

Reaktivität eines Cobalt(III)-trisulfid-Komplexes: photofunktionelle Cobaltkomplexe durch mehrfache C-H-Funktionalisierung von *p*-Xylol mit Disulfiden**

Masashi Maruyama, Matthias König, Dirk M. Guldi,* Eiichi Nakamura und Yutaka Matsuo*

Sterisch eingeschränkte Systeme finden immer mehr Beachtung, denn mit ihnen kann man infolge der Abschirmung chemischer Spezies, die ansonsten nicht begünstigt und daher nicht erhältlich wären, häufig ungewöhnliche Eigenschaften und besondere Reaktivitäten erzielen. Supramolekulare Käfige,^[1] frustrierte Lewis-Paare^[2] oder Moleküle mit schüsselförmigen Reaktionsräumen^[3] sind Varianten sterisch eingeschränkter Systeme, die bereits umfassend untersucht wurden. Befinden sich solche Systeme in einem schüsselförmigen η^5 -C₆₀R₅-Liganden,^[4] führt eine dadurch bewirkte Störung in der Struktur und in der elektronischen Anordnung von η^5 -Cp-Metallkomplexen zu unkonventionellen Spezies (Abbildung 1).^[5] Von besonders großem Interesse ist der

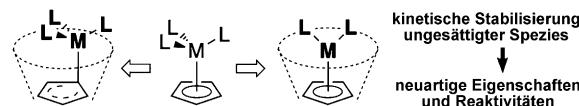
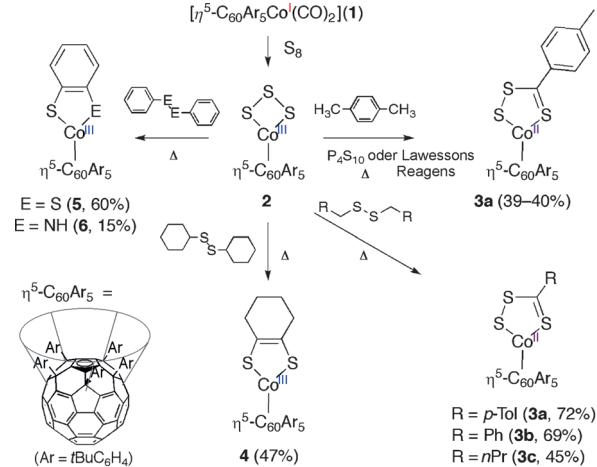


Abbildung 1. Wirkung eines schüsselförmigen η^5 -C₆₀Ar₅-Liganden.

Cobalttrisulfid-Komplex **2**,^[5c] der überhaupt nur innerhalb eines schüsselförmigen C₆₀Ar₅-Liganden synthetisiert werden kann. Charakteristisch für **2** ist die zeitgleiche Stabilisierung (6 π -Aromatizität und starke räumliche Abschirmung) und Destabilisierung (hohe Ringspannung und ein koordinativ ungesättigtes Reaktionszentrum). Auf diesem bereits recht ausgereiften Forschungsgebiet^[6] wurde schon ein breites

Spektrum an strukturell möglichen Metall-Polysulfid-Komplexen – als Modellverbindungen für Katalysatoren und aktive Zentren in Enzymen – untersucht, der Cobalttrisulfid-Komplex hat allerdings eine seltene und noch unerforschte Struktur. Daraus resultiert das Interesse, die Reaktivität des Komplexes aufzuklären, um dabei möglicherweise neuartige chemische Reaktionen, z. B. die Aktivierung inerter Bindungen, aufzudecken. Vor diesem Hintergrund stellen wir hier die einzigartige Reaktivität des Cobalttrisulfid-Komplexes vor und demonstrieren, wie durch den Einsatz von C-H-Funktionalisierungsreaktionen eine Reihe photofunktioneller Cobalt-Komplexe hergestellt werden konnte.

