

Oxidation führt zu Reduktion – redoxinduzierter Elektronentransfer (RIET)

Joel S. Miller* und Kil Sik Min

Ambivalente Komplexe · Elektronentransfer ·
Gemischavalenz · Magnetische Eigenschaften ·
Redoxreaktionen

Im Gedenken an Alan G. MacDiarmid

Eine Reihe von komplexen Elektronentransferreaktionen wurde beschrieben, bei denen dem Elektronentransfer elektrochemische, chemische und in einigen Fällen biologische Ereignisse nachfolgen. Beispielsweise kann es zu einem sekundären Elektronentransfer kommen, der eine beträchtliche Umlagerung der elektronischen Struktur nach sich zieht, sodass eine anfängliche Oxidation letztlich zu einer Reduktion führen kann oder umgekehrt. Man spricht in diesem Fall von ambivalenten Verbindungen. Außerdem kann gemischavalentes oder valenztautomer Verhalten aus diesen komplexen elektronentransferinduzierten Reaktionen resultieren.

Tatsächlich sind Beispiele redoxinduzierter Elektronentransfers (RIET) und ähnlicher Phänomene gut dokumentiert.

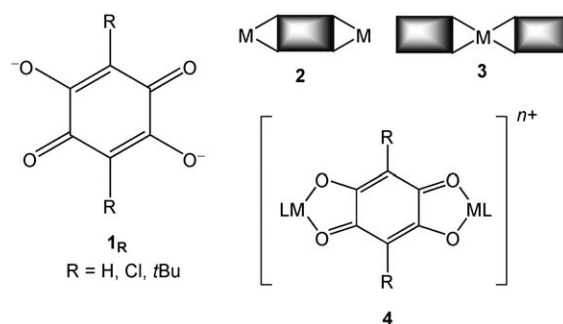
Komplexe, die einen RIET eingehen können, tragen einen oder mehrere redoxaktive Liganden, die in unterschiedlichen Oxidationsstufen isolierbar sind. Solche redoxaktiven Liganden werden häufig als „nicht-unschuldig“ bezeichnet.^[2] Ein bekanntes Beispiel ist das Tetraoxolen-Dianion (= Anilat) **1_R**,

1. Einführung

Elektronentransferreaktionen sind ein äußerst wichtiges Gebiet der Chemie, das bedeutende Auswirkungen auch für die Biologie, die Physik und die Materialwissenschaften hat. Die Vielfalt der Elektronentransferreaktionen ist so groß, dass Übersichtsartikel nicht genügen und es stattdessen Handbücher und Nachschlagewerke braucht.^[1] Die Aufnahme eines Elektrons ist eine Reduktion und die Abgabe eines Elektrons eine Oxidation. Zur Erhaltung der Elektronen treten diese Vorgänge gekoppelt auf und werden als Reduktions-Oxidations- oder Redoxreaktionen bezeichnet. Die Untersuchung der Geschwindigkeit und des Verlaufs von Redoxreaktionen war über lange Zeit ein wichtiges Gebiet der Chemie und ist es bis heute geblieben.

Kürzlich haben wir eine Reaktion entdeckt, bei der eine Einelektronenoxidation zum Auftreten einer Einelektronenreduktion führt. Was zunächst Paradox erscheint, erweist sich als das Ergebnis komplexer Mehrelektronenübertragungen.

Komplexe, die einen RIET eingehen können, tragen einen oder mehrere redoxaktive Liganden, die in unterschiedlichen Oxidationsstufen isolierbar sind. Solche redoxaktiven Liganden werden häufig als „nicht-unschuldig“ bezeichnet.^[2] Ein bekanntes Beispiel ist das Tetraoxolen-Dianion (= Anilat) **1_R**,

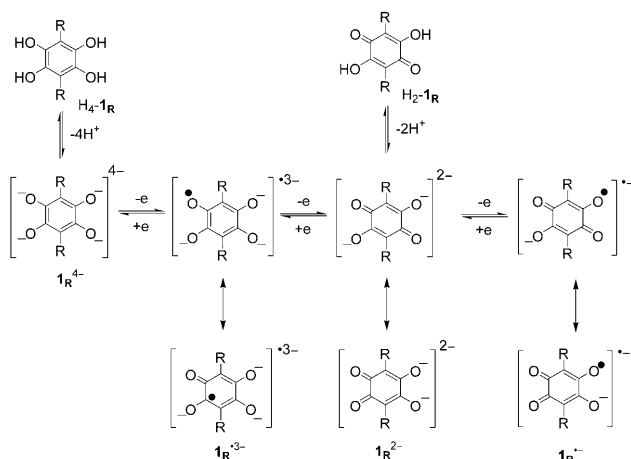


dessen unterschiedliche Redoxformen **1_Rⁿ⁻** ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) in Schema 1 dargestellt sind. Wie in Struktur **2** schematisch verdeutlicht ist, kann **1_R** zwei redoxaktive Metallionen verbrücken und damit einen zweikernigen Metallkomplex bilden. RIETs wurden auch bei einkernigen Metallkomplexen mit mehr als einem chelatisierenden redoxaktiven Liganden festgestellt (schematische Struktur **3**). Die Charakterisierung eines RIET kann mit Schwierigkeiten verbunden sein, wie es in Abschnitt 4 am Beispiel eines einkernigen Chromkomplexes erläutert wird.

Das am besten untersuchte System hat die allgemeine Zusammensetzung $[\text{LM}(\mathbf{1}_\text{R})\text{ML}]^{n+}$ (**4**). Die Metallzentren M

[*] Prof. Dr. J. S. Miller
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)
Fax: (+1) 801-581-8433
E-Mail: jsmiller@chem.utah.edu
Homepage: <http://www.chem.utah.edu/directory/faculty/miller.html>

Dr. K. S. Min
Department of Chemistry Education
Kyungpook National University
Daegu, 702-701 (Republic of Korea)



Schema 1.

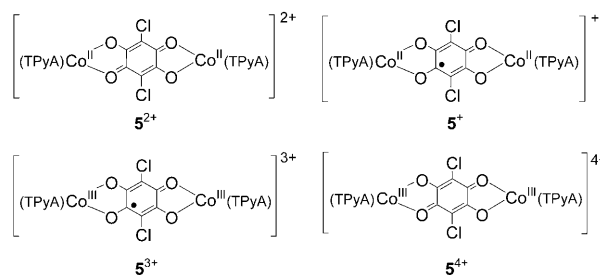
sind typischerweise Cr-, Fe- oder Co-Zentren, die durch 1_R^{n-} verbrückt sind, bei L handelt es sich entweder um einen vierzähligen Hilfsliganden oder um zwei zweizählige Hilfsliganden.

2. Zweikernige Tetraoxolatkomplexe

Verschiedene zweikernige Metallkomplexe **4** mit Tetraoxolat-Brückenliganden (ein repräsentativer Vertreter ist 1,4-Dichlortetraoxolat = Chloranilat; 1_R^{2-} : R = Cl) zeigen eine komplexe Elektronentransferchemie, die neben der Oxidation der Metallzentren auch die Reduktion des Liganden einschließt. Man beobachtet Valenztautomere und gemischtvalente Spezies, ebenso wie Übergänge von elektronentransferinduzierten Valenztautomeren zu gemischtvalenten Spezies.

2.1. Zweikernige Cobaltkomplexe

Die Oxidation von $[\text{TPyACo}^{\text{II}}(1_{\text{Cl}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}\text{TPyA}](\text{BF}_4)_2$ $[\text{TPyA} = \text{Tris}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amin}]$ (5^{2+}) durch das Ferrocenium-Ion, die die Herstellung der gemischtvalenten $\text{Co}^{\text{III}}(1_{\text{Cl}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}$ -Spezies zum Ziel hatte, führte zu 5^{3+} , dessen elektronische Struktur und magnetisches Verhalten jedoch



nicht mit dem anvisierten, gemischtvalenten $[\text{TPyACo}^{\text{III}}(1_{\text{Cl}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}\text{TPyA}]^{3+} \leftrightarrow [\text{TPyACo}^{\text{II}}(1_{\text{Cl}}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}\text{TPyA}]^{3+}$ (5^{3+}), das ein $S = 3/2$ - Co^{II} -Zentrum aufweisen sollte, vereinbar waren.^[3] Das magnetische Verhalten war stattdessen charakteristisch für ein $S = 1/2$ -System, sodass 5^{3+} als $[\text{TPyACo}^{\text{III}}(1_{\text{Cl}}^{3-})\text{Co}^{\text{II}}\text{TPyA}]^{3+}$ zu beschreiben war. Bestätigung gab es anhand des EPR-Spektrums sowie einer genauen Analyse der $\nu_{\text{Co-O}}$ -IR-Absorptionen und der Co-O-, C-O- und C-C-Bindungslängen. Die weitere Oxidation ergab diamagnetisches ($S = 0$) $[\text{TPyACo}^{\text{III}}(1_{\text{Cl}}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}\text{TPyA}](\text{BF}_4)_4$ (5^{4+}) infolge der Oxidation von 1_{Cl}^{3-} zu 1_{Cl}^{2-} . Die Bildung des 1_{Cl}^{3-} -Radikals wurde auch durch Reduktion von $[\text{TPyACo}^{\text{II}}(1_{\text{Cl}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}\text{TPyA}](\text{BF}_4)_2$ (5^{2+}) zu $[\text{TPyACo}^{\text{II}}(1_{\text{Cl}}^{3-})\text{Co}^{\text{II}}\text{TPyA}](\text{BF}_4)$ (5^+) mit $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ erreicht.^[3] 5^{3+} ist ein Beispiel für eine ambivalente Verbindung, da es mehrere sinnvolle Formulierungen für seine elektronische Struktur gibt, die korrekte Formulierung aber nicht offensichtlich ist.

