

Redox- und Koordinationschemie von
Bisguanidinderivaten des
Catechols und *o*-Benzochinons

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. David Fridolin Schrempp
aus Oberkirch

2017

Redox- und Koordinationschemie von
Bisguanidinderivaten des
Catechols und *o*-Benzochinons

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. David Fridolin Schrempp
aus Oberkirch

Tag der Disputation: 03. November 2017

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Prof. Dr. Peter Comba

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in der Zeit von Januar 2013 bis Juni 2017 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt worden. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse sind von *Sebastian Pallmann, Kai Kohler, Christoph Hendrich, Martin Schnurr* im Rahmen ihrer Forschungspraktika und von *Elisa Schneider* in ihrer Bachelorarbeit unter meiner Anleitung erhalten worden. Wesentliche Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden.

Für meine Familie

„Die Wahrheit ist zu schlau um gefangen zu werden.“

Wilhelm Busch

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Redox- und Koordinationschemie von bisguanidino-funktionalisierten Dioxolenen (GFD) untersucht, die als „Hybrid“-Verbindungen aus guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) und Dioxolenen zu verstehen sind. In der Sauerstoff-geschützten GFD-Form zeigen elektrochemische und chemische Oxidations-experimente, dass die 4,5-Bisguanidino-benzodioxole **1_{Ac}** (Tetramethylguanidino-), **2_{Ac}** (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ethylen-guanidino-) und 5,6-Bisguanidino-benzodioxin **2_{Et}** (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ethylen-guanidino-) zwei reversible $1e^-$ -Redoxprozesse aufweisen.

In der Koordinations- und Redoxchemie der mononuklearen Cu-Komplexe zeigt sich, dass die Elektronendonorstärke der geschützten GFD ($L = \mathbf{1}_{Ac}, \mathbf{2}_{Ac}, \mathbf{2}_{Et}$) genau den entscheidenden Bereich abdeckt, um systematisch zu studieren, welche Faktoren zur Stabilisierung der elektronischen Strukturen $[L^0(Cu^{II}X_2)]$ oder $[L^+(Cu^IX_2)]$ führen. Die elektronische Struktur ist von der Elektronendonorstärke des redoxaktiven Bisguanidins ($L = \mathbf{1}_{Ac}, \mathbf{2}_{Ac}, \mathbf{2}_{Et}$), des Coliganden X ($X = OAc, Cl, Br$), vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängig. In den Halogenidokomplexen $[L(CuX_2)]$ mit $L = \mathbf{2}_{Ac}, \mathbf{2}_{Et}$ wird in Lösung ein temperatur- und lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen den Valenztautomeren $[L^0(Cu^{II}X_2)]$ und $[L^+(Cu^IX_2)]$ gefunden, welches sich auch auf die Redoxchemie von $[L(CuX_2)]$ auswirkt. In den bis-bidentaten Cu-Komplexen $[(L)_2Cu]^{2+/+}$ ist der Einfluss des intramolekularen Elektronentransfers (Valenztautomerie zwischen $[(L)_2Cu^{II}]^{2+}$ und $[(L^+)Cu^I(L)]^{2+}$) auf den intermolekularen Redoxprozess $[(L)_2Cu]^{2+/+}$ untersucht worden. Aufgrund der jeweils (zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch) verzerrten Struktur und geringen berechneten Reorganisationsenergie sind die Voraussetzungen für einen effizienten intra- sowie intermolekularen Elektronentransfer gegeben. In der Koordinations- und Redoxchemie von mononuklearen Co-Komplexe mit den geschützten GFD zeigt sich, dass $[(L)_2Co]^{2+}$ und $[L(CoX_2)]$ ($X = OAc, Cl$) jeweils *high-spin* Co^{II} -Komplexe mit einem Neutralliganden sind. In den bis-bidentaten Co-Komplexen $[(L)_2Co]^{2+}$ und im Acetato-Komplex $[\mathbf{2}_{Et}\{Co(OAc)_2\}]$ wird ein reversibler, ligandbasierter $1e^-$ -Redoxprozess beobachtet.

Die bisguanidinofunktionalisierten Dioxolene (GFD) mit ihren zwei unterschiedlichen Koordinationsseiten können in ihrer protonierten Catecholform aus den Acetalen **1_{Ac}**, **2_{Ac}** hergestellt werden. In der Catecholform **1_{2H}** und **2_{2H}** können diese durch Sauerstoff selektiv zu den Chinonen **1** bzw. **2** oxidiert werden, wobei die Chinone in unkomplexierter Form zur Zersetzung neigen. In den stabilen mononuklearen Komplexen $[1^0(M^{II}Cl_2)]$ mit $M = Cu, Pd$ liegt ausschließlich das (κ^2-N,N') -Isomer vor, sodass gezielt der erste heterobinukleare Komplex $[(\kappa^2-N,N'-Pd^{II}Cl_2)1^0(\kappa^2-O,O'-Cu^{II}Cl_2)]$ hergestellt werden kann, der als symmetrisches Dimer mit Cu-Cl-Cu-Brücken auskristallisiert und in Lösung mit dem heterobinuklearen Monomer im Gleichgewicht steht. Im homobinuklearen Cu-Komplex $[(Cu^{II}Cl_2)1^0(Cu^{II}Cl_2)]$ zeigt sich, dass eine reversible Koordination eines CH_3CN -Moleküls an das Cu-Atom der Dioxolenseite des GFD **1** möglich ist. Diese reversible Koordination des CH_3CN -Moleküls an den monokationischen Komplex $[(Cu^{II}Cl_2)1^+(Cu^{II}Cl_2)]^+$ induziert einen intramolekularen Metall-Ligand-Elektronentransfer von Cu^{II} zu 1^{+} , sodass sich der gemischtvalente Komplex $[(Cu^{II}Cl_2)1^0(Cu^{III}Cl_2(CH_3CN))]^+$ bildet.

Abstract

In this thesis, the redox and coordination chemistry of bisguanidino-functionalized dioxolenes (GFD) is studied. These GFD are "hybrid" compounds consisting of guanidino-functionalized aromatics (GFA) and dioxolenes. In the oxygen-protected GFD form, electrochemical and chemical oxidation experiments show that the 4,5-bisguanidino-benzodioxoles **1_{Ac}** (tetramethylguanidino), **2_{Ac}** (*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-guanidino-) and 5,6-bisguanidino-benzodioxin **2_{Et}** (*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-guanidino-) can be oxidized reversibly in two $1e^-$ redox processes.

In the coordination and redox chemistry of the mononuclear Cu complexes, it is found that the electron donor strength of the protected GFD ($L = \mathbf{1}_{Ac}, \mathbf{2}_{Ac}, \mathbf{2}_{Et}$) covers precisely the crucial range to study systematically which factors stabilize the electronic structures $[L^0(Cu^{II}X_2)]$ or $[L^+(Cu^I X_2)]$. The electronic structure depends on the electron donor strength of the redox active bisguanidine ($L = \mathbf{1}_{Ac}, \mathbf{2}_{Ac}, \mathbf{2}_{Et}$), the coligand X ($X = OAc, Cl, Br$), the solvent and the temperature. In the halide complexes $[L(CuX_2)]$ with $L = \mathbf{2}_{Ac}, \mathbf{2}_{Et}$, a temperature- and solvent-dependent equilibrium between the valence tautomers $[L^0(Cu^{II}X_2)]$ and $[L^+(Cu^I X_2)]$ is found in solution, which affect the redox chemistry of $[L(CuX_2)]$. The influence of the intramolecular electron transfer (valence tautomerism between $[(L)_2Cu^{II}]^{2+}$ and $[(L^+)Cu^I(L)]^{2+}$) on the intermolecular redox process $[(L)_2Cu]^{2+/+}$ is found in the bis-bidentate guanidine copper complexes and has been studied. Based on the distorted structure (between quadratic-planar and tetrahedral) and low calculated reorganization energy, the prerequisites for efficient intra- and intermolecular electron transfer are given. The coordination and redox chemistry of mononuclear cobalt complexes with the protected GFD reveals that $[(L)_2Co]^{2+}$ and $[L(CoX_2)]$ ($X = OAc, Cl$) are *high-spin* Co^{II} complexes with one or two neutral ligands. A reversible, ligand-based $1e^-$ redox process is observed in the bis-bidentate Co^{II} complexes $[(L)_2Co]^{2+}$ and the acetato complex $[\mathbf{2}_{Et}\{Co(OAc)_2\}]$.

The bisguanidino-functionalized dioxolenes (GFD) with their two different coordination sites can be prepared in their protonated catechol form from the protected acetals **1_{Ac}**, **2_{Ac}**. The catechol form **1_{2H}** and **2_{2H}** can be selectively oxidized by oxygen to the quinones **1**, respectively **2**. Since the free quinones prone to undergo decomposition, stabilization can be achieved by complexation. In the stable mononuclear complexes $[1^0(M^{II}Cl_2)]$ with $M = Cu, Pd$, the (κ^2-N,N') -isomer is exclusively present according to which the heterobinuclear complex $[(\kappa^2-N,N'-Pd^{II}Cl_2)1^0(\kappa^2-O,O'-Cu^{II}Cl_2)]$ can be prepared specifically by sequential coordination. The heteronuclear $Cu^{II}Pd^{II}$ complex crystallizes as a symmetric dimer with Cu-Cl-Cu bridges and in solution an equilibrium with the heterobinuclear monomer can be found. In the homobinuclear Cu complex $[(Cu^{II}Cl_2)1^0(Cu^{II}Cl_2)]$, a reversible coordination of a CH_3CN molecule on the Cu atom of the dioxolene site of GFD **1** is possible. This reversible coordination to the monocationic complex $[(Cu^{II}Cl_2)1^+(Cu^{II}Cl_2)]^+$ triggers an intramolecular metal-ligand electron transfer leading to the formation of the mixed valence complex $[(Cu^{II}Cl_2)1^0(Cu^{III}Cl_2(CH_3CN))]^+$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Thematik	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Kenntnisstand	3
1.2.1	Kupfer- und Kobaltkomplexe der Dioxolene und Tetraoxolene	3
1.2.2	[NR]-Analoge: Aminophenole und Diaminochinone als Liganden	8
1.2.3	[N,N';O,O']-Brückenliganden	11
1.2.4	Redoxaktive guanidinofunktionalisierte Aromaten als Liganden	13
1.2.5	Guanidinofunktionalisierte Hybridliganden	17
1.3	Arbeitshypothese	19
2	Ergebnisse und Diskussion	21
2.1	Bisguanidino-benzolderivate mit zusätzlichen Sauerstoffdonoren	21
2.1.1	5,6-Bisguanidino-benzodioxole und 6,7-Bisguanidino-benzodioxine	21
2.1.2	1,5-Bisguanidinofunktionalisierte Resorcin-Derivate	30
2.1.3	4,5-Bisguanidino-catechole und -o-benzochinone (GFD)	36
2.2	Kupferkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinliganden	41
2.2.1	Elektronische Struktur von CuX ₂ -Bisguanidinkomplexen	41
2.2.2	Redoxchemie von [L(CuX ₂)] und redoxinduzierter Elektronentransfer	50
2.2.3	Stabilität und Reaktivität von Cu ^I -Komplexen	55
2.2.4	Intra- vs. intermolekulare Elektronentransferprozesse in [(L) ₂ Cu] ^{2+/+}	59
2.3	Kobaltkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinen	70
2.3.1	Synthese und Charakterisierung der Kobaltkomplexe	70
2.3.2	Bindungsaktivierung mit Kobaltkomplexen	75
2.4	Koordinationschemie des 4,5-Bisguanidino-o-benzochinons	78
2.4.1	Koordinationspolymere des 4,5-Bisguanidino-o-benzochinons	78
2.4.2	Mononukleare Komplexe des 4,5-Bisguanidino-o-benzochinons	83

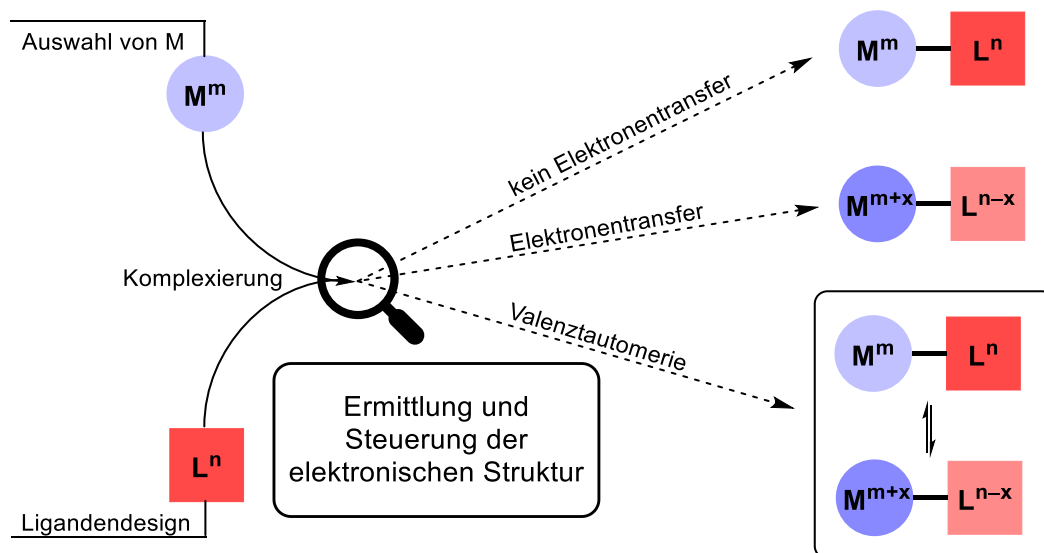
2.4.3	Zweite Koordination an die Chinonseite mit Fe-, Co-, Ni-Präkursoren.....	89
2.4.4	Homobinuklearer Cu-Komplex und dessen Redoxchemie	91
2.4.5	Heterobinuklearer Pd-Cu-Komplex und dessen Redoxchemie	103
3	Zusammenfassung	110
4	Experimenteller Teil	115
4.1	Allgemeine Angaben.....	115
4.1.1	Arbeitsmethoden, Lösungsmittel und Chemikalien	115
4.1.2	Analysemethoden	116
4.1.3	Quantenchemische DFT-Untersuchungen.....	120
4.2	Synthese von Bisguanidinen mit geschützten Sauerstoffdonoren	121
4.2.1	5,6-Bis-(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl-guanidino)-2,2-dimethyl-benzodioxol (1_{Ac})... 121	
4.2.2	5,6-(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylen-guanidino)-2,2-dimethyl-benzodioxol (2_{Ac}) 123	
4.2.3	6,7-(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylen-guanidino)-2,3-dihydrobenzodioxan (2_{Et})... 125	
4.2.4	Oxidation zu 1_{Ac} ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ und 2_{Ac} ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ ·CH ₃ CN	126
4.2.5	Oxidation von 1_{Ac} und 2_{Ac} mit TCNQ.....	129
4.2.6	1,5-Dimethoxy-2,4-bis-(<i>N,N'</i> -dimethyl-ethylen-guanidino)benzol	131
4.3	[<i>N,O</i>]-Brückenliganden.....	133
4.3.1	Entschützen der Methoxy-Gruppe zu m-2_H ·2HBr.....	133
4.3.2	Entschützung mit Salzsäure zu 1_{2H} ·2HCl und zu 2_{2H} ·2HCl.....	135
4.3.3	Entschützung mit Essigsäure zu 1_{2H} ·2HOAc·H ₂ O.....	137
4.3.4	Deprotonierung zu 1_{2H}	138
4.3.6	Sauerstoffoxidation zu 1	139
4.4	Literaturbekannte Vorstufen	140
4.4.1	Aromatische Diamine	140
4.4.2	Vorstufen: Aktivierung des Harnstoffs.....	145
4.5	Kupferkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinen	146
4.5.1	[1_{Ac} (CuX ₂)] und [2_{Ac} (CuX ₂)] mit X = Cl, Br, OAc.....	146
4.5.2	[2_{Et} (CuBr ₂)] mit dem Dioxan-Ligand 2_{Et}	151

4.5.3	$[\mathbf{2Ac}(CuCl_2)]^+(PF_6^-)$ und $[\mathbf{2Ac}(CuBr_2)]^+(PF_6^-)$	152
4.5.4	Bis-bidentate Cu-Komplexe $[Cu(\mathbf{2Ac})_2](BF_4)_n$ und $[Cu(\mathbf{2Et})_2](BF_4)_n$	155
4.5.5	Umsetzungen mit CuI und CuCN.....	159
4.6	Kobaltkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinen.....	163
4.6.1	$[\mathbf{1Ac}(CoCl_2)]$ und $[\mathbf{2Ac}(CoCl_2)]$	163
4.6.2	$[\mathbf{2Et}(CoCl_2)]$ und $[\mathbf{2Et}\{Co(OAc)_2\}]$	165
4.6.3	$[Co(\mathbf{1Ac})_2]^{2+}(BF_4^-)_2$, $[Co(\mathbf{2Ac})_2]^{2+}(BF_4^-)_2$ und $[Co(\mathbf{2Et})_2]^{2+}(BF_4^-)_2$	167
4.7	Koordinationschemie des Bisguanidino- <i>o</i> -benzoquinons.....	170
4.7.1	1D-Li-Koordinationspolymer $\{1/n [Li(OH_2)\mathbf{1}]^+\}_n(Cl^-) \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot H_2O$	170
4.7.2	1D-CuI-Koordinationspolymer $\{[\mathbf{1}(CuI)_2]\}_n$	171
4.7.3	2D-Cu ^{II} -Koordinationspolymer $\{1/n [\mathbf{2}(CuCl)]^+\}_n(CuCl_2^-)$	171
4.7.4	Cu ^{II} -Komplex der Zusammensetzung $[\mathbf{2}(CuCl_2)]$	172
4.7.5	Mononukleare Komplexe: $[\mathbf{1}(CuCl_2)]$ und $[\mathbf{1}(PdCl_2)]$	173
4.7.6	Homobinukleare Komplexe: $[\mathbf{1}(CuCl_2)_2]$ und $[\mathbf{1}(CuCl_2)_2(CH_3CN)]^+(SbF_6^-) \cdot (CH_3CN)$	175
4.7.7	Heterobinuklearer Komplex $[(PdCl_2)\mathbf{1}(CuCl_2)]$	177
	Literaturverzeichnis	179
	Anhang	190
A	Abkürzungsverzeichnis	190
B	Symbolverzeichnis	192
C	Verzeichnis neuer Verbindungen.....	193
D	Kristallstrukturdaten.....	198
	Liste wissenschaftlicher Beiträge	206
	Danksagung	208
	Eidesstattliche Versicherung	211

1 Einführung in die Thematik

1.1 Einleitung

Die dem Studierenden seit Schultagen bekannte Oxidationszahl hat sich seit langem als wichtiges Konzept etabliert. Die Oxidationszahl ist nicht nur hilfreich um die Übergangsmetallchemie (oder die jedes anderen Elements) systematisch zu ordnen,^[1,2] sondern ermöglicht oftmals auch die Erklärung physikochemischer Eigenschaften oder Reaktivitäten. Wird ein redoxaktiver Ligand (L) mit einem redoxaktiven Metall (M) zu einem Komplex kombiniert (siehe Schema 1.1), kann es zu einem Elektronentransfer (ET) kommen.^[3] Es stellt sich somit die Frage: Was ist die Oxidationsstufe des Metalls und was ist der Ladungszustand des Ligands im Komplex? Oder in anderen Worten, wie lässt sich die elektronische Struktur des resultierenden Komplexes beschreiben?



Schema 1.1. Konzept der systematischen und erkenntnisorientierten Forschung, mit dem Ziel die elektronische Struktur von Übergangsmetallkomplexen mit redoxaktiven Liganden zu untersuchen und gezielt zu steuern.

Die Bestimmung der elektronischen Struktur ist in vielen Fällen nicht einfach, wie es bspw. in der Enzymfamilie Cytochrom P450 der Fall ist. Im aktiven Zentrum liegt ein Fe^{IV} -Oxo-Komplex mit einem monooxidierten Häm-Liganden vor, der C-H-Bindungen zu oxidieren vermag.^[4] In anderen Fällen wie beispielsweise in Nickel-bis-dithiolen-Komplexen ist die Bestimmung der elektronischen Struktur nicht immer eindeutig.^[5-7] Mit steigendem kovalenten Charakter der M-L-Bindung wird eine eindeutige Zuordnung der elektronischen Struktur zunehmend schwieriger, sodass oftmals von gemischten Zuständen infolge des „redox-nichtunschuldigen“ Charakters^[8,9] des Liganden im Komplex gesprochen wird. In wenigen Fällen wird eine Koexistenz von mehreren elektronischen Strukturen festgestellt, wobei

Valenztautomere (VT) durch einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) ineinander überführt werden können.^[10] Von besonderem Interesse sind Komplexe, bei denen durch äußere Stimuli, wie Temperatur oder Licht, zwischen verschiedenen Valenztautomeren geschaltet werden kann.^[11]

Aufbauend auf der Kenntnis der elektronischen Struktur kann auf anwendungsorientierte Fragestellungen der Katalyse- und Materialforschung eingegangen werden. Die magnetischen und optischen Eigenschaften machen Übergangsmetallkomplexe mit redoxaktiven Liganden, in Kombination mit einem gezielten Schalten zwischen zwei oder mehreren elektronischen Zuständen zu einem interessanten Forschungsgebiet, auch im Hinblick auf funktionale Materialien.^[12,13] *Lyaskovskyy* und *de Bruin* zählen vier Strategien auf, inwiefern Reaktivitäten durch redoxaktive Liganden beeinflusst werden können.^[14] 1) Mittels Oxidation (oder Reduktion) des Komplexes kann die *Lewis*-Azidität (oder -Basizität) für eine Bindungsaktivierung gesteuert werden. 2.) Der Ligand kann als Elektronenreservoir fungieren und ermöglicht es so instabile Oxidationsstufen des Metalls zu vermeiden. 3) Der Ligand (L) kann direkt in die Aktivierung des Substrats (S) eingreifen, indem L-S-Bindungen geknüpft und/oder gebrochen werden. 4) Der Komplex fungiert als Elektronendonator (oder Elektronenakzeptor), indem ein Elektron auf das Substrat übertragen (oder vom Substrat aufgenommen) wird.

Insbesondere 3d-Übergangsmetallkomplexe mit redoxaktiven Liganden sind als interessantes Themengebiet zu betrachten, da deren natürliche Häufigkeiten in der Regel wesentlich größer als die der höheren Homologen ist. Zudem ist es, durch die Fähigkeit des redoxaktiven Liganden als Elektronenreservoir zu fungieren, möglich, $2e^-$ -Prozesse (wie z. B. eine oxidative Addition) zu bewirken, die für 3d-Übergangsmetalle wie z. B. Cu oder Co eher untypisch sind.^[15-17] *Chirik* und *Wieghardt* sprechen davon, dass 3d-Übergangsmetallen durch redoxaktive Liganden einen „Edelmetallcharakter“ verliehen werden kann.^[18]

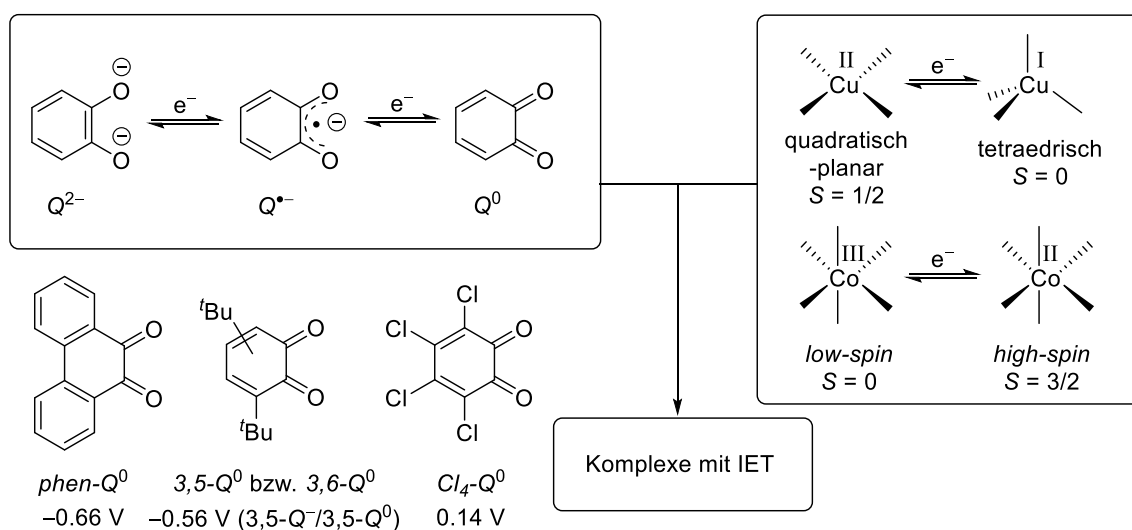
Die elektronische Struktur von Übergangsmetallkomplexen ist stark abhängig von den verwendeten redoxaktiven Liganden, wodurch eine große Bandbreite dieser wünschenswert ist. Prominente redoxaktiven Ligandenklassen sind z. B. Dioxolene/Tetraoxolene und deren [N,R]-Analoge. Erste Reaktivitätsstudien sind hierzu bereits erfolgreich durchgeführt worden (siehe Kenntnisstand 1.2). Im Arbeitskreis *Himmel* ist die Ligandenklasse der redoxaktiven, guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) entwickelt worden, die sich in ihren Eigenschaften verglichen mit Dioxolenen und Tetraoxolen unterscheiden, wie im folgenden Kenntnisstand erläutert wird.

1.2 Kenntnisstand

Im diesem Kapitel soll der Schwerpunkt auf die elektronische Struktur verwandter Cu- und Co-Komplexe und deren Synthese gelegt werden, wobei auf die Grundlagen der zur Charakterisierung verwendeten Analytikmethoden nicht eingegangen wird. Bei 4,5-Bisguanidindioxolenen (4,5-GFD und auch bei 1,3-GFD) handelt es sich um neue, redoxaktive Liganden, die als Hybrid aus Dioxolenen und guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) verstanden werden können. Entsprechend wird im Kenntnisstand u.a. auf diese beiden Ligandenklassen und insbesondere auf ihre Cu- und Co-Komplexe eingegangen.

1.2.1 Kupfer- und Kobaltkomplexe der Dioxolene und Tetraoxolene

Komplexe von Dioxolenen mit Übergangsmetallen^[19–21] (und auch mit Hauptgruppenelementen^[22]) werden seit mehreren Jahrzehnten intensiv untersucht. Die Motivation dieser Forschung liegt in den letzten Jahren nicht nur in einer erkenntnisorientierten Forschung, um beispielsweise die biologische Funktion u.a. von Catecholoxxygenase^[23] und Monoaminoxidase^[24] besser zu verstehen, sondern auch darin, die beobachteten Phänomene auf Funktionsmaterialien^[25,11] und katalytische Anwendungen zu übertragen. Dioxolene weisen drei Ladungszustände auf und werden entsprechend ihrer Ladung als Catechololat (Q^{2-}), als Semichinololat ($Q^{\bullet-}$) und als Chinon (Q^0) bezeichnet (siehe Schema 1.2). Um oxidative Kupplungen in Dioxolenen zu unterbinden, werden sterisch abgeschirmte Dioxolenliganden verwendet oder deren π -System vergrößert, wie bspw. in 9,10-Phenanthrenchinon (*phen- Q^0*).

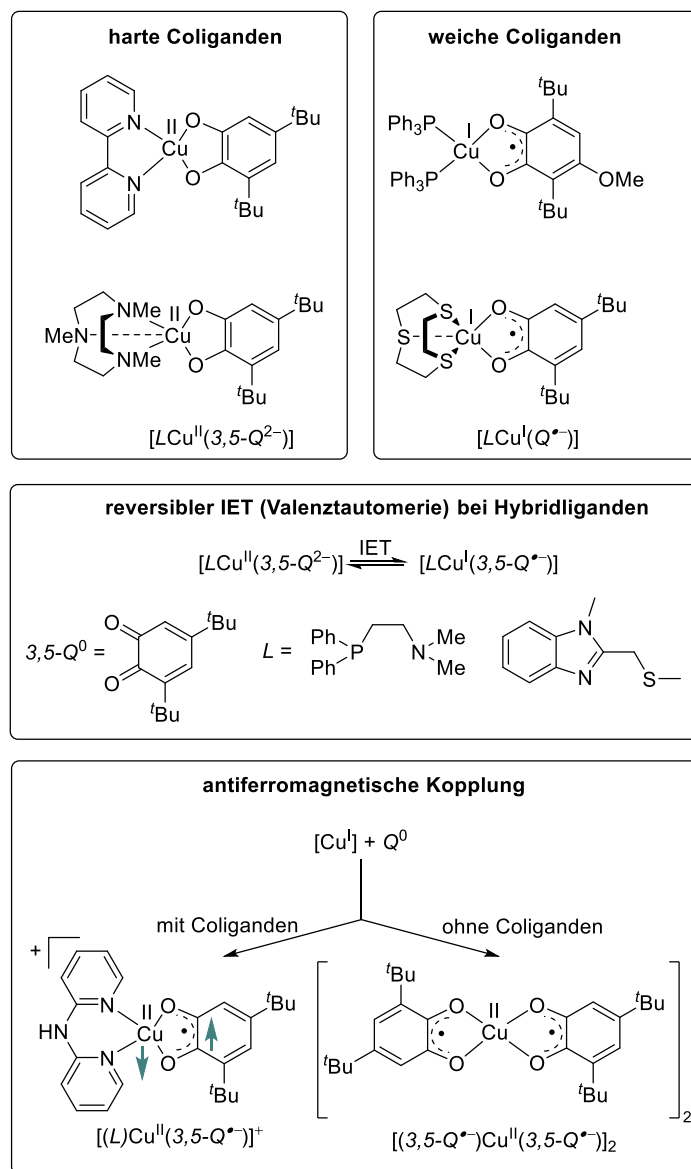


Schema 1.2. Die drei Ladungszustände der Dioxolenliganden können in Cu- und Co-Komplexen zu einem intramolekularen Elektronentransfer (IET) führen, der in manchen Fällen reversibel ist und/oder durch äußere Einflüsse stimuliert werden kann. Redoxpotentiale ($Q^0/Q^{\bullet-}$) sind in CH_3CN mit einer SCE-Elektrode gemessen.^[26]

So zersetzt sich das unsubstituierte *ortho*-Benzochinon bei RT zu einer teerartigen Masse, während Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinone (3,5- Q^0 und 3,6- Q^0) und 9,10-Phenanthrenchinon (*phen*- Q^0) bei RT gelagert werden können.^[27] Die Chinonform Q^0 in Komplexen lässt sich einfacher mit einem größeren π -System realisieren, dessen Redoxpotential zum Semichinolat stärker ins Negative verschoben ist, wie beispielsweise in 9,10-Phenanthrenchinon (*phen*- Q^0).^[28,29,26] In Cu- und Co-Komplexen kommen mit Dioxolenliganden hauptsächlich die Oxidationsstufen Co^{III}/Co^{II} und Cu^{II}/Cu^I vor. Welche elektronische Struktur jeweils im Komplex vorliegt, hängt von mehreren Faktoren ab und bedarf einer detaillierten Untersuchung. In Cu- und Co-Komplexen der Dioxolene wird in einigen Fällen ein intramolekularer Elektronentransfer (IET) beobachtet, wodurch die Redox Eigenschaften der Dioxolene auf die des Cobalts bzw. Kupfers abgestimmt sind.^[11] Maßgeblich trägt die Änderung der Spinmultiplicität für das Redoxpaar $^{HS}Co^{III}/^{LS}Co^{II}$ und die Änderung des Koordinationsmodus für Cu^{II}/Cu^I zur Bildung einer entsprechenden Barriere zwischen den valenztautomeren Formen bei.^[21,30] Strukturelle Veränderungen in den zumeist oktaedrischen Co-Komplexen treten auch auf, insbesondere die koordinativen Bindungen verändern sich darin, dass dieselben bei $^{HS}Co^{III}$ - kürzer als bei $^{LS}Co^{II}$ -Komplexen sind.^[1] Bei den tetrakoordinierten Cu-Komplexen wird für Cu^{II} oftmals eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie präferiert, während für Cu^I -Komplexe eine tetraedrische bevorzugt wird.^[1]

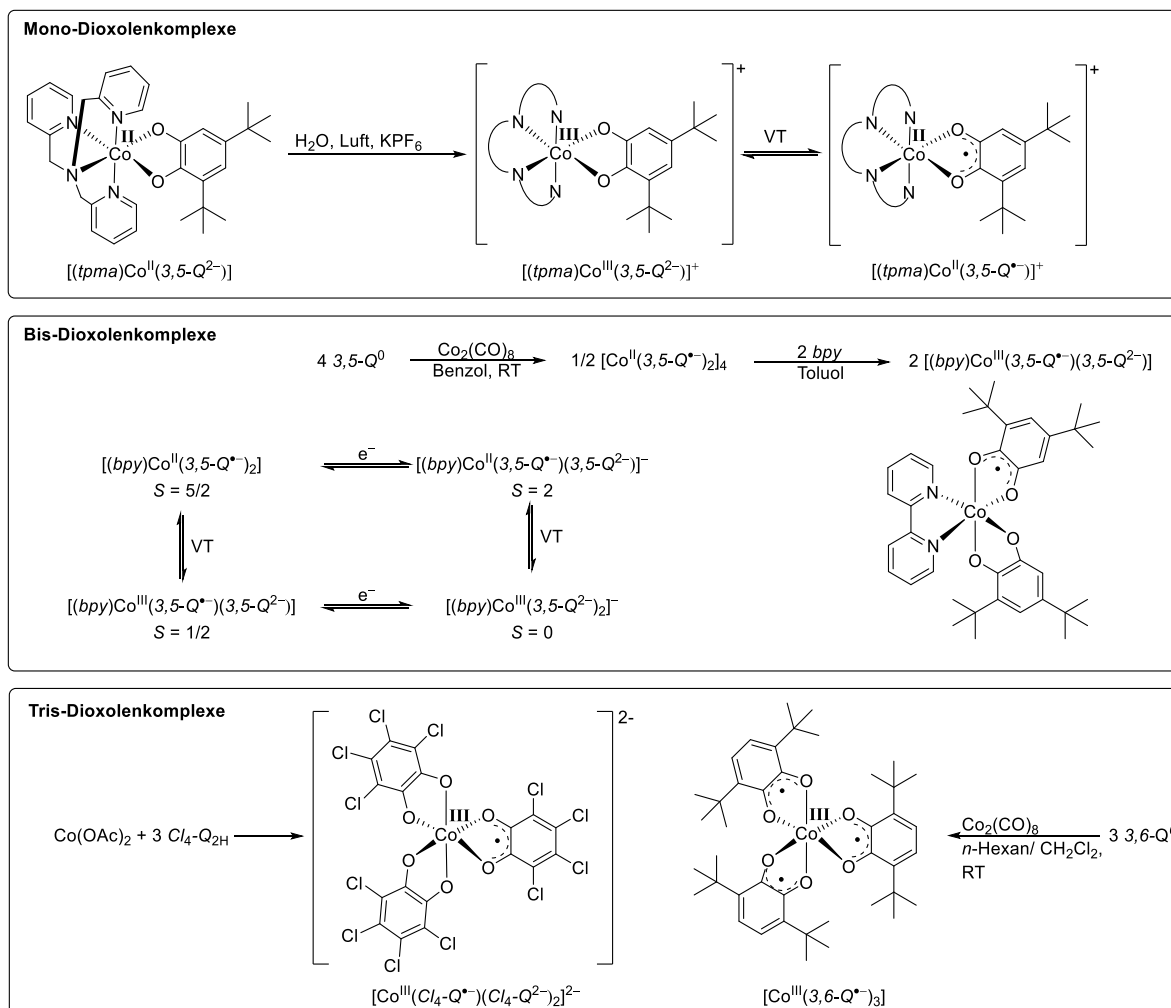
Monodioxolenkomplexe des Kupfers werden durch Deprotonierung des Catechols in Gegenwart eines Cu^{II} -Präkursors und neutralen Coliganden unter Luftausschluss^[i] hergestellt.^[32] Deren elektronische Struktur ist neben dem Redoxpotential des Chinons (Q^0) von dem/den Coligand(en) abhängig.^[33,34] Mit härteren Coliganden wie 2,2-Bipyridin (*bpy*) wird der Cu^{II} -Komplex [*(bpy)* $Cu^{II}(Q^{2-})$] erhalten,^[35] mit weicheren Phosphinliganden wie bspw. PPh_3 hingegen der Cu^I -Komplex [$(PPh_3)_2Cu^I(Q^{\bullet-})$] (siehe Schema 1.3). So wird mit einem cyclischen Trithioether der Cu^I -Komplex und mit dem entsprechenden cyclischen Amin mit den härteren *N*-Donoren ein Cu^{II} -Komplex nachgewiesen (Schema 1.3).^[36] Bei Verwendung von Hybrid-liganden, die sowohl ein hartes als auch ein weiches Donoratom besitzen, wird in Lösung eine Valenztautomerie mittels ESR-Spektroskopie beobachtet. Es liegen beide Valenztautomer-Formen [$(L_{hybrid})Cu^{II}(Q^{2-})$] und [$(L_{hybrid})Cu^I(Q^{\bullet-})$] mit den Chinonen 3,5- Q^0 und 3,6- Q^0 vor, die in diesem Fall thermisch ineinander überführt werden können (Schema 1.3).^[33,37] Das Cu^{II} -Valenztautomer ist für die getesteten Dioxolenliganden jeweils der Grundzustand.

[i] An Luft treten diverse Oxidationsprozesse ein und es können u.a. Chinone, Dicarbonsäuren und/oder Lactone entstehen.^[31]



Schema 1.3. Auswahl an Cu-Dioxolenkomplexen und deren elektronische Struktur.

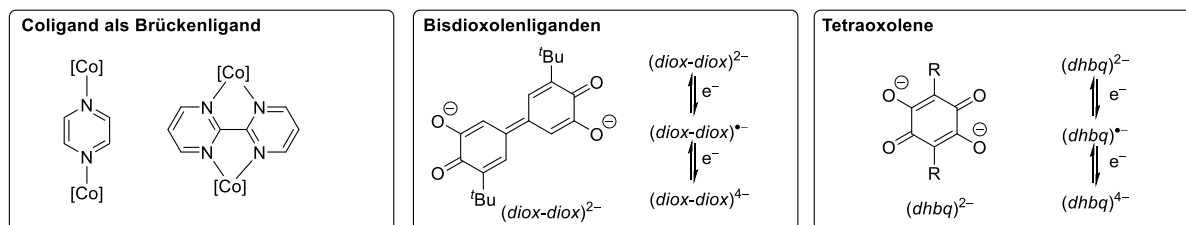
Monokationische Komplexe des Typus $[(L)Cu^{II}(Q^{\bullet-})]^+$ können durch Redoxreaktion eines Cu^I -Präkursors mit Chinonen Q^0 und einem Coliganden erhalten werden.^[38] Magnetometrische Messungen zeigen, dass das Semichinolat ($Q^{\bullet-}$) und das Cu^{II} -Atom stark antiferromagnetisch koppeln,^[39] sodass bei tieferen Temperaturen mit $L = Di-tert$ -butyl-ethylenamin scharfe Signale im 1H -NMR-Spektrum beobachtet werden können.^[40] Ohne Coliganden wird ein Cu^{II} -Bissemichinolatokomplex erhalten, wobei mit 3,5- Q^0 das Dimer^[41] $[Cu^{II}(3,5-Q^{\bullet-})_2]_2$ und mit 3,6- Q der mononukleare Komplex^[42] $[Cu^{II}(3,6-Q^{\bullet-})_2]$ erhalten wird. In $[Cu^{II}(3,6-Q^{\bullet-})_2]$ liegt eine ferromagnetische Kopplung $J_{Q^{\bullet-}-Cu^{II}}$ jeweils zwischen 3,6- $Q^{\bullet-}$ und Cu^{II} vor und beide Semichinolatoliganden koppeln schwach antiferromagnetisch miteinander. Untersuchungen an $[Cu^{II}(3,6-Q^{\bullet-})_2]$ zeigen, dass ein zusätzlicher, monodentater Ligand eine starke Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften des Dreispinsystems hat.^[43]



Schema 1.4. Auswahl an Co-Dioxolenkomplexe und deren elektronische Struktur.

Im Gegensatz zu Cu-Dioxolenkomplexen tritt an Luft bei Co-Monodioxolenkomplexen keine Zersetzung ein. Der Co^{II} -Komplex $[(tpma)\text{Co}^{\text{II}}(\text{Q}^{2-})]$ mit dem tetradentaten Neutralligand Tris-(2-pyridylmethyl)amin (*tpma*) wird mit Luftsauerstoff selektiv zu dem monokationischen Komplex $[(tpma)\text{Co}(\text{Q})]^+$ oxidiert, der eine thermische und photoinduzierte Valenztautomerie zwischen $[(tpma)\text{Co}^{\text{II}}(\text{Q}^{\bullet-})]^+$ und $[(tpma)\text{Co}^{\text{III}}(\text{Q}^{2-})]^+$ zeigt.^[44] Co-Bisdioxolen- und Co-Trisdioxolenkomplexe sind in einer Redoxroute durch Umsetzung von *o*-Chinonen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zugänglich.^[28,45] Wie in Schema 1.4 zu sehen, hängt die Struktur des gebildeten Komplexes von dem eingesetzten Chinon ab. Im Falle des 3,6- Q^0 -Chinons wird der mononukleare Komplex^[46] $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{3,6-Q}^{\bullet-})_3]$ mit einem $S = 1/2$ Grundzustand erhalten und im Falle von 3,5- Q^0 der tetranukleare Komplex^[47] $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{3,5-Q}^{\bullet-})_2]_4$. Wird das Tetramer mit 2,2-Bipyridin umgesetzt, wird ein Bisdioxolenkomplex $[(bpy)\text{Co}^{\text{III}}(\text{3,5-Q}^{\bullet-})(\text{3,5-Q}^{2-})]$ erhalten, der das Phänomen der Valenztautomerie (VT) aufweist, wie in Schema 1.4 zu sehen ist.^[48] Mit weiteren, bidentaten Neutralliganden L_{bis} ist auch eine Valenztautomerie zwischen $[(L_{bis})\text{Co}^{\text{III}}(\text{3,5-Q}^{\bullet-})(\text{3,5-Q}^{2-})]$ mit $S = 1/2$ und $[(L_{bis})\text{Co}^{\text{II}}(\text{3,5-Q}^{\bullet-})_2]$ mit $S = 5/2$ beobachtet

worden.^[49–51] Anionische Trisdioxolenkomplexe des Kobalts sind auch literaturbekannt. Diese werden beispielsweise in der Form $[(Cl-Q^{\bullet-})Co^{III}(Cl-Q^{2-})_2]^{2-}$ nach Umsetzung von $Co(OAc)_2$ mit dem Catechol Cl_4-Q_{2H} erhalten (siehe Schema 1.4).^[45]



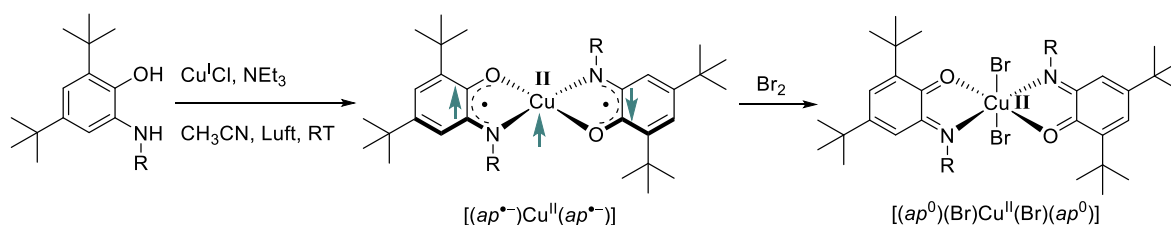
Schema 1.5. Verknüpfung mehrkerniger Komplexe durch Neutralliganden, die als Brückenliganden fungieren können, sowie durch Bisdioxolene und Tetraoxolene.

Binukleare Komplexe des Kobalts (und Kupfers) können realisiert werden, indem ein Brückenligand als Coligand gewählt wird. Eine andere Möglichkeit stellen Bisdioxolenliganden^[52,53] und Tetraoxolene^[54] dar (siehe Schema 1.5). In binuklearen Cu-Komplexen der Tetraoxolene, wie im Komplex $[\{(tpma)Cu^{II}\}_2(dhbq^{2-})]^{2+}$, liegt eine schwache antiferromagnetische Kopplung J_{Cu-Cu} vor.^[55] Mit tridentaten Phosphinliganden (L_{3P}) und Dihydroxybenzochinonderivaten ($dhbq_{2H}$) wird ein binuklearer Co-Komplex erhalten, dessen elektronische Struktur am zutreffendsten als $[(L_{3P})Co^{III}(dhbq^{4-})Co^{III}(L_{3P})]^{2+}$ beschrieben wird.^[56] Dieser binukleare Komplextyp kann in zwei $1e^-$ -Schritten reduziert werden. Die erste Reduktion führt zu dem monokationischen Komplex $[(L_{3P})Co^{II}(dhbq^{4-})Co^{III}(L_{3P})]^+$, einer gemischtvalenten Verbindung der Klasse III nach *Robinson-Day*.^[ii]^[57] Mit tetradentaten Stickstoffliganden L_{4N} , wie Cyclame oder *tpma*, wird hingegen von dem dikationischen Co^{II} -Komplex $[(L_{4N})Co^{II}(dhbq^{2-})Co^{II}(L_{4N})]^{2+}$ berichtet.^[58,59] Nach $1e^-$ Oxidation wird mit beiden Coliganden L_{4N} eine Valenztautomerie beobachtet, wonach zwischen beiden Formen $[(L_{4N})Co^{II}(dhbq^{2-})Co^{III}(L_{4N})]^{3+}$ und $[(L_{4N})Co^{III}(dhbq^{3\bullet-})Co^{III}(L_{4N})]^{3+}$ thermisch geschaltet werden kann. Aufgrund der optischen und magnetischen Eigenschaften von Komplexen mit Dioxolenen, Bisdioxolenen und Tetraoxolenen liegt deren Verwendung in Funktionsmaterialien nahe.^[52,60]

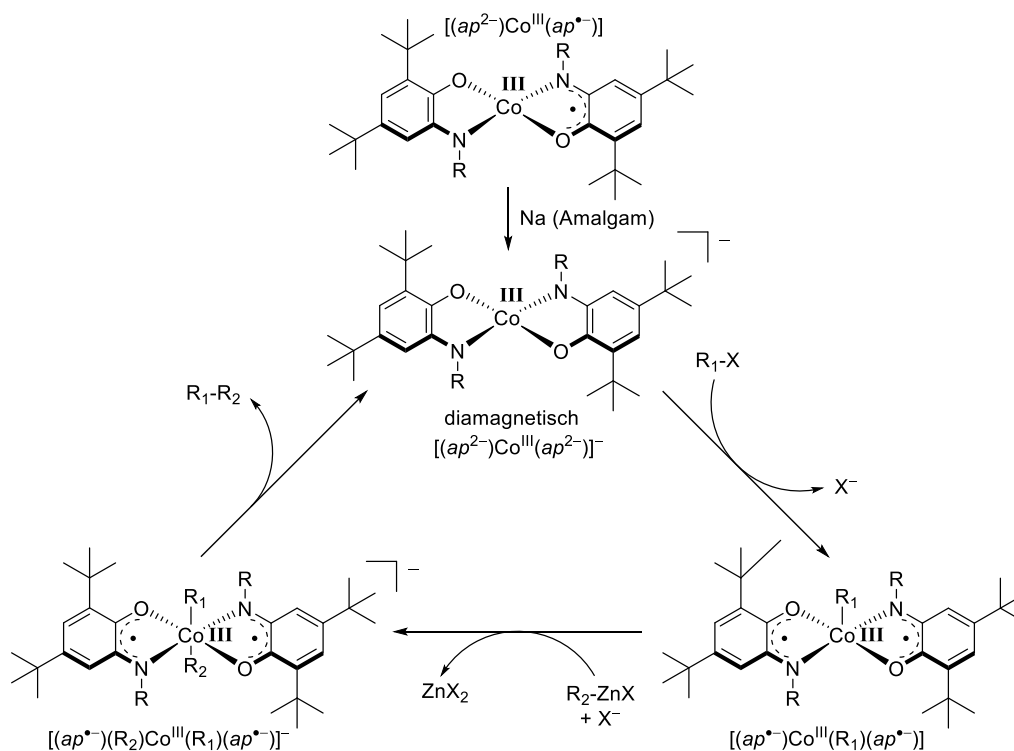
^[ii] In gemischtvalenten Verbindungen der Robinson-Day-Klasse III unterscheiden sich beide Metallzentren nicht spektroskopisch und die Valenz ist vollständig delokalisiert (Oxidationsstufe kann mit $Co^{2.5}$ angegeben werden).

1.2.2 [NR]-Analoge: Aminophenole und Diaminochinone als Liganden

In einer Kondensationsreaktion mit Aminen lassen sich Catechole in Aminophenole überführen. Die zu den Dioxolenen [NR]-isosteren Amidphenolate (*ap*) weisen einen stärker basischen Charakter als die Dioxolene auf und die sterischen und elektronischen Eigenschaften (z.B. die π -Elektronendonorstärke) sind durch Wahl u.a. der Amins substituenten R beeinflussbar.^[61] Im Gegensatz zu Dioxolenkomplexen des Kupfers, wie in Schema 1.3 gezeigt, bleibt der Ligand nach Sauerstoffoxidation intakt und es wird mit einem cyclischen Amin der mononukleare Komplex $[(L)Cu^{II}(ap^{\bullet-})]^+$ erhalten.^[62] Ohne Coligand bildet sich der quadratisch-planare Komplex $[(ap^{\bullet-})Cu^{II}(ap^{\bullet-})]$ mit einem $S = 1/2$ Grundzustand (Schema 1.6).^[62] Mit dem Komplex $[(ap^{\bullet-})Cu^{II}(ap^{\bullet-})]$ konnte eine oxidative Addition von Brom am Cu^{II} -Zentrum durchgeführt werden, wobei der Ligand zum *o*-Iminobenzochinon (ap^0) oxidiert wird.^[63]



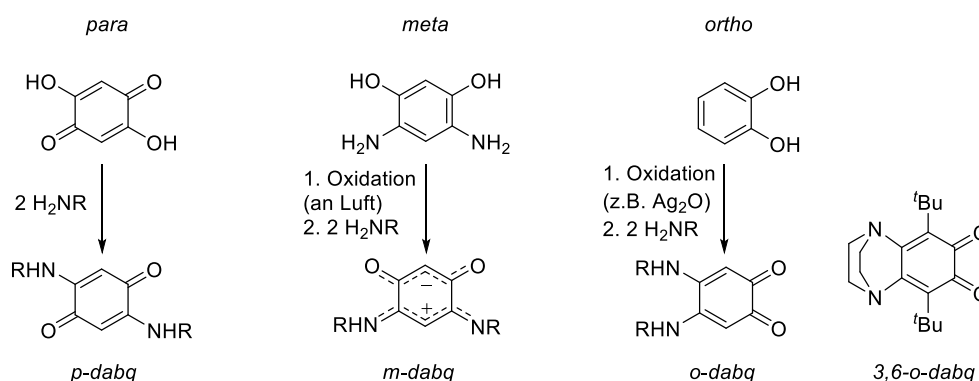
Schema 1.6. Herstellung des Cu-Bis-*o*-iminobenzochinolatokomplexes $[Cu^{II}(ap^{\bullet-})_2]$ und oxidative Addition eines Br_2 -Moleküls.



Schema 1.7. Katalytische Anwendung von *o*-Amidophenolat-Liganden. Die Oxidationsstufe des Co^{III} verändert sich während des gesamten Katalysezyklus nicht.

Bei Co-Komplexen kann über die Sterik des Aminorestes beeinflusst werden, ob sich ein oktaedrischer Komplex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{ap}^{\bullet-})_3]$ (für $\text{R} = \text{Ph}$) oder ein quadratisch-planarer Komplex $[(\text{ap}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{ap}^{\bullet-})]$ (für $\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$) bildet.^[64] Wird der quadratisch-planare Komplex $[(\text{ap}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{ap}^{\bullet-})]$ zu dem diamagnetischen Komplex $[(\text{ap}^{2-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{ap}^{2-})]^-$ reduziert, kann dieser Komplex in eine Kohlenstoff-Halogenbindung insertieren.^[65] Bei Umsetzung des Insertionsprodukts mit Zinkorganoylen wird das C-C-Kupplungsprodukt in einer reduktiven Eliminierung erhalten. Während des gesamten Katalysezyklus bleibt die Oxidationsstufe III des Co-Zentrums erhalten (siehe Schema 1.7).^[66]

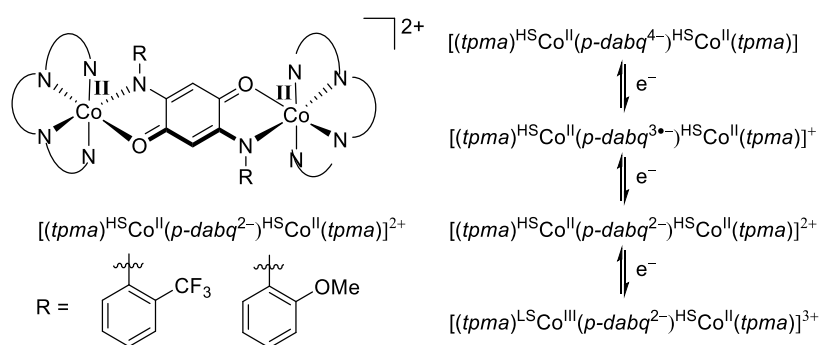
Für Diaminobenzochinone (*dabq*), die [NR]-Analoga der Tetraoxolene (*dhbq*), sind die drei in Schema 1.8 dargestellten Regioisomere denkbar. Die *para*- und *meta*-Diaminobenzochinone lassen sich durch zweifache Kondensation mit Aminen herstellen.^[67,68] *Ortho*-Diaminobenzochinone werden durch eine *Michael*-analoge Reaktion des *in-situ* generierten *o*-Benzochinons mit Aminen erhalten.^[69,70] Sie sind als Antitumorreagenzien^[71] getestet und von *Wella* als Haarfärbemittel patentiert worden.^[72] Aufgrund der inhärenten Stabilität von *ortho*-Diaminobenzochinonen finden sich sehr wenige Publikationen zu diesen Verbindungen. Mit dem cyclischen *ortho*-Diamino-benzochinon *3,6-o-dabq* ist ein mononuklearer Co^{III} -Komplex^[73] $[\text{Co}^{\text{III}}(3,6\text{-}o\text{-dabq}^{\bullet-})_3]$ und ein Rh^{I} -Polymer^[74] $[(\text{CO})_2\text{Rh}^{\text{I}}(3,6\text{-}o\text{-dabq}^{\bullet-})]_n$ beschrieben worden, wobei in beiden Fällen ein Radikalligand vorliegt.



Schema 1.8. Relevante Regioisomere der Diaminochinone und deren Herstellung.

Mit den stabilen *para*- und *meta*-Diaminobenzochinonen^[75,76] sind in den letzten Jahren zahlreiche homobinukleare (und mononukleare) Komplexe hergestellt worden, wobei in Analogie zu den Tetraoxolen für die Diaminobenzochinone *dabq* die Ladungszustände -2 , -3 und -4 in Komplexen bisher realisiert worden sind.^[77] So sind Komplexe mit Fe ^[78], Ru ^[79-81], Co ^[82], Ir ^[83], Ni ^[84], Pd & Pt ^[85], Cu ^[86] und *para*-Diaminobenzochinonen literaturbekannt. Als binuklearer Co-Komplex ist $[(\text{tpma})^{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{p-dabq}^{2-})^{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpma})]^{2+}$ isoliert worden, eine

Reduktion des Komplexes ist ligandzentriert und eine Oxidation metallzentriert, wie in Schema 1.9 zu sehen ist. In dem Cu-Komplex $[(tpma)Cu^{II}(p-dabq^{2-})Cu^{II}(tpma)]^{2+}$ existiert ebenfalls eine antiferromagnetische Kopplung zwischen beiden Cu^{II} -Atomen, wie in dem entsprechenden Tetraoxolenkomplex.^[86] Mit Ru^[87,88], Ni und Pd^[89,90], Cu^[91-93], Zn^[94,95] sind Komplexe des *meta*-Diaminobenzochinon (*m-dabq*) beschrieben. In dem binuklearen Cu^I -Komplex $[(dppf)Cu^I(m-dabq^{2-})Cu^I(dppf)]$ mit Bis-Diphenylphosphinferrocen (*dppf*) als Coligand werden im UV/VIS-Spektrum intensive MLCT-Banden beobachtet. Ob es sich bei dem im CV beobachteten reversiblen $1e^-$ -Oxidationsprozess um eine ligandbasierte oder eine eisenbasierte Oxidation handelt, konnte nicht aufgeklärt werden.^[93]

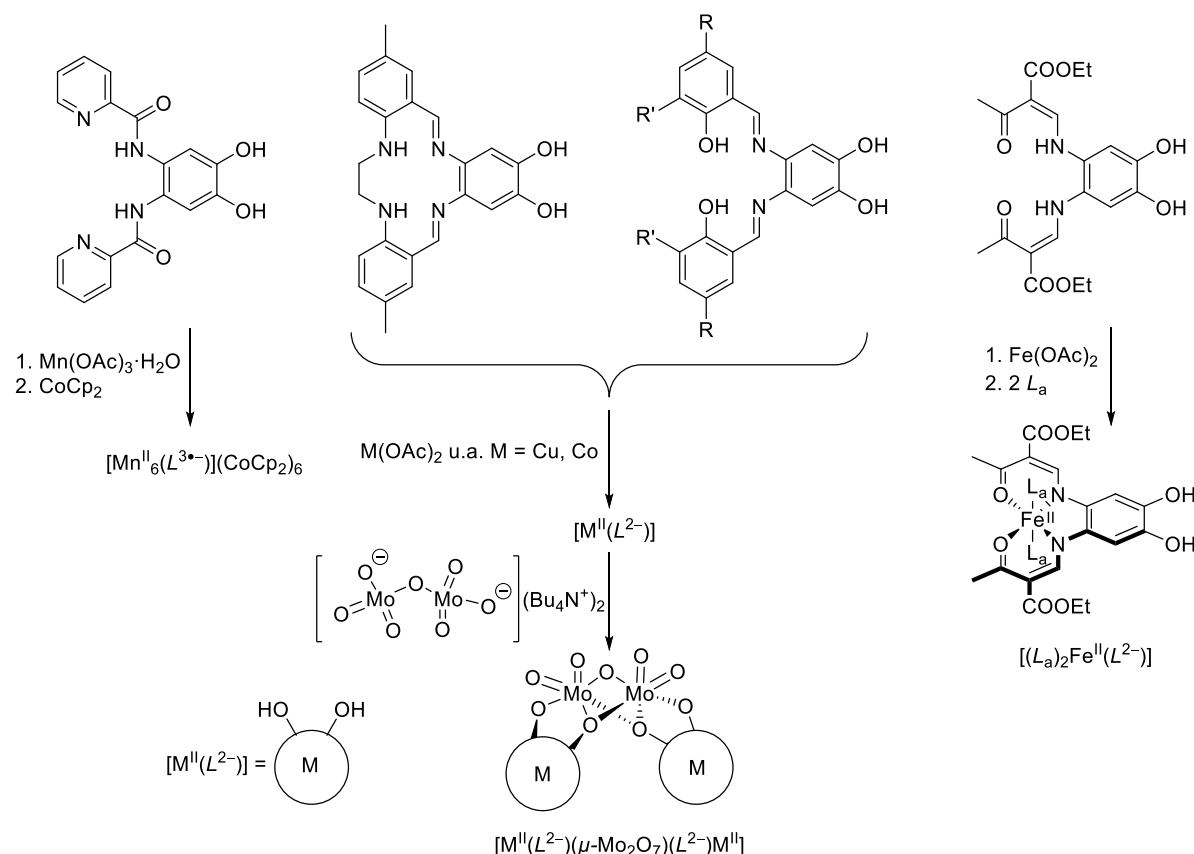


Schema 1.9. Binuklearer Co-Komplex mit einem *para*-Diaminobenzochinon und dessen Redoxchemie.

Aufgrund des zwitterionischen Charakters resultiert in *meta*-Diaminobenzochinon ein Dipolmoment, wodurch es u.a. interessant ist, Oberflächen damit zu beschichten.^[96,97] Untersuchungen zeigen, dass sie als n-Halbleiter fungieren können.^[98] Deren Nutzung als Elektronentransportmaterialien ist 2012 patentiert worden.^[99]

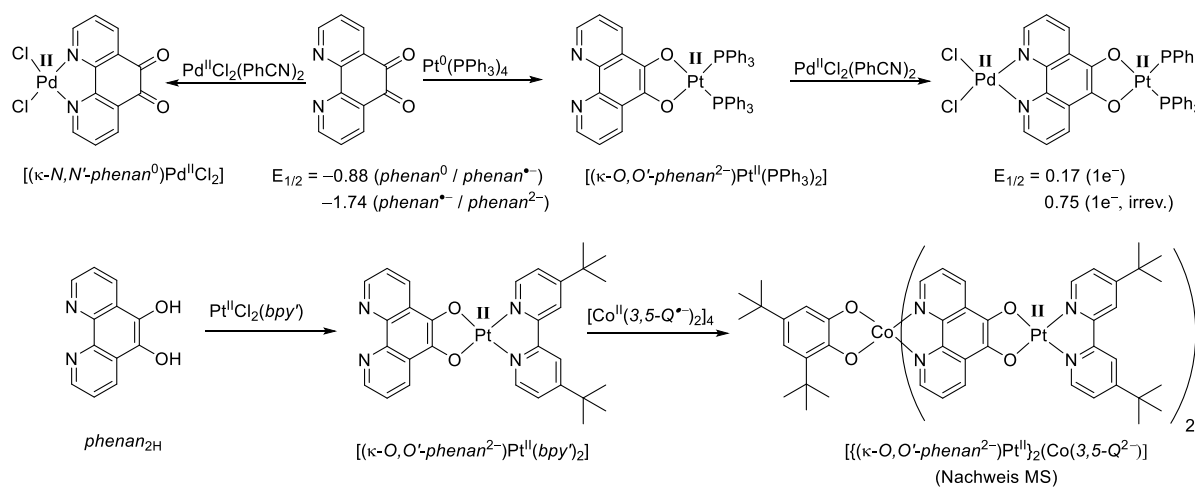
1.2.3 $[N,N';O,O']$ -Brückenliganden

Während *ortho*-Diaminobenzochinone aufgrund ihrer inhärenten Instabilität als Brückenliganden eher ungeeignet sind, weisen *ortho*-Diaminocatechole eine größere Stabilität auf. Oftmals handelt es sich bei den literaturbekannten *ortho*-Diaminocatecholen um Salen- oder Salen-ähnliche Liganden mit einer tetradentaten Koordinationsseite (siehe Schema 1.10). In mononuklearen Fe^{II} -Komplexen, deren Catechol-Seite unkoordiniert bleibt, sind magnetische Eigenschaften (u.a. Spin-Crossover) untersucht worden. Der Fokus dieser Arbeiten liegt u.a. darauf, wie die magnetischen Eigenschaften durch zusätzliche Axialliganden (L_a) beeinflusst werden können.^[100,101] Durch Umsetzung eines $[N,N,N,N;O,O]$ -Brückenliganden mit $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ und anschließender Reduktion kann $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L}^{3\bullet-})]_6(\text{CoCp}_2^+)_6$, ein hexanukleare Zyklus, erhalten werden, dessen Brückenligand ein Radikalanion ist (siehe Schema 1.10).^[102] Heteronukleare Komplexe sind mit den *ortho*-Diaminocatecholaten hergestellt worden.^[103,104] So auch heteronukleare Co^{II} - und Cu^{II} -Komplexe, die verbrückend über eine Mo_2O_5 -Einheit den tetranuklearen Komplex $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^{2-})(\mu\text{-Mo}_2\text{O}_5)(\text{L}^{2-})\text{M}^{\text{II}}]$ bilden (siehe Schema 1.10).^[103]



Schema 1.10. Komplexe mit Salen oder Salen-ähnlichen Brückenliganden.

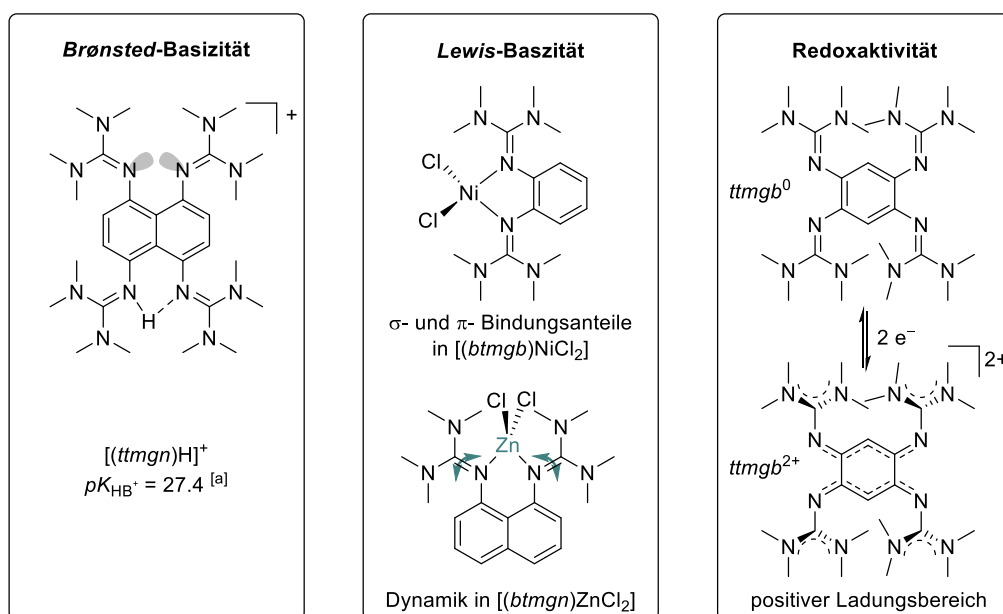
1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (*phenan*⁰) weist infolge des größeren π -Elektronensystems eine größere Stabilität auf und kann als $[N,N';O,O']$ -Brückenligand fungieren. Über die Wahl des Ladungszustandes des Liganden und des Metallpräkursors kann gezielt die Koordination an die beiden Stickstoffatome oder an die Dioxolenseite erfolgen (Schema 1.11).^[105] Mit $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PhCN})_2$ bildet sich der Komplex $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2)\text{phenan}^0]$ und mit $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4$ der Komplex $[(\kappa^2\text{-}O,O'\text{-Pt}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2)\text{phenan}^{2-}]$, siehe Schema 1.11. Die $[N,N']$ -Seite des Pt-Komplexes kann in einem zweiten Schritt mit $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PhCN})_2$ koordiniert werden, unter Bildung des heterobinuklearen Komplexes $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2)\text{phenan}^{2-}(\kappa^2\text{-}O,O'\text{-Pt}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2)]$.^[106] Bei Umsetzung von MCl_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) mit *phenan*⁰ bildet sich jeweils ein mononuklearer $(\kappa^2\text{-}N,N')$ -Komplex, $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-Co}^{\text{II}})(\text{phenan}^0)_3]^{2+}$ bzw. $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-Cu}^{\text{II}})(\text{phenan}^0)_2]^{2+}$.^[107] Der über die Catechol-Route hergestellte Komplex $[(\kappa^2\text{-}O,O'\text{-Pt}^{\text{II}}(\text{bpy}')\text{-phenan}^{2-}]$ kann mit $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-}Q^{\bullet-})_2]_4$ zum heterotrinuklearen Komplex umgesetzt werden, welcher jedoch nur mittels Massenspektrometrie nachgewiesen worden ist (siehe Schema 1.11).^[108]



Schema 1.11. Heteronukleare Pd-Pt- und Co-Pt-Pt-Komplexe mit 1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxolenbrückenliganden.

1.2.4 Redoxaktive guanidinofunktionalisierte Aromaten als Liganden

Durch eine konjugierte Verknüpfung von mehreren Guanidinofunktionen mit einer π -Aromatizität^[109] an einen Aromaten werden sehr elektronenreiche Verbindungen erhalten, sodass neben der *Brønsted*- und *Lewis*-Basizität die Komponente der Redoxaktivität dazukommt (siehe Schema 1.12).^[110] Die meisten guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) weisen pentasubstituierte Guanidinofunktionen auf, zumal diese die höchste Stabilität gegenüber alkalischer Hydrolyse aufweisen.^[111,112]



Schema 1.12. *Brønsted*-, *Lewis*-Basizität und Redoxaktivität als wichtige Eigenschaften von GFA. Dynamik in $[ZnCl_2(btmg)]$. Bewegung des Metallatoms durch die Aromatenebene $\Delta H = (+43 \pm 2)$ kJ mol⁻¹, $\Delta S = (-41 \pm 10)$ J mol⁻¹ und C-N Rotation: $\Delta H = (+45 \pm 2)$ kJ mol⁻¹, $\Delta S = (-67 \pm 10)$ J mol⁻¹.^[113] [a] pK_{HB^+} berechnet in CH₃CN (siehe Dissertation von V. Vitske (AK Himmel)).^[114]

Aromatische pentasubstituierte Guanidine werden in der Regel durch eine Kondensation eines primären aromatischenamins mit einem tetrasubstituierten Harnstoffderivat erhalten. Da Harnstoffderivate selber oftmals zu unreaktiv sind, werden diese zuvor aktiviert. Die Aktivierung kann u.a. mit Phosphorylchlorid^[115], Phosgen^[116,117] oder Oxalylchlorid^[116] erfolgen.^[118]

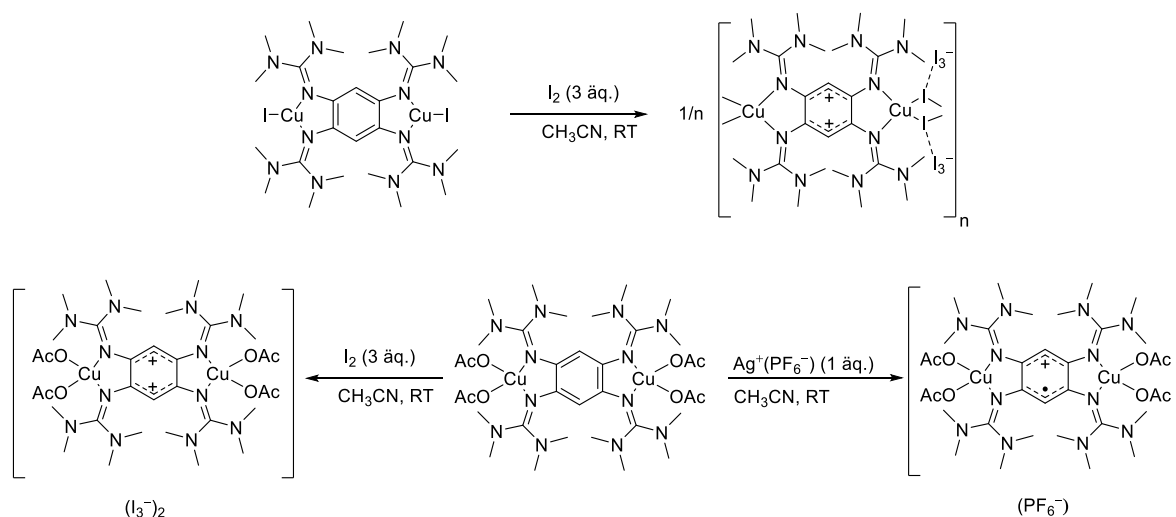
Die starke *Brønsted*-Basizität ist eine wichtige Eigenschaft von Guanidinen. In der Regel wird der Iminstickstoff des Guanidins protoniert, wobei die Ladung im gesamten π -System delokalisiert ist, was auch anhand der nahezu äquidistanten C-N-Bindungslängen nach Protonierung zu beobachten ist.^[119] Durch die räumliche Anordnung der Guanidinogruppen kann eine intramolekulare H-Brücke gebildet werden – im Falle von $[ttmgn+2H]^{2+}$ liegt wie in $[btmgn+H]^+$ eine asymmetrische H-Brücke vor (siehe Schema 1.12).^[120,121] Im ¹H-NMR-Spek-

trum sind für tetramethylsubstituierte Guanidine^[iii] wie *btmgb*^[122], *btmgn*^[123] und *ttmgb*^[119] nur ein Signal für die Methylprotonen zu sehen, was mit einer Dynamik in Lösung zu erklären ist. Neben der Rotation um die C-N-Einfachbindungen ist die *syn-anti*-Isomerisierung des Iminrests in Guanidinen untersucht worden, die über einen Inversionsmechanismus und eine C-N-Rotation ablaufen kann.^[124] Für die guanidinfunktionalisierte Aminosäure Arginin beträgt die *syn-anti*-Isomerisierungsbarriere 10.40 kcal mol⁻¹ (42.68 kJ mol⁻¹, pH 14, DMSO:H₂O 1:1) und für protoniertes Arginin 12.10 kcal mol⁻¹ (50.62 kJ mol⁻¹, pH 7).^[125] In Komplexen ist kein Inversionsmechanismus mehr möglich, dafür ist eine Rotation der C=N-Bindung einfacher möglich, da diese durch Koordination geschwächt wird, wie u.a. anhand längerer C-N-Bindungen zu beobachten ist. Die koordinative N_{Imin}-M-Bindung weist sowohl σ - als auch π -Bindungsanteile auf, was in einer experimentellen Elektronendichtestudie für den Komplex [NiCl₂(*btmgb*)] gezeigt werden konnte.^[126] Die Bisguanidine *btmgb* und *btmgn* zeigen nicht-reversible Redoxprozesse in CV-Experimenten und werden aufgrund dieser Irreversibilität nicht als guanidinfunktionalisierte Aromaten (GFA) bezeichnet, da die Redoxaktivität als wichtige Eigenschaft von GFA definiert ist. In den Tetraguanidinen *ttmgb*^[119] und *ttmgp*^[127] wird ein reversibler 2e⁻-Redoxprozess beobachtet. Für das Naphthalinderivat *btmgn*^[121] und das Hexaguanidinobenzol *hdmegb*^[128] werden zwei reversible 2e⁻-Redoxprozesse in CV-Experimenten^[iv] beobachtet. Ein wichtiges Merkmal der Redoxchemie bisher synthetisierter GFA ist, dass 2e⁻-Redoxprozesse im Vergleich zu den 1e⁻-Redoxprozessen von Dioxolenen, Tetraoxolenen und deren [NR]-Analoga beobachtet werden. Zudem erstreckt sich der Ladungsbereich von GFA vom Neutralen ins Positive, während Dioxolene, Tetraoxolene und deren [NR]-Analoga negativ oder neutral geladen sind. Eine Reduktion von neutralen GFA⁰ ist bisher nicht beobachtet worden. Im Dikation, wie bspw. in *ttmgb*²⁺, ist die Ladung delokalisiert, die N(CH₃)₂-Reste der Guanidinfunktionen stehen nahezu orthogonal zu dem C₆-Ring, der eine planare Bisallyl-Struktur aufweist (siehe Schema 1.12).^[119] Diese Planarität ist hingegen in dem Tetrakis(dimethyl)benzol-dikation nicht gegeben, denn der C₆-Ring weist eine verzerrte Struktur auf.^[129] Durch Wahl des aromatischen Grundkörpers, zusätzlicher Substituenten am Aromaten und die Guanidinosubstituenten kann die Elektronendonorstärke des GFA gesteuert werden.^[110,130,131] Untersuchungen zur Elektronendonorstärke von GFA zeigen, dass sowohl intrinsische Effekte als auch extrinsische Effekte zu berücksichtigen sind, wie z. B. das Lösungsmittel.^[132] Mit GFA konnten bisher Übergangmetallkomplexe mit Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Zn synthetisiert werden. Mit Co^{II} sind

^[iii] Bezeichnungen: *b* steht in *btmgb* für *bis*, *tm* für *tetramethyl* und *gb* für Guanidinobenzol. Entsprechend steht *ttmgn* für Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (siehe Abkürzungsverzeichnis für andere GFA).

^[iv] Für das Hexakisguanidin *hdmegb* ist auch ESR-spektroskopisch das Pentakation nachgewiesen worden.

Komplexe mit *tmgb*, *tmg*n (und *btmg*b) untersucht worden, wobei das Co-Atom leicht außerhalb der aromatischen Ebene liegt.^[121,133] SQUID-Messungen zeigen, dass in binuklearen Komplexen mit *tmg*b und *tmg*n eine anti-ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden *high-spin* $^{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}$ -Atomen (jeweils $S = 3/2$) existiert, die durch einen Neutralliganden verbrückt sind. Deren Redoxchemie und elektronische Struktur in Lösung ist bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht weiter untersucht worden.

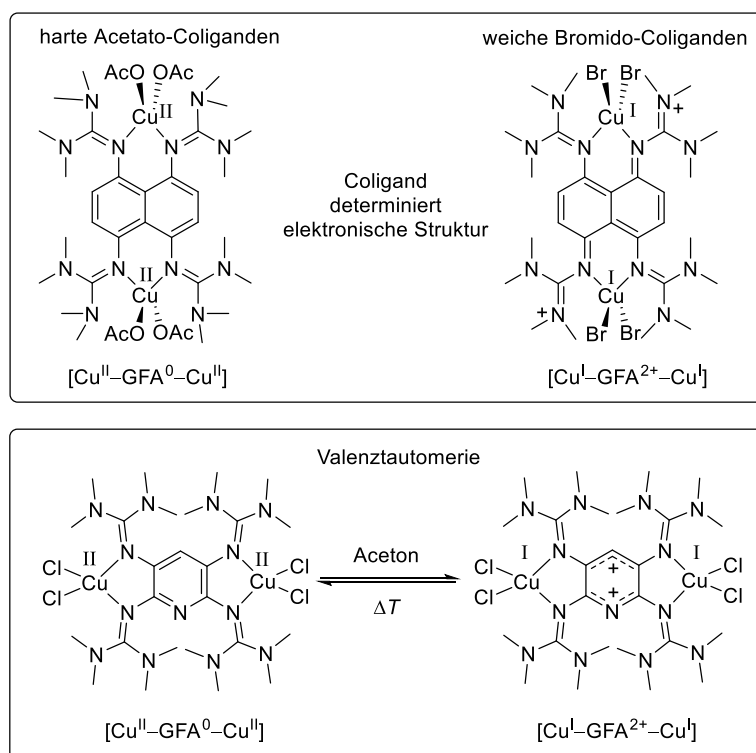


Schema 1.13. Kupferkomplexe des *tmg*b und ligandenbasierte Oxidationsreaktionen.

In Cu^{I} -Komplexen von *tmg*b und *tmg*n ist das Cu^{I} -Atom trigonal koordiniert,^[134,135] was diese Komplexe potentiell interessant für oxidative Additionsreaktionen macht. Bei der Oxidation von $[\text{tmg}b(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ mit Iod bildet sich das $\{[\text{tmg}b^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ Koordinationspolymer dunkler Farbe, welches ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1 eV ist.^[134] DOS-Rechnungen (density of states) zeigen, dass die Unterkante des Leitungsbandes durch Zustände an den C- und N-Atomen, d.h. durch Zustände am Ligand dominiert ist und dass die Oberkante des Valenzbandes durch Zustände am Cu und I dominiert ist.^[136] In Kupferkomplexen konnte gezeigt werden, dass der Ligand als Elektronenreservoir fungieren kann, so kann der Komplex $[\text{tmg}b\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}_2]$ in zwei $1e^-$ -Schritten oxidiert werden.^[137] In der monokationischen Form liegt ein Radikalligand $\text{tmg}b^{\bullet+}$ vor, der ferromagnetisch zu beiden Cu-Atomen koppelt, sodass ein ^4A -Grundzustand resultiert.^[137] Die Synthesen in Schema 1.13 zeigen, dass eine starke Cu-N_{imin}-Bindung in Guanidinkomplexen vorliegt, da die koordinative Bindung auch nach Oxidation intakt bleibt.

In parallel laufenden Arbeiten von A. Ziesak (AK Himmel) zeigt sich bei Umsetzung von *tmg*n mit CuBr_2 und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, dass die Wahl des Coliganden entscheidend für die elektronische Struktur ist.^[138] Der Bromidokomplex besitzt die elektronische Struktur $[\text{tmg}n^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ und ist daher diamagnetisch. Der Acetatokomplex $[\text{tmg}b\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}_2]$ ist hingegen para-

magnetisch. *S. Wiesner (AK Himmel)* konnte für den binuklearen Kupferdichlorokomplex mit dem Pyridinligand *ttmgb* eine Valenztautomerie in UV/VIS-Experimenten beobachten.^[139] Das Cu^I-Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ ist von roter Farbe und die Cu^{II}-Form $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ ist grün. In polaren Lösungsmitteln liegt der Cu^I-Komplex vor und in unpolaren Lösungsmitteln, sowie im Festkörper das Cu^{II}-Valenztautomer. In einem Lösungsmittel mittlerer Polarität, wie bspw. in Aceton, kann thermisch reversibel zwischen beiden Valenztautomeren geschaltet werden, wobei das Cu^{II}-Valenztautomer den Grundzustand darstellt.^[139] Für den entsprechenden Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit dem Benzolliganden *ttmgb* kann wiederum eine vom Lösungsmittel abhängige elektronische Struktur festgestellt werden, in Aceton kann aber keine Valenztautomerie beobachtet werden, was damit erklärt wird, dass strukturelle Unterschiede infolge des IET stärker ausfallen als mit dem Pyridinliganden *ttmgb*.^[140]

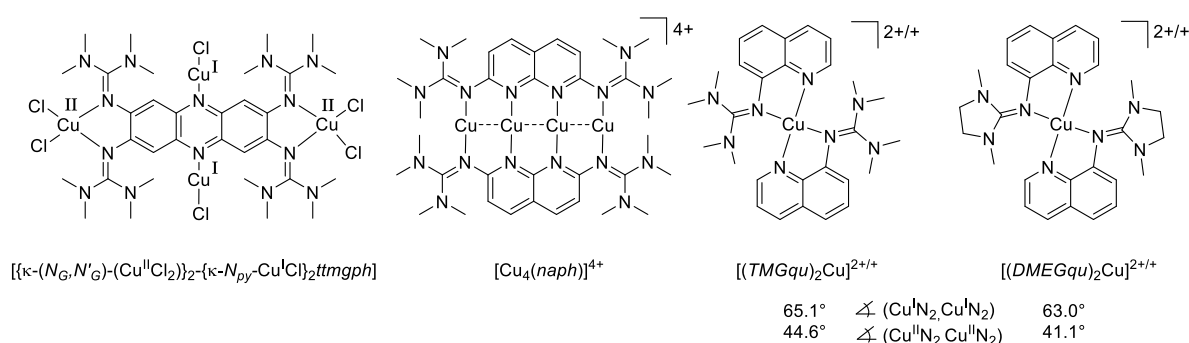


Schema 1.14. Elektronische Struktur von Cu-GFA-Komplexen.

Durch Zugabe von weiteren Äquivalenten an CuCl_2 zu $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ kann der binukleare Komplex sukzessive zu $[\text{ttmgb}^{\bullet+}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]^+(\text{CuCl}_2^-)$ und $[\text{ttmgb}^{2+}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]^{2+}(\text{CuCl}_2^-)_2$ oxidiert werden. Mit steigender Ladung des Komplexes wird ein größerer Diederwinkel beobachtet, einhergehend, dass bei stärkerer π -Donorstärke ein größerer Diederwinkel resultiert.^[140] Bisher sind Kupferkomplexe mit den elektronischen Strukturen $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA-Cu}^{\text{I}}]$, $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA-Cu}^{\text{II}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{\bullet+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ bekannt. Die Spezies $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{\bullet+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{\bullet+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ sind bisher nicht isoliert worden.

1.2.5 Guanidinofunktionalisierte Hybridliganden

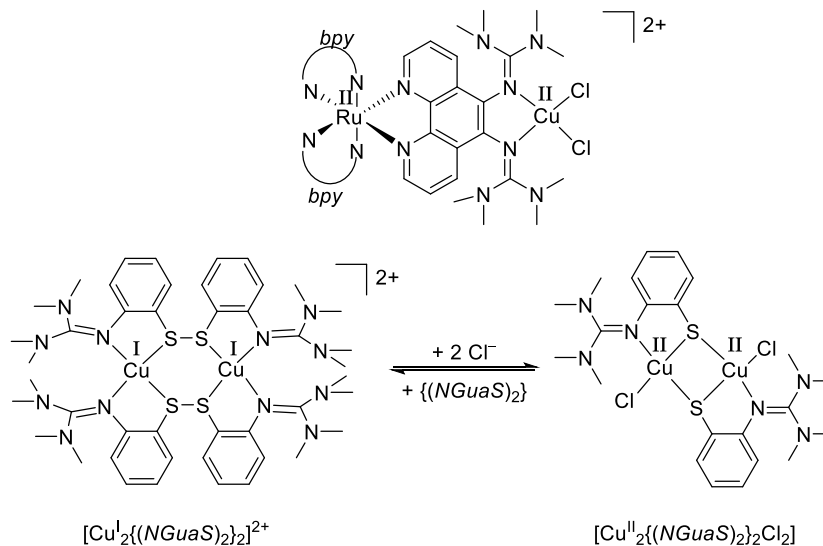
In den in Kapitel 1.2.4 vorgestellten Komplexen erfolgt die Koordination über die Iminstickstoffatome der Guanidinofunktionen. In den nun vorgestellten Komplexen mit Guanidinohybridliganden existiert neben der Guanidinofunktionen noch eine weitere Donorfunktion, die zu einer koordinativen Bindung fähig ist. Im Falle des Pyridinliganden *ttmgp* liegt mit dem Pyridinstickstoff eine weitere Funktionalität vor, die zur Entwicklung einer metallfreien C-C-Kupplung von Benzyl- und Allyl-Halogeniden führte.^[141,142] Bei dem Phenazinliganden *ttmgph* liegen zwei unterschiedliche Koordinationszentren vor (siehe Schema 1.15).^[143] Kürzlich ist es gelungen, einen gemischtvalenten Cu-Komplex herzustellen, bei dem an beide Phenazin-Stickstoffe ein Cu^I-Zentrum und an beide Bisguanidinseiten ein Cu^{II}-Zentrum koordiniert.^[144] Mit einem 2,7-Bisguanidino-1,8-diazanaphthalinliganden (*naph*) kann der tetranukleare Cu^I-Komplex mit einer Cu₄-Kette hergestellt werden.^[145] Kupferkomplexe von Guanidinoaminen und Guanidinochinolinen sind von *Herres-Pawlis et al.* synthetisiert und unter anderem bei Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) untersucht worden.^[146,147] Es hat sich gezeigt, dass strukturelle Unterschiede der Cu^{II}- und Cu^I-Komplexe $[(TMGqu)_2Cu]^{2+/+}$ bzw. $[(DMEGqu)_2Cu]^{2+/+}$ klein ausfallen,^[148–150] was anhand der σ - und π -donierenden Eigenschaften von Guanidinliganden zu erklären ist. So fällt die Differenz der Diederwinkel $\angle(CuN_2, CuN_2)$ bei Vergleich der Cu^{2+/+}-Redoxpaare klein aus, wie in Schema 1.15 zu sehen ist. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit des Cu^{II}- und entsprechenden Cu^I-Komplexes im Festkörper und in Lösung ist ein effizienter Elektronentransfer in $[(TMGqu)_2Cu]^{2+/+}$ bzw. $[(DMEGqu)_2Cu]^{2+/+}$ möglich, was kürzlich anhand von schnellen Elektronentransfer-Raten (10^2 - 10^4 s⁻¹ M⁻¹) bewiesen werden konnte.^[151]



Schema 1.15. Kupferkomplexe mit guanidinofunktionalisierten Heterozyklen.

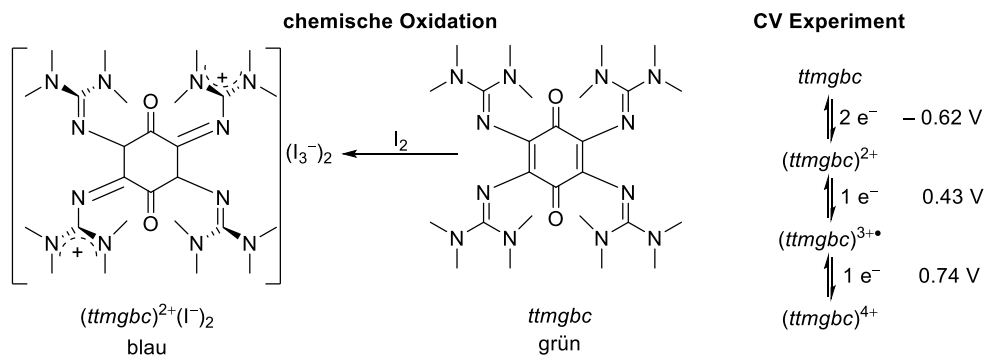
Mit Guanidinothioether als Hybridliganden sind einige Cu^I-Komplexe bekannt.^[152] Bei Zugabe von Chloridionen zu dem Guanidinodisulfid-Komplex $[Cu^I_2\{(NGuaS)_2\}_2]^{2+}$ wird ein reversibler intramolekularer Elektronentransfer (IET) induziert, der zu einer reduktiven

Disulfid-Thiolatspaltung mit einer einhergehenden Oxidation des Cu-Atoms führt (siehe Schema 1.16).^[153] Mit dem Brückenliganden 5,6-Guanidino-1,10-Phenanthrolin ist es kürzlich *Ortmeyer, Henkel et al.* gelungen, einen heterobinuklearen Ru^{II}-Cu^{II}-Komplex zu erhalten (siehe Schema 1.16).^[v]



Schema 1.16. Cu-Komplexe mit Guanidinohybridliganden von *Henkel et al.*

In der Dissertation von *A. Lebkücher (AK Himmel)* sind Tetrakisguanidino-*p*-Benzoquinone hergestellt worden, deren Synthese sich als schwierig herausgestellt hat.^[154] Aufgrund schlechter Ausbeuten infolge diverser Nebenreaktionen nach mehrstufiger Synthese sind diese Arbeiten eingestellt worden. Diese Untersuchungen zeigten, dass der *p*-Benzoquinonligand jedoch sehr interessante Redox Eigenschaften aufweist (siehe Schema 1.17). Das *p*-Benzoquinon *ttmgbc* kann in schrittweise zum Tetrakation oxidiert werden und zeigt somit, dass elektronenreiche Chinone auch als Elektronendonoren fungieren können.^[127] Diese Redox Eigenschaften sind Anlass, weitere Hybridliganden aus Chinonen und GFA zu untersuchen.

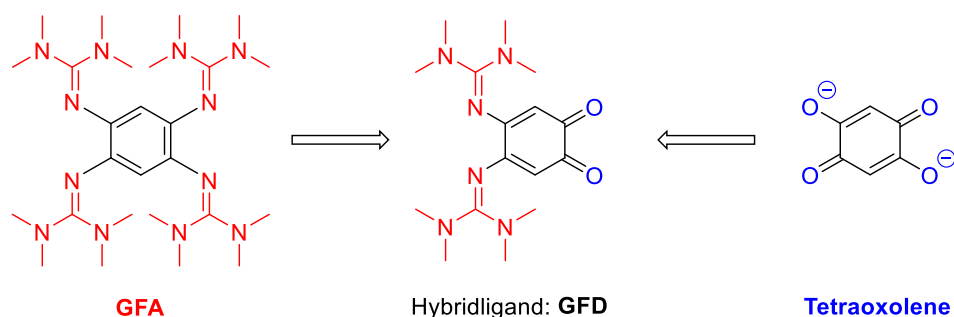


Schema 1.17. Tetrakisguanidino-*p*-Benzoquinon *ttmgbc* und dessen Redoxchemie.

^[v] Der heterobinukleare Ru^{II}-Cu^{II}-Komplex ist auf dem Koordinationschemikertreffen 2017 in Potsdam vorgestellt und bisher noch nicht publiziert worden.

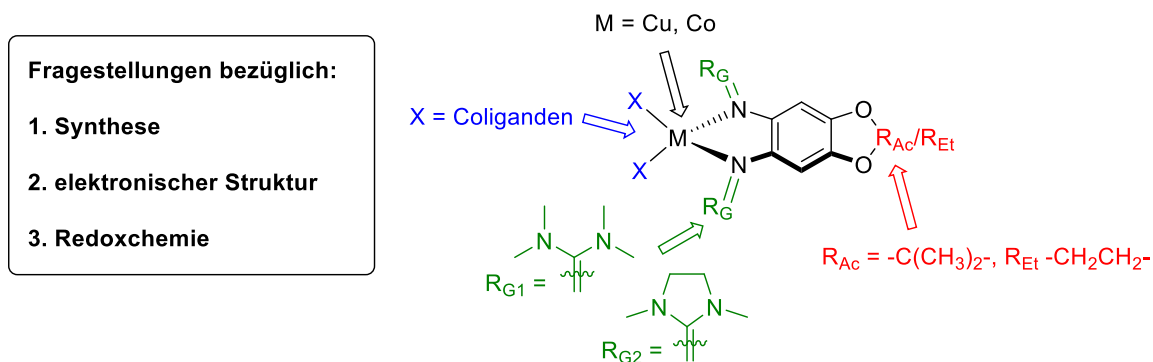
1.3 Arbeitshypothese

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Dioxolene/Tetraoxolene und guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA) zu einer neuen Ligandenklasse der bisguanidinofunktionalisierten Dioxolene (GFD) „verschmolzen“ und deren Koordinationschemie im Hinblick auf die Redoxchemie untersucht. Im Gegensatz zu den bekannten Ligandenklassen der GFA und Tetraoxolene besitzen 4,5-Bisguanidino-*o*-dioxolene zwei unterschiedliche Koordinationsseiten (siehe Schema 1.18).



Schema 1.18. GFD als Hybridligand aus den redoxaktiven Ligandenklassen der GFA und der Dioxolene/Tetraoxolene.

Ob der GFD-Brückenligand in der Chinonform (siehe Schema 1.18) oder in der Catecholatform einzusetzen ist, gilt es herauszufinden. Die Chinonform ist als anspruchsvolles Synthesziel zu betrachten, denn einige *o*-Diaminochinone weisen eine inhärente Instabilität auf (siehe 1.2.2). Eine Stabilisierung des *o*-Benzochinons wird durch das π -System der Guanidinosubstituenten erhofft. Für die Synthese von 4,5-Bisguanidino-*o*-dioxolenen (4,5-GFD) werden für die Sauerstoffdonoren Schutzgruppen gewählt. Im Laufe dieser Arbeit zeigte sich, dass diese Sauerstoff-geschützten GFD im Gegensatz zu unsubstituierten *o*-Bisguanidinen reversible Redoxprozesse in CV-Experimenten zeigen.



Schema 1.19. Mononukleare Co- und Cu-Komplexe mit redoxaktiven Bisguanidinen. Erster Schritt ist deren Synthese. Im zweiten Schritt gilt es, die elektronische Struktur zu bestimmen und zu untersuchen, wie Einfluss auf die elektronische Struktur genommen werden kann. Im dritten Schritt ist die Redoxchemie des Komplexes zu studieren.

So war es ein weiteres Ziel, mit den Sauerstoff-geschützten GFD-Liganden erstmals die elektronische Struktur und die Redoxchemie von mononuklearen Komplexen mit redoxaktiven Bisguanidinliganden systematisch zu untersuchen (Schema 1.19). Die Metallwahl ist hierbei auf Kobalt und Kupfer gefallen, zumal für beide Metalle Einelektronenprozesse typisch sind und in manchen Kobalt- und Kupfer-Dioxolen-Komplexen eine Valenztautomerie beobachtet worden ist (Kenntnisteil 1.2.1). Zudem zeigten teilweise parallel laufende Arbeiten im Arbeitskreis *Himmel* von *S. Wiesner* und *A. Ziesak*, dass es in homobinuklearen Kupfer-Komplexen mit redoxaktiven Liganden zu einem intramolekularen Elektronentransfer (IET) kommen kann (siehe Kenntnisteil 1.2.4).

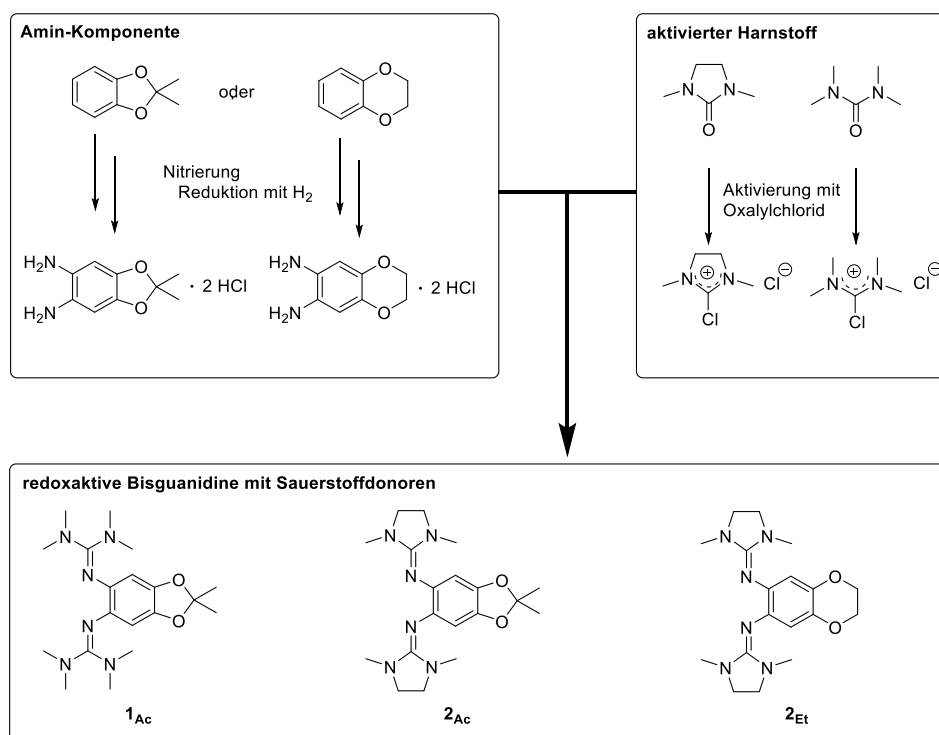
Nach Entschützen der Acetalgruppe kann aufbauend auf den Kenntnissen der mononuklearen Komplexe die Koordinations- und Redoxchemie von binuklearen Komplexen untersucht werden, wobei die unterschiedlichen Koordinationsseiten zur gezielten Synthese von heterobinuklearen Komplexe genutzt werden können.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Bisguanidino-benzolderivate mit zusätzlichen Sauerstoffdonoren

2.1.1 5,6-Bisguanidino-benzodioxole und 6,7-Bisguanidino-benzodioxine

Für die Syntheseplanung von 4,5-Bisguanidino-catechole werden Schutzgruppen für die Sauerstoffdonoren verwendet (siehe Schema 2.1), weil diese in ungeschützter Form ebenfalls mit dem elektrophilen aktivierten Harnstoff zu reagieren vermögen. Es ist eine Acetalschutzgruppe gewählt worden, zumal diese einfach säurekatalysiert^[155] entfernt werden kann und pentasubstituierte Guanidine säurestabil sind. Weitere Alternativen sind Veratrol-Derivate mit Methylether-Schutzgruppen, deren Entschützung mit BBR_3 erfolgen könnte.^[155] Die Amin-Komponente 5,6-Diamino-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol wird nach literaturbekannter Vorschrift hergestellt.^[156] Hierbei erfolgt die zweistufig geführte Nitrierung selektiv in guten Ausbeuten zu 5,6-Dinitro-2,2-dimethyl-benzodioxol (Details hierzu in Kapitel 4.4). Die Reduktion der Nitro-Gruppen läuft Platin-katalysiert mit Wasserstoff nahezu quantitativ ab.



Schema 2.1. Synthese der 5,6-Bisguanidino-benzodioxole **1Ac**, **2Ac** und des 6,7-Bisguanidino-benzodioxins **2Et**.

Das Amin wird durch Filtration vom Platinkatalysator abgetrennt und als Hydrochlorid isoliert, da das freie Amin aufgrund seines Elektronenreichtums sehr oxidationsempfindlich ist. Der aktivierte Harnstoff, das Elektrophil, wird nach einer im Arbeitskreis etablierten Synthese ausgehend vom entsprechenden Harnstoff-Derivat hergestellt. Die neuen Bisguanidine **1_{Ac}** und **2_{Ac}** (siehe Schema 2.1) werden durch Reaktion von dem, im leichten Überschuss eingesetzten, aktivierten Harnstoff mit dem Diamin erhalten. Hierbei werden Triethylamin als Hilfsbase bei der Reaktion und Natriummethanolat bei der Aufarbeitung eingesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels fällt **1_{Ac}** bzw. **2_{Ac}** im leicht alkalischen Milieu in Wasser aus, wenn Triethylamin zuvor im Feinvakuum entfernt wird. Das präzipitierte Bisguanidin kann von dem, in Wasser löslichen, Harnstoff durch Filtration abgetrennt werden. Nach Optimierung werden Ausbeuten von über 80% erhalten. Aufgrund der höheren Stabilität und besseren Wasserlöslichkeit von **2_{Et}** wird dieses Bisguanidin im leicht basischen Milieu mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das von Lösungsmittel befreite Extrakt wird durch Sublimation und Kristallisation aufgereinigt und in ca. 70%iger Ausbeute erhalten.

Der Elektronenreichtum der drei synthetisierten Bisguanidine äußert sich in ihrer Redoxaktivität. In den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 2.1) sind in CH_2Cl_2 zwei 1e^- -Redoxprozesse für die Bisguanidine zu beobachten. Im Gegensatz zum unsubstituierten Bisguanidin *btmgb* werden für **1_{Ac}**, **2_{Ac}** und **2_{Et}** reversible Redoxprozesse beobachtet.

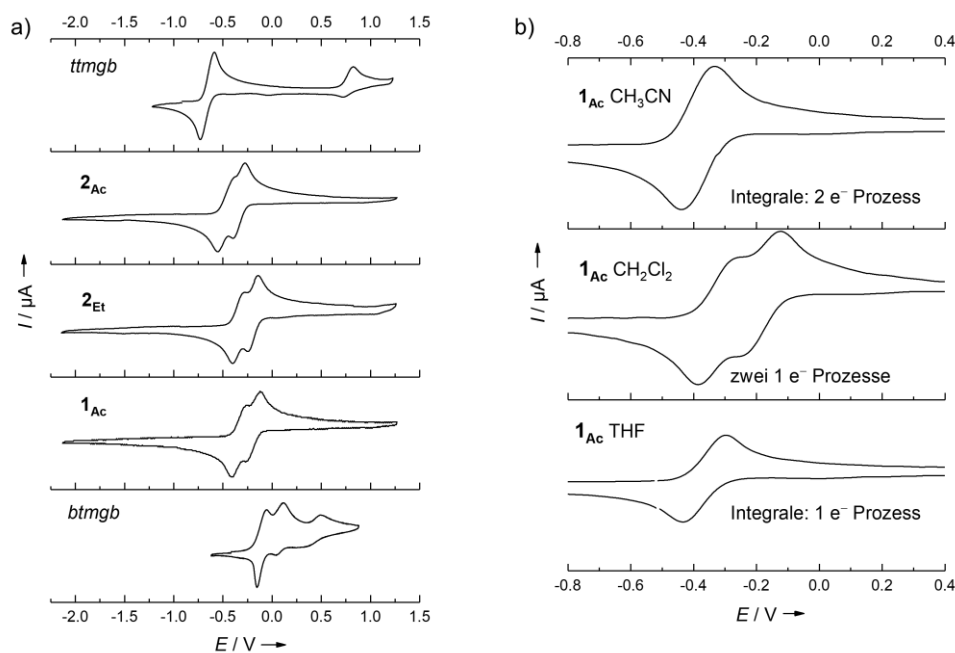


Abbildung 2.1 a) CV-Kurven von **1_{Ac}**, **2_{Ac}** und **2_{Et}** im Vergleich zu *ttmgb* und *btmgb*. Gemessen in CH_2Cl_2 mit 100 mV s^{-1} und extern auf $\text{Fc}^{+/0}$ referenziert. b) Ausschnitt der CV-Kurven in verschiedenen Lösungsmitteln exemplarisch für **1_{Ac}**. In THF wird nur ein 1e^- -Prozess beobachtet, was anhand der schlechten Löslichkeit von 1Ac^{+} und 1Ac^{2+} in THF zu erklären ist.

Die Potentialdifferenz beider $1e^-$ -Redoxprozesse ist sehr gering (siehe Tabelle 2.1). Die aus der Potenzialdifferenz ΔE berechnete Komproportionierungsenthalpie^[vi] ΔG_{Kom} (für: $\mathbf{L} + \mathbf{L}^{2+} \rightarrow 2 \mathbf{L}^{+}$) ist somit schwach exergon, was eine Isolierung von \mathbf{L}^{+} in allen drei Fällen erschwert. In CH_3CN fallen die beiden Redoxprozesse jeweils soweit zusammen, dass von einem $2e^-$ -Prozess gesprochen werden kann (siehe Abbildung 2.1b).^[vii] Bezüglich ihrer Donorstärke geordnet, ergibt sich in CH_2Cl_2 folgende Reihe: $\text{ttmgb} > \mathbf{2Ac} > \mathbf{2Et} > \mathbf{1Ac} > \text{btmgb}$. Erwartungsgemäß liegt die Donorstärke der drei neuen Bisguanidine \mathbf{L} zwischen der des Tetraguanidins ttmgb und der des unsubstituierten Bisguanidins btmgb . Laut CV-Messungen in CH_3CN ist $\mathbf{2Et}$ hingegen der schwächste der drei synthetisierten $2e^-$ -Elektronendonoren, sodass in CH_3CN folgende Reihenfolge bezüglich der Elektronendonorstärke resultiert: $\text{ttmgb} > \mathbf{2Ac} > \mathbf{1Ac} > \mathbf{2Et} > \text{btmgb}$ (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1. Redoxpotentiale ($E_{1/2}$ vs. $\text{Fc}^{0/+}$) in CH_2Cl_2 und DFT-berechnete erste und zweite adiabatische Ionisierungsenergien I_1 und I_2 (B3LYP/def2-TZVPP mit und ohne COSMO). (^[a] n.r. = nicht reversibel).

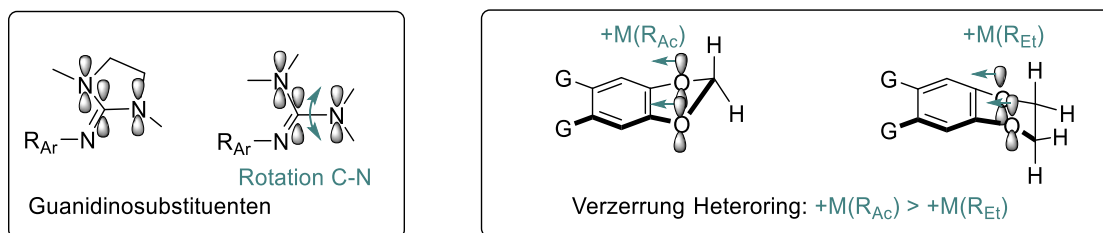
	$E_{1/2}$ in CH_2Cl_2 / V		CH_3CN 0/2+	I_1 / eV		I_2 / eV			
	0/+	+/2+		-	CH_2Cl_2	CH_3CN	-	CH_2Cl_2	CH_3CN
$\text{ttmgb}^{[132]}$	-0.67	-0.67	-0.73	4.66 ^[19]			7.31		
$\mathbf{2Ac}$	-0.46	-0.33	-0.43	5.17	4.08	3.93	8.42	4.93	4.43
$\mathbf{1Ac}$	-0.25	-0.11	-0.37	5.26	4.11	3.95	8.51	5.07	4.57
$\mathbf{2Et}$	-0.33	-0.18	-0.22	5.29	4.28	4.06	8.59	5.05	4.55
btmgb	-0.11 ^[a]	n.r. ^[a]		5.83			9.14		

Derselbe Trend wird für die DFT-berechneten Ionisierungsenergien erhalten, auch wenn Lösungsmittelleffekte mittels COSMO-Modell berücksichtigt werden. Mit steigender Permittivität des Lösungsmittels sinkt die zweite Ionisierungsenergie I_2 stärker als I_1 (siehe Tabelle 2.1), sodass im polareren Lösungsmittel CH_3CN ($\epsilon_r = 37.5$) bereits ein $2e^-$ -Redoxprozess in CV-Messungen beobachtet wird, aber in CH_2Cl_2 ($\epsilon_r = 8.93$) hingegen zwei $1e^-$ -Prozesse. Warum jedoch in CH_2Cl_2 $\mathbf{2Et}$ ein vergleichsweise bessere Elektronendonator als $\mathbf{1Ac}$ ist, kann mithilfe eines einfachen COSMO-Modells nicht erklärt werden. Dadurch dass die Rotation der C-N-Bindung in den Guanidinosubstituenten durch die Etyhlenverbrückung eingeschränkt ist, ist die elektronenschiebende Wirkung des Guanidinosubstituenten verstärkt (siehe Schema 2.2), sodass $\mathbf{2Ac}$ ein stärker Elektronendonator als $\mathbf{1Ac}$ ist. Zudem ist $\mathbf{2Ac}$ ein

^[vi] Berechnung: $\Delta G_{\text{Kom}} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{Kom}})$ und $K_{\text{Kom}} = e^{(F \cdot \Delta E / (R \cdot T))} = 10^{(16.90 \cdot \Delta E)}$ mit $T = 298 \text{ K}$.^[157] $\Delta G_{\text{Kom}}(\mathbf{2Ac}) = -12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{Kom}}(\mathbf{2Et}) = -14.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{Kom}}(\mathbf{1Ac}) = -13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

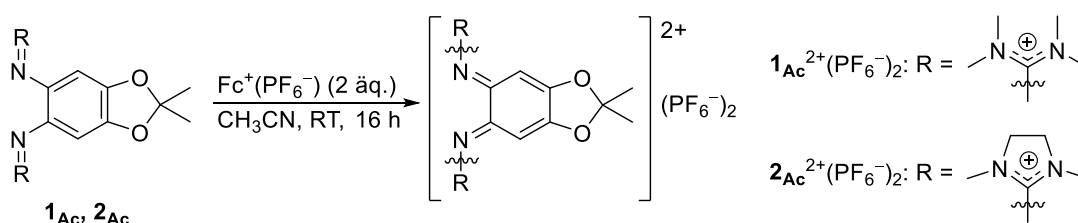
^[vii] Zu ähnlichen Beobachtungen bezüglich dieser Lösungsmittelabhängigkeit der Redoxprozesse sind später auch Henkel *et al.* in 5,6-Bisguanidino-1,10-phenanthrolinen gekommen, wie auf dem Koordinationschemikertreffen 2017 in Potsdam von J. Ortmeier (AK Henkel) vorgestellt worden und bisher nicht publiziert ist.

stärkerer Elektronendonator als $\mathbf{2}_{Et}$, weil die Verzerrung des Heterozyklus bezüglich der C₆-Aromatenebene den +M-Effekt der Sauerstoffdonoren mindert.



Schema 2.2. Einfluss der Guanidinosubstituenten und des Heterozyklus auf die Elektronendonorstärke von **L**.

Diese Verzerrung ist in der Envelope-Struktur der Dioxolliganden schwächer ausgeprägt als in dem Dioxin-Bisguanidin $\mathbf{2}_{Ac}$, wie ein Vergleich der RSA-Daten bestätigt (siehe Diederwinkel \angle (O1O2C17, C₆) in Tabelle 2.2). Durch Variation der Guanidinosubstituenten R_G und des Restes R_{Ac}/R_{Et} an den Sauerstoffdonoren kann die Donorstärke variiert werden, wobei die Gewichtung der beiden Faktoren vom Lösungsmittel abhängt, wie die CV-Messungen zeigen.



Schema 2.3. Oxidation zu $\mathbf{1}_{Ac}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ und $\mathbf{2}_{Ac}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ mit $\text{Fc}^+(\text{PF}_6^-)$.

Um die Eigenschaften der elektrochemisch generierten Spezies **L**, **L**[•] und **L**²⁺ zu untersuchen, werden diese durch chemische Oxidation hergestellt. Mit 2 äq. $\text{Fc}^+(\text{PF}_6^-)$ wird nach Herauswaschen des sich bildenden Kuppelprodukts Fc^0 das Produkt $\mathbf{1}_{Ac}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ und $\mathbf{2}_{Ac}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ durch Kristallisation aufgereinigt und somit von Verunreinigungen des kommerziell erhältlichen $\text{Fc}^+(\text{PF}_6^-)$ abgetrennt (Ausbeute ca. 80%). Beide dikationischen Verbindungen haben eine orangene Farbe, die von einer Absorption im UV/VIS-Spektrum bei 450 nm in CH_3CN herrührt (siehe Abbildung 2.4).

Die mittels RSA ermittelten Bindungslängen der synthetisierten neutralen Bisguanidine **L** zeigen keine Auffälligkeiten (siehe Tabelle 2.2). Die Bindungslängen im C₆-Ring sind typisch für aromatische C_{Ar}-C_{Ar}-Bindungslängen und die C=N-Iminbindungen N1-C7/N4-C12 liegen im typischen Bereich von GFA-Verbindungen. Wie im Vergleich zu den Neutralliganden zu sehen ist, führt die Oxidation zu einer Verlängerung der ursprünglichen Iminbindungen N1-C7 und N4-C12 (von 1.295/1.292 Å in $\mathbf{1}_{Ac}$ zu 1.381/1.385 Å in $\mathbf{1}_{Ac}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ und von 1.293/1.287 Å

in $\mathbf{2}_{Ac}$ zu 1.373/1.385 Å in $\mathbf{2}_{Ac}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$). Alle weiteren C-N-Bindungen sind kürzer im Vergleich zum Neutralliganden, sodass die in Schema 2.3 abgebildeten *Lewis*-Formeln das System am besten beschreiben. Insbesondere eine der Guanidinogruppen stehen nahezu orthogonal zu der Benzodioxoleinheit (siehe Diederwinkel $\angle(\text{N1N2N3}, \text{C}_6)$ in Tabelle 2.1). Eine analoge ortho-gonale Orientierung wird in oxidierten GFA ebenfalls beobachtet. Eine planare Anordnung ist durch die Sterik der Guanidinosubstituenten nicht möglich und eine π -Interaktion der freien Elektronenpaare an N1 und N4 mit dem Diaza-Allyl-System N5,C12,N6 bzw. N2,C7,N3 ist dagegen in der orthogonalen Anordnung möglich (weiterführende Diskussion siehe Literatur^[158]).

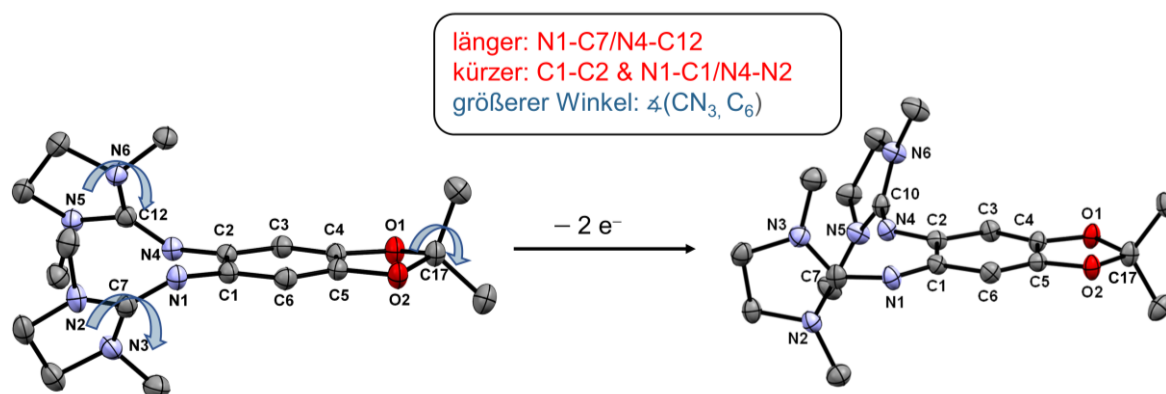


Abbildung 2.2. Kristallstruktur von $\mathbf{2}_{Ac}$ und die Unterschiede zu dem Dikation $\mathbf{2}_{Ac}^{2+}$.

Tabelle 2.2. Ausgewählte Bindungsparameter (Bindungslängen in Å, Diederwinkel in °) der Neutralliganden $\mathbf{1}_{Ac}$, $\mathbf{2}_{Ac}$ und $\mathbf{2}_{Et}$ und der Dikationen $\mathbf{1}_{Ac}^{2+}$ und $\mathbf{2}_{Ac}^{2+}$.

	$\mathbf{1}_{Ac}$	$\mathbf{2}_{Ac} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\mathbf{2}_{Et}$	$\mathbf{1}_{Ac}(\text{PF}_6)_2$	$\mathbf{2}_{Ac}(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
N1-C1/N4-C2	1.410(1)/1.418(2)	1.402(2)/1.415(2)	1.409(2)/1.415(2)	1.284(3)/1.291(3)	1.279(4)/1.294(4)
N1-C7/N4-C12	1.295(1)/1.292(1)	1.293(2)/1.287(2)	1.287(2)/1.280(2)	1.381(3)/1.385(3)	1.373(4)/1.385(4)
C1-C2/C4-C5	1.410(2)/1.377(2)	1.418(2)/1.380(2)	1.419(2)/1.390(2)	1.528(3)/1.457(3)	1.523(4)/1.448(4)
C2-C3/C6-C1	1.410(1)/1.413(2)	1.410(2)/1.417(2)	1.388(2)/1.394(2)	1.437(3)/1.439(3)	1.433(4)/1.443(4)
C3-C4/C5-C6	1.373(2)/1.377(2)	1.363(2)/1.365(2)	1.391(2)/1.392(2)	1.343(3)/1.338(3)	1.341(4)/1.334(4)
O1-C4/O2-C5	1.385(1)/1.388(1)	1.386(2)/1.386(2)	1.381(2)/1.383(2)	1.337(7)/1.343(6)	1.343(4)/1.343(4)
$\angle(\text{N1N2N3}, \text{C}_6)$	69.7	54.3	81.1	88.3	85.8
$\angle(\text{N4N5N6}, \text{C}_6)$	67.3	56.8	70.5	71.1	67.4
$\angle(\text{O1O2C17}, \text{C}_6)$	15.0	13.1	11.1, 24.2 ^[a]	5.7	4.1

^[a] Im Dioxinligand $\mathbf{2}_{Et}$ ist der Dioxinring so orientiert, dass eine CH_2 -Gruppe oberhalb und eine unterhalb der Aromatenebene liegt, sodass zwei Diederwinkel $\angle(\text{O1O2C}_{\text{CH}_2}, \text{C}_6)$ angegeben werden.

Die CV-Kurven von \mathbf{L} in CH_2Cl_2 zeigen, dass neben dem neutralen und dikationischen Ladungszustand ein monokationischer Ladungszustand existiert, denn die ermittelte Komproportionierungsenthalpie ist leicht exergon, sodass sich das Monokation in einer 1:1-Mischung aus \mathbf{L} und \mathbf{L}^{2+} in CH_2Cl_2 bilden sollte. Dass dies für die getesteten Verbindungen $\mathbf{1}_{Ac}$ und $\mathbf{2}_{Ac}$ der Fall ist, zeigen NMR- und ESR-spektroskopische Untersuchungen. Im ^1H -NMR-Spektrum werden in beiden Fällen in der 1:1 Mischung von \mathbf{L} und \mathbf{L}^{2+} keine Signale beobachtet, sodass

davon ausgegangen werden kann, dass sich eine paramagnetische Spezies und somit $1_{Ac}^{+\bullet}$ bzw. $2_{Ac}^{+\bullet}$ bildet. Entsprechend wird im ESR-Spektrum jeweils ein Signal bei $g = 2.003$ detektiert. Während bei $2_{Ac}^{+\bullet}$ in CH_2Cl_2 (und anderen Lösungsmitteln) sowohl bei RT als auch in gefrorener Lösung bei 100 K keine Hyperfeinkopplung (HFK) zu sehen ist, wird im Fall für $1_{Ac}^{+\bullet}$ ein Spektrum mit einer HFK beobachtet. Das HFK-Muster ist durch die Hyperfeinkopplungen zu den Stickstoffkernen dominiert. Das gebildete Monokation ist auch in anderen Lösungsmitteln stabil und in Diglyme ist die HFK besser aufgelöst als in THF oder in CH_2Cl_2 . Begrenzt durch die Auflösung der Signale im experimentellen Spektrum kann das HFK-Muster mit einem Spinsystem von zweimal zwei äquivalenten Stickstoffkernen simuliert werden (siehe Abbildung 2.3). Zwei der vier Aminstickstoffatome weisen laut NATURAL POPULATION ANALYSIS (NPA) kleinere Spinbesetzungszahlen auf.

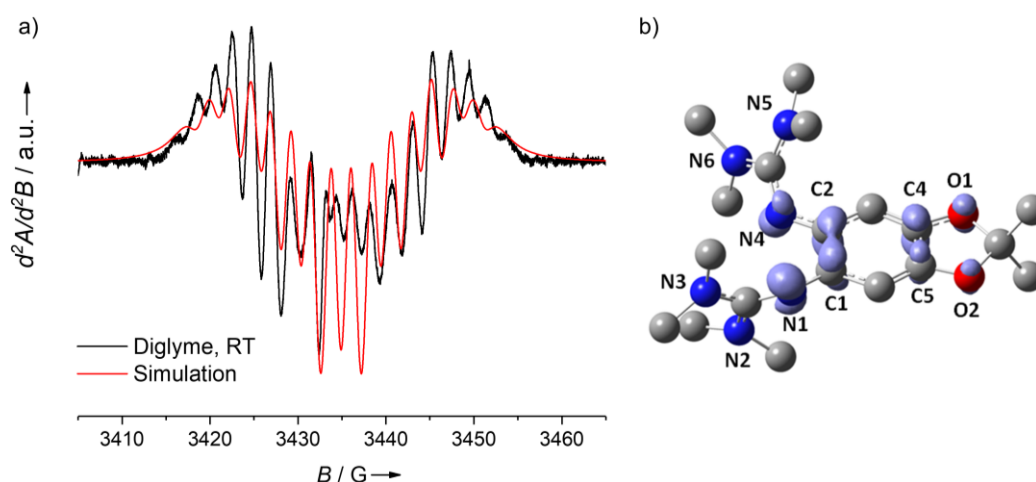


Abbildung 2.3. a) ESR-Spektrum (X-Band, 2. Ableitung, 9.631859 GHz, schwarz) in Diglyme bei RT einer 1:1-Mischung von 1_{Ac} und $1_{Ac}^{2+}(PF_6^-)_2$. Parameter des simulierten Spektrums (rot): $g_{iso} = 2.0035$, $A_{Niso}(2N) = 4.1$ G, $A_{Niso}(2N) = 2.3$ G, $FWHM_{iso} = 2.3$ G. b) Visualisierte Spindichte (B3LYP/def2-TZVPP, Isowert $0.01 e^- \text{Å}^3$) von $1_{Ac}^{+\bullet}$. Hauptbeiträge der durch NPA ermittelten Spinbesetzungszahlen sind: N1 0.213, N2 0.008, N3 0.005, N4 0.151, N5 0.016, N6 0.012, C1 0.119, C2 0.161, C4 0.130, C5 0.107, O1 0.087, O2 0.061.

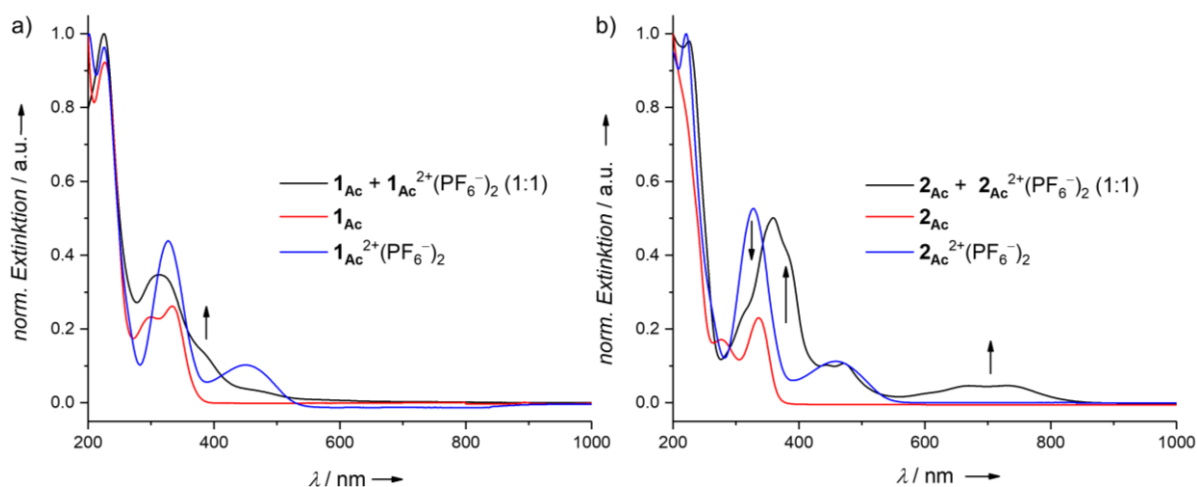


Abbildung 2.4. UV/VIS-Spektren in CH_3CN . Die Pfeile heben die Unterschiede zwischen der 1:1-Mischung und den beiden Ausgangsstoffen (Neutralligand und Dikation) hervor.

Im UV/VIS-Spektrum ist ebenfalls das Vorliegen der monokationischen Spezies nachweisbar. In einer äquimolaren Mischung von 1_{Ac} und 1_{Ac}^{2+} verschwindet im UV/VIS-Spektrum die Bande bei 450 nm und es tritt eine neue Bande bei ca. 370 nm mit einem langgezogenen Extinktionsabfall in den sichtbaren Bereich auf. Im Falle der äquimolaren Mischung von 2_{Ac} und 2_{Ac}^{2+} tritt eine Bande bei ca. 370 nm mit einer Schulter bei 385 nm, sowie zusätzliche, breite Banden mit den Maxima bei 675 und 733 nm auf, die dem Monokation $2_{Ac}^{+\bullet}$ zugeordnet werden. Auch im Hinblick auf die mittels CV ermittelte Komproportionierungskonstante ist davon auszugehen, dass die Komproportionierung zum Monokation im Gleichgewicht zu dessen Disproportionierung steht. In allen Kristallisationsversuchen, mit dem Ziel die Struktur des Monokations $L^{+\bullet}$ zu erhalten, ist stets das Dikation $L^{2+}(PF_6^-)$ auskristallisiert.

In parallel laufenden Arbeiten von *Herrmann (AK Himmel)* gelang es ein monokationisches Bisguanidino-Azin durch Oxidation mit TCNQ zu isolieren und strukturell zu charakterisieren.^[159] Umsetzungen von 1_{Ac} bzw. 2_{Ac} mit 1 äq. TCNQ führen jeweils zu radikalischen Spezies, da keine Signale im 1H -NMR-Spektrum zu beobachten sind. Im ESR-Spektrum ist jeweils ein Signal mit einem HFK-Muster zu sehen. Bei dem Signal handelt es sich um zwei überlagerte Signale, eines herrührend vom Monokation und eines vom Anion $TCNQ^{\bullet-}$. Ein struktureller Beweis für die Existenz der Verbindungen $1_{Ac}^{+\bullet}(TCNQ^{\bullet-})$ bzw. $2_{Ac}^{+\bullet}(TCNQ^{\bullet-})$ liegt nicht vor. Elementaranalyse, IR- und UV/VIS-Spektren sprechen dafür, dass diese beiden Verbindungen isoliert werden können (Ausbeuten 75% und 88%). So ist im IR-Spektrum die $\tilde{\nu}_{C=N}$ -Schwingung von TCNQ durch Reduktion zu kleineren Wellenlängen verschoben (siehe Abbildung 2.5 b) und liegt mit 2181, 2155, 2125 cm^{-1} im typischen Bereich von $TCNQ^{\bullet-}$ -Anionen.^[159] Bei Vergleich der Frequenzen der synthetisierten Verbindungen (siehe Abbildung 2.5a) mit den DFT-Untersuchungen eines isolierten Moleküls sind die Frequenzen nur leicht zu geringeren Wellenzahlen verschoben, was auch auf Umgebungseffekte zurückgeführt werden kann. Für die Ladungszustände 0, +1, +2 wird jeweils ein charakteristisches IR-Muster erhalten, sodass im Falle von $1_{Ac}^{+\bullet}(TCNQ^{\bullet-})$ ein monokationischer Ligand vorliegt. Eine Analyse der Schwingungsbanden für das Ethenverbrückte Bisguanidin 2_{Ac} führt zum analogen Ergebnis, da ebenfalls das gemessene IR-Spektrum dem DFT-berechneten zugeordnet werden kann.

Um strukturelle Veränderungen durch $1e^-$ -Oxidation einordnen zu können, sind weitere DFT-Untersuchungen durchgeführt worden. Die Güte der DFT-berechneten Struktur ist zum einen an den nur geringfügigen Verschiebungen der IR-Frequenzen abzuschätzen und zum anderen anhand struktureller Abweichungen. Ausgewählte Parameter der DFT-optimierten Strukturen sind in der Tabelle 2.3 aufgelistet. Bei Vergleich der RSA- und DFT-Strukturen fällt auf, dass bei einer Überlagerung beider vergleichsweise hohe *RMSD*-Werte resultieren, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Strukturen in der Orientierung der Guanidinfunktionen unterscheiden. Anhand der kleinen *Abw.*-Werte ist zu erkennen, dass die Bindungslängen jedoch sehr gut in den Rechnungen wiedergegeben werden: 1_{Ac} (*Abw.*^[viii] 0.008 Å, *RMSD* 0.269 Å), 2_{Ac} (*Abw.* 0.015 Å, *RMSD* 0.716 Å), 1_{Ac}^{2+} (*Abw.* 0.025 Å, *RMSD* 1.079 Å) und 2_{Ac}^{2+} (*Abw.* 0.023 Å, *RMSD* 0.265 Å).

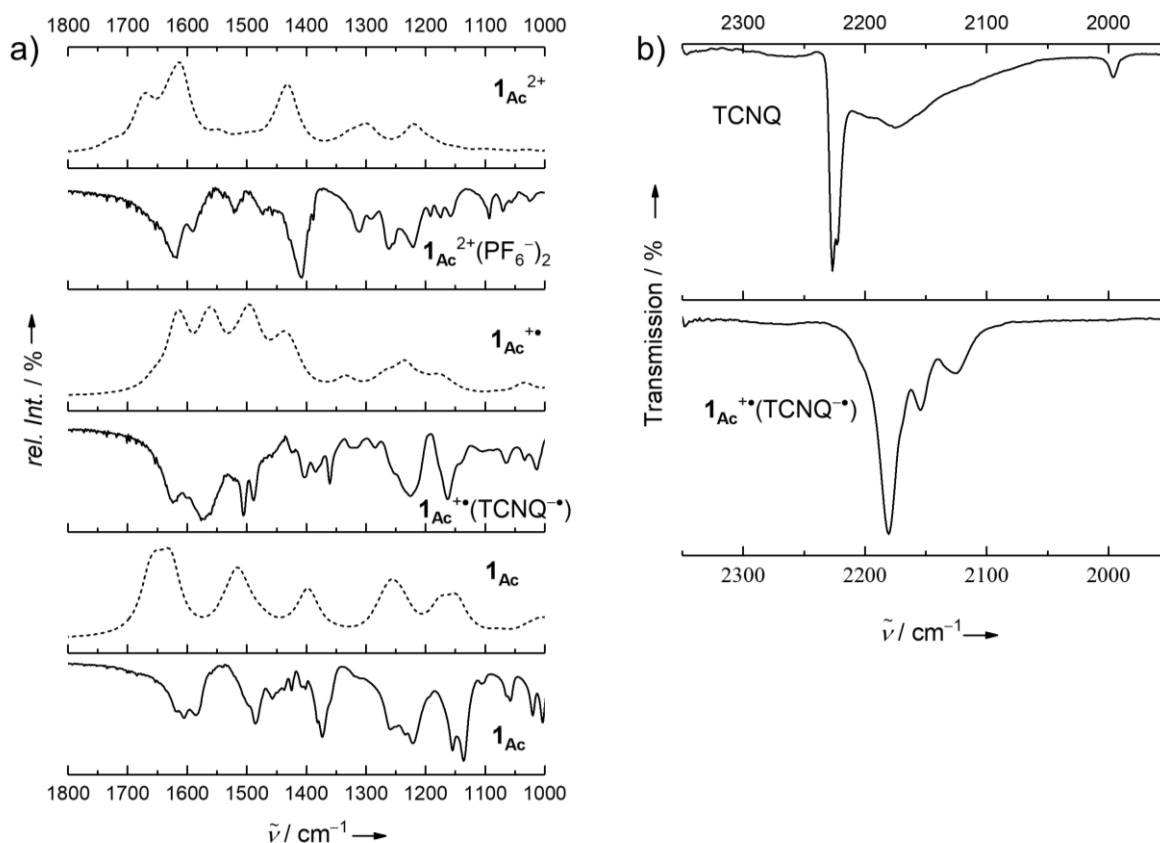


Abbildung 2.5. a) IR-Spektren (CsI-Matrix bei RT) für 1_{Ac} , $1_{Ac}^{++}(TCNQ^{\bullet-})$ und $1_{Ac}(PF_6^-)_2$ (jeweils durchgezogene Linie) im Vergleich zu DFT-berechneten Frequenzen (B3LYP/def2-TZVPP, gestrichelte Linie). b) Verschiebung der $\tilde{\nu}_{C\equiv N}$ -Schwingung von TCNQ durch Reduktion zu $TCNQ^{\bullet-}$ (CsI-Matrix bei RT).

^[viii] Standardfehler des arithmetischen Mittels der Bindungslängen d aus Tabelle 2.3 nach der Formel:

$$Abw. = \sqrt{\frac{(d(RSA) - d(DFT))^2}{n(\text{Anzahl der Bindungslängen})}}$$

2.1 Bisguanidino-benzolderivate mit zusätzlichen Sauerstoffdonoren

Tabelle 2.3. Ausgewählte Bindungsparameter (Bindungslängen in Å, Diederwinkel in °) der DFT-optimierten Strukturen (B3LYP/def2-TZVPP).

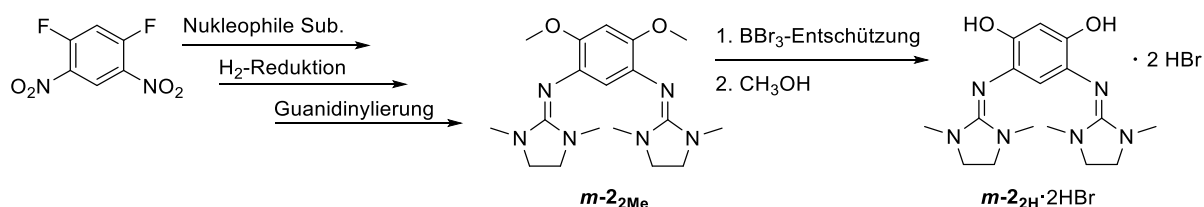
	$2_{Ac^{+•}}$	$2_{Et^{+•}}$	$1_{Ac^{+•}}$	1_{Ac}	$1_{Ac^{2+}}$
N1-C1/N4-C2	1.333/1.343	1.332/1.344	1.350/1.334	1.406/1.400	1.295/1.282
N1-C7/N4-C12	1.301/1.310	1.304/1.310	1.324/1.316	1.288/1.286	1.382/1.355
C1-C2/C4-C5	1.472/1.417	1.467/1.433	1.471/1.417	1.414/1.383	1.542/1.458
C2-C3/C6-C1	1.422/1.423	1.410/1.414	1.424/1.419	1.411/1.413	1.441/1.432
C3-C4/C5-C6	1.365/1.361	1.377/1.371	1.361/1.367	1.374/1.374	1.347/1.357
O1-C4/O2-C5	1.344/1.346	1.350/1.352	1.346/1.343	1.375/1.376	1.323/1.313
$\angle(N1N2N3, C_6)$	69.5	70.6	62.7	71.9	85.9
$\angle(N4N5N6, C_6)$	54.6	54.4	77.2	72.6	82.0

Werden nun die berechneten Strukturen von $1_{Ac^{+•}}$ bzw. $2_{Ac^{+•}}$ mit den neutralen und dikationischen Strukturen verglichen, fällt auf, dass insbesondere die aufgeführten C-N-Bindungen und die C1-C2-Bindung mit dem Ladungszustand variieren und diese Bindungslängen zwischen denen des Dikations und denen des Neutralliganden liegen. Mit den Diederwinkeln $\angle(N1N2N3, C_6)$ und $\angle(N4N5N6, C_6)$, die die Orientierung der C(NMe)₂-Gruppen gegenüber des C₆-Rings angeben, kann nicht auf den Ladungszustand 0, +1, +2 geschlossen werden. Ausfällig ist jedoch, dass in allen L^{+•}-Strukturen die Differenz beider Diederwinkel am größten ausgeprägt ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die 5,6-Bisguanidino-benzodioxole 1_{Ac} , 2_{Ac} und das 6,7-Bisguanidino-benzodioxin 2_{Et} als zwei Einlelektronendonoren mit den Ladungszuständen 0, +1, +2 fungieren können. Die Donorstärke kann durch Modifizieren der Sauerstoffschutzgruppe (R_{Et}/R_{Ac}) und der Guanidinosubstituenten (R_G) beeinflusst werden.

2.1.2 1,5-Bisguanidinofunktionalisierte Resorcin-Derivate

Ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol können die Fluoratome mittels nukleophiler aromatischer Substitution durch Methoxygruppen ersetzt werden.^[160–162] Nach anschließender Hydrierung wird selektiv das Diamin erhalten, das wiederum als Dihydrochlorid isoliert wird. Eine Hydrierung mit Hydrazin-Monohydrat als Wasserstoff-Ersatz kommt nicht in Frage, da ¹H-NMR-Spektren darauf hindeuten, dass bei der Reaktion eine der Methoxygruppen teilweise entfernt wird. Die Guanidinylierung erfolgt unter Standardreaktionsbedingungen (siehe 4.2.6) und das Dimethoxy-bisguanidinobenzol *m-2*₂Me wird aufgereinigt, indem es im leicht basischen extrahiert und das erhaltene Rohprodukt sublimiert wird.



Schema 2.4. Synthese des neuen Bisguanidins *m-2*₂Me und dessen Entschützung zu dem ersten 1,5-Bisguanidinoresorcin *m-2*₂H·2HBr.

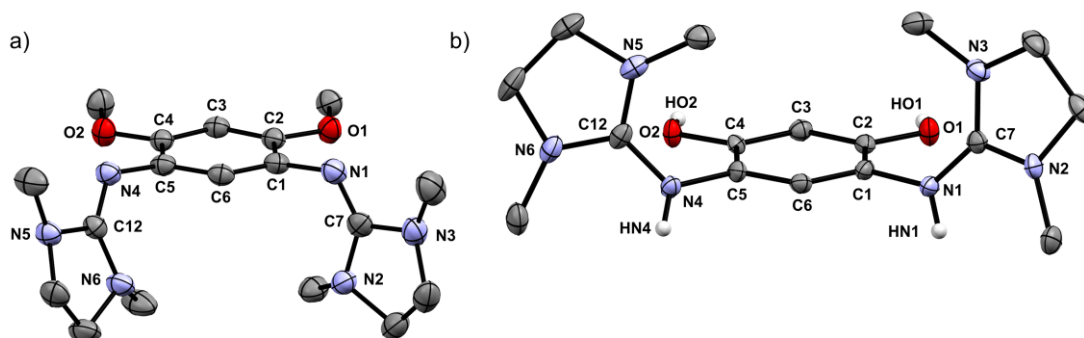


Abbildung 2.6. Kristallstruktur von *m-2*₂Me und die des doppelt-protonierten Bisguanidinoresorcins [*m-2*₂H·2H]²⁺.

Die Methoxygruppen können mit BBr₃ bei –80°C ohne Zersetzung der Guanidinogruppen entschützt werden. Anstatt mit Wasser wird die Reaktion mit Methanol gequencht, da *m-2*₂H·2HBr in Wasser besser löslich ist als in organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, CHCl₃ und Et₂O. Der bei Zugabe von Methanol entstehende Borsäuremethylester ist flüchtig und kann im Vakuum entfernt werden. Die neuen Verbindungen *m-2*₂Me und *m-2*₂H·2HBr sind röntgenkristallographisch bestätigt (siehe Abbildung 2.6 und Bindungsparameter in Tabelle 2.4) und in 76%iger und 78%iger Ausbeute hergestellt worden.

Im Gegensatz zu *ttmgb*, den 5,6-Bisguanidino-benzodioxolen (**L** = **1Ac**, **2Ac**) und 6,7-Bisguanidino-benzodioxin (**L** = **2Et**; siehe Abbildung 2.1), weist das Cyclovoltammogramm von *m-22Me* zwei deutlich voneinander getrennte $1e^-$ -Redoxprozesse mit $E_{1/2}(m-22Me^{+•}/m-22Me) = -0.31$ V und $E_{1/2}(m-22Me^{2+}/m-22Me^{+•}) = -0.01$ V auf (siehe Abbildung 2.7b). Die Komproportionierungsenthalpie ΔG_{Kom} beträgt demnach -28.9 kJ mol $^{-1}$. Die berechneten Ionisierungsenergien $I_1 = 5.29$ eV und $I_2 = 8.59$ eV sind mit denen der *ortho*-Bisguanidine **L** vergleichbar, sodass die höhere Komproportionierungsenthalpie ΔG_{Kom} des *meta*-Bisguanidins anhand der berechneten Ionisierungsenergien am isolierten Molekül nicht erklärt werden kann.

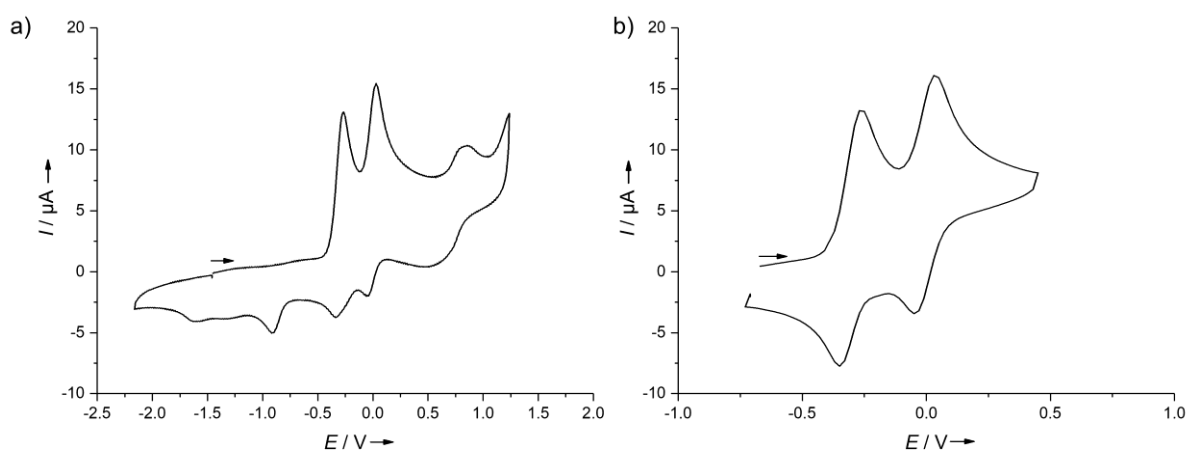
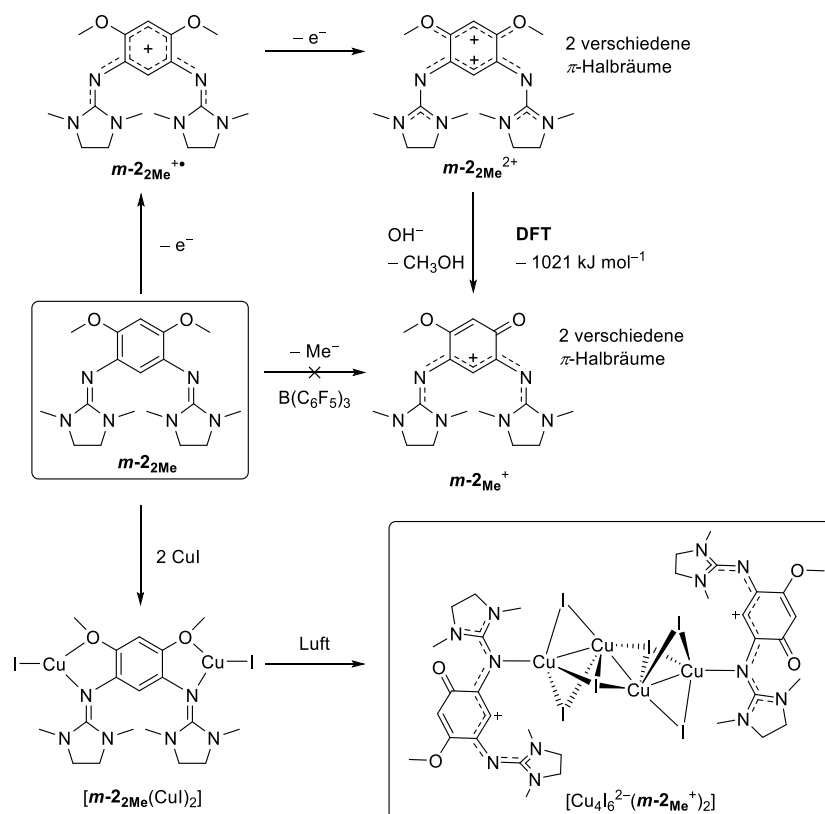


Abbildung 2.7. a) CV-Messungen bei 100 mV s $^{-1}$ in CH $_2$ Cl $_2$ von *m-22Me*. b) Dessen zwei reversible Redoxprozesse.

Eventuell führen Lösungsmittelleffekte verstärkt zur Ausbildung zweier unterschiedlicher π -Halbräume (siehe Schema 2.5). Die Methoxygruppen vermögen die positive Ladung des π -Halbraums schlechter zu stabilisieren als Guanidinogruppen, sodass die Oxidation zum Dikation im Vergleich zu den *ortho*-Bisguanidinen **L** bei höheren Potentialen zu beobachten ist. Eine weitere Oxidation bei $E_{\text{ox}} = 0.83$ V führt zur Zersetzung der Verbindung (siehe Abbildung 2.7b). Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern Signale mehrerer Zersetzungsprodukte zu erkennen sind, führt die chemische Oxidation mit 2 äq. $\text{Fc}^+(\text{PF}_6^-)$ oder 2 äq. $\text{Ag}^+(\text{PF}_6^-)$ nicht selektiv zum Dikation $m-22Me^{2+}$. Bei chemischer Oxidation mit 1 äq. $\text{Fc}^+(\text{PF}_6^-)$, $\text{Ag}^+(\text{PF}_6^-)$ oder TCNQ werden in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern keine Signale beobachtet, sodass eine oder mehrere paramagnetische Spezies gebildet werden. Durchgeführte Kristallisationsansätze nach den Oxidationsversuchen haben unter den getesteten Bedingungen keine Ergebnisse geliefert.

$m\text{-}2\text{Me}$ könnte als bis-bidentater Brückenligand fungieren, bei dem die Methoxyfunktionen als hemilabile Sauerstoffdonoren anzusehen sind. Die Umsetzung mit CuCl_2 bzw. $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ führt in beiden Fällen zu einem violetten, paramagnetischen Produkt, dessen Signal im FAB-MS-Spektrum bei $m/z = 345.3$ ($m\text{-}2\text{Me}^+$) auf eine Methylgruppeneliminierung hinweist. Umsetzungen mit 2 äq. CuI führen zu dem postulierten binuklearen Komplex $[m\text{-}2\text{Me}(\text{CuI})_2]$ (siehe Schema 2.5). Eine typische Tieffeldverschiebung wird im ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN (6.45 u. 6.07 ppm für H_{Ar} zu 6.50 u. 6.22 ppm) beobachtet, sowie eine Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung im IR-Spektrum (CsI-Matrix) zu geringeren Wellenzahlen (1639 zu 1606 cm^{-1}). Kommt der farblose Cu^{I} -Komplex (mutmaßlich $[m\text{-}2\text{Me}(\text{CuI})_2]$) mit Luftsauerstoff in Kontakt, verfärbt er sich ins tief Violette. Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein Signalsatz einer diamagnetischen Verbindung zu sehen ($\delta = 5.74$ (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 3.82 (s, 4H), 3.74 (s, 3H), 3.63 (s, 4H), 2.78 (s, 6H), 2.65 (s, 6H)), bei welcher nur drei Methylprotonen einer Methoxygruppe vorliegen. Dementsprechend ist die Äquivalenz der Ethylen- und Methylenprotonen beider Guanidino-Substituenten aufgehoben. In der RSA von den aus CH_3CN erhaltenen Kristallen zeigt sich, dass es sich hierbei um die Verbindung $[\text{Cu}_4\text{I}_6^{2-}(m\text{-}2\text{Me}^+)_2]$ handelt.



Schema 2.5. Eliminierung einer Methylgruppe über eine nukleophile Substitution nach Oxidation ist ein möglicher Zersetzungsgrad zu $m\text{-}2\text{Me}^+$. Nicht eingerahmt sind postulierte bzw. nicht experimentell belegte Strukturen.

Demnach ist ein möglicher Zersetzungspfad von $m\text{-}2\text{Me}^{2+}$ eine nukleophile Substitution. In einer Modellreaktion von $m\text{-}2\text{Me}^{2+}$ mit einem OH^- -Nukleophil und einer CH_3OH -Eliminierung ist die Bildung von $m\text{-}2\text{Me}^+$ thermodynamisch begünstigt (siehe Schema 2.5). Die Reaktion von $m\text{-}2\text{Me}$ mit 2 äq. $\text{Fc}^+(\text{PF}_6^-)$ in D_2O führt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch zu einem Produktgemisch. Weitere Oxidationsversuche an Luft mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+(\text{PF}_6^-)$ in CD_3CN zeigen, dass bei Verwendung von 1 äq. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+(\text{PF}_6^-)$ $m\text{-}2\text{Me}$ selektiv und vollständig zu $m\text{-}2\text{Me}^+$ oxidiert wird.

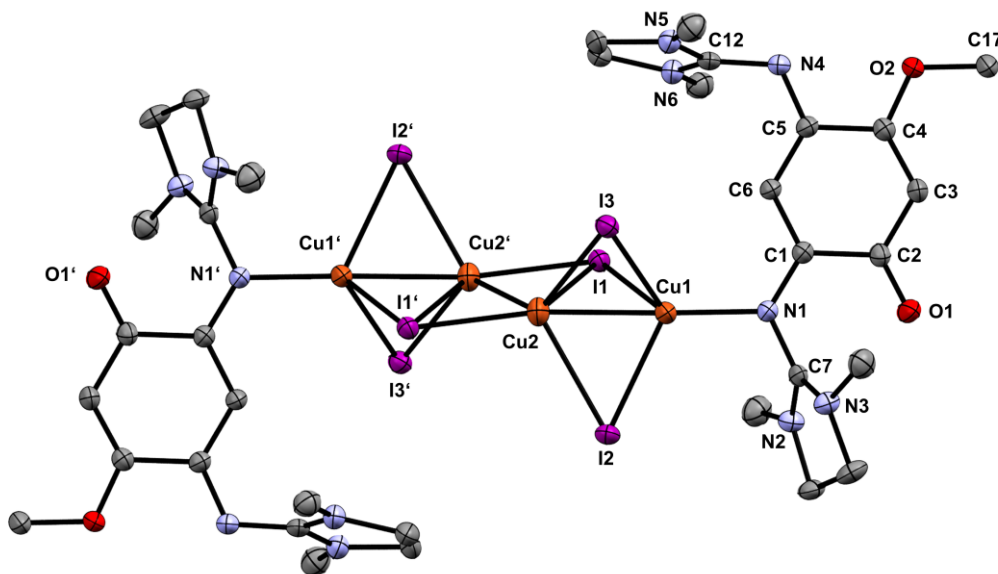


Abbildung 2.8. Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4\text{I}_6^{2-}(\text{m}\text{-}2\text{Me}^+)_2]$.

Erste Versuche, den ungeschützten $[\text{N},\text{O};\text{O}',\text{N}']$ -Brückenliganden durch Deprotonierung in die Resorcin-Form $m\text{-}2\text{H}$ zu überführen, zeigen, dass das Resorcin $m\text{-}2\text{H}$ sehr oxidationsempfindlich ist. An Luftsauerstoff bildet sich selektiv die chinoide Form $m\text{-}2$ (siehe Schema 2.6). In CH_3OH lässt sich die Oxidation optisch verfolgen. Die zuvor farblose Lösung von $m\text{-}2\text{H}\cdot 2\text{HBr}$ verfärbt sich nach Zugabe von 2 äq. Base (z. B. $(\text{NBu}_4^+)\text{OH}^-$) an Luft violett. TDDFT-Untersuchungen legen nahe, dass es sich bei der breiten Absorption bei ca. 560 nm um einen $\pi_{\text{HOMO}}\text{-}\pi^*_{\text{LUMO}}$ -Übergang handelt (Abbildung 2.9).

Bei Komplexierungsversuchen des durch Deprotonierung mit 2 äq. $\text{NBu}_4^+(\text{OH}^-)$ *in-situ* an Luft erzeugten m -Chinon $m\text{-}2$ mit 2 äq. CuI bildet sich laut RSA der aus CH_3CN erhaltenen Kristalle nicht der diamagnetische Komplex $[m\text{-}2(\text{CuI})_2]$ oder dessen Koordinationspolymer, sondern u.a. ein mononuklearer Cu^{II} -Komplex. Eventuell handelt es sich hierbei um ein Nebenprodukt. Der zwitterionische Ligand $m\text{-}2$ wird im Laufe der Reaktion zusätzlich am C₆-Ring iodiert. Hierbei ist hervorzuheben, dass es sich um den ersten quadratisch-planaren Cu^{II} -Komplex ($\angle_{\text{Dieder}}(\text{CuN1O1}, \text{CuN7O3}) = 1.2^\circ$) mit einem Guanidin-Hybridliganden handelt (siehe Abbildung 2.10).

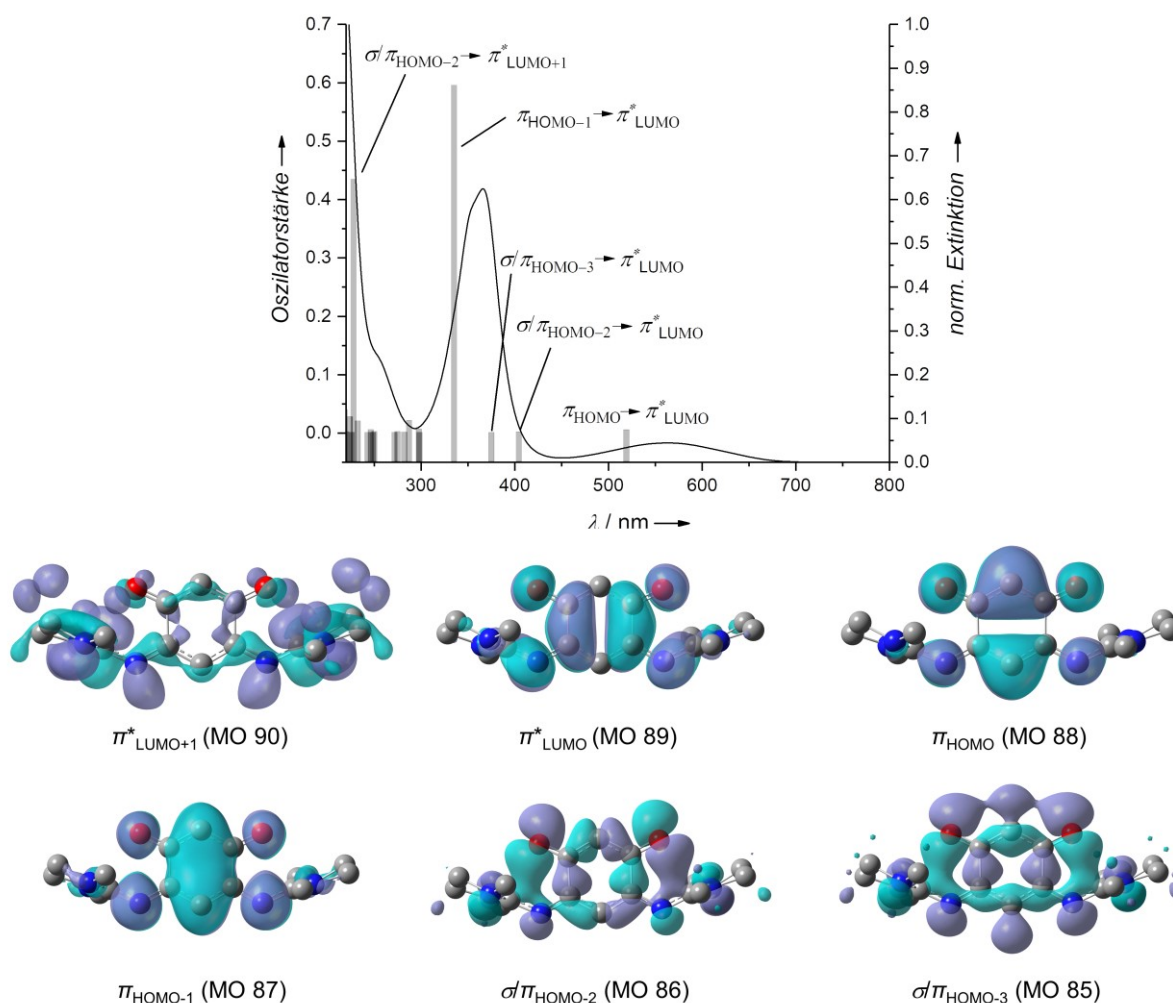
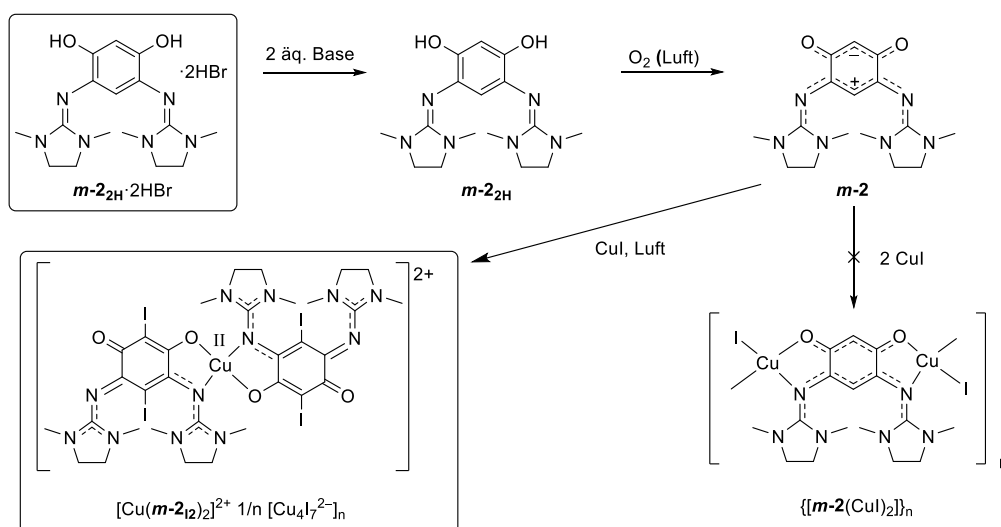
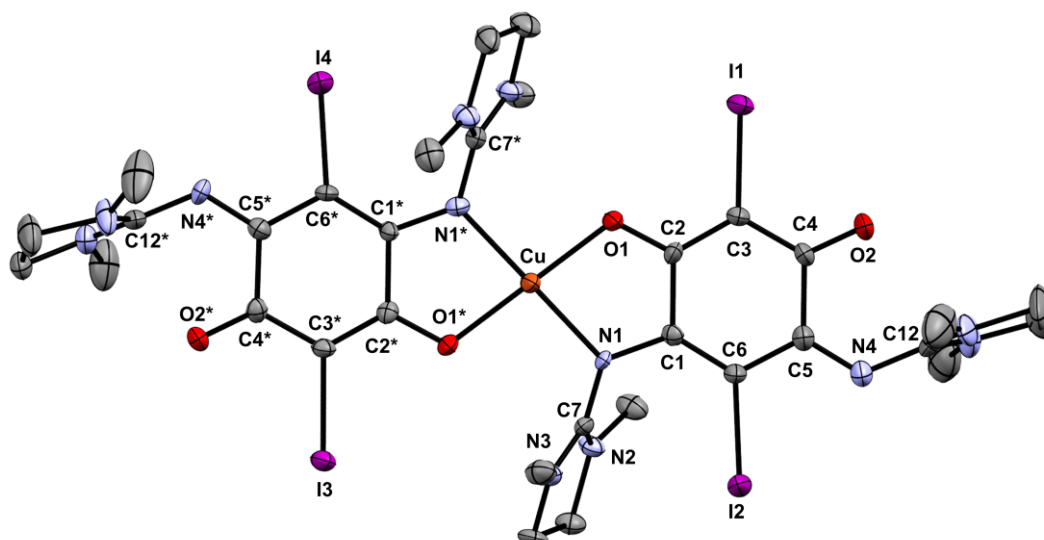


Abbildung 2.9. UV/VIS-Spektrum von **m-2** in CH₃OH mit den Absorptionsbanden 262 (Schulter), 366, 564 nm und TDDFT-Übergänge (B3LYP/def2-TZVPP), sowie beteiligte MO einzelner TDDFT-Übergänge.



Schema 2.6. Bildung des ersten strukturell charakterisierten, quadratisch-planaren Cu^{II}-Guanidin-Hybridliganden-Komplex. Nicht eingerahmte Strukturen sind postulierte bzw. nicht experimentell belegte Strukturen.

Abbildung 2.10. Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu}(\mathbf{m-21})_2]^{2+}$.

Aufgrund der σ - und π -Bindungsanteile der koordinativen $\text{N}_{\text{Guanidin}}\text{-Cu}$ -Bindung wird in der Regel eine verzerrte Struktur beobachtet (siehe 1.2.3 und 1.2.4). Es ist anzunehmen, dass der Guanidin-Hybridligand **m-21** auch eine π -Akzeptorfähigkeit besitzt und dass eine quadratisch-planare Anordnung auch aus sterischen Gründen möglich ist. Die gewählte *Lewis*-Schreibweise in Schema 2.6 basiert auf einer Bindungslängenanalyse der RSA. Ausgewählte Bindungsparameter von $[(\mathbf{m-21})_2\text{Cu}]^{2+}$ sind in Tabelle 2.4 aufgelistet. Das Gegenion ist ein CuI -Koordinationspolymer der Zusammensetzung $1/n [\text{Cu}_4\text{I}_6^{2-}]_n$. Um Nebenreaktionen wie u.a. die Iodierung des C_6 -Ringes zu unterbinden, sollte für weitere Komplexierungsversuche des Chinons **m-2** die Wahl auf andere Metallsalze fallen.

Tabelle 2.4. Ausgewählte Bindungsparameter (Bindungslängen in Å, Diederwinkel in °).

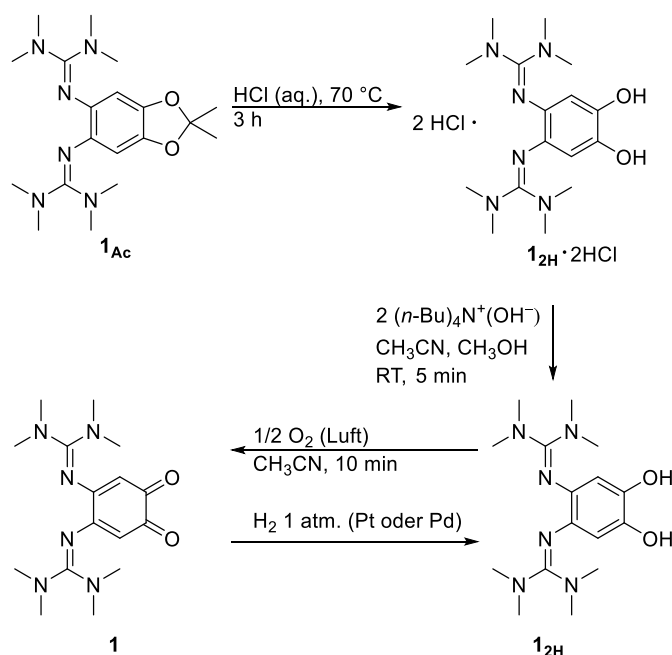
	m-2Me	m-21 ·2HBr	$[\text{Cu}_4\text{I}_6^{2-}(\mathbf{m-2Me-CH}_3^+)_2]$	$[(\mathbf{m-21})_2\text{Cu}]^{2+}$ [a]
N1-C1/N4-C5	1.418(3)/1.419(3)	1.430(3)/1.443(3)	1.340(5)/1.319(4)	1.367(7)/1.278(8)
N1-C7/N4-C12	1.285(3)/1.288(3)	1.344(3)/1.331(4)	1.384(4)/1.366(5)	1.371(8)/1.366(8)
C1-C2/C4-C5	1.408(4)/1.400(4)	1.394(4)/1.401(3)	1.511(5)/1.497(5)	1.504(7)-1.553(7)
C2-C3/C6-C1	1.386(3)/1.398(3)	1.394(3)/1.384(4)	1.449(6)/1.378(5)	1.353(8)-1.385(7)
C3-C4/C5-C6	1.400(3)/1.392(3)	1.398(3)/1.380(3)	1.352(6)/1.408(5)	1.424(8)-1.438(7)
O1-C2/O2-C4	1.381(3)/1.381(3)	1.357(3)/1.349(3)	1.233(5)/1.331(5)	1.279(7)/1.233(8)

[a] C-C-, C-O-, C-N-Bindungen in beiden Liganden sind **m-21** ähnlich. Es wird die mittlere Bindungslänge für die C-O- sowie C-N-Bindungen und für die C-C-Bindungslängen die Spannweite angegeben.

	$[\text{Cu}_4\text{I}_6^{2-}(\mathbf{m-2Me-CH}_3^+)_2]$	$[(\mathbf{m-21})_2\text{Cu}]^{2+}$
Cu-N1	2.000(3)	Cu-O1/Cu-O3
Cu1-Cu2	2.470(1)	Cu-N1/Cu-N7
Cu2-Cu2'	2.676(1)	$\angle(\text{CuN1O1}, \text{CuN7O3})$
Cu1-I1	2.549(1)	1.2

2.1.3 4,5-Bisguanidino-catechole und -*o*-benzochinone (GFD)

Die Abspaltung der Acetalgruppe von **1_{Ac}** und **2_{Ac}** erfolgt in 70 °C warmer Salzsäure. Entsprechend lassen sich 4,5-Bisguanidino-dioxole (4,5-GFD) als Hydrochloride in der protonierten Catecholform in Ausbeuten von über 90% isolieren. In reinem Wasser findet keine Abspaltung statt, auch nicht nach mehrtägigem Refluxieren. Die Schwierigkeit der sehr selektiven Acetalentschützung mit Salzsäure besteht darin, Wasserverunreinigungen von der polaren Verbindung **1_{2H}·2HCl** bzw. **2_{2H}·2HCl** zu entfernen. Hierzu werden Wasserrückstände mit Et₂O herausgeschleppt und der Rückstand in Methanol gelöst. Durch Zugabe eines 10-fachen Überschuss von Et₂O fällt das Produkt als feines Präzipitat aus und letzte Wasserverunreinigungen werden mit trockenem Et₂O herausgewaschen. Alternativ lässt sich das Acetal auch mit einem Essigsäure-Wassergemisch (4:1) bei 100 °C spalten. Das isolierte farblose Produkt weist die Zusammensetzung **1_{Ac}·2HOAc·H₂O** auf und ist jedoch wesentlich oxidationsempfindlicher als **1_{Ac}·2HCl**, was mit der größeren Basizität des Acetats im Vergleich zu der des Chlorids zu erklären ist.



Schema 2.7. Synthese des ersten redoxaktiven 4,5-Bisguanidino-*o*-benzochinons **1**. Der Ethylen-verbrückte GFD **2_{2H}·2HCl** kann analog aus **2_{Ac}** hergestellt werden und die Catecholform **2_{2H}** und die Chinonform **2** sind analog herstellbar.

Die durch Et₂O-Diffusion in eine DMSO-Lösung von **1_{2H}·2HCl** bzw. **2_{2H}·2HCl** erhaltenen Kristalle, sind röntgenkristallographisch untersucht worden. Typische aromatische C_{Ar}-C_{Ar}-Bindungslängen und nahezu gleiche C-N-Bindungslängen liegen vor, sodass in jeder Guanidineinheit eine positive Ladung delokalisiert ist (siehe unter Abbildung 2.11).

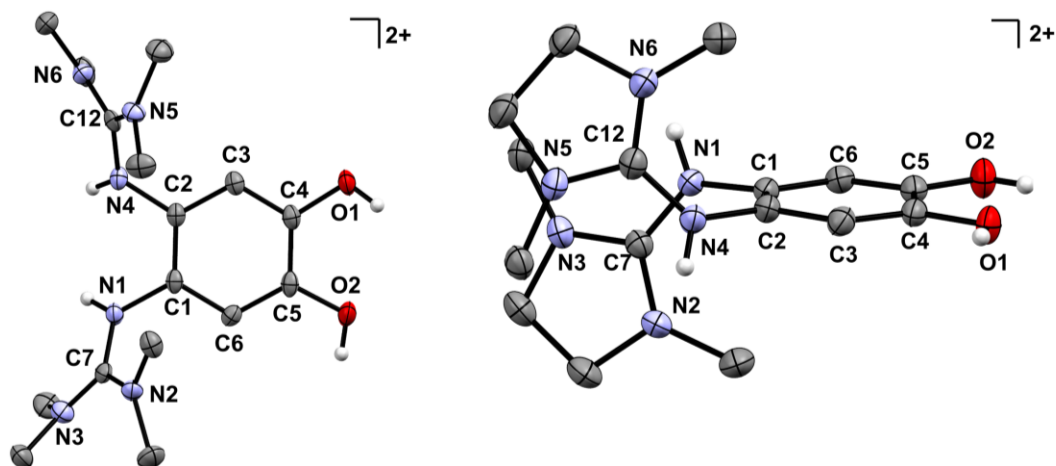
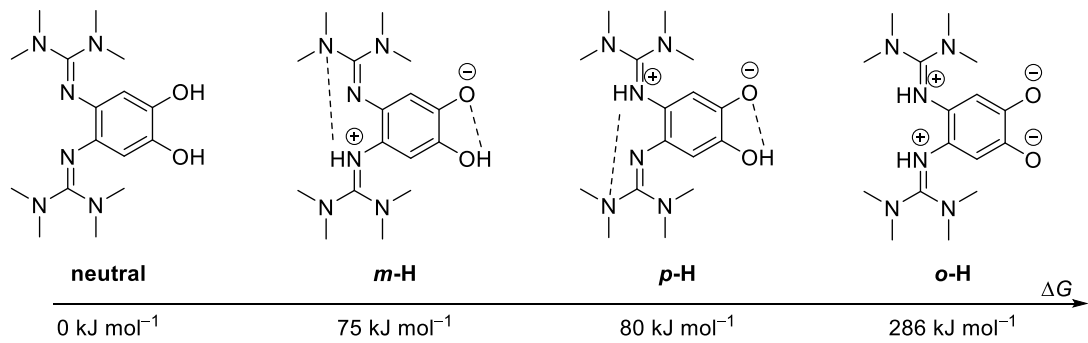


Abbildung 2.11. Kristallstruktur der $[N,N';O,O']$ -Brückenliganden $\mathbf{12H} \cdot 2\text{HCl}$ und $\mathbf{22H} \cdot 2\text{HCl}$ in ihrer protonierten Catecholform. Cl^- -Gegenionen sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å. Für $\mathbf{12H} \cdot 2\text{HCl}$: $C_{\text{Ar}}-C_{\text{Ar}}$ 1.381(5)-1.400(5), C1-N1/C2-N4 1.428(5)/1.423(5), C7-N bzw. C12-N 1.332(5)-1.352(5), C4-O1/C5-O2 1.368(5)/1.355(4). Für $\mathbf{22H} \cdot 2\text{HCl}$: $C_{\text{Ar}}-C_{\text{Ar}}$ 1.384(3)-1.400(3), C1-N1/C2-N4 1.437(2)/1.426(2), C7-N bzw. C12-N 1.328(2)-1.345(2), C4-O1/C5-O2 1.363(2)/1.360(2).

$\mathbf{12H} \cdot 2\text{HCl}$ bzw. $\mathbf{22H} \cdot 2\text{HCl}$ lässt sich bis zu 4-fach zu $\mathbf{12H}^{2-}$ bzw. $\mathbf{22H}^{2-}$ deprotonieren. Doppelte Deprotonierung führt hingegen zu $\mathbf{12H}$ und $\mathbf{22H}$. Das Entfernen der korrespondierenden Säure zur eingesetzten Base stellt aufgrund der *Brønsted*- & *Lewis*-Azidität von $\mathbf{12H}$ bzw. $\mathbf{22H}$ eine Herausforderung dar. Die korrespondierende Säure der organischen Neutralbasen wie z.B. *hppH*, NEt_3 oder *btmgb* lässt sich nicht abtrennen, möglicherweise aufgrund von Wasserstoffbrückenbildung. Im Falle der Alkalibasen LiOH , NaOH , CsOH , Cs_2CO_3 , LiHMDS , KHMDS ist es nicht geglückt, das entstehende Alkalichlorid von der polaren Verbindung $\mathbf{12H}$ bzw. $\mathbf{22H}$ abzutrennen, wie die zu niedrigen C,H,N-Werte der Elementaranalysen und ^7Li -NMR-Spektren zeigen. Eine reduzierte Wechselwirkung des Kations mit der Catecholform und gute Löslichkeitseigenschaften weist die Base $(\text{NBu}_4^+)\text{OH}^-$ auf, sodass das Kuppelprodukt $(\text{NBu}_4^+)\text{Cl}^-$ herausgewaschen werden kann. Die isolierte Verbindung $\mathbf{12H}$ (ca. 60% Ausbeute) ist äußerst luftempfindlich, auch als Festkörper. Kleinste Sauerstoffkonzentrationen führen zur sofortigen Rotfärbung. Eine starke Rotverschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{O-H}}$ -Schwingung ($\tilde{\nu}_{\text{O-H}} \sim 3200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum (CsI -Matrix) indiziert, dass die $\mathbf{12H}$ -Moleküle im Festkörper über intermolekulare Wasserstoffbrücken verbunden sind. Bezüglich DFT-Untersuchungen existiert $\mathbf{12H}$ als isoliertes Molekül in der neutralen Catecholform anstatt als zwitterionisches Protomer (Schema 2.8). $\mathbf{12H}$ ist nur in protischen Lösungsmitteln wie CH_3OH löslich, aber nicht in CH_3CN oder DMSO . An Luft wird $\mathbf{12H}$ selektiv zum Chinon $\mathbf{1}$ oxidiert. Aufgrund von ähnlichen Lösungseigenschaften von $\mathbf{1}$ und $(\text{NBu}_4^+)\text{Cl}^-$ wird das Kuppelprodukt vor der Oxidation entfernt. ^1H -NMR-Spektren in CD_3OD zeigen, dass die Oxidation an Luft ohne Zugabe eines Katalysators nach wenigen Minuten unter Rotverfärbung quantitativ abgeschlossen ist.



Schema 2.8. Vier mögliche Protomere des Catechols 1_{2H} und deren freie Enthalpie (B3LYP/def2-TZVPP) bezüglich der Neutralform.

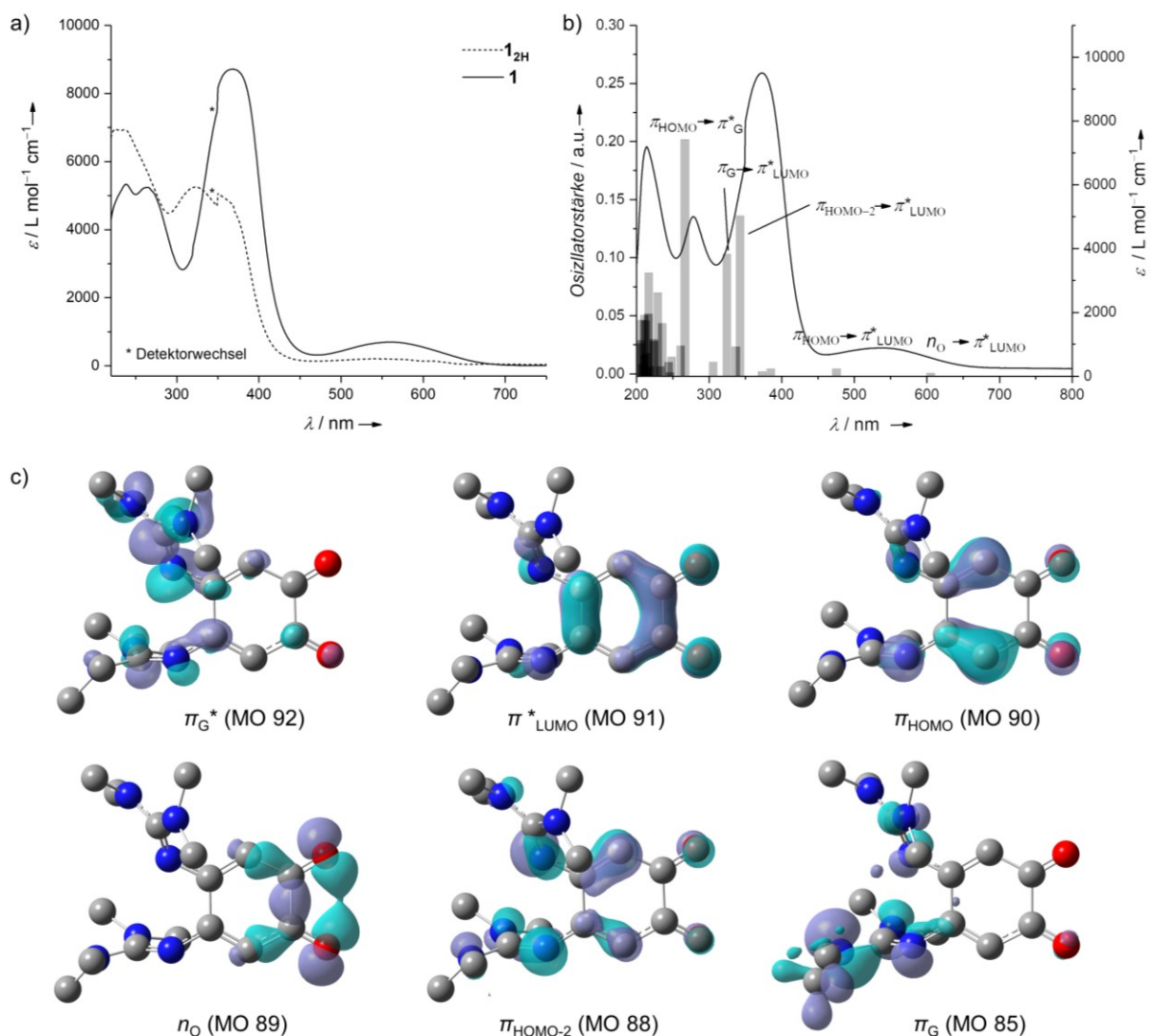
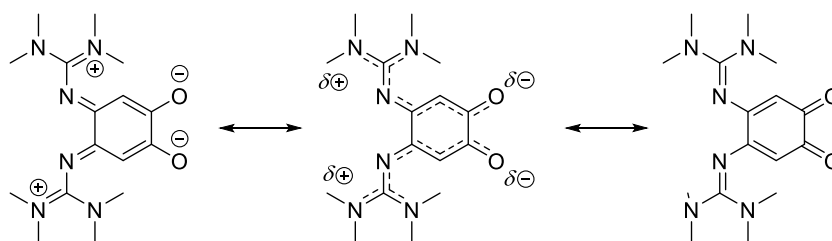


Abbildung 2.12. a) UV/VIS-Spektren in CH_3OH . b) UV/VIS-Spektrum in CH_3CN und TDDFT-berechnete Übergänge (B3LYP/def2-TZVPP, ohne COSMO). c) Beteiligte MO einzelner TDDFT-Übergänge.

Die DFT-berechnete freie Reaktionsenthalpie ΔG_R der Oxidation mit O_2 von **1**_H zu **1** und zu Wasser ist mit -136 kJ mol^{-1} stark exergon und ist damit ca. doppelt so groß wie die des unsubstituierten *o*-Benzochinons (-68 kJ mol^{-1}). Die rote Farbe nach der Oxidation äußert sich im UV/VIS-Spektrum darin, dass in CH_3OH Übergänge bei 268, 369 und 559 nm zu sehen sind (siehe Abbildung 2.12). In einer CH_3CN -Lösung ist der 559 nm Übergang ($\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^*_{LUMO}$) zu 539 nm blauverschoben, die Übergänge 372 nm (intramolekular CT $\pi_G \rightarrow \pi^*_{LUMO}$ und $\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_G$) und 278 nm ($\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi^*_G$) sind dagegen rotverschoben. In der DFT-optimierten Struktur des *o*-Benzochinons **1** zeichnet sich anhand der Bindungslängen nur ein sehr schwacher zwitterionischer Charakter ab, da die C-O-Bindungen (1.219 vs. 1.209 Å) und die C=C-Bindungen (1.363 vs. 1.243 Å) nur wenig länger als die im unsubstituierten *o*-Benzochinon sind.



Schema 2.9. Zwitterionischer Charakter der 4,5-Bisguanidino-*o*-benzoquinone am Beispiel von **1**.

Über Tage treten im 1H -NMR-Spektrum vermehrt weitere Signale auf, sodass angenommen werden kann, dass eine langsame Zersetzung des Liganden eintritt. Isolierungsversuche haben zur verstärkten Zersetzung geführt, sodass intermolekulare Degradationswege (*Diels-Alder* Reaktion und *Michael*-analoge Reaktionen) wie im Falle des unsubstituierten *o*-Benzochinons denkbar sind. Demnach sind nur frisch angesetzte Lösungen von **1** verwendet worden.

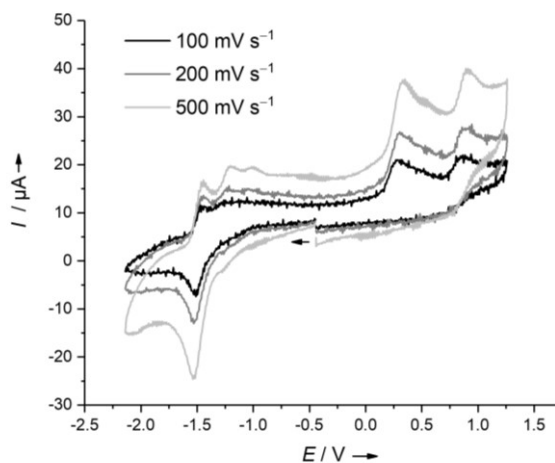
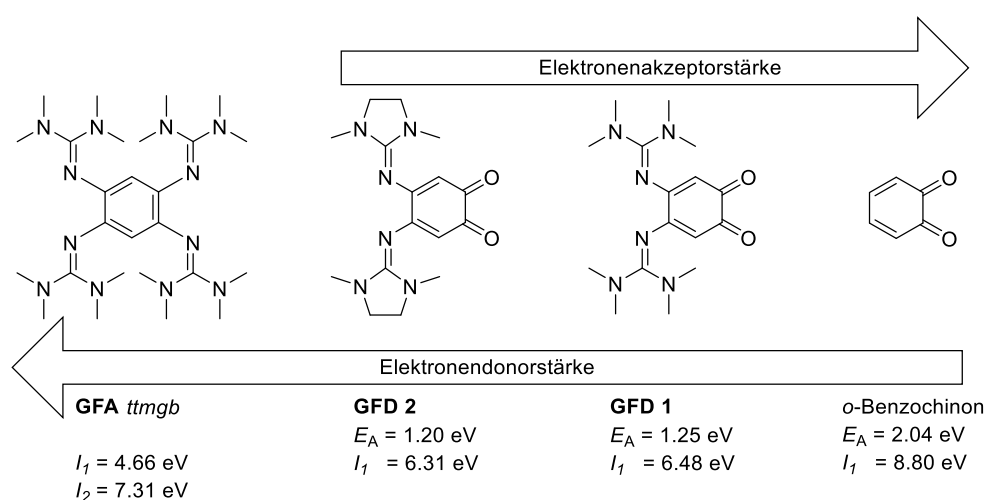


Abbildung 2.13. CV-Messungen von **1** in CH_3CN bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Potentiale sind extern auf $Fc^{+/0}$ referenziert.

Elektrochemisch ist **1** wie andere *o*-Benzochinone weniger stabil.^[163] Weder Reduktions- noch Oxidationsprozesse sind reversibler Natur (siehe u.a. CV-Messungen in Abbildung 2.13). DFT-Untersuchungen legen nahe, dass die C_{CO}-C_{CO}-Bindung mit 1.535 Å die labilste in der Struktur von **1**^{•+} ist und diese im Dikation nicht mehr vorliegt, sodass durch Oxidation die C_{CO}-C_{CO} Bindung gespalten werden könnte. Bei Reduktion ist eine intermolekulare Zersetzung durch die nukleophilen Sauerstoffdonoren denkbar. Mit Wasserstoff hingegen kann das Chinon **1** selektiv zu dem Catechol **1_{2H}** in einer heterogenen Hydrierung mit PtO₂ oder Pd/C reduziert werden. Die Hydrierung ist laut DFT-Untersuchungen weniger stark exergon als die des unsubstituierten *o*-Benzochinons (−60 vs. −128 kJ mol^{−1}).



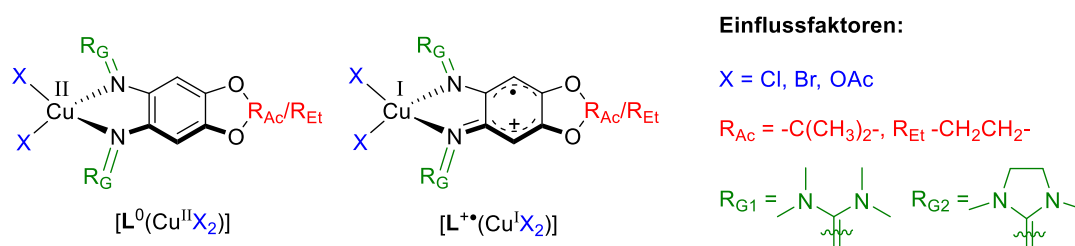
Schema 2.10. DFT-berechnete Elektronenaffinität E_A und erste Ionisierungsenergie I_1 als elektronische Eigenschaften der GFD **1** und **2** im Vergleich zu dem GFA *ttmg* und *o*-Benzochinon (B3LYP/def2-TZVPP).

Die Substitution des *o*-Benzochinons mit zwei Guanidinogruppen hat somit einen starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von **1**. Die Elektronenaffinität E_A und die erste Ionisierungsenergie I_1 wird jeweils abgesenkt: E_A von 2.04 eV (experimentell $1.90 \pm 0.13 \text{ eV}$) auf 1.25 eV und I_1 von 8.80 eV auf 6.48 eV. Erste Versuche das 4,5-Bisguanidino-*o*-dixolen **2** herzustellen zeigen, dass **2** in einer analogen Route, wie in Schema 2.7 gezeigt, zugänglich ist. DFT-Untersuchungen legen nahe, dass dessen elektronische Eigenschaften von **2** vergleichbar zu **1** sind (siehe Schema 2.10).

2.2 Kupferkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinliganden

2.2.1 Elektronische Struktur von CuX_2 -Bisguanidinkomplexen

In $\mathbf{L} = \mathbf{1}_{\text{Ac}}$, $\mathbf{2}_{\text{Ac}}$ und $\mathbf{2}_{\text{Et}}$ sind beide Guanidinogruppen *ortho* zueinander positioniert, sodass \mathbf{L} als bidentater, redoxaktiver Ligand fungieren kann. Mononukleare Komplexe sind durch Komplexierung mit wasserfreien $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2$ -Salzen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OAc}$) zugänglich, wobei der Ligand im geringfügigen Überschuss eingesetzt wird und nach Komplexierung durch Waschen mit Et_2O entfernt werden kann. Die synthetisierten mononuklearen Komplexe zeigen paramagnetisches Verhalten und bezüglich ihrer elektronischen Struktur stellen sich zwei Fragen: Ist das ungepaarte Elektron am Ligand oder am Kupferatom lokalisiert? Kann durch Variation des Liganden \mathbf{L} und der Coliganden X Einfluss auf die elektronische Struktur des Komplexes genommen werden?



Schema 2.11. Gegenüberstellung der zwei möglichen elektronischen Strukturen und untersuchte Einflussfaktoren auf die elektronische Struktur in den Komplexen $[\text{L}(\text{CuX}_2)]$.

Durch Variation der Guanidinosubstituenten, des Restes $\text{R}_{\text{Ac}}/\text{R}_{\text{Et}}$ und der Coliganden X sind sieben Komplexe in Ausbeuten von 76-98% hergestellt worden, wobei sechs der synthetisierten Komplexe röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten. Die Bindungen N1-Cu/N4-Cu aller sechs Strukturen liegen mit 1.972-2.000 Å im typischen Bereich für Cu^{II} -Komplexe (siehe Tabelle 2.5). Für Cu^{I} -Komplexe (siehe 2.2.4) sind Cu-N-Bindungslängen von ca. 2.1 Å zu erwarten. Die C-N- und C-C-Bindungslängen (siehe Auswahl in Tabelle 2.5) ähneln denen der Neutralliganden $\mathbf{1}_{\text{Ac}}$ bzw. $\mathbf{2}_{\text{Ac}}$, wobei die im Vergleich zum freien Ligand verlängerten N1-C7/N4-C12-Bindungslängen typisch für koordinierte Guanidine sind.^[110,164,165,137] Alle Bindungsparameter weisen somit auf die elektronische Struktur $[\text{L}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ hin. Der Diederwinkel $\angle(\text{CuN}_2, \text{CuX}_2)$ für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, welcher den Koordinationsmodus^[ix] verdeutlicht, liegt für die sechs Komplexe bei jeweils ca. 50° und spricht für eine verzerrte Struktur zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch. Die Verzerrung aus der

^[ix] Bei $\angle(\text{CuN}_2, \text{CuX}_2) = 0^\circ$ liegt eine quadratisch-planare und bei $\angle(\text{CuN}_2, \text{CuX}_2) = 90^\circ$ eine tetraedrische Geometrie vor.

quadratisch planare Struktur erklärt sich durch die π -Donorstärke der Guanidinliganden. Dadurch liegt auch mit dem im Vergleich zu 1_{Ac} stärkeren π -Donor 2_{Ac} in $[L(CuCl_2)]$ ein größerer Diederwinkel vor (siehe Tabelle 2.5).

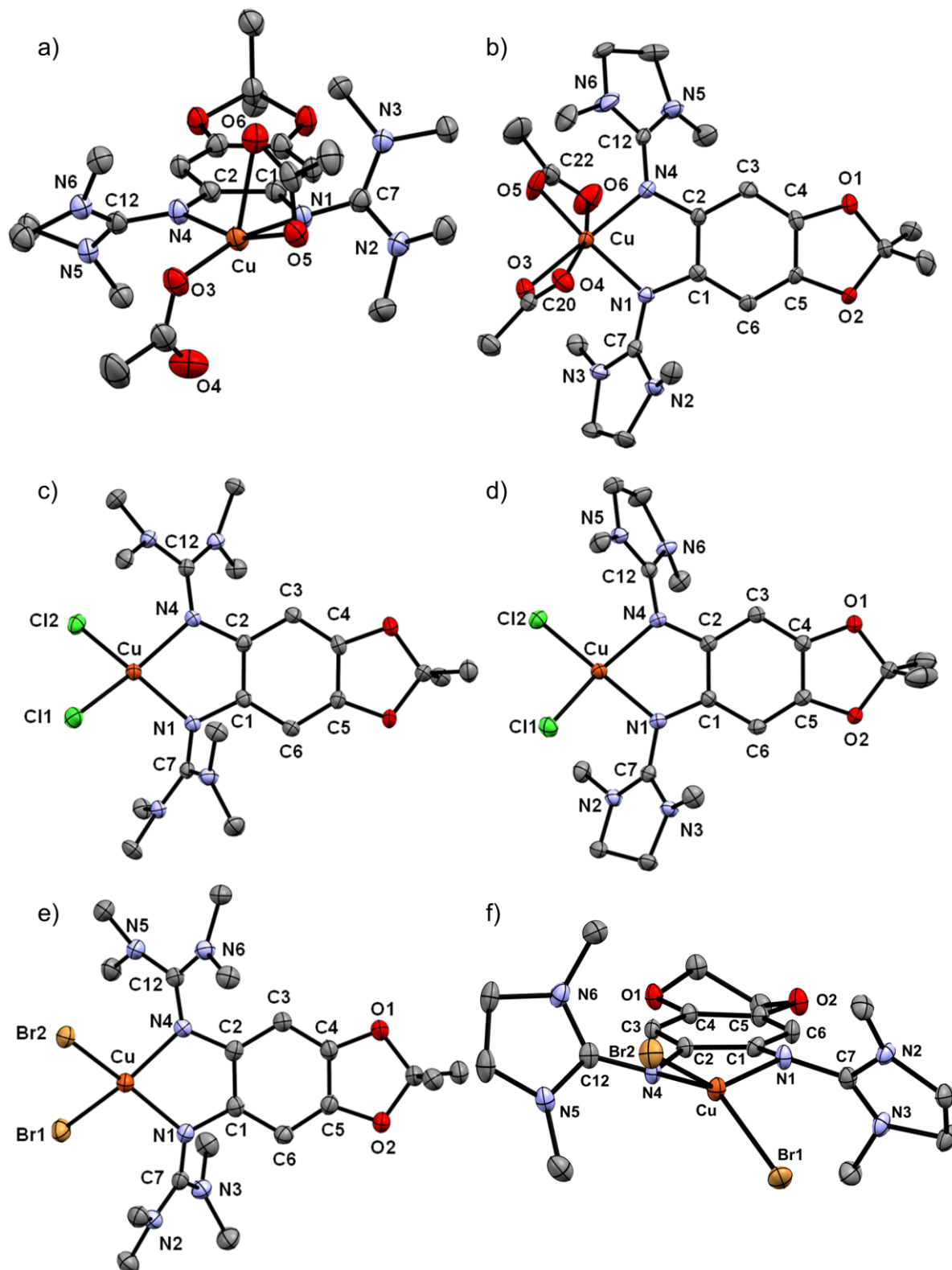


Abbildung 2.14. Kristallstrukturen der mononuklearen Komplexe $[L(CuX_2)]$: a) $[1_{Ac}\{Cu(OAc)_2\}]$, b) $[2_{Ac}\{Cu(OAc)_2\}]$, c) $[1_{Ac}(CuCl_2)]$, d) $[2_{Ac}(CuCl_2)]$, e) $[1_{Ac}(CuBr_2)]$ und f) $[2_{Et}(CuBr_2)]$.

2.2 Kupferkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinliganden

Tabelle 2.5. Ausgewählte Bindungsparameter der mononuklearen CuX_2 -Komplexe (Bindungslängen in Å, Diederwinkel am Cu-Atom in °).

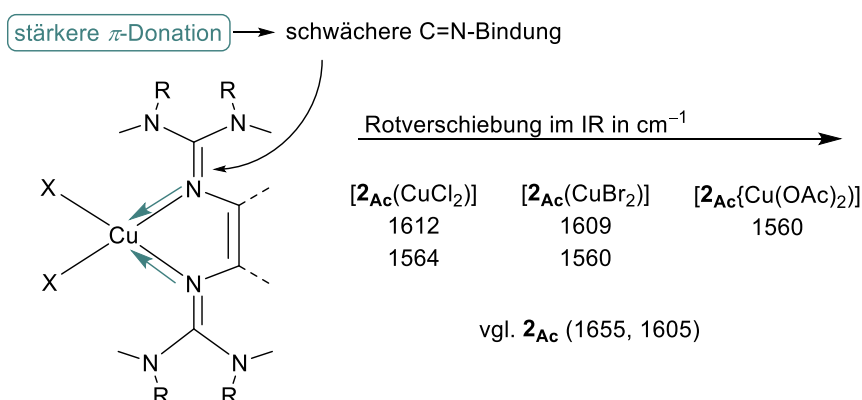
	$[\mathbf{1}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$	$[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^{[\text{a}]}$	$[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuBr}_2)]$	$\mathbf{1}_{\text{Ac}}$
C1-C2/C4-C5	1.411(3)/1.379(3)	1.396(4)/1.379(4)	1.410(6)/1.377(6)	1.410(2)/1.413(2)
N1-C1/N4-C2	1.413(3)/1.420(3)	1.423(3)/1.421(3)	1.418(5)/1.407(5)	1.410(1)/1.418(2)
N1-C7/N4-C12	1.342(3)/1.337(3)	1.352(4)/1.325(3)	1.341(6)/1.334(6)	1.292(1)/1.295(1)
N1-Cu/N4-Cu	1.988(2)/1.988(2)	1.973(2)/2.000(2)	1.978(3)/1.980(2)	
$\angle(\text{CuN}_2, \text{CuX}_2)$	- ^[c]	45.0	48.9	
	$[\mathbf{2}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$	$[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^{[\text{b}]}$	$[\mathbf{2}_{\text{Et}}(\text{CuBr}_2)]$	$\mathbf{2}_{\text{Ac}}$
C1-C2/C4-C5	1.402(6)/1.390(6)	1.408(4)/1.379(4)	1.410(3)/1.395(3)	1.418(2)/1.417(2)
N1-C1/N4-C2	1.404(5)/1.407(5)	1.408(4)/1.413(4)	1.411(3)/1.414(4)	1.402(2)/1.415(2)
N1-C7/N4-C12	1.327(5)/1.334(5)	1.343(6)/1.341(6)	1.349(3)/1.343(3)	1.293(2)/1.287(2)
N1-Cu/N4-Cu	1.979(3)/1.987(4)	1.972(4)/1.992(4)	1.981(3)/1.976(2)	
$\angle(\text{CuN}_2, \text{CuX}_2)$	- ^[c]	50.6-64.4	52.9	

^[a] Kristallstruktur ohne THF-Lösungsmittelmolekül in der $Fdd2$ Raumgruppe.

^[b] Kristalle ohne Lösungsmittelmoleküle mit zwei unterschiedlichen Raumgruppen werden erhalten. Zwei unabhängige Moleküle liegen in der $P2_1/n$ Kristallstruktur und drei unabhängige in der Raumgruppe $Pca2_1$ vor. Durchschnittsbindungsängen sind aufgelistet. Für den Diederwinkel werden große Abweichungen festgestellt, so dass die Winkelspanne angegeben wird.

^[c] Durch η^2 -Koordination der Acetato-Liganden liegt kein tetragonaler Koordinationsmodus vor.

Der Acetato-Ligand koordiniert mit beiden Sauerstoffatomen (η^2 -OAc), wobei die Cu-O4/Cu-O6-Bindungen mit 2.883/2.588 Å in $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ und mit 2.700/2.742 Å in $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ länger sind, als die Cu-O3/Cu-O5-Bindungen mit 1.943/1.986 Å in $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ und mit 1.960/1.957 Å in $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$.



Schema 2.12. π -Donation in $[\text{L}(\text{CuX}_2)]$ Komplexen. Korrelation zu den experimentell bestimmten $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ -Schwingungen.

Die Verlängerung der N1-C7/N4-C12-Bindungen durch Koordination äußert sich im IR-Spektrum darin, dass die $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ -Schwingungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind (siehe Schema 2.12). Diese Rotverschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ -Schwingung, die mit einer stärkeren π -Donation des Liganden in die koordinative Cu-N-Bindung korrelieren dürfte, ist in den

Komplexen $[2_{Ac}(CuX_2)]$ vom Coliganden X abhängig, wobei der Trend $OAc > Br > Cl$ festgestellt wird. Ein weiteres Indiz für die Stärke der π -Donation ist der Diederwinkel $\angle(CuN_2, CuX_2)$, der mit der π -Donorstärke steigt, sodass für $[2_{Ac}(CuCl_2)]$ ein höhere Diederwinkel in der RSA gemessen wird als in $[1_{Ac}(CuCl_2)]$ (siehe Tabelle 2.5). Mit höherem Diederwinkel infolge einer Verzerrung aus der quadratisch-planaren Struktur heraus sollte ein intramolekularer Elektronentransfer (IET) effizienter ablaufen können. Im Falle einer quadratisch-planaren Struktur existiert kein signifikanter Überlapp zwischen dem SOMO am Cu, welches in diesem Fall in der X_2CuN_2 -Ebene liegt, und dem π -Elektronensystem des Liganden.

Die Spindichteverteilungen aus DFT-Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVPP) zeigen, dass die jeweils Cu-basierte Spindichte den größten Beitrag zum SOMO liefert (NPA: Cu \approx 60%, X \approx 20%, N \approx 15%) und dass der Ligand L jeweils eine signifikante Spindichte aufweist, die nicht nur auf Spinpolarisation zurückzuführen ist.

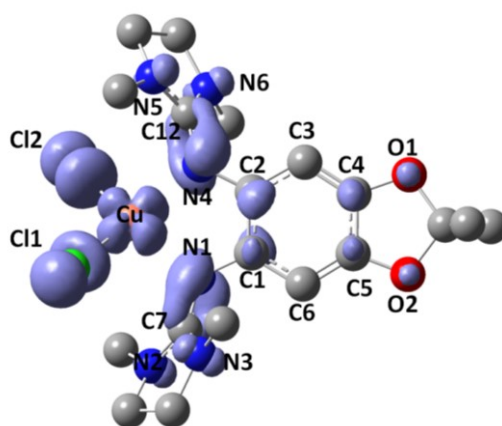


Abbildung 2.15. Spindichteverteilung von $[2_{Ac}(CuCl_2)]$ (B3LYP/def2-TZVPP, Iso-Oberfläche $0.002 e^- \text{ \AA}^{-3}$).

Tabelle 2.6. Spin-Besetzungszahlen^[x] der NATURAL POPULATION ANALYSIS (NPA, B3LYP/def2-TZVPP) und für die einzelnen Elemente aufsummiert (X = Cl, Br).

	$[1_{Ac}(CuCl_2)]$	$[2_{Ac}(CuCl_2)]$	$[1_{Ac}(CuBr_2)]$	$[2_{Et}(CuBr_2)]$	$[2_{Ac}(CuBr_2)]$
Cu	0.67	0.66	0.64	0.61	0.59
X	0.19	0.19	0.22	0.22	0.22
N	0.13	0.13	0.12	0.12	0.15
C, H, O	0.01	0.02	0.02	0.05	0.04

^[x] Mit Spin-Besetzungszahl der NPA ist die Besetzungszahl des ungepaarten Elektrons gemeint und wird durch die Differenz natürlicher α - und β -Atomorbitale erhalten.^[166]

Um die die elektronische Struktur von $[\text{L}(\text{CuX}_2)]$ experimentell aufzuklären, ist die ESR-Spektroskopie die Methode der Wahl, zumal eine Unterscheidung von L^0 und $\text{L}^{+\bullet}$ anhand von UV/VIS-Spektren ungleich schwerer fällt (siehe 2.1.1.).^[xi] Für das organische Radikal $\text{L}^{+\bullet}$ in $[\text{L}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$, wird ein scharfes Signal bei $g_{\text{org}} = 2.003$ erwartet, während für ein Cu^{II} -Komplex der Form $[\text{L}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ ein sehr breites Signal bei $g_{\text{iso}} \approx 2.1$ zu sehen sein müsste.^[xii]

In Festkörper-ESR-Spektren (X-Band) ist in allen sieben Komplexen ein Cu-basiertes Signal zu sehen, welches die mittels RSA ermittelte elektronische Struktur $[\text{L}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ im Festkörper bestätigt. In Lösung wird für beide Acetat-Komplexe, $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ und $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$, ein Cu-basiertes ESR-Signal bei RT beobachtet. Für $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ wird in CH_3CN ein Quartett ($A_{\text{iso}} = 56 \text{ G}$) bei $g_{\text{iso}} = 2.123$ detektiert (siehe Abbildung 2.16a). Mit den Acetato-Liganden mit die härteren Sauerstoffdonoren (HSAB-Konzept) kann das Cu^{II} - besser als Cu^{I} -Zentrum stabilisiert werden.^[xiii] Folglich ist im ESR-Spektrum in CH_2Cl_2 und CH_3CN jeweils nur ein isotropes Cu^{II} -Quartett-Signal zu sehen.

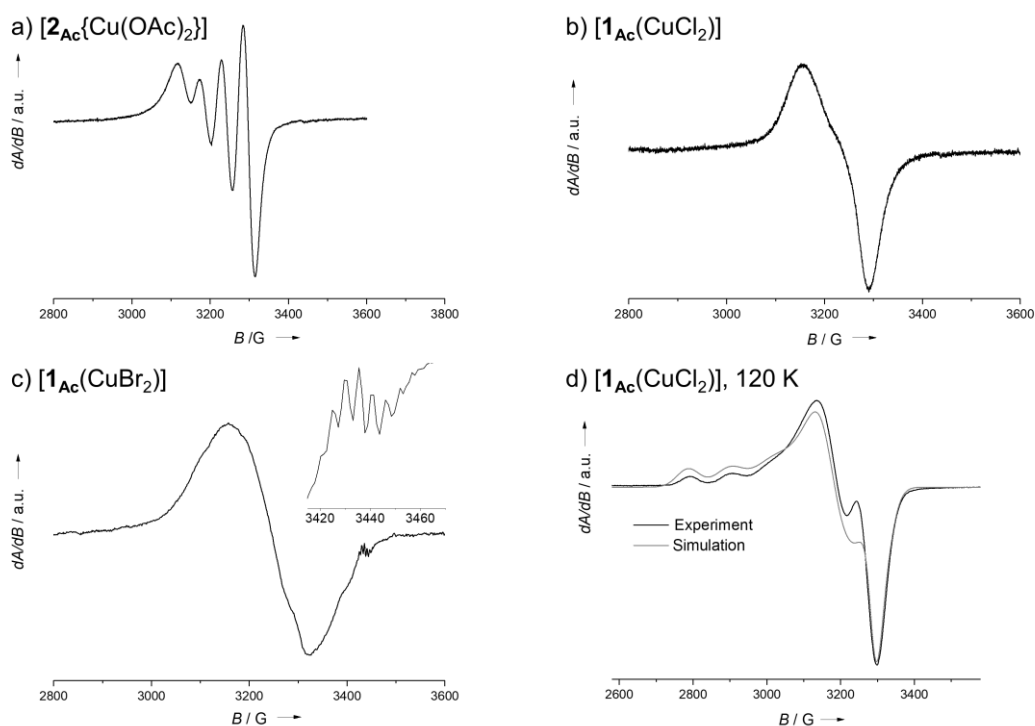


Abbildung 2.16. ESR-Spektren (X-Band). a) $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ in CH_3CN bei RT; b) $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]$ in CH_3CN bei RT; c) $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuBr}_2)]$ in CH_3CN bei RT; d) $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]$ in THF bei 120 K. Simulierte Parameter: $g_1 = 2.292$, $g_2 = 2.147$, $g_3 = 2.059$, $A_1 = 117 \text{ G}$. Parameter: $A_2 = 15 \text{ G}$, $A_3 = 5 \text{ G}$, $FWHM_1 = 20 \text{ G}$, $FWHM_2 = 35 \text{ G}$, $FWHM_3 = 15 \text{ G}$.

^[xi] Die Aufklärung der elektronischen Struktur von $[\text{L}(\text{CuX}_2)]$ mittels ESR-Spektroskopie erfolgt somit analog zu der von Cu-Dioxolen-Komplexen.^[36,167]

^[xii] Im folgenden Diskussionsteil wird nicht explizit auf alle Cu-Komplexe und ihre ESR-Spektren eingegangen, sondern anhand der getroffenen Auswahl dargelegt, welche Faktoren zu welcher elektronischen Struktur führen.

^[xiii] Mit dem HSAB-Konzept wird die elektronische Struktur in Cu-GFA-^[138] und Cu-Dioxolenkomplexe^[37] erklärt.

Bei 35 K in gefrorener Lösung wird erwartungsgemäß für $[2_{Ac}\{Cu(OAc)_2\}]$ ein anisotropes Spektrum mit den Parametern $g_1 = 2.30$, $g_2 = 2.10$, $g_3 = 2.05$, $A_1 = 130$ G, $A_{Niso}(2N) = 10$ G aufgenommen. Für die Halogenido-Komplexe muss in Lösung eine differenzierte Antwort auf die Frage nach der elektronischen Struktur gegeben werden. Für $[1_{Ac}(CuCl_2)]$ wird in CH_3CN , CH_2Cl_2 und in THF im ESR-Spektrum jeweils nur ein breites Signal mit $g_{iso} = 2.11$ bei RT gemessen, wonach ein Cu-basiertes Radikal vorliegt (ESR-Spektrum in CH_3CN siehe Abbildung 2.16b), in dem der A_{iso} -Wert kleiner als die Halbwertsbreite ist. Auch in weniger polaren Lösungsmitteln ist keine aufgelöste Hyperfeinstruktur (HFK) zu erkennen. In gefrorener THF-Lösung ist eine der HFK zum Cu-Kern aufgelöst. Durch Simulation des gemessenen Spektrums in THF bei 120 K werden die Parameter $g_1 = 2.292$, $g_2 = 2.146$, $g_3 = 2.059$, $A_1 = 117$ G, $A_2 = 15$ G, $A_3 = 5$ G, erhalten (siehe Abbildung 2.16d). Anhand des Wertes $A_1 = 117$ G kann auch in Lösung von einer verzerrten Struktur ausgegangen werden.^[xiv] Im entsprechenden $[1_{Ac}(CuBr_2)]$ Bromido-Komplex wird im ESR-Spektrum bei RT in CH_3CN neben dem Hauptsignal bei $g_{iso} = 2.11$ ein schwaches Quintett bei $g_{org} = 2.003$ beobachtet (Abbildung 2.16c), was ein organisches Radikal beschreibt. Das Signal bei $g_{org} = 2.003$ indiziert, dass sich in Lösung eine geringe Menge an $[1_{Ac}^{•+}(Cu^I Br_2)]$ durch einen IET bildet.

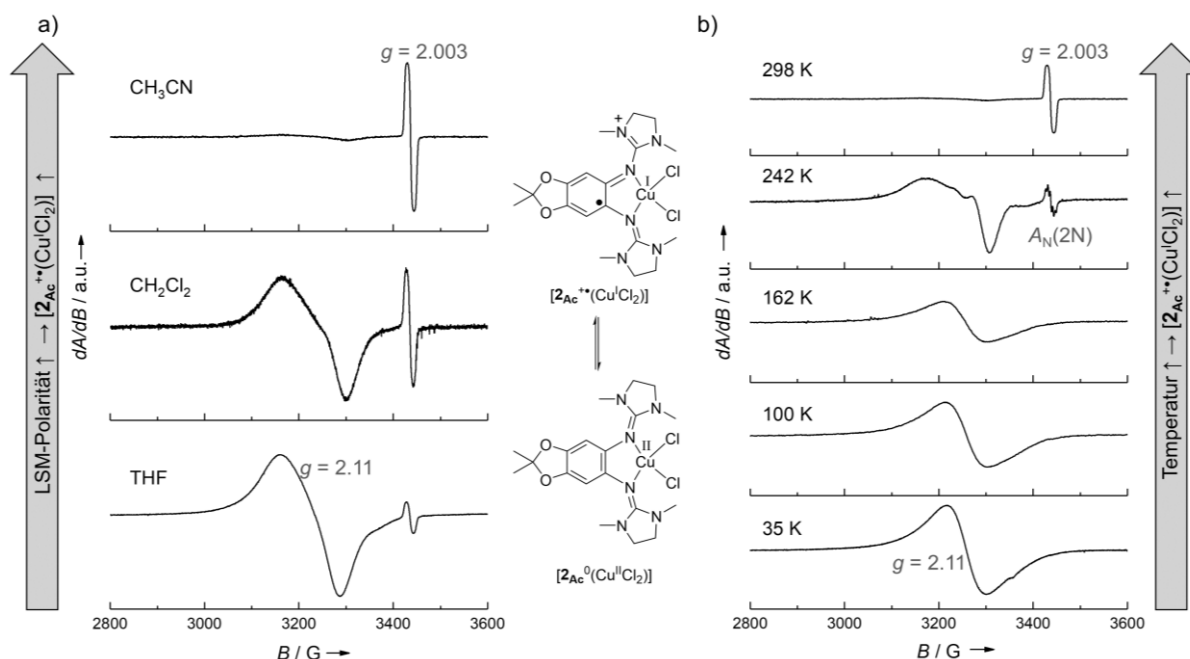


Abbildung 2.17. ESR-Spektren (X-Band) von $[2_{Ac}(CuCl_2)]$. a) Für verschiedene Lösungsmittel bei RT. Mittels semi-quantitativer Doppelintegration werden folgende Radikalbeiträge $[2_{Ac}^0(Cu^{II}X_2)] / [2_{Ac}^{•+}(Cu^I X_2)]$ anteilig erhalten. Für X = Cl: 97/3 (THF, $\epsilon_r = 7.58$), 88/12 (CH_2Cl_2 , $\epsilon_r = 8.93$), 18/82 (CH_3CN , $\epsilon_r = 37.5$); für X = Br: 84/16 (THF), 71/29 (CH_2Cl_2), 33/67 (CH_3CN). b) Temperaturabhängige Messungen von $[2_{Ac}(CuCl_2)]$ in CH_3CN .

^[xiv] Bei Annahme einer axialen Symmetrie sagt der größere Parameter $A_{||}$ etwas über die rhombische Verzerrung aus. Für $A_{||} \sim 150-200$ G liegt eine quadratisch-planare und für $\sim 70-90$ G eine tetraedrische Struktur vor.^[168]

Das Quintett mit $A_{\text{Niso}} = 5.2$ G wird sowohl in CH_3CN als auch in THF gemessen und lässt sich durch eine HFK zu den beiden Iminstickstoffkernen (N1, N4) erklären. In den ESR-Spektren (X-Band) der beiden Komplexe $[\mathbf{2Ac}(\text{CuCl}_2)]$ und $[\mathbf{2Ac}(\text{CuBr}_2)]$ mit dem stärkeren Elektrodondonor $\mathbf{2Ac}$ werden zwei Signale bei RT detektiert, was als Koexistenz beider Valenztautomere interpretiert werden kann. Das breite Signal bei $g_{\text{iso}} \approx 2.11$ stammt hierbei vom Valenztautomer $[\mathbf{2Ac}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ und das scharfe Signal von $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$. Wie exemplarisch für $[\mathbf{2Ac}(\text{CuCl}_2)]$ in Abbildung 2.17a zu sehen ist, hängen die relativen Intensitäten beider Signale vom gewählten Lösungsmittel ab, wobei in polaren Lösungsmitteln vermehrt das Valenztautomer $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$ vorliegt. Dieser Trend wird ebenfalls für $[\mathbf{2Ac}(\text{CuBr}_2)]$ beobachtet. Aufgrund der größeren Ladungsseparation in $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$ ist für dieses Valenztautomer mit einer größeren Solvationsstabilisierung in polaren Lösungsmitteln zu rechnen. Der Anteil beider Valenztautomere kann mittels Doppelintegration der ESR-Signale semi-quantitativ abgeschätzt werden (siehe Abbildung 2.17). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Integration der ESR-Signale aus diversen, in der Literatur beschriebenen Gründen jedoch stark fehlerbehaftet ist.^[37,169] Bei der Integration der Signale zeichnen sich leichte Unterschiede durch die Coliganden $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ab. Bei 35 K wird für $[\mathbf{2Ac}(\text{CuCl}_2)]$ in gefrorener CH_3CN - oder CH_2Cl_2 -Lösung nur ein breites Cu^{II} -basiertes Signal im ESR-Spektrum detektiert, wohingegen bei höheren Temperaturen verstärkt das Signal bei $g_{\text{org}} = 2.003$ auftritt, was für eine Umwandlung von $[\mathbf{2Ac}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]$ zu $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$ bei Temperaturerhöhung spricht (siehe Abbildung 2.17b). Bei 242 K ist neben dem breiten Signal bei $g_{\text{iso}} \approx 2.11$ auch ein Quintett bei $g_{\text{org}} = 2.003$ zu sehen, welches durch ein an den Iminstickstoffatomen zentriertes Radikal mit einer HFK von $A_{\text{Niso}} = 4.7$ G zu erklären wäre. Die temperaturabhängige der Umwandlung von $[\mathbf{2Ac}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]$ und $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$ mittels IET ist reversibel und indiziert eine Valenztautomerie in Lösung, bei der das Valenztautomer $[\mathbf{2Ac}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]$ energetisch tiefer liegt, da bei tiefen Temperaturen nur ein Cu^{II} -Radikal im ESR detektiert wird. Für den Bromidokomplex $[\mathbf{2Ac}(\text{CuBr}_2)]$ wird ebenfalls ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den beiden valenztautomeren Formen gefunden. Dieses temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen $[\mathbf{2Ac}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ und $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$ impliziert eine Barriere bei der gegenseitigen Umwandlung beider Valenztautomere. Für Kupferkomplexe liegt im Allgemeinen eine derartige Barriere in den strukturellen Unterschieden beider Isomere (Koordinationsgeometrie) und der Solvations-Reorganisation begründet.^[21,28,170] Studien von *Wiesner* im *AK Himmel* zeigen, dass die Valenztautomerie im binuklearen Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit dem Pyridinliganden *ttmgp* entropiegetrieben ist und dass die Reorganisation des Solvenskäfigs bei der gegenseitigen Umwandlung eine wichtige Rolle spielt (siehe Kenntnisstand 1.2.4).^[139,140] Eine eindeutige

Unterscheidung und Quantifizierung der Valenztautomere $[2_{Ac}^0(Cu^{II}X_2)]$ und $[2_{Ac}^{+•}(Cu^I X_2)]$ ist mittels UV/VIS-Spektroskopie nicht möglich, wie es z. B. zwischen $[ttmgp^{2+}(Cu^I Cl_2)_2]$ und $[ttmgp(Cu^{II} Cl_2)_2]$ erfolgt ist. Dennoch ist in temperaturabhängigen UV/VIS-Messungen in CH_3CN eine gegenseitige Umwandlung zweier Spezies zu erkennen. Die isosbestischen Punkte bei 352, 545 und 792 nm für $[2_{Ac}(CuCl_2)]$ und bei 493 nm für $[2_{Ac}(CuBr_2)]$ zeigen eine konzertierte und reversible Isomerisierung (siehe Abbildung 2.18b, exemplarisch für $[2_{Ac}(CuCl_2)]$).

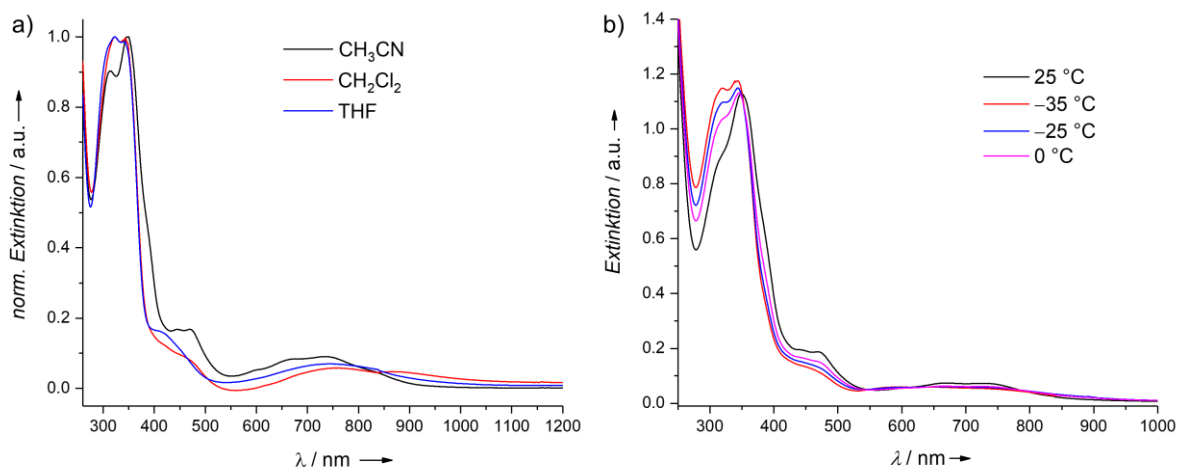


Abbildung 2.18. UV/VIS-Spektren von $[1_{Ac}(CuCl_2)]$. a) Für verschiedene Lösungsmittel. b) Temperaturabhängige Messungen in CH_3CN .

Dass neben der Temperatur auch die Lösungsmittelpolarität ϵ_r einen Einfluss auf die elektronische Struktur hat, ist auch von theoretischer Seite mittels COSMO-DFT-Untersuchungen bestätigt worden. Eine DFT-Studie an $[2_{Ac}(CuCl_2)]$ zeigt, dass der Diederwinkel $\varphi(CuN_2, CuX_2)$ von der Lösungsmittelpolarität abhängig ist. Ohne Lösungsmittel wird nur eine Minimumstruktur gefunden. Unter Berücksichtigung eines Lösungsmittelleffekts (COSMO) werden zwei Minimumstrukturen gefunden, die sich in ihrer Spindichtevertellung voneinander unterscheiden (siehe Abbildung 2.19, beide Strukturen mit COSMO erhalten).

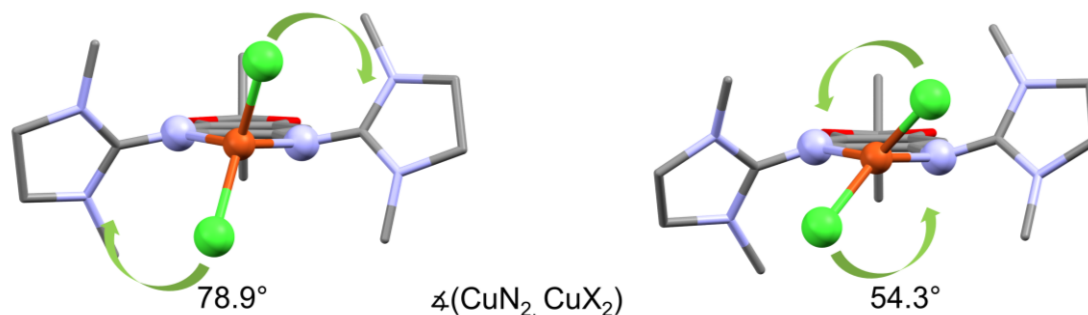


Abbildung 2.19. Ausgehend einer tetraedrischen Startstruktur wird die linke Struktur mit $\varphi(CuN_2, CuCl_2) = 78.9^\circ$ erhalten, dessen elektronische Struktur mit $[2_{Ac}^{+•}(Cu^I Cl_2)]$ am zutreffendsten beschrieben wird (NPA: $CuCl_2$ 0.26, 2_{Ac} 0.74; B3LYP/def2-TZVPP, $\epsilon_r = 37.5$). In der rechten Struktur (ausgehend von der RSA-Struktur) wird ein Diederwinkel von 54.3° erhalten, dessen elektronische Struktur $[2_{Ac}^0(Cu^{II} Cl_2)]$ ist (NPA: $CuCl_2$ 0.68, 2_{Ac} 0.32).

Dass beide valenztautomere, elektronischen Strukturen $[2_{Ac}^{+•}(Cu^I Cl_2)]$ und $[2_{Ac}^0(Cu^{II} Cl_2)]$ in den DFT-Untersuchungen erhalten werden, steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

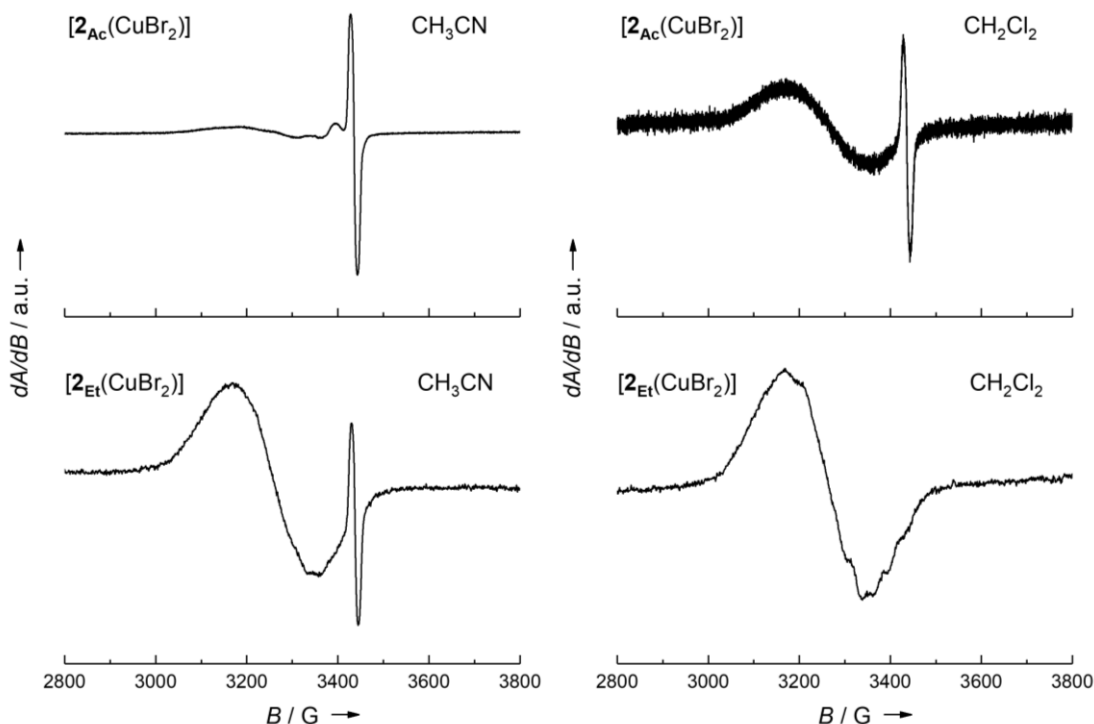


Abbildung 2.20. Vergleich der ESR-Spektren bei RT (X-Band) $[2_{Et}(CuBr_2)]$ und $[2_{Ac}(CuBr_2)]$ in CH_3CN und CH_2Cl_2 . Mittels Doppelintegration wird der Radikalanteil abgeschätzt. In CH_3CN liegt $[2_{Ac}^0(Cu^{II} X_2)]$ zu ca. 33% und $[2_{Ac}^{+•}(Cu^I X_2)]$ zu 67% vor, sowie $[2_{Et}^0(Cu^{II} X_2)]$ zu ca. 85% und $[2_{Ac}^{+•}(Cu^I X_2)]$ zu ca. 15%.

Die Donorstärke von 2_{Et} liegt mit einem Redoxpotential von $E_{1/2}(2_{Et}^{+•} / 2_{Et}) = -0.33$ V in CH_2Cl_2 zwischen der von 1_{Ac} und 2_{Ac} , wodurch eine genauere Eingrenzung möglich ist, bei welchem Redoxpotential von L ein IET bzw. eine Valenztautomerie in den Komplexen $[L(CuX_2)]$ ($X = Cl, Br$) beobachtet wird. Die ESR-Spektren bei RT in Abbildung 2.20 zeigen, dass die Grenze für den IET in CH_3CN überschritten ist, da ein breites Cu-basiertes Signal und ein scharfes Signal des organischen Radikals zu beobachten ist (siehe Abbildung 2.20). In CH_2Cl_2 wird dagegen (fast) nur ein Cu^{II} -basiertes Signal im ESR-Spektrum detektiert, sodass die Grenze für die Elektronendonorstärke und den IET auch hier vom Lösungsmittel abhängt.

Wie in den ESR-Spektren zu erkennen ist, hat neben der Wahl des Coliganden schon eine geringe Variation der Donorstärke der Liganden L einen starken Einfluss auf die elektronische Struktur. Im Fall des Acetats liegt der Cu^{II} -Komplex vor, wohingegen mit Halogenido-Liganden und 2_{Ac} eine Valenztautomerie beobachtet wird. Auf das Gleichgewicht der Valenztautomerie kann thermisch und durch die Lösungsmittelpolarität Einfluss genommen werden. So wird in $[2_{Et}(CuBr_2)]$ eine Valenztautomerie in CH_3CN beobachtet, in CH_2Cl_2 bei RT hingegen nicht.

2.2.2 Redoxchemie von $[\text{L}(\text{CuX}_2)]$ und redoxinduzierter Elektronentransfer

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Katalyse wäre es wichtig, die redoxaktiven Liganden ($\text{L} = \mathbf{1}_{\text{Ac}}, \mathbf{2}_{\text{Ac}}$ und $\mathbf{2}_{\text{Et}}$) als Elektronenreservoir nutzen zu können. Hierzu wird die Oxidation der Neutralkomplexe $[\text{L}(\text{CuX}_2)]$ mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Für $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) werden zwei separierte, reversible $1e^-$ -Redoxprozesse detektiert (siehe Abbildung 2.21). Der ligandbasierte Redoxprozess $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]^+ / [\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ (0.15 V für $\text{X} = \text{Br}$, 0.12 V für $\text{X} = \text{Cl}$) ist zu leicht höherem Potential im Vergleich zu freiem $\mathbf{1}_{\text{Ac}}$ (-0.25 V) verschoben. Die kleinen Unterschiede zwischen dem Chloro- und dem Bromido-Komplex können anhand der leicht höheren *Lewis*-Azidität des CuBr_2 -Fragments erklärt werden. Dieser Trend findet sich auch in der Rotverschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung in den IR-Spektren (siehe Schema 2.12). Das $E_{1/2}$ -Potential des zweiten Redoxprozesses $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}^{2+}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]^{2+} / [\mathbf{1}_{\text{Ac}}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]^+$ ist um $\Delta E_{1/2} = 0.48 \text{ V}$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ und um $\Delta E_{1/2} = 0.57 \text{ V}$ mit $\text{X} = \text{Br}$ erhöht, wodurch Disproportionierungsenthalpien von 46.3 und 55.0 kJ mol^{-1} (Cl bzw. Br) berechnet werden können. Um die elektronische Struktur des monokationischen Komplexes zu untermauern, könnte in Zukunft eine Isolierung von $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]^+$ aus thermodynamischer Sicht in Betracht gezogen werden. In den CV-Kurven ist zudem eine Reduktion ($E_{\text{red}} = -1.04 \text{ V}$ für $\text{X} = \text{Cl}$ und -0.86 V für $\text{X} = \text{Br}$) des Cu-basierten Redoxprozesses $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)] / [\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]^-$ zu beobachten, wobei die Irreversibilität des Redoxprozesses anhand der großen Potentialdifferenz zur Oxidation zu erkennen ist ($E_{\text{ox}} = -0.26 \text{ V}$ für $\text{X} = \text{Cl}$ und -0.23 V für $\text{X} = \text{Br}$). Bei Betrachtung der Cyclovoltammogramme von $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) fällt sofort auf, dass Unterschiede zu den entsprechenden Komplexen mit $\mathbf{1}_{\text{Ac}}$ existieren.

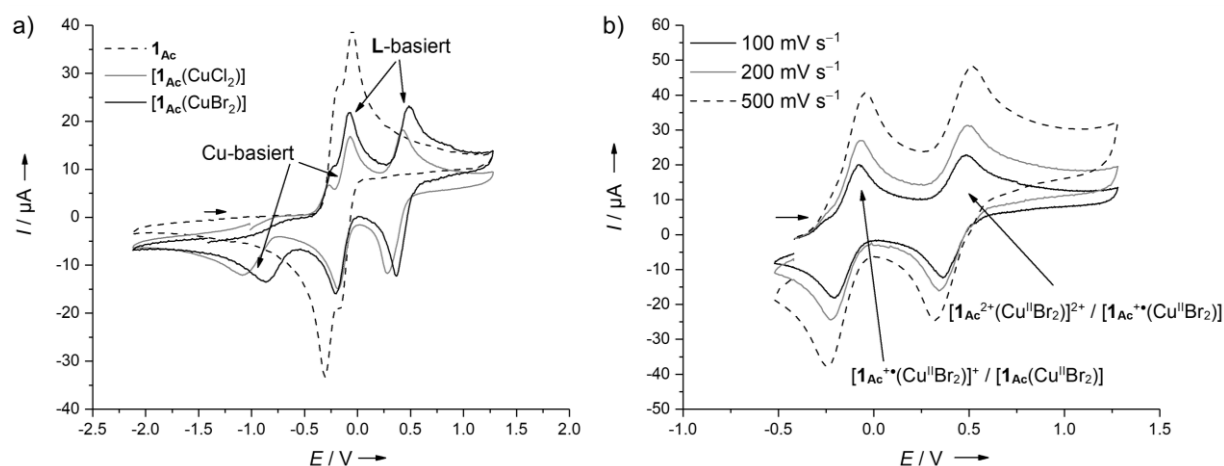


Abbildung 2.21. a) CV in CH_2Cl_2 der $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuX}_2)]$ Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit 100 mV s^{-1} . b) CV mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten der L-basierten Redoxprozesse, exemplarisch für $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuBr}_2)]$ gezeigt.

So tritt beim ersten Redoxprozess für $X = \text{Cl}$ bei anschließender Reduktion eine zweistufige Reduktionswelle auf. Auch wenn die gemessenen Stromstärken auf einen $1e^-$ -Redoxprozess deuten, wirft die zweistufige Reduktionswelle Fragen auf, die auch im Zusammenhang mit dem in Kapitel 2.2.1 dargelegten IET zwischen beiden Valenztautomeren $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ und $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$ zu sehen sind. Der zweite Redoxprozess bei höherem Potential ist irreversibler Natur.

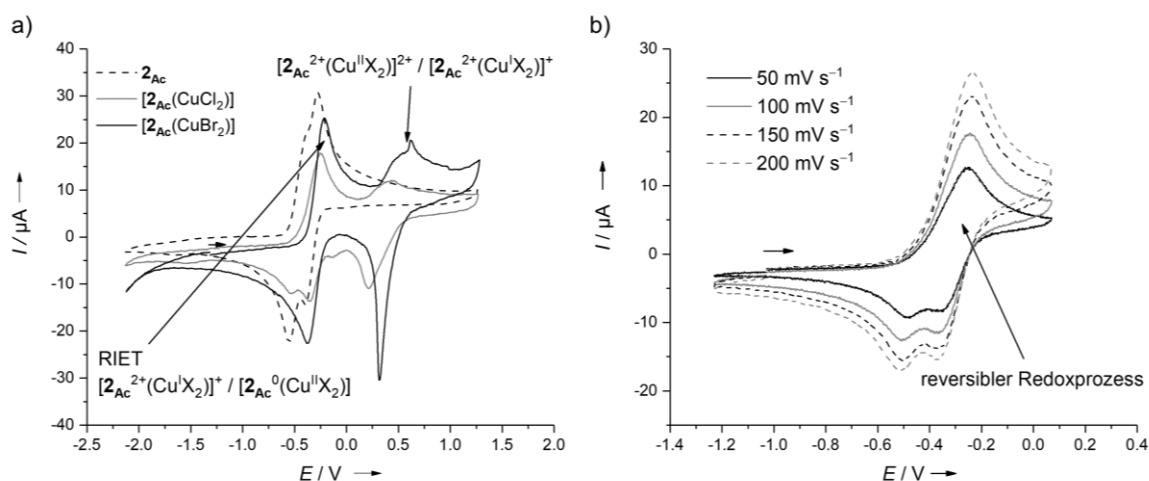


Abbildung 2.22. a) CV in CH_2Cl_2 der $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuX}_2)]$ Komplexe ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) mit 100 mV s^{-1} . b) CV mit verschiedenen Vorschub-geschwindigkeiten ersten reversiblen Redoxprozesses exemplarisch an $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]$.

Um den ersten Redoxprozess und um die elektronische Struktur des monokationischen Komplex zu untersuchen, wird die Verbindung $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuX}_2)]^+$ nach chemischer Oxidation mit 1 äq. $\text{Fc}^+(\text{PF}_6^-)$ isoliert. $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuX}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ wird mittels Kristallisation aufgereinigt und in Ausbeuten von 67% ($X = \text{Cl}$) und 91% ($X = \text{Br}$) isoliert. Für den Chloridokomplex konnte die Kristallstruktur gelöst werden. Die RSA (siehe Abbildung 2.23a.) zeigt mit einem Diederwinkel $\angle(\text{CuN}_2, \text{CuCl}_2)$ von nahezu 90° und mit den Cu-N1/Cu-N4-Bindungslängen von größer als 2 \AA eine Cu^{I} -typische Struktur (siehe Abbildung 2.23a.). Die Bindungslängen C1-C2, C4-C5, N1-C1 und N4-C2 sind zwar ähnlich zu denen des freien $\mathbf{2}_{\text{Ac}}^{+\bullet}$ (vgl. hierzu DFT-Struktur, S.29), allerdings können die N1-C7- und N4-C12-Bindungslängen auch einem dikationischen Ligand zugeordnet werden (siehe Abbildung 2.23a). SQUID-Messungen von $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ zeigen ein diamagnetisches Verhalten bei $T = 100 \text{ K}$ und 300 K ($dM/dH < 0$), sodass im Festkörper die elektronische Struktur $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ mit einem dikationischen Ligand zu beschreiben ist. Wie in Abbildung 2.23b zu sehen, sind sich die UV/VIS-Spektren in CH_3CN von $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$, $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuBr}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ und dem Dikation $\mathbf{2}_{\text{Ac}}^{2+}$ sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich lediglich leicht im sichtbaren Bereich, insbesondere jenseits von 500 nm , wodurch die unterschiedlichen Farbeindrücke zu erklären sind. $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ ist dunkelblau und $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ hingegen dunkelgrün.

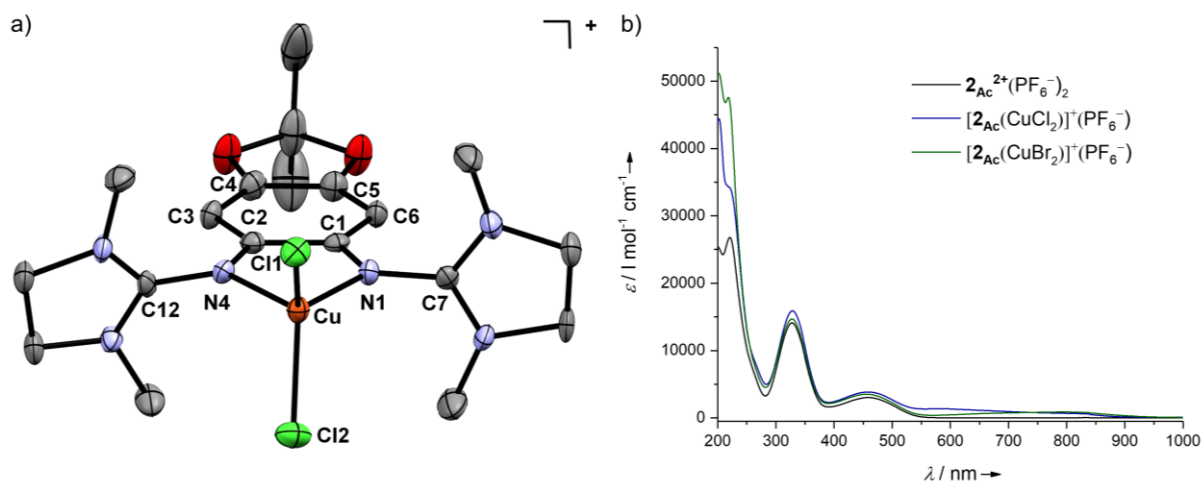


Abbildung 2.23. a) Kristallstruktur des Monokations $[2_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^+$. Diederwinkel: $\angle(\text{CuN}_2, \text{CuCl}_2) = 89.9^\circ$; ausgewählte Bindungslängen in Å: Cu-N1/CuN4 2.023(6)/2.035(6), N1-C1/N4-C2 1.336(8)/1.320(8), N1-C7/N4-C12 1.384(8)/1.378(8), C1-C2/C4-C5 1.485(8)/1.432(9). b) UV/VIS-Spektren in CH_3CN von $[2_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ und $[2_{\text{Ac}}(\text{CuBr}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ im Vergleich zum Dikation $2_{\text{Ac}}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$.

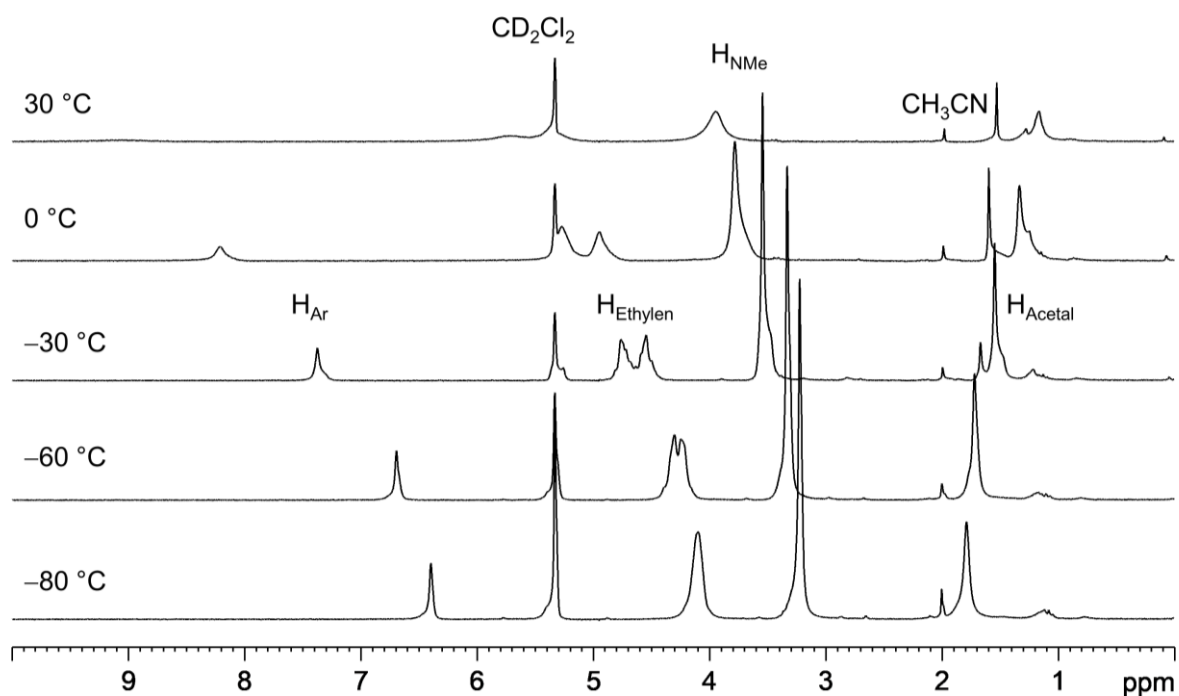


Abbildung 2.24. Temperaturabhängiges ^1H -NMR-Spektrum von $[2_{\text{Ac}}(\text{CuCl}_2)]^+(\text{PF}_6^-)$ in CD_2Cl_2 (200.13 MHz).

In CD_3CN bei RT sind im ^1H -NMR-Spektrum breite Signale zu beobachten, was für das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung spricht. Entsprechend ist ein schwaches Signal im ESR-Spektrum detektierbar. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen in CD_3CN und in CD_2Cl_2 zeigen, dass bei tiefen Temperaturen scharfe Signale zu beobachten sind, die sich bei Temperaturerhöhung verbreitern und sich ins Tieffeld verschieben. Die Verschiebung rührt von einem paramagnetischen Effekt her und erklärt auch die Aufspaltung der Ethylenprotonen bei Temperaturerhöhung. Die ^1H -NMR-Messungen werden so interpretiert, dass ein diamagne-

tischer Grundzustand mit der elektronischen Struktur $[\mathbf{2Ac}^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)]^+$ vorliegt. Bei Temperaturerhöhung werden thermisch erreichbare paramagnetische Zustände besetzt, die die paramagnetische Verschiebung in den temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erklären. Zwei paramagnetische Zustände sind denkbar, ein ^3A - und $^{(1)}\text{A-BROKEN-SYMMETRY}$ -Zustand des Valenztautomers $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]^+$. DFT-Untersuchungen zeigen, dass der ^3A -Zustand energetisch um ca. 1 cm^{-1} (B3LYP/def2-TZVPP) höher liegt als der $^{(1)}\text{A}$ -Zustand, sodass eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen Cu^{II} und $\mathbf{2Ac}^{+\bullet}$ in $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]^+$ vorliegen dürfte. Im Falle des diamagnetischen ^1A -Zustands^[xv] wird Koordinationsgeometrie durch die Rechnung nicht gut beschrieben, sowohl mit den B3LYP- als auch mit dem BP86-Funktional weicht insbesondere der Diederwinkel um $20\text{-}30^\circ$ zu kleineren Werten ab. Im Falle des monokationischen $[\mathbf{2Ac}(\text{CuBr}_2)]^+$ mit dem weicheren Bromido-Coliganden werden in CD_3CN bereits bei RT im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum scharfe Signale beobachtet, sodass ein Cu^{I} -Komplex mit der elektronischen Struktur $[\mathbf{2Ac}^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)]^+$ stärker stabilisiert ist als im entsprechenden Chlorido-Komplex, was im Einklang mit dem HSAB-Konzept ist.

Bei den Cyclovoltammogrammen von $[\mathbf{2Ac}(\text{CuX}_2)]$ in CH_2Cl_2 (siehe Abbildung 2.22), in welchem hauptsächlich das Valenztautomer $[\mathbf{2Ac}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ vorliegt, wird mit dem Oxidationsprozess ein intramolekularer Elektrontransfer (IET) initiiert, der in das diamagnetische Valenztautomer $[\mathbf{2Ac}^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]^+$ mündet. Eine Oxidation zu $[\mathbf{2Ac}(\text{CuX}_2)]^+$ führt somit mittels IET zur Reduktion des Metallzentrums, sodass dieser Transfer als redoxinduzierter Elektronentransferprozess (RIET) bezeichnet werden kann. Der zweite Redoxprozess $[\mathbf{2Ac}^{2+}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]^{2+} / [\mathbf{2Ac}^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]^+$ ist somit ein Cu-basierter Redoxprozess, welcher eine Irreversibilität aufweist.

Der Redoxprozess $[\mathbf{2Ac}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]^+ / [\mathbf{2Ac}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ ist reversibel und mit $E_{1/2} = -0.27\text{ V}$ im Vergleich zum freien $\mathbf{2Ac}$ am stärksten zu höherem Potential verschoben (CV siehe Abbildung 2.25). Der gleiche Trend der *Lewis*-Azidität der CuX_2 -Komplexe ($\text{OAc} > \text{Br} > \text{Cl}$), verglichen mit der Rotverschiebung in den IR-Spektren, wird in den CV-Kurven beobachtet. Im zweiten Oxidationsprozess $[\mathbf{2Ac}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]^{2+} / [\mathbf{2Ac}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]^+$ mit $E_{\text{ox}} = 0.16\text{ V}$ fehlt hingegen die Reduktionswelle im CV, stattdessen ist diese bei -1.72 V zu sehen, was darauf hindeutet, dass es bei der zweiten Oxidation zu einer Zersetzung des Komplexes kommt. Um ein tieferes Verständnis des ersten Redoxprozesses von $[\mathbf{2Ac}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ zu erhalten, wird dieser ebenfalls mit 1 äq. $\text{Fc}^+(\text{PF}_6^-)$ oxidiert. Durch den *Lewis*-härteren Acetato-Liganden ist eine Stabilisierung des Komplexes $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}]^+$ zu erwarten. Ein Oxidationsprodukt konnte ebenfalls kristallisiert werden, erwies sich jedoch als $\mathbf{2Ac}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$. Die erneut

^[xv] Der ^1A -Zustand ist der geschlossenschalige Zustand, $^{(1)}\text{A}$ hingegen der BROKEN-SYMMETRIE-Zustand.

durchgeführte Reaktion ist nach Abtrennung des Kuppelprodukts Ferrocen NMR- und ESR-spektroskopisch untersucht worden. Während im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur sehr breite Signale zu erkennen sind, ist im ESR-Spektrum in CD_3CN bei RT ein Quartett ($A_{\text{iso}} = 59 \text{ G}$) bei $g_{\text{iso}} = 2.12$ und ein Singulett bei $g_{\text{org}} = 2.003$ zu sehen. Auch wenn eine schwache Kopplung in dem $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}]^+$ existieren könnte, ist eher davon auszugehen, dass das organische und das Cu-basierte Radikal von unterschiedlichen Spezies stammen. Die Beobachtungen führen zu folgendem Postulat: Die generierte Spezies $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}]^+$ zerfällt zu $\mathbf{2Ac}^{+\bullet}$ und einem lösemittelstabilisierten Cu^{II} -Komplex. $\mathbf{2Ac}^{+\bullet}$ liegt in CH_3CN in einem Disproportionierungsgleichgewicht mit $\mathbf{2Ac}^{2+}$ und $\mathbf{2Ac}$ vor, wobei der Neutralligand wiederum an $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2$ koordinieren kann. Folglich kann der Ligand $\mathbf{2Ac}$ nicht als Elektronenreservoir im Komplex $[\mathbf{2Ac}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ fungieren.

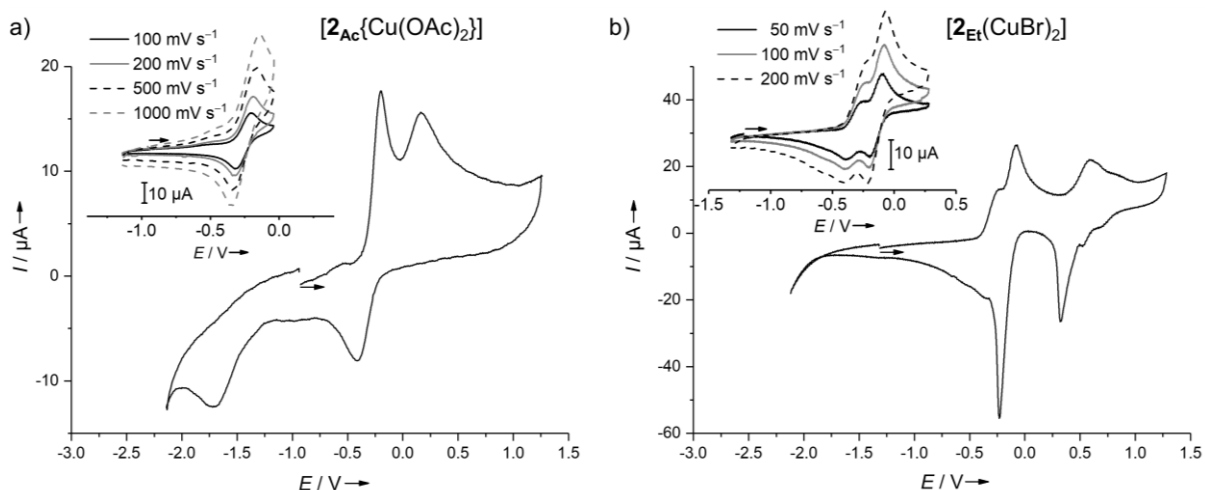
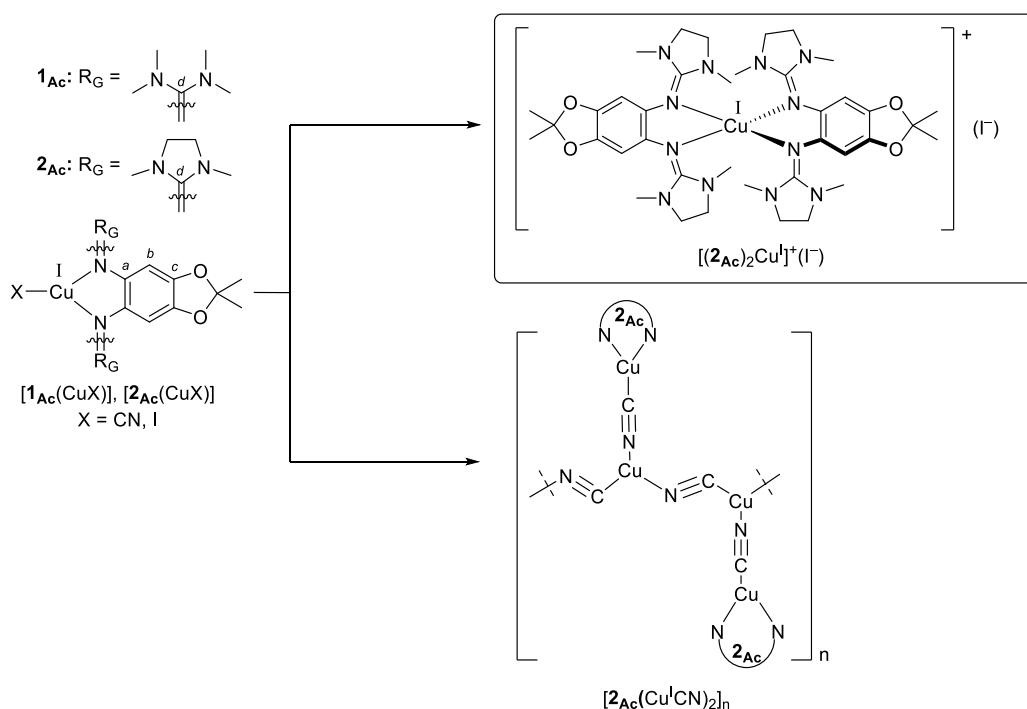


Abbildung 2.25. a) CV von $[\mathbf{2Ac}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}]$ in CH_2Cl_2 . b) CV von $[\mathbf{2Et}(\text{CuBr}_2)]$ in CH_2Cl_2 .

Wie in Kapitel 2.1.1 dargelegt, liegt $[\mathbf{2Et}(\text{CuBr}_2)]$ in CH_2Cl_2 ausschließlich in der Cu^{II} -Form vor. Im Cyclovoltammogramm sind zwei separierte, reversible Redoxprozesse zu beobachten (siehe Abbildung 2.25b). Da im Neutralkomplex bereits in CH_2Cl_2 vom Ligand $\mathbf{2Et}$ kein Elektron auf das Cu übertragen wird, wird angenommen, dass es sich bei den ersten zwei Redoxprozesse um ligandenbasierte Prozesse handelt. Die $E_{1/2}$ -Potentiale der beiden ligandenbasierten Redoxprozesse sind -0.30 V für $[\mathbf{2Et}^{2+}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2)]^{2+} / [\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2)]^+$ und -0.14 V für $[\mathbf{2Ac}^{+\bullet}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2)]^+ / [\mathbf{2Et}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2)]$, wodurch eine Komproportionierungsenthalpie $\Delta G_{\text{Kom}} = -14.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ des monokationischen Komplexes berechnet werden kann. Eine weitere Oxidation bei $E_{\text{ox}} = 0.58 \text{ V}$ führt zur Zersetzung des Komplexes. In Kapitel 2.2.2 zeigt sich erneut, dass die Feinabstimmung der Redoxdonorstärke von **L** entscheidend ist, ob RIET-Prozesse bei der Redoxchemie von $[\mathbf{L}(\text{CuX}_2)]$ auftreten oder der Ligand **L** ($\mathbf{1Ac}$ und $\mathbf{2Et}$) als $2e^-$ -Elektronenreservoir zur Verfügung stehen kann.

2.2.3 Stabilität und Reaktivität von Cu^{I} -Komplexen

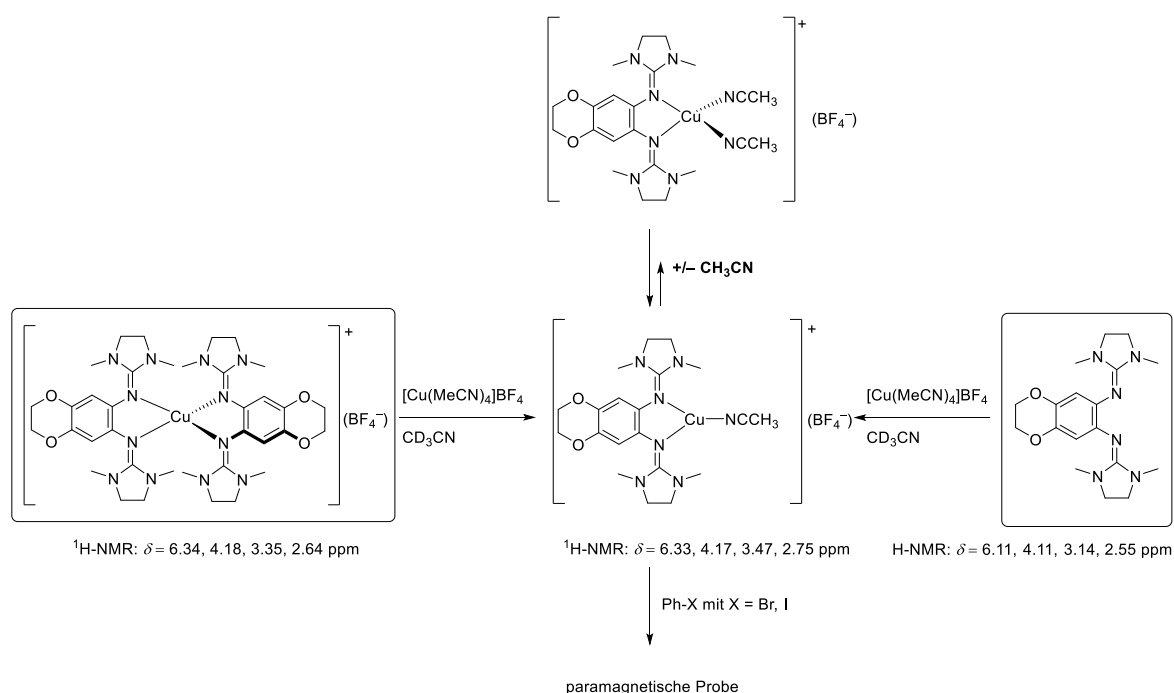
In den Komplexen $[\text{L}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X})]$ mit Halogenido- oder Pseudohalogenido-Coliganden dürfte analog zu den binuklearen GFA-Komplexen $[\text{GFA}(\text{CuX})_2]$ ein trigonal koordiniertes Cu^{I} -Atom vorliegen.^[134,127,171] Für $\text{L} = \mathbf{1}_{\text{Ac}}, \mathbf{2}_{\text{Ac}}$ werden nach Umsetzung mit 0.95 äq. $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$ mit $\text{X} = \text{I}, \text{CN}$ laut MS und EA die gewünschten 1:1-Komplexe $[\text{L}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X})]$ Ausbeuten von über 90% erhalten (siehe 4.5.5). Der Überschuss an Ligand kann mit Et_2O herausgewaschen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum in d_8 -THF wird nur eine Spezies beobachtet. Ob es sich hierbei um den postulierten trigonalen Komplex $[\text{L}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X})]$ handelt, konnte mittels RSA nicht bestätigt werden. In THF konnten lediglich Kristalle des Komplexes $[(\mathbf{2}_{\text{Ac}})_2\text{Cu}^{\text{I}}]^+(\text{I}^-)$ und des 1D-Koordinationspolymers $\{[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{CN})_2]\}_n$ (siehe Schema 2.13) erhalten werden, die eine andere Zusammensetzung als der postulierte trigonale Komplex $[\text{L}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X})]$ aufweisen.



Schema 2.13. Postulierte trigonale Cu-Komplexe $[\text{L}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X})]$ in Lösung (links) und mittels RSA nachgewiesene Komplexe (rechts).

Niedrige Koordinationszahlen in Cu^{I} -Guanidinkomplexen und die Fähigkeit des redoxaktiven Liganden L als Elektronenreservoir fungieren zu können, sind Anlass, Reaktivitäten von Cu^{I} -Komplexen zu untersuchen. Aufgrund der höheren Stabilität des Dioxins im Vergleich zum Acetal sind erste Reaktivitätsstudien mit dem Dioxinligand $\mathbf{2}_{\text{Et}}$ durchgeführt worden. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wird in CD_3CN bei einer 1:1-Umsetzung von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+(\text{BF}_4^-)$ mit $\mathbf{2}_{\text{Et}}$ eine Tieffeldverschiebung der vier Singulettensignale des Liganden $\mathbf{2}_{\text{Et}}$ beobachtet. Die gleichen chemischen Verschiebungen ($\delta = 6.33$ (H_{Ar}), 4.17 ($-\text{OCH}_2-$), 3.47 ($-\text{NCH}_2-$), 2.75

(-NMe) ppm) werden bei einer 1:1-Umsetzung von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+(\text{BF}_4^-)$ mit $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^+(\text{BF}_4^-)$ (siehe 2.2.4) erhalten. Es wird die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung $[\mathbf{2Et}\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_n\}]^+$ postuliert. DFT-Untersuchungen legen nahe, dass das Cu^{I} -Atom trigonal mit einem CH_3CN koordiniert ist, da die Koordination eines zweiten CH_3CN -Moleküls mit 16 kJ mol^{-1} endergon ist. Der Komplex $[(\mathbf{2Et})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ wird bezüglich einer oxidativen Addition eines Substrates getestet, zumal der redoxaktive Ligand $\mathbf{2Et}$ als Elektronenreservoir fungieren könnte.



Schema 2.14. Bildung des postulierten trigonalen Cu^{I} -Komplexes $[\mathbf{2Et}\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_n\}]^+$. Nicht umrahmte Cu^{I} -Komplexe sind postulierte Spezies.

Bei Zugabe von Iodbenzol oder Brombenzol zu dem *in-situ* hergestellten 1:1-Komplex $[(\mathbf{2Et})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_n]^+$ in CD_3CN sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine definierten Signale zu erkennen, wonach vermutlich eine paramagnetische Verbindung gebildet worden ist. Dies bestätigen ESR-Messungen in CD_3CN (siehe Abbildung 2.26a). Es ist folglich zu einer zumindest teilweisen Reaktion mit Iodbenzol bzw. Brombenzol gekommen. Denkbar ist eine oxidative Addition oder ein SET, wonach ein Elektron vom Cu-Komplex auf das Substrat übertragen worden ist (siehe Schema 2.15). Um Indizien zu sammeln, inwiefern Iod- und Brombenzol aktiviert wird, ist eine gängige Methode die aktivierten Substrate abzufangen und mittels NMR-Spektroskopie oder GC-MS nachzuweisen. Wenn es zu einer oxidativen Addition gekommen ist, müsste die postulierte Kupferphenylspezies $[\mathbf{2Et}\{(\text{Ph})\text{CuBr}\}]^+$ (siehe Schema 2.15) mit einem Nukleophil weiter reagieren.

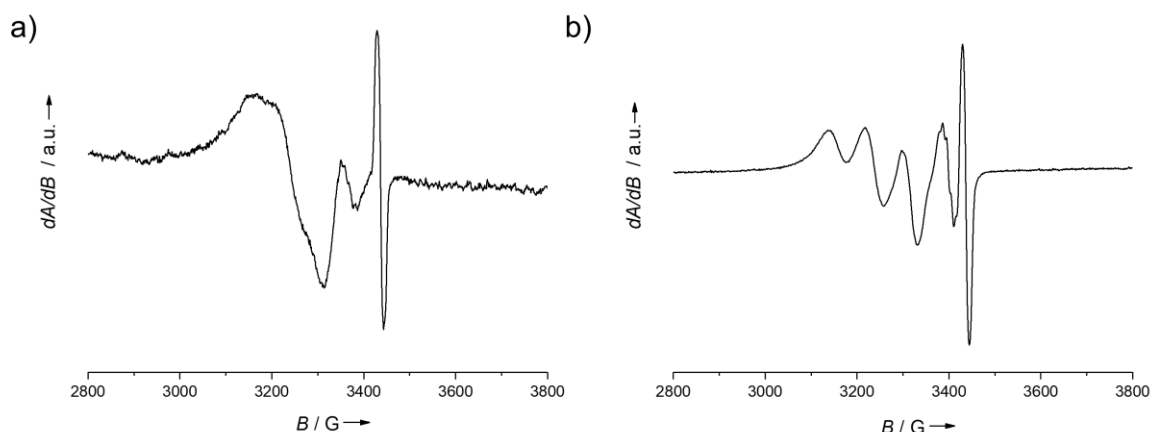
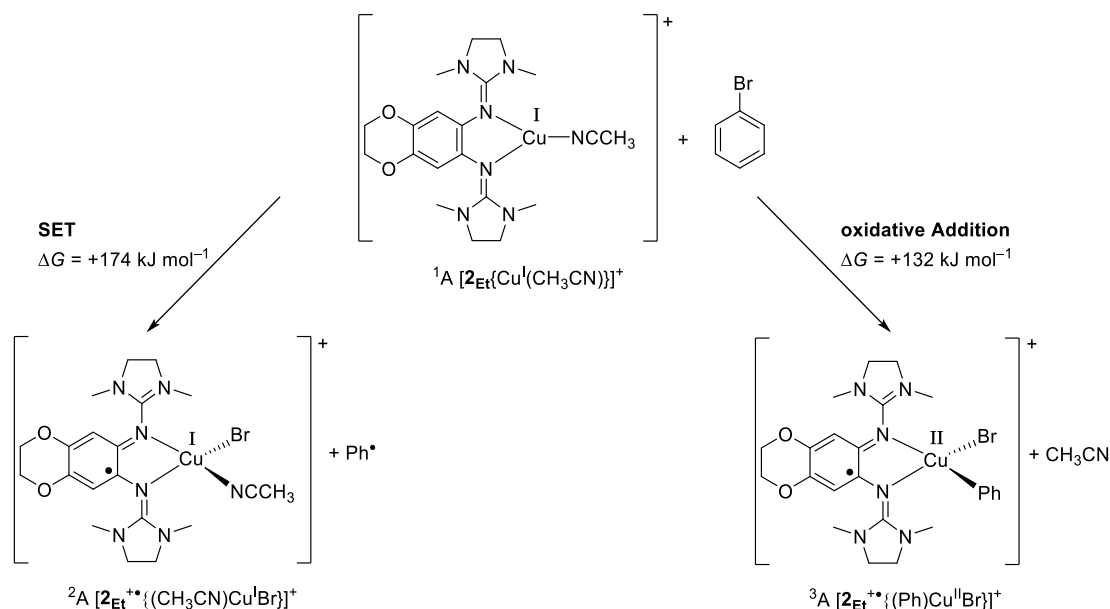


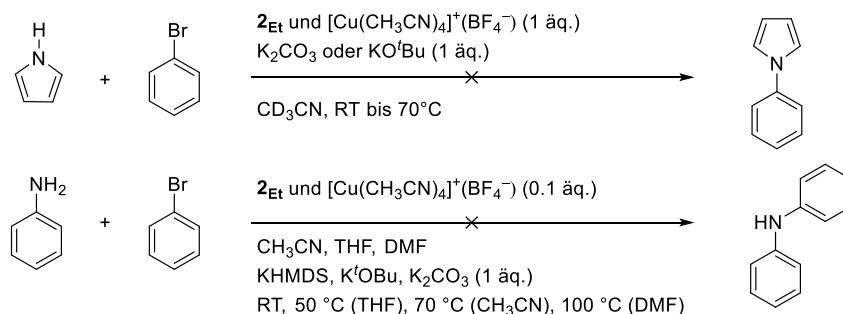
Abbildung 2.26. ESR-Spektren (X-Band) bei RT. a) 1:1:1-Mischung von 2_{Et} , $[Cu^I(CH_3CN)_4]^+(BF_4^-)$ und Brombenzol in CD_3CN . b) CH_3CN -Lösung von $[(2_{Et})_2Cu]^+(BF_4^-)$ an Luft.



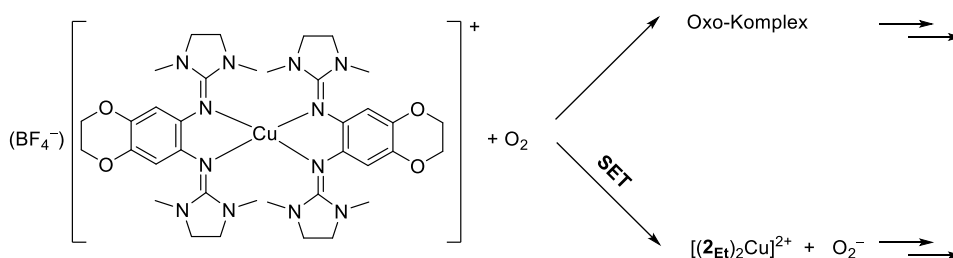
Schema 2.15. DFT-Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVPP) zur Aktivierung von Brombenzol. Im Komplex $[2_{Et}^{+\bullet}\{(CH_3CN)Cu^I\}]^+$ mit einem $2A$ -Zustand werden folgende Spin-Besetzungszahlen der NPA erhalten: Cu 0.22, Br 0.05, CH_3CN 0.00 und 2_{Et} 0.73. Für den $3A$ -Zustand von $[2_{Et}^{+\bullet}\{(Ph)Cu^{II}\}]^+$: Cu 0.59, Br 0.14, Ph 0.25 und 2_{Et} 1.02. Für den Iodo-Komplex $[2_{Et}\{(Ph)Cu^I\}]^+$ ist keine Energieminimumstruktur erhalten worden.

Nach Umsetzung der Kupferphenylspezies mit einem Acetylid müsste somit in einer Palladium-freien Sonogashira-Kupplung ^[172] ein Kreuzkupplungsprodukt erhalten werden. Hierzu ist die Reaktion von Brombenzol mit TIPS-Acetylen und den Hilfsbasen NEt_3 bzw. K_2CO_3 in CH_3CN getestet worden. Sowohl bei RT als auch $70^\circ C$ ist nach einem Tag keine Umsetzung zum Kreuzkupplungsprodukt beobachtet worden. In einem *in-situ* 1H -NMR-Experiment in CD_3CN wird Cu^I an 2_{Et} koordiniert, nach Zugabe von 1 äq. Lithiumphenylacetylid ist im 1H -NMR-Spektrum wiederum nur eine Spezies zu beobachten. Es wird angenommen, dass sich selektiv ein Cu^I -Alkynylkomplex bildet. Der postulierte Cu^I -Alkynylkomplex reagiert dann mit 1 äq. 4-Iodmethoxybenzol nicht, wonach unter den

getesteten Bedingungen keine C-C-Kupplung beobachtet wird. In der Literatur finden sich einige kupferkatalysierte Aminierungen, sodass als nächstes ein Stickstoffnukleophil gewählt worden ist.^[173–175] Sowohl mit Pyrrol als auch mit Aminobenzol ist kein Umsatz unter den getesteten Reaktionsbedingungen mittels GC-MS beobachtet worden (siehe Schema 2.16).



Schema 2.16. Geplante Cu-katalysierte C-N-Kreuzkupplung.

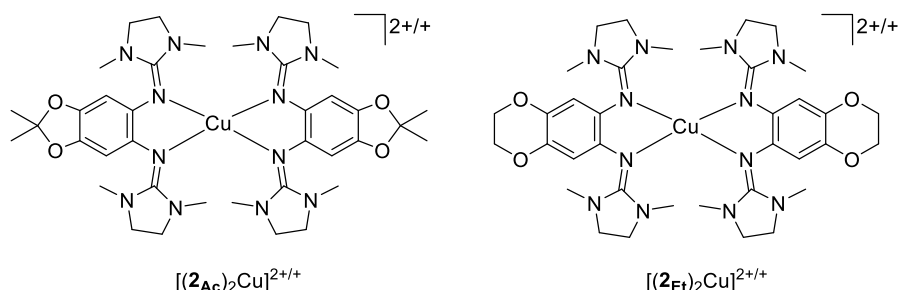


Schema 2.17. Oxidation von $[(2\text{Et})_2\text{Cu}]^+$ an Luft und mögliche Oxidationsprodukte.

Die hier untersuchten Cu^{I} -Komplexe sind nicht luftstabil. Bei der getesteten Umsetzung von TIPS-Acetylen mit Brombenzol wird an Luft erwartungsgemäß das Glaser-Produkt gebildet. Im ESR-Spektrum von an Luft oxidiertem $[(2\text{Et})_2\text{Cu}]^+$ ist ein Quartett ($A_{\text{Cu}} \approx 75 \text{ G}$) bei $g_{\text{Cu}} = 2.14$ und ein scharfes Singulett bei $g_{\text{Cu}} = 2.003$ zu sehen (siehe Abbildung 2.26b), wodurch es dem ESR-Spektrum von $[(2\text{Et})_2\text{Cu}]^{2+}$ gleicht (siehe Abbildung 2.28b in Kapitel 2.2.4). Daher ist es möglich, dass sich neben einer Oxo-Spezies der dikationische Komplex $[(2\text{Et})_2\text{Cu}]^{2+}$ durch einen SET bilden könnte (siehe Schema 2.17). Cu-Oxo-Komplexe mit Guanidinliganden sind teilweise stabil und konnten charakterisiert werden,^[176–180] sodass auch Cu^{I} -Komplexe mit dem redoxaktiven Bisguanidin 2Et für eine Oxidationskatalyse von organischen Substanzen interessant sein könnten. Diese Experimente sind als erste Versuche zu verstehen, eine Bindungsaktivierung mit Cu^{I} -Komplexe und redoxaktiven Bisguanidinliganden zu untersuchen. Diese Versuche deuten darauf hin, dass ein SET bei diesen ersten Bindungsaktivierungsversuchen auftreten könnte. Um dies zu beweisen, sind weitere Experimente notwendig. Der Fokus dieser Arbeit liegt jedoch auf der Aufklärung der elektronischen Struktur der Bisguanidin-Komplexe und deren IET-Prozesse.

2.2.4 Intra- vs. intermolekulare Elektronentransferprozesse in $[(L)_2Cu]^{2+/+}$

Untersuchungen in blauen Kupferproteinen (BCP) zeigen, dass die π -Donorfähigkeit des Thiolatliganden des Cysteins ein wichtiger, elektronischer Faktor für die strukturelle Verzerrung der Kupferkoordination und damit für den effizienten Elektronentransfer in BCP ist.^[181–185] Guanidine sind wie Thiolate gute π -Donoren und zudem weiche Liganden nach dem *Pearson*-Konzept.^[186] In der Literatur wurde zu diesen Gemeinsamkeiten bisher noch kein Bezug genommen, obwohl von *Herres-Pawlis et al.* Bis-Guanidinochinon-Cu-Komplexe beschrieben worden sind, in denen ein entatischer Zustand^[xvi] des Redoxpaares Cu^{II} / Cu^I untersucht wurde (siehe 1.2.5).^[148–150] In dieser vorliegenden Arbeit werden die Bisguanidine **L** verwendet, sodass die π -Donorstärke im Vergleich zum Guanidinochinolin-Liganden erhöht ist und in den homoleptischen Guanidinkupferkomplexen $[(L)_2Cu]^I$ ^{2+/+} größere Diederwinkel $\angle_{Dieder}(CuN_2, CuN_2)$ resultieren müssten. Zudem dürfte aus sterischen Gründen eine quadratisch-planare Struktur der Cu-Komplexe ausgeschlossen sein. Mit **L** = **2Ac** und **2Et** werden redoxaktive Liganden verwendet, sodass deren π -Donorstärke in einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) münden kann. Somit wird das Modell des entatischen Zustands auf ein Modell mit redoxaktiven Liganden erweitert. Bei den in Schema 2.18 abgebildeten Komplexen $[(L)_2Cu]^I$ ^{2+/+} handelt es sich zudem um die ersten bis-bidentate Cu-Guanidin-Komplexe, die sowohl in der mono- als auch der dikationischen Form hergestellt worden sind. Hierbei diente der in Kapitel 2.2.3 vorgestellte Komplex $[(2Ac)_2Cu]^I$ ⁺(I⁻) und die beobachteten Reaktivitäten von Cu^I -Komplexen gegenüber Iodbenzol und Brombenzol basierend auf einem postulierten SET-Mechanismus neben den Arbeiten von *Herres-Pawlis et al.* als Grundlage und zugleich Idee, Elektronentransferprozesse in den wohldefinierten Komplexen $[(L)_2Cu]^I$ ^{2+/+} mit schwach-koordinierenden Anionen zu untersuchen.



Schema 2.18. Synthetisierte bis-bidentate Cu-Komplexe mit redoxaktiven Bisguanidinliganden.

^[xvi] „Entatischer Zustand“ (von „entasis“ *griech.* für „Anspannung“) wird als Begriff für an die Funktion angepasster geometrischer und elektronischer Zustand verwendet.^[187] Ein effizienter Elektronentransfer ist in dem entatischen Zustand mit einer verzerrten Struktur (zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar) möglich.^[188–190]

Die Reaktion von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+(\text{BF}_4^-)$ mit etwas mehr als 2 äq. **2Ac** bzw. **2Et** führt zu den zwei Cu^{I} -Komplexen $[(\mathbf{2Ac})_2\text{Cu}]^+(\text{BF}_4^-)$ und $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^+(\text{BF}_4^-)$. Der geringfügige Überschuss an Ligand wird mit Et_2O herausgewaschen. Die korrespondierenden Cu^{II} -Komplexe werden mit dem Präkursor $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 6$) hergestellt. Drei der vier synthetisierten Komplexe (Ausbeuten 70 - 90%) konnten röntgenkristallographisch untersucht werden, für $[(\mathbf{2Ac})_2\text{Cu}]^{2+}(\text{BF}_4^-)$ sind keine messbaren Kristalle erhalten worden. Ein Vergleich der strukturellen Parameter der freien Liganden **2Ac** und **2Et** mit den drei Komplexen zeigt, dass in allen drei Komplexen jeweils zwei Neutralliganden vorliegen. So sind im Komplex $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^{2+}$ die Cu-N-Bindungen kleiner als 2 Å und erwartungsgemäß kürzer als im entsprechenden Cu^{I} -Komplex (siehe Tabelle 2.7). Folglich liegt ein Cu^{II} -Komplex vor. Für den Cu^{II} -Komplex $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ wird ein für Guanidinkomplexe großer Diederwinkel $\angle_{\text{Dieder}}(\text{CuN}_2, \text{CuN}_2)$ von $60.2(2)/61.2(2)^\circ$ und τ_4 -Werte von 0.560/0.568 bestimmt (zwei unabhängige Halbmoleküle existieren in einer Elementarzelle). Für die beiden Cu^{I} -Komplexe wird eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination am Cu-Atom festgestellt.

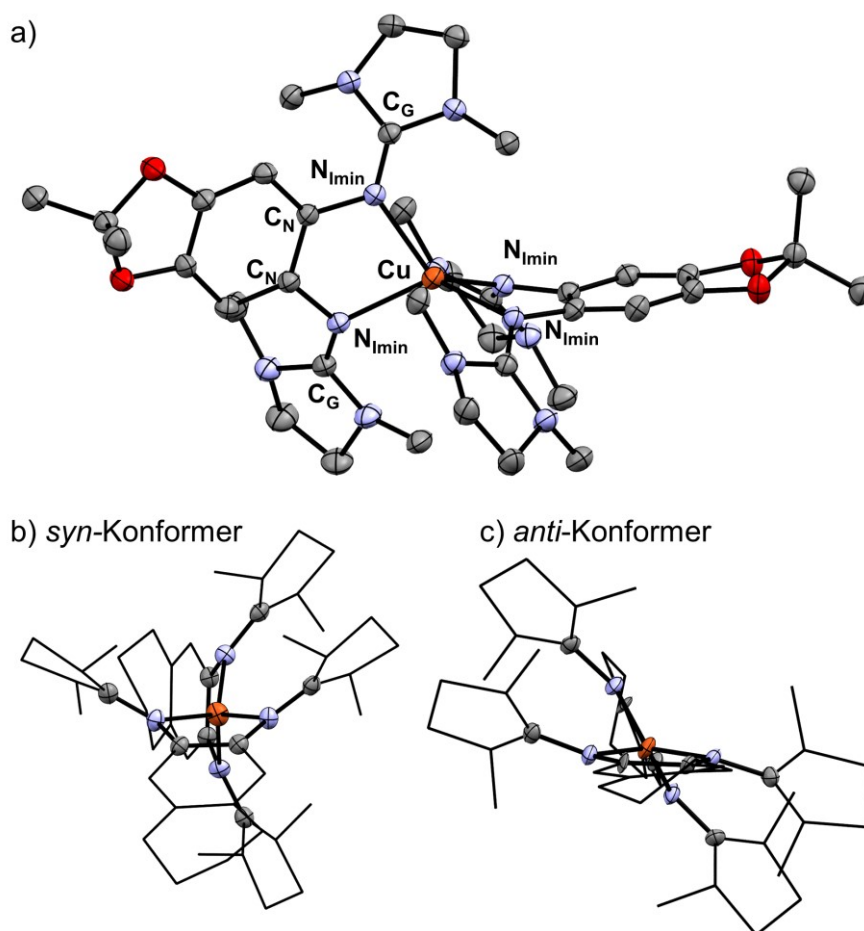


Abbildung 2.27. Kristallstrukturen von a) *syn*- $[(\mathbf{2Ac})_2\text{Cu}]^+$. b) *syn*- $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^+$ c) *anti*- $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^{2+}$ (nur eines der beiden unabhängigen Moleküle einer Elementarzelle ist abgebildet).

Tabelle 2.7. Ausgewählte Bindungsparameter der bis-bidentaten Cu-Guanidinkomplexe – Bindungslängen in Å, Diederwinkel am Cu-Atom in °.

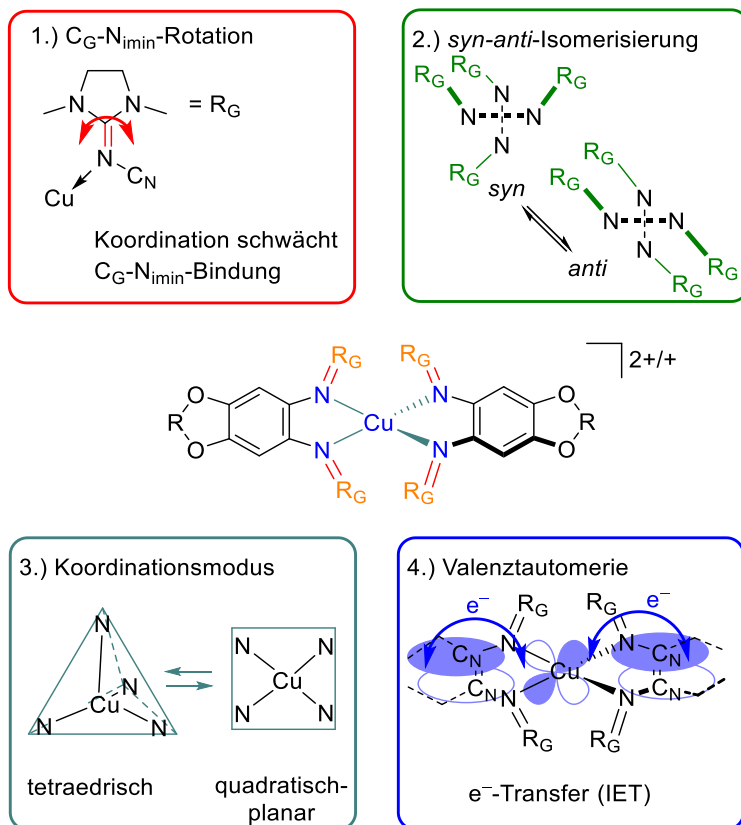
Parameter ^[a]	$[(2_{Ac})_2Cu]^+$	$[(2_{Et})_2Cu]^+$	$[(2_{Et})_2Cu]^{2+ [c]}$	2_{Et}
τ_4 ^[b]	0.747	0.746	0.560/0.568	
$\angle_{Dieder}(CuN_2, CuN_2)$	81.3(1)	81.4(1)	60.2(2)/61.2(2)°	
$\angle_{Ebene}(C_NN, CuN_2)$	19.0/15.9	24.8/20.0	0.5(5)/1.7(5)	
Cu-N	2.053(2)-2.102(2)	2.071(2)-2.142(2)	1.973(6)-1.981(6)	
C _N -C _N	1.410(4)-1.414(3)	1.410(3)-1.416(4)	1.402(9)-1.42(1)	1.419(2)
C _N -N	1.414(2)-1.423(3)	1.411(4)-1.415(3)	1.41(1)-1.434(9)	1.409(2)/1.415(2)
N-C _G	1.298(4)-1.307(3)	1.302(3)-1.312(3)	1.327(9)-1.345(9)	1.287(2)/1.280(2)

^[a] N entspricht hier N_{imin}. ^[b] $\tau_4 = (360 - \alpha - \beta)/141$, wobei α and β die größten Winkel $\angle(NCuN)$ sind ($\tau_4 = 1$ wird für einen Tetraeder erhalten und 0 für eine quadratisch-planare Geometrie).^[191] ^[c] Zwei unabhängige Halbmoleküle mit C₂ Punktsymmetrie liegen in einer Elementarzelle vor.

Die Diederwinkel sind erwartungsgemäß größer als in den Guanidinochinolinkomplexen. Diese sind 41.1° für $[(TMGqu)_2Cu]^{2+}$ bzw. bei 44.6° für $[(DEMGqu)_2Cu]^{2+}$ (Lewis-Strukturen der diskutierten Komplexe siehe 1.2.5). Die Diederwinkel 60.2(2)/61.2(2)° für $[(2_{Et})_2Cu]^{2+}$ liegen sehr nahe an den 64°, die *Herres-Pawlis et al.* als angeregten entatischen Zustand ansehen, bei dessen Winkel sich die Potentialhyperflächen der Cu^I- und Cu^{II}-Guanidinochinolinkomplexe schneiden.^[148] Die Strukturen des Redoxpaares $[(2_{Et})_2Cu]^{2+}$ und $[(2_{Et})_2Cu]^+$ unterscheiden sich in der Orientierung der Guanidinosubstituenten bezüglich der C₆-Aromatenebene. So kristallisiert $[(2_{Et})_2Cu]^+$ als *syn*-Konformer. Dessen Cu^I-Atom liegt jeweils nicht in der Ebene der C₆-Ringe, entsprechend ist der Winkel $\angle_{Ebene}(C_NN, CuN_2) \neq 0^\circ$ (siehe Tabelle 2.7). Im Gegensatz hierzu liegt das Cu^{II}-Atom in $[(2_{Et})_2Cu]^{2+}$ in der C₆-Aromatenebene ($\angle_{Ebene}(C_NN, CuN_2) \approx 0^\circ$) und die beiden Guanidinogruppen sind *anti* zueinander angeordnet, d.h. eine Guanidinogruppe liegt jeweils unterhalb und oberhalb der Ebene (siehe Abbildung 2.27c). Für beide dikationischen Komplexe wird in RT-Festkörper-ESR-Messungen (X-Band) ein Cu-basiertes Signal detektiert, wodurch die ESR-Spektroskopie die elektronische Struktur von $[(2_{Et})_2Cu^{II}]^{2+}$ und somit auch die von dem Komplex $[(2_{Ac})_2Cu^{II}]^{2+}$ bestätigt.

In Lösung sind vier dynamische Prozesse zu berücksichtigen: 1) Rotation um die N_{imin}-C_G-Bindung, die durch die N_{imin}-Cu- π -Bindung abgeschwächt wird. 2) Existenz verschiedener Konformere: prinzipiell existieren mehr als das bezeichnete *syn*- und *anti*-Konformer. Die Diskussion und DFT-Untersuchungen sind auf diese zwei wichtigen, mittels RSA nachgewiesenen Konformere beschränkt. 3) Koordinationsmodus und die Barriere zwischen den Cu^I- und Cu^{II}-Koordinationsmodi. 4) Intramolekularer Ligand-Metall-Elektronentransfer (IET), der zu einem Gleichgewicht zwischen den Valenztautomeren $[(L)_2Cu^{II}]^{2+}$ und $[(L^+ \bullet)Cu^I(L)]^{2+}$ führt (siehe Schema 2.19).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei RT werden für die beiden Cu^{I} -Komplexe in CD_3CN jeweils vier Signale beobachtet, für $[(\mathbf{2Ac})_2\text{Cu}]^+(\text{BF}_4^-)$ bei $\delta = 6.31$ (H_{Ar}), 3.29 ($-\text{NCH}_2-$), 2.60 ($-\text{NMe}$), 1.59 ($-\text{CMe}_2$) ppm und für $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^+(\text{BF}_4^-)$ bei $\delta = 6.29$ (H_{Ar}), 4.14 ($-\text{OCH}_2-$), 3.30 ($-\text{NCH}_2-$), 2.59 ($-\text{NMe}$) ppm. Die verschiedenen Konformere und Rotamere interkonvertieren daher bei RT schnell, was geringe Energiebarrieren (und Energiedifferenzen) impliziert. Aufgrund der längeren $\text{N}_{\text{imin}}=\text{C}_\text{G}$ -Bindung im Komplex $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ ist davon auszugehen, dass die entsprechende Interkonvertierung auch in den dikationischen Komplexen möglich ist.



Schema 2.19. Dynamische Prozesse in Cu-Komplexe mit zwei redoxaktiven Bisguanidinliganden $\mathbf{L} = \mathbf{2Ac}$ mit $\text{R}_\text{G} = \text{R}_{\text{Ac}} = -\text{C}(\text{Me})_2-$ und $\mathbf{2Et}$ mit $\text{R}_\text{G} = \text{R}_{\text{Et}} = -(\text{CH}_2)_2-$, die relevant für einen intermolekularen Elektronentransfer sind.

In Folge des IET werden im ESR-Spektrum Signale zweier Spezies beobachtet (siehe Abbildung 2.28), von $[(\mathbf{L})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ und $[(\mathbf{L}^{\bullet})\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{L})]^{2+}$. Das Quartett bei $g_{\text{iso}} = 2.130$ und $A_{\text{iso}} = 60$ G gehört zu $[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ und das scharfe Signal bei $g_{\text{org}} = 2.003$ zu dem Valenztautomer $[(\mathbf{2Et}^{\bullet})\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{2Et})]^{2+}$ (siehe Abbildung 2.28b). Mit sinkender Temperatur ist mit einem höheren Anteil des Cu^{II} -Isomers zu rechnen. So wird bei 35 K ausschließlich ein anisotropes Cu^{II} -Spektrum mit $g_1 = 2.225$, $g_2 = 2.083$, $g_3 = 2.057$ und $A_1 = 132$ G detektiert. Folglich ist im temperaturabhängigen Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen das Cu^{II} -Valenztautomer energetisch bevorzugt. Im Falle einer quadratisch-planaren Koordination kann kein signifikanter Überlapp zwischen dem SOMO d -Orbital, das auf die N_{imin} -Atome zeigt, und dem

besetzten π_L -Orbital erfolgen. Eine Verzerrung aus der quadratisch-planaren Struktur ermöglicht hingegen einen solchen Überlapp, sodass es zu einem IET kommen kann. Mit einem Wert von $A_1 = 132$ G im 35 K Spektrum ist für den Komplex $[(2\text{Et})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ von einer verzerrten Struktur in CH_3CN auszugehen. Der Komplex $[(2\text{Ac})_2\text{Cu}]^{2+}$ hat mit 2Ac stärkere Donorliganden ($\Delta I_1 = 0.12$ eV und $\Delta E_{1/2} = 0.13$ V). Die Simulation des ESR-Spektrums von $[(2\text{Ac})_2\text{Cu}]^{2+}$ bei 35 K konnte nur zufriedenstellend bewerkstelligt werden, indem ein kleiner Anteil (1%) des Valenztautomers $[(2\text{Ac}^+)\text{Cu}^{\text{I}}(2\text{Ac})]^{2+}$ berücksichtigt worden ist (siehe Abbildung 2.28a).

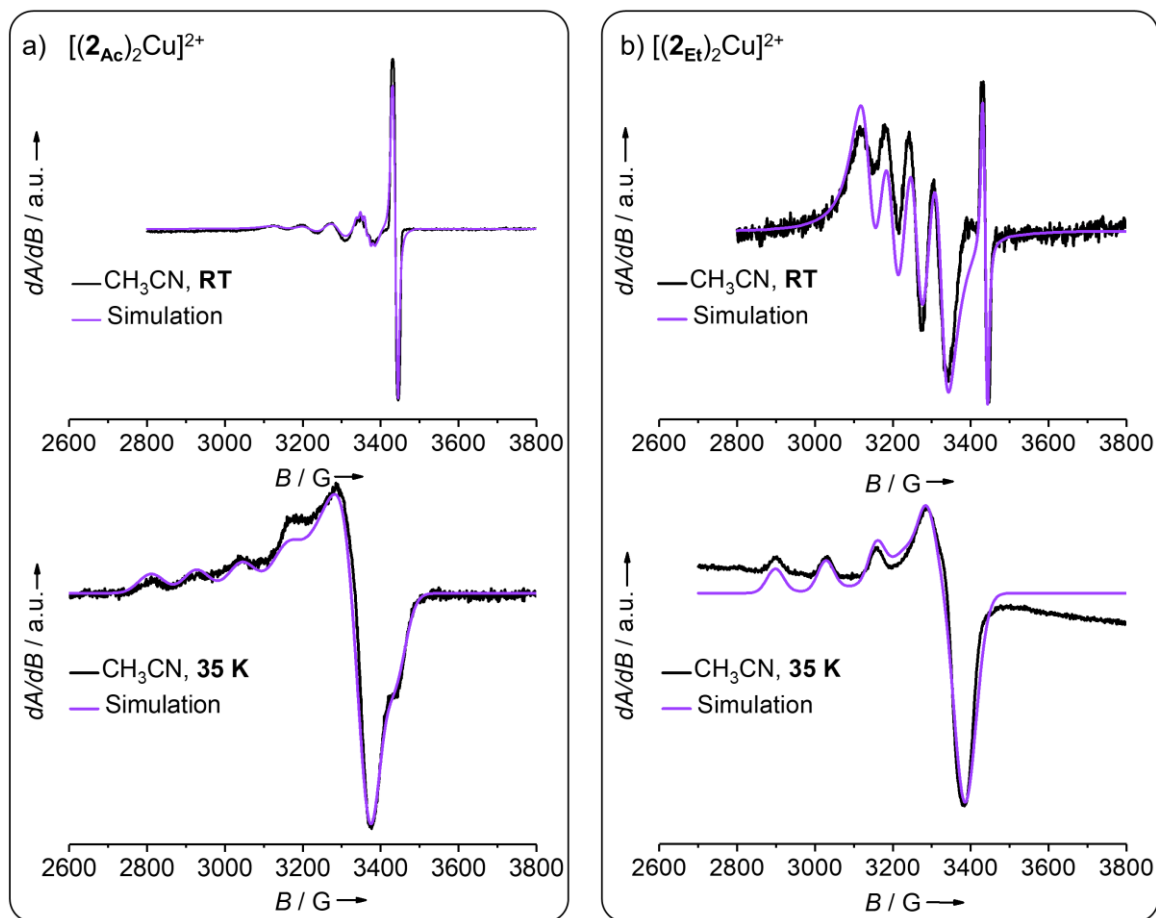


Abbildung 2.28. Simuliertes und gemessenes ESR-Spektrum (X-Band) in CH_3CN . Die Simulation ist eine Überlagerung eines organischen und eines Cu-Radikals, dessen Anteile mittels Integration der Signale auf einem semi-quantitativen Niveau abgeschätzt werden. Die wichtigsten Parameter sind im Folgenden fett markiert. a) $[(2\text{Ac})_2\text{Cu}]^{2+}$ bei RT, ca. 30% $[(2\text{Ac})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ mit $g_{\text{iso}} = 2.130$, $A_{\text{iso}} = 69$ G, $A_{\text{Niso}} = 10.5$ G, $FWHM_{\text{iso}} = 35$ G, $\sigma A = 12$ G (A -Verzerrung) und ca. 70% $[(2\text{Ac}^+)\text{Cu}^{\text{I}}(2\text{Ac})]^{2+}$ mit $g_{\text{iso}} = 2.003$, $A_{L\text{-iso}} = 3.5$ G, $FWHM_L = 4.3$ G. $[(2\text{Ac})_2\text{Cu}]^{2+}$ bei 35 K, ca. 99% $[(2\text{Ac})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ mit $g_1 = 2.306$, $g_2 = 2.069$, $g_3 = 2.057$, $A_1 = 122$ G, $A_2 = 22$ G, $A_3 = 12$ G, $FWHM_1 = 40$ G, $FWHM_2 = 50$ G, $FWHM_3 = 25$ G und ca. 1% $[(2\text{Ac}^+)\text{Cu}^{\text{I}}(2\text{Ac})]^{2+}$ mit $g_{\text{iso}} = 2.015$, $A_{L\text{-iso}} = 10$ G, $FWHM_L = 30$ G. b) $[(2\text{Et})_2\text{Cu}]^{2+}$ bei RT, ca. 90% $[(2\text{Et})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ mit $g_{\text{iso}} = 2.130$, $A_{\text{iso}} = 60$ G, $FWHM_{\text{iso}} = 35$ G, $\sigma A = 26$ G und ca. 10% $[(2\text{Ac}^+)\text{Cu}^{\text{I}}(2\text{Et})]^{2+}$ mit $g_{\text{iso}} = 2.003$, $A_{\text{iso}} = 3$ G, $FWHM_{\text{iso}} = 4$ G. $[(2\text{Et})_2\text{Cu}]^{2+}$ bei 35 K, 100% $[(2\text{Et})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ mit $g_1 = 2.225$, $g_2 = 2.083$, $g_3 = 2.057$, $A_1 = 132$ G, $A_2 = 18$ G, $A_3 = 3$ G, $FWHM_1 = 22$ G, $FWHM_2 = 20$ G, $FWHM_3 = 20$ G.

Für den Cu^{II}-Komplex [(2Ac)₂Cu^{II}]²⁺ liegt ein nahezu axiales Spektrum mit $g_1 = 2.306$, $g_2 = 2.069$, $g_3 = 2.057$ vor und aufgrund der größeren π -Donorstärke ist im ESR-Spektrum bei 35 K der Wert $A_I = 122$ G etwas kleiner als in [(2Et)₂Cu^{II}]²⁺. Bei RT sind im ESR-Spektrum ebenfalls die Signale beider Valenztautomere [(2Ac⁺)Cu^I(2Ac)]²⁺ und [(2Ac)₂Cu^{II}]²⁺ zu sehen. Bei dem isotropen Cu^{II}-Signal wird bei RT eine HFK zum Cu-Kern und zu zwei N-Kernen beobachtet (siehe Abbildung 2.28a). Die HFK^[xvii] zu zwei N-Kernen ist nur im letzten Signal des Quartetts deutlich zu sehen, sodass in der Simulation eine Verzerrung der HFK σA berücksichtigt wird. Mittels semi-quantitativer Doppelintegration der ESR-Signale kann der Anteil des Valenztautomers abgeschätzt werden. Für **L** = 2Et koexistieren in CH₃CN ca. 90% [(2Et)₂Cu^{II}]²⁺ und ca. 10% des Valenztautomers [(2Et⁺)Cu^I(2Et)]²⁺, wohingegen mit dem stärkeren π -Donorligand 2Ac das Valenztautomer [(2Ac⁺)Cu^I(2Ac)]²⁺ mit ca. 70% dominiert. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Valenztautomeren ist neben der Temperatur vom Lösungsmittel abhängig, denn in CH₂Cl₂ liegen die beiden Valenztautomere in dem Verhältnis [(2Et⁺)Cu^I(2Et)]²⁺ / [(2Et)₂Cu^{II}]²⁺ von 57% zu 43% vor und für den Acetal-Liganden 2Ac im Verhältnis 63% zu 37%. Der kleine Unterschied in der Elektronendonorstärke des Liganden **L** und Lösungsmittelleffekte haben somit einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur.

^[xvii] An dieser Stelle kann anstatt von HFK (Hyperfeinkopplung) auch von einer Super-Hyperfeinkopplung gesprochen werden.

Um intermolekulare Redoxprozesse zu untersuchen, welche in den Komplexen $[(L)_2Cu]^{2+}$ in Konkurrenz zu einem intramolekularen Elektronentransfer (IET) stehen, sind CV-Experimente durchgeführt worden (siehe Abbildung 2.29).

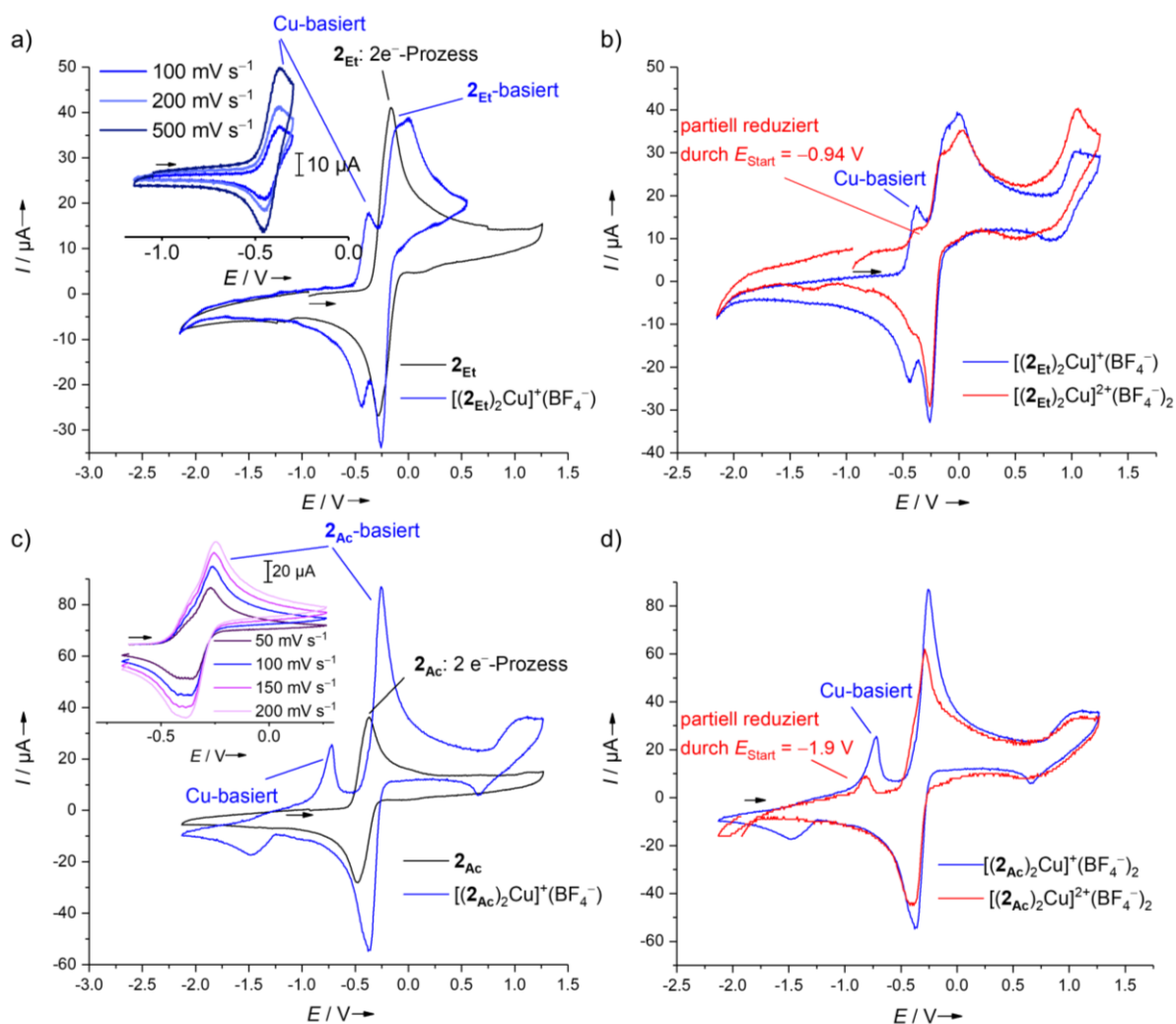


Abbildung 2.29. CV-Kurven in CH_3CN bei 100 mV s^{-1} , falls nicht anders vermerkt. a) $[(2Et)_2Cu]^+(BF_4^-)$ im Vergleich zu 2_{Et} und Ausschnitt des Cu-basierten Redoxprozesses $[(2Et)_2Cu^{II}]^{2+} / [(2Et)_2Cu^I]^+$. b) $[(2Et)_2Cu]^+(BF_4^-)$ und $[(2Et)_2Cu]^{2+}(BF_4^-)_2$ im Vergleich. c) $[(2Ac)_2Cu]^+(BF_4^-)$ im Vergleich zu 2_{Ac} und Ausschnitt des reversiblen Redoxprozesses. d) $[(2Ac)_2Cu]^+(BF_4^-)$ und $[(2Ac)_2Cu]^{2+}(BF_4^-)_2$ im Vergleich.

In den CV-Kurven von $[(2Et)_2Cu]^+$ in CH_3CN wird ein reversibler $1e^-$ -Redoxprozess bei $E_{1/2} = -0.41\text{ V}$ und ein quasi-reversibler $2e^-$ -Redoxprozess bei $E_{1/2} = -0.12\text{ V}$ beobachtet (siehe Abbildung 2.29a). Verglichen mit dem freien Liganden 2_{Et} ($E_{1/2} = -0.20\text{ V}$) und dem ESR-Spektrum des dikationischen Komplexes (hauptsächlich Cu^{II} -Form) sowie der CV-Kurve des korrespondierenden Cu^{II} -Komplexes (siehe Abbildung 2.29b) kann der erste Redoxprozess als $[(2Et)_2Cu^{II}]^{2+} / [(2Et)_2Cu^I]^+$ und somit als Cu-basiert zugeordnet werden, wohingegen der zweite, $2e^-$ -Redoxprozess ligandenbasiert ist. In den CV-Kurven von $[(2Ac)_2Cu]^+$ in CH_3CN werden wiederum zwei Redoxprozesse beobachtet (siehe Abbildung 2.29c). Der erste Redoxprozess bei niedrigerem Potential im Vergleich zum freien Ligand ($E_{1/2} = -0.32\text{ V}$) ist irreversibel, da

die Reduktion zu stärker negativem Potential deutlich verschoben ist. Die Potentialdifferenz zwischen der Cu-basierten $1e^-$ -Oxidation bei $E_{ox} = -0.72$ V und der korrespondierenden Reduktion bei $E_{red} = -1.42$ V ist enorm und kann nicht nur mit der Redox-Stabilisierung des dikationischen Komplexes infolge des IET erklärt werden, auch wenn das Gleichgewicht zwischen beiden Valenztautomeren für $\mathbf{2Ac}$ auf der Seite der Cu^I -Form liegt, da $\mathbf{2Ac}$ der stärker π -Donorligand ist. Während die Oxidation Cu-basiert ist, wäre dann die Reduktion ligandenbasiert. Die CV-Kurven der synthetisierten Verbindung $[(\mathbf{2Ac})_2Cu]^{2+}$ zeigen, dass nach dessen Oxidation nicht wieder zum Cu^I -Komplex $[(\mathbf{2Ac})_2Cu]^+$ reduziert werden kann, sodass bei Oxidation eine Zersetzung des Komplex vermutet wird (siehe Abbildung 2.29d).

Aufgrund der Reversibilität des Cu-basierten Elektronentransfers $[(\mathbf{2Et})_2Cu^{II}]^{2+} / [(\mathbf{2Et})_2Cu^I]^+$ und der Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularem Elektronentransfer ist dieses System so interessant, zumal neben Temperatur und Lösungsmittel durch die Elektronendonorstärke von **L** Einfluss auch auf die intramolekularen Elektronentransferprozesse genommen werden kann.

Wie mittels RSA gezeigt werden konnte, liegen im Falle des Redoxpaares $[(\mathbf{2Et})_2Cu^{II}]^{2+} / [(\mathbf{2Et})_2Cu^I]^+$ jeweils zwei unterschiedliche Konformere vor (siehe Abbildung 2.27), sodass aufgrund unterschiedlich orientierter Guanidinreste R_G ein hoher RMSD von 1.9568 Å resultiert, wenn beide Strukturen überlagert werden. Der Koordinationsmodus am Cu-Atom ändert sich hingegen nicht so stark, wie anhand der Differenzen $\Delta\varphi_{Dieder}(CuN_2, CuN_2) = 20.24^\circ$ und $\Delta\tau_4 = 0.186$ zu sehen ist (siehe Tabelle 2.7). Um die Frage zu beantworten, inwiefern sich strukturelle Veränderungen bei der Oxidation jeweils für das *syn*- und *anti*-Konformer ergeben, sind DFT-Untersuchungen durchgeführt worden. Wenn die DFT-Strukturen mit der RSA-Struktur verglichen werden, ist festzustellen, dass Bindungslängen in den DFT-Strukturen nur geringfügig länger ausfallen. Generell stimmen die berechneten und experimentellen Strukturen gut überein, wie exemplarisch für *syn*- $[(\mathbf{2Et})_2Cu^I]^+$ in Abbildung 2.30a zu sehen ist. Daneben, in Abbildung 2.30b, ist zu sehen, dass sich die DFT-berechneten mono- und dikationischen Strukturen *syn*- $[Cu(\mathbf{2Et})_2]^+$ (blau) and *syn*- $[Cu(\mathbf{2Et})_2]^{2+}$ (rot) kaum voneinander unterscheiden. In Tabelle 2.8 sind u.a. der Diederwinkel und τ_4 -Werte der COSMO-DFT-Strukturen aufgelistet. Die $1e^-$ -Oxidation führt jeweils zu geringfügigen strukturellen Änderungen am Cu-Atom, wodurch ein effizienter Elektronentransfer resultieren kann.

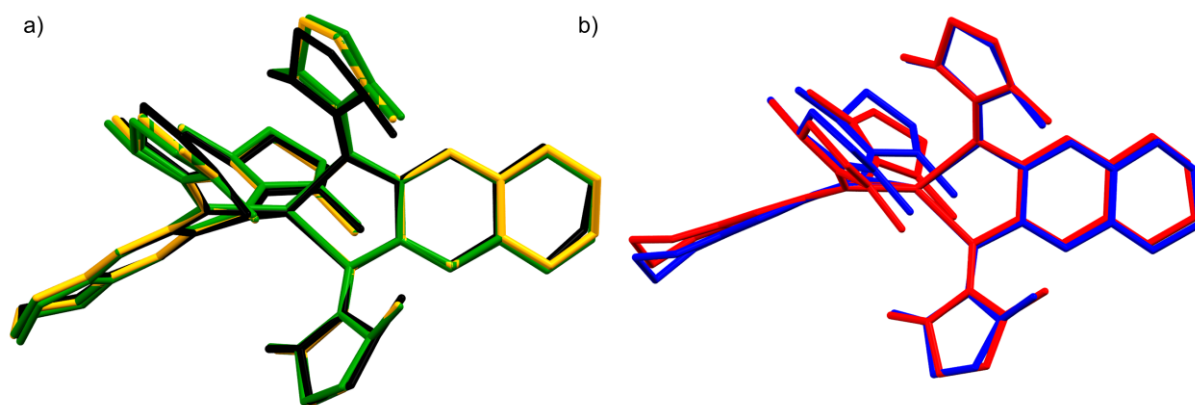


Abbildung 2.30. a) Überlagerung der Kristallstruktur von $\text{syn-}[\text{Cu}(\mathbf{2Et})_2]^+$ (schwarz), DFT-Struktur (B3LYP/def2-SVP) ohne COSMO (grün, RMSD 0.272 Å mit H-Atomen im Vergleich zur RSA) und DFT-Struktur mit COSMO (orange, RMSD 0.266 Å im Vergleich zur RSA) zeigt eine gute Übereinstimmung der Strukturen. b) Überlagerung der DFT-COSMO-Strukturen von $\text{syn-}[\text{Cu}(\mathbf{2Et})_2]^+$ (blau) und $\text{syn-}[\text{Cu}(\mathbf{2Et})_2]^{2+}$ (rot). Mit Wasserstoffatomen wird RMSD = 0.612 Å erhalten. Der Koordinationsmodus ändert sich für das hier betrachtete syn- Konformer durch die Oxidation fast nicht, wie an den Werten $\Delta\tau_4 = 0.004$ und $\Delta\phi_{\text{Dieder}} = 0.5^\circ$ zu sehen ist (siehe Tabelle 2.8).

Tabelle 2.8. Reorganisationsenergie λ , freie Enthalpiedifferenz zwischen beiden Isomeren ΔG , τ_4 und $\phi_{\text{Dieder}}(\text{CuN}_2, \text{CuN}_2)$. DFT-Struktur, Nullpunktsenergie und thermische Beträge mit B3LYP/def2-SVP, die elektronische Energie E mit B3LYP/def2-TZVPP. Die strukturellen Unterschiede der DFT-Strukturen ohne und mit Lösungsmittelleffekt (COSMO) unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Die Reorganisationsenergie λ und ΔG sind zusätzlich *kursiv* ohne Lösungsmittelleffekt in Klammern angegeben.

	τ_4 / °	ϕ_{Dieder} ($\text{CuN}_2, \text{CuN}_2$) / °	ΔG ($G_i - G_{\text{syn}}$) / kJ mol^{-1}	I_1 (adiab.) / eV	λ_i / kJ mol^{-1}
$\text{syn-}[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^+$	0.745	86.9	0	4.34	λ_{ox} : 40, (<i>43</i>)
$\text{anti-}[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^+$	0.672	79.3	46, (<i>34</i>)	3.98	λ_{ox} : 18, (<i>17</i>)
$\text{syn-}[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^{2+}$	0.749	86.4	0		λ_{red} : 6, (<i>11</i>)
$\text{anti-}[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^{2+}$	0.622	69.4	11, (<i>20</i>)		λ_{red} : 62, (<i>31</i>)
$\text{syn-}[(\mathbf{2Ac})_2\text{Cu}]^+$	0.745	87.3	0	4.19	λ_{ox} : 49, (<i>45</i>)
$\text{anti-}[(\mathbf{2Ac})_2\text{Cu}]^+$	0.658	74.4	35, (<i>40</i>)	4.10	λ_{ox} : 24, (<i>23</i>)
$\text{syn-}[(\mathbf{2Ac})_2\text{Cu}]^{2+}$	0.731	87.4	0		λ_{red} : 29, (<i>16</i>)
$\text{anti-}[(\mathbf{2Ac})_2\text{Cu}]^{2+}$	0.627	70.5	26, (<i>36</i>)		λ_{red} : 29, (<i>19</i>)

Zudem zeigen die DFT-Untersuchungen mit und ohne Lösungsmittelleffekt (COSMO) anhand des Wertes $\Delta G(G_i - G_{\text{syn}})$, dass das syn- Konformer thermodynamisch bevorzugt ist. Die freie Enthalpiedifferenz $\Delta G(G_i - G_{\text{syn}})$ ist allerdings klein, sodass damit zu rechnen ist, dass die Konformere bei RT ineinander überführt werden können, zumal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die beiden Cu^{I} -Komplexe nur ein Singulett beobachtet wird. Aufgrund der geringen strukturellen Veränderungen sind entsprechend die berechneten Reorganisationsenergien ($\lambda = \lambda_{\text{ox}} + \lambda_{\text{red}}$) klein (46 kJ mol^{-1} für $\text{syn-}[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^{2+} / \text{syn-}[(\mathbf{2Et})_2\text{Cu}]^+$), wonach bei Erhalt der Stereochemie ein effizienter Elektronentransfer möglich sein sollte. Wenn für die dikationischen Komplexe die Spindichteverteilung des DFT-berechneten ^2A -Zustands analysiert wird, fällt auf, dass auch

ein signifikanter Anteil der Spindichte verteilt auf den Liganden und nicht nur auf den Iminstickstoffatomen zu finden ist (siehe Abbildung 2.31). In den *syn*-Konformeren der beiden dikationischen Komplexe ist die Spindichte auf den Liganden stärker ungleich verteilt als in den entsprechenden *trans*-Konformeren. Ein Anteil der Spindichte verteilt auf dem redoxaktiven Liganden verdeutlicht dessen „redox-nicht-unschuldigen“ Charakter, der auch zu einer strukturellen Angleichung der mono- und dikationischen Struktur beiträgt. Infolgedessen liegt laut DFT-Untersuchungen kein klassischer Cu^{II}-Komplex in der dikationischen Form vor. Experimentell äußert sich der „redox-nicht-unschuldige“ Charakter des Liganden durch die mittels ESR-Spektroskopie beobachtete Valenztautomerie.

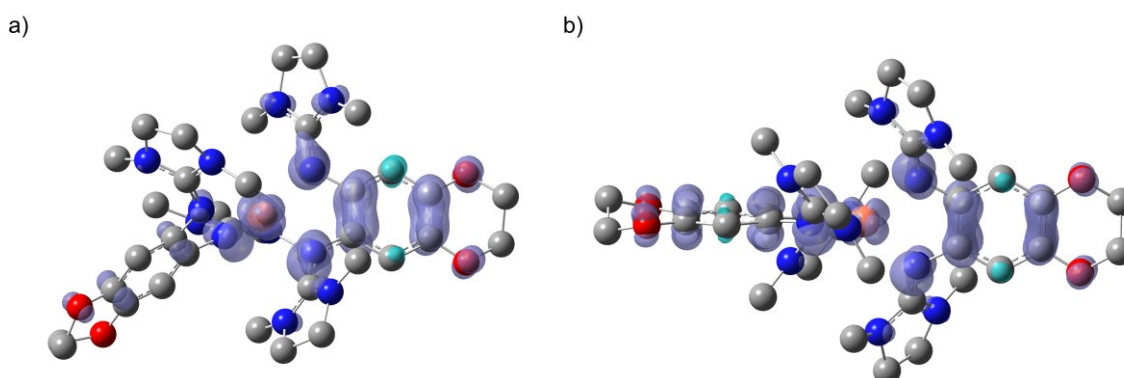


Abbildung 2.31. DFT-berechnete Spindichteverteilung (B3LYP/def2-SVP, ohne COSMO, Isooberfläche $0.002 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$). a) *syn*-[Cu(2Et)₂]²⁺. Die Spin-Besetzungszahlen der NPA betragen am Cu 0.22, an den Liganden aufsummiert $2_{\text{Et(rechts)}}$ 0.61 und $2_{\text{Et(links)}}$ 0.17 (zudem an allen vier N_{Imin}-Atomen 0.34). b) *anti*-[Cu(2Et)₂]²⁺. Spin-Besetzungszahlen mittels NPA: Cu 0.18, $2_{\text{Et(rechts)}}$ 0.46, $2_{\text{Et(links)}}$ 0.36 (zudem alle vier N_{Imin}-Atomen 0.34). Für die beiden Cu^{II}-Konformere mit dem 2_{Ac} Liganden wird jeweils für das gleiche Konformer ähnliche Spin-Besetzungszahlen erhalten. NPA für *syn*-[Cu(2Ac)₂]²⁺: Cu 0.17, $2_{\text{Ac(rechts)}}$ 0.08 und $2_{\text{Ac(links)}}$ 0.75 (zudem alle vier N_{Imin}-Atomen 0.33). NPA für das *anti*-Konformer [Cu(2Ac)₂]²⁺ hingegen: Cu 0.14, $2_{\text{Ac(rechts)}}$ 0.42 und $2_{\text{Ac(links)}}$ 0.44 (zudem alle vier N_{Imin}-Atomen 0.32).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in dem System [(L)₂Cu]²⁺ / [(L)₂Cu]⁺ erstmalig das Konzept des entatischen Zustands in Cu-Komplexen auf einen entatischen Zustand mit zusätzlichen redoxaktiven Liganden erweitert wurde. Die synthetisierten bis-bidentaten Cu-Komplexe weisen eine verzerrte Struktur mit großem Diederwinkel am Cu-Atom auf, welcher aufgrund der π -Elektronendonorstärke des Liganden resultiert. Die Komplexe [(2Et)₂Cu]^{2+/+} sind aufgrund ihrer verzerrten Struktur und ihrer (berechneten) geringen Reorganisationsenergie ideal für Elektronentransferprozesse. Bei Oxidation des Komplexes [(L)₂Cu]⁺ entscheidet neben dem Lösungsmittel und der Temperatur die Elektronendonorstärke des Liganden L, ob es bei der intermolekularen Oxidation zu einem IET kommt. So liegt bei dem schwächeren π -Donorliganden **1Ac** im weniger polaren THF fast ausschließlich das Valenztautomer [(1Ac)₂Cu^{II}]²⁺ vor, wie in dem ESR-Spektrum in Abbildung 2.32a zu sehen ist.

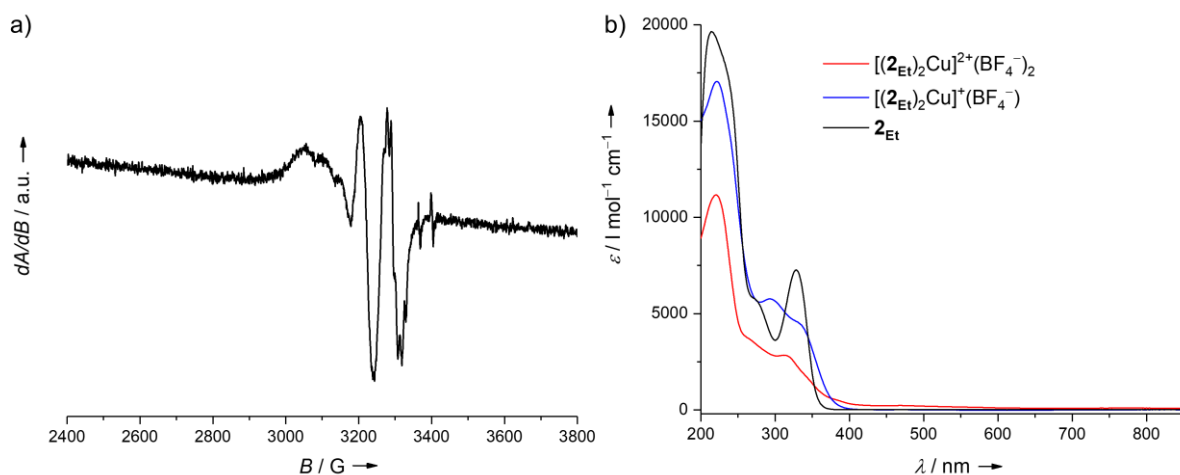


Abbildung 2.32. a) ESR-Spektrum (X-Band) bei RT von $[(1\text{Ac})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ in THF. b) Vergleich von UV/VIS-Spektren in CH_3CN .

Die geringfügigen strukturellen Änderungen in dem untersuchten System $[(\text{L})_2\text{Cu}]^{2+/+}$ können als Voraussetzung für einen schnellen Elektronentransfer betrachtet werden, die diesen jedoch nicht garantiert.^[192] Bevor in Zukunft die Kinetik eines intermolekularen Elektronentransfers durch Selbstaustauschprozesse mittels Linienverbreiterung in ^1H -NMR-Spektren untersucht werden kann, müssen die hier diskutierten dynamischen Prozesse (siehe Schema 2.19) weiter untersucht werden, da von diesen auch eine Linienverbreiterung ausgehen kann. Kreuzexperimente mit Oxidations- bzw. Reduktionsmittel zur Bestimmung der Elektrontransfer-Rate werden typischerweise mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Wie in Abbildung 2.32b exemplarisch zu sehen ist, unterscheiden sich die UV/VIS-Spektren des mono- und der dikationischen Spezies in CH_3CN nur geringfügig, was kinetische Messungen erschwert, die als zukünftige Herausforderung zu sehen sind.

2.3 Kobaltkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinen

2.3.1 Synthese und Charakterisierung der Kobaltkomplexe

Inspiziert durch Arbeiten von *Soper et al.* werden Co-Komplexe mit redoxaktiven Liganden synthetisiert, die potentiell C-X-Bindungen zu aktivieren vermögen (siehe 1.2.2).^[65,66] Im Vergleich zum dianionischen *o*-Amidophenolatliganden (ap^{2-}) im Komplex $[Co^{III}(ap^{2-})_2]^-$ liegt mit $[L_2Co]^{2+}$ ein dikationischer Komplex vor. Die Komplexe $[L_2Co]^{2+}$ können mit den Liganden $L = 1_{Ac}$, 2_{Et} und 2_{Ac} und dem Co-Präkursor $[Co(H_2O)_6]^{2+}(BF_4^-)_2$ in Ausbeuten von 70 - 95% hergestellt werden. Neben EA und MS bestätigt die RSA (für $L = 2_{Et}$) die erfolgreiche Synthese der Komplexe $[L_2Co]^{2+}(BF_4^-)_2$. Die C-C- und C-N-Bindungslängen sind denen des freien Liganden sehr ähnlich, sodass im Festkörper die elektronische Struktur mit $[(2_{Et}^0)_2Co^{II}]^{2+}$ beschrieben werden kann. Zudem sind die Co-N-Bindungslängen mit 1.984-2.014 Å vergleichbar mit denen von GFA-Co^{II}-Komplexen^[133] (siehe Abbildung 2.33). Es liegt eine leicht verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie im kristallisierten *syn*-Konformer vor ($\angle_{Dieder}(CuN_2, CuCl_2) = 88.8^\circ$ und $\tau_4 = 0.756$), bei dem, wie in den Cu^I-Komplexen (siehe 2.2.4), das Metallatom außerhalb der gemittelten Ebene liegt, die durch den aromatischen C₆-Ring aufgespannt wird.

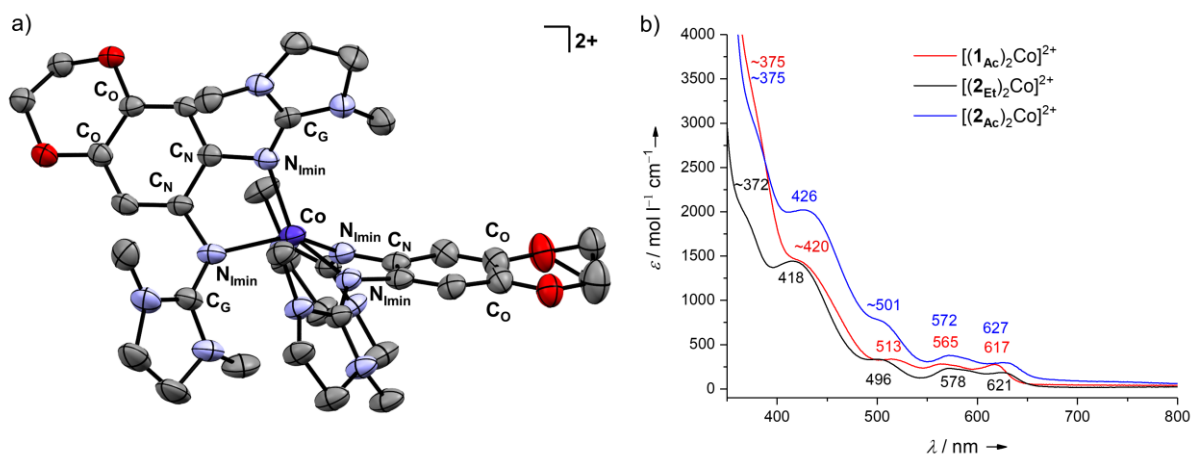


Abbildung 2.33. a) Kristallstruktur des Dikations $[(2_{Et})_2Co]^{2+}$. Verzerrter tetraedrischer Koordinationsmodus am Co: $\angle_{Dieder}(CuN_2, CuCl_2) = 88.8^\circ$, $\tau_4 = 0.756$. Bindungslängenspanne in Å: Co-N_{Imin} 1.984(3)-2.014(3), N_{Imin}-C_G 1.319(5)-1.338(5), N_{Imin}-C_N 1.416(5)-1.428(5), C_N-C_N-Bindungslängen 1.402(5)/1.414(5), C_O-C_O 1.400(6)/1.394(5) Å. b) UV/VIS-Absorptionsspektren der Komplexe $[(L)_2Co]^{2+}$ mit $L = 1_{Ac}$, 2_{Et} und 2_{Ac} in CH₃CN bei RT.

In CD₃CN wird für $[(2_{Et})_2Co]^{2+}$ ein effektives magnetisches Moment $\mu_{eff} = 3.82 \mu_B$ mittels *Evans*-NMR bestimmt, was im Einklang mit einem *high-spin* Co^{II}-Komplex ist ($S = 3/2$). Abbildung 2.33b zeigt den sichtbaren Bereich der UV/VIS-Spektren der allesamt grünfarbenen $[L_2Co]^{2+}$ -Komplexe. Es ist zu sehen, dass sich die Absorptionsspektren nur geringfügig

voneinander unterscheiden, sodass für alle drei ein *high-spin* Co^{II}-Komplex in CH₃CN-Lösung angenommen werden kann. CV-Studien zeigen in CH₃CN jeweils zwei Redoxprozesse, wobei sich für den ersten Redoxprozess $[\text{L}_2\text{Co}]^{3+} / [\text{L}_2\text{Co}]^{2+}$ (siehe Abbildung 2.34b für **L** = **2Ac**) eine Reversibilität abzeichnet. Eine weitere Oxidation führt im zweiten Redoxprozess vermutlich zur Zersetzung des Komplexes (siehe Abbildung 2.34).

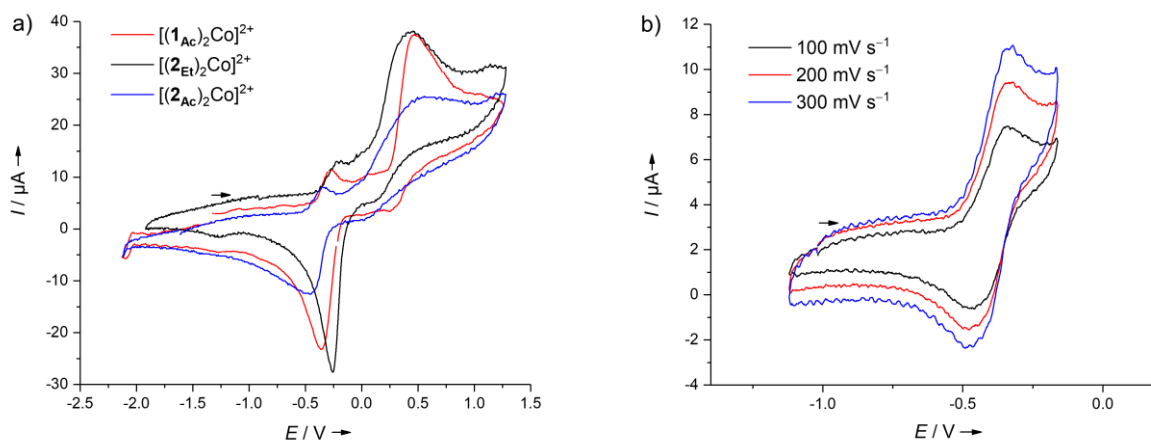
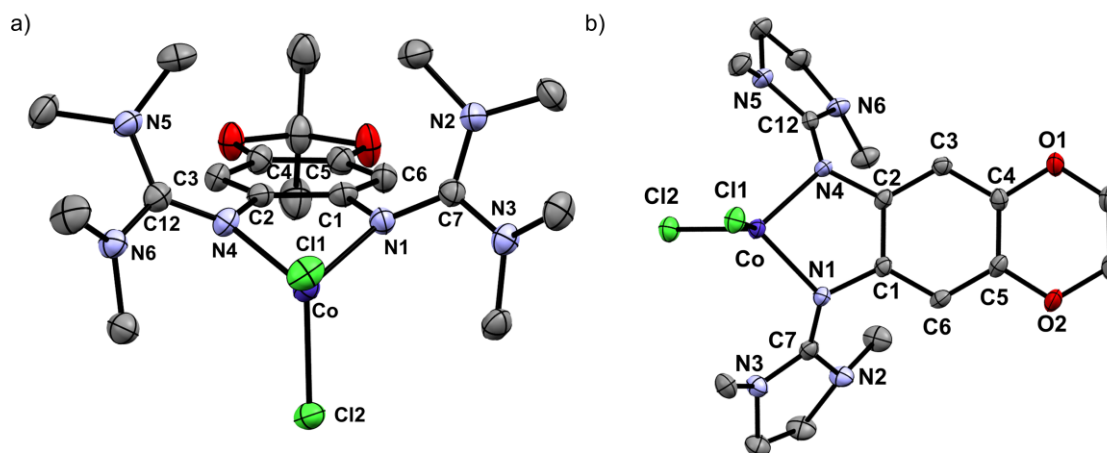


Abbildung 2.34. a) CV dreier $[(\text{L})_2\text{Co}]^{2+}$ Komplexe in CH₃CN mit 100 mV s^{-1} . b) Reversibler erster Redoxprozess von $[(2\text{Ac})_2\text{Co}]^{3+} / [(2\text{Ac})_2\text{Co}]^{2+}$ mit $E_{1/2} = -0.41 \text{ V}$. In $[(\text{L})_2\text{Co}]^{2+}$ mit den Bisguanidinen wird für den ersten Redoxprozess gemessen: $[(1\text{Ac})_2\text{Co}]^{3+} / [(1\text{Ac})_2\text{Co}]^{2+}$ $E_{1/2} = -0.33 \text{ V}$, $[(2\text{Et})_2\text{Co}]^{3+} / [(2\text{Et})_2\text{Co}]^{2+}$ $E_{1/2} = -0.25 \text{ V}$.

DFT-Untersuchungen zufolge besitzt $[(\text{L})_2\text{Co}]^{2+}$ jeweils einen ⁴A-Grundzustand, womit ein ^{HS}Co^{II}-Zentrum im Komplex vorliegt. Der Oxidationsprozess zum Triktion $[(\text{L})_2\text{Co}]^{3+}$ (siehe Abbildung 2.34b) ist laut Spin-Besetzungszahlen (NPA) und Spindichteverteilung ligandenbasiert.

Co-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{L}(\text{CoCl}_2)]$ liegen in Form von Neutralkomplexen vor, sodass bei Oxidationsprozesse keine hoch geladenen Spezies generiert werden. Zudem ist das Co-Atom weniger sterisch abgeschirmt als in $[\text{L}_2\text{Co}]^{2+}$, wodurch $[\text{L}(\text{CoCl}_2)]$ -Komplexe für erste Bindungsaktivierungsversuche geeigneter sein müssten. Die Chlorido-Komplexe mit **L** = **1Ac**, **2Et** und **2Ac** lassen sich in einer CH₃CN-Lösung in sehr guten Ausbeuten elementaranalysenrein herstellen und sind mittels Kristallstrukturanalyse untersucht worden. Sämtliche C-C- und C-N-Bindungslängen sind mit einem Neutralligand in $[\text{L}^0(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]$ -Komplexen konform. In allen drei Kristallstrukturen liegt jeweils das *syn*-Konformer vor, bei dem sich beide Guanidinogruppen oberhalb der Aromatenebene befinden und das Co-Atom leicht außerhalb der Aromatenebene liegt, wie anhand des Winkels $\angle_{\text{Ebene}}(\text{CoN}_2, \text{N}_{\text{imin}}\text{C})$ in Tabelle 2.9 zu sehen ist.

Abbildung 2.35. Auswahl an Kristallstrukturen. a) $\text{syn-[1Ac(CoCl}_2\text{)]}$; b) $\text{syn-[2Et(CoCl}_2\text{)]}$.Tabelle 2.9. Ausgewählte Bindungsparameter mononuklearer $\text{syn-[L(CoCl}_2\text{)]}$ -Komplexe – Bindungslängen in Å, Diederwinkel in °.

	$\mathbf{[2Ac(CoCl}_2\text{)]}$	$\mathbf{[2Et(CoCl}_2\text{)]}^{[a]}$	$\mathbf{[1Ac(CoCl}_2\text{)]}$	$\mathbf{1Ac}$
C1-C2/C4-C5	1.402(10)/1.379(11)	1.415(3),1.412(3)/ 1.398(3),1.397(3)	1.410(4)/1.384(4)	1.410(2)/1.413(2)
N1-C1/N4-C2	1.419(9)/1.426(9)	1.410(3)-1.418(3)	1.427(3)/1.419(4)	1.410(1)/1.418(2)
N1-C7/N4-C12	1.324(9)/1.322(11)	1.317(3)-1.322(3)	1.319(3)/1.318(3)	1.292(1)/1.295(1)
N1-Co/N4-Co	2.011(6)/2.021(7)	2.014(2)-2.034(2)	2.016(2)/2.029(2)	
$\angle_{\text{Ebene}}(\text{CoN1N4,N1N4C1C2})$	21.9	25.3/27.0	27.8	
$\angle_{\text{Dieder}}(\text{CoN1N4,CoCl}_2)$	87.6	88.9/89.9	88.4	

^[a] Zwei unabhängige Moleküle sind in der Elementarzelle enthalten. Für die C-N-Bindungslängen wird jeweils die Spanne angegeben, für die C1-C2- bzw. C4-C5-Bindungen und die Diederwinkel jedoch beide Werte.

Bei einem Vergleich der RSA-Bindungslängen mit der von König (*AK Himmel*) charakterisierten Verbindung $[\text{btmgb}(\text{CoCl}_2)]$ zeigt sich, dass alle drei synthetisierten Komplexe $[\text{L}(\text{CoCl}_2)]$ ebenfalls *high-spin* Co^{II} -Komplexe sind.^[133] In den UV/VIS-Spektren sind *d-d*-Übergänge geringer Intensität für alle drei Komplexe zu erkennen, die den Komplexen ihre charakteristische blaue Farbe geben. Mittels *Evans*-NMR in CD_3CN ist dies für $[\mathbf{2Et}(\text{CoCl}_2)]$ bestätigt worden. Dessen effektives magnetisches Moment μ_{eff} beträgt $4.54 \mu_{\text{B}}$ und liegt somit im typischen Bereich von $4.30\text{-}5.20 \mu_{\text{B}}$ für einen *high-spin* Co^{II} -Komplex.^[1] Im ^1H -NMR-Spektrum werden für $[\text{L}(\text{CoCl}_2)]$ (für $\text{L} = \mathbf{1Ac}, \mathbf{2Ac}$) in *d*₈-THF sehr breite und temperaturabhängige Signale detektiert, die aufgrund ihrer Linienbreite nicht mittels $^1\text{J}_{\text{C,H}}$ -HSQC-Korrelation zugeordnet werden können.

Wie in den CV-Messungen in CH_3CN von $[\mathbf{1Ac}(\text{CoCl}_2)]$ und $[\mathbf{2Et}(\text{CoCl}_2)]$ zu sehen, ist der erste Redoxprozess zu höherem Potential im Vergleich zum freien Liganden verschoben. Bestenfalls kann bei dem ersten Redoxprozess maximal von einem pseudo-reversiblen Prozess gesprochen werden, der zwei Reduktionsstufen aufweist (siehe Abbildung 2.36).

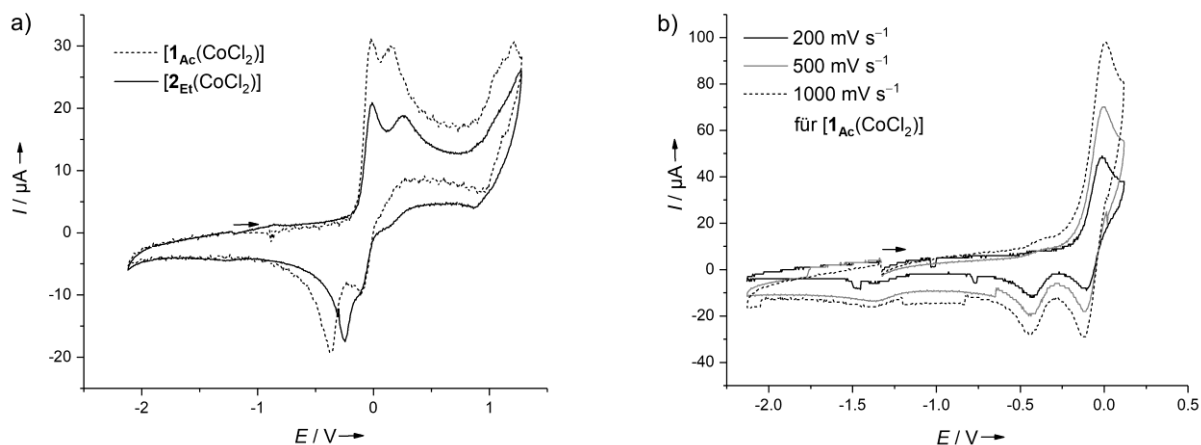


Abbildung 2.36. a) CV in CH_3CN mit 100 mV s^{-1} . b) CV von $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CoCl}_2)]$ in CH_3CN bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

Ob es sich hierbei um einen ligand- oder Co-basierten Redoxprozess handelt, ist aus den CV-Daten alleine nicht festzustellen. Literaturbekannt ist, dass Co^{III} -Komplexe eine 6-fache Koordination bei $2e^-$ -Lewis-donierenden Liganden bevorzugen.^[1] Die Stabilisierung einer eventuell elektrochemisch generierten Co^{III} -Spezies müsste somit mit koordinierenden Lösungsmittelmolekülen erfolgen.

Durch Verwendung von Acetatliganden, die einfach und zweifach koordinieren können, sollte die Redoxstabilität gesteigert werden. $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$ kann analog zu den Chloridokomplexen in moderaten Ausbeute^[xviii] (44%) hergestellt werden. Dessen in THF gezüchteten Kristalle zeigen in der RSA die flexible Haptizität des Acetatliganden, denn in der gleichen Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle vor, ein η^1 -Isomer und ein η^2 -Isomer (Abbildung 2.37). Entsprechend variiert die Cu-O-Bindung von 2.275 \AA bis zu 3.061 \AA , wie in Tabelle 2.10 zu sehen.

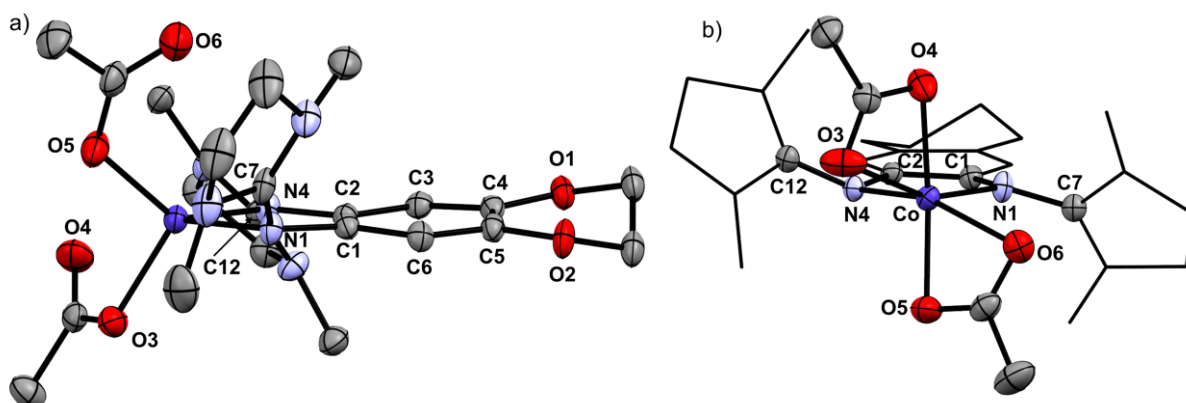


Abbildung 2.37. Kristallstruktur von $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$ zeigt den flexiblen Koordinationsmodus der Acetatliganden. a) Seitenansicht des η^1 -Isomers; b) Sicht auf das Koordinationszentrum des η^2 -Isomers.

^[xviii] Die moderate Ausbeute könnte erhöht werden, in dem aus Gründen der Löslichkeit bei der Aufarbeitung anstatt reinem Et_2O Lösungsmittelgemische von *n*-Hexan und Et_2O verwendet werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.10. Ausgewählte Bindungsparameter beider unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle von $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$. Bindungslängen in Å.

	η^1 - $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$	η^2 - $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$
C1-C2/C4-C5	1.401(3)/1.399(3)	1.423(3)/1.392(3)
N1-C1/N4-C2	1.414(3)/1.420(3)	1.402(3)/1.410(3)
N1-C7/N4-C12	1.332(3)/1.337(3)	1.340(3)/1.327(3)
N1-Co/N4-Co	2.081(2)/2.016(2)	2.025(2)/2.108(2)
O3-Co/O4-Co	1.938(2)/3.061(2)	2.275(2)/2.125(2)
O3-Co/O4-Co	1.987(2)/2.635(2)	2.068(2)/2.309(2)

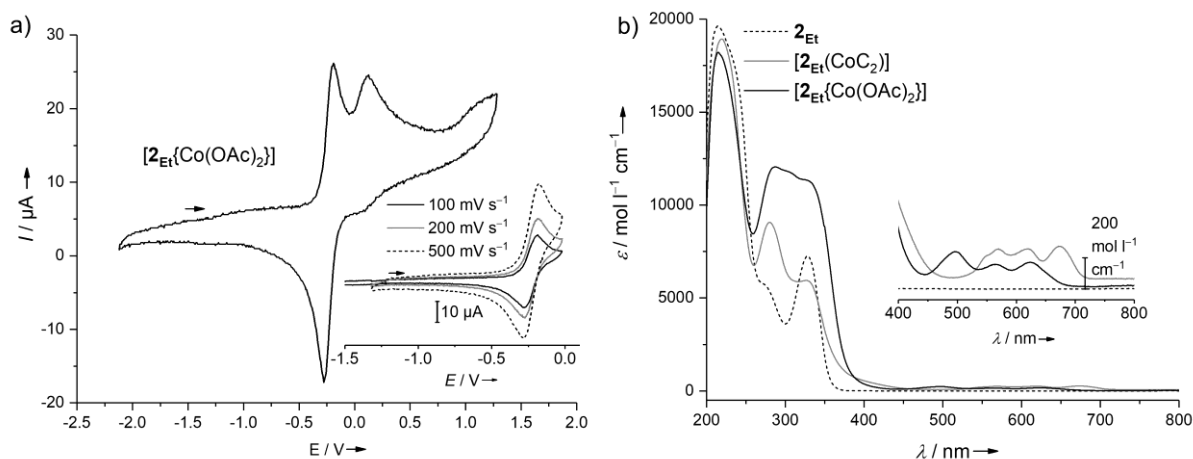
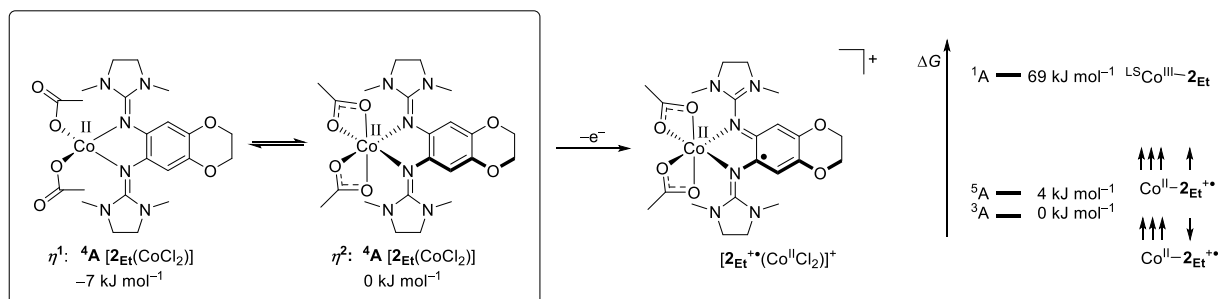


Abbildung 2.38 a) CV von $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$ in CH_3CN und Ausschnitt des ersten Redoxprozesses. b) UV/VIS-Spektrum von $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$ im Vergleich zu $[\mathbf{2}_{\text{Et}}(\text{CoCl}_2)]$.

Im Vergleich zu $[\mathbf{2}_{\text{Et}}(\text{CoCl}_2)]$ (568, 615, 678 nm) sind die $d-d$ -Übergänge des Acetatokomplexes im UV/VIS-Spektrum in CH_3CN mit 497, 564 und 624 nm blauverschoben (siehe Abbildung 2.38b). Eine verstärkte Absorption im UV/VIS-Spektrum bei ca. 300 nm ist im Vergleich zu $\mathbf{2}_{\text{Et}}$ und zu $[\mathbf{2}_{\text{Et}}(\text{CoCl}_2)]$ auffällig, möglicherweise handelt es sich hierbei um CT-Übergänge. In CD_3CN liegt der Acetatokomplex wiederum als *high-spin* Co^{II} -Komplex vor (^4A -Zustand), da mittels *Evans*-NMR $\mu_{\text{eff}} = 4.54 \mu_{\text{B}}$ erhalten wird. Im CV ist für den ersten Redoxprozess mit $E_{1/2}$ ($[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]^+ / [\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$) = -0.24 V eine Reversibilität im Gegensatz zum entsprechenden Chloridokomplex gegeben, was eventuell auf die η^2 -Koordination des Acetato-Liganden zurückzuführen ist. In Zukunft könnte somit versucht werden, die Spezies $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]^+$ zu isolieren, um die Frage zu beantworten, ob ein die elektronische Struktur $[\mathbf{2}_{\text{Et}}\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{OAc})_2\}]^+$ oder $[\mathbf{2}_{\text{Et}}^+\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}]^+$ im Komplex vorliegt.

DFT-Untersuchungen deuten darauf hin, dass das η^1 -Isomer des Neutralkomplexes energetisch leicht gegenüber dem η^2 -Isomer bevorzugt ist und dass nach Oxidation der η^2 -Komplex $[\mathbf{2}_{\text{Et}}^+\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}]^+$ als Energieminimumsstruktur erhalten wird (siehe Schema 2.20). Zumal der diamagnetische *low-spin* Co^{III} -Komplex in den DFT-Untersuchungen um 69 kJ mol^{-1}

energetisch höher liegt als der 3A -Grundzustand liegt, wird der erste Oxidationsprozess als ein ligandenbasierter Prozess eingeordnet. Der 3A -Grundzustand des Monokations $[2_{Et}^{+\bullet}\{Co^{II}(OAc)_2\}]^+$ kann durch ein $^{HS}Co^{II}$ -Zentrum, das antiferromagnetisch mit einem radikal-kationischen Liganden $2_{Et}^{+\bullet}$ koppelt, beschrieben werden.



Schema 2.20. DFT-Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVPP) zum Komplex $[2_{Et}\{Co(OAc)_2\}]$. Die η^2 -Koordination des Acetatliganden trägt zur Stabilisierung des monokationischen Komplexes $[2_{Et}^{+\bullet}\{Co^{II}(OAc)_2\}]^+$ bei.

2.3.2 Bindungsaktivierung mit Kobaltkomplexen

Aufgrund der höheren Stabilität des Dioxinliganden ist ausschließlich 2_{Et} für erste Bindungsaktivierungsversuche verwendet worden. Ob der Ligand im Komplex $[2_{Et}(CoCl_2)]$ als Elektronenreservoir fungieren kann, ist anhand einer oxidativen Addition untersucht worden. Als einfaches Substrat ist Iodmethan und als Lösungsmittel CH_3CN gewählt worden. Wie in Abbildung 2.39a zu sehen, verfärbt sich die blaue Lösung nach Zugabe von CH_3I im Überschuss ins Grünliche, sodass nach 15 h bei RT eine grüne Lösung vorliegt. Auch wenn ein Stoffgemisch vorliegt, deuten die aufgenommenen UV/VIS-Spektren auf eine Umsetzung des Iodmethans hin.

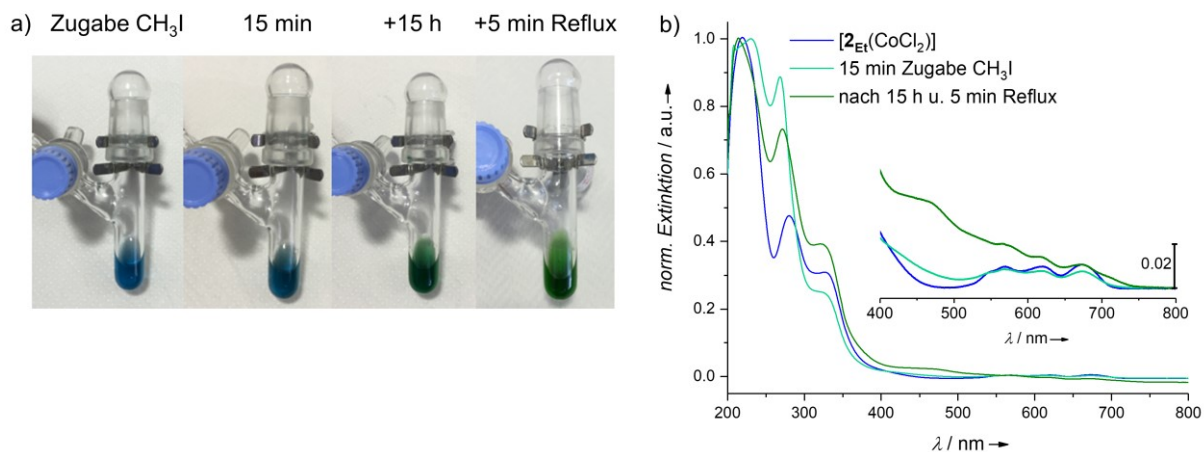
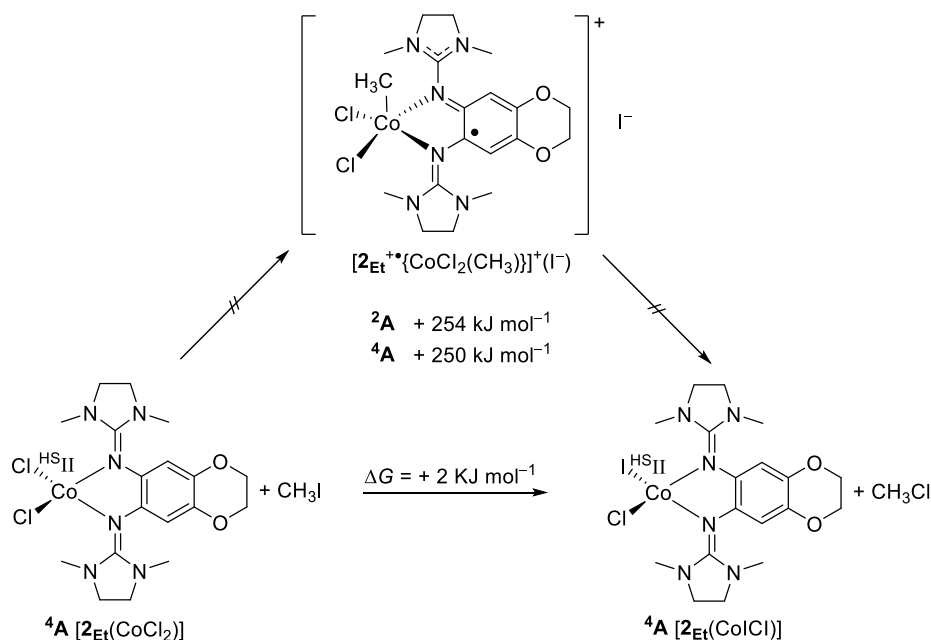


Abbildung 2.39. a) Farbveränderung einer CH_3CN -Lösung von $[2_{Et}(CoCl_2)]$ bei Zugabe von CH_3I . b) UV/VIS-Spektren in CH_3CN bei Zugabe von CH_3I .

Nach kurzzeitigem Erhitzen unter Rückfluss sind aus einer konzentrierten THF-Lösung grüne Kristalle der statistischen Zusammensetzung $[2_{Et}(CoI_{0.42}Cl_{1.58})]$ erhalten worden, sodass Chloro-Liganden teilweise durch Iodo-Liganden substituiert wurden. Triebkraft der Reaktion dürfte die Bildung des gasförmigen CH_3Cl mit der stabileren Halogenkohlenstoffbindung sein. Wenn es somit zu einer oxidativen Addition gekommen ist, ist die reduktive Eliminierung sehr effektiv, wobei andere Reaktionsmechanismen möglich sind. Ein Radikalmechanismus ist aufgrund der geringen Stabilität eines Methylradikals eher unwahrscheinlich. Die Substitution einer der Chloro-Liganden durch einen Iodo-Liganden infolge einer Reaktion mit Iodmethan ist laut DFT-Untersuchungen mit 2 kJ mol^{-1} sehr schwach endergon. Ein Energieminimum für eine hexakoordinierte Spezies des vermuteten oxidativen Additionsprodukts $[2_{Et}^{+\bullet}\{(CH_3)Co^{III}ICl_2\}]$ ist nach ersten Studien keine Energieminimumsstruktur, da ausgehend von dieser ein pentakoordinierter Komplex mit einem dissoziierten Iodid-Anion erhalten wird. Sowohl der 4A - als auch der 2A -Zustand des Komplexes $[2_{Et}^{+\bullet}\{CoCl_2(CH_3)\}]^+(I^-)$ liegen energetisch sehr hoch, sodass eine Aktivierung des Iodmethans über das Intermediat $[2_{Et}\{CoCl_2(CH_3)\}]^+(I^-)$ als eher unwahrscheinlich einzustufen ist.



Schema 2.21. DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVPP) zur Aktivierung von CH_3I legen nahe, dass eine oxidative Addition unter Bildung des Komplexes $[2_{Et}\{CoCl_2(CH_3)\}]^+(I^-)$ als Intermediat eher unwahrscheinlich ist.

Zu einer Verfärbung der Lösung vom Violetten ins Olivgrüne kommt es bei der Reaktion von $[2_{Et}\{Co(OAc)_2\}]$ mit CH_3I . Ein analoger Ligandenaustausch ist denkbar. Die Verfärbung tritt wesentlich schneller ein, was auf eine stabile C-O-Bindung des postulierten Kupplungsprodukts Methylessigester zurückgeführt werden könnte.

Um sich die Fähigkeit als Elektronenreservoir von 2_{Et} zunutze zu machen, ist eine Kreuzkupplung als zweite Reaktion gewählt worden. Hierzu war geplant, Halogen-Aryle bzw. Brom-Alkane mit Phenyllithium 1:1 in einer THF-Lösung mit Hilfe 0.1 äq. des Komplexes $[2_{Et}(CoCl_2)]$ umzusetzen. Nach 16 stündigem Rühren bei RT wird eine Reaktionskontrolle mittels GC-MS durchgeführt.^[xix] Wenn Brombenzol bzw. 4-Iodanisol als Halogenkomponente (R-X) eingesetzt werden, ist jeweils Biphenyl als einziges mittels GC-MS detektiertes Produkt neben dem Edukt R-X zu erkennen, sodass es ausschließlich zu einer oxidativen Homokupplung gekommen ist. Auch mit einer Halogenkomponente mit einer schwächeren Br-C-Bindung, wie in 1-Bromdodecan und Benzylbromid, ist unter den gleichen Reaktionsbedingungen lediglich die oxidative Homokupplung zu Biphenyl (Ph-Ph) mittels GC/MS beobachtet worden. Was als Oxidationsmittel fungiert, ist bisher noch nicht geklärt. Eventuell ist das oxidative Homokupplungsprodukt bei Präparation der GC/MS-Reaktionskontrolle durch Sauerstoffoxidation an Luft entstanden.^[193] ^[xix] Um dies zu klären sind weitere Studien notwendig. In Zukunft könnten anstatt Lithiumorganylen beispielsweise Boronsäureester^[194] verwendet werden oder Parameter wie Lösungsmittel und Temperatur variiert werden, um eine Kreuzkupplung zu realisieren.

^[xix] Für die Reaktionskontrolle wird zur dem im Argon-Gegenstrom entnommenen Reaktionsmischung an Luft Wasser zugegeben, mit CH_2Cl_2 extrahiert und das Extrakt über Na_2SO_4 getrocknet.

2.4 Koordinationschemie des 4,5-Bisguanidino-*o*-benzochinons

2.4.1 Koordinationspolymere des 4,5-Bisguanidino-*o*-benzochinons

Während die freien Liganden **1** und **2** nicht langzeitstabil sind, zeigten erste Komplexierungsversuche, dass durch Komplexierung eine Stabilisierung der 4,5-Bisguanidino-*o*-Benzochinone resultiert. Nach Deprotonierung von $1_{2H} \cdot 2HCl$ mit 2 äq. LiHMDS und anschließender Oxidation an Luft zu **1** ist nach der Aufarbeitung (siehe 4.7.1) im 7Li -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 1.60$ ppm in CD_2Cl_2 zu beobachten, welches einer Li-Koordinationsverbindung zuzuordnen ist. Daher lassen sich Li-Ionen von **1** nur schwer abtrennen. Die RSA der aus CD_2Cl_2 erhaltenen Kristalle zeigt das vorliegende Li-Koordinationspolymer (siehe Abbildung 2.40a). Jeweils eine Bisguanidin- (B) und eine Dioxolenseite (D) von **1** sowie ein Wassermolekül sind an das pentakoordinierte Lithiumatom gebunden, sodass eine BD-BD-BD-Polymerstruktur resultiert, in der das koordinierte Wassermolekül alternierend nach oben bzw. nach unten zeigt (siehe Abbildung 2.40b). Aufgrund des Diederwinkels $\angle(LiO_2, LiN_2)$ von 55.2° weist das Li-Koordinationspolymer eine „Zick-Zack-Struktur“ auf. Die C-C- und C-N-Bindungslängen lassen sich einem Neutralliganden zuordnen (siehe Tabelle 2.11).

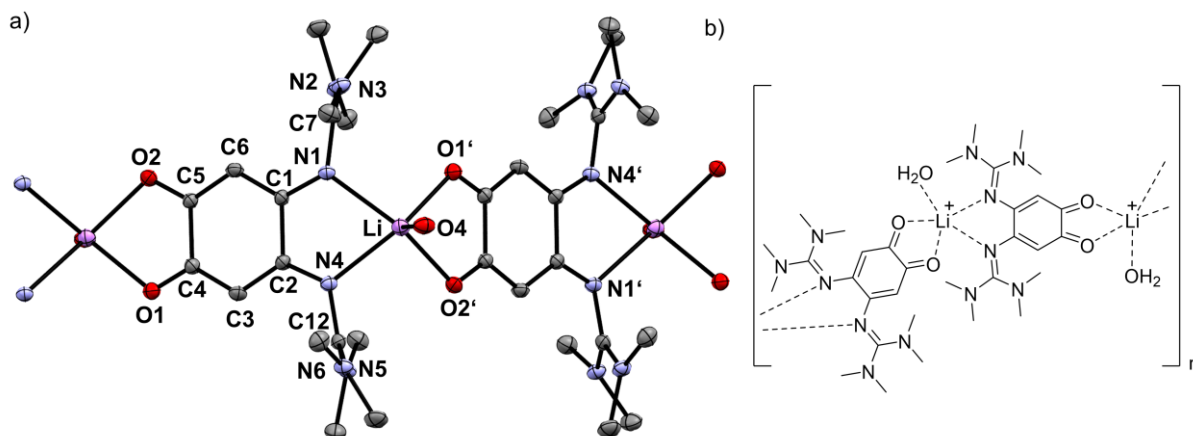
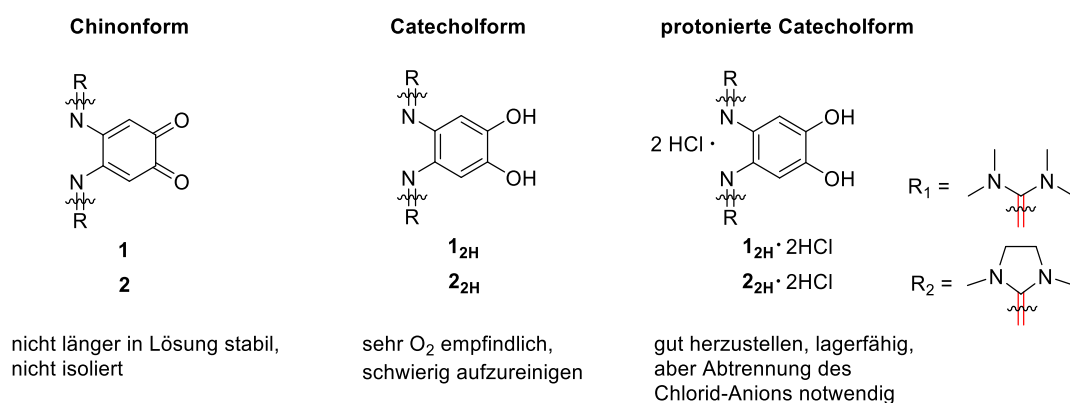


Abbildung 2.40. a) Kristallstruktur des Li-Koordinationspolymers $\{1/n [Li(H_2O)1]^+\}_n(Cl^-) \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot 2H_2O$; koordinative Bindungslängen in Å: O1-Li 2.057(3), O2-Li 2.100(3), N1-Li 2.208(3), N4-Li 2.156(3), H_2O -Li 1.946(3). b) Lewis-Schreibweise des Polymers.

Begründet durch die Bindungslängen, insbesondere der Bindungen C2-C3/C6-C1 und C3-C4/C5-C6 im Vergleich zur DFT-berechneten Struktur des Liganden **1** (siehe Tabelle 2.11), ist der zwitterionische Charakter im Li-Polymer stark ausgeprägt. Dieser zwitterionische Charakter bewirkt, dass der Brückenligand **1** ein stärkeres Dipolmoment besitzt, wodurch die BD-BD-BD-Ordnung im Polymer auf Dipolwechselwirkungen zurückzuführen ist. Zudem ist eine BD-BD-BD-Ordnung gegenüber einer BD-DB-BD-Ordnung aus sterischen Gründen

bevorzugt. Wie mittels RSA festgestellt worden ist, kristallisiert das Li-Koordinationspolymer mit zusätzlichen CH_2Cl_2 - und Wassermolekülen aus. EA und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sprechen für eine Zusammensetzung $\{1/n [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\mathbf{1}]^+(\text{Cl}^-) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ des zu 80% Ausbeute isolierten pulverförmigen Produkts. Im Gegensatz zum freien Liganden **1** ist dieser im Lithiumpolymer in CD_2Cl_2 langzeitstabil. Durch die Komplexierung des Chinons **1** und der einhergehenden Stabilisierung kann die Koordinationschemie der 4,5-Bisguanidino-*o*-benzochinone **1** und **2** untersucht werden.

Es stellt sich die Frage, in welcher Form der Ligand einzusetzen ist. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben und in Schema 2.22 zusammengefasst, hat jede eingesetzte Form des $[\text{N},\text{N}';\text{O},\text{O}']$ -Brückenliganden seine Vor- und Nachteile. Aufgrund der besseren Handhabbarkeit wird die protonierte Catecholform $\mathbf{1}_{2\text{H}} \cdot 2\text{HCl}$ bzw. $\mathbf{2}_{2\text{H}} \cdot 2\text{HCl}$ eingesetzt und das Chinon *in-situ* durch doppelte Deprotonierung und Oxidation an Luft erzeugt.



Schema 2.22. Vor- und Nachteile der eingesetzten Ligandenform bei Komplexierung des $[\text{N},\text{N}';\text{O},\text{O}']$ -Brückenliganden.

Das schwarze Koordinationspolymer $\{[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]^{2+}(\text{I}_3^-)_2\}_n$ ist ein Halbleiter, dessen direkte Bandlücke mittels Leitfähigkeitsmessungen auf ca. 1 eV abgeschätzt wird.^[134] DOS-Rechnungen (density of states) von *Bredow et al.* zeigen, dass es zu einem MLET, von Cu^{I} zum Ligand kommt, da die Oberkante des Valenzbandes durch an Cu und an I lokalisierte Zustände dominiert wird, die Unterkante des Leitungsbandes durch Zustände an ttmgb^{2+} .^[136] So war geplant, das Chinon **1** bzw. **2** *in-situ* zu erzeugen (2 äq. KHMDs) und es mit 2 äq. CuI zu dem potentiellen halbleitenden Polymer $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]\}_n$ bzw. $\{[\mathbf{2}(\text{CuI})_2]\}_n$ umzusetzen. Nach Aufarbeitung wird ebenfalls ein schwarzes Pulver erhalten in Ausbeuten von über 90% erhalten, wobei die C,H,N-Werte der EA noch aufgrund anorganischer Verunreinigungen (nicht ganz vollständig abgetrennte Chloridsalze) leicht nach unten abweichen (siehe 4.7.2). In Zukunft könnte dies durch Verwendung der Base $(\text{NBu}_4^+)\text{OH}^-$ verbessert werden. Für das Chinon **2** waren die bisher erhaltenen schwarzen Kristalle zu klein bzw. zu verwachsen für eine

Einkristallstrukturanalyse. Im Falle von **1** konnte das gewünschte schwarze 1D-Koordinationspolymer $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]\}_n$ mittels RSA bestätigt werden (siehe Abbildung 2.41). Es liegt ein 1D-Koordinationspolymer in einer BD-BD-BD-Anordnung vor. Beide Cu^{I} -Atome sind tetraedrisch koordiniert mit den Diederwinkeln $\angle(\text{Cu}2\text{O}_2, \text{Cu}2\text{I}_2) = 84.9^\circ$ und $\angle(\text{Cu}1\text{N}_2, \text{Cu}1\text{I}_2) = 89.9^\circ$, wobei μ^2 -Iodo-Brückenliganden die beiden Cu-Atome verbinden, sodass die C_6 -Ringe der Liganden jeweils alle in einer Ebene liegen. Die $\text{C}(\text{NCH}_3)_2$ -Gruppen von **1** stehen hingegen nahezu orthogonal zum C_6 -Ring. Der $\text{Cu}1$ - $\text{Cu}2$ Abstand von $2.533(1) \text{ \AA}$ ist kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien mit 2.80 \AA , sodass zwischen beiden Cu-Atomen eine attraktive Wechselwirkung in Form einer d - d -Wechselwirkung angenommen werden kann. Die Koordinationsparameter der Cu-Atome und alle C-N- und C-C-Bindungs-längen (siehe Tabelle 2.11) sprechen dafür, dass das Koordinationspolymer die elektronische Struktur $\{[\mathbf{1}^0(\text{Cu}^{\text{I}})_2]\}_n$ besitzt. Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN sind jedoch keine Signale zu erkennen. Um die elektronische Struktur in Lösung zu klären, sind weitere Studien notwendig. In zukünftigen Arbeiten könnte zudem untersucht werden, ob das Koordinationspolymer $\{[\mathbf{1}^0(\text{Cu}^{\text{I}})_2]\}_n$ eine Leitfähigkeit aufweist.

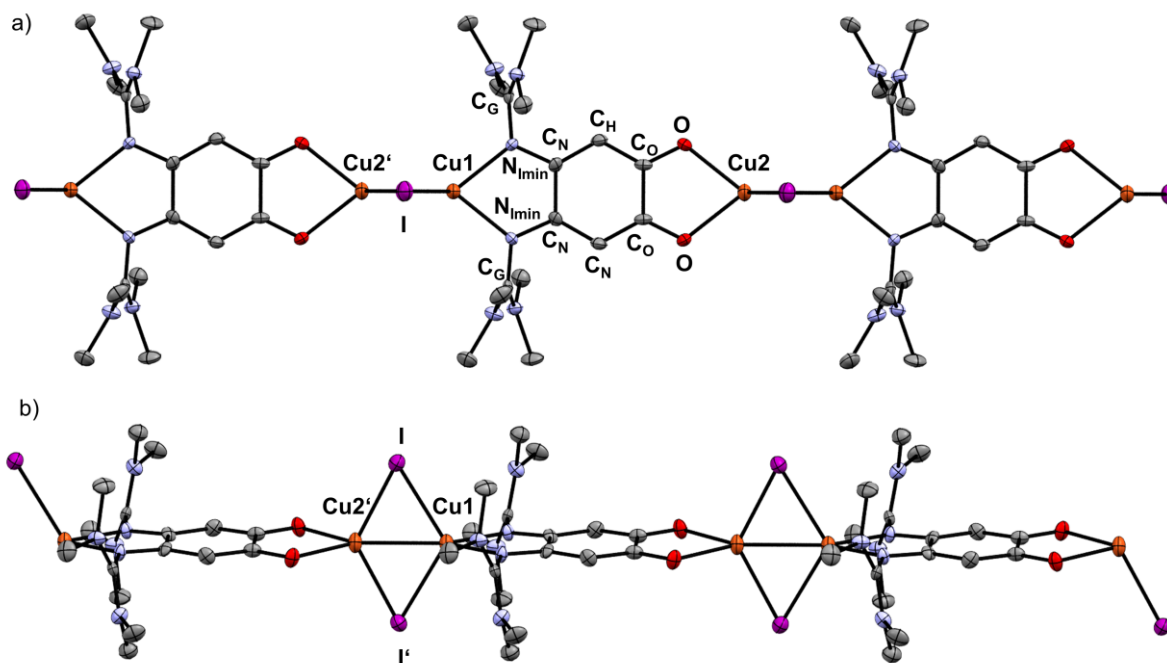


Abbildung 2.41. Kristallstruktur des 1D-Koordinationspolymers $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]\}_n$; koordinative Bindungslängen in \AA : $\text{O}1\text{-Cu}2$ $2.127(4)$, $\text{N}1\text{-Cu}1$ $2.076(4)$, $\text{I}1\text{-Cu}1$ $2.644(1)$, $\text{I}1\text{-Cu}2$ $2.5595(1)$, $\text{Cu}1\text{-Cu}2$ $2.533(1)$. a) Sicht senkrecht zu den C_6 -Ringen des Polymerausschnitts $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]_3$; b) Seitenansicht.

Bei Umsetzungen von $12\text{H}\cdot 2\text{HCl}$ und $22\text{H}\cdot 2\text{HCl}$ mit CuSO_4 , welche das Ziel haben ein Koordinationspolymer der Zusammensetzung $\{[1\text{Cu}]\}_n$ bzw. $\{[2\text{Cu}]\}_n$ zu erhalten, kommt es auch ohne Zugabe einer Base zur Braunfärbung der Lösung, wonach das protonierte Catecholderivat ohne Sauerstoff und somit durch Cu^{II} oxidiert worden sein muss. An Luft findet die Verfärbung erwartungsgemäß wesentlich schneller statt. Im Falle der Umsetzung von $22\text{H}\cdot 2\text{HCl}$ mit 2 äq. CuSO_4 sind in einer gesättigten CH_3CN -Lösung über einen Zeitraum von mehreren Monaten kleine schwarze Kristalle erhalten worden. Die RSA zeigt, dass ein 2D-Koordinationspolymer der Zusammensetzung $\{1/n [2(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl})]^+\}_n(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-)$ im Kristall vorliegt. In einer Richtung sind die Cu^{II} -Atome durch den $[N,N';O,O']$ -Brückenliganden **2** verknüpft, in der zweiten Dimension erfolgt die Verknüpfung über μ^2 -Chloro-Brückenliganden, dessen Cl_2 - Cu_2 -Bindung 2.718 \AA beträgt. Infolgedessen liegen im 2D-Netzwerk sechsfach koordinierte Cu^{II} -Atome vor (siehe Abbildung 2.42a). Die Anordnung des Chinons ist alternierend, sodass auf eine BD-BD-BD-Anordnung eine benachbarte DB-BD-DB-Anordnung folgt, was aus sterischen Gründen und durch Dipol-Wechselwirkungen begünstigt ist. Die Gegenionen des 2D-Netzwerkes sind $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)^-$ -Anionen, die zwischen den Schichten angeordnet vorliegen, wie in Abbildung 2.42c zu sehen ist. Folglich handelt es sich bei $\{1/n [2(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl})]^+\}_n(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-)$ um eine gemischtvalente Verbindung.

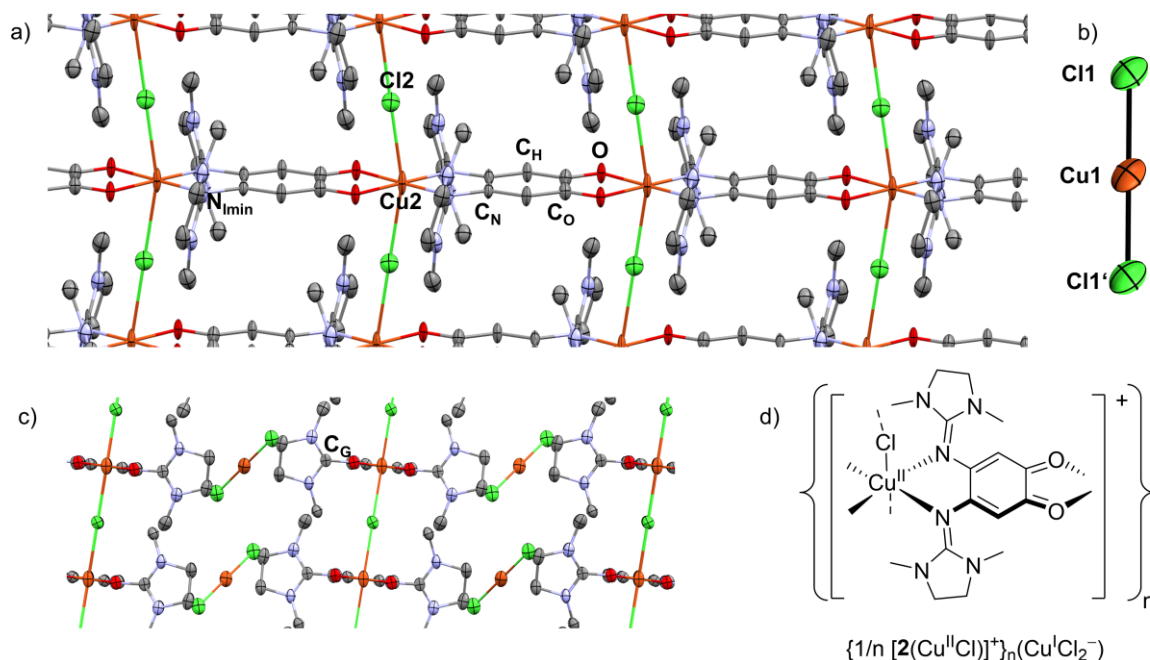


Abbildung 2.42. Kristallstruktur des 2D-Koordinationspolymers $\{1/n [2(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl})]^+\}_n(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-)$; koordinative Bindungslängen in Å : O1-Cu2 1.975(5), N1-Cu2 1.996(5), Cl2-Cu2 2.718(1), Cl1-Cu1 2.560(1). a) 2D-Netzwerk des $\{1/n [2(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl})]^+\}_n$. b) $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)^-$ -Anion. c) $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)^-$ -Anion liegt zwischen den $\{[2(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl})]^+\}_n$ Schichten. d) Lewis-Schreibweise des 2D-Koordinationspolymers.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.11. Ausgewählte Bindungslängen in Å des Liganden in den drei Koordinationspolymeren. In allen drei ist jeweils der zwitterionische Charakter der 4,5-Bisguanidino-*o*-benzochinone (siehe 2.1.3) stärker ausgeprägt als im freien Ligand.

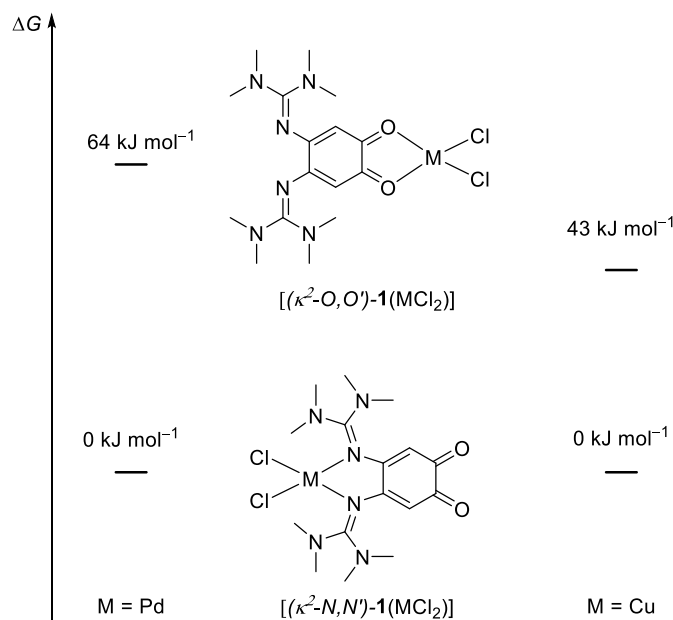
	1 (DFT) ^[a]	{[Li(H ₂ O) 1] ⁺ } _n	^[b]	{[1 (CuI) ₂] _n	{[2 (Cu ^{II} Cl)] ⁺ } _n
C1-C2/C4-C5	1.506/1.555	1.516(2)/1.531(2)	C _N -C _N C _O -C _O	1.499(11) 1.511(11)	1.492(14) 1.541(13)
N1-C1/N4-C2	1.369/1.369	1.334(2)/1.329(2)	N _{imin} -C _N	1.332(7)	1.323(8)
N1-C7/N4-C12	1.301/1.291	1.364(2)/1.375(2)	N _{imin} -C _G	1.369(7)	1.382(9)
O1-C4/O2-C5	1.219/1.218	1.262(2)/1.259(2)	O-C _O	1.269(6)	1.254(8)
C2-C3/C6-C1	1.362/1.363	1.401(2)/1.390(2)	C _N -C _H	1.382(7)	1.394(9)
C3-C4/C5-C6	1.447/1.449	1.398(3)/1.407(3)	C _O -C _H	1.400(7)	1.398(9)

[a] DFT-optimierte Struktur (B3LYP/def2-TZVPP).

[b] Aufgrund einer C₂-Symmetrie sind jeweils zwei Bindungslängen gleich.

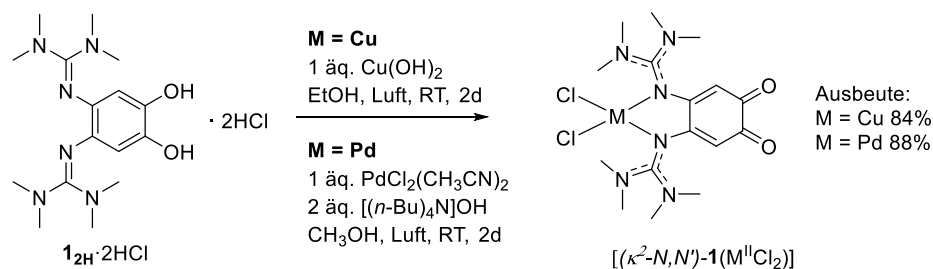
2.4.2 Mononukleare Komplexe des 4,5-Bisguanidino-*o*-benzochinons

Die Koordinationschemie des 4,5-Bisguanidino-*o*-benzochinons zu untersuchen, ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit (siehe Arbeitshypothese in 1.3). Im Gegensatz zu den GFA-Liganden wie bspw. *ttmgb* liegen in **1** bzw. **2** aufgrund der Bisguanidin- und der Dioxolen-Seite zwei unterschiedliche Koordinationsstellen vor, was gezielt genutzt werden kann, um heterobinukleare Komplexe zu synthetisieren. Erster Schritt hierfür ist die selektive Synthese eines (κ^2 -*N,N'*)-Bindungsisomers oder eines (κ^2 -*O,O'*)-Isomers, um im zweiten Schritt die noch freie Seite des [*N,N'*; *O,O'*]-Brückenliganden zu komplexieren. Im Falle der [**1**(MCl₂)] Komplexe (M = Cu, Pd) zeigen DFT-Untersuchungen, dass die freie Enthalpie des [(κ^2 -*O,O'*)-**1**(MCl₂)] Isomers deutlich größer ist als die des [(κ^2 -*N,N'*)-**1**(MCl₂)]-Isomers (Schema 2.23).



Schema 2.23. Freie Enthalpiedifferenzen ΔG (298 K, 1 bar, B3LYP/def2-TZVPP) der Bindungsisomere des mononuklearen Komplexes [**1**(MCl₂)] (M = Cu, Pd).

Der mononukleare Palladiumkomplex [**1**(PdCl₂)] wird durch Ligandenaustausch des kommerziell erhältlichen Vorläufers PdCl₂(CH₃CN)₂ mit dem *in-situ* generierten Chinon **1** erhalten, das durch Deprotonierung von **1**_{2H}·2HCl mit 2 äq. (NBu₄⁺)OH⁻ und Oxidation an Luft erzeugt wird. Das Kuppelprodukt (NBu₄⁺)Cl⁻ wird durch mehrere Waschvorgänge entfernt (siehe 4.7.5). Interessanterweise hat das Lösungsmittel THF eine wichtige und noch nicht vollständig verstandene Rolle, denn bei Verwendung von THF-freien Lösungsmittelgemischen werden im ¹H-NMR-Spektrum keine Signale beobachtet. Der mononukleare Kupferkomplex [**1**(CuCl₂)] kann durch Umsetzung von Cu(OH)₂ mit **1**_{2H}·2HCl in Ethanol an Luft erhalten werden. Eine externe Base ist nicht von Nöten. Es entstehen lediglich 3 äq. Wasser.



Schema 2.24. Synthese des mononuklearen Komplexes $[(\kappa^2\text{-}N,N')\text{-}1(\text{MCl}_2)]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ oder Pd) ausgehend von der protonierten Catecholform $\text{I}_{2\text{H}} \cdot 2\text{HCl}$.

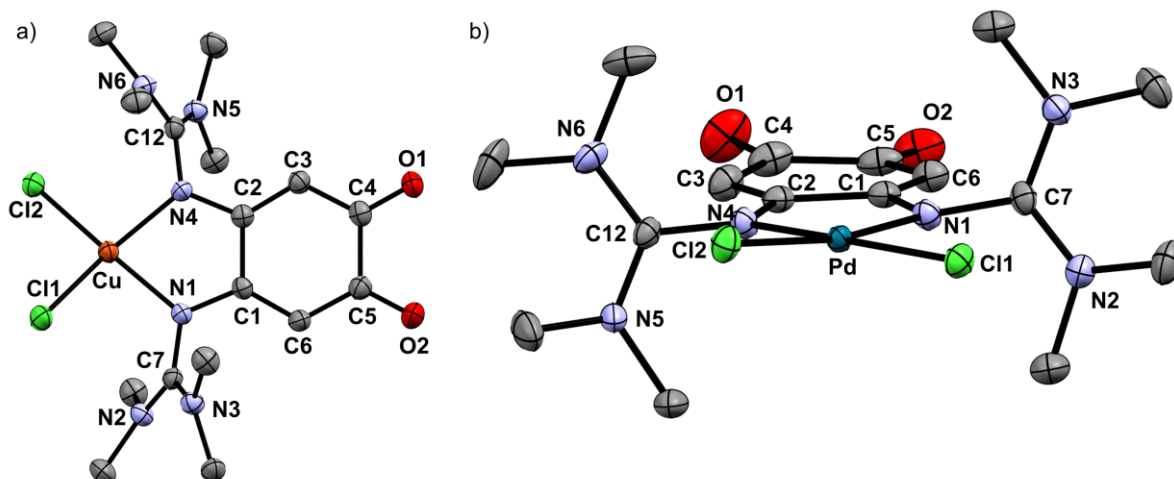


Abbildung 2.43. Kristallstrukturen von a) $[(\kappa^2\text{-}N,N')\text{-}1(\text{CuCl}_2)]$ und b) $[(\kappa^2\text{-}N,N')\text{-}1(\text{PdCl}_2)]$.

Tabelle 2.12. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in ° für die mononuklearen Komplexe $[(\kappa^2\text{-}N,N')\text{-}1(\text{MCl}_2)]$ mit $\text{M} = \text{Cu}$, Pd .

	$[(\kappa^2\text{-}N,N')\text{-}1(\text{CuCl}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$[(\kappa^2\text{-}N,N')\text{-}1(\text{PdCl}_2)]$
$\angle (\text{MCl}_2, \text{MN}_2)$	28.7	7.5
N1-M/N4-M	1.980(2)/1.978(2)	2.026(2)/2.011(2)
C11-M/C12-M	2.225(1)/2.235(1)	2.295(1)/2.303(1)
N1-C1/N4-C2	1.364(3)/1.362(3)	1.362(3)/1.358(3)
N1-C7/N4-C12	1.380(3)/1.380(3)	1.383(3)/1.387(3)
N2C7/N3C7	1.326(3)/1.343(3)	1.322(3)/1.320(3)
N5-C12/N6-C12	1.332(3)/1.333(4)	1.319(3)/1.331(3)
O1-C4/O2-C5	1.234(3)/1.234(3)	1.235(3)/1.234(3)
C1-C2/C4-C5	1.501(3)/1.543(3)	1.487(3)/1.550(4)
C2-C3/C6-C1	1.365(3)/1.363(3)	1.375(3)/1.368(3)
C3-C4/C5-C6	1.429(3)/1.423(3)	1.424(3)/1.427(3)

Im Einklang mit den DFT-Untersuchungen liegt in der Kristallstruktur für den mononuklearen Komplex $[\mathbf{1}(\text{MCl}_2)]$ jeweils das $(\kappa^2\text{-}N,N')$ -Bindungsisomer vor. Der Palladiumkomplex besitzt eine nahezu quadratisch-planare Struktur, denn der Diederwinkel $\angle(\text{PdCl}_2, \text{PdN}_2)$ beträgt 7.5° . Der entsprechende Diederwinkel bemisst sich im Cu-Komplex auf 28.7° . Zwar sind die Pd-N-Bindungslängen mit $2.026/2.011 \text{ \AA}$ etwas länger als die Cu-N-Bindungslängen mit $1.980/1.978 \text{ \AA}$, dennoch kann die Abweichung von der quadratisch-planaren Struktur im Fall

des Cu-Komplexes aufgrund des sterischen Drucks nicht erklärt werden. Die Vergrößerung des Diederwinkels ist mit einer stärkeren π -Donation in der M-N_{Guanidin}-Bindung zu erklären, die σ - und π -Bindungsanteile aufweist. Daher ist der Diederwinkel in [1_{Ac}(CuCl₂)] mit 45° größer, denn **1** ist ein schwächerer π -Donor als der Benzodioxolligand 1_{Ac}. Die beiden C(NMe)₂-Gruppen in [(κ^2 -*N,N'*)-**1**(MCl₂)] sind gegenüber dem Diimino-*o*-benzochinonrückgrat stark verdreht, wodurch mehr Platz für die Koordination resultiert. Das Diimino-*o*-benzochinonrückgrat kann als zwei über die C1-C2- und C4-C5-Einfachbindungen gekoppelten 6 π -Elektronensysteme verstanden werden. Die drei C-N-Bindungslängen jeder Guanidino-Untereinheit sind nahezu gleich lang, was für eine π -Elektronendelokalisation in den Guanidino-Gruppen spricht. Im Festkörper ist die aus den Bindungsparametern ermittelte elektronische Struktur somit [(κ^2 -*N,N'*)-**1**⁰(M^{II}Cl₂)]. Die Bindungssituation im Ligand **1** kann am besten mit der *Lewis*-Formel in Schema 2.24 wiedergegeben.

Die Syntheseversuche zu den entsprechenden mononuklearen Komplexen [(κ^2 -*N,N'*)-**2**(MCl₂)], ausgehend von **2**_H·2HCl, sind eingestellt worden. Die Elementaranalyse spricht dafür, dass das isolierte Produkt nach Umsetzung von **2**_H·2HCl mit Cu(OH)₂ eine 1:1-Zusammensetzung wie auch der Komplex [**2**(CuCl₂)] besitzt. Welcher Komplex vorliegt, bleibt aufgrund der schlechten Kristallisierbarkeit vorerst ungeklärt. Die Löslichkeit von [**2**(CuCl₂)] in CH₃CN ist im Vergleich zu [**1**(CuCl₂)] wesentlich schlechter, sodass eventuell auch eine polymere Struktur angenommen werden kann. Der entsprechende Palladiumkomplex [**2**(PdCl₂)] ist in CH₃CN noch schlechter löslich.

Im ¹H-NMR-Spektrum von [**1**(PdCl₂)] in (CD₃)₂SO sind zwei Singulets zu beobachten, nämlich die des [(κ^2 -*N,N'*)-**1**(PdCl₂)]-Bindungsisomers. Die 24 Methylprotonen des Komplexes sind im Vergleich zu **1** von $\delta = 2.79$ zu 3.09 ppm tieffeldverschoben und die zwei Protonen am C₆-Ring sind von $\delta = 4.90$ zu 4.77 ppm hochfeldverschoben. Scharfe Signale im ¹H-NMR-Spektrum zeigen, dass ein diamagnetischer [**1**(PdCl₂)]-Komplex mit einem ¹A-Zustand in Lösung vorliegt. Im Einklang hierzu sind DFT-Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVPP), denn die freie Enthalpiedifferenz beträgt für $\Delta G = G(^3A) - G(^1A) = 128 \text{ kJ mol}^{-1}$. Im ESR-Spektrum (X-Band) von [**1**(CuCl₂)] in CH₂Cl₂ bei RT ist ein Quartett mit $A_{\text{iso}} \approx 56 \text{ G}$ bei $g_{\text{iso}} = 2.14$ zu sehen, sodass ein Cu^{II}-Komplex (²A-Zustand) vorliegt (siehe Abbildung 2.44a). In gefrorener CH₂Cl₂-Lösung ist eine gut aufgelöste Hyperfeinkopplung (HFK) zu erkennen und der Wert mit $A_1 = 130 \text{ G}$ indiziert auch in Lösung eine verzerrte Struktur (zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch) am Cu-Zentrum. Das HFK-Muster kann zufriedenstellend simuliert werden, indem eine anisotrope HFK zum Kupferkern und eine zusätzliche isotrope

HFK zu vier Stickstoffatomen berücksichtigt wird (siehe Abbildung 2.44b). Die HFK zu den beiden verbleibenden Stickstoffkernen ist nicht aufgelöst. Die Annahme bezüglich der berücksichtigten HFK ist im Einklang mit der berechneten Spindichteverteilung (B3LYP/def2-TZVPP). Bei Auflistung der Spin-Besetzungszahlen der NATURAL POPULATION ANALYSIS (NPA) fällt auf, dass diese Zahlen an zwei Amin-Stickstoffatomen der Guanidinosubstituenten geringer sind. Die Spindichteverteilung erstreckt sich auch in die π -Systeme der Guanidinosubstituenten (siehe Abbildung 2.44c) und die aufsummiert Spin-Besetzungszahl im Liganden **1** beträgt 0.11. Da für das Koordinationsisomer $[(\kappa^2-O,O')\text{-1}(\text{CuCl}_2)]$ keine signifikante Spin-Besetzungszahlen an Stickstoffatomen berechnet werden, ist die im ESR-Spektrum beobachtete HFK zu den Stickstoffkernen als experimenteller Beweis zu sehen, dass das Bindungsisomers $[(\kappa^2-N,N')\text{-1}(\text{CuCl}_2)]$ auch in Lösung vorliegt.

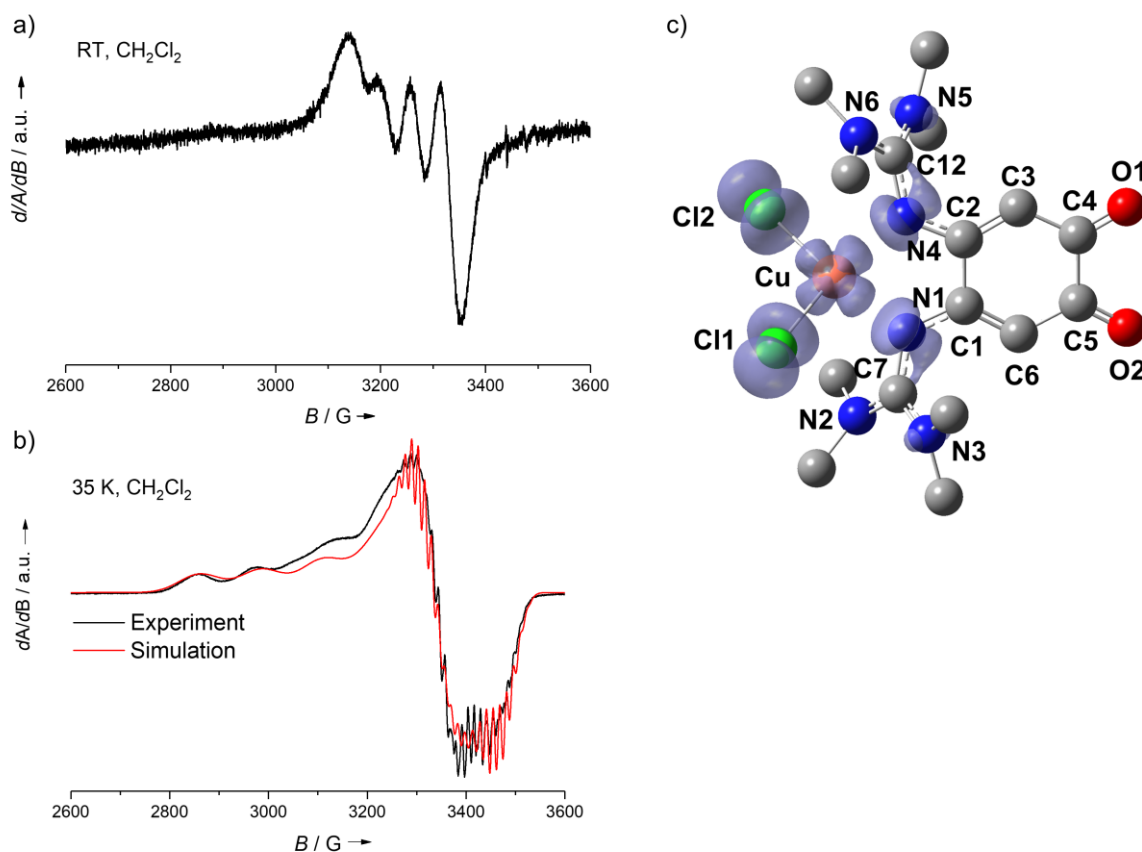


Abbildung 2.44. a) ESR-Spektrum (X-Band) von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ in CH_2Cl_2 bei RT; b) bei 35 K zusammen mit einem simulierten Spektrum (in rot) mit den folgenden Parametern: $g_1 = 2.261$, $g_2 = 2.077$, $g_3 = 2.002$, $A_1 = 130 \text{ G}$, $A_2 = 13 \text{ G}$, $A_3 = 22 \text{ G}$, $A_{\text{Niso}} = 12.5 \text{ G}$, $\text{FWHM}_1 = 45 \text{ G}$, $\text{FWHM}_2 = 4.5 \text{ G}$, $\text{FWHM}_3 = 4.2 \text{ G}$. c) Visualisierung der Spindichteverteilung (B3LYP/def2-TZVPP, Isowert $0.002 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$). Spin-Besetzungszahlen der NPA: CuCl_2 -Fragment 0.888 (Cu 0.694, Cl1 0.097, Cl2 0.097), N1 0.036, N2 0.005, N3 0.013, N4 0.035, N5 0.013, N6 0.005. Spin-Besetzungszahlen von C-, H- und O-Atomen können vernachlässigt werden.

In den CV-Kurven der beiden mononuklearen Komplexe $[\mathbf{1}(\text{MCl}_2)]$ werden weder reversible Redoxprozesse in Oxidations- noch in Reduktionsrichtung beobachtet. Für die zweite Koordination an die Chinonseite ist zu berücksichtigen, dass die CV-Kurven mit den Reduktionsprozessen bei $E_{\text{red}} = -0.83 \text{ V}$ ($\text{M} = \text{Cu}$) und $E_{\text{red}} = -1.28 \text{ V}$ ($\text{M} = \text{Pd}$) darauf hinweisen, dass $[\mathbf{1}(\text{MCl}_2)]$ als eher schwacher Elektronenakzeptor fungieren könnte.

Um die erste Koordination von der Bisguanidin- auf die Dioxolenseite in zukünftigen Arbeiten zu verschieben, gibt es zwei Strategien. Bei sterisch anspruchsvolleren Coliganden kann die Koordination an die Dioxolenseite bevorzugt sein, wie es für den Komplex $[(\kappa^2\text{-}O, O')\text{-}\{\mathbf{1}\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{1Ac})\}]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ der Fall ist. Der dikationische Komplex $[(\kappa^2\text{-}O, O')\text{-}\{\mathbf{1}\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{1Ac})\}]^{2+}$ ist ein Zersetzungsprodukt von $[(\mathbf{1Ac})\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ an Luft. Unter Oxidation an Luft und Acetalentschützung bildet sich das Chinon $\mathbf{1}$, das laut RSA mit der Dioxolenseite an das Cu^{II} -Zentrum koordiniert.

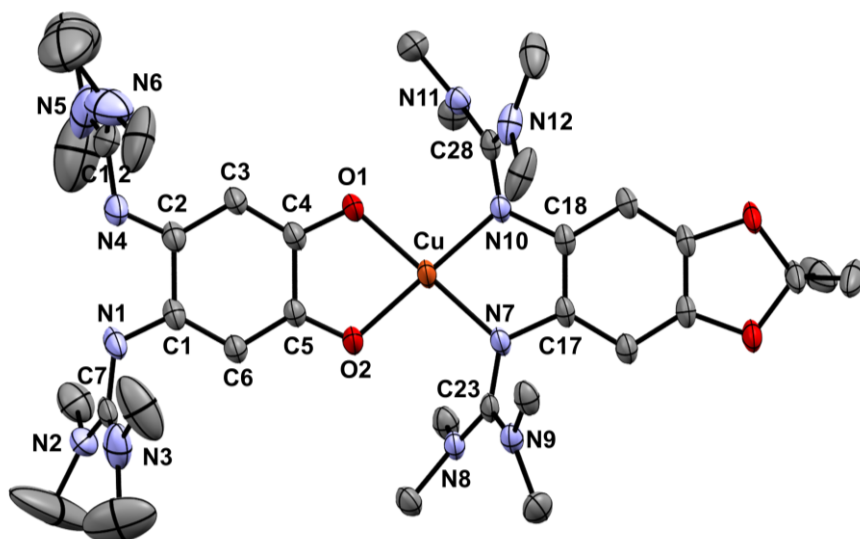


Abbildung 2.45. RSA des dikationischen Cu^{II} -Komplexes $[(\kappa^2\text{-}O, O')\text{-}\{\mathbf{1}\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{1Ac})\}]^{2+}$, welcher durch Oxidation an Luft ausgehend von $[(\mathbf{1Ac})\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ gebildet wird.

Tabelle 2.13. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in ° von $[(\kappa^2\text{-}O, O')\text{-}\{\mathbf{1}\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{1Ac})\}]^{2+}$.

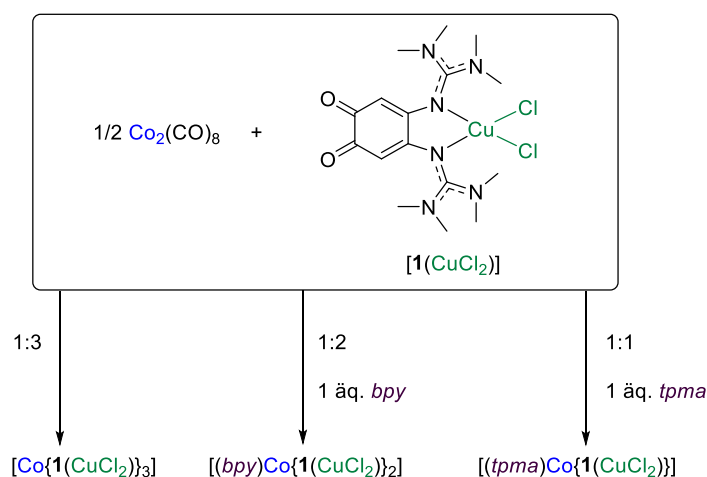
N1-C1/N4-C2	1.302(6)/1.288(6)	C3-C4/C5-C6	1.376(6)/1.380(6)
N1-C7/N4-C12	1.372(5)/1.365(6)	$\angle(\text{CuO}_2, \text{CuN}_2)$	15.4
N2C7/N3C7	1.323(4)/1.322(4)	O1-Cu/O2-Cu	1.958(3)/1.957(3)
N5-C12/N6-C12	1.323(4)/1.321(4)	N7-Cu/N10-Cu	1.960(4)/1.954(4)
O1-C4/O2-C5	1.296(5)/1.288(6)	C17-C18	1.409(7)
C1-C2/C4-C5	1.520(7)/1.504(7)	C17-N7/C8-N10	1.414(6)/1.411(6)
C2-C3/C6-C1	1.428(6)/1.409(6)	N7-C23/N10-C28	1.340(6)/1.340(6)

Die zweite Strategie ist anstatt der Chinonform von **1** bzw. **2** die Catecholatform $\mathbf{1}^{2-}$ bzw. $\mathbf{2}^{2-}$ *in-situ* zu erzeugen und zusätzlich neutrale Coliganden ($L_{neutral}$) zu verwenden, wodurch ein mononuklearer Komplex der Art $[(\kappa^2-O,O')\{-\mathbf{1}^{2-}\}M^{II}(L_{neutral})]$ hergestellt werden könnte. Hierfür ist zunächst ein redoxinertes Metall zu empfehlen, da die Catecholate $\mathbf{1}^{2-}$ bzw. $\mathbf{2}^{2-}$ sehr gute Elektronendonoren sind.

Mit den synthetisierten und charakterisierten Komplexen $[(\kappa^2-N,N')\mathbf{-1}(MCl_2)]$ mit $M = Cu, Pd$ sind nun die Voraussetzungen geschaffen, erstmals einen heteronuklearen Komplex im Arbeitskreis *Himmel* gezielt herzustellen.

2.4.3 Zweite Koordination an die Chinonseite mit Fe-, Co-, Ni-Präkursoren

Wie in 1.2.1 dargelegt, können Dioxolen-Komplexe mit einer Redox-Syntheseroute ausgehend von der Chinonform hergestellt werden. Es sind analoge Reaktionen mit dem Edukt $[(\kappa^2-N,N')\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ zur Darstellung eines heteronuklearen Komplexes durchgeführt worden. Hierfür ist eine Umsetzung von Co_2CO_8 gewählt worden, zumal eine Umsetzung über eine Gasentwicklung und mittels IR-Spektroskopie zu beobachten ist.



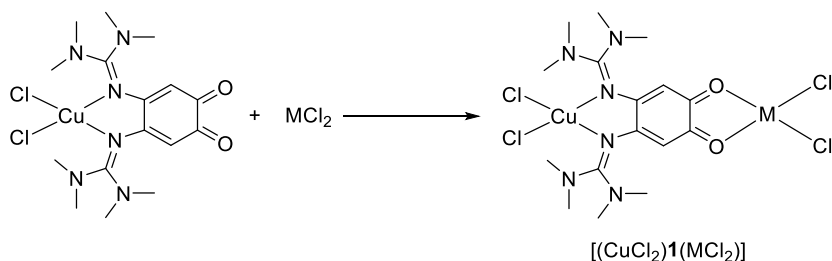
Schema 2.25. Umsetzung von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ und Co_2CO_8 .

Bei der Umsetzung von Di-*tert*-butylchinone mit Co_2CO_8 werden Toluol oder *n*-Hexan als Lösungsmittel verwendet (siehe 1.2.1). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ in unpolaren Lösungsmitteln sind die Lösungsmittelgemische $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan und $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Toluol}$ verwendet worden. Eine Farbveränderung und eine Gasentwicklung werden in allen drei gewählten Varianten (siehe Schema 2.25) beobachtet. Bei der geplanten Synthese des tetranuklearen Komplexes $[\text{Co}\{\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)\}_3]$ ist nach Entfernen des Lösungsmittels ein dunkles, pulverförmiges Produkt erhalten worden, dessen IR-Spektrum von dem des Edukts $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ leicht abweicht ($1618, 1555, 1495 \text{ cm}^{-1}$ anstelle von $1618, 1543, 1511 \text{ cm}^{-1}$) und keine $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ -Schwingung mehr aufweist. Nach 1:2-Umsetzung und Zugabe eines zusätzlichen bidentaten 2,2'-Bipyridinliganden wird der trinukleare Komplex $[(\text{bpy})\text{Co}\{\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)\}_2]$ in Analogie zu $[(\text{bpy})\text{Co}^{\text{III}}(\text{Q}^{\bullet})(\text{Q}^{2-})]$ erwartet (siehe 1.2.1). Im ESR-Spektrum (X-Band) der Reaktionslösung wird ein Quartett, ähnlich wie beim Edukt ($A_{\text{Cu}} \approx 53 \text{ G}$) bei $g_{\text{Cu}} = 2.11$, beobachtet, sodass auch nach Umsetzung ein Cu-basiertes Radikal vorliegt. Wenn der trinukleare Komplex $[(\text{bpy})\text{Co}\{\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)\}_2]$ gebildet wird, sind mehrere elektronische Strukturen denkbar, auch welche mit einem Cu-basierten Radikal. Bei einer 1:1-Umsetzung mit dem tri/tetradentaten

Tris(2-pyridinyl-methyl)amin (*tpma*) und den beiden Edukten könnte sich der heterobinukleare Komplex $[(tpma)Co\{1(CuCl_2)\}]$ in Analogie zu $[(tpma)Co(Q^{2-})]$ bilden. Im ESR-Spektrum (X-Band) der Reaktionslösung bei RT wird nur ein sehr schwaches Signal bei $g = 2.09$ detektiert. Für alle drei Varianten konnten in diversen Kristallisationsansätzen keine Kristalle erhalten werden, die das Vorliegen der geplanten heteronuklearen Komplexe bestätigen würden.

Um heteronukleare Cu-Fe-Komplexe zu erhalten, ist $[1(CuCl_2)]$ jeweils mit dem kommerziell erhältlichen $Fe(OAc)_2$ und dem elementaranalysenrein hergestellten $[(py)_2Fe(acac)_2]$ umgesetzt worden, dessen Pyridinliganden durch Erwärmen entfernen sind.^[195] In beiden Fällen sind ebenfalls keine Kristalle erhalten worden. Für den mutmaßlich gebildeten Komplex $[(Cl_2Cu)1\{Fe(acac)_2\}]$ werden im ESR-Spektrum (X-Band) in CD_3CN keine Signale gemessen. Im 1H -NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei 2.13 und 3.60 ppm zu sehen.

Um den ersten binuklearen Komplex mit dem Brückenliganden **1** möglichst einfach zu halten, sind die Metallsalze $M^{II}Cl_2$ für $M = Co, Fe, Ni, Pd, Cu$ jeweils mit dem mononuklearen $[1(CuCl_2)]$ umgesetzt worden. Mit allen Metallsalzen $M^{II}Cl_2$ wird bei der Umsetzung jeweils eine Farbänderung beobachtet. In zwei Fällen konnten für die RSA geeignete Kristalle erhalten werden.



Schema 2.26. Umsetzung von $[1(CuCl_2)]$ mit $M^{II}Cl_2$ ($M = Co, Fe, Ni, Pd, Cu$).

Erste Indizien für die Bildung eines Komplexes zeigt das ESR-Spektrum (X-Band) einer 1:1-Umsetzung von $[1(CuCl_2)]$ mit Nickel(II)chlorid-dimethoxyethan. So ist neben einem sehr schwachen Quartett bei $g = 2.11$, das eventuell vom Edukt herrührt, ein Singulett bei $g = 2.01$ zu sehen. Wenn der Komplex $[(NiCl_2)1(CuCl_2)]$ gebildet wird, liegt eventuell ein radikal-kationischer Ligand $1^{+\bullet}$ vor oder das Ni^{II} -Atom ($S = 1$) und Cu^{II} -Atom ($S = 1/2$) koppeln antiferromagnetisch miteinander. In der Literatur wird für heterobinukleare $Ni^{II}Cu^{II}$ -Komplexe mit einer antiferromagnetischen Kopplung ein Signal im ESR-Spektrum bei $g = 2.01$ beobachtet.^[168]

2.4.4 Homobinuklearer Cu-Komplex und dessen Redoxchemie

Bei Umsetzung von $[1(\text{CuCl}_2)]$ mit 1 äq. CuCl_2 in CH_3CN wird der homobinukleare Komplex $[1(\text{CuCl}_2)_2]$ in Ausbeuten von 70 - 90% erhalten. Dieser kristallisiert durch Diffusion von Et_2O in eine CH_3CN -Lösung in der Zusammensetzung $[1(\text{CuCl}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN}$ aus, wobei ein CH_3CN -Molekül mit einer Cu-N -Bindung von 2.664 Å an das $(\kappa^2\text{-}O,O')$ - Cu_2 -Atom koordiniert. Dadurch weist das Cu_2 -Atom eine verzerrte, quadratisch-pyramidale Koordinationsstruktur (py-Struktur) mit einem Diederwinkel $\angle(\text{CuCl}_2, \text{CuO}_2)$ von 15.6° auf. Am Cu_1 -Atom an der Bisguanidinseite liegt eine verzerrte, dem mononuklearen Komplex $[1(\text{CuCl}_2)]$ ($\angle(\text{CuCl}_2, \text{CuN}_2) = 28.7^\circ$) ähnliche Struktur vor, mit einem Diederwinkel von $\angle(\text{CuCl}_2, \text{CuN}_2) = 33.4^\circ$. Durch die Koordination der zweiten CuCl_2 -Einheit an den Brückenliganden **1** verändern sich insbesondere die Bindungslängen des Diimino-*o*-benzochinonrückgrats, sodass dessen π -System stärker delokalisiert ist als im mononuklearen Komplex $[1(\text{CuCl}_2)]$ (vgl. hierzu Tabelle 2.12 und Abbildung 2.14). So sind die Bindungslängen $\text{C}_2\text{-C}_3/\text{C}_6\text{-C}_1$ mit 1.374/1.395 Å (im Vergleich dazu 1.365/1.363 Å in $[1(\text{CuCl}_2)]$) und $\text{N}_1\text{-C}_7/\text{N}_4\text{-C}_{12}$ mit 1.410/1.389 Å (im Vergleich dazu 1.380/1.380 Å) verlängert. Sämtliche Bindungsparameter deuten dennoch auf zwei Cu^{II} -Zentren und einen Neutralliganden hin, dessen zwitteranionischer Charakter im homobinuklearen Komplex stärker ausgeprägt ist als im mononuklearen Komplex. Die Koordination des Cu_2 -Atoms an der Chinonseite kann mittels IR-Spektroskopie festgestellt werden. So verschiebt sich die energiereichste $\tilde{\nu}_{\text{C=X}}$ -Schwingung ($\text{X} = \text{N}, \text{O}$) von 1618 zu 1640 cm^{-1} ins Blaue.

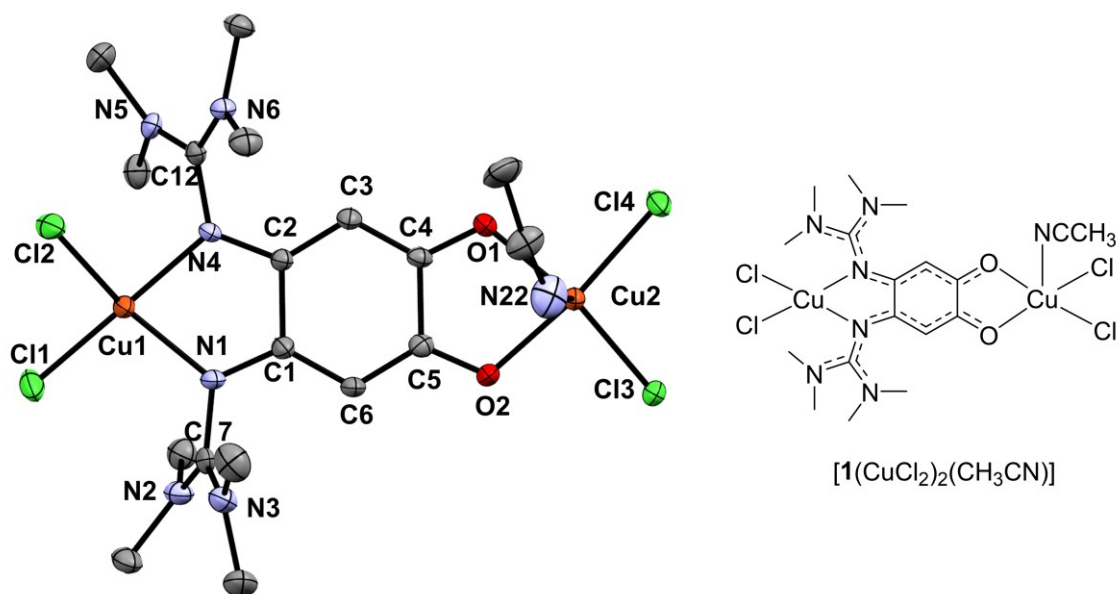


Abbildung 2.46. Kristallstruktur von $[1(\text{CuCl}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.14. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in ° von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN}$.

N1-C1/N4-C2	1.331(4)/1.330(3)	$\angle(\text{Cu1N}_2, \text{Cu1Cl}_2)$	33.4
N1-C7/N4-C12	1.410(4)/1.389(4)	N1-Cu1/N4-Cu1	1.999(3)/1.997(2)
N2C7/N3C7	1.310(5)/1.317(5)	Cl1-Cu1/Cl2-Cu1	2.199(1)/2.230(1)
N5-C12/N6-C12	1.323(4)/1.323(4)	$\angle(\text{Cu2O}_2, \text{Cu2Cl}_2)$	15.6
O1-C4/O2-C5	1.262(3)/1.265(3)	O1-Cu2/O2-Cu2	2.001(7)/1.989(2)
C1-C2/C4-C5	1.520(5)/1.526(5)	Cl3-Cu2/Cl4-Cu2	2.231(1)/2.218(1)
C2-C3/C6-C1	1.374(4)/1.395(4)	N22-Cu2	2.664(5)
C3-C4/C5-C6	1.395(4)/1.382(4)		

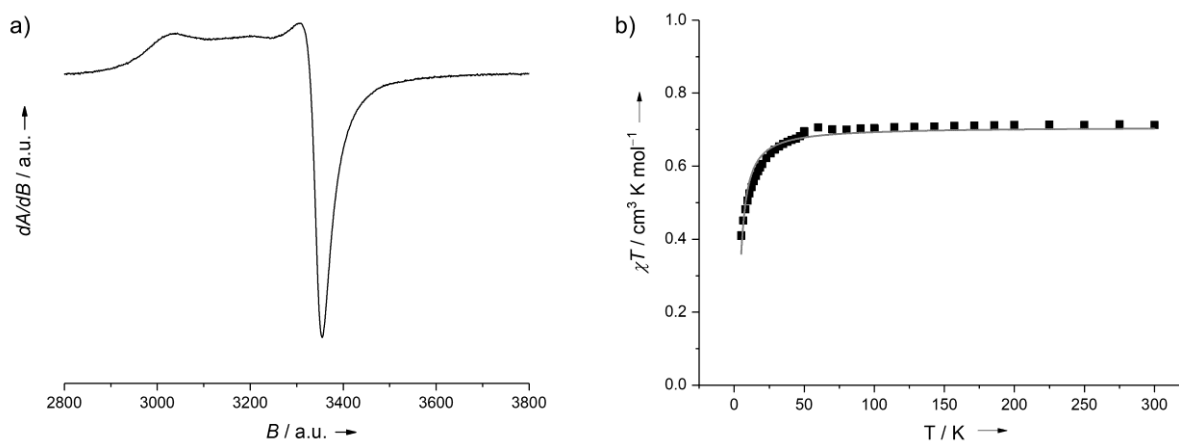


Abbildung 2.47. a) X-Band Festkörper-ESR-Spektrum von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ bei RT. b) *Bleany-Bowers-Fit* der Kurve χT vs. T von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ der SQUID-Messung im Temperaturbereich $T = 3\text{-}300$ K. Gefittete Parameter: $g = g_{\text{iso}} = 2.19 \pm 0.03$, $J = -5.5 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, $x = 0.0010 \pm 0.0005$, $R^2 = 0.95$.

Wenn das pulverförmige Produkt mit THF und Et_2O gewaschen wird, ist im IR-Spektrum bei 2248 cm^{-1} eine schwache $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung eines koordinierenden CH_3CN -Moleküls zu sehen. Unter Verwendung von THF und *n*-Hexan ist diese Bande im IR-Spektrum nicht zu sehen und die EA stimmt mit einem CH_3CN -freien Produkt überein, wonach sich auch das koordinierende CH_3CN -Molekül unter Verwendung von *n*-Hexan entfernen lässt. Im ESR-Spektrum (X-Band) bei RT des lösungsmittelfreien Pulverproduktes ist ein intensives, anisotropes Spektrum zu sehen (siehe Abbildung 2.47a). Die magnetische Kopplung $J_{\text{CuCu}} = -5.5 \text{ cm}^{-1}$ und ein g_{iso} -Wert von 2.19 sind mittels *Bleany-Bowers-Fit*^[xx] des Pulverproduktes aus der magnetometrischen Kurve χT vs. T der SQUID-Daten abgeschätzt worden (siehe Abbildung 2.47b). RSA-, ESR- und SQUID-Daten sind im Festkörper mit einer elektronischen Struktur von $[\mathbf{1}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ konform.

[xx] Mit der Formel^[196,197]: $\chi T = \frac{2N\mu_B^2 g^2}{k_B [3 + \exp(-\frac{J}{k_B T})]} (1 - x) + \frac{N\mu_B^2 g^2}{2k_B T} x$ und $\hat{H}^S = -J_{\text{CuCu}} \cdot (\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu2}})$.

Mit dem Molenbruch x wird eine Abweichung vom Idealverhalten (z.B. infolge einer paramagnetischen Verunreinigung) berücksichtigt.

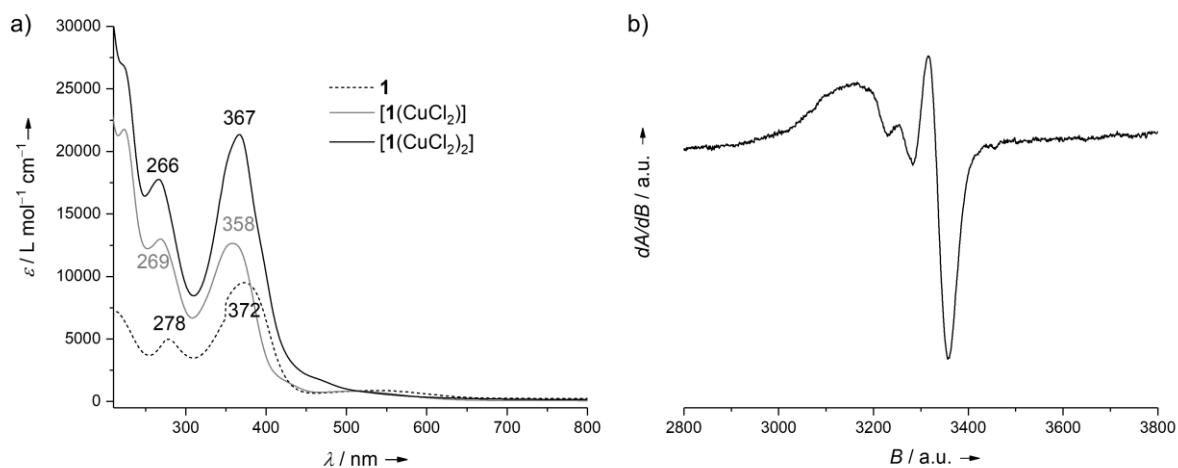


Abbildung 2.48. a) UV/VIS-Spektren in CH₃CN bei RT. b) ESR-Spektrum (X-Band) von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ in DMSO bei RT.

Bei Vergleich der UV/VIS-Spektren beider Kupferkomplexe $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ und $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit dem Neutralligand **1** dominieren ligandbasierte Übergänge das UV/VIS-Spektrum und deuten darauf hin, dass in CH₃CN die elektronische Struktur $[\mathbf{1}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ vorliegt. Bei RT in CH₂Cl₂ und in CH₃CN ist die Löslichkeit zu gering, sodass mit einem Kapillardurchmesser von unter einem Millimeter kein Signal im ESR-Spektrum bei RT detektiert wird. In DMSO, in welchem der Komplex deutlich besser löslich ist, wird wiederum ein Cu-basiertes Signal detektiert. Somit zeigen UV/VIS- und ESR-Spektroskopie, dass der homobinukleare Cu-Komplex auch in Lösung die elektronische Struktur^[xxi] $[\text{Cu}^{\text{II}}-\mathbf{1}^0-\text{Cu}^{\text{II}}]$ besitzt.

In den CV-Kurven von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ existieren zwei separierte $1e^-$ -Redoxprozesse bei $E_{1/2} = -0.43 \text{ V}$ ($E_{\text{red}} = -0.57 \text{ V}$) für das Redoxpaar $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2] / [\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^-$ und bei $E_{1/2} = 0.10 \text{ V}$ ($E_{\text{ox}} = 0.14 \text{ V}$) für das Redoxpaar $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+ / [\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ (siehe Abbildung 2.49a). Zusätzlich wird eine irreversible Reduktion bei $E_{\text{red}} = -1.30 \text{ V}$ beobachtet, die eventuell zur Zersetzung des Komplexes führt. Ob es sich bei dem **Oxidationsprozess** $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+ / [\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ um eine ligand- oder Cu-basierte Oxidation handelt, gilt es zu klären. Sowohl die Oxidation des o-Benzochinon-Liganden **1** als auch die Oxidation zu Cu^{III} ist ungewöhnlich. Spektroelektrochemische Experimente, die zusammen mit Dr. Johannes Straub (AK Comba) durchgeführt worden sind, bestätigen die Reversibilität beider Redoxprozesse, da die gemessenen UV/VIS-Spektren vor und nach spektroelektrochemischen Experiment identisch sind. Hierbei sind UV/VIS-Spektren im Fünf-Sekunden-Takt des beobachteten Oxidationsprozesses bei 0.80 V vs. Fc⁺⁰ und des Reduktionsprozesses bei 0.74 V vs. Fc⁺⁰ aufgenommen worden. Im spektroelektrochemischen Experiment der $1e^-$ -Oxidation in CH₃CN treten drei isobestische

^[xxi] Im Zusammenhang mit der elektronischen Struktur von binuklearen Komplexen ist $[\text{Cu}^{\text{II}}-\mathbf{1}^0-\text{Cu}^{\text{II}}]$ die verkürzte Schreibweise von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)\mathbf{1}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]$.

Punkte bei 243, 287 und 332 nm in den UV/VIS-Spektren auf und deuten auf eine konzertierte Oxidation zum monokationischen Komplex $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+$ hin (siehe Abbildung 2.49b). Die Banden bei 272 und 364 nm, die typisch für den Neutralliganden sind, verschwinden bei angelegter Spannung und eine neue Bande bei 312 nm entsteht. Durch diese starken Veränderungen liegt die Vermutung nahe, dass die Oxidation ligandenbasiert sein muss, da ansonsten die UV/VIS-Spektren durch Absorption des Neutralliganden geprägt wären. Die Bande bei 312 nm wird daher dem Komplex mit dem monokationischen Liganden $[\text{Cu}^{\text{II}}-\mathbf{1}^{+\bullet}-\text{Cu}^{\text{II}}]$ zugeordnet.

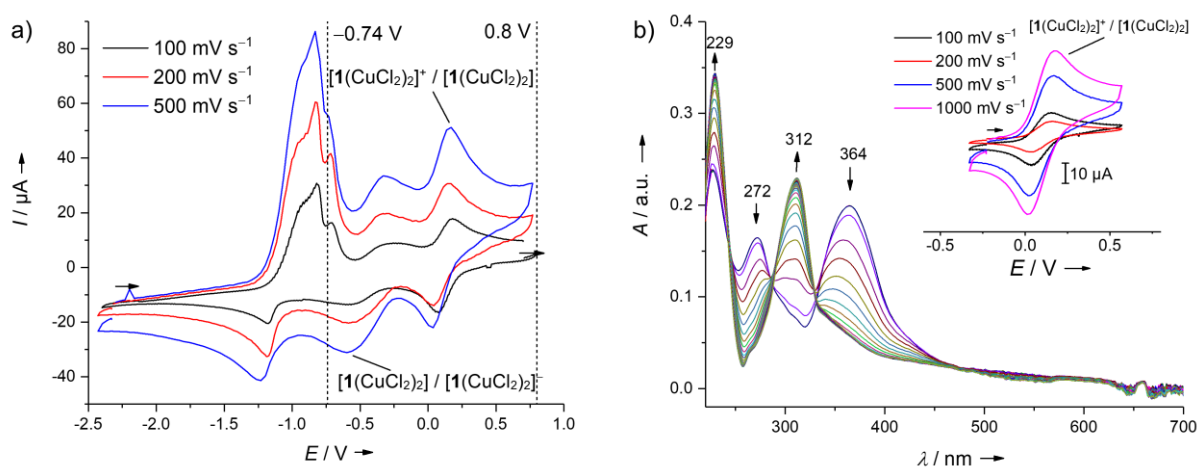


Abbildung 2.49. a) CV-Kurven des von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ in CH_3CN . b) Aufgenommene UV/VIS-Spektren im 5-s-Takt bei einem angelegten Potential (bezüglich $\text{Fc}^{+/0}$) von 0.8 V in CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{N}^+(\text{PF}_6^-)$) des spektroelektrochemischen Experiments. Sinkende Absorptionen beziehen sich auf den Neutralkomplex und steigende Banden auf den elektrochemisch gebildeten monokationischen Komplex $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+$. Daneben sind CV-Kurven des entsprechenden Redoxprozesses $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+ / [\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ für verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten abgebildet.

Um weitere Informationen zur elektronischen Struktur zu erhalten und um die Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}-\mathbf{1}^{+\bullet}-\text{Cu}^{\text{II}}]$ zu bestätigen, wird $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit 1 äq. $\text{NO}^+(\text{SbF}_6^-)$ oxidiert. Das **Oxidationsprodukt** wird als dunkelgrünes Pulver der Zusammensetzung $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+(\text{SbF}_6^-) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in Ausbeuten von über 90% isoliert, wobei eines der CH_3CN -Moleküle an das Cu-Atom der Dioxolenseite, analog zu dem Neutralkomplex, koordinieren könnte.^[xxii] Eine schwache Bande im IR-Spektrum bei 2215 cm^{-1} ist hierbei im Einklang zu einer $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Schwingung eines koordinierenden CH_3CN -Moleküls. Im Vergleich zum Neutralliganden ist die $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Schwingung leicht rotverschoben, was eine stärkere Koordination eines CH_3CN -Moleküls impliziert. Im ESR-Spektrum der Pulverprobe bei 35 K und bei RT (für RT siehe Abbildung 2.52a). Die magnetometrischen Kurven $\chi \cdot T$ vs. T sind im Einklang mit einem ^2A -Grundzustand

^[xxii] Ein Nitrosyl-Komplex wird aufgrund der fehlenden $\tilde{\nu}_{\text{NO}}$ -Bande im IR-Spektrum^[198,199] und der ähnlichen UV/VIS-Spektren der elektrochemisch und chemisch (mit NO^+) oxidierten monokationischen Spezies ausgeschlossen.

und unterscheiden sich somit stark von monokationischen GFA-Komplexen, wie bspw. $[ttmgb^{+\bullet}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}_2]^+$, der aufgrund einer ferromagnetischen Kopplung einen ^4A -Grundterm besitzt.^[137] Ein $\chi \cdot T$ Wert von $0.49 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 275 K zeigt hingegen, dass der ^4A -Zustand nur schwach populiert ist (siehe Abbildung 2.50a).

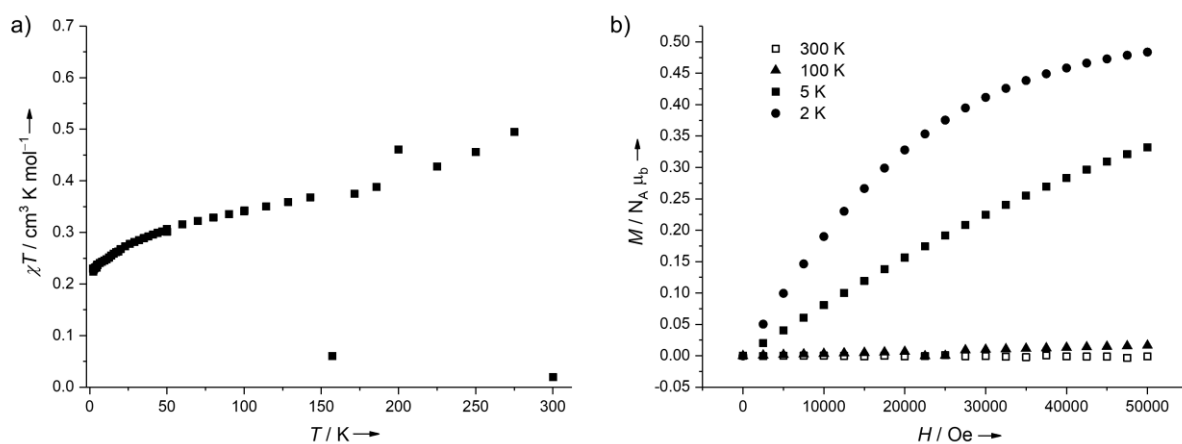


Abbildung 2.50. a) Magnetometrische Kurve $\chi \cdot T$ vs. T der SQUID-Messungen von festem $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+(\text{SbF}_6^-) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ bei 1000 Oe. b) Magnetisierung M in Abhängigkeit des angelegten magnetischen Feldes H für $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+(\text{SbF}_6^-) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in Pulverform für verschiedene Temperaturen.

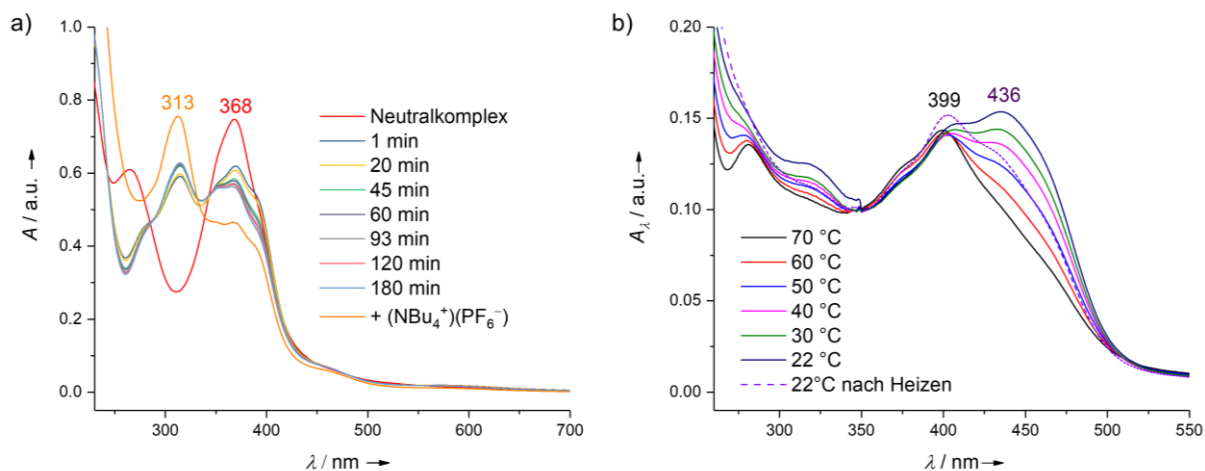


Abbildung 2.51. a) UV/VIS-Spektren in CH_3CN zeigen eine schnelle Oxidation von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit 1 äq. $(\text{NO}^+)(\text{SbF}_6^-)$ und einen Effekt durch Zugabe des Leitsalzes $(\text{NBu}_4^+)(\text{PF}_6^-)$. b) VT-UV/VIS-Spektren für in CH_3CN gelöstes $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+(\text{SbF}_6^-) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($c = 1.074 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Die Bande bei ca. 440 nm nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

Der monokationische Komplex ist nur in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise CH_3CN und DMSO löslich und unlöslich in THF. In CH_3CN sind die UV/VIS-Spektren des isolierten Monokations und der elektrochemisch oxidierten Spezies ähnlich. Relative Intensitäten weichen ab, gleichen sich aber nach Zugabe des Leitsalzes $(\text{NBu}_4^+)(\text{PF}_6^-)$ an. So nimmt bei Zugabe des Leitsalzes die Doppelbande bei ca. 400 und 440 nm ab und eine Bande bei $\sim 310 \text{ nm}$ nimmt an Intensität zu (Abbildung 2.51a). Folglich scheint das Leitsalz und die Lösungsmittelpolarität einen Einfluss auf die elektronische Struktur zu haben. Diese

Beobachtung ist mit einem vorliegenden Gleichgewicht zweier Komplexe mittels intramolekularem Elektronentransfer (IET) zu erklären. Mit steigender Polarität infolge der Leitsalzzugabe, liegt der Komplex mit einer monokationischen Ligandeneinheit verstärkt vor.^[xxiii] Im UV/VIS-Spektrum in DMSO ist keine Bande bei 310 nm zu sehen und dafür eine intensive Bande bei 402 nm, die der neutralen Ligandeneinheit. Aufgrund dieser Unterschiede, im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum in CH₃CN, kann eine Lösungsmittelabhängigkeit der elektronischen Struktur festgestellt werden. In DMSO liegt somit hauptsächlich der gemischtvalente Komplex mit [Cu^{II}-1-Cu^{III}] oder [Cu^{2.5}-1-Cu^{2.5}] vor^[xxiv] und in CH₃CN sowohl [Cu^{II}-1⁺-Cu^{II}] als auch [Cu^{II}-1-Cu^{III}] / [Cu^{2.5}-1-Cu^{2.5}]. ESR- und *Evans*-NMR-Experimente sind mit den aus den UV/VIS-Spektren gewonnenen Erkenntnissen im Einklang. So bleibt das ermittelte effektive magnetische Moment im Temperaturbereich von 25 °C bis 100 °C in *d*₆-DMSO nahezu konstant. Bei RT wird $\mu_{\text{eff}} = 1.79 \mu_{\text{B}}$ erhalten, wonach ein ²A-Zustand oder mehrere ²A-Zustände dominieren.

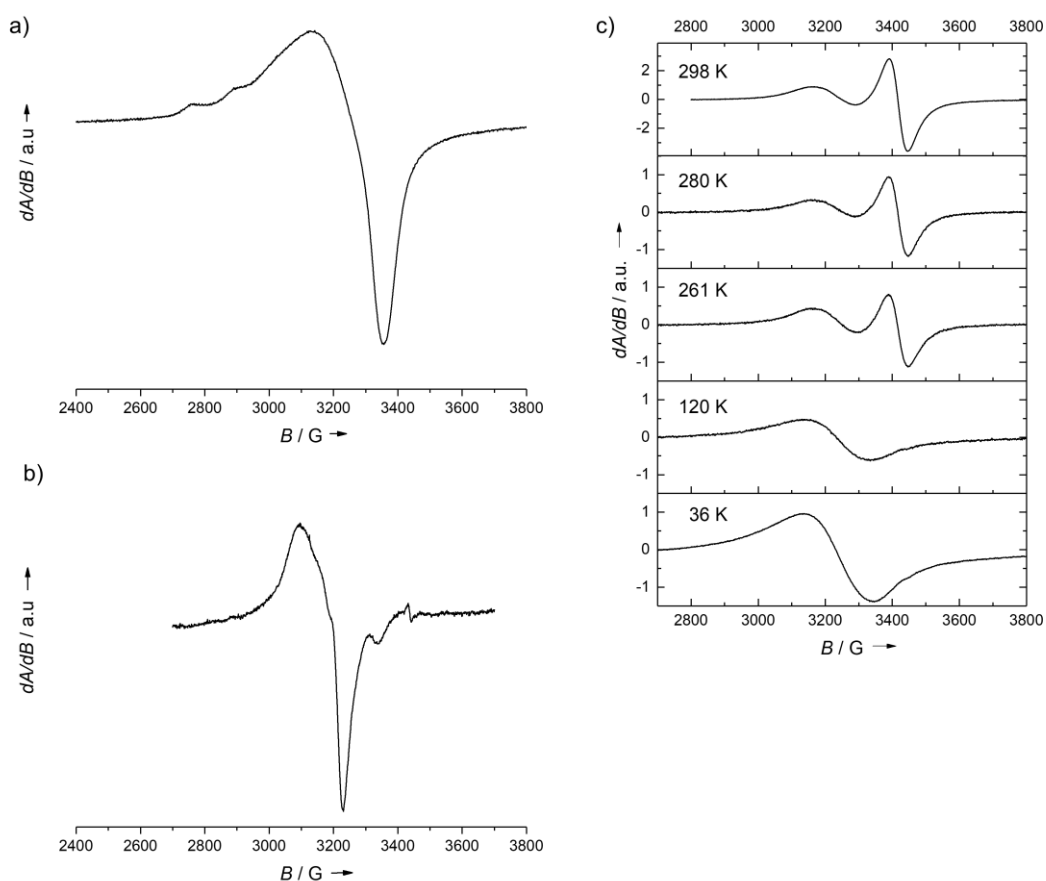


Abbildung 2.52. ESR-Spektren (X-Band) von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+(\text{SbF}_6^-) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. a) als Festkörper bei RT. b) in DMSO bei RT und c) VT-ESR-Spektren in CH₃CN.

^[xxiii] Der Einfluss der Ionenstärke (z. B. durch Zugabe eines Leitsalzes) auf die elektronische Struktur wird auch bei dem Cu-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit dem Pyridin-GFA *ttmgp* beobachtet.^[139]

^[xxiv] Es kann auf Basis der experimentellen Daten nicht zwischen diesen elektronischen Strukturen unterschieden werden. Verkürzte Schreibweise der elektronischen Struktur, z.B. [Cu^{II}-1-Cu^{III}] für $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)\mathbf{1}^0(\text{Cu}^{\text{III}}\text{Cl}_2)]^+$.

Folglich werden intensive Signale im ESR-Spektrum (X-Band) detektiert. In DMSO wird ein Cu-basiertes Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.14$ mit einer schwachen HFK von $A_{\text{iso}} \approx 60$ G und ein sehr schwaches Signal eines organischen Radikals mit $g_{\text{org}} = 2.003$ beobachtet (siehe Abbildung 2.52b). In CH_3CN hingegen sind bei RT deutlich zwei Signale zu sehen, ein Cu-basiertes Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.13$ und ein intensives Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.014$. Die elektronische Struktur ist somit nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch von der Temperatur abhängig, wie ESR-Spektren im Temperaturbereich von 35 K bis 298 K zeigen (siehe Abbildung 2.52c). Mit sinkender Temperatur nimmt das Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.13$ zu und das Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.014$ ab, sodass bei tiefen Temperaturen in gefrorener Lösung fast ausschließlich ein Cu-basiertes Radikal vorliegt. Diese experimentellen Befunde werden mit einem vorliegenden temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-1-Cu}^{\text{III}}] / [\text{Cu}^{2.5}\text{-1-Cu}^{2.5}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-1}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ in CH_3CN -Lösung gedeutet, wobei der gemischtvalente Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-1-Cu}^{\text{III}}]$ bei tiefen Temperaturen energetisch bevorzugt ist. Bei höheren Temperaturen liegt bevorzugt der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-1}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ mit einem monokationischen Liganden vor, der beim Erwärmen durch reversiblen intramolekularen Metall-Ligand-Elektronentransfer (MLET) gebildet wird. In temperaturabhängigen UV/VIS-Messungen ist zu sehen, dass bei Temperaturen über RT die Bande des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-1}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ bei 310 nm abnimmt. Möglicherweise werden bei höheren Temperaturen andere Spezies gebildet, da sich die VT-UV/VIS-Spektren bei 22 °C vor und nach dem Temperaturexperiment unterscheiden (siehe Abbildung 2.51b). In konzentrationsabhängigen UV/VIS-Messungen zeichnet sich ein äußerst geringer Konzentrationseffekt ab, sodass eine Dimerisierung (wie in 2.4.5 berichtet) ausgeschlossen werden kann.

Dass der erste **Reduktionsprozess** $[\text{1}(\text{CuCl}_2)_2] / [\text{1}(\text{CuCl}_2)_2]^-$ reversibler Natur ist, zeigen auch spektroelektrochemische Experimente bei angelegten -0.74 V (vs. $\text{Fc}^{+/0}$), obwohl der irreversible Redoxprozess der weiteren Reduktion von $[\text{1}(\text{CuCl}_2)_2]^-$ eventuell Probleme bereiten könnte (siehe Abbildung 2.53a). Nach erneuter Oxidation bei 0 V (vs. $\text{Fc}^{+/0}$) wird wieder das UV/VIS-Spektrum von $[\text{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ beobachtet. Bei Anlegen eines Potentials von -0.74 V (vs. $\text{Fc}^{+/0}$) ändern sich die Absorptionen im UV/VIS-Spektrum des elektrochemisch generierten Monoanions $[\text{1}(\text{CuCl}_2)_2]^-$ nur wenig gegenüber dem Neutralkomplex. Dennoch sind zwei isosbestische Punkte bei 244 und 286 nm zu erkennen. Dadurch dass sich die UV/VIS-Spektren nur im UV-Bereich unterscheiden, ist davon auszugehen, dass die Reduktion Cu-basiert ist (siehe Abbildung 2.53b). Chemisch wird die Reduktion mit 1 äq. CoCp_2 (-1.91 V vs. $\text{Fc}^{0/+}$ in CH_3CN) durchgeführt und direkt die Reaktionslösung mittels UV/VIS- und ESR-Spektroskopie untersucht, zumal das gebildete CoCp_2^+ nicht mittels ESR-Spektroskopie detektierbar ist.^[200] Im UV/VIS-Spektrum sind nur geringfügige Veränderungen zu beobachten, im ESR-Spektrum

in CH₃CN wird bei 35 K ein sehr intensives und breites Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.13$ beobachtet, wodurch $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^-$ einen Cu-basierten Radikalcharakter hat und vermutlich einen 2A -Grundzustand aufweist. Bei RT wird ein Quartett mit $A_{\text{iso}} \approx 61$ G und kein Septett beobachtet, sodass eine gemischtvalente Verbindung der Robinson-Day Klasse I vorliegt (siehe Abbildung 2.47). Vom HSAB-Konzept ausgehend müsste das Cu^I-Atom von der Bisguanidinseite koordiniert werden. Die Spindichtevertellung des monoanionischen Komplexes $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^-$ der DFT-Untersuchungen zeigt, dass ein $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)\mathbf{1}(\kappa^2\text{-}O,O'\text{-Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]$ vorliegt. Die NPA-Werte sind hierzu in Schema 2.27 integriert (siehe S. 100).

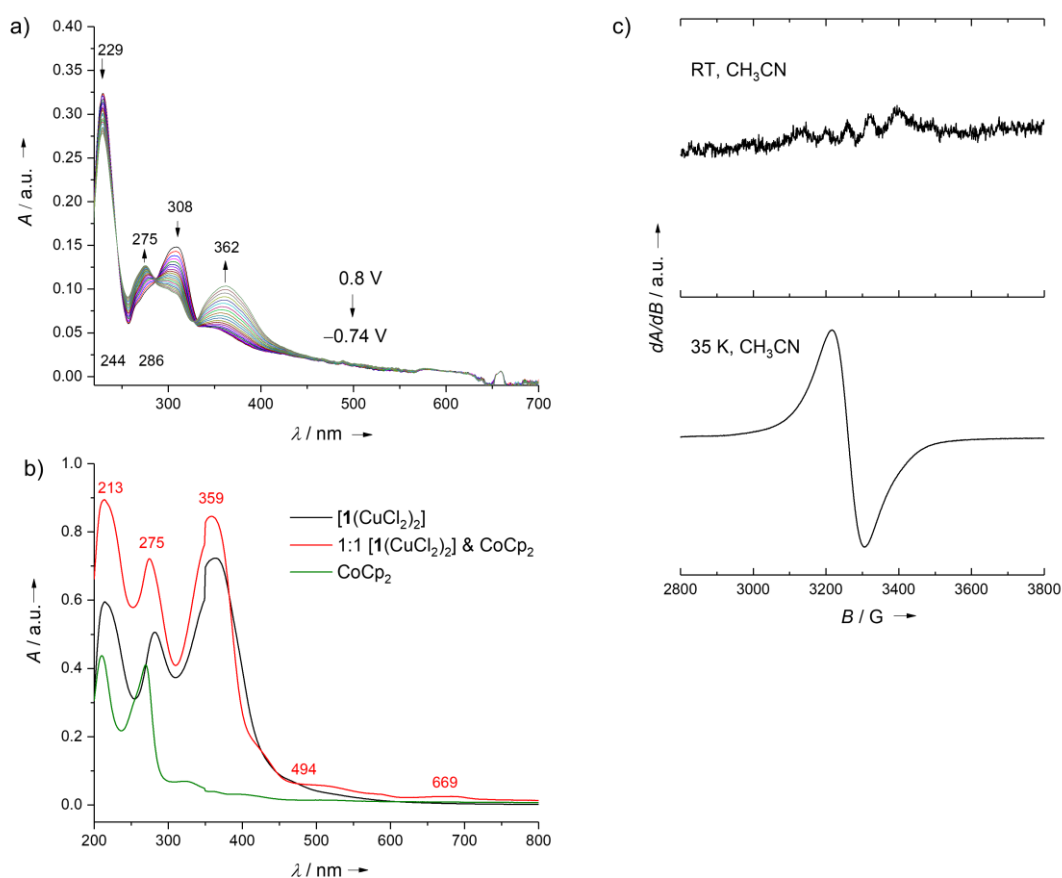
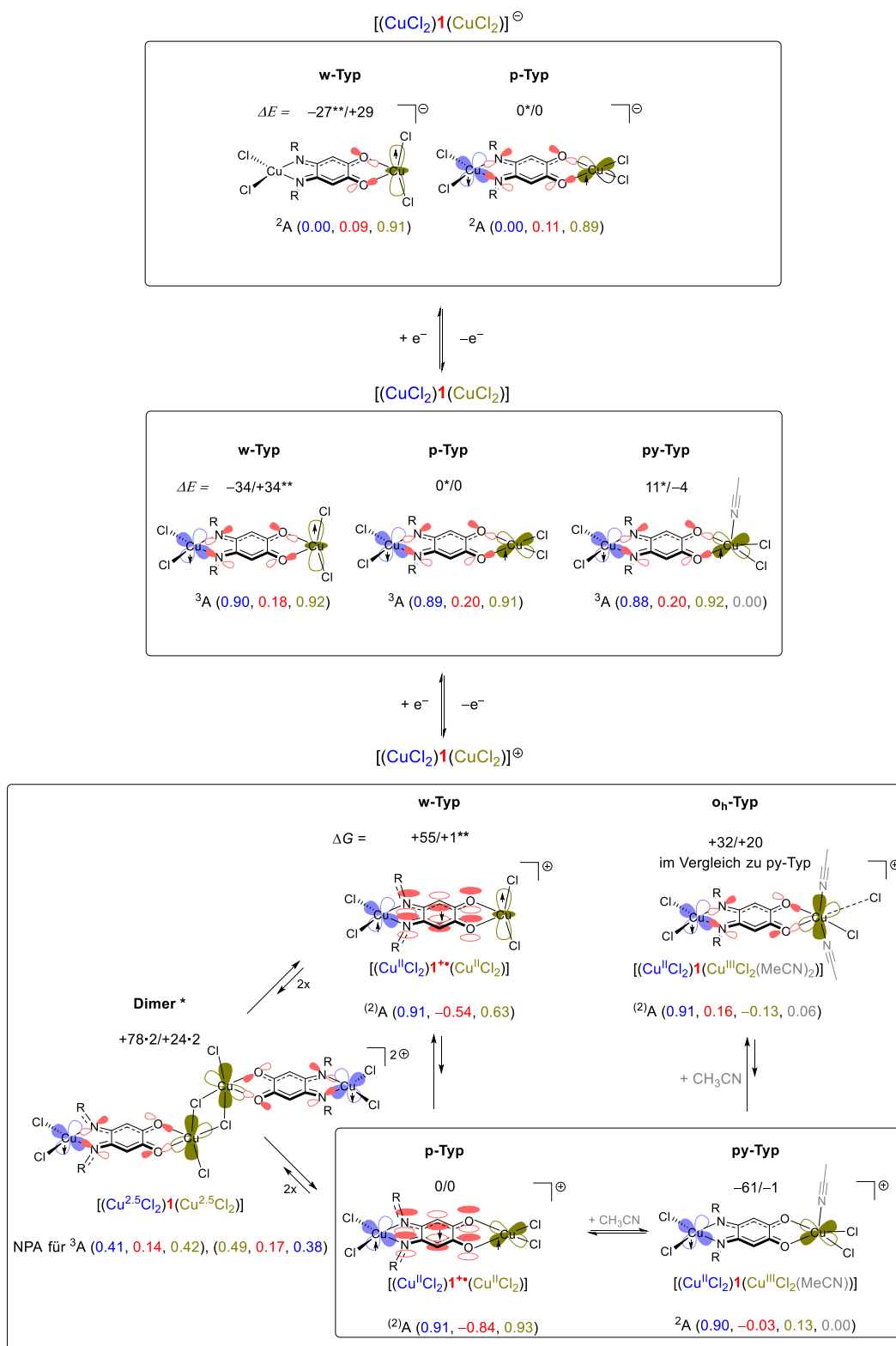


Abbildung 2.53. a) Spektroelektrochemische Experimente von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ bei einem angelegten Potential von -0.74 V (vs. $\text{Fc}^{+/0}$) in CH₃CN. Steigende Absorptionen beziehen sich auf das generierte Anion $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^-$. b) UV/VIS-Spektrum einer 1:1-Mischung von CoCp_2 und $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ in CH₃CN. c) ESR-Spektrum (X-Band) einer 1:1-Mischung von CoCp_2 und $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ in CH₃CN.

Um abschätzen zu können, wie stark ein CH₃CN-Molekül koordinativ an das Cu₂-Atom der Dioxolenseite des Neutralkomplexes gebunden ist, sind **DFT-Untersuchungen** (B3LYP/def2-TZVPP) des homobinuklearen Komplexes mit und ohne koordinierendes CH₃CN-Molekül durchgeführt worden. Ohne CH₃CN-Molekül stellt eine bisphenoidale „Wippen-Struktur“ (w-Typ, siehe Schema 2.27) am Cu₂-Atom an der Dioxolenseite mit einem Winkel $\angle(\text{ClCu}_2\text{Cl})$ von 158.0° und einem Diederwinkel $\angle(\text{Cu}_2\text{O}_2, \text{Cu}_2\text{Cl}_2)$ von 89.7° ein Energieminimum dar. Mit Berücksichtigung eines Lösungsmittelleffekts (COSMO, $\epsilon_r = 37.5$ für CH₃CN) konvergiert

die Rechnung nicht in der w-Struktur, sondern in einer quadratisch-planaren Struktur (p-Typ), sodass die Energiedifferenz des p-Typs und w-Typs mit Hilfe von zwei Singlepoint-Rechnungen (mit und ohne COSMO) ermittelt wird (siehe Schema 2.27). Für das w- und p-Konformer liegt jeweils der BROKEN-SYMMETRY-Zustand energetisch tiefer, sodass eine antiferromagnetische Kopplung zwischen beiden Cu-Spinzentren existiert. Die Kopplungskonstante ohne Lösungsmittelleffekt beträgt $J_{\text{CuCu}} = -55 \text{ cm}^{-1}$ für das w-Konformer und -33 cm^{-1} für das p-Konformer. Die Unterschiede können durch Umgebungseffekte in der SQUID-Festkörper-messung mit $J_{\text{CuCu}} = -5.5 \text{ cm}^{-1}$ und durch die verwendeten Rechenmethoden erklärt werden. Für die betrachteten Energiedifferenzen liegen, absolut betrachtet, kleine Zahlen im Vergleich zu dem üblichen Energiebereich von chemischen Reaktionen vor, sodass eine gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie festgestellt werden kann.

Bei Berücksichtigung des Lösungsmittelleffekts ist hingegen die p-Struktur energetisch bevorzugt, wodurch sich die energetische Reihenfolge beider Konformere umkehrt. Bei der Strukturoptimierung der py-Struktur mit einem koordinierenden CH_3CN -Molekül deuten DFT-Untersuchungen ohne Lösungsmittelleffekt auf eine repulsive Wechselwirkung hin. Dies ist auch unter Berücksichtigung der d3-Dispersionskorrektur zu sehen, da sich bei jedem Optimierungsschritt das CH_3CN -Molekül weiter entfernt. Mit Lösungsmittelleffekt hingegen wird die py-Energieminimumstruktur erhalten und die Bindungsenergie kann auf 4 kJ mol^{-1} beziffert werden. Auffällig in der py-Struktur (auch in der Kristallstruktur) ist zudem, dass das CH_3CN -Molekül nicht senkrecht, sondern in einem $\angle(\text{CuN}22\text{C}_{\text{CH}_3\text{CN}})$ Winkel von 159.9° orientiert ist, was mit einer π -Bindung eines der besetzten d -Orbitale in das π^* -Orbital des CH_3CN -Moleküls zu erklären wäre. Die Spindichteverteilung und die Spin-Besetzungszahlen der NPA zeigen, dass in allen drei Strukturen (w, p und py) ungepaarte Elektronen hauptsächlich bei beiden Cu-Atomen lokalisiert sind, wie anhand den Magnetorbitalen in Schema 2.27 zu sehen ist. Die aufsummierten Spin-Besetzungszahlen des Liganden **1** in dem binuklearen Cu-Komplex ist in etwa doppelt so hoch wie für den mononuklearen Komplex, denn höhere Spin-Besetzungszahlen finden sich nur für die Donoratome. Zusätzliche theoretische Untersuchungen zeigen, dass mit einer Dimerisierung zum tetranuklearen Komplex $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]_2$ nicht zu rechnen ist, da dessen Struktur zu zwei separierten homobinuklearen Komplexen konvergiert. Zusammenfassend kann für den Neutralkomplex gesagt werden, dass das CH_3CN -Molekül nur leicht an das Cu2-Atom koordiniert und eine Dimerisierung eher ausgeschlossen werden kann. Für die monokationischen Komplexe $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]^+$ und $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_n]^+$ ($n = 1$ oder 2) sind jeweils der ^4A - und drei Dublett BROKEN-SYMMETRY-Zustände (^2A) berechnet worden (Schema 2.28).



Schema 2.27. Zusammenfassung der DFT-Ergebnisse. Der Koordinationsmodus am Cu-Atom an der Dioxolenseite variiert, wohingegen die Struktur am Cu-Atom an der Bisguanidseite nahezu unverändert bleibt. Relative Energien ΔE oder freie Enthalpien ΔG der Wippenstruktur (w-Typ) und der quadratisch-pyramidalen Struktur mit koordinierendem CH_3CN (py-Typ) sind relativ zu der Energie des quadratisch-planaren Typs (p-Typ) in kJ mol^{-1} angegeben (ohne/mit Lösungsmittlereffekt; mit: zweiter Wert über der Lewis-Formel). Die Spindichteverteilung ist schematisch durch die „Magnetorbitale“ gezeigt und die aufsummierten Spin-Besetzungszahlen der NPA sind für die drei/vier Fragmente (Ligand **1**, $\kappa^2\text{-}(N,N')$ - CuCl_2 , des $\kappa^2\text{-}(O,O')$ - CuCl_2 und CH_3CN) des binuklearen Cu-Komplexes jeweils unterhalb der Lewis-Formel in Klammern für den ${}^x\text{A}$ -Zustand angegeben.

		w-Typ	p-Typ	py-Typ
		ΔE (kJ mol ⁻¹ / cm ⁻¹)	ΔE (kJ mol ⁻¹ / cm ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹ / cm ⁻¹)
⁴ A	[Cu1—1—Cu2]	-2.1 / -177	11.0 / 922	8 / 668
(²)A ₁	[Cu1—1—Cu2]	-2.2 / -182	10.9 / 911	0.0 / 3
(²)A ₂	[Cu1—1—Cu2]	0.3 / 24	-0.1 / -9	0.0 / -1
(²)A ₁₂	[Cu1—1—Cu2]	0 / 0	0 / 0	0 / 0
				² A [Cu1—1—Cu2] für den py-Typ

Schema 2.28. DFT-Untersuchungen des ⁴A- und drei BROKEN-SYMMETRY (²)A_x-Zustände für [1(CuCl₂)₂]⁺ (w- und p-Typ) und für den CH₃CN-koodinierten py-Typ [(CuCl₂)1(CuCl₂(CH₃CN))]⁺. „x“ gibt das Cu-Atom an, dessen lokalisiertes α -MO in ein β -MO umgewandelt wird. Relative Energien ΔE und freie Enthalpien ΔG werden ohne Lösungsmittelleffekte im Vergleich zum ²A- bzw. (²)A₁₂-Zustand angegeben.

Da sich deren freie Enthalpien jeweils nur geringfügig voneinander unterscheiden, wie in Schema 2.28 zu sehen ist, beschränkt sich die folgende Diskussion nur auf den (²)A₁₂-Zustand. Die p-Struktur mit einem Diederwinkel $\angle(\text{Cu}_2\text{O}_2, \text{Cu}_2\text{Cl}_2)$ von 3.0° ist mit 55 kJ mol⁻¹ (1 kJ mol⁻¹ mit COSMO) energetisch gegenüber der w-Struktur mit $\angle(\text{ClCuCl}) = 158.2^\circ$ und $\angle(\text{Cu}_2\text{O}_2, \text{Cu}_2\text{Cl}_2) = 89.9^\circ$ bevorzugt. Beide Konformere besitzen signifikante Werte der Spindichte am π -System des Brückenliganden **1**, sodass dessen elektronische Struktur jeweils am besten mit [Cu^{II}-1⁺-Cu^{II}] beschrieben werden kann. Aufgrund der positiven Ladung ist zu erwarten, dass die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls (CH₃CN) stärker exergon als im Neutralkomplexes ist. Wie experimentell im IR-Spektrum beobachtet, ist die $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung stärker ins Rote verschoben als im entsprechenden Neutralkomplex (von 2248 zu 2215 cm⁻¹). Die CH₃CN-Bindungsenergie kann durch Energievergleich zwischen dem py-Typ und p-Typ abgeschätzt werden (61 kJ mol⁻¹ ohne COSMO und 1 kJ mol⁻¹ mit COSMO). Die niedrige Bindungsenergie insbesondere mit COSMO impliziert, dass ein thermisches Entfernen des Lösungsmittelmoleküls bzw. eine reversible Koordination möglich ist. Im Einklang mit experimentellen Befunden hat die Lösungsmittelkoordination in DFT-Untersuchungen auch einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur des Komplexes. DFT-Untersuchungen der py-Struktur zeigen, dass dessen (²)A-Zustand ein *low-spin* Cu^{III}-Zentrum auf der Dioxolenseite aufweist, welches durch zusätzliche CH₃CN-Koordination stabilisiert. Der kleine Wert der Spin-Besetzung (NPA) des Cu-Atoms an der Dioxolenseite deutet auf einen *low-spin* Cu^{III}-Ion hin, sodass im py-Typ näherungsweise von einem Dublett-Term (²A) gesprochen werden kann.

Folglich kommt es durch CH₃CN-Koordination zu einem IET vom Cu^{II}-Atom der Dioxolenseite zum Liganden **1**^{•+}. Das durch CH₃CN zusätzlich stabilisierte Cu^{III}-Zentrum weist in der DFT-Struktur entsprechend kürzere Cu-O-Bindungen von 1.998/2.007 Å (in der p-Struktur 2.075/2.084 Å) und verlängerte C-O-Bindungen von 1.255/1.258 Å (in der p-Struktur 1.241/1.242 Å) auf, wie es für Cu^{III}-Komplexe zu erwarten ist.

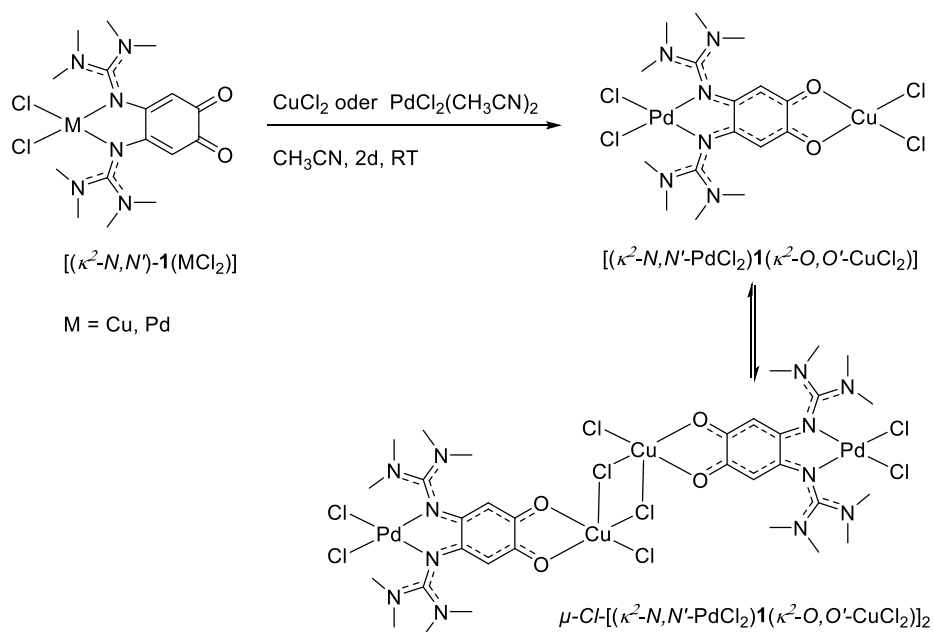
Eine Koordination eines zweiten CH₃CN-Moleküls an den py-Komplex ist endergonisch (+32 kJ mol⁻¹ ohne und +20 kJ mol⁻¹ mit COSMO) und spielt daher eine untergeordnete Rolle. Eine Dimerisierung von [**1**(CuCl₂)₂]⁺ zu [**1**(CuCl₂)₂]₂²⁺ ist deutlich endergonisch ($\Delta G = +78$ kJ mol⁻¹ und +24 kJ mol⁻¹ mit COSMO), sodass eine Dimerisierung nicht in Betracht gezogen wird.

Der temperaturabhängige, intramolekulare Metall-Ligand-Elektronentransfer wird gemäß den experimentellen und theoretischen Befunden durch eine Lösungsmittelkoordination ausgelöst und gibt eine Erklärung für das in der UV/VIS- und ESR-Spektroskopie beobachtete Gleichgewicht. Mittels DFT-Untersuchungen kann das Gleichgewicht auf die Spezies [(Cu^{II}Cl₂)**1**^{•+}(Cu^{II}Cl₂)]⁺ und [(Cu^{II}Cl₂)**1**(Cu^{III}(CH₃CN)Cl₂)]⁺ eingeschränkt werden. Bei tiefen Temperaturen liegt der py-Typ vor und bei höheren Temperaturen, entropisch begünstigt, der p-Typ. Daher ist bei tiefen Temperaturen im ESR-Spektrum nur ein Cu-basiertes Signal zu beobachten. Infolge der höheren Bindungsenergie des CH₃CN im Vergleich zum Neutralkomplex, ist davon auszugehen, dass im Festkörper der monokationische Komplex [(Cu^{II}Cl₂)**1**(Cu^{III}(CH₃CN)Cl₂)]⁺ vorliegt, was mit den experimentellen ESR- und SQUID-Daten im Einklang ist.

Wie im Kenntnisstand in 1.2.2 erwähnt, haben die entsprechenden monokationischen Cu-GFA-Komplexe [**GFA**(CuX₂)₂]⁺ mit **GFA** = *tmg**b* (X = Cl), *tmg**p* (X = OAc) in Lösung wie im Festkörper ausschließlich die elektronische Struktur [Cu^{II}-**GFA**^{•+}-Cu^{II}]. Im Vergleich zu **GFA**^{•+} ist **1**^{•+} ein wesentlich stärkerer Elektronenakzeptor, der neben der Redoxaktivität des Brückenliganden und der Lösungsmittelstabilisierung die ungewöhnliche Oxidationsstufe Cu^{III} ermöglicht.

2.4.5 Heterobinuklearer Pd-Cu-Komplex und dessen Redoxchemie

Der heterobinukleare Komplex $[(\kappa^2-N,N'-PdCl_2)1(\kappa^2-O,O'-CuCl_2)]$ wird durch Umsetzung von $[1(PdCl_2)]$ mit $CuCl_2$ oder alternativ durch Umsetzung von $[1(CuCl_2)]$ mit $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ in Ausbeuten von über 90% erhalten (siehe Schema 2.29). Da beide Routen zum gleichen Bindungsisomer führen, bildet sich jeweils das thermodynamische stabilere Produkt $[(\kappa^2-N,N'-PdCl_2)1(\kappa^2-O,O'-CuCl_2)]$, welches als symmetrisches, tetranukleares Dimer in Form von olivgrünen Plättchen aus CH_3CN kristallisiert werden kann.



Schema 2.29. Synthese des ersten heterobinuklearen Komplexes $[(PdCl_2)1(CuCl_2)]$, der als symmetrisches Dimer auskristallisiert.

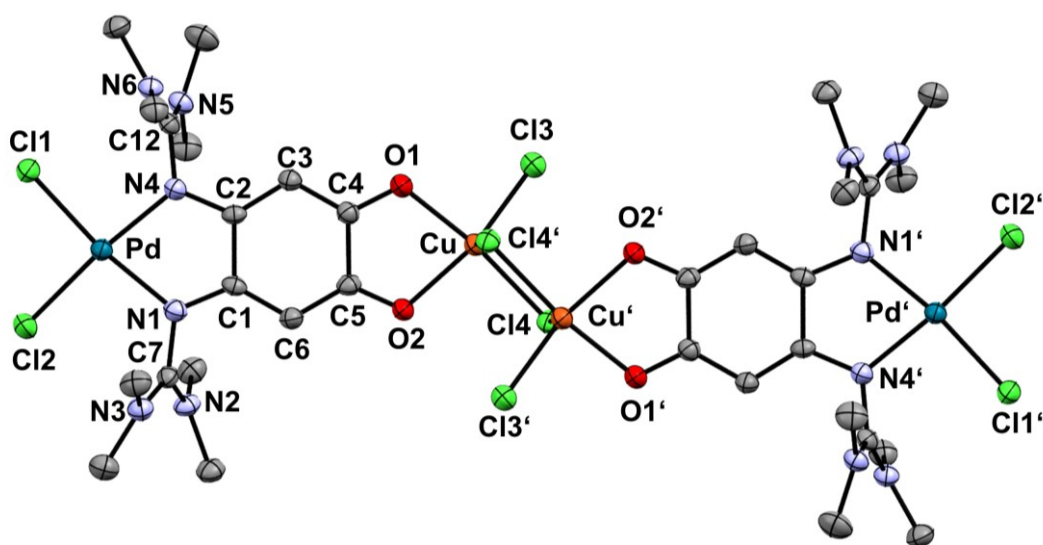


Abbildung 2.54. Kristallstruktur des heterobinuklearen Dimers $[(PdCl_2)1(CuCl_2)]_2$.

Tabelle 2.15. Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in ° von $[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]_2$.

N1-C1/N4-C2	1.347(7)/1.347(6)	$\angle(\text{PdN}_2, \text{PdCl}_2)$	3.3
N1-C7/N4-C12	1.409(6)/1.404(7)	N1-Pd/N4-Pd	2.020(4)/2.007(4)
N2C7/N3C7	1.325(6)/1.309(7)	Cl1-Pd/Cl2-Pd	2.289(1)/2.278(2)
N5-C12/N6-C12	1.328(6)/1.321(6)	$\angle(\text{CuO}_2, \text{CuCl}_2)$	20.9
O1-C4/O2-C5	1.262(3)/1.265(3)	O1-Cu/O2-Cu	1.990(4)/2.043(4)
C1-C2/C4-C5	1.498(7)/1.517(7)	Cl3-Cu/Cl4-Cu	2.231(1)/2.257(2)
C2-C3/C6-C1	1.381(7)/1.385(8)	Cl4'-Cu2	2.637(2)
C3-C4/C5-C6	1.399(8)/1.398(7)		

Das Pd-Atom ist quadratisch-planar koordiniert, mit einem Diederwinkel von $\angle(\text{PdCl}_2, \text{CuN}_2) = 3.3^\circ$. Durch die unsymmetrische Cu-Cl-Cu-Brücke mit einer Cu-Cl4-Bindungslänge von 2.257 Å und einer längeren Cu-Cl4'-Bindungslänge von 2.632 Å existiert der heterobinukleare Komplex im Kristall als Dimer, wobei das Cu-Atom eine quadratisch-pyramidale Struktur besitzt. Die koordinativen Bindungslängen und alle C-C- und C-N-Bindungslängen deuten auf die elektronische Struktur $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2)\mathbf{1}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]_2$ hin. Entsprechend sind die Bindungslängen im Liganden denen des homobinuklearen Cu^{II} -Komplexes sehr ähnlich (vergleiche hierzu Tabelle 2.14).

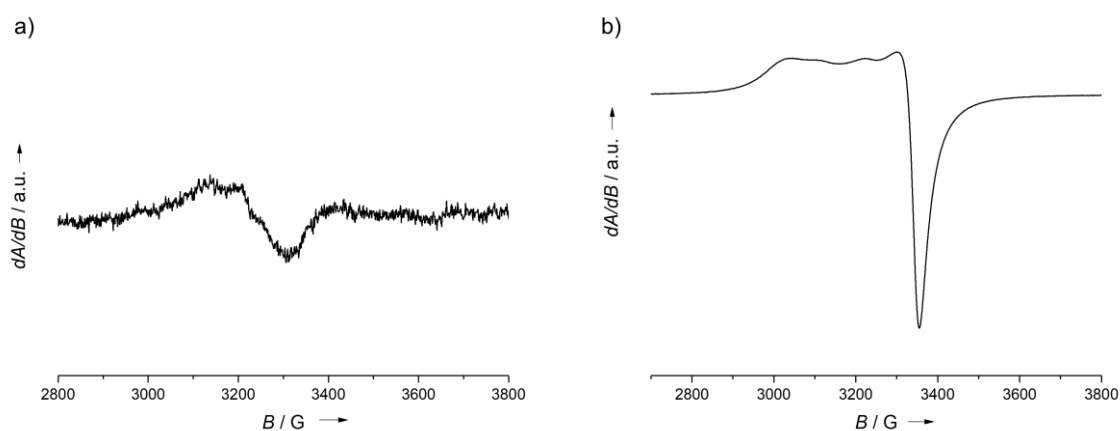


Abbildung 2.55. Festkörper-ESR-Spektrum (X-Band). a) Lösungsmittelfreier Komplex $[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]_2$ bei RT; b) $[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ bei RT zeigt ein intensives Cu-basiertes Signal.

Im Falle des Lösungsmittel-freien Produkts wird im ESR-Spektrum bei RT nahezu kein Signal detektiert (siehe Abbildung 2.55a). Zu erklären ist dies, wenn im pulverförmigen Feststoff ebenfalls ein Dimer vorliegt, bei dem die beiden Cu^{II} -Atome stark miteinander über die Chlorbrückenliganden koppeln. Wenn durch Verwendung anderer Lösungsmittel im Waschvorgang das CH_3CN nicht anschließend im Vakuum vollständig entfernt werden kann (siehe 4.7.7), wird im ESR-Spektrum ein intensives Kupfer basiertes Signal beobachtet (Abbildung 2.55b).

Wird der olivgrüne Feststoff in CH_3CN gelöst, so entsteht eine goldbraune Lösung. UV/VIS-Experimente legen ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem heterobinuklearen Komplex und dessen Dimer nahe (siehe Abbildung 2.56a). Die Absorption im UV/VIS-Spektrum bei 400 nm stammt vom monomeren Komplex und die Absorption bei niedrigerer Energie stammt vom Dimer (ca. 430 und 460 nm), infolge elektronischer Kopplung beider Monomer-Einheiten. Die Übergänge in den UV/VIS-Spektren deuten auf einen Neutralliganden und somit auf eine elektronische Struktur von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{-1-Cu}^{\text{II}}]$ hin. Wie zu erwarten, verschiebt sich bei höherer Konzentration das Gleichgewicht zum Dimer (Abbildung 2.56b). Im ESR-Spektrum bei RT ist ein typisches isotropes Spektrum eines Cu^{II} -Komplexes mit $g_{\text{iso}} = 2.14$ und $A_{\text{iso}} \approx 50 \text{ G}$ zu sehen, sodass das Monomer zumindest zu Anteilen in Lösung vorliegt (siehe Abbildung 2.57a). Der lösungsmittelfreie Festkörper, in dem das Dimer vorliegt, zeigt hingegen nur ein äußerst schwaches ESR-Signal. In Analogie zu dem homobinuklearen $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex ist für den monomeren $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex denkbar, dass ein CH_3CN an das Cu-Atom koordiniert (py-Typ), was das intensive Signal im ESR-Spektrum in Abbildung 2.55b erklären würde.

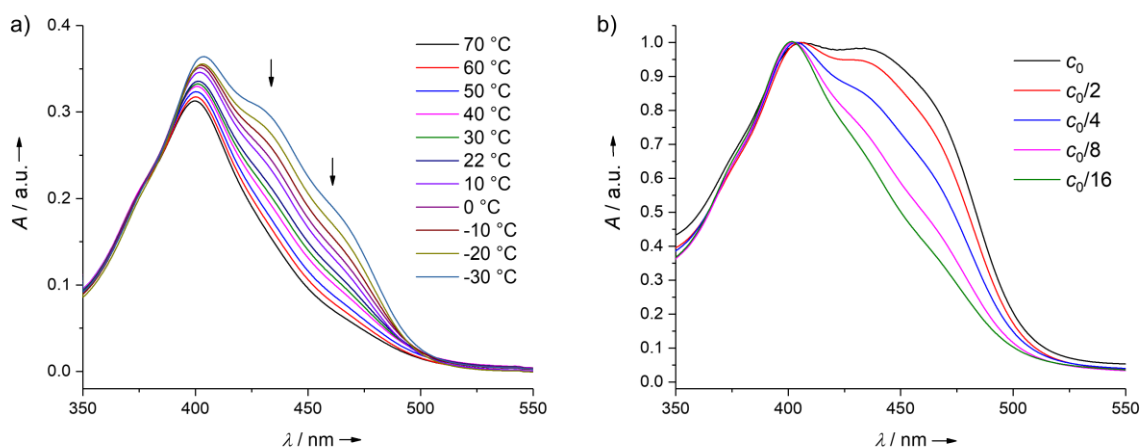


Abbildung 2.56. a) Ausschnitt der VT-UV/VIS Spektren in CH_3CN von $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]$ ($c = 1.7773 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) belegt das reversible Dimerisierungsgleichgewicht. b) UV/VIS-Spektren in CH_3CN des heterobinuklearen Komplexes für verschiedene Konzentrationen (von $c_0 = 2.837 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bis $c_0/16 = 1.777 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Die Banden über 400 nm gehören aufgrund der elektronischen Kopplung beider Monomere zum Dimer, sodass mit Konzentrationserhöhung erwartungsgemäß der Dimeranteil in Lösung steigt.

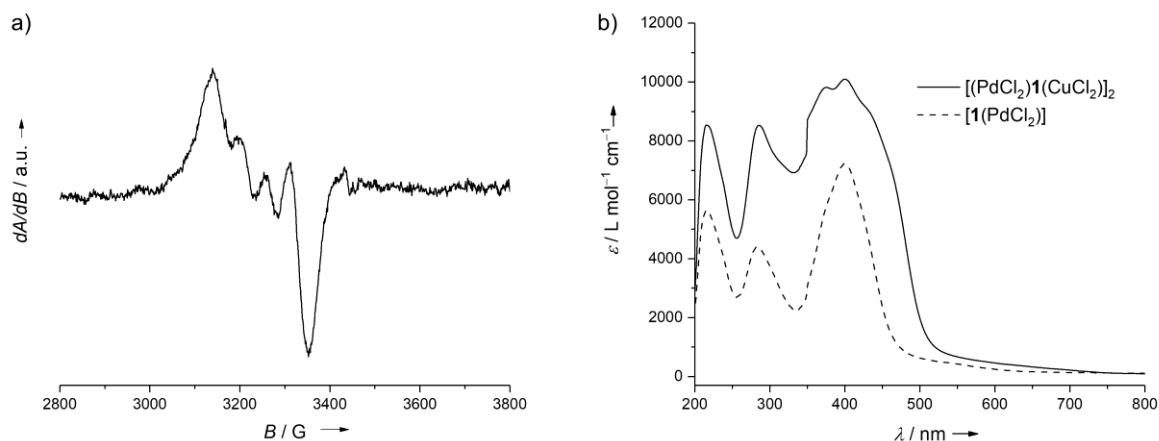


Abbildung 2.57. a) ESR-Spektrum (X-Band) bei RT des in CH_3CN gebildeten Monomers $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]$. Bei 35 K wird kein Signal beobachtet. b) Vergleich der UV/VIS-Spektren in CH_3CN von $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]$ ($c = 5.583 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, approximativ wird nur das Monomer angenommen) und $[\text{I}(\text{PdCl}_2)]$.

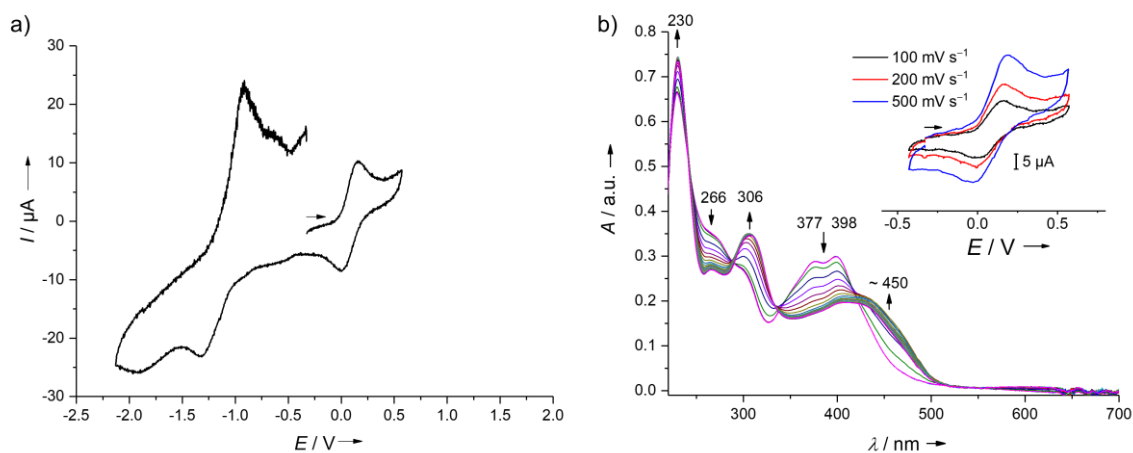
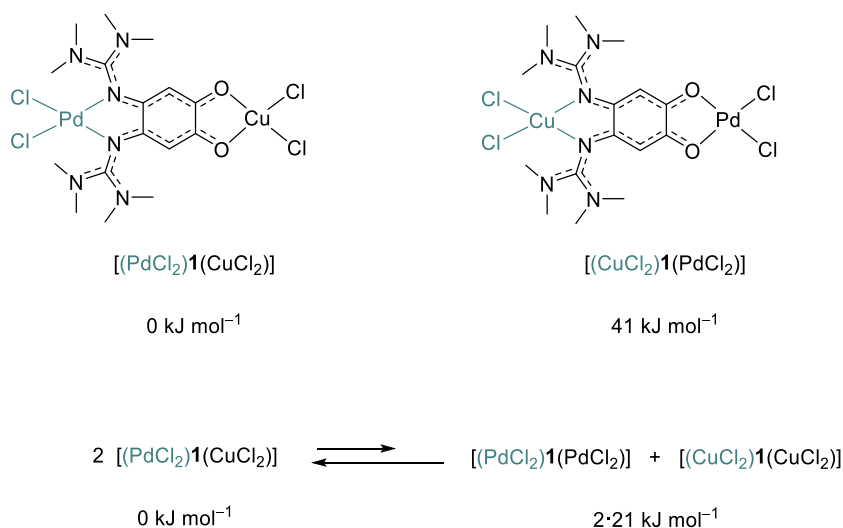


Abbildung 2.58. a) CV von $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]$ in CH_3CN , gemessen mit 100 mV s^{-1} . b) Spektroelektrochemisches Experiment des reversiblen Redoxprozesses $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]^+ / [(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]$, der bei einem angelegten Potential von $+0.8 \text{ V}$ (vs. $\text{Fc}^{+/0}$) untersucht wird. Wachsende Banden sind dem Monokation $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]^+$ und schwindende Banden dem Neutralkomplex $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]$ zuzuordnen.

In CV-Experimenten einer CH_3CN -Lösung des heterobinuklearen Komplexes $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]$ wird ein reversibler Redoxprozess bei $E_{1/2} = 0.08 \text{ V}$ ($E_{\text{ox}} = 0.15 \text{ V}$) beobachtet, der dem Redoxpaar $[(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]^+ / [(\text{PdCl}_2)\text{I}(\text{CuCl}_2)]$ zugeordnet wird. Zusätzlich werden zwei irreversible Reduktionsprozesse bei $E_{\text{red}} = -1.32 \text{ V}$, -1.91 V und ein irreversibler Oxidationsprozess bei $E_{\text{ox}} = -0.91 \text{ V}$ detektiert. Im spektroelektrochemischen Experiment (0.8 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$) treten bei 242, 289 und 338 nm isosbestische Punkte in den UV/VIS-Spektren auf, die für einen konzertierten Redoxprozess sprechen. Bei Anlegen der Spannung nehmen die Banden bei 377 und 398 nm ab, und Banden bei 306 und ca. 450 nm zu. Im Vergleich zur Bande bei 306 nm nimmt die Bande bei 450 nm zeitlich betrachtet langsamer zu, was auch im oxidierten Zustand ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht andeuten könnte. Die chemische Oxidation wird erneut mit 1 äq. $\text{NO}^+(\text{SbF}_6^-)$ durchgeführt und sollte zu dem

monokationischen Komplex $[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]^+$ führen. Das Reaktionsprodukt ist nach Entfernen des Lösungsmittels (und des NO-Kuppelprodukts) in CD_3CN mittels NMR- und ESR-Spektroskopie untersucht worden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind keine Signale zu finden, die für eine paramagnetische Spezies und sprechen, somit liegt kein ^1A -Grundzustand in $[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]^+$ vor. Auch im ESR-Spektrum wird kein Signal beobachtet, was für eine Umsetzung und somit für eine Oxidation des Neutralkomplexes spricht. Bisherige Kristallisationsansätze haben zu keinen messbaren Kristallen geführt, was die Aufklärung der elektronischen Struktur deutlich erschwert.

DFT-Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVPP) zeigen, dass das experimentell beobachtete Isomer $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-PdCl}_2)\mathbf{1}(\kappa^2\text{-}O,O'\text{-CuCl}_2)]$ 41 kJ mol^{-1} stabiler ist, als das Koordinationsisomer $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-CuCl}_2)\mathbf{1}(\kappa^2\text{-}O,O'\text{-PdCl}_2)]$ (siehe Schema 2.30). Eine Metathese des $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-PdCl}_2)\mathbf{1}(\kappa^2\text{-}O,O'\text{-CuCl}_2)]$ zu den entsprechenden homobinuklearen Cu-Cu- und Pd-Pd-Komplexen ist mit $+21\text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch betrachtet ungünstig. Die bisher vier diskutierten Komplexe (siehe Schema 2.30) konvergieren in den DFT-Untersuchungen ohne Lösungsmittelfeffekt jeweils in der w-Struktur. Das thermodynamisch stabilere Isomer $[(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-PdCl}_2)\mathbf{1}(\kappa^2\text{-}O,O'\text{-CuCl}_2)]$ weist in der konvergierten Struktur mit Lösungsmittelfeffekt (COSMO) an der Dioxolenseite einen Diederwinkel $\angle(\text{CuCl}_2, \text{CuO}_2)$ von 21.4° auf, sodass eine Verzerrung aus der planaren Ebene resultiert. Diese Struktur wird trotzdem auch als („planare“) „p“-Struktur bezeichnet. In beiden Konformeren („p“ und w) weist die Spindichteverteilung des ^2A -Zustands darauf hin, dass ein Cu^{II} -Atom an der Dioxolenseite vorliegt.

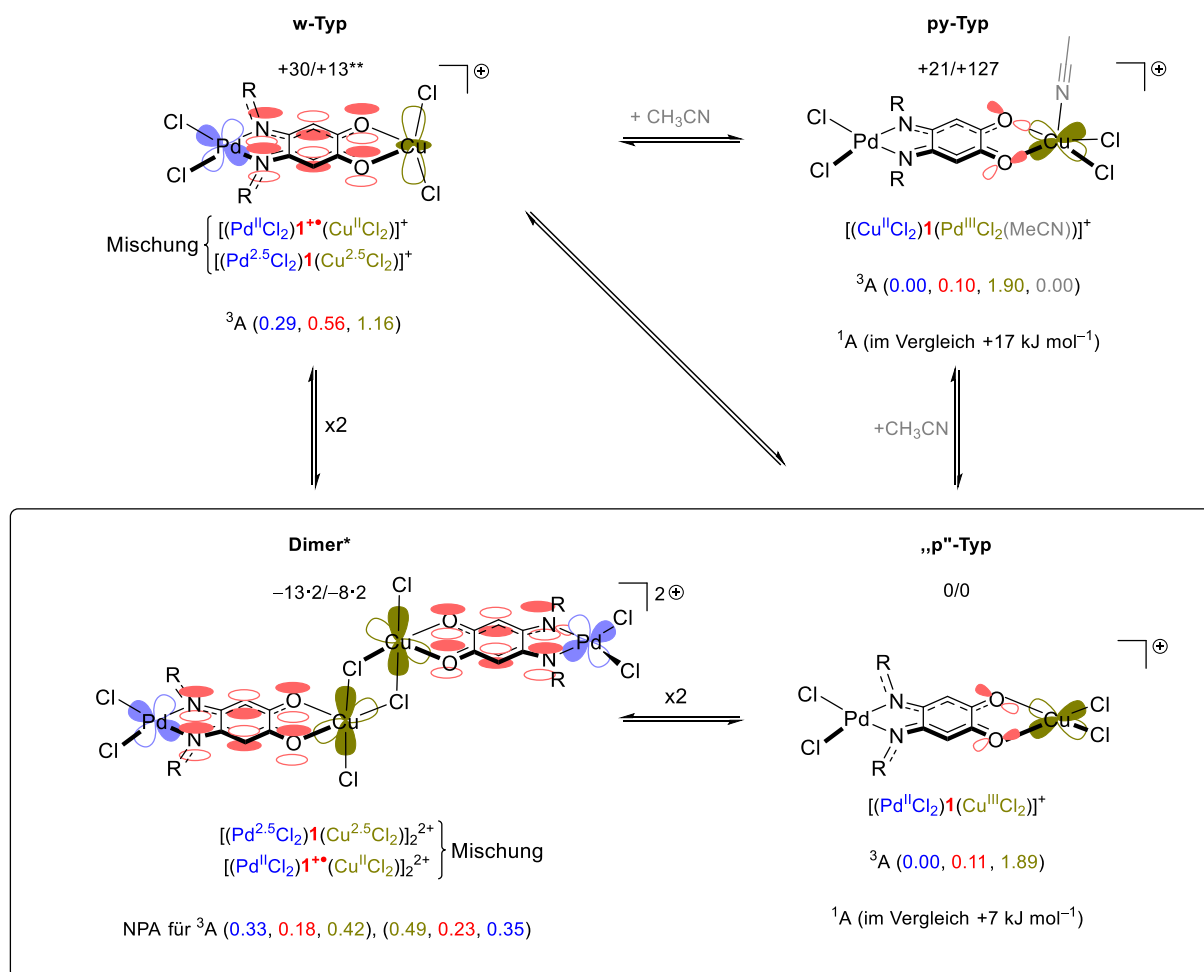


Schema 2.30. Relative freie Enthalpien ΔG (B3LYP/def2-TZVPP) der zwei Koordinationsisomere des heterobinuklearen Komplex $[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ und der betrachteten Metathese (jeweils w-Typ).

Ein Vergleich der freien Enthalpien des Dimers $[(\kappa^2-N,N'-CuCl_2)\mathbf{1}(\kappa^2-O,O'-PdCl_2)]_2$ mit der des heterobinuklearen Monomers zeigt, dass eine Dimerisierung mit -49 kJ mol^{-1} (-11 kJ mol^{-1} mit Lösungsmittelleffekt) thermodynamisch begünstigt ist. Die berechnete, schwach exergonen Dimerisierungsenthalpie steht somit im Einklang mit den VT-UV/VIS-Experimenten, die auf eine Dimerisierung hindeuten. Analog zu dem homobinuklearen $Cu^{II}Cu^{II}$ -Komplex ist die Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten notwendig, um die py-Struktur mit einer intakten $Cu-N_{CH_3CN}$ -Bindung zu erhalten. Es wird dann eine schwache Bindungsenergie von 3 kJ mol^{-1} erhalten.

In dem monokationischen Komplex, wovon ausschließlich das stabilere Koordinationsisomer $[(\kappa^2-N,N'-PdCl_2)\mathbf{1}(\kappa^2-O,O'-CuCl_2)]$ in weiteren Untersuchungen betrachtet wird, sind die beide monomeren „p“- und w-Strukturen mittels DFT untersucht worden (siehe Schema 2.31). Wie im Neutralkomplex wird für den „p“-Typ von $[(PdCl_2)\mathbf{1}(CuCl_2)]^+$ eine verzerrte Struktur mit einem Diederwinkel $\angle(CuCl_2, CuO_2)$ von 25.1° erhalten. In der „p“- und w-Struktur, liegt der 3A -Zustand gegenüber dem 1A -Zustand energetisch tiefer, sodass dies als eine mögliche Erklärung herangeführt werden kann, warum im 1H -NMR-Spektrum von dem monokationischen Komplex $[(PdCl_2)\mathbf{1}(CuCl_2)]^+$ keine Signale zu erkennen sind. In der Spindichtevertellung des 3A -Zustands ist nur im w-Typ am Liganden eine signifikante Spindichte zu sehen (siehe Schema 2.31). Die aufsummierte Spin-Besetzungszahl der NPA beträgt im „p“-Typ am Ligand $\mathbf{1}$ 0.11 und am $CuCl_2$ -Fragment 1.89, sodass ein *high-spin* Cu^{III} -Ion in der „p“-Struktur vorliegen würde. In der w-Struktur wird hingegen eine Spin-Besetzungszahl von 0.56 am Liganden und 1.16 am $CuCl_2$ -Fragment erhalten, sodass in der w-Struktur der 3A -Zustand am besten als Mischung der elektronischen Strukturen $[Pd^{II}-\mathbf{1}^{+*}-Cu^{II}]$ und $[Pd^{2.5}-\mathbf{1}^0-Cu^{2.5}]$ zu verstehen ist.

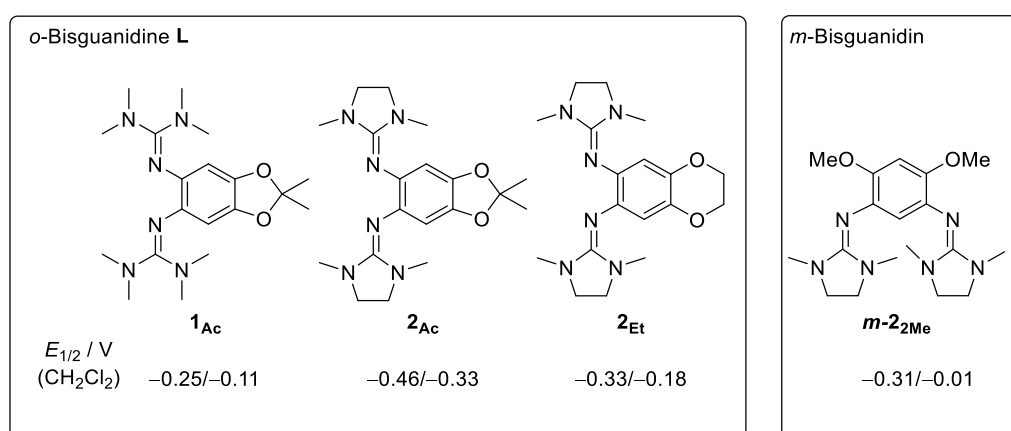
DFT-Untersuchungen legen nahe, dass im Gegensatz zum entsprechenden homonuklearen Komplex $[\mathbf{1}(CuCl_2)_2]^+$ in $[(PdCl_2)\mathbf{1}(CuCl_2)]^+$ bereits die Koordination des ersten CH_3CN -Moleküls endergonisch ist. Dahingegen ist die Dimerisierung trotz der Ladung des monokationischen Monomers exergonisch. Basierend auf der NPA kann für das Dimer $[(PdCl_2)\mathbf{1}(CuCl_2)]_2^{2+}$ die elektronische Struktur als Mischung aus $[Pd^{2.5}-\mathbf{1}^0-Cu^{2.5}]_2$ und $[Pd^{II}-\mathbf{1}^{+*}-Cu^{II}]_2$ beschrieben werden.



Schema 2.31. Graphische Übersicht der DFT-Ergebnisse (B3LYP/def2/TZVPP) zum monokationischen, heteronuklearen Komplex $[(PdCl_2)1(CuCl_2)]^+$. Der Koordinationsmodus am Cu-Atom an der Dioxolenseite variiert, wohingegen die quadratisch-planare Struktur am Pd-Atom an der Bisguanidinseite nahezu unverändert bleibt. Relative freie Enthalpien ΔG der Wippenstruktur (w-Typ), der quadratisch-pyramidalen Struktur mit koordinierendem CH_3CN (py-Typ) und des Dimers $[(PdCl_2)1(CuCl_2)]_2^{2+}$ sind relativ zu der Energie des quadratisch-planaren Typs (p-Typ) in kJ mol⁻¹ angegeben (ohne/mit Lösungsmittelleffekt; mit: zweiter Wert über der Lewis-Formel). Die Spindichtevertellung ist schematisch durch die „Magnetorbitale“ gezeigt und die aufsummierten Spin-Besetzungszahlen der NPA sind für die drei Fragmente (Ligand **1**, $\kappa^2-(N,N')$ - $CuCl_2$ und des $\kappa^2-(O,O')$ - $CuCl_2$) des heteronuklearen Komplexes jeweils unterhalb der Lewis-Formel in Klammern für den 3A -Zustand angegeben. *Dimerisierung auf B3LYP/ def2/SVP-Niveau. ** Mit Lösungsmittelleffekt wird die „p“-Struktur erhalten, sodass der Lösungsmittelleffekt mit einer Single-Point-Rechnung der w-Struktur berücksichtigt wird.

3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Redox- und Koordinationschemie von bisguanidinofunktionalisierten Dioxolenen (GFD) untersucht, die als „Hybrid“ aus guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) und Dioxolene zu verstehen sind. In der Sauerstoff-geschützten Form der GFD (siehe Schema 3.1.) wurde das Acetal in **1_{Ac}** und **2_{Ac}** bewusst als leicht entfernbare Schutzgruppe gewählt. Die Bisguanidine **2_{Et}** und **m-2_{Me}** sind hingegen thermisch stabil und sublimierbar. *Der Elektronenreichtum äußert sich in cyclovoltammometrischen Untersuchungen darin, dass die GFD in der geschützten Form ebenfalls gute Elektronendonoren sind.* Während in CH₂Cl₂ zwei separierte Redoxprozesse beobachtet werden, fallen diese in CH₃CN in einen 2e⁻-Prozess zusammen. Erweitert um chemische Oxidationsexperimente zeigt sich, dass mittels UV/VIS-Spektroskopie gut zwischen **L** und **L²⁺** unterschieden werden kann. Bei den Untersuchungen zu den monokationischen *o*-Bisguanidinen **L^{+•}** fällt auf, dass sich eine Zuordnung des Ladungszustands anhand von UV/VIS-Spektren schwierig gestaltet und die ESR-Spektroskopie als Beweis für die Existenz des monokationischen Liganden **L^{+•}** heranzuziehen ist.

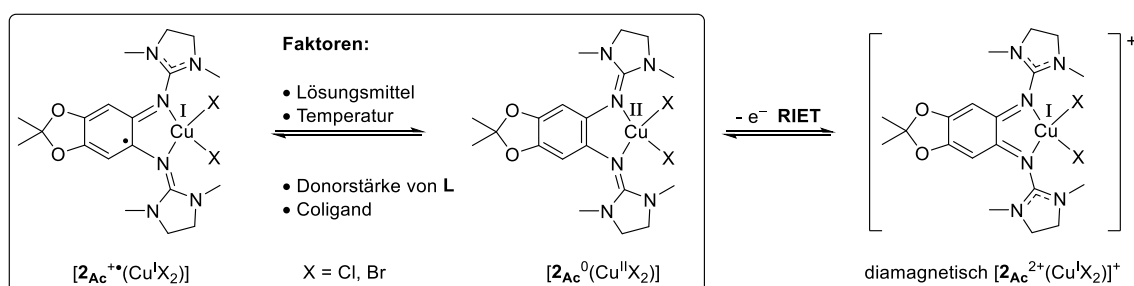


Schema 3.1. Redoxaktive Bisguanidine mit Sauerstoffdonoren.

Um die reversiblen Redox Eigenschaften der *o*-Bisguanidine **L** = **1_{Ac}**, **2_{Ac}**, **2_{Et}** zu nutzen, ist die Koordinationschemie mononuklearer Cu-Komplexe [**L**(CuX₂)] systematisch untersucht worden. Es konnte erstmals an mononuklearen Cu-Guanidinkomplexen herausgearbeitet werden, dass die elektronische Struktur in [**L**(CuX₂)] von vier Faktoren abhängt. *Die Donorstärke von L, der Coligand X (X = OAc, Cl, Br), das Lösungsmittel und die Temperatur entscheiden, ob ein Cu^{II}-Komplex mit einem Neutralligand der Form [**L**⁰(Cu^{II}X₂)] oder ein Cu^I-Komplex mit einem monokationischen Liganden der Form [**L**^{+•}(Cu^IX₂)] vorliegt.* Je stärker die π-Elektronendonorstärke des Liganden **L** ist, desto eher kann ein intramolekularer Elektronentransfer

(IET) stattfinden. Je weicher der Coligand (HSAB-Konzept), desto stärker ist der IET von dem Cu^{II} - zum Cu^{I} -Valenztautomer bevorzugt. So zeigen ESR-Messungen, dass es mit dem weichen Bromido-Coliganden auch mit dem schwächsten der drei Elektronendonoren zu einem IET kommt, da auch der Komplex $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}^+(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)]$ zu geringen Anteilen gebildet wird. Mit dem harten Acetato-Coligand liegt hingegen mit dem stärksten der drei Elektronendonoren ($\mathbf{2}_{\text{Ac}}$) auch in einem polaren Lösungsmittel nur der Cu^{II} -Komplex vor. Für die Parameter Temperatur und Lösungsmittel zeigt sich, dass bei tiefen Temperaturen und unpolaren Lösungsmitteln verstärkt das Cu^{II} -Valenztautomer gebildet wird. Für den Dioxin-Liganden $\mathbf{2}_{\text{Et}}$ hängt die elektronische Struktur noch stärker vom Lösungsmittel ab, denn in CH_3CN wird eine Valenztautomerie beobachtet, wohingegen in CH_2Cl_2 nur der Cu^{II} -Komplex vorliegt. DFT-Untersuchungen legen nahe, dass der IET, der beide Valenztautomere ($[\text{L}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ und $[\text{L}^+(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]$) mit einer jeweils verzerrten Struktur ineinander überführt, mit einer geringen Änderung des Diederwinkels am Cu-Atom $\angle(\text{CuN}_2, \text{CuX}_2)$ einhergeht.

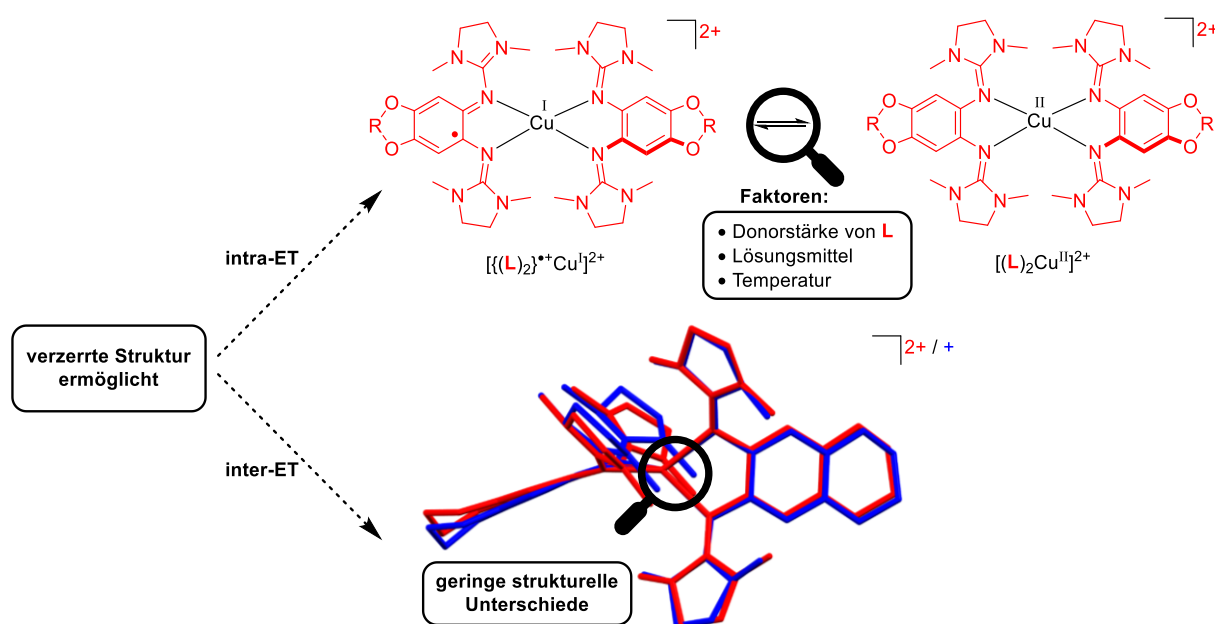
Der IET ist für die Redoxchemie der Komplexe $[\text{L}(\text{CuX}_2)]$ entscheidend. So werden in CH_2Cl_2 mit den Liganden $\text{L} = \mathbf{1}_{\text{Ac}}, \mathbf{2}_{\text{Et}}$ in CV-Experimenten die zwei ligandenbasierte Redoxprozesse $[\text{L}^+(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]^+ / [\text{L}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$ und $[\text{L}^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]^{2+} / [\text{L}^+(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]^+$ beobachtet, wonach der Ligand als Elektronenreservoir fungieren kann. Mit dem stärkeren Elektronendonator $\mathbf{2}_{\text{Ac}}$ existiert hingegen nur der reversible Redoxprozess $[\text{L}^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)]^+ / [\text{L}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2)]$. Es handelt sich hierbei um einen redoxinduzierten Elektronentransfer (RIET), bei dem eine Oxidation zu einer intramolekularen Reduktion des Cu-Zentrums führt.



Schema 3.2. Elektronische Struktur von $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuX}_2)]$ und redoxinduzierter Elektronentransfer (RIET).

Durch Komplexierung eines weiteren Bisguanidins L an Stelle von anionischen Coliganden, sind die ersten bis-bidentaten Cu-Guanidinkomplexe gezielt hergestellt worden. Die elektronische Struktur der dikationischen Komplexe $[(\text{L})_2\text{Cu}]^{2+}$ sind neben der Temperatur und dem Lösungsmittel ebenfalls von der Donorstärke des Liganden abhängig. Da sich die korrespondierenden Cu^{I} -Komplexe auch herstellen lassen, kann der Einfluss des IET in $[(\text{L})_2\text{Cu}]^{2+}$ auf den intermolekularen Redoxprozess $[(\text{L})_2\text{Cu}]^{2+}/^+$ untersucht werden, zumal in

den Kristallstrukturen der bis-bidentaten Cu-Komplexe ein noch größerer Diederwinkel ermittelt wird als in den Komplexen $[\text{L}(\text{CuX}_2)]$. Die Komplexe $[(2\text{Et})_2\text{Cu}]^{2+/+}$ sind aufgrund der jeweils verzerrten Struktur und der geringen (berechneten) Reorganisationsenergie ideal für intra- und für intermolekulare Elektronentransferprozesse (siehe Schema 3.3). Es sind mit der Synthese und Charakterisierung der Komplexe $[(\text{L})_2\text{Cu}]^{2+/+}$ die Voraussetzungen geschaffen worden, intra- und intermolekulare Elektronentransferprozesse und deren Konkurrenz in diesen Komplexen systematisch zu untersuchen. Die dynamischen Prozesse in den Komplexen $[(\text{L})_2\text{Cu}]^{2+/+}$ (Rotation um die C-N_{imin}-Bindung, Anordnung der Guanidinosubstituenten) erschweren jedoch noch eine Bestimmung der Elektronentransfer-Raten.



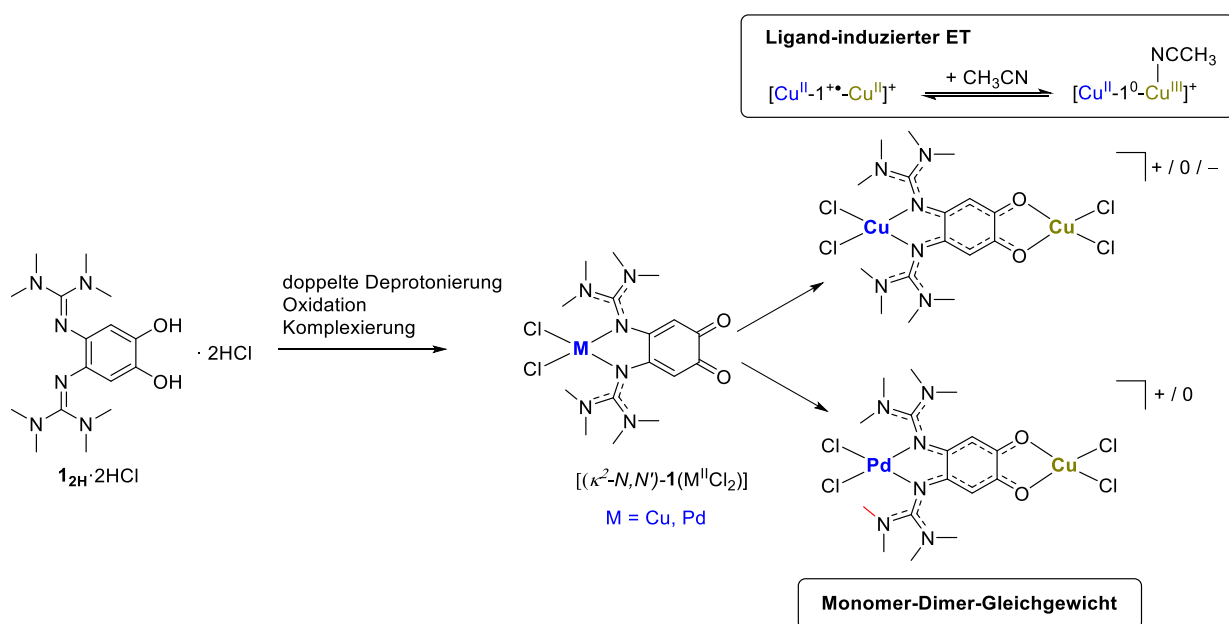
Schema 3.3. Die verzerrte Struktur in den bis-bidentaten Komplexen $[(\text{L})_2\text{Cu}]^{2+/+}$ ($\text{L} = 2\text{Ac}$ und 2Et) ist Voraussetzung für schnelle intra- und intermolekulare Elektronentransferprozesse.

Die synthetisierten Co-Komplexe $[\text{L}(\text{CoX}_2)]$ und $[(\text{L})_2\text{Co}]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ mit $\text{L} = 1\text{Ac}$, 2Ac , 2Et sind jeweils *high-spin* Co^{II} -Komplexe mit einem bzw. zwei Neutralliganden. CV-Experimente in CH_3CN zeigen, dass die Oxidation zum Trikation $[(\text{L})_2\text{Co}]^{3+}$ jeweils reversibel ist. Die Potentiale des Redoxprozesses $[(\text{L})_2\text{Co}]^{3+} / [(\text{L})_2\text{Co}]^{2+}$ in CH_3CN korrelieren mit den Redoxpotentialen der freien Liganden L . DFT-Untersuchungen legen nahe, dass die Oxidation ligandenbasiert ist. Während in den CV-Spektren mit Chlorido-Coliganden keine reversiblen Redoxprozesse beobachtet werden, zeigen CV-Experimente des Acetato-Komplexes $[2\text{Et}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$ einen reversiblen Redoxprozess. DFT-Untersuchungen weisen darauf hin, dass die η^2 -Haptizität des Acetato-Coliganden entscheidend für die Stabilität der ligandenbasierten Oxidation zum monokationischen Komplex $[2\text{Et}^+\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\}]^+$ ist. Erste Kreuzkuppelungsversuche mit den synthetisierten Kobaltkomplexen als potentielle Katalysatoren

zielen darauf ab, die redoxaktiven Bisguanidine **L** als Elektronenreservoir zu nutzen. Es zeigt sich, dass es bei Umsetzung von Phenyllithium mit Halogenalkanen und Halogenarylen unter den getesteten Bedingungen zu einer oxidativen Homokupplung kommt.

Die bisguanidinofunktionalisierten Dioxolene (GFD) mit zwei unterschiedlichen Koordinationsseiten werden nach Entschützen der Acetale **1_{Ac}** und **2_{Ac}** in der protonierten Catecholform **1_{2H}·2HCl** und **2_{2H}·2HCl** erhalten. Deprotonierungsversuche zeigen, dass sich aufgrund der Lewis-Basizität des Brückenliganden ausgewählte Basen wie $\text{NBu}_4^+(\text{OH}^-)$ eignen, um das sehr oxidationsempfindliche Catecholderivat **1_{2H}** (und **2_{2H}**) zu isolieren. *An Luft oxidieren die Catecholderivate sofort selektiv zu den Chinonen 1 und 2.* Komplexierungsexperimente zeigen, dass die Chinone **1** und **2** durch Komplexierung effektiv stabilisiert werden können.

Bei Umsetzung von **1_{2H}·2HCl** mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird der mononukleare Komplex $[\mathbf{1}^0(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]$ erhalten. Auch bei Synthese des diamagnetischen Pd-Komplexes $[\mathbf{1}^0(\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]$ bildet sich ausschließlich das thermodynamisch bevorzugte $[\text{N},\text{N}']$ -Koordinationsisomer (siehe Schema 3.4). Nach Umsetzung von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ mit CuCl_2 bildet sich der homobinukleare Komplex $[(\text{CuCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$, an dessen Dioxolenseite ein CH_3CN -Molekül schwach und reversibel an das Cu-Zentrum koordinieren kann. Chemische und elektrochemische Experimente zeigen, dass der homobinukleare Komplex zu $[(\kappa^2\text{-N},\text{N}'\text{-Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)\mathbf{1}(\kappa^2\text{-O},\text{O}'\text{-Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]^-$ reduziert und zu $[(\text{CuCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]^+$ oxidiert werden kann.



Schema 3.4. Koordinationschemie des 4,5-Bisguanidino-dioxolens **1** (GFD).

Entscheidend für die elektronische Struktur des monokationischen Komplexes ist, ob zusätzlich ein Lösungsmittelmolekül an das Cu-Atom der Dioxolenseite koordiniert, denn diese *Koordination induziert einen intramolekularen Elektronentransfer* von Cu^{II} zu $\mathbf{1}^{+\bullet}$, sodass sich der Komplex $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)\mathbf{1}(\text{Cu}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN}))]^+$ bildet (Ligand-induzierter Elektronentransfer, siehe Schema 3.4).

Durch Umsetzung von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ mit $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ oder Umsetzung von $[\mathbf{1}(\text{PdCl}_2)]$ mit CuCl_2 kann gezielt der erste heterobinukleare Komplex $[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ hergestellt werden, wobei das Pd-Atom an die weichere Bisguanidinseite koordiniert. Der heterobinukleare Komplex kristallisiert als symmetrisches Dimer und liegt in Lösung mit dessen Monomer im Gleichgewicht. Spektroelektrochemische Experimente und DFT-Untersuchungen deuten daraufhin, dass dieses Gleichgewicht auch im oxidierten Komplex $[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]^+$ existiert.

Mit den beschriebenen bisguanidinofunktionalisierten Dioxololen (GFD) ist ein gezielter Zugang zu heterobinuklearen Komplexen möglich, welcher ein wichtiger Grundstein darstellt, um in zukünftigen Arbeiten redoxkatalytische Anwendungen zu untersuchen. In der Sauerstoffgeschützten Form der GFD treten in mononuklearen Kupferkomplexen Phänomene wie Valenztautomerie (VT) und redoxinduzierter Elektronentransfer (RIET) auf, die u.a. durch gezieltes Ligandendesign der GFD gesteuert werden können.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

4.1.1 Arbeitsmethoden, Lösungsmittel und Chemikalien

Falls nicht anders vermerkt, werden die Reaktionen, Aufarbeitung und Analytik unter inerter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Das Argon wird hierzu von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit, indem es zunächst über einen beheizten Kupferkatalysator^[201] und anschließend durch eine Säule mit einem Molekularsieb (Porengröße 4 Å) und eine Phosphor(V)oxid-Säule geleitet wird. Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel werden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen. Die Lösungsmittel Et₂O, THF, Toluol, CH₂Cl₂, CH₃CN werden mit einer *MBRAUN MB-SPS-800* Lösungsmitteltrockenanlage getrocknet und *n*-Hexan, Ethanol, Methanol, DMSO, DMF, Diglyme werden bereits trocken erworben. Deuterierte Lösungsmittel werden von *Deutero GmbH* bzw. *Euriso-Top* bezogen. Die Lösungsmittel werden durch drei bis vier Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast, die Lösungsmittel Et₂O, CH₃CN, CH₃OH und Wasser hingegen mittels Ultraschall-Vakuumzyklen entgast.^[202] Die Lösungsmittel werden über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert.^[203] Zusätzlich werden in die Tabelle 4.1 aufgelisteten Chemikalien verwendet. Diese Chemikalien werden, sofern notwendig, unter Argon gelagert bzw. gekühlt und werden ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt.

Tabelle 4.1. Verwendete Chemikalien. Altbestände werden in Schlenkgefäßen ohne Originaletikett aufbewahrt, sodass keine Reinheit angegeben werden kann.

Chemikalie	Firma	Reinheit / %
2,2-Dimethyl-[1,3]-benzodioxol	ABCR	98
2,3-Dihydrobenzo-[1,4]-dioxan	Sigma-Aldrich	97
1,5-Difluoro-2,4-dinitrobenzol	ABCR	97
1,3-Dimethyl-2-imidazolin (Argon, Mols.)	ABCR	98
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff (Argon, Mols.)	ABCR	98
Oxalylchlorid	Sigma-Aldrich	98
HCl in Et ₂ O (2M, Argon, Kühlschrank)	Sigma-Aldrich	
Triethylamin (Argon)	Sigma-Aldrich	99.5
Tetracyanoquinodimethan (TCNQ)	Sigma-Aldrich	98
KHMDS (0.5 M in Toluol, Argon)	Sigma-Aldrich	
LiHMDS (1 M in <i>n</i> -Hexan, Argon)	Sigma-Aldrich	
Tetrabutylammoniumhydroxid (1 M in CH ₃ CN, Ar)	Sigma-Aldrich	
Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat	Fluka	>99 (elektrochem. Reinh.)
Iodmethan (Kühlschrank, Argon)	Sigma-Aldrich	99.5
Bortribromid (1 M in CH ₂ Cl ₂ , Argon)	Sigma-Aldrich	
Cu(OH) ₂	Altbestände	86w%
CuCl ₂ (Argon)	Sigma-Aldrich	99

CuBr ₂ (Argon)	Sigma-Aldrich	99
Cu(OAc) ₂ (Argon)	Altbestände	
CuSO ₄ (Argon)	Altbestände	
[Cu(H ₂ O) _x] ²⁺ (BF ₄ ⁻) ₂ (x ~ 6) (Argon)	Altbestände	
[Cu(CH ₃ CN) ₄] ⁺ (BF ₄ ⁻) (Glove-Box)	Sigma-Aldrich	97
CuI	Merck	99
CuCN	Altbestände	
PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ (Glove-Box)	Strem	99
Co ₂ (CO) ₈ (Kühlschrank, Argon)	Altbestände	
CoCl ₂ (Argon)	Altbestände	
Co(OAc) ₂ (Argon)	Altbestände	
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ (BF ₄ ⁻) ₂ (Argon)	Altbestände	
NiCl ₂ -Dimethoxyethanaddukt (Argon)	Altbestände	
FeCl ₂ (Glove-Box)	Sigma-Aldrich	98
Fe(OAc) ₂ (Glove-Box)	Sigma-Aldrich	>99.99
Ferroceniumhexafluorophosphat	Sigma-Adrich	97
Ferroceniumtetrafluoroborat	Sigma-Aldrich	technische Reinheit
Nitrosoniumhexafluoroantimonat (Glove-Box)	Sigma-Aldrich	99.9

4.1.2 Analysemethoden

Elementaranalyse

C-, H- und N-Gehaltsbestimmungen erfolgen durch die Mitarbeiter (*Cornelia Vetter, Uta Wiesinger* und *Ute Gärtner*) des Mikroanalytischen Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an einem *vario EL* oder *vario MICRO cube* Gerät der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*. Standardmäßig werden die unter Schutzgas gelagerte Substanzen eingewogen und gemessen. Für sehr empfindliche Proben, wie das Catechol **12H** und wie die Cu^I-Komplexe, erfolgt die Probenpräparation in der Glovebox.

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren werden an einem *BRUKER Avance DRX 200* (Feldstärke: 4.7 Tesla) gemessen. ¹H-NMR, ⁷Li-NMR, ¹¹B-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR und ³¹P-NMR Spektren werden an den Geräten *BRUKER Avance II 400* (Feldstärke: 9.4 Tesla) bzw. *BRUKER Avance III 600* (Feldstärke: 14.1 Tesla) von Mitarbeitern des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg unter der Leitung von *Prof. Markus Enders* aufgenommen. Falls nicht anders angegeben, werden die NMR-Messungen bei RT (295-298 K) durchgeführt. In ¹H- und ¹³C-NMR-Experimenten werden die Signale der verwendeten Locksubstanzen (deuterierte Lösungsmittel^[204]) als Sekundärreferenzen genutzt. Alle ¹³C-NMR-Spektren werden breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der ¹³C-Signale erfolgt mittels ¹H¹³C-

HMBC und $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC 2D-Korrelationsexperimenten. Um Wasser- und Sauerstoffkontamination auszuschließen, werden grundsätzlich abschmelzbare NMR-Röhrchen bzw. Young-NMR-Röhrchen benutzt. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgt mit der Software *Brucker TopSpin 3.5*.^[205]

IR-Spektroskopie

IR-Messungen der festen Substanzen werden an einem *BioRad Merlin Excalibur FT 3000* FT-IR-Gerät durchgeführt. Die Proben werden mit einem großen Überschuss an CsI oder KBr homogenisiert und als Presslinge vermessen. Transmissionen werden gemessen und die Absorptionen in Wellenzahlen ($\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$) angegeben. Bei sehr empfindlichen Substanzen erfolgt die Probenpräparation in der Glovebox.

Massenspektrometrie (MS)

HR-ESI-MS- und HR-FAB-MS-Messungen werden von der Massenspektrometrieabteilung (*Doris Lang, Iris Mitsch, Norbert Nieth*) des organischen Instituts der Universität Heidelberg unter Leitung von *Dr. Jürgen Gross* an den Geräten *BRUKER ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR* (ESI-MS) und *Finnigan LCQ quadrupole ion trap* (FAB-MS) durchgeführt. Als Matrix für die FAB-Spektren wird *o*-Nitrophenyloctylether (NPOE) verwendet. ESI-Spektren werden von *Claudia Dienemann* an einem *BRUKER MicroTOF-II* (ESI-MS) der Arbeitsgruppe von *Prof. Roland Krämer* aufgenommen.

UV/VIS-Spektren

UV/VIS Spektren werden von stark verdünnten Proben (2.5 - 3 ml, $c = 10^{-4}$ - 10^{-5} M) mit einem *VARIAN Cary 5000* UV/VIS-NIR-Spektrometer in Quarzglasküvetten ($d = 0.2$ bzw. 1.0 cm) aufgenommen. Hierbei wird eine Schutzgasküvette verwendet, die unter einer Argonatmosphäre steht. In Tief- beziehungsweise Hochtemperatur-UV/VIS-Messungen wird die Temperatur mittels Temperaturblock über eine externe Heizeinheit gesteuert. Bei tiefen Temperaturen wird der Messraum der Temperatureinheit evakuiert, um eine Kondensation von Luftfeuchtigkeitsspuren zu unterbinden.

Spektroelektrochemische Experimente werden an einem *J&M Tidas II* UV/VIS-Spektrometer und einem *660 D* Potentiostats/Galvanostats der Firma *CH Instruments* der Arbeitsgruppe von *Prof. Peter Comba* zusammen mit *Dr. Johannes Straub* durchgeführt.

Cyclovoltammetrie (CV)

Cyclovoltammogramme werden an dem Potentiostat *EG&G Princeton 273* unter Argon-atmosphäre aufgenommen. Als Arbeitselektrode wird eine Glaskohlenstoff-Elektrode mit einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet. Die Cyclovoltammogramme werden bei RT aufgenommen und extern gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) referenziert. Als Medium wird eine 10 ml einer 0.1 M $^n\text{Bu}_4\text{N}^+(\text{PF}_6^-)$ Leitsalzlösung von CH_2Cl_2 , CH_3CN oder THF verwendet. Die Potentiale der Redoxprozesse werden wie folgt in Volt (V) angegeben: $E_{1/2}$ ($E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$). Wenn sich das Potential nur auf den Reduktionsprozess (bzw. Oxidationsprozess) bezieht: E_{red} bzw. E_{ox} .

ESR Spektroskopie

ESR-Spektren (X-Band ~ 9.63 GHz) werden nach Einweisung von *Dr. Marion Kerscher* eigenständig an einem *Bruker Elexsys E500 EPR Spektrometer* mit dem Resonator *ER 4116DM CW dual mode resonator* durchgeführt. Die Probe der Festkörpermessungen und der RT-Messungen in den Lösungsmitteln CH_3CN , DMSO, CH_2Cl_2 und THF werden in Glaskapillaren ($\varnothing \sim 1$ mm) gemessen. (Blindmessungen zeigen, dass die verwendeten Glaskapillaren keine ESR-Signale zeigen.) Bei Tieftemperaturmessungen wird die Lösung direkt in das ESR-Quarzglasröhrchen gegeben und die Probe im gefrorenen Zustand (Glas) gemessen. Als Tieftemperatureinheit wird ein *ER 4112HV-CF58nc In-Cavaty Cryogen Free VT System* verwendet. Die Simulation der ESR-Spektren erfolgt mit der Software *XSophe* und *XeprView*.^[206]

Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen (ds-SQUID) werden mit einem *Quantum Design MPMS-XL 5 (5 T)* SQUID-Magnetometer zusammen mit *Christoph Krämer* und mit *Conrad Wagner (AK Himmel)* durchgeführt. Der Temperaturbereich der Messung beträgt 2-300 K und der Bereich der magnetischen Feldstärke 0-5 T. Um eine feldinduzierte Ausrichtung der Probe während der Messung zu verhindern, wird die pulverförmige Probe in eine Gelatinekapsel eingepresst und in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt. Die Messdaten wurden um den diamagnetischen Beitrag der Gelatine- bzw. Polycarbonatkapsel und des Probenhalters korrigiert, sowie mit Hilfe der Pascal-Konstanten um den diamagnetischen Anteil der Probe selbst.^[207] Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte u.a. mit Hilfe eines *Bleany-Bowers-Fits*.^[197,196]

Mit der Formel: $\chi T = \frac{2N\mu_B^2 g^2}{k_B [3 + \exp(-\frac{J}{k_B T})]} (1 - x) + \frac{N\mu_B^2 g^2}{2k_B T} x$ und $\hat{H}^S = -J_{CuCu} \cdot (\hat{S}_{Cu1} \cdot \hat{S}_{Cu2})$.

Mit dem Molenbruch x wird eine Abweichung vom Idealverhalten berücksichtigt.

GC/MS

Die GC/MS-Messungen werden mit Helium als Trägergas an einem *Agilent 6890 Series* Gaschromatographen mit einer HP-5MS-Säule (5 % Diphenylpolysiloxan und 95 % Dimethylpolysiloxan; Abmessungen: 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) und einem *Agilent 5973 Mass Selective Detector* durchgeführt.

Die graphische Darstellung der IR-Spektren, UV/VIS-Spektren, Cyclovoltammogramme, ESR-Spektren und magnetometrischen Messkurven erfolgt mit der Software *Origin*.^[208]

Kristallstrukturanalyse

Geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse werden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertem Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschleife fixiert. An einem *AXS Kappa CCD* Einkristalldiffraktometer der Firma *NONIUS* werden Kristalle mit einer monochromatischen Mo- K_α Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å) im N₂-Strom bei einer Temperatur von 100 K bzw. 120 K gemessen. Die gesammelten Daten werden mit der Software *Denzo-SMN* von *Nonius* verarbeitet.^[209] Berechnungen werden von *Dr. Elisabeth Kaifer* mit dem *SHELXT-PLUS* Softwarepaket durchgeführt.^[210] Strukturen werden durch direkte Methoden mit Hilfe des *SHELXS-97* Programms gelöst und mittels *SHELXL-97* und *SHELXL-2014* nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.^[210,211] Während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wird die graphische Auswertung der Strukturdaten mit X_PM_A durchgeführt.^[212] In einigen Fällen werden Kristalle im strukturanalytischen Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg von *Prof. Dr. Hubert Wadepohl* an einem Bruker *AXS Smart 1000 CCD* (Mo- K_α Strahlung) bzw. einem *Agilent Technologies Supernova-E CCD* (Cu- K_α bzw. Mo- K_α Strahlung) Einkristalldiffraktometer bei 120 K vermessen. Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgt mit der Vollversion von *Mercury 3.9* von *Cambridge Crystallographic Data Centre*.^[213] Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

4.1.3 Quantenchemische DFT-Untersuchungen

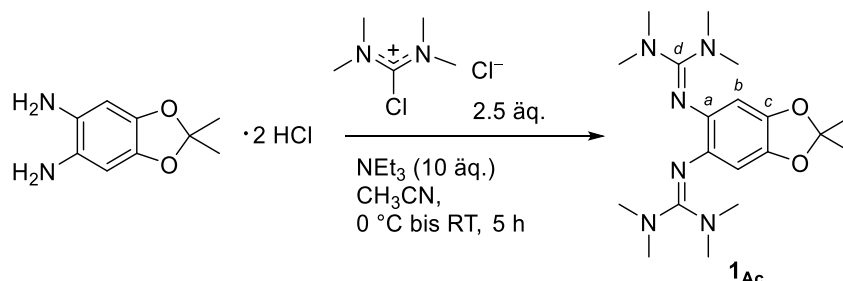
Quantenchemische DFT-Untersuchungen werden mit dem Programm *TURBOMOLE* (bis zur aktuellen Version 7.1) ausgeführt.^[214] Das B3LYP-Hybridfunktional^[215–218] (und in wenigen Fällen das gradientenbasierte BP86- und das TPSSh-Funktional^[219,220]) wird in Kombination mit dem def2-SVP bzw. dem def2-TZVPP Basissatz verwendet. Wo anwendbar, wird die RI-Näherung^[221–224] (*Resolution of Identity*) für die Coulomb-Integrale mit geeigneten Hilfsbasissätzen^[225,226] verwendet. Lösungsmittelleffekte werden mit dem *conductor-like screening model* (COSMO) berücksichtigt.^[227,228] Für CH₃CN wird hierbei $\epsilon_r = 37.5$ und für CH₂Cl₂ $\epsilon_r = 8.93$ verwendet. Falls möglich, werden für Strukturoptimierungen als Anfangsgeometrien Kristallstrukturen verwendet, andernfalls werden diese mit der Software *Gauss View*^[229] generiert. Aufgrund der räumlichen Orientierung der Guanidinogruppen wird für die Guandinliganden und dessen Komplexe jeweils in einer *CI*-Symmetrie gerