Kasack, R. Reinhardt, T. Sixt, T. Scheiring, S. Záliš, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 575.
- [41] a) B. Sarkar, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14706; b) B. Sarkar, S. Záliš, J. Fiedler, C. Duboc, S. Roy, W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [42] a) S. Berger, A. Klein, M. Wanner, J. Fiedler, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2516; b) A. Klein, S. Hasenzahl, W. Kaim, J. Fiedler, *Organometallics* **1998**, 17, 3532.
- [43] O. Renn, A. Albinati, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 84.
- [44] a) S. Patra, B. Mondal, B. Sarkar, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1322; b) S. Kar, T. A. Miller, S. Chakraborty, B. Sarkar, B. Pradhan, R. K. Sinha, T. Kundu, M. D. Ward, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2003**, 2591; c) S. Kar, B. Pradhan, R. K. Sinha, T. Kundu, P. Kodgire, K. K. Rao, V. G. Puranik, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2004**, 1752.
- [45] a) B. D. Yeomans, L. S. Kelso, P. A. Tregloan, F. R. Keene, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 239; b) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3679; c) D. M. D'Alessandro, M. S. Davies, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1656.
- [46] a) S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2004**, 754; b) S. Ghumaan, B. Sarkar, M. P. Patil, J. Fiedler, R. B. Sunoj, W. Kaim, G. K. Lahiri, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [47] a) N. Shan, S. J. Vickers, H. Adams, M. D. Ward, J. A. Thomas, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3938; b) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4625; c) K.-I. Ota, H. Sasaki, T. Matsui, T. Hamaguchi, T. Yamaguchi, T. Ito, H. Kido, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4070; d) K.-L. Ota, H. Sasaki, T. Matsui, T. Hamaguchi, T. Yamaguchi, T. Ito, H. Kido, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4070.
- [48] a) A. von Kameke, G. M. Tom, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1790; b) N. E. Katz, C. Creutz, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1687; c) C. A. Bignozzi, R. Argazzi, C. Chiorboli, F. Scandola, R. B. Dyer, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1652; d) M. Sommavigo, A. Ferretti, M. Venturi, P. Ceroni, C. Giardi, G. Denti, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1263.
- [49] a) M. Moschersch, E. Waldhör, H. Binder, W. Kaim, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4326; b) E. Waldhör, W. Kaim, M. Lawson, J. Jordanov, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3248; c) S. Záliš, W. Kaim, B. Sarkar, C. Duboc, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [50] a) H. Krentzien, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6379; b) H. Krentzien, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4001; c) R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4865.
- [51] V. C. Lau, L. A. Berben, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9042.
- [52] a) M. Haga, Md. M. Ali, R. Arakawa, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 76; b) M. Haga, Md. M. Ali, H. Sato, H. Monjushiro, K. Nozaki, K. Kano, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2320.
- [53] a) K. A. Goldsby, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3002; b) F. Baumann, W. Kaim, M. García Posse, N. E. Katz, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 658.
- [54] a) W. Kaim, V. Kasack, H. Binder, E. Roth, J. Jordanov, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1174; b) V. Kasack, W. Kaim, H. Binder, J. Jordanov, E. Roth, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1924.
- [55] J. Poppe, M. Moschersch, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2640.
- [56] a) R. Ruminski, J. Kiplinger, T. Cockcroft, C. Chase, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 370; b) N. Chanda, B. Sarkar, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5128; c) S. Ghumaan, B. Sarkar, N. Chanda, M. Sieger, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7955.
- [57] a) J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434; b) M. Beley, J.-P. Collin, R. Louis, B. Metz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8521.
- [58] a) J.-P. Sutter, D. M. Grove, M. Beley, J.-P. Collin, N. Veldman, A. L. Spek, J.-P. Sauvage, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1994**,