In der Gegenwart von einem Äquivalent Phosphorpentasulfid reagierte der Cobalttrisulfid-Komplex **2** bei 100°C mit dem Lösungsmittel *p*-Xylol, wobei sich durch eine formale Ringerweiterung ein fünfgliedriger Metallacyclus – Cobalt(II)-4-methyltrithioperoxobenzoat (**3a**) – bildete (Schema 1). Trithioperoxocarboxylat-Komplexe zählen zu



Schema 1. C-H-Funktionalisierungsreaktionen am Cobalt(III)-trisulfid-Komplex **2**.

einer Gruppe schwefelreicher Komplexe, von denen bislang nur wenige bekannt sind,^[7] und Cobalt-Komplexe dieser Gruppe konnten bisher noch nie synthetisiert werden. Eine dreifache C-H-Funktionalisierung von *p*-Xylol lief reibungslos ab und lieferte **3a** als Produkt, ohne dass nachweisbare Mengen von einfach und zweifach C-H-funktionalisierten Spezies entstanden. Wenn Lawessons Reagens anstelle von Phosphorpentasulfid verwendet wurde, lief dieselbe C-H-

[*] M. Maruyama, Prof. Dr. E. Nakamura, Prof. Dr. Y. Matsuo

Department of Chemistry, School of Science
The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokio 113-0033 (Japan)
E-Mail: matsuo@chem.s.u-tokyo.ac.jp

M. König, Prof. Dr. D. M. Guldi
Department Chemie und Pharmazie
und

Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, Erlangen 91058 (Deutschland)
E-Mail: guldi@chemie.uni-erlangen.de

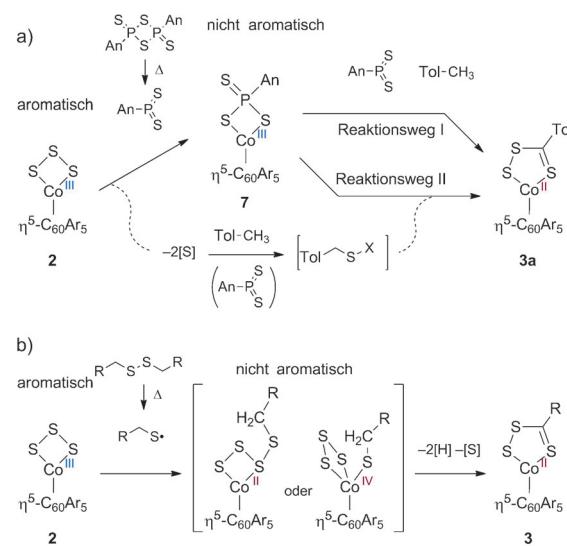
[**] Diese Arbeit wurde vom Funding Program for Next-Generation World-Leading Researchers (Y.M.) und von der bayerischen Initiative „Solar Technologies Go Hybrid“ (D.M.G.) unterstützt. M.M. dankt der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) für ein Diplomandenstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209046> zu finden.

Funktionalisierungsreaktion ab, und **3a** bildete sich in ähnlichen Ausbeuten.

Um einfache Reaktionen für den Cobalttrisulfid-Komplex zu finden, untersuchten wir die Reaktivität von **2** mit verschiedenen Schwefelradikalen. Derartige Schwefelradikale wurden durch Erhitzen von Disulfiden auf 140 °C erzeugt, bevor sie anschließend bei der Reaktion mit dem Cobalttrisulfid-Komplex **2** zum Einsatz kamen. Im Fall von primären Alkyldisulfiden fand eine zweifache C-H-Funktionalisierung an der zum Schwefelatom geminalen Position statt. Hierdurch bildete sich das entsprechende Trithioperoxocarboxylat (**3a-c**) in moderater bis guter Ausbeute. Diese Reaktion lief sowohl für Benzylgruppen (**3a** und **3b**) als auch für aliphatische (**3c**) C-H-Bindungen ab, was für eine hohe Triebkraft der Reaktion spricht. Auch sekundäre Alkyl- und Aryldisulfide unterliegen einer C-H-Funktionalisierung und ergaben unter ähnlichen Bedingungen eine Reihe pseud aromatischer^[8] Cobaltdithiolat-Komplexe. Verwendet man Cyclohexyldisulfid, findet eine dreifache C-H-Funktionalisierung – zusammen mit zwei zusätzlichen C-H-Bindungsspaltungen an der vicinalen Position – statt, da es hier nur eine einzige C-H-Bindung in geminaler Position gibt. Dabei entsteht ein konjugiertes Cobalt(III)-cyclohexenyldithiolat **4**. Weiterhin konnte durch die Reaktion von Diphenyldisulfid mit **2** und eine einzelne Aryl-C-H-Funktionalisierung der Cobalt(III)-benzodithiolat-Komplex **5** erhalten werden. Unter denselben Bedingungen kann auch Phenylhydrazin eingesetzt werden, woraus der Cobalt(III)-benzoaminothiolat-Komplex **6** resultiert. Allerdings führen die protische Natur und die schlechte Stabilität nur zu geringer Ausbeute.

Für die C-H-Funktionalisierung von *p*-Xylol wie auch von Disulfiden beginnt die Reaktion mit der Desaromatisierung von **2** und endet mit der Bildung eines weniger gespannten, fünfgliedrigen und d- π -konjuguierten Komplexes. Wird bei der C-H-Funktionalisierung von *p*-Xylol Lawessons Reagens verwendet, wird **2** schnell verbraucht, während ein intermedierer Cobalt(III)-trithiophosphonat-Komplex **7** entsteht, aus dem sich das Endprodukt **3a** bildet (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).^[9,10] **7** konnte wegen seiner geringen Stabilität nicht isoliert werden und wurde nur mithilfe von HPLC und MALDI-TOF-MS beobachtet. Aus der erheblichen Ähnlichkeit mit dem charakteristischen UV/Vis-Absorptionsmuster von **7** konnte allerdings die Struktur abgeleitet werden (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Wir vermuten, dass die aktive Spezies **7** mit einem anderen Dithiophosphin-Ylid und *p*-Xylol (Schema 2a, Reaktionsweg I) oder mit bereits schwefelmodifiziertem *p*-Xylol (Reaktionsweg II) abreagiert. Im Zusammenhang mit der C-H-Funktionalisierung von Disulfiden postulieren wir eine Desaromatisierung von **2**, ausgelöst durch den Angriff eines Schwefelradikals^[11] und gefolgt von einer Abstraktion von Wasserstoff und Schwefel (Schema 2b). Bei diesen Radikalreaktionen wurden keine Zwischenprodukte detektiert, was für eine hohe Reaktivität der Radikaladdukte hinsichtlich der C-H-Bindungsspaltungen spricht. Die genauen Details der Reaktionsmechanismen sowohl mit *p*-Xylol als auch mit Disulfiden sind unklar, mit Sicherheit spielt aber die Zersetzung metastabiler Zustände mit „thermisch aktivierten“ Spezies eine Schlüsselrolle.



Schema 2. Mögliche Reaktionswege von C-H-Funktionalisierungen.
An = Anisyl.

Die erhaltenen [60]Fullerencobalt-Komplexe wurden mithilfe von Kristallstrukturanalyse,^[12] Spektroskopie, elektrochemischen Messungen sowie stationären und zeitauf lösenden photophysikalischen Techniken untersucht. Die Befunde der Kristallstrukturanalyse zeigten eindeutig eine 7d- π -Konjugation im Falle des Metallacyclus **3**^[13,14] und 6 π -Konjugation für die Komplexe **4-6**^[15,16] (Abbildung 2a,b sowie Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Da alle [60]Fullerencobalt-Komplexe C_{60} als Elektronenakzeptor aufweisen, kann mit einer besonderen Photofunktionalität gerechnet werden. Die elektronischen Eigenschaften von C_{60} bleiben größtenteils erhalten, aber aus den verschiedenen elektronischen Strukturen der Metallacylen resultieren unterschiedliche photophysikalische Eigenschaften. Aufgrund der Elektronendonator-Akzeptor-Struktur von **3a** entwickelt sich eine schwache intramolekulare Charge-Transfer(CT)-Absorptionsbande bei ungefähr 560 nm. Eine Umverteilung der Ladungsdichte vom elektronenreichen Cobalt(II)-Zentrum auf C_{60} bewirkt dieses UV/Vis-Absorptionsmerkmal. Im Unterschied dazu zeigen **4** und **5** eine starke „Ligand zu Metall“-Charge-Transfer-Absorptionsbande (LMCT) bei 642 und 666 nm^[17] (Abbildung 2c), die einer Ladungsumverteilung von den Dithiolatliganden zum elektronenarmen Cobalt(III)-Zentrum entspricht.