Das temperaturabhängige magnetische Moment $\mu_{\text{eff}}(T)$ von 5^{n+} ($n = 1, 2, 3$) ist in Abbildung 1 dargestellt. 5^{2+} enthält einen $\text{Co}^{\text{II}}(1_{\text{Cl}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}$ -Kern, dessen $S = 3/2$ - Co^{II} -Zentren durch einen diamagnetischen 1_{Cl}^{2-} -Liganden um 7.45 Å voneinander getrennt sind. Demzufolge ist nur eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Co^{II} -Zentren zu erwarten, was auch beobachtet wird [$J/k_B = -0.65$ K (-0.45 cm⁻¹);^[4] $k_B = \text{Boltzmann-Konstante}$]. Die Reduktion von 5^{2+} zu 5^+ ergibt den $\text{Co}^{\text{II}}(1_{\text{Cl}}^{3-})\text{Co}^{\text{II}}$ -Kern, dessen antiferromagnetische Kopplung [$J/k_B = -75$ K (-52 cm⁻¹)] wegen der direkten Austauschkopplung zwischen den Co^{II} -Zentren (mit $S = 3/2$) und dem verbrückenden 1_{Cl}^{3-} (mit $S = 1/2$) um zwei Größenordnungen erhöht ist. Dagegen führt die Oxidation von 5^{2+} zu 5^{3+} zu einem wesentlich kleineren temperaturunabhängigen $\mu_{\text{eff}}(T)$ von 1.75 μ_B , was mit einem Spin pro 5^{3+} (Abbildung 1) im Einklang ist. Zudem zeigt das



Joel S. Miller ist Distinguished Professor für Chemie an der University of Utah. Er studierte Chemie an der Wayne State University, promovierte an der University of California in Los Angeles und war Postdoc an der Stanford University. Es folgten zwei Jahrzehnte Industrieforschung, bevor er 1993 die Universitätslaufbahn einschlug. Seine Forschungsinteressen gelten magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften molekularer Materialien. Er wurde 2000 mit dem ACS-Award für Chemistry of Materials ausgezeichnet und erhielt 2007 den McGroddy Prize for New Materials.



Kil Sik Min wurde in Sancheong, Südkorea, geboren. Er promovierte 2000 bei Prof. M. P. Suh an der Seoul National University mit einer Arbeit über funktionelle Supramoleküle und magnetische Materialien. Nach Postdoc-Aufenthalten bei Prof. K. Wieghardt am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie und Prof. J. S. Miller an der University of Utah wechselte er 2007 an die Kyungpook National University. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die Herstellung funktioneller supramolekularer Verbindungen und die Entwicklung magnetischer Materialien auf der Basis von Übergangsmetallionen und organischen Synthesebausteinen.

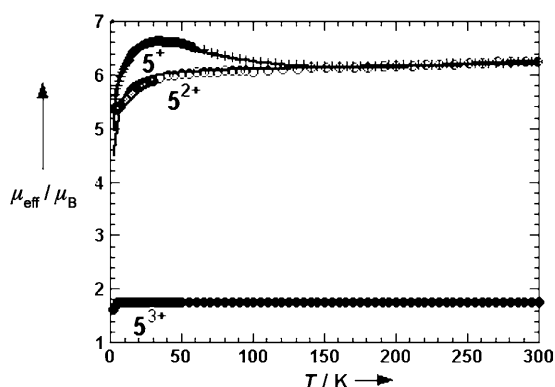


Abbildung 1. Temperaturabhängigkeiten des magnetischen Moments, $\mu_{\text{eff}}(T)$, von 5^{n+} ($n = 1, 2, 3$) (5^{4+} ist diamagnetisch). Zu beachten ist, dass der Anstieg von $\mu_{\text{eff}}(T)$ mit abnehmender Temperatur unterhalb von 120 K bei 5^{+} den Eindruck einer ferromagnetischen Kopplung erweckt. Wie jedoch im Text erläutert wird, beruht der Verlauf allein auf einer antiferromagnetischen Kopplung. Eine Reihe von Beispielen ist bekannt, in denen eine antiferromagnetische Kopplung zu einem Anstieg des $\mu_{\text{eff}}(T)$ mit abnehmender Temperatur führt.^[6]

EPR-Spektrum von 5^{3+} einen Landé-Wert von $g = 2.0027$ an, der mit dem für Co^{II} zu erwartenden Wert von ca. 4.3^[5] unvereinbar ist, aber für ein freies organisches Radikal – nämlich 1_{Cl}^{3-} – charakteristisch ist. Daher wird 5^{3+} ein $\text{Co}^{\text{III}}(1_{\text{Cl}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}$ -Kern zugeordnet. Besäße 5^{3+} die elektronische Struktur $\text{Co}^{\text{II}}(1_{\text{Cl}}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}$, wäre ein $\mu_{\text{eff}}(T)$ -Wert von $5.68 \mu_{\text{B}}$ für ein $S = 3/2$ -System mit $g \approx 4.3$ zu erwarten, der aber nicht zu beobachten ist.

IR-Spektren liefern Informationen über die elektronische Struktur dieser Verbindungen. Das sehr starke Signal bei 1526 cm^{-1} ist charakteristisch für das 1_{Cl}^{2-} -Dianion, das in 5^{2+} vorliegt. Diese Frequenz verschiebt sich bei Monoreduktion zu 5^{+} nach 1442 cm^{-1} und bei Monooxidation zu 5^{3+} nach 1421 cm^{-1} (Abbildung 2). Dies deutet darauf hin, dass der Ligand 1_{Cl}^{2-} in 5^{2+} in beiden Fällen – d.h. sowohl bei der Bildung von 5^{+} als auch bei der von 5^{3+} – zu 1_{Cl}^{3-} reduziert wird. Das starke Signal von 5^{4+} bei 1513 cm^{-1} ähnelt dem Signal von 5^{2+} , in Einklang mit der Oxidation beider Co^{II} -Ionen und dem Vorliegen des 1_{Cl}^{2-} -Dianions. Die Verschiebung um ca. 90 cm^{-1} hin zu niedrigerer Energie ist auf die verringerte Elektronendichte der C-O-Bindung zurückzuführen, wie an den beiden Resonanzstrukturen von 1_{Cl}^{3-} abzulesen ist (Schema 1).

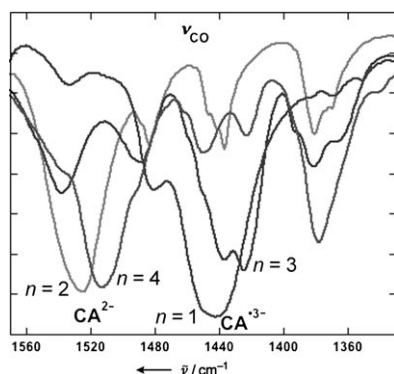


Abbildung 2. IR-Spektren von 5^{n+} ($n = 1, 2, 3, 4$).

Die Molekülorbitale von 5^{n+} sind nicht berechnet worden, man kann aber Rückschlüsse aus dem analogen zweikernigen Ru-Komplex $[(\text{bipy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(1_{\text{H}}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2]^{2+}$ ($\text{bipy} = 2,2'$ -Bipyridin) ziehen. Dessen HOMO ist über den $\text{Ru}^{\text{II}}(1_{\text{H}}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}$ -Kern delokalisiert mit bedeutenden Beiträgen sowohl der metallzentrierten d_{xz} -Orbitale als auch der π -Orbitale des Brückenliganden, wobei sich 20 % der Elektronendichte jeweils an den Ru-Atomen, und die übrigen 60 % am 1_{H}^{2-} -Brückenliganden befinden (Abbildung 3).^[7] Dagegen ist das



Abbildung 3. HOMO und LUMO des $\text{Ru}^{\text{II}}(1_{\text{H}}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}$ -Kerns von $[(\text{bipy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(1_{\text{H}}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2]^{2+}$ (Wiedergabe nach Lit. [7]).

LUMO mit sehr geringen Beiträgen (3 %) der beiden d_{xz} -Orbitale des Metalls vornehmlich am π^* -Orbital des 1_{H}^{2-} -Liganden lokalisiert (94 %). Dies stimmt mit den EPR-Daten überein, die belegen, dass das ligandenzentrierte reduzierte Radikal nur leicht auf die Metalle delokalisiert ist.^[7] Die Monooxidation führt formal zu einem metallzentrierten $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Paar, obwohl es einen beträchtlichen ligandenbasierten Charakter aufweist. Zudem findet sich eine reversible Einelektronenreduktion [$E_{1/2} = -0.63 \text{ V}$ (vs. SCE)], die überwiegend ligandenzentriert ist. Daher kann $[(\text{bipy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(1_{\text{H}}^{3-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2]^+$ ebenso wie $[\text{TPyACo}^{\text{II}}(1_{\text{Cl}}^{3-})\text{Co}^{\text{II}}\text{TPyA}]^+$ (5^{+}) leicht durch Reduktion seines Dikations hergestellt werden.

Laut Molekülorbitalanalysen hat die OC-CO-Bindung von 1_{Cl}^{2-} einen geringeren Doppelbindungscharakter als die von 1_{Cl}^{3-} und ist $0.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$ länger als in 1_{Cl}^{3-} (Abbildung 4a). Wie dagegen aus der Analyse der obigen IR-Daten ersichtlich ist, ist die C-O-Bindung geschwächt und in 1_{Cl}^{3-} um $0.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$ länger als in 1_{Cl}^{2-} (Abbildung 4b).

Somit führt die Einelektronenoxidation des zweikernigen Komplexes 5^{2+} zu einer doppelten Oxidation und einer Monoreduktion des Brückenliganden und ist ein eindeutiges Beispiel einer RIET-Reaktion. Ausschlaggebend ist eine Änderung des Reduktionspotentials des an zwei Co^{II} -Ionen gebundenen 1_{Cl}^{3-} nach Oxidation der Co^{II} -Ionen. Bei 5^{2+} erfordert die Reduktion von 1_{Cl}^{2-} zu 1_{Cl}^{3-} -0.619 V vs. SCE; dagegen tritt die Reduktion von 1_{Cl}^{2-} zu 1_{Cl}^{3-} in Verbindung mit der Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} bei $+0.094 \text{ V}$ ein. Weiterhin erfolgt die Oxidation von 1_{Cl}^{3-} zu 1_{Cl}^{2-} reversibel bei $+0.619 \text{ V}$ für $5^{3+/4+}$.