- 106, 1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1282; b) M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1775; c) C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3717.
- [59] A. Knödler, J. Fiedler, W. Kaim, *Polyhedron* **2004**, 23, 701.
- [60] T. W. Marin, B. J. Homoelle, K. G. Spears, J. T. Hupp, L. O. Spreer, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1131.
- [61] a) F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 185; b) L. S. Kelso, D. A. Reitsma, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5144.
- [62] a) M. Haga, T. Ano, K. Kano, S. Yamabe, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3843; b) T. E. Keyes, R. J. Forster, P. M. Jayaweera, C. G. Coates, J. J. McGarvey, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5925; c) S. Fanni, C. Di Pietro, S. Serroni, S. Campagna, J. G. Vos, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 42; d) C. Di Pietro, S. Serroni, S. Campagna, M. T. Gandolfi, R. Ballardini, S. Fanni, W. R. Browne, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2871; e) R. C. Rocha, H. E. Toma, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 230; f) H. Tannai, K. Tsuge, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5206.
- [63] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1996**.
- [64] a) S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1146; b) S. Ernst, P. Hänel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1733.
- [65] D. M. D'Alessandro, M. S. Davies, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1656.
- [66] a) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5655; b) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. Sunoj, D. Janardanan, G. K. Lahiri, W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [67] W. Kaim, V. Kasack, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4696.
- [68] a) G. Giuffrida, S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135, 517; b) R. H. Laye, S. M. Couchman, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4089.
- [69] P. J. Mosher, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1189.
- [70] a) P. A. Lay, R. H. Magnuson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2364; b) J. M. Keane, W. D. Harman, *Organometallics* **2005**, 24, 1786; c) S. Ye, B. Sarkar, C. Duboc, J. Fiedler, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2843.
- [71] a) B. Sarkar, W. Kaim, A. Klein, B. Schwederski, J. Fiedler, C. Duboc-Toia, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6172; b) B. Sarkar, T. Schurr, J. Fiedler, T. Varnali, O. Sarper, G. K. Lahiri, W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [72] a) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 127; b) P. Audebert, S. Sadki, F. Miomandre, G. Clavier, M. C. Vernières, M. Saoud, P. Hapiot, *New J. Chem.* **2004**, 28, 387.
- [73] J. Sauer in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 6 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Elsevier Science, Oxford, **1996**, S. 901.
- [74] *Organic Electronics* (Hrsg.: H. Klauk), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [75] a) P. Bäuerle, in *Electronic Materials: The Oligometric Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) R. Azumi, E. Mena-Osteritz, R. Boese, J. Benet-Buchholz, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 728.
- [76] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5355.
- [77] a) S. Patra, B. Sarkar, S. Maji, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimenez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 489; b) M. Haga, M. Ishizuya, T. Kanesugi, D. Sakiyama, J. Fees, W. Kaim, *Indian J. Chem. Sect. A* **2003**, 42, 2290.
- [78] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, 50, 501.
- [79] a) M. Haga, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 447; b) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 331.
- [80] a) A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1442; b) S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2004**, 750.
- [81] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 463.
- [82] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 187.
- [83] M. Heilmann, S. Frantz, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 821.
- [84] S. Maji, B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, S. M. Mobin, V. G. Puranik, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1316.
- [85] a) I. Brady, D. Leane, H. P. Hughes, R. J. Forster, T. E. Keyes, *Dalton Trans.* **2004**, 334; b) A. M. W. Cargill Thompson, J. C. Jeffery, D. J. Liard, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 879; c) M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1712; d) M. Newell, J. D. Ingram, T. L. Easun, S. J. Vickers, H. Adams, M. D. Ward, J. A. Thomas, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 821; e) A. M. Barthram, Z. R. Reeves, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3162.
- [86] J. A. Weil, J. T. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, **1994**.
- [87] a) C. Remenyi, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11399; b) S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6469.
- [88] a) S. D. Ernst, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1520; b) zur Diskussion organischer Systeme: J. V. Lockard, J. I. Zink, A. E. Konradsson, M. N. Weaver, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13471; c) E. A. Plummer, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6556.
- [89] R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1064.
- [90] T. Scheiring, W. Kaim, J. A. Olabe, A. R. Parise, J. Fiedler, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 125.
- [91] S. Ghumaan, B. Sarkar, S. Patra, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3210.
- [92] S. Kar, B. Sarkar, S. Ghumaan, D. Janardanan, J. van Slageren, J. Fiedler, V. G. Puranik, R. B. Sunoj, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4901.
- [93] T. Fujino, Y. Hoshino, M. Eto, Y. Masuda, Y. Yukawa, J. Fiedler, W. Kaim, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 274.
- [94] F. Hornung, F. Baumann, W. Kaim, J. A. Olabe, L. D. Slep, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 311; F. Hornung, F. Baumann, W. Kaim, J. A. Olabe, L. D. Slep, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5402.
- [95] M. Wanner, T. Scheiring, W. Kaim, L. D. Slep, L. M. Baraldo, J. A. Olabe, S. Záliš, E. J. Baerends, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5704.
- [96] V. Kasack, B. Sarkar, W. Kaim, J. Jordanov, E. Roth, J. Fiedler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [97] M. C. Barral, S. Herrero, R. Jiménez-Aparicio, M. R. Torres, F. A. Urbanos, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 305.
- [98] a) W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 755; b) W. Kaim, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 584.
- [99] S. Chellamma, M. Lieberman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3177.
- [100] a) A. Klein, O. Lavastre, J. Fiedler, *Organometallics* **2006**, 25, 635, zit. Lit.; b) G.-L. Xu, G. Zou, Y.-H. Ni, M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10057.
- [101] A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics* **1996**, 15, 236.
- [102] Zu analogen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Systemen: M. Glöckle, W. Kaim, N. E. Katz, M. Garcia Posse, E. Cutin, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3270.
- [103] P. Chen, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1439.
- [104] C. S. Araujo, M. G. B. Drew, V. Felix, L. Jack, J. Madureira, M. Newell, S. Roche, T. M. Santos, J. A. Thomas, L. Yellowlees, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2250.
- [105] M. H. Cheah, S. J. Borg, M. I. Bondin, S. P. Best, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5635.