Weiterhin konnte die Donor-Akzeptor-Struktur von **3a** (bestehend aus einem Cobalt(II)-Ion und C_{60}) sowie von **4** und **5** (bestehend aus Dithiolat, einem Cobalt(III)-Ion und C_{60}) durch elektrochemische Messungen bestätigt werden. Für **3a** ergaben sich diesbezüglich wegen des elektronenreichen Cobalt(II)-Zentrums und der guten Elektronenakzeptoreigenschaften von C_{60} eine reversible Oxidation bei +0.10 V und zwei reversible Reduktionen bei -1.48 und -1.82 V (Abbildung 2d). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass **3a** ein stabiler paramagnetischer [60]Fullerenmetall-Komplex ist – der erste seiner Art. **4** und **5**, die beide aus elektronenreichen Dithiolat-Liganden, elektronenarmen Cobalt(III)-Zentren und C_{60} als Elektronenakzeptoren bestehen, sind dagegen instabil und zerfallen.

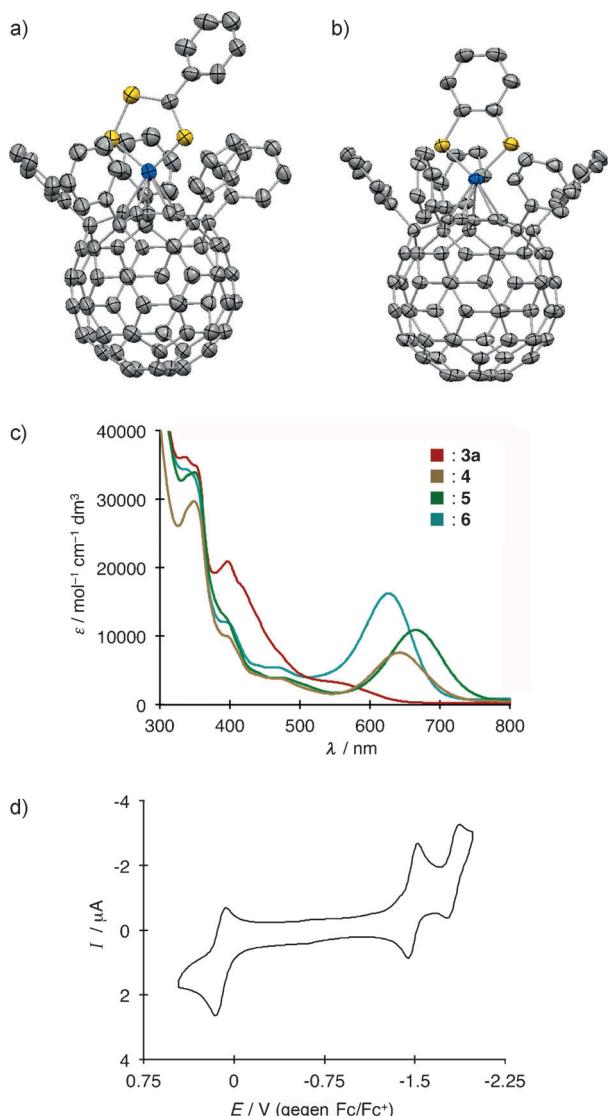


Abbildung 2. Kristallstrukturen von a) **3b** und b) **5** (ORTEP-Darstellungen, die ein 50-proz. Wahrscheinlichkeitsniveau zeigen; tBu-Gruppen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden weggelassen); grau C, blau Co, gelb S. c) UV/Vis-Absorptionspektren von **3a**, **4**, **5** und **6** in CH_2Cl_2 . d) Cyclovoltammogramm von **3a** in CH_2Cl_2 (Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) als Hilfselektrolyt). $E_1^{\text{ox}} = 0.10 \text{ V}$, $E_1^{\text{red}} = -1.48 \text{ V}$, $E_2^{\text{red}} = -1.82 \text{ V}$ (gegen Fc/Fc^+).

toren zusammengesetzt sind, zeigten die Oxidation des Di-thiolat-Liganden bei $+0.65 \text{ V}$ (**4**) bzw. $+0.77 \text{ V}$ (**5**) (HOMO), die Reduktion des Cobaltatoms bei -1.34 V (**4**) bzw. -0.95 V (**5**) (LUMO) und die Reduktion von C_{60} bei -1.54 V (**4**) bzw. -1.48 V (**5**) (LUMO + 1), (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen).