2.2. Zweikernige Eisen- und Chrom-Tetraoxolen-Komplexe

Die oben beschriebenen Dicobaltkomplexe sind, wenngleich am besten charakterisiert, nicht die ersten veröffentlichten Beispiele für RIET-Reaktionen. So führt die Oxidation von $[(\text{cth})\text{Fe}^{\text{II}}(1_{\text{H}}^{2-})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cth})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{cth} = dl\text{-}5,7,7,12,14,14\text{-Hexamethyl-}1,4,8,11\text{-tetraazacyclotetradecan}$) (6^{2+}) mit AgClO_4 über eine Doppeloxidation/Monoreduktion zu $[(\text{cth})\text{Fe}^{\text{III}}(1_{\text{H}}^{3-})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CTH})](\text{ClO}_4)_3$ (6^{3+}).^[8] Der 6^{3+} -Kern kann als $\text{Fe}^{\text{II}}(1_{\text{H}}^{2-})\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(1_{\text{H}}^{3-})\text{Fe}^{\text{III}}$ oder $\text{Fe}^{\text{II}}(1_{\text{H}}^{-})\text{Fe}^{\text{II}}$

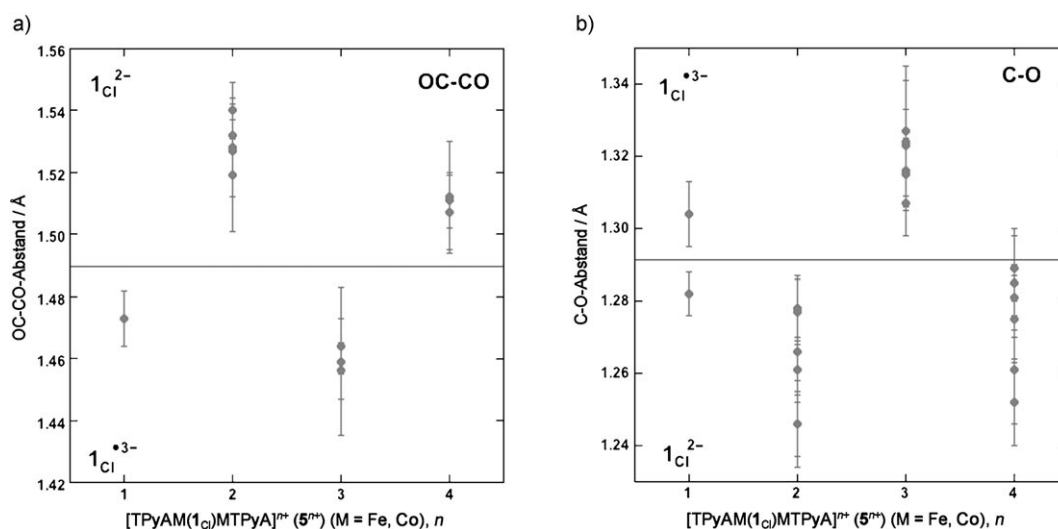
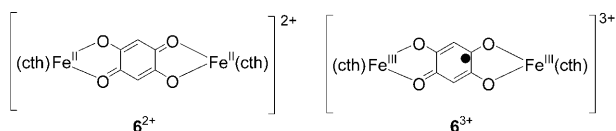


Abbildung 4. a) OC-CO- und b) C-O-Bindungslängen für 1_{Cl}^{2-} und 1_{Cl}^{3-} in 5^{n+} ($n=1, 2, 3, 4$) und $[\text{TPyAFel}(\text{1}_{\text{Cl}}^{2-})\text{FelTPyA}](\text{BF}_4)_2$.^[3] Die Fehlerbalken entsprechen drei Standardabweichungen.



formuliert werden. Seine IR- und ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren weisen allerdings auf das Vorliegen von $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{1}_{\text{H}}^{3-})\text{Fe}^{\text{III}}$ hin, da sich beide deutlich von den 6^{2+} -Spektren unterscheiden und charakteristisch für Fe^{III} sind, während Anzeichen für Fe^{II} nicht zu beobachten sind. Ein unmittelbarer Beweis für das Vorliegen von 1_{H}^{3-} wurde jedoch nicht angeführt, und 6^{3+} zerfällt langsam in das einkernige $[\text{Fe}(\text{cth})\text{1}_{\text{H}}]^+$.

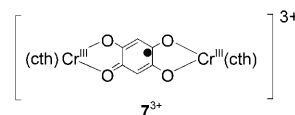
Bei 6^{2+} ist das magnetische Moment von $7.9 \mu_{\text{B}}$ in Übereinstimmung mit zwei ungekoppelten High-Spin-Eisen(II)-Ionen. Demgegenüber beträgt das Moment von 6^{3+} bei Raumtemperatur $9.1 \mu_{\text{B}}$ und nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Diese Werte lassen auf einen $S=9/2$ -Grundzustand schließen.^[8] Die $\mu_{\text{eff}}(T)$ -Daten waren in Einklang mit $g=1.98$ und $J/k_{\text{B}}=-535 \text{ K}$ (-372 cm^{-1}), was auf eine sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Fe^{III} -Ionen und 1_{H}^{3-} hindeutet.

Ähnlich wie die Cobaltkomplexe 5^{2+} und 5^+ wurden auch zweikernige Eisen(II)-Komplexe erhalten, nämlich $[\text{TPyAFel}(\text{1}_{\text{Cl}}^{2-})\text{FelTPyA}]^{2+}$ und die monoreduzierte Form $[\text{TPyAFel}(\text{1}_{\text{Cl}}^{3-})\text{FelTPyA}]^+$. Die sehr starken Signale bei 1524 und 1452 cm^{-1} von $[\text{TPyAFel}(\text{1}_{\text{Cl}}^{2-})\text{FelTPyA}]^{2+}$ und $[\text{TPyAFel}(\text{1}_{\text{Cl}}^{3-})\text{FelTPyA}]^+$ zeigen das Vorliegen von 1_{Cl}^{2-} bzw. des reduzierten 1_{Cl}^{3-} an.^[3] Somit wird 1_{Cl}^{2-} ohne Reduktion des Fe^{II} -Ions zu 1_{Cl}^{3-} reduziert. In guter Übereinstimmung damit tritt die Reduktion von $[\text{TPyAFel}(\text{1}_{\text{Cl}}^{2-})\text{FelTPyA}]^{2+}$ bei 0.535 V vs. SCE auf, ähnlich also wie bei 5^{2+} (0.619 V).

$[\text{TPyAFel}(\text{1}_{\text{Cl}}^{2-})\text{FelTPyA}]^{2+}$ und $[\text{TPyAFel}(\text{1}_{\text{Cl}}^{3-})\text{FelTPyA}]^+$ zeigen zudem ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten. Ersteres weist wie 5^{2+} eine schwache ferromagnetische Kopplung zwischen den Fe^{II} -Ionen auf [$g=2.08$, $J/k_{\text{B}}=1.0 \text{ K}$ (0.70 cm^{-1})], während letzteres wie 5^+ eine

deutliche ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Fe^{II} -Ionen und dem verbrückenden 1_{Cl}^{3-} -Radikal zeigt [$J/k_{\text{B}}=28 \text{ K}$ (19.5 cm^{-1}), $g=2.03$].^[3,4]

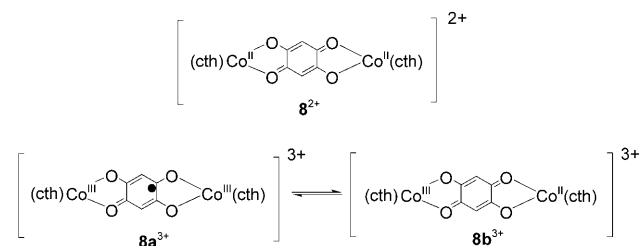
Weiterhin wurde der analoge Cr-Komplex von 6^{3+} , $[(\text{cth})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{1}_{\text{H}}^{3-})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{cth})]^{3+}$ (7^{3+}), durch die Umsetzung von



$[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{cth})\text{Cl}_2]$ mit $\text{H}_2\text{-1}_{\text{H}}$ hergestellt.^[8] Da es ein sehr ähnliches IR-Spektrum wie 6^{3+} hat, wurde die gleiche elektronische Struktur vorgeschlagen. Untermuert wird dies von einer sehr starken antiferromagnetischen Wechselwirkung [$J/k_{\text{B}}=-393 \text{ K}$ (-273 cm^{-1})] zwischen den Cr^{III} -Ionen und dem 1_{H}^{3-} -Radikal als Anzeichen für einen $S=5/2$ -Grundzustand von 7^{3+} . Dies ist im Widerspruch zu der schwachen antiferromagnetischen Kopplung, die für eine Beschreibung als gemischtvalente $S=2,0,3/2$ -Form $[(\text{cth})\text{Cr}^{\text{II}}(\text{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{cth})]^{3+}$ zu erwarten wäre.

2.3. Redoxinduzierte Elektronentransfers mit valenztautomerem Übergang

Neben den Fe- und Cr-Komplexen 6^{3+} und 7^{3+} wurde auch der analoge Co-Komplex $[(\text{cth})\text{Co}(\text{1}_{\text{H}})\text{Co}(\text{cth})](\text{PF}_6)_3$ (8^{3+})



durch die Reaktion von AgNO_3 mit $[(\text{cth})\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}(\text{cth})](\text{PF}_6)_2$ ($\mathbf{8}^{2+}$) hergestellt. Die elektronische Struktur von $\mathbf{8}^{3+}$ kann auf verschiedene Weise beschrieben werden: a) mit einem $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}$ -Kern, b) mit einem gemischtvalenten $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}$ -Kern oder c) mit einem $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}$ -Kern. Die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität bestätigt die Formel (c) als Grundzustand von $\mathbf{8}^{3+}$, jedoch findet bei 175 K ein Übergang zu einem Zustand mit einem höheren Moment statt, der ohne thermische Hysterese auftritt (Abbildung 5). Diesem thermisch besetzten, angeregten Zustand