- [106] a) W. Bruns, W. Kaim, E. Waldhör, M. Krejcik, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 663; b) W. Kaim, W. Bruns, S. Kohlmann, M. Krejcik, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 143.
- [107] a) T. E. Keyes, B. Evrard, J. G. Vos, C. Brady, J. J. McGarvey, P. Jayaweera, *Dalton Trans.* **2004**, 2341; b) W. R. Browne, N. M. O'Boyle, W. Henry, A. L. Guckian, S. Horn, T. Fett, C. M. O'Connor, M. Duati, L. De Cola, C. G. Coates, K. L. Ronayne, J. J. McGarvey, J. G. Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1229.
- [108] M. Marcaccio, F. Paolucci, C. Paradisi, S. Roffia, C. Fontanesi, L. J. Yellowlees, S. Serroni, S. Campagna, G. Denti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10081.
- [109] Y. Sasaki, M. Abe, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 279.
- [110] a) W. Kaim in *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology* (Hrsg.: A. Müller, E. Diemann, W. Junge, H. Ratajczak), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 45; b) W. Kaim, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 231; c) W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 160.



Grundlagen der Organischen Chemie

Jetzt zum Einführungspreis: € 59,- / SFr 94,-

Für Chemiker, Biochemiker, Biologen, Mediziner, Pharmazeuten

Albert Gossauer

Struktur und Reaktivität der Biomoleküle

Eine Einführung in die Organische Chemie

ISBN: 978-3-906390-29-1
670 Seiten, Broschur
743 Abb., davon 234 in Farbe
Oktober 2006

WILEY-VCH

„Ein Buch, das begeistert!“

„Es vereint in idealer Weise drei Arten von Büchern:

- ein Lehrbuch, in dem der **Anfänger** – der Chemie, der Biologie und verwandter Fachrichtungen – Grundlagen der chemischen Stoffklassen wie auch der grundlegenden Reaktionsmechanismen erfährt;
- ein Buch, in dem auch der **fortgeschrittenen Student** zahlreiche komplexe Zusammenhänge und Reaktionen z.B. zur Biogenese und zum Metabolismus findet;
- ein Buch, das für den **Chemiedozenten** eine Fundgrube von Daten und Fakten bietet.

Die abgebildeten Porträts großer Chemiker, die äußerst ansprechenden Formelschemata und die vielen Farabbildungen lockern das Buch hervorragend auf.“

APL. PROF. DR. HELMUT ROSEMEYER
Institut für Chemie, Universität Osnabrück

WILEY-VCH

Mehr Info und Bestellmöglichkeit unter: www.wiley-vch.de

V
HCA

VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA

30353610