

Isomere des Dischwefeldinitrids, $S_2N_2^{**}$

Xiaoqing Zeng,* Andrea Flores Antognini, Helmut Beckers* und Helge Willner

Abstract: Die UV-Photolyse ($\lambda = 248$ oder 255 nm) von cyclischem S_2N_2 , das in fester Argonmatrix isoliert wurde, ergibt zwei offenschalige S_2N_2 -Isomere, trans-SNSN ($^3A''$) und cis-SNSN ($^3A''$), sowie das geschlossenschalige C_{2v} -symmetrische Dimer ($SN)_2$ (1A_1). Die neuartigen Isomere wurden über ihre IR-Spektren und ihre wechselseitige photolytische Umwandlung charakterisiert. Quantenchemische Rechnungen stützen die experimentellen Ergebnisse und bieten Einblicke in die komplexe Potentialhyperfläche von S_2N_2 .

Binäre Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sind in der anorganischen Synthese- und Strukturchemie sowie in den Materialwissenschaften von breitem Interesse.^[1] Die Schlüsselverbindung der Schwefel-Stickstoff-Chemie ist Tetraschwefeltetrinitrid, S_4N_4 .^[2,3] Es wurde 1835 entdeckt^[2] und war Gegenstand zahlreicher Studien.^[3] Durch thermische Spaltung von gasförmigem S_4N_4 an Silberwolle erhält man das sehr interessante Dischwefeldinitrid, S_2N_2 .^[4] Festes S_2N_2 polymerisiert, thermisch oder photochemisch induziert, bei tiefen Temperaturen unter Bildung von Polyschwefelnitrid, (SN)_x.^[5] Die außergewöhnlichen Eigenschaften von S_2N_2 sind von anhaltend großem Interesse in der anorganischen Chemie.^[6]

Im Gegensatz zum N-N-gebundenen N_2O_2 ^[7] nimmt das homologe S_2N_2 eine planare SNSN-Ringstruktur mit D_{2h} -Symmetrie ein (1,3,2,4-Dithiadiazet).^[6a,8] Abgesehen von dieser planaren Ringstruktur sagen theoretische Studien mehrere Isomere auf den niedrigsten Singulett- und Triplett-

Potentialhyperflächen (PES) von S_2N_2 voraus.^[9] Darunter befinden sich lineares SNNS ($^1\Sigma_g^+$) und planares cyclisches 1,2,3,4-Dithiadiazet (C_{2v}) mit paarweisen N=N- und S-S-Bindungen. Diese liegen sogar energetisch tiefer als SNSN in der D_{2h} -Ringstruktur.^[9a,c] Trigonale planare (Y-Form) Isomere, planare Ketten und gefaltete viergliedrige Ringe sind alternative hochenergetische Minima auf der Singulett- und Triplett-PES von S_2N_2 . Einige dieser Strukturen sind bereits für isoelektronische vieratomige Moleküle mit 22 Valenzelektronen bekannt, z.B. bei C_2F_2 (lineare und planare Y-Form),^[10a,b] N_2O_2 (planare cis-Kette),^[7] CO_3 (planare Y-Form)^[10c] und P_4^{2-} (quadratisch planar).^[10d] Von besonderem Interesse in Bezug auf die Polymerisation von S_2N_2 sind die vorgeschlagenen biradikalischen Intermediate mit cis-gewinkelte SNSN-Struktur.^[9]

Obwohl S_2N_2 (D_{2h}) in Bezug auf N_2 und S_2 metastabil ist und heftig explodiert, wenn es über 30°C erhitzt wird,^[4,8a] ist die Dissociation in zwei SN-Radikale mit einer Barriere von etwa 200 kJ mol^{-1} gehindert.^[9] Andererseits wird der niedrigste Triplett-Zustand um 170 kJ mol^{-1} über den Singulett-Zustand berechnet.^[9b,c]

In Anbetracht der langen Geschichte und zahlreichen Studien von S_2N_2 ist es überraschend, dass bisher nur die D_{2h} -Ringstruktur experimentell gesichert ist. In einer frühen Studie berichteten Hassanzadeh und Andrews über die Matrixisolierung binärer Schwefel-Stickstoff-Spezies, die durch Entladung in Schwefel/Stickstoff/Argon-Gasmischungen erhalten wurden.^[11] Während cyclisches S_2N_2 (D_{2h}) unter diesen Bedingungen nicht entstand, wurde die Bildung von acyclischem NSSN vermutet. Dies erscheint aber unsicher, da nur eine einzelne IR-Bande bei 1167.4 cm^{-1} in festem Argon zugeordnet werden konnte.^[11] Unsere erfolgreiche Suche nach den schwer fassbaren S_2N_2 -Isomeren, die wir hier beschreiben, basiert auf der UV-Photolyse von matrixisoliertem S_2N_2 (D_{2h}). Die Identität der neuen S_2N_2 -Spezies wurde eindeutig belegt durch: 1) weitgehend vollständige Schwingungsspektren gestützt durch ^{15}N -Markierungsexperimente, 2) wechselseitig ablaufenden Photoisomerisierungen und 3) quantenchemische Rechnungen.

Für die Matrixisolationsexperimente wurden ca. 5 mg S_2N_2 im Vakuum in eine kleine U-Rohrfalle überführt und diese am Cryostaten angeschlossen. Ein Ar-Gasstrom (2 mmol h^{-1}) wurde bei -15°C über die Probe geleitet, und das sich ergebende Gasgemisch wurde bei 16 K im Hochvakuum auf den Matrixträger abgeschieden (siehe Hintergrundinformationen für Details). Bei UV-Bestrahlung im Bereich der elektronischen $\pi\pi^*$ -Banden von S_2N_2 ,^[12] bei der zwei verschiedene Lichtquellen mit $\lambda_{\max} = 255$ und 248 nm verwendet wurden, erfolgte eine starke Abnahme der IR-Bandenintensität. Mehrere neue IR-Banden erschienen im Bereich $1150\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, charakteristisch für terminale S=N-

[*] Prof. Dr. X. Q. Zeng

The Key Lab of Health Chemistry and Molecular Diagnosis of Suzhou, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University Suzhou 215123 (China)
E-Mail: xqzeng@suda.edu.cn

Dr. H. Beckers, Prof. Dr. H. Willner
FB C – Anorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal 42119 Wuppertal (Deutschland)
E-Mail: beckers@uni-wuppertal.de

Dr. A. Flores Antognini
INQUINOA (CONICET-UNT) Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán
San Lorenzo 456, 4000 Tucumán (Argentina)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (WI 663/26-1), der National Natural Science Foundation of China (21372173) und dem Project Scientific and Technologic Infrastructure of Suzhou (SZS201207) unterstützt. X.Q.Z. dankt Prof. H. Willner für einen Forschungsaufenthalt an der BUW und Prof. X. G. Bao für hilfreiche Diskussionen. A.F.A. dankt der CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) für die finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407538> zu finden.

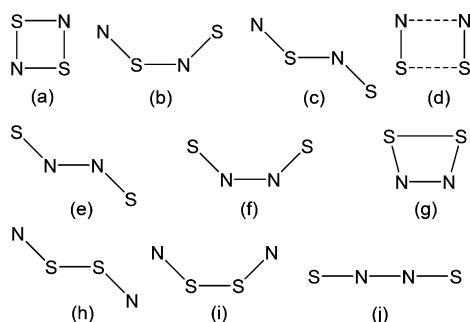


Abbildung 1. Planare cyclische und acyclische Isomere von S_2N_2 .

Streckschwingungen (Hintergrundinformationen, Abbildungen S1 und S2).

Mehrere Spezies mit terminalen S=N-Bindungen wurden in Betracht gezogen. Sie sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die acyclischen Isomere könnten entweder eine *cis*- oder *trans*-planare Konfiguration annehmen und in ihren niedrigsten Singulett- oder Triplet-Zuständen eingefroren sein. Planar gewinkelte Isomere mit alternierender SNSN-Verknüpfung (b, c) könnten durch photoinduzierte Spaltung einer S-N-Bindung von cyclischem S_2N_2 (a) entstehen. Dagegen wird zur Bildung der NSSN-Isomere (h, i) die Spaltung von zwei S-N-Bindungen bzw. die Rekombination von zwei SN-Radikalen benötigt.

In jedem Fall sollten alle vier Atome der Ausgangsverbindung S_2N_2 (a) bei der Photolyse im Matrixkäfig verbleiben. Im Einklang mit dieser Erwartung wurde die Absorption des Thiazyl(SN)-Monomers in den Photolyseprodukten nicht gefunden (IR-Bande bei 1209.4 cm^{-1}).^[11] Bei der Suche nach zwei schwach wechselwirkenden SN-Radikalen auf dem B3LYP/6-311+G(3df)- und CCSD/cc-pVTZ-Niveau, fanden wir ein C_{2v} -Dimer (d) als einen weiteren Kandidaten mit S=N-Streckschwingungen.

Die Zuordnung der Isomeren (b), (c) und (d) in den IR-Spektren in Abbildung 2 und 3 wurde mithilfe von $^{14/15}\text{N}$ -

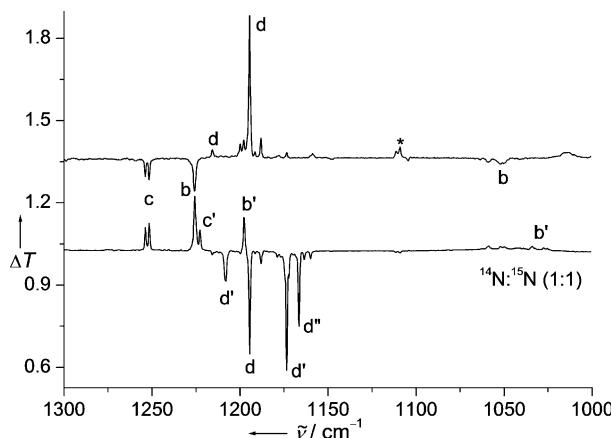


Abbildung 2. IR-Differenzspektren. Oben: Umwandlung von $(SN)_2$ (d, $C_{2v}, ^1\text{A}_1$) in *cis*- (b, $C_s, ^3\text{A}'$) und *trans*-SNSN (c, $C_s, ^3\text{A}''$) durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda \geq 320\text{ nm}$, 5 min). Unten: Umwandlung von ^{15}N -dotierten ($^{14}\text{N}:^{15}\text{N} = 1:1$) *cis*- (b) und *trans*-SNSN (c) in $(SN)_2$ (d) durch Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda_{\text{max}} \approx 520\text{ nm}$, 10 min). Gestrichene Symbole beziehen sich auf ^{15}N -angereicherte Isotopologe. Die Bande einer unbekannten Spezies ist mit einem Stern markiert.

markierten Ausgangsverbindungen (1:1) gesichert. Hierbei zeigten die beiden Banden bei 1251.6 und 1226.1 cm^{-1} ein typisches 1:1-Muster, und ihre $^{14/15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen von 28.8 und 27.9 cm^{-1} sind ähnlich zu der vom in festem Ar isolierten SN-Monomer ($\Delta\nu(^{14/15}\text{N}) = 28.1\text{ cm}^{-1}$).^[11] Dieses Isotopenmuster weist auf die Bildung der kettenförmigen SNSN-Isomere (b, c) hin, die nur eine terminale S=N-Bindung enthalten. Die Photolyse-induzierte Umwandlung dieser zunächst gebildeten S_2N_2 -Isomere (Abbildung 2) bestätigt die Bildung der gewinkelten SNSN-Spezies (b) und (c) und ermöglichte eine eindeutige Zuordnung von zusätzlichen Fern-IR-Banden (Abbildung 3) sowie von zwei Kom-

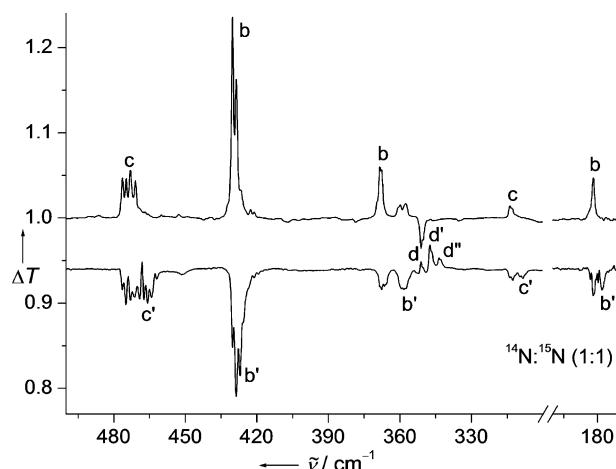


Abbildung 3. Fern-IR-Differenzspektren. Oben: Umwandlung von *cis*- (b, $C_s, ^3\text{A}'$) und *trans*-SNSN (c, $C_s, ^3\text{A}''$) in $(SN)_2$ (d, $C_{2v}, ^1\text{A}_1$) durch Bestrahlung mit Licht von $\lambda_{\text{max}} \approx 365\text{ nm}$ (20 min). Unten: umgekehrte Umwandlung von ^{15}N -markiertem ($^{14}\text{N}:^{15}\text{N} = 1:1$) $(SN)_2$ (d) in *cis*- (b) und *trans*-SNSN (c) durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda \geq 305\text{ nm}$, 10 min). Gestrichene Symbole beziehen sich auf ^{15}N -angereicherte Isotopologe.

binationssbanden. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Wellenzahlen in Tabelle 1 ist hervorragend (siehe auch Tabellen S1 und S2).

Beide gewinkelte SNSN-Isomere (b) und (c) werden durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda_{\text{max}} \approx 520\text{ nm}$) unter Bildung des schwach gebundenen SN-Dimers (SN)₂ (d in Abbildung 1; $^1\text{A}_1$, C_{2v}) zerstört (Abbildung 2, unten). Die Rückbildung der Spezies (b) und (c) aus (d) erfolgte bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda \geq 320\text{ nm}$; Abbildung 2, oben). Aus den Spektren wird deutlich, dass Isomer (d) zwei S=N-Banden bei 1215.8 und 1194.5 cm^{-1} aufweist und die $^{14/15}\text{N}$ -gemischte Probe drei Isotopologe von (d) bildet. (Tabelle S3).

Das Vorhandensein von zwei gekoppelten S=N-Streckschwingungen stützt die Zuordnung des SN-Dimers (d) und schließt eine *trans*-S-S-gebundene Spezies (h) (C_{2h} , Abbildung 1) aus. Auch die Schwingungsaufspaltung von 21 cm^{-1} für die in-phase- und out-of-phase-S=N-Moden von (d) ist viel kleiner als für die S-S-gebundene Spezies (i) vorausgesagt (138 cm^{-1} , *cis*-NSSN, $^3\text{B}_1$; Tabelle S4). Die gemittelten Wellenzahlen der zwei S=N-Moden von (d) (1205.1 cm^{-1}) und ihre $^{14/15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen entsprechen denen des SN-Monomers (1209.4 cm^{-1} , $\Delta\nu(^{14/15}\text{N}) = 28.1\text{ cm}^{-1}$).^[11] Dies

Tabelle 1: Berechnete und beobachtete IR-Wellenzahlen und Isotopenverschiebungen $\Delta\nu(^{15}\text{N}) [\text{cm}^{-1}]$ von S_2N_2 -Isomeren.

cis-SNSN (b, C_s , $^3\text{A}''$)			trans-SNSN (c, C_s , $^3\text{A}''$)			$(\text{SN})_2$ (d, C_{2v} , $^1\text{A}_1$)		
berechnet ^[a]	beobachtet ^[b]	$\Delta\nu(^{15}\text{N})^{[b]}$	berechnet ^[a]	beobachtet ^[b]	$\Delta\nu(^{15}\text{N})^{[b]}$	berechnet ^[a]	beobachtet ^[b]	$\Delta\nu(^{15}\text{N})^{[b]}$
ν_i	ν_i		ν_i	ν_i		ν_i	ν_i	
	1654.2 (sw) ^[d]	30.1		1726.7 (sw) ^[e]				
1231 (53)	1226.1 (s)	27.9	1261 (61)	1251.6 (m)	28.8	1250 (6)	1215.8 (sw)	7.4, (27.9) ^[c]
1048 (5)	1059.0 (w)	25.1	1036 (3)			1200 (259)	1194.5 (s)	21.1, 28.0
416 (73)	430.2 (s)	1.6	451 (108)	473.2 (m)	7.4	368 (4)	351.1 (sw)	3.7, 8.1
338 (52)	368.5 (m)	10.3	295 (24)	312.7 (w)	4.2	234 (<1)		
183 (14)	181.9 (m)	4.0	175 (1)			160 (0)		
156 (2)			102 (<1)			116 (4)		

[a] Berechnete IR-Wellenzahlen (skaliert mit dem Faktor 0.9679) und Intensitäten (in Klammern, in km mol^{-1}) auf dem B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau. [b] Feste Ar-Matrix, 16 K, relative Intensitäten: s stark, m mittel, w schwach, $\Delta\nu(^{15}\text{N})$ relativ zum natürlichen Isotopolog (Für den Vergleich mit berechneten Werten siehe Tabellen S1–S3). [c] Gestörte Lage bedingt durch Überlappung mit Matrixaufspaltungen. [d] Kombinationsschwingung ($1226.1 + 430.2 = 1656.3 \text{ cm}^{-1}$). [e] Kombinationsschwingung ($1251.6 + 473.2 = 1724.8 \text{ cm}^{-1}$).

weist auf eine nur schwache Wechselwirkung zwischen den zwei SN-Molekülen hin. Innerhalb des zur Verfügung stehenden instrumentellen Wellenzahlbereichs ($> 180 \text{ cm}^{-1}$) und im Einklang mit den berechneten Daten (Tabelle 1) wird eine zusätzliche schwache Bande im Fern-IR-Spektrum bei 351.1 cm^{-1} (Abbildung 3) dem Dimer (d) zugeschrieben.

Die Photochemie der neuen S_2N_2 -Isomere ermöglicht einen Einblick in ihre Elektronenkonfiguration. Zeitabhängige(TD)-DFT-Rechnungen für die Triplett-Isomere zeigen generell elektronische Übergänge in der Nah-UV/Vis-Region ($\lambda > 350 \text{ nm}$), während der niedrigste $\pi\pi^*$ -Übergang von Singulett-Spezies im Bereich $\lambda < 350 \text{ nm}$ vorausgesagt wird (Tabelle S5). Somit zeigt das Photolyseverhalten der gewinkelten SNSN-Photoprodukte ihre offenschalige Natur, wie z.B. Triplett-*cis*-SNSN ($^3\text{A}'$, b) und *trans*-SNSN ($^3\text{A}''$, c). Diese Zuordnung stimmt mit Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen überein,^[9c] während ihre niedrigsten Singulett-Zustände energetisch nahe an der Dissoziationsgrenze von NS ($^2\Pi$) + NS ($^2\Pi$) liegen.^[9]

Sekundärprodukte der UV-Photolyse ($280 \text{ nm} \leq \lambda \leq 405 \text{ nm}$) von matrixisoliertem S_2N_2 sind N_2S ($C_{\infty v}$, 2040.2 cm^{-1} , $\Delta\nu(^{14/15}\text{N}) = 31.1, 36.2$ und 67.8 cm^{-1})^[13] und wahrscheinlich S-Atome oder $\text{N}_2 + \text{S}_2$ (IR-inaktiv). Während die IR-Banden von gewinkeltem NS_2 (C_{2v}),^[11] die in einer früheren Studie in einer Ar-Matrix bei 1499.7 cm^{-1} und 1225.2 cm^{-1} beobachtet wurden, in unserer Studie nicht entstanden, könnte sich N_2S ($C_{\infty v}$) durch die Photolyse eines bisher unbekannten N-N-gebundenen S_2N_2 -Isomers bilden. N-N-gebundene Isomere mit zwei äquivalenten N-Atomen sollten ein gut erkennbares 1:2:1-Isotopenmuster in Experimenten mit ^{15}N -angereicherten Proben ($^{14}\text{N}:^{15}\text{N} = 1:1$) zeigen. Solch ein Isotopenmuster wurde tatsächlich bei einer einzelnen Absorption in der S-N-Streckschwingungsregion bei 909.1 cm^{-1} ($\Delta\nu(^{14/15}\text{N}) = 10.9$ und 20.9 cm^{-1}) nach Bestrahlung von gewinkeltem SNSN mit grünem LED-Licht beobachtet ($\lambda_{\max} \approx 520 \text{ nm}$, Abbildung S3). Photolyse mit Nah-UV-LED-Licht ($\lambda_{\max} \approx 405 \text{ nm}$) baut diese Bande ab und bildet dafür N_2S ($C_{\infty v}$). DFT-Rechnungen sagen voraus, dass die Bildung von Triplett-*trans*-SNSN (C_{2h} , $^3\text{A}_u$) aus der gewinkelten SNSN-Spezies über einen cyclischen Übergangszustand mit niedrigerer Energie (178 kJ mol^{-1}) erfolgt, als der Strahlungsenergie von $\lambda = 520 \text{ nm} \equiv 230 \text{ kJ mol}^{-1}$ entspricht (Abbildung S4). Berechnete IR-Daten für dieses N-N-gebundene

Isomer passen gut zum Auftreten einer einzigen IR-Grundschwingung bei 889 cm^{-1} ($\Delta\nu(^{14/15}\text{N}) = 10.8$ und 20.8 cm^{-1}) innerhalb des zur Verfügung stehenden Spektralbereichs (Tabelle S6). Sein vorausgesagter elektronischer Übergang (Tabelle S5) stimmt mit dem beobachteten Photolyseverhalten der schwachen Bande bei 909.1 cm^{-1} überein. Somit ordnen wir diese Bande zunächst der Spezies *trans*-SNNS (C_{2h} , $^3\text{A}_u$) zu.

Die berechneten Strukturen für die interessantesten Spezies dieser Arbeit sind in Abbildung 4 zusammengestellt. In DFT-B3LYP-Rechnungen erhält man die geschlossenschalige, lineare Spezies SNNS ($D_{\infty h}$, $^1\Sigma_g^+$) als globales Minimum (Tabelle S7). Unter Berücksichtigung von Elektronenkorrelation auf dem CCSD- oder CCSD(T)-Niveau ändern sich die relativen Energien der beiden energieärmsten Isomere, und das cyclische 1,2,3,4-Dithiadiazet ist etwas energieärmer als lineares SNNS.

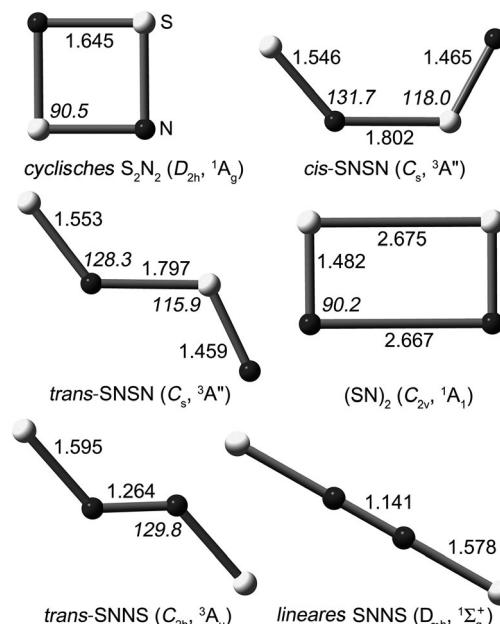


Abbildung 4: Berechnete Molekülstrukturen von S_2N_2 -Isomeren auf dem B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau. Bindungslängen [\AA], Winkel [$^\circ$] (kursiv), Molekülsymmetrie und elektronische Zustände sind angegeben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die experimentellen Ergebnisse einen Einblick in die komplexe PES von S_2N_2 ermöglichen. Lineares SNNS (j) und cyclisches 1,2,3,4-Dithiadiazet (g, C_{2v}) wurden energieärmer berechnet als der bekannte, alternierende SNSN-Ring (a, D_{2h}), und früheren Berechnungen zufolge sollte sich bei der Rekombination zweier SN-Radikale ($X^2\Pi$) bevorzugt Singulett-*trans*-SSNN (h) bilden.^[9c] Außer der bekannten D_{2h} -Ringstruktur konnte jedoch bisher keines dieser S_2N_2 -Isomere experimentell nachgewiesen werden. Dagegen ließen sich zwei neue gewinkelte Triplett-SNSN und ein neues cyclisches (SN)₂ zum ersten Mal nachweisen, und die Bildung von Triplett-*trans*-SNNS (C_{2h} , 3A_u) durch Photolyse von matrixisoliertem SNSN wurde vorgeschlagen. Die vorliegende Studie weitet die bekannte Chemie von S_2N_2 aus und trägt zu aktuellen Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus der Festkörperpolymerisation von cyclischem S_2N_2 (a) bei, an der offenschallige SNSN-Isomere beteiligt sein sollen.^[5]

Eingegangen am 23. Juli 2014

Online veröffentlicht am 15. September 2014

Stichwörter: Dischwefeldinitrid · IR-Spektroskopie · Matrixisolation · Photochemie · Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

- [1] a) T. Chivers, R. Laitinen in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium, Vol. 1*, 2ednd ed(Hrsg.: F. A. Devillanova, W. W. du Mont), RSC, Cambridge, **2013**, S. 191–237; b) J. Moilanen, A. J. Karttunen, H. M. Tuononen, T. Chivers, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 4249–4258; c) N. P. Gritsan, A. V. Zibarev, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 120, 2127–2136; d) J. M. Rawson, A. Alberola, A. Whalley, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2560–2575; e) T. Chivers in *A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry*, World Scientific, London, **2005**.
- [2] W. Gregory, *J. Pharm.* **1835**, 21, 312–317.
- [3] a) R. T. Boere, T. Chivers, T. L. Roemmel, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7294–7306; b) E. A. Pritchina, N. P. Gritsan, T. Bally, A. V. Zibarev, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4075–

- 4082; c) E. A. Pritchina, D. S. Terpilovskaya, Y. P. Tsentalovich, M. S. Platz, N. P. Gritsan, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4747–4755.
- [4] M. Goehring, D. Voigt, *Naturwissenschaften* **1953**, 40, 482.
- [5] a) A. J. Banister, J. B. Correl, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1415–1429; b) M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 1–15.
- [6] See, for examples: a) A. Perrin, A. F. Antognini, X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, G. Rauhut, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 10323–10331; b) R. D. Harcourt, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 2859–2864; c) T. T. Takaluoma, K. Laasonen, R. S. Laitinen, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4648–4657; d) R. Evans, A. J. Downs, R. Köppé, S. C. Peake, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 5127–5137; e) S. M. Bleay, P. F. Kelly, R. S. P. King, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 10100–10102; f) T. L. Roemmel, J. Konu, R. T. Boeré, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9454–9462.
- [7] a) A. L. L. East, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 2185–2193; b) M. Tobita, S. A. Perera, M. Musial, R. J. Bartlett, M. Nooijen, J. S. Lee, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 10713–10723.
- [8] a) J. R. Warn, D. Chapman, *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 1371–1379; b) C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6358–6363.
- [9] a) G.-H. Zhang, Y.-F. Zhao, J. I. Wu, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 13321–13327; b) Y. Zhang, Y. Xu, Q. S. Li, *Mol. Phys.* **2007**, 105, 1883–1889; c) R. C. Mawhinney, J. D. Goddard, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6323–6337.
- [10] a) H. Bürger, W. Schneider, S. Sommer, W. Thiel, H. Willner, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5660–5669; b) J. Breidung, H. Bürger, C. Kotting, R. Kopitzky, W. Sander, M. Senzlober, W. Thiel, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1983–1985; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2072–2075; c) C. S. Jamieson, A. M. Mebel, R. I. Kaiser, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2508–2513; d) F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1117–1123.
- [11] P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 83–91.
- [12] a) A. J. Bridgeman, B. Cunningham, *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, 60, 471–480; b) H. M. Tuononen, R. Suontamo, J. Valkonen, R. S. Laitinen, T. Chivers, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6309–6317.
- [13] P. Kambouris, T.-K. Ha, C. Wentrup, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2065–2068.
- [14] D. S. Warren, M. Zhao, B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10345–10352.