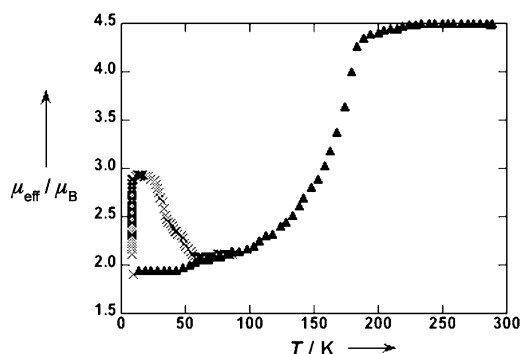
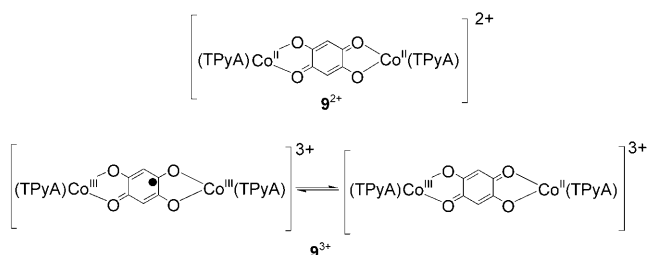


Abbildung 5. $\mu_{\text{eff}}(T)$ von $\mathbf{8}^{3+}$, gemessen vor (\blacktriangle) Bestrahlung bei 647 nm. Die Kreuze markieren den zeitlichen Anstieg von $\mu_{\text{eff}}(T)$ nach Bestrahlung der Probe (Wiedergabe nach Lit. [9]).

wird die gemischtvalente zweikernige Struktur $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}$ ($\mathbf{8b}^{3+}$) zugeordnet (Fall b). Demzufolge unterliegt $\mathbf{8a}^{3+}$ bei 175 K einem valenztautomeren Spinübergang vom Grundzustand $[(\text{cth})\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{cth})]^{3+}$ ($\mathbf{8a}^{3+}$) in den angeregten Zustand $[(\text{cth})\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Co}^{\text{II}}(\text{cth})]^{3+}$ ($\mathbf{8b}^{3+}$), wie es IR-, EPR- und magnetische Untersuchungen belegen. Im Unterschied zu $\mathbf{5}^{3+}$ ist somit das Produkt der RIET-Reaktion selbst thermisch angeregt und kann so die anfänglich erwartete, gemischtvalente Spezies bilden.

$\mathbf{8}^{3+}$ zeigt zudem photomagnetische Effekte.^[9] Die Bestrahlung von $\mathbf{8}^{3+}$ mit Licht von 647 nm führt zu einem sofortigen Anstieg des μ_{eff} auf $3,1 \mu_{\text{B}}$ (Abbildung 5). Nach Ausschalten des Lichts nimmt $\mu_{\text{eff}}(T)$ langsam ab, und μ_{eff} erreicht bei 60 K den vor der Bestrahlung erhaltenen Anfangswert. Dieses lichtinduzierte Phänomen ist reversibel. Der Grad der Photoanregung beträgt wegen der Opazität der Probe nur ca. 40 %.

Ähnlich wie $\mathbf{8}^{3+}$ erfährt $[\text{TPyACo}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}\text{TPyA}](\text{PF}_6)_3$ ($\mathbf{9}^{3+}$) einen Übergang zu einem gemischtvalenten Zustand, allerdings bei höherer Temperatur und unter thermischer Hysterese.^[10] Der Dicobaltkomplex zeigt ein valenz-



tautomerer Verhalten der Form $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}$, wobei der Übergang etwas über Raumtemperatur beim Erwärmen bei 310 K und beim Abkühlen bei 297 K eintritt. Laut magnetischen und IR-Daten ist der Kern von $\mathbf{9}^{3+}$ unterhalb von 297 K mit der elektronischen Struktur $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}$ und bei höheren Temperaturen als eine Mischung der Zustände $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}$ und $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}$ zu beschreiben. Daraus folgt das Auftreten einer Hystereseschleife von 13 K (Abbildung 6).

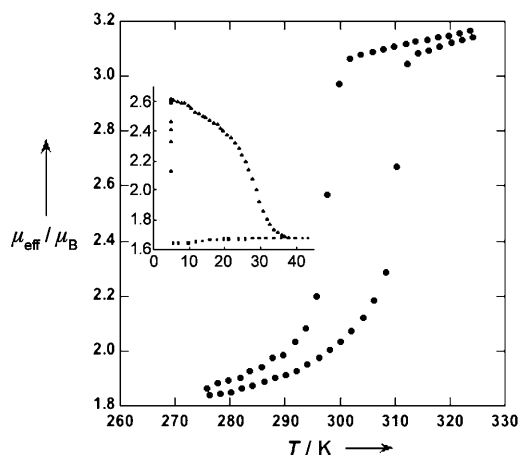
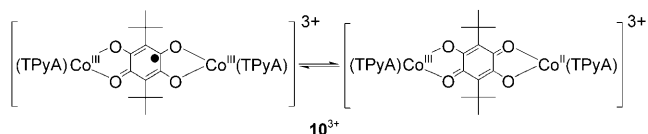


Abbildung 6. $\mu_{\text{eff}}(T)$ von $\mathbf{9}^{3+}$ und photoinduzierte Änderung nach Bestrahlung bei 532 nm (Einschub) (Wiedergabe nach Lit. [10]).

Bei 30-minütiger Bestrahlung von $\mathbf{9}^{3+}$ mit sichtbarem Licht bei 5 K nahm μ_{eff} zu und erreichte einen Sättigungswert von $2,6 \mu_{\text{B}}$ (Einschub in Abbildung 6).^[10] Die geringe Effizienz der Photoanregung ist auf die schon bei $\mathbf{8}^{3+}$ genannte Opazität zurückzuführen. Die IR-Spektren bestätigen die Reduktion von $\mathbf{9}^{3+}$ zu $\mathbf{9}^{2+}$; die Signale bei 1530 und 1550 cm^{-1} für $\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-}$ wurden intensiver, während das Signal für $\mathbf{1}_{\text{H}}^{3-}$ bei 1210 cm^{-1} abnahm. Mit ansteigender Temperatur wurde $\mu_{\text{eff}}(T)$ langsam kleiner und erreichte bei 38 K seinen Anfangswert. Diese lichtinduzierte Reaktion ist wie auch bei $\mathbf{8}^{3+}$ reversibel.

Ähnlich wie $\mathbf{8}^{3+}$ und $\mathbf{9}^{3+}$ zeigt $[\text{TPyACo}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{Bu}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}\text{TPyA}](\text{BF}_4)_3$ ($\mathbf{10}^{3+}$) einen valenztautomeren



Übergang $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{Bu}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{Bu}}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}$ ungefähr bei Raumtemperatur, allerdings ohne thermische Hysterese.^[11] Laut magnetischen, EPR- und IR-Daten hat der Kern von $\mathbf{10}^{3+}$ unterhalb von 300 K die elektronische Struktur $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{Bu}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}$ und ist bei höheren Temperaturen als eine Mischung der Zustände $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{Bu}}^{3-})\text{Co}^{\text{III}}$ und $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{Bu}}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}$ zu beschreiben, ähnlich wie bei $\mathbf{9}^{3+}$.

Zu erwähnen ist, dass einige verwandte Verbindungen Spin-Crossover-Verhalten aufweisen.^[12] Ein Spin-Crossover

resultiert aus der thermischen Besetzung der elektronischen High-Spin-Struktur eines Metallions und nicht aus der Änderung der Metalloxidationsstufe, wie es bei valenztautomerem Verhalten der Fall ist.^[13] Beide Phänomene werden zum Teil durch die Spinentropie begünstigt und äußern sich in einem mehr oder weniger plötzlichen Anstieg von $\mu_{\text{eff}}(T)$ mit steigender Temperatur. Ein Beispiel ist $[\text{TPyAFe}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{tBu}}^{2-})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyA}]^{2+}$ ($\mathbf{11}^{2+}$), das nahe der Raumtemperatur einen Spin-Crossover-Übergang zeigt (Abbildung 7).^[14]

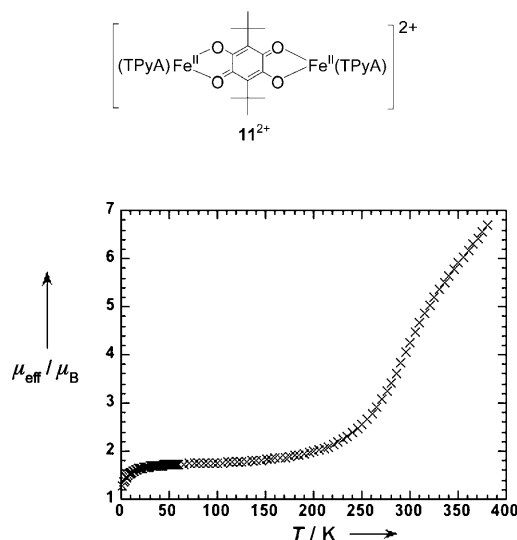
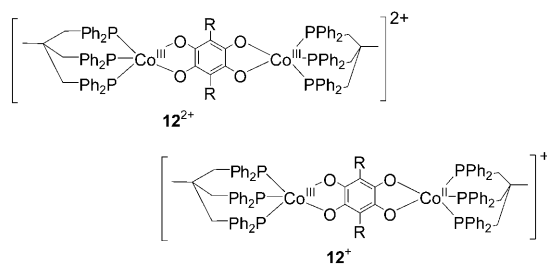


Abbildung 7. $\mu_{\text{eff}}(T)$ von $[\text{TPyAFe}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{tBu}}^{2-})\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyA}]^{2+}$ ($\mathbf{11}^{2+}$).^[14]

2.4. Gemischtvalente Komplexe

Eine Reihe von ambivalenten zweikernigen Cobaltkomplexen der Zusammensetzung $[(\text{triphos})\text{Co}(\mathbf{1}_{\text{R}})\text{Co}(\text{triphos})]^{n+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Ph}$) [$n = 1$ ($\mathbf{12}^{2+}$), 2 ($\mathbf{12}^{2+}$);

