

Charge-Transfer-Isomere von gemischtvalenten Verbindungen**

Robert J. Crutchley*

Stichwörter:

Brückenliganden · Charge-Transfer-Isomere · Clusterverbindungen · Gemischtvalente Verbindungen · Ruthenium

In kürzlich publizierten Studien bewiesen Kubiak und Mitarbeiter^[1,2] die Existenz von Charge-Transfer-Isomeren und leisteten so einen bedeutenden Beitrag zur Chemie gemischtvalenter Verbindungen. Ihre Arbeiten etablierten Charge-Transfer-Isomere als nachweisbare chemische Spezies. Die Verbindungen unterliegen einem dynamischen Gleichgewicht, in dem sich der Elektronenaustausch auf der Pikosekundenskala abspielt.

Gemischtvalente Verbindungen sind zumeist Systeme mit ungerader Elektronenzahl, die zwei oder mehr reduzierbare und/oder oxidierbare (Redox-)Zentren enthalten. Das ungepaarte Elektron kann dabei von einem auf das andere Redoxzentrum wechseln, wobei die notwendige Aktivierung – je nach der Stärke der elektronischen Kopplung zwischen den beiden Zentren – photochemisch oder thermisch erbracht werden kann. Betrachtet man den thermischen Elektronentransfer, so ergibt sich eine Einteilung in drei Klassen entsprechend des Ausmaßes der Kopplung: keine Kopplung zwischen den Redoxzentren und kein Elektronentransfer (Klasse I), eine schwache Kopplung zwischen den Redoxzentren mit Elektronentransfer nach thermischer Aktivierung (Klasse II) oder eine

starke Kopplung der Zentren mit aktivierungsfreiem Elektronentransfer zwischen den Zentren (Klasse III).^[3] Die Klassen II und III werden auch als valenzlokalisierte („valence trapped“) bzw. -delokalisierte gemischtvalente Zustände bezeichnet. Für gemischtvalente Systeme im Grenzbereich zwischen diesen Klassen wurde der Begriff Klasse-II/III-Verbindungen vorgeschlagen.^[4] Diesen Fall findet man, wenn die Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung der Relaxationszeit des Lösungsmittels liegen ($< 10^{-12}$ s). Die Verbindungen von Kubiak und Mitarbeitern fallen in diese II/III-Kategorie.

Bei der überwiegenden Mehrheit der untersuchten gemischtvalenten Systeme handelt es sich um zweikernige Rutheniumkomplexe. Dies ist einerseits auf die Stabilität der Koordinationsphäre um Rutheniumzentren in den beiden Oxidationszuständen +II und +III zurückzuführen, andererseits auf die vielen bekannten Synthesewege für Rutheniumkomplexe. Kubiak und Mitarbeiter erweiterten diese Untersuchungen um Rutheniumcluster des Typs $[(\text{Ru}_3\text{O}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})\text{L})(\mu\text{-L})\{\text{Ru}_3\text{O}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})\text{L}'\}]$ (Abbildung 1).

In diesen Neutralkomplexen enthält jeder Ru_3 -Baustein formal ein Ru^{II} - und zwei Ru^{III} -Zentren ($\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}$ oder $[\text{Ru}_3\text{O}]^{6+}$); der Carbonylligand ist dabei an das formal zweiwertige Rutheniumzentrum gebunden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an diesen Verbindungen zeigten zwei reversible Zweielektronenoxidationen bei positiven Potentialen und zwei reversible Einelektronenreduktionen bei negativen Potentialen. Bei den Reduktionen handelt es sich um die Übergänge $\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}-\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}/\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}-\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}$ und $\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}-\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}/\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}-\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}$, also um die stufenweise Reduktion eines Ru^{III} -Zentrums in einer Ru_3 -Einheit, gefolgt von der Reduktion eines Ru^{III} -Zentrums im zweiten Ru_3 -Cluster. Die Potentialdifferenz ΔE zwischen diesen beiden Übergängen belegt die Stabilität des gemischtvalenten $\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}-\text{Ru}_{3,\text{III},\text{II}}$ -Komplexes, die für eine symmetrische Beispielverbindung in erster Linie durch eine Kopplung zwischen den beiden Ru_3 -Einheiten erklärt wird. Da aber die beiden Ru_3 -Bausteine weit voneinander entfernt sind, können die Rutheniumorbitale nicht direkt überlappen, sondern eine elektronische Kopplung zwischen den Ru_3 -Einheiten setzt die Beteiligung von Orbitalen des Brückenliganden voraus; dieser Prozess lässt sich als „Superaustausch“ (super-exchange) beschreiben.