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das photo-physikalische Verhalten der [60]Fullerencobalt-Komplexe untersucht (Abbildung 3 und Hintergrundinformationen). Mit Femtosekunden-Pump-Probe-Messungen^[18] konnte gezeigt werden, dass nach Lichtanregung von **3a** ein kurzlebiger (ca. 2 ps), nichtfluoreszierender CT-Zustand gebildet wird. Hier ist die Ladungsdichte zum Elektronenakzeptor C_{60} verschoben, was zur Bildung einer $\text{C}_{60}^{\cdot-}\text{-Co}^+$ -Spezies führt. Be-

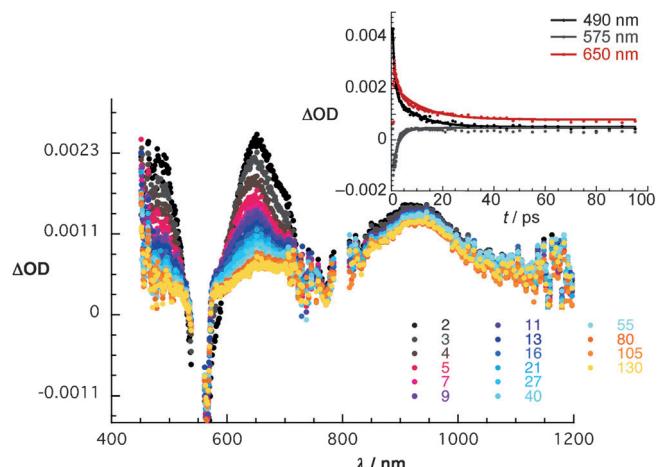


Abbildung 3. Zeitaufgelöste Absorptionsspektren von **3a**, erhalten durch Femtosekunden-Pump-Probe-Messungen mit verschiedenen Zeitverzögerungen (zwischen 2.1 und 210 ps; Details siehe Legende in der Abbildung, Werte sind in ps angegeben) in argangesättigtem Toluol. Einschub: Zeit-Absorptions-Profilen von **3a** wurden durch Femtosekunden-Pump-Probe-Messungen bei 550 nm in argangesättigtem Toluol erhalten.

achtlich ist, dass dieser CT-Zustand in weniger energiereiche angeregte Zustände von C_{60} übergeht. Im Einzelnen sind dies der Singulett-Anregungszustand, zu erkennen an seiner spektralen Singnatur bei 920 nm (ca. 30 ps), und der Triplet-Anregungszustand, der durch eine Bande bei 660 nm (1.3 ns) gekennzeichnet ist.^[19] Im Einklang mit einem derartigen mehrstufigen Desaktivierungsprozess waren die Eigenschaften, die mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie für **3a** ermittelt wurden. Hier fand sich ausschließlich die Fluoreszenz von C_{60} , und zwar unabhängig davon, ob in die CT-Bande bei 564 nm oder ob C_{60} bei 350 nm angeregt wurde (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen).^[20] Das Anregungsspektrum, das von der Fluoreszenz beim Emissionsmaximum (610 nm) aufgenommen wurde, spiegelt allerdings dennoch größtenteils das Absorptionsmuster (auch der CT-Absorption bei 560 nm) wider. **4** und **5** zeigen ein grundlegend anderes photophysikalisches Verhalten als **3a**: Bei Femtosekunden-Pump-Probe-Messungen mit **4** konnte zunächst die unmittelbare Bildung des LMCT-Zustandes, also von $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Dithiolat}^{\cdot+}$, gefolgt von einem schnellen Zerfall (ca. 5 ps) detektiert werden. Dem Zerfall schloss sich eine ungefähr 20-proz. Bildung einer längerlebigen Spezies (ca. 17 ps) an, die einem räumlich und ladungsgtrennten $\text{C}_{60}^{\cdot-}\text{-Dithiolat}^{\cdot+}$ -Zustand entspricht.^[21] Ein derart energetisch hochliegender Zustand ist nur deswegen zugänglich, weil die Energieniveaus des am Cobaltzentrum befindlichen LUMO und des am C_{60} befindlichen LUMO + 1 im Fall von **4** eng beieinander liegen (siehe oben). Eine ähnliche Dynamik resultierte auch aus der Lichtanregung von Komplex **5**. Es zeigte sich allerdings, dass der größere Abstand von LUMO zu LUMO + 1 die Bildung des ladungsgtrennten $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Dithiolat}^{\cdot+}$ -Zustandes auf eine Amplitude von 10 % verringert.^[22] Die verbleibenden 80 % für **4** sowie 90 % für **5** gehen direkt in den Grundzustand über. In parallel durchgeföhrten Fluoreszenzmessungen konnten wir zwar sowohl die Fluoreszenz von C_{60} als auch jene von

C_{60}^{2-} -Dithiolat $^{+}$ bei 610 nm detektieren, allerdings wurde keine detektierbare LMCT-Emission von Co^{II} -Dithiolat $^{+}$ aufgezeichnet. Angesichts des recht unterschiedlichen photophysikalischen Verhaltens von **3a**, **4** und **5** untersuchen wir zurzeit, ob sie sich in Form selbstorganisierter Monoschichten zur Generierung von Photoströmen eignen.^[23,24]

Zusammenfassend haben wir hier die einzigartige Reaktivität eines metastabilen Cobalttrisulfid-Komplexes dokumentiert, indem wir eine Vielzahl mehrfacher C-H-Funktionalisierungsreaktionen von *p*-Xylol mit Disulfiden untersucht haben. Entscheidend für den Ablauf dieser Reaktionen ist die Auflösung der Metastabilität im Cobalttrisulfid-Komplex. Dies gelang mithilfe von thermisch aktivierten Spezies, wobei reaktive Zwischenstufen entstehen. Die Reaktionen, bei denen direkt C-S-Bindungen gebildet werden, konnten verwendet werden, um mehrere photofunktionelle Cobalt-Komplexe herzustellen und deren photophysikalische Eigenschaften zu untersuchen. Dabei fungierten die schüsselähnlichen $C_{60}Ar_5$ -Einheiten sowohl als räumliche Schutzgruppen wie auch als Elektronenakzeptoren bei den entsprechenden photophysikalischen Prozessen.

Eingegangen am 12. November 2012
Online veröffentlicht am 20. Februar 2013

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Cobalt · Fullerene · Photophysik · Schwefel

- [1] Zum Beispiel: a) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438; b) Q.-K. Liu, J.-P. Ma, Y.-B. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7005–7017; c) A. Cavarzan, A. Scarso, P. Sgarbossa, G. Strukul, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2848–2851; d) Y. Inokuma, G.-H. Ning, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2379–2381.
- [2] Zum Beispiel: a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; c) F. Schulz, V. Sumerin, S. Heikkilä, B. Pedersen, C. Wang, M. Atsumi, M. Leskelö, T. Repo, P. Pykkö, W. Petry, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20245–20257; d) F. Bertini, V. Lyaskovskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 201–204.
- [3] a) T. Fujihara, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1514–1518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1472–1476; b) A. Visnjevac, J. Gout, N. Ingert, O. Bistri, O. Renaud, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2044–2047; c) Q. Zhang, T. Pankewitz, S. Liu, W. Klopper, L. Gan, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10131–10134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9935–9938; d) J. W. Leeland, F. J. White, J. B. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7320–7323.
- [4] Zum Beispiel: a) Y. Matsuo, A. Muramatsu, K. Tahara, M. Koide, E. Nakamura, *Org. Synth.* **2006**, *83*, 80–87; b) Y. Matsuo, E. Nakamura, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3016–3028; c) R. D. Kennedy, M. Halim, S. I. Khan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert, Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7418–7433.
- [5] a) M. Halim, R. D. Kennedy, S. I. Khan, Y. Rubin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3974–3976; b) M. Halim, R. D. Kennedy, M. Suzuki, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6841–6851; c) M. Maruyama, J.-D. Guo, S. Nagase, E. Nakamura, Y. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6890–6893.

- [6] Übersichtsartikel: a) M. R. DuBois, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1–9; b) H. Ogino, S. Inomata, H. Tobita, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2093–2121; c) S. Kuwata, M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 211–305; d) J. P. Donahue, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4747–4783; e) M. N. Sokolov, P. A. Abramov, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1972–1991.
- [7] a) A. Camus, N. Marsich, A. M. M. Lanfredi, F. Ugozzoli, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 193–202; b) N. Lepareur, F. Mévellec, N. Noiret, F. Refosco, F. Tisato, M. Porchia, G. Bandoli, *Dalton Trans.* **2005**, 2866–2875; c) R. Mas-Ballesté, A. Guijarro, R. González-Prieto, O. Castillo, P. J. S. Miguel, F. Zamora, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1511–1518.
- [8] G. N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 72–80.
- [9] Bisher wurde über einige Trithiophosphonat-Komplexe mit besonderer Reaktivität berichtet (Lit. [10]), aber es sind keine Cobalt-Komplexe bekannt.
- [10] a) G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1984**, *3*, 1191–1199; b) P. T. Wood, J. D. Woolins, *Transition Met. Chem.* **1987**, *12*, 403–405; c) Z. Weng, W. K. Leong, J. J. Vittal, L. Y. Goh, *Organometallics* **2003**, *22*, 1645–1656.
- [11] Die Reaktion von **2** mit Thiolen läuft sehr langsam ab, aber die Kombination von Thiol mit elementarem Schwefel (ein auf Thiol schwach oxidierend wirkendes Reagens) resultiert in den entsprechenden C-H-Funktionalisierungsprodukten. Diese Beobachtung zeigt, dass die aktive Spezies ein Schwefelradikal ist.
- [12] CCDC 895454 (**3a**), 895455 (**3b**), 895656 (**4**), 895457 (**5**) und 895456 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [13] Die Co-S-Bindung ist mit 2.13 Å kürzer als eine gewöhnliche Co-S-Einfachbindung mit 2.23–2.25 Å. Die C-S-Bindungslängen von 1.65 und 1.69 Å liegen innerhalb des Bereichs für C=S-Bindungen.
- [14] Metalldithioperoxothiolate kann man grob in eine nichtplanare, unkonjugierte Art (z.B. Lit. [7b]) und in eine planare, d-π-konjugierte Art (z.B. Lit. [7c]) einordnen. **3** zählt wegen der Planarität des fünfgliedrigen Rings und der geringen Bindungsalternation in den beiden C-S-Bindungen und den beiden Co-S-Bindungen zur zweiten Art.
- [15] Die Co-S-, C-S- und C-C-Bindungslängen sind identisch mit denjenigen, die für vergleichbare Cp- und Cp^* -Systeme gefunden werden (Lit. [16]; $Cp = C_5H_5$, $Cp^* = C_5Me_5$).
- [16] a) E. J. Miller, T. B. Brill, A. L. Rheingold, W. C. Fultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7580–7584; b) T. Akiyama, Y. Watanabe, A. Miyasaka, T. Komai, H. Ushijima, M. Kajitani, K. Shimizu, A. Sugimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1047–1051; c) M. Nomura, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1301–1312.
- [17] Diese Absorption ist erheblich rotverschoben, wenn man sie mit den jeweiligen Absorptionen von $[CpCoS_2C_6H_4]$ (566 nm) und $[Cp^*CoS_2C_6H_4]$ (574 nm) vergleicht. Der Grund hierfür liegt in der elektronenziehenden Wirkung von C_{60} wegen der Homokonjugation (siehe Lit. [19]). Dieselbe Tendenz liegt auch bei den Komplexen **4** und **6** vor.
- [18] Anregungswellenlänge war 387 nm, wo hauptsächlich C_{60} angeregt wird. Denselben Befund erhält man allerdings auch bei Anregung in den Metallacyclus. Dies gilt auch für **4** und **5**.
- [19] a) D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, R. Marczak, Y. Matsuo, M. Yamanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9420–9427; b) Y. Matsuo, M. Maruyama, S. S. Gayathri, T. Uchida, D. Guldi, H. Kishida, A. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12643–12649.
- [20] Anregung des Metallacyclus (564 nm) wie auch von C_{60} (350 und 398 nm) ergab ähnlich effiziente Emission mit Quantenausbeuten im Bereich von 10^{-4} .
- [21] Das Ausbleichen des Grundzustandes ist ein Merkmal für Pump-Probe-Absorptionsmessungen.

- [22] Die ersten und zweiten Reduktionspotentiale von **4** unterscheiden sich nur um 0.20 eV, die von **5** dagegen um 0.53 eV.
- [23] Für Derivate mit Donor-Akzeptor-Struktur (**3**) ist eine Erzeugung von kathodischen Photoströmen zu erwarten (vgl. Lit. [24a,b]). Dagegen liefern Derivate mit einer Donor-Donor-Akzeptor-Struktur, die zudem keinen CT über größere Entfernung aufweisen (**5**), anodische Photoströme. Derivate mit einer Donor-Donor-Akzeptor-Struktur, die einen CT über größere Entfernung haben (**4**), liefern gewöhnlich amphiphile Photoströme.
- [24] a) Y. Matsuo, K. Kanaizuka, K. Matsuo, Y.-W. Zhong, T. Nakae, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5016–5017; b) Y. Matsuo, T. Ichiki, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9932–9937; c) M. Matsuo, M. Maruyama, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 6869–6871.