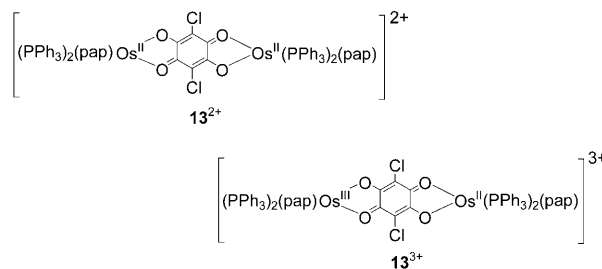


triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ wurde beschrieben.^[15] Anhand von UV/Vis-, NMR- und cyclovoltammetrischen Daten wird $\mathbf{12}^{2+}$ als $[(\text{triphos})\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{R}}^{4-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{triphos})]^{2+}$ mit Low-Spin- Co^{III} -Ionen und dem diamagnetischen Tetraanion $\mathbf{1}_{\text{R}}^{4-}$ als Brückenligand formuliert. $\mathbf{12}^{2+}$ zeigt zwei Einelektronen-Reduktionsstufen mit einem Abstand zwischen den Reduktionswellen von über 1 V, entsprechend einer Komproportionierungskonstanten für die Reaktion $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} + \text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}} = 2\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{I}}$ (d.h. $\mathbf{12}^{2+} + \mathbf{12} = 2\mathbf{12}^{+}$) von ca. 10^{18} .^[15] Die

Monokationen $[(\text{triphos})\text{Co}(\mathbf{1}_{\text{R}})\text{Co}(\text{triphos})]^{+}$ ($\mathbf{12}^{+}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}$) werden durch Reduktion von $\mathbf{12}^{2+}$ mit Cobaltocen gebildet^[16] und zersetzen sich bei Verlust von Solvensmolekülen aufgrund ihrer Sauerstoffempfindlichkeit. Glücklicherweise gelang es aber, durch Umsetzung von $(\text{triphos})\text{CoCl}$ mit $\text{H}_2\text{-}\mathbf{1}_{\text{Cl}}$ in THF das Produkt $[(\text{triphos})\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{Cl}}^{4-})\text{Co}^{\text{II}}(\text{triphos})]_2[\text{CoCl}_4]$ ($\mathbf{12}^{+}$)₂ $[\text{CoCl}_4]$ zu gewinnen und seine Kristallstruktur aufzuklären.^[16] Sämtliche monoreduzierten monokationischen Komplexe zeigen EPR-Spektren mit $g \approx 2.11$ bei 298 K ($g = 2.10$ bei 100 K). Die g -Werte sowie die Breite der Signale weisen auf einen beträchtlichen Anteil ungepaarter Elektronen hin, die hauptsächlich an den Cobalt-Ionen und weniger am Brückenliganden lokalisiert sind. Das EPR-Muster zeigt zudem, dass der Elektronenspin mit beiden Cobalt-Ionen in Wechselwirkung tritt; demnach ist der Spin der ungepaarten Elektronen auf der EPR-Zeitskala (10^{-9} s) über beide Metallzentren delokalisiert.

Anhand von cyclovoltammetrischen, EPR- und UV/Vis-Daten wird $\mathbf{12}^{+}$ als gemischtvalentes $[(\text{triphos})\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{R}}^{4-})\text{Co}^{\text{II}}(\text{triphos})]^{+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}$) formuliert. Es weist eine vollständige Elektronendelokalisierung auf, sodass es zur Gruppe III der Robin-Day-Klassifizierung für gemischtvalente Spezies gehört.^[17] Der Übergang von $\mathbf{12}^{2+}$ zu $\mathbf{12}^{+}$ geht mit erheblichen Veränderungen in den Bindungslängen der Co-O- und Co-P-Bindungen einher, während die Bindungslängen des Liganden $\mathbf{1}_{\text{Cl}}^{4-}$ gleich bleiben. Demnach erfolgt bei der Monoreduktion von $[(\text{triphos})\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{R}}^{4-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{triphos})]^{2+}$ keine Reduktion des Brückenliganden, vielmehr wird eines der beiden Cobalt(III)-Ionen unter Bildung von $[(\text{triphos})\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{1}_{\text{Cl}}^{4-})\text{Co}^{\text{II}}(\text{triphos})]^{+}$ reduziert. Der Brückenligand ist somit nicht an der Redoxreaktion beteiligt. Magnetisdaten zur weiteren Charakterisierung des Systems wurden allerdings nicht beschrieben.

Ein entsprechendes Produkt, wie es bei den RIET-Reaktionen der Tetraoxolatkomplexe $\mathbf{5}^{3+}$, $\mathbf{6}^{3+}$, $\mathbf{7}^{3+}$, $\mathbf{8}^{3+}$, $\mathbf{9}^{3+}$ und $\mathbf{10}^{3+}$ entsteht, wird bei strukturell verwandten Komplexen mit Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe nicht beobachtet. Die elektrochemische Einelektronenoxidation von $[(\text{bipy})_2\text{Os}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{Cl}}^{2-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$,^[18] $[(\text{PPh}_3)_2(\text{pap})\text{Os}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{Cl}}^{2-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2(\text{pap})](\text{ClO}_4)_2$ [$\text{pap} = 2\text{-(Phenylazo)pyridin}$] ($\mathbf{13}^{2+}$),^[18] $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Os}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{Cl}}^{4-})\text{Os}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2]$ ^[18] und

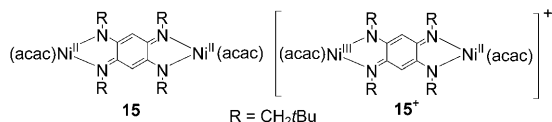


$[(\text{bipy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{H}}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\mathbf{14}^{2+}$)^[7] führt zu Kationen, deren gemischtvalente Erscheinungsform sich auf das Vorliegen eines $\text{M}^{\text{II}}(\mathbf{1}_{\text{Cl}}^{n-})\text{M}^{\text{III}}$ -Kerns beschränkt, wogegen aber kein radikalischer Tetraoxolen-Brückenligand gebildet wird. Anzumerken ist, dass das reduzierte Tetraoxolat – in Einklang mit den Befunden für $\mathbf{5}^{+}$ – durch Reduktion von

14^{2+} zu $[(\text{bipy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{I}_\text{H}^{3-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)$ (14^+) erzeugt werden kann.

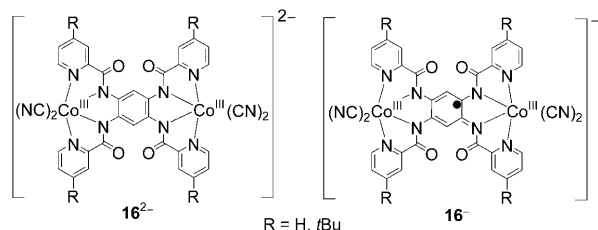
3. Zweikernige Tetraazalen-Komplexe

Neben den Tetraoxolen-Brückenliganden mit O-Donorfunktion können auch Tetraaza-substituierte N-Liganden ein ambivalentes Verhalten zeigen. So wurde festgestellt, dass $[(\text{acac})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}_\text{R}^{2-})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})]$ (15) [acac = Acetylacetonat; $\text{L} =$



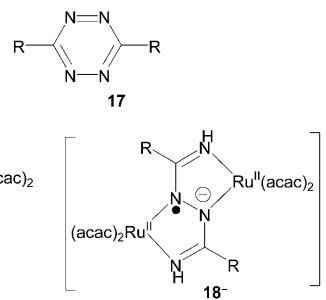
N,N',N'',N''' -Tetraneopentyl-2,5-diamino-1,4-benzochinonidin] diamagnetisch ist.^[19] Das EPR-Spektrum der einelektronenoxidierten Spezies, 15^+ , zeigte bei 4 K und in Gegenwart eines Tropfens wasserfreien Pyridins zwei breite Signale, entsprechend $g_{\parallel} = 2.13$ und $g_{\perp} = 4.16$. Die Werte sind charakteristisch für ein $S = 3/2$ -System, in dem ein Ni^{III} mit $S = 1/2$ ferromagnetisch an ein Ni^{II} mit $S = 1$ koppelt. Bei 100 K wurde dagegen ein Signal bei $g \approx 2$ beobachtet, das auf einen weiteren Kopplungsmechanismus hindeutet. In Abwesenheit von Pyridin war bei 4 und 100 K ein Signal bei $g = 2.028$ zu beobachten, was auf einen starken redoxaktiven Brückenliganden schließen lässt und das Vorliegen einer $(\text{RN})_4\text{C}_6\text{H}_2^{3-}$ -Spezies anzeigen könnte.

Im Gegensatz zur metallzentrierten Oxidation, wie sie bei 15 beobachtet wird, treten bei $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[(\text{NC})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpb})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_2]$ (16^{2-}) und $\text{Na}_2[(\text{NC})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpb})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_2]$



ligandenzentrierte Oxidationen auf $[\text{H}_4\text{tpb} = 1,2,4,5\text{-Tetrakis}(2\text{-pyridincarboxamido})\text{benzol}; \text{H}_4\text{tpb} = 1,2,4,5\text{-Tetrakis}(4\text{-tert-butyl-2-pyridincarboxamido})\text{benzol}]$.^[20] Im Fall von $[(\text{NC})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpb})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_2]^{2-}$ (16^{2-}) wurde die monooxydierte Spezies $[(\text{NC})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpb})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_2]^-$ (16^-) coulometrisch charakterisiert. Ferner zeigt das EPR-Spektrum von 16^- ein aus 15 Linien bestehendes $S = 1/2$ -Signal ($g = 2.002$, $A_{\text{Co}} = 15.2 \text{ G}$), das für einen radikalischen Brückenliganden charakteristisch ist.

Die Reaktion des 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazins (17) mit $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{NCMe})_2]$ führt zu einer reduktiven Öffnung des Tetrazinrings unter Bildung von $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dih-R}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]$ (18) [$\text{dih-R}^{2-} = \text{HNC}(\text{R})\text{NNC}(\text{R})\text{NH}^{2-}$; $\text{R} = \text{Ph}$, 2-Furyl, 2-Thienyl] mit einem redoxaktiven 1,2-Diiminohydrazido(2-)-Liganden, der zwei Ru-Zentren verbrückt.^[21] Die

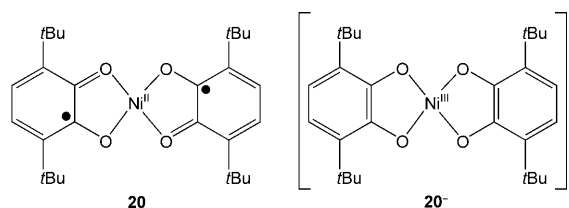
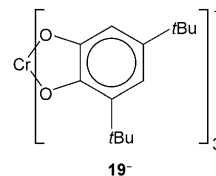


coulometrische Reduktion von 18 ergibt 18^- , das laut EPR-Spektrum als $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dih-R}^{2-})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ zu beschreiben ist. Bestätigt wird dieser Befund durch das Verschwinden der für Ru^{III} charakteristischen LMCT-Bande. Bemerkenswert ist eine starke und breite nahinfrarote Absorption bei 1400 nm, die dem intervalenten Ladungstransferübergang einer gemischvalenten Spezies $[(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dih-R}^{2-})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^-$ zugeschrieben werden kann und darauf hinweist, dass die gemischvalente Konfiguration ein thermisch besetzter tiefliegender angeregter Zustand ist. Dies ist daher ein Beispiel für eine Einelektronenreduktion, die über zwei Einelektronenreduktionen zweier Ru^{III} -Zentren und die Oxidation des Liganden letztlich zu einer Oxidation führt.

4. Einkernige Dioxolen-Komplexe

Das Anion $[\text{Cr}(\text{o-}t\text{Bu}_2\text{catecholato})_3]$ (19^-) wurde als $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{o-}t\text{Bu}_2\text{catecholato}^{2-})_3]^-$ formuliert und das entsprechende Einelektronenoxidiationsprodukt als $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{o-}t\text{Bu}_2\text{semichinato}^-)_3]$ (19).^[22] Demnach sollte die Gesamtoxidation zur Reduktion des Cr^{V} zu Cr^{III} sowie zur Oxidation der drei dianionischen Catecholatligenanden zu ihren monoanionischen radikalischen Semichinonformen führen. In einer anderen Studie wurde allerdings die formale Oxidationsstufe von 19^- mit $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{o-}t\text{Bu}_2\text{semichinato}^-)_2(\text{o-}t\text{Bu}_2\text{catecholato}^{2-})]^-$ neu zugeordnet.^[23] Demnach geht die Gesamtoxidation lediglich mit Oxidationen am Liganden einher. Übereinstimmend mit dieser Beobachtung zeigen analoge Cobaltkomplexe häufig ein valenztautomerer Verhalten.^[13]

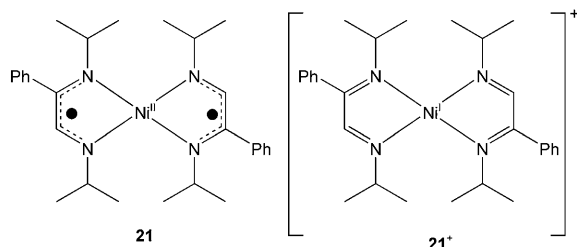
Die Reduktion von $[\text{Ni}^{\text{II}}(3,6\text{-dbsq})_2]$ ($\text{dbsq} = 3,6\text{-Di-tert-butyl-1,2-benzosemichinonat}$) (20) mit Cobaltocen ergibt 20^- .^[24] 20^- zeigt ein anisotropisches EPR-Spektrum, das mit $g_1 = 1.998$, $g_2 = 2.015$ und $g_3 = 2.121$ für Ni^{III} charakteristisch



ist. Daher wurde $\mathbf{20}^-$ als $(\text{CoCp}_2)[\text{Ni}^{\text{III}}(3,6\text{-DBCat})_2]$ beschrieben und geht demzufolge aus einer RIET-Reaktion hervor, an der zwei Einelektronenreduktionen und eine metallzentrierte Oxidation beteiligt sind.

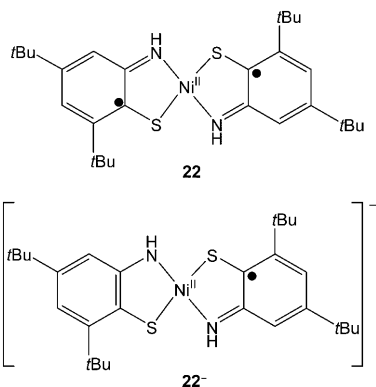
5. Einkernige Tetraazalen-Komplexe

Der vor kurzem hergestellte Komplex $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^{\cdot})_2]$ [$\text{L} = 2\text{-Phenyl-1,4-bis(isopropyl)-1,4-diazabutadien}$] ($\mathbf{21}$) wurde als



tetraedrisch koordiniertes Ni^{II} mit zwei chelatisierenden anionischen Radikalliganden beschrieben.^[25] Die Einelektronenoxidation von $\mathbf{21}$ durch Ferrocenium führt zu $\mathbf{21}^+$ mit einem tetraedrischen einelektronenreduzierten Ni^{I} -Zentralion und zwei nunmehr oxidierten Liganden. Die Gesamtoxidation verläuft also unter Reduktion von Ni^{II} zu Ni^{I} , begleitet von einer Oxidation der Liganden.

Das Produkt der coulometrischen Reduktion von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{isq}})_2]$ ($\text{L}^{\text{isq}} = 2,4\text{-Di-tert-butyl-6-iminothionbenzosemichinoat}$) ($\mathbf{22}$) kann entweder als $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{isq}})_2]^-$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{ap-H}})(\text{L}^{\text{isq}})]^-$

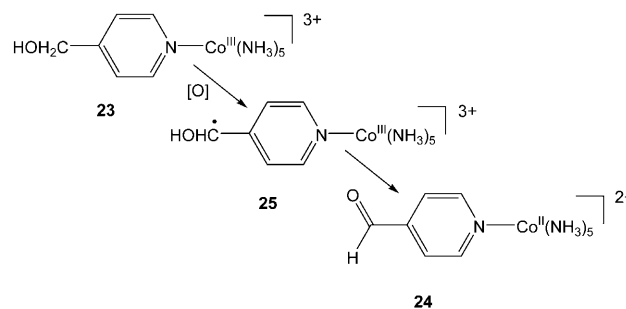


oder $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ap-H}})_2]^-$ ($\text{L}^{\text{ap}} = 2,4\text{-Di-tert-butyl-6-aminothiophenolat}$) formuliert werden,^[26] wobei die letztere Spezies das Resultat einer RIET-Reaktion wäre. Zwar konnte $\mathbf{22}^-$ nicht isoliert werden, EPR- ($g_1 = 2.0055$, $g_2 = 2.0282$ und $g_3 = 2.1147$) und UV/Vis-Daten sowie DFT-Rechnungen stützen aber die Zuordnung von $\mathbf{22}^-$ als $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{ap-H}})(\text{L}^{\text{isq}})]^-$, demzufolge es nicht das Produkt einer RIET-Reaktion wäre. Nichtsdestotrotz ist $\mathbf{22}^-$ sehr ähnlich zu $\mathbf{20}^-$ (vergleichbare EPR-Spektren usw.), für das eine RIET-Reaktion nachgewiesen wurde. Leider wurden keine kristallographischen Daten zur Bestätigung dieser Zuordnung vorgelegt, und eine

genauere Analyse von $\mathbf{22}^-$ und $\mathbf{20}^-$ ist nötig, um die elektronischen Strukturen eindeutig zuzuordnen.

6. Chemische Reaktionen

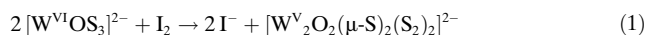
Die chemische Einelektronenoxidation von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-NC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})]^{3+}$ ($\mathbf{23}$), z. B. durch Ce^{IV} oder $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, führt zu Produkten, die mit der Bildung des unbe-



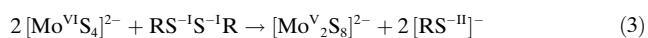
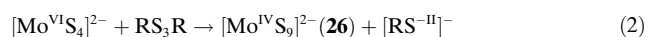
ständigen $\mathbf{24}$ in Einklang sind und auf eine oxidationsinduzierte Elektronentransferreaktion hinweisen. Dem Vorschlag zufolge oxidiert die anfängliche Einelektronenoxidation die CH_2OH -Gruppe zum $\cdot\text{CHOH}$ -Radikal ($\mathbf{25}$), das über eine interne Elektronenumlagerung zu einem Aldehyd weiteroxidiert wird, während das Co^{III} -Zentrum zu Co^{II} ($\mathbf{24}$) reduziert wird.^[27] Die Oxidation führt somit zur Reduktion des Metallions.

RIET-Reaktionen wurden bei mehreren Metallkomplexen mit S-Liganden beschrieben, wobei sowohl eine zur Reduktion des Metallzentrums und Oxidation des S-Liganden führende Oxidation als auch eine zur Oxidation des Metallzentrums und Reduktion des S-Liganden führende Reduktion vorkommen kann.^[28] Anzumerken ist, dass sich diese Reaktionen von den oben beschriebenen Reaktionen mit 5^{3+} – 10^{3+} dahingehend unterscheiden, dass der RIET nunmehr das Endresultat einer chemischen Gesamtreaktionen ist, die zu weiteren Produkten führt. Die genauen mechanistischen Reaktionswege dieser komplexen Redoxreaktionen sind unbekannt. Demgegenüber findet bei den Komplexen 5^{3+} – 10^{3+} nur ein einfacher Verlust eines Elektrons pro Molekül statt.

Ein Beispiel für diese Art von Reaktion ist die Oxidation von $[\text{W}^{\text{VI}}\text{OS}_3]^{2-}$ durch Iod zu $[\text{W}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$, das am besten als $[\text{W}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$ zu beschreiben ist [Gl. (1)].^[29]

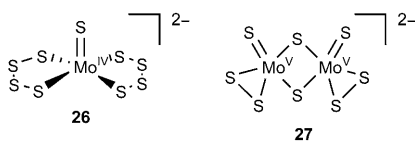


Weitere Beispiele sind in den Gleichungen (2) und (3) angegeben, wobei $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_9]^{2-}$ in Gleichung (2) als $[\text{S}=\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ ($\mathbf{26}$) formuliert werden sollte.^[30]

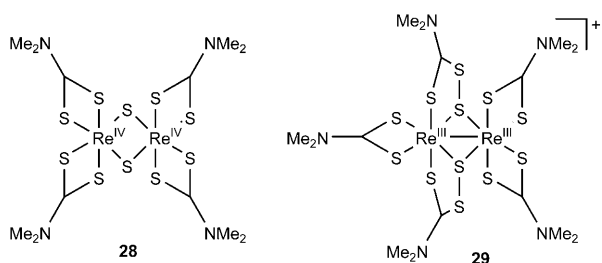


Die lokalen Oxidationsstufen in $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{S}_8]^{2-}$ konnten

durch eine Strukturaufklärung ermittelt werden, derzufolge das Dianion als $[\text{Mo}^{\text{V}}_2(\mu\text{-S}^{2-})_2(\text{S}^{2-})_2(\text{S}_2^{2-})_2]^{2-}$ (**27**) vorliegt.^[31]



Im Fall von **27** führt die Oxidation daher zu einer Oxidation des S^{2-} zu S_2^{2-} , einhergehend mit der Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{V} . Auf ähnliche Weise führt die RIET-Reaktion von $[\text{M}^{\text{VI}}\text{S}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet zu $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3]^{2-}$,^[32] während $[\text{V}^{\text{V}}\text{S}_4]^{3-}$ mit $[\text{tBuNCS}_2]_2$ das Produkt $[\text{V}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-S}^{2-})_2(\text{S}_2\text{NtBu}_2)_4]$ bildet.^[33] $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{S}_4]^-$ reagiert mit $[\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_2$ zu $[\text{Re}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ (**28**),^[34] mit $[\text{PhCS}_2]_2$ zu $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{S}_2\text{CPh})(\text{S}_3\text{CPh})_2]^{3-}$ ^[35] und mit $[\text{nBuOCS}_2]_2$ zu $[\text{Re}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CONBu}_2)_3]^-$.^[36] Dagegen bildet die Reduktion von $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\mu\text{-SS}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]^+$ (**29**) mit Li-



BeT_3H ebenfalls $[\text{Re}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]$ (**28**).^[37] Demnach führt die Reduktion von **29** zur Reduktion von $\text{SS}_2\text{NMe}_2^-$ und zur Oxidation von Re^{III} zu Re^{IV} .

7. Biologische Systeme

Redoxinduzierte Elektronentransfers treten bei einigen wenigen, aber bedeutenden biologischen Reaktionen auf, insbesondere bei der Reduktion von Cytochrom *b* durch Luftsauerstoff und der Ni-Fe-Hydrogenase. Die Reduktion von Cytochrom *b* nach Zugabe von Sauerstoff wurde durch Chance et al.^[38] und Wilson et al.^[39] untersucht. Das Halbstufenpotential von Cytochrom b_{566} stieg nach Zugabe von ATP um ca. 0.275 V an. Demzufolge erfordert dies die Aktivierung des Elektronentransports durch Cytochrom c_1 , und eine energieabhängige Änderung des Halbstufenpotentials von Cytochrom b_{566} ist eine Folge der Aktivierung des Elektronentransfers. Die rasche Reduktion von Cytochrom b_{566} , die in Gegenwart von Antimycin A zu beobachten ist, wurde einem Anstieg im Halbstufenpotential des Cytochroms zugeschrieben; zudem hängt die aerobe Reduktion von Cytochrom b_{566} von der Oxidation des Cytochrom *c* und von der Elektronenabgabe durch andere Elektronendonoren an Cytochrom b_{566} ab.

Der genaue Reaktionsmechanismus der Ni-Fe-Hydrogenase ist nach wie vor umstritten, vor allem weil Unklarheit

darüber herrscht, welche Redoxstufen an der über einen Zweielektronenredoxprozess verlaufenden Einelektronenreduktion des aktiven Zentrums beteiligt sind.^[40] Die aerobe Ni-Fe-Hydrogenase hat zwei katalytisch inaktive Formen, die durch unterschiedliche EPR-Signale identifizierbar sind: Form A [Ni-A („unready“); $\text{Ni}^{\text{III}}_{\text{ls}}\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}}$ ($g = 2.31, 2.23$ und 2.02)] und Form B [Ni-B („ready“); $\text{Ni}^{\text{III}}_{\text{ls}}\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}}$ ($g = 2.33, 2.16$ und 2.01)]. Form B (Ni-B) wird schnell durch H_2 reduziert, während Form A (Ni-A) durch Wasserstoff erst über mehrere Stunden aktiviert wird. Die Reduktion der Formen A und B geht mit der Aufnahme eines Elektrons einher, wobei gleichzeitig das EPR-Signal verschwindet und eine EPR-stumme Redoxzwischenstufe SI entsteht. Die Form SI_u steht im Redoxgleichgewicht mit Form A, Form SI_r steht im Redoxgleichgewicht mit Form B, und Form SI_a steht im Redoxgleichgewicht mit Form C. Jeder Reduktionsvorgang ist mit der Aufnahme eines Elektrons und eines Protons durch das Enzym verbunden. Form SI_r steht im Gleichgewicht mit Form SI_a , die den SI-Zustand darstellt, über den die weiter reduzierten Formen des Enzyms erreicht werden. Zu diesen reduzierten Formen gehören die EPR-aktive Form C und die vollständig reduzierte EPR-stumme Form R. Die Einelektronenreduktion von SI erzeugt Form C. Das Ni-Zentrum in Form C kann entweder als $\text{d}^9\text{-Ni}^{\text{I}}$ oder als $\text{d}^7\text{-Ni}^{\text{III}}$ formuliert werden.

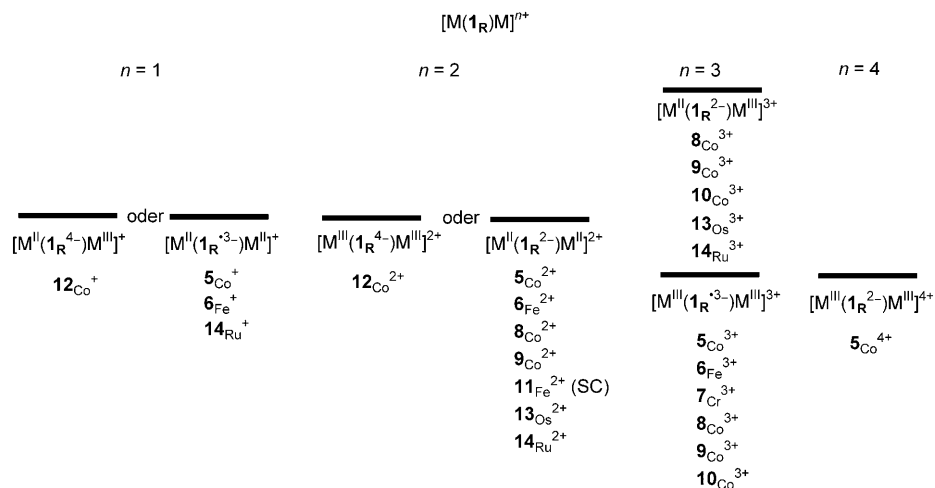
Im Fall von $\text{d}^9\text{-Ni}^{\text{I}}$ ist reduktive Aktivierung des Enzyms mit der Redoxreaktion $\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ verbunden, was auf eine merkliche Strukturveränderung des aktiven Zentrums schließen lässt, da die $\text{Ni}^{\text{III/II}}$ - und $\text{Ni}^{\text{II/I}}$ -Redoxpaare in Modellsystemen um mehr als 2 V getrennt sind, während die Differenz im Enzym weniger als 0.2 V beträgt. Alternativ kann ein oszillierender Redoxmechanismus unter Beteiligung der Redoxstufen $\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ in Übereinstimmung mit den EPR-Spektren auftreten. In diesem Modell wären sämtliche EPR-aktiven Spezies formal Low-Spin- $\text{d}^7\text{-Ni}^{\text{III}}$ -Spezies.^[39,41] Neuere Untersuchungen der Redoxchemie von Form C sprechen dafür, dass ein oszillierender Redoxmechanismus am besten mit den Daten vereinbar ist.^[42] Daher ist das Ni-Zentrum in Form C als Ni^{III} anzusehen. Im Reaktionsschritt wird ein Elektron an die SI_a -Form (d. h. $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$) des Enzyms addiert, was zu einer oxidierten $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Form führt. Somit führt die Reduktion des Enzyms die Oxidation des Ni-Zentrums im aktiven Zentrum herbei. Diese ungewöhnliche Reaktion ist an der Addition eines Protons des Enzyms beteiligt und hat ein Hydrid zur Folge.

8. Theoretische Betrachtungen

Die theoretischen Grundlagen für RIET-Reaktionen sind bei weitem nicht etabliert. In einem kürzlich publizierten Artikel mit dem provokanten Titel „Can one oxidize an atom by reducing the molecule that contains it?“^[43a] ermittelt Ayers die mathematischen Bedingungen, unter denen die gestellte Frage positiv zu beantworten ist: Drei redoxaktive Zentren müssen vorhanden sein (wie es für $4^{3+}\text{-}10^{3+}$ zutrifft), und das System muss durch eine negative kondensierte Fukui-Funktion beschrieben sein. Die kondensierte Fukui-Funktion gibt an, wieviele Elektronen ein Atom in einem Molekül infolge

einer Reduktion (oder einer Oxidation) aufnimmt (oder verliert) und ist typischerweise positiv. Ein negativer Wert, wie er für das Auftreten einer RIET-Reaktion erforderlich ist, resultiert als Folge eines Orbitalrelaxationseffekts.^[43a,b]

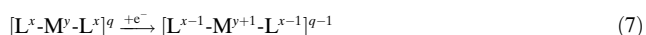
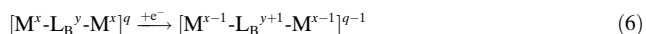
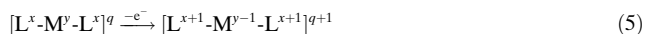
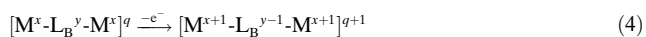
Um zu einem gezielten Entwurf von Materialien zu gelangen, die eine Reduktion infolge Oxidation eingehen oder umgekehrt, sind genauere theoretische Erkenntnisse nötig. Was vor allem benötigt wird, sind Studien zu den Mechanismen dieser komplexen Reaktionen.



Schema 2.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Redoxinduzierte Elektronentransferreaktionen sind Prozesse, bei denen eine Oxidation zu einer Reduktion führt oder umgekehrt eine Reduktion zu einer Oxidation. Tatsächlich bestehen diese Reaktionen jeweils aus zwei Eielektronenoxidationen und einer Eielektronenreduktion bzw. zwei Eielektronenreduktionen und einer Eielektronenoxidation. Die Prozesse können in den verallgemeinerten Gleichungen (4) und (5) zusammengefasst werden, in denen die Oxidation zur Reduktion der Spezies **2** und **3** führt, bzw. in den Gleichungen (6) und (7), in denen die Reduktion zur Oxidation der Spezies **2** und **3** führt.



Eine RIET-Reaktion kann zu komplexen chemischen Prozessen führen, die für chemische Synthesen, biologische und physikalische Vorgänge, Katalysen und die Entwicklung elektronischer Funktionseinheiten von Bedeutung sein können. Die am besten charakterisierten Materialien sind zweikernige Metallkomplexe mit Tetraoxolat-Brückenliganden (siehe Strukturen **2** und **4**), die den Schwerpunkt dieses Kurzaufsatzes bilden. Etliche Beispiele einkerniger Komplexe mit zwei chelatisierenden redoxaktiven Liganden (Struktur **3**) sind ebenfalls beschrieben worden. Es scheint daher, dass das Vorliegen dreier redoxaktiver Zentren eine notwendige, wenn auch – aus theoretischen Überlegungen^[43] – keine hinlängliche Bedingung für eine RIET-Reaktion ist. Für die Zukunft steht daher die Entdeckung vieler exotischer Materialien und Phänomene in Aussicht.

Die zweikernigen Strukturen (**2** und **4**), die den $[M(1_R)M]^{n+}$ -Kern enthalten, sind ambivalent und können

mehrere elektronische Zustände einnehmen (Schema 2), die in einigen Fällen thermisch oder photochemisch moduliert werden können. Für $n=2$ hat die elektronische Struktur typischerweise die Form $[M^{II}(1_R^{2-})M^{II}]^{2+}$, wie es für $M = Co, Fe, Ru, Os$ zu beobachten ist. Mit Triarylphosphan-Starkfeldliganden kommt für $M = Co$ auch die Form $[M^{III}(1_R^{4-})M^{III}]^{2+}$ vor. Für $M = Fe$ wurde Spin-Crossover beobachtet. Die Oxidation zu $[M(1_R)M]^{3+}$ kann zu gemischtvalenten elektronischen Strukturen $[M^{II}(1_R^{2-})M^{III}]^{3+}$ führen, wie es z. B. für $M = Ru$ dokumentiert wurde. Für $M = Co, Cr$ und Fe ist diese gemischtvalente Form jedoch nicht der Grundzustand, der stattdessen häufig als $[M^{III}(1_R^{3-})M^{III}]^{3+}$ zu beschreiben ist. Bei einigen zweikernigen Co-Komplexen kann der gemischtvalente elektronische Zustand $[M^{II}(1_R^{2-})M^{III}]^{3+}$ unter Entvölkerung des elektronischen Grundzustands des RIET-Produkts $[M^{III}(1_R^{3-})M^{III}]^{3+}$ thermisch besetzt werden. Die weitere Oxidation zu $n=4$ ergibt die elektronische Struktur $[M^{III}(1_R^{2-})M^{III}]^{4+}$. Die Reduktion von $[M(1_R)M]^{2+}$ ergibt entweder $[M^{II}(1_R^{3-})M^{II}]^+$, wenn es die elektronische Struktur $[M^{II}(1_R^{2-})M^{II}]^{2+}$ hat, oder $[M^{II}(1_R^{4-})M^{III}]^+$, wenn es die elektronische Struktur $[M^{III}(1_R^{4-})M^{III}]^{2+}$ hat. Diese RIET-Reaktionen beschränken sich auf die Übergangsmetalle der ersten Reihe Cr, Fe und Co , wenngleich mit einem anderen redoxaktiven Brückenliganden eine RIET-Reaktion für Ru beobachtet werden konnte. Demzufolge ist das Auftreten von RIET-Reaktionen stark von den verbrückenden und/oder peripheren Liganden abhängig und ist nicht auf eine kleine Gruppe von Metallen beschränkt.

Für etliche Beispiele einkerniger Komplexe mit zwei redoxaktiven Liganden (**20**[−] und **21**⁺) wurden RIET-Reaktionen eindeutig nachgewiesen, in einigen anderen Fällen erwies sich die Charakterisierung jedoch als schwierig. Ein Beispiel ist $[Cr(o-tBu_2catecholato)_3]^-$ (**19**[−]), das anfangs als RIET-Produkt formuliert wurde, aber wohl besser als konventionelles $[Cr^{III}(o-tBu_2semichinonato^-)_2(o-tBu_2catecholato^{2-})]^-$ zu beschreiben ist. Eine eindeutige Voraussage der mit RIET-Reaktionen verbundenen Elektronenübertragungswege ist schwierig, und viele weitere Beispiele solcher Komplexe werden nötig sein, um zu einem allgemeinen Konzept zu gelangen.

Ausgehend von RIET-Modellverbindungen sind für die Zukunft genauere theoretische Erkenntnisse zu erwarten, die zu neuen Klassen von Materialien mit Anwendungen in Sensoren, Aktuatoren und anderen Funktionseinheiten führen könnten. RIET-Reaktionen dürften in mehrkernigen Clustern und biologischen Systemen häufig vorkommen, und die Untersuchung biologisch wichtiger Reaktionen sollte Einblicke in die Rolle des redoxinduzierten Elektronentransfers bei diesen Vorgängen bieten. Künftige Forschungen dürften außerdem zu neuen Materialien führen, die neben valenztautomerem Verhalten ein Spin-Crossover zeigen.

Die Autoren danken Paul W. Ayers (McMaster University), Brian R. Gibney (Columbia University), Eric L. Hegg (Michigan State University), Roald Hoffmann (Cornell University), Jason Schaller, William W. Shum und Henry S. White für hilfreiche Diskussionen sowie dem U.S. Department of Energy Division of Material Science (Grant No. DE-FG03-93ER45504 und DE-FG02-01ER45931) und dem U.S. Air Force Office of Scientific Research (Grant No. F49620-03-1-0175) für Unterstützung.

Eingegangen am 7. November 2007,
veränderte Fassung am 25. Februar 2008
Online veröffentlicht am 29. Oktober 2008

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] a) *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (Hrsg.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, **1986**; b) D. H. Evans, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739; c) H. Taube, E. S. Gould, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 321; d) V. L. Davidson, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 87.
- [2] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton* **2002**, 275; C. K. Jørgenson, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [3] K. S. Min, A. G. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2360.
- [4] Alle hier angegebenen *J*-Werte basieren auf der Hamilton-Funktion: $H = -2JS_{\text{S}}S_{\text{B}}$.
- [5] A. Sokolowski, B. Adam, T. Weyhermüller, A. Kikuchi, K. Hildenbrand, R. Schnepf, P. Hildebrandt, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3702.
- [6] Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1300; Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 399; P. Chaudhuri, M. Winter, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Flörke, H.-J. Haupt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1728.
- [7] M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1712.
- [8] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, U. Russo, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2589.
- [9] C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Letard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3136.
- [10] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1790.
- [11] K. S. Min, J. S. Miller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Bd. 1–3 (Hrsg.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**.
- [13] D. A. Shultz in *Magnetism. Molecules to Materials*, Bd. 2 (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 281; G. C. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45; C. C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331.
- [14] K. S. Min, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1048.
- [15] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Jacobi, P. Schober, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 732.
- [16] K. Heinze, G. Huttner, O. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 593.
- [17] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [18] P. Gupta, A. Das, F. Basuli, A. Castineiras, W. S. Sheldrick, H. Mayer-Figge, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2081.
- [19] O. Siri, J.-P. Taquet, J.-P. Collin, M.-M. Rohmer, M. Bénard, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7247.
- [20] U. Beckmann, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1045.
- [21] S. Maji, B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, S. M. Mobin, V. G. Puranik, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1316.
- [22] A. Levina, G. J. Foran, D. I. Pattison, P. A. Lay, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 462; D. I. Pattison, A. Levina, H. H. Harris, P. Turner, P. A. Lay, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 214; C. Milsman, A. Levina, G. J. Foran, D. I. Pattison, P. A. Lay, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4743.
- [23] C. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5727; R. R. Kapre, E. Bothe, T. Weyhermüller, S. D. George, N. Muresan, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 78727.
- [24] C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 219.
- [25] N. Muresan, K. Chlopek, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5327.
- [26] D. Herebian, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10012.
- [27] H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, **1970**, S. 73–98.
- [28] M. A. Harmer, T. L. Halbert, W.-H. Pan, C. L. Coyle, S. A. Cohen, E. I. Stiefel, *Polyhedron* **1986**, *5*, 341.
- [29] S. Sarkar, M. A. Ansari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 324.
- [30] E. D. Simhon, N. C. Baenziger, M. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1218; M. Draganjac, E. Simhon, L. T. Chan, M. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3321.
- [31] W.-H. Pan, M. A. Harmer, T. L. Halbert, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 459.
- [32] K. Wang, J. M. McConnachie, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4334.
- [33] T. L. Halbert, L. L. Hutchings, R. Rhodes, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6437.
- [34] H. H. Murray, L. Wei, S. E. Sherman, M. A. Greaney, K. A. Eriksen, B. Cartensen, T. L. Halbert, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 841.
- [35] C. A. McConnachie, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1997**, *38*, 6144.
- [36] C. A. McConnachie, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1999**, *36*, 964.
- [37] L. Wei, T. L. Halbert, H. H. Murray III, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6431.
- [38] M. Erecinska, B. Chance, D. F. Wilson, P. L. Dutton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1972**, *69*, 50.
- [39] D. F. Wilson, P. L. Dutton, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1970**, *39*, 59.
- [40] M. J. Maroney, P. A. Bryngelson, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 453.
- [41] M. Teixeira, I. Moura, A. V. Xavier, B. H. Huynh, D. V. Der Vartanian, H. D. Peck, J. LeGall, J. J. G. Moura, *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 8942.
- [42] G. Davidson, S. B. Choudhury, Z. Gu, K. Bose, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, M. J. Maroney, *Biochemistry* **2000**, *39*, 7468.
- [43] a) P. W. Ayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3387; b) P. W. Ayers, persönliche Mitteilung.