Nun ist zu erwarten, dass das Ausmaß dieser Beteiligung der Ligandenorbitale – und somit die Stärke der Kopplung – abhängig ist von der Symmetrie und energetischen Lage der beteiligten Orbitale. Gerade diese Eigenschaft ermöglicht in den untersuchten Komplexen die Überprüfung des gemischtva-

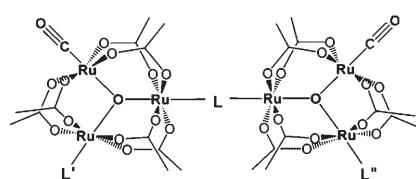


Abbildung 1. Dimere Ru_3 -Komplexe mit dem verbrückenden Ligand L und den einzähnigen Liganden L' und L''.

[*] Prof. R. J. Crutchley
Chemistry Department
Carleton University
1125 Colonel By Drive, Ottawa, Ontario
K1B 5B6 (Kanada)
Fax: (+1) 613-520-3749
E-mail: robert_crutchley@carleton.ca

[**] Diese Arbeit wurde durch das Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada unterstützt.

lenten Zustands. In früheren Arbeiten^[5] variierten Kubiak und Mitarbeiter systematisch die Eigenschaften des Brückenliganden L sowie der einzähnigen Liganden L' und L'', um so das Ausmaß der Kopplung zu beeinflussen.

Von besonderer Bedeutung ist zudem die Vorliegen eines Carbonylliganden, da die Strettschwingung $\nu(\text{CO})$ als IR-spektroskopische Sonde unabhängige Informationen über den Oxidationszustand der Ru₃-Einheiten auf einer 10⁻¹³-s-Zeitskala liefert. Ist nun der gemischtkovalente Komplex symmetrisch (L' = L'' und L weist ein Symmetriezentrum auf) und gehört der Klasse III an, so befinden sich beide CO-Liganden in identischer Umgebung, und man beobachtet nur eine IR-Bande für die CO-Strettschwingung. In einer Klasse-II-Verbindung verläuft der Austausch zwischen den Redoxzentren hingegen langsam bezüglich der IR-Zeitskala. Folglich zeigen die IR-Spektren zwei CO-Strettschwingungsbanden. Mit zunehmender Kopplung und schnellerem Elektronentransfer koaleszieren die beiden Signale, und man beobachtet eine gemittelte Bande. Kubiak und Mitarbeiter simulierten die Koaleszenz der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden^[5] mit einem Algorithmus, der die Elektronenaustauschgeschwindigkeit als Variable enthielt.^[6] Sie legten überzeugend dar, dass die Elektronenaustauschgeschwindigkeit bei besonders stark koppelnden Systemen den Grenzfall des aktivierungsfreien Elektronenaustauschs ($k_{\text{et}} \approx 10^{12}$ bis 10¹³ s⁻¹) erreichen kann.

Charge-Transfer-Isomere sind Verbindungen, die sich nur im Aufenthaltsort eines ungepaarten Elektrons unterscheiden. Bei symmetrischen gemischtkovalenten Spezies können sie demnach experimentell nicht unterschieden werden. Indes gelingt dies für asymmetrische Komplexe, da dort eines der Isomere energetisch begünstigt sein muss; dann findet man zumeist nur das energetisch günstigste Isomer. Der Stabilitätsunterschied zwischen den Isomeren kann abgeschätzt werden aus dem Differenz der Reduktionspotentiale der isolierten Ru₃-Einheiten (keine Kopplung zwischen den Einheiten), die als die diabatische Änderung der freien Energie bezeichnet wird.^[1] Die energetische Begünstigung eines Isomers kann genau berechnet werden, indem man die

Gleichgewichtskonstante für die Isomerisierung, und somit die adiabatische Änderung der freien Energie, ermittelt.^[1] Dieser Wert schließt die Auswirkungen der Kopplung zwischen den Ru₃-Gruppen auf den Energieunterschied zwischen den Isomeren ein. Kubiak und Mitarbeiter synthetisierten asymmetrische gemischtkovalente Komplexe, in denen der Stabilitätsunterschied zwischen den Charge-Transfer-Isomeren (die adiabatische Änderung der freien Energie) besonders gering ist (≤ 0.025 eV), sodass beide Isomere nebeneinander im Gleichgewicht untersucht werden konnten. Durch geringe Veränderungen der in Abbildung 1 dargestellten Verbindungen, wie das asymmetrische Einbringen von ¹³C¹⁸O und ¹²C¹⁶O, konnten die relativen Populationen der Charge-Transfer-Isomere ermittelt werden. Eine Energieasymmetrie wurde entweder mithilfe verschiedener Liganden L' und L'' oder durch Einsatz eines asymmetrischen Brückenliganden L herbeigeführt. Letzteres Vorgehen bietet einen eleganten und unanfechtbaren Weg zur Identifizierung der Charge-Transfer-Isomere.

Abbildung 2 zeigt die Strukturen und IR-Spektroelektrochemie zweier Komplexe mit L' = L'' = Pyridin (py) und Methylpyrazin als asymmetrischem Brückenligand L zwischen den Ru₃-Ein-

heiten.^[2] Die Komplexe sind infolge der selektiven Substitution mit ¹³C¹⁸O nicht mehr identisch. Das IR-Spektrum der neutralen und der doppelt reduzierten Komplexe zeigt nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, wobei jeweils die höherfrequente Bande von ¹²C¹⁶O und die niedrigfrequente von ¹³C¹⁸O stammt. Die leichte Rotverschiebung der Banden wird durch die Reduktion des Komplexes hervorgerufen. Für die gemischtkovalente Verbindung erhält man hingegen vier CO-Strettschwingungsbanden, da zwei Isomere im Gleichgewicht sind und jedes wiederum in zwei Isotopomeren vorliegt (mit je einer Bande für ¹²C¹⁶O und ¹³C¹⁸O). Die Banden haben nicht gleiche Intensitäten, da die Konzentrationen der Isomere im Gleichgewicht nicht gleich sind. Für den links in Abbildung 2 dargestellten Komplex erklärt dies die Betrachtung der Basizitäten der Stickstoffatome des verbrückenden Methylpyrazinliganden. Es zeigt sich, dass der stabilere Zustand (das hauptsächlich vorliegende Charge-Transfer-Isomer) die höhere Elektronendichte an der Ru₃-Einheit aufweist, die das ¹²C¹⁶O-Molekül trägt. Folglich wird die stärkere der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden dem Hauptisomer zugeordnet, während die als Schulter bei geringfügig höherer Frequenz detektierbare Bande vom Nebenisomer stammt, in dem die höhere

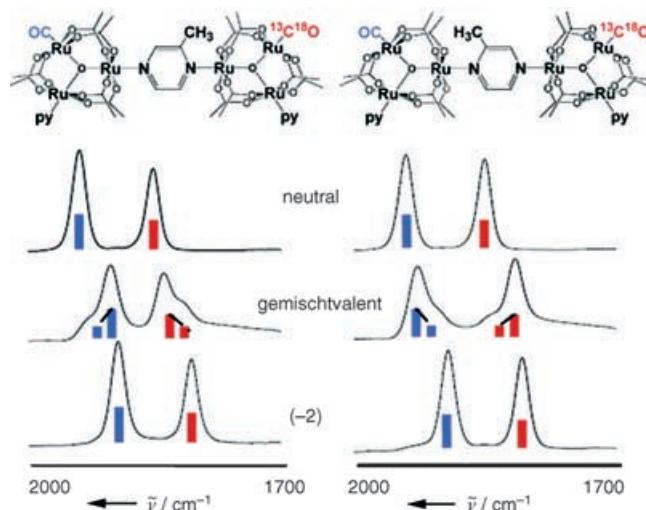


Abbildung 2. IR-Spektroelektrochemie (−30 °C, 0.1 M nBu₄NPF₆ in CH₂Cl₂) der beiden Isomere von $[(\text{Ru}_3\text{O}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(^{12}\text{C}^{16}\text{O})\text{py}] (\mu\text{-Methylpyrazin}) \{ \text{Ru}_3\text{O}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(^{13}\text{C}^{18}\text{O})\text{py} \}]$, die sich nur in der Position der Methylgruppe des Brückenliganden bezüglich des ¹³C¹⁸O-Liganden unterscheiden. In den Spektren für den neutralen (oben), gemischtkovalenten (Mitte) und zweifach reduzierten Zustand (unten) sind schematisch die beteiligten Populationen eingezeichnet. Die CO-Gruppen und die zugehörigen IR-Banden sind in gleicher Farbe gezeichnet. Siehe Text für weitere Details. Nachdruck aus Lit. [2].

Elektronendichte am $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -substituierten Ru_3 -Cluster lokalisiert ist. Analog lassen sich auch die $\nu(^{13}\text{C}^{18}\text{O})$ -Banden zuweisen. Einen weiteren überzeugenden Hinweis auf das Vorliegen eines Charge-Transfer-Isomerengleichgewichts liefert das spektroelektrochemische Verhalten des in Abbildung 2 recht gezeigten Komplexes. In diesem Fall ist der verbrückende Methylpyrazinligand gerade umgekehrt angeordnet, sodass als Hauptisomer die Verbindung auftritt, in der die $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -substituierte Ru_3 -Einheit die höhere Elektronendichte aufweist. So kehren sich die Populationen der Charge-Transfer-Isomere, und damit auch die Intensitäten der $\nu(\text{CO})$ -Banden, im Vergleich zum linken Komplex um.

In einer anderen Studie an gemischtsvalenten Komplexen des in Abbildung 1 gezeigten Typs justierte man das Charge-Transfer-Isomerengleichgewicht durch Variation der Liganden L' und L'' , während als verbrückender Ligand L stets Pyrazin eingesetzt wurde. Die drei untersuchten Komplexe enthielten $L' = 4\text{-Dimethylaminopyridin}$ und $L'' = \text{Pyridin}$ (**1**), $L' = \text{Pyridin}$ und $L'' = 4\text{-Cyanpyridin}$ (**2**) sowie $L' = 4\text{-Dimethylaminopyridin}$ und $L'' = 4\text{-Cyanpyridin}$ (**3**). Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergaben ΔE -Werte zwischen 310 und 410 mV – und somit deutlich höhere Werte als ausgehend von den Unterschieden der intrinsischen Reduktionspotentiale zu erwarten war. Diese Ergebnisse wurden als Hinweise auf eine deutliche elektronische Kopplung gewertet. Wie im vorigen Beispiel, gelang durch Substitution mit $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ auch hier die Beschreibung des Charge-Transfer-Gleichgewichts. Die adiabatischen Änderungen der freien Energien dieser

Gleichgewichte waren mit 9.3×10^{-3} bis 0.025 eV zwar kleiner als die diabatischen Werte (0.1 bis 0.23 eV), zeigten aber den gleichen Trend. Die vergleichsweise geringen adiabatischen Änderungen der freien Energie sind eine Folge der starken elektronischen Kopplung zwischen den Ru_3 -Einheiten. Im Fall einer diabatischen Änderung der freien Energie von 0.1 eV bei einer Reorganisationsenergie von 1.43 eV schätzten Kubiak und Mitarbeiter unter Anwendung der Potentialkurven von Sutin,^[7] dass die zum Erreichen eines delokalisierten Zustands erforderliche elektronische Kopplung H_{ad} etwa 4260 cm^{-1} betragen sollte. Für diesen delokalisierten Zustand berechnete man eine Differenz der freien Energie von 0.065 eV. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb der für die gemischtsvalenten Komplexe **1–3** gefundenen Ergebnisse, was auf einen aktivierungsfreien Isomerisierungsprozess deutet. Allerdings sind die experimentell ermittelten Elektronentransfergeschwindigkeiten (zwischen 0.4 und $8.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) deutlich zu gering für einen aktivierungsfreien Elektronentransfer. Dieser scheinbare Widerspruch führte zu der Vermutung, diese Systeme koppelten mit eigenen Fundamentalschwingungen oder Lösungsmittelschwingungen, und daraus ergäbe sich eine zusätzliche Barriere für die vollständige Delokalisierung. Dies mag zutreffen, doch auch die Größenordnung der elektronischen Kopplung bedarf einer eingehenden Betrachtung. Einem Wert von $H_{\text{ad}} = 4260 \text{ cm}^{-1}$ würde ein ΔE -Wert von 530 mV in der Cyclovoltammetrie entsprechen – der höchste Messwert betrug jedoch nur 410 mV. Eventuell führt ein antiferromagnetischer Austausch innerhalb der Ru_3 -Ein-

heiten zu diesem Widerspruch, falls sich diese Wechselwirkung aber als vernachlässigbar herausstellen sollte, gilt es, die gewählten Parameter oder gar das Modell zu überdenken.

Kubiak und Mitarbeiter haben einen bedeutsamen Beitrag zur Chemie gemischtsvalenter Komplexe geleistet. In dem sie Charge-Transfer-Gleichgewichte auf der Pikosekunden-Zeitskala experimentell erfassten, erhielten sie erstmals Einblicke in den Grenzbereich zwischen lokalisierten und delokalisierten gemischtsvalenten Zuständen. Die Erforschung dieser Eigenschaften ist offensichtlich unerlässlich für die gezielten Aufbau molekularer Schaltungen aus solchen Verbindungen.

Online veröffentlicht am 30. August 2005

- [1] T. Ito, N. Imai, T. Yamaguchi, T. Hamaguchi, C. H. Londergan, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1400–1405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1376–1381.
- [2] J. C. Salsman, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2382–2383.
- [3] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247–422.
- [4] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [5] a) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, J. Washington, C. P. Kubiak, *Science* **1997**, *277*, 660–663; 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*, 4625–4632.
- [6] F.-W. Grevels, K. Kerpen, W. E. Klotzbücher, R. E. McClung, G. Russel, M. Viotte, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10423–10433.
- [7] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441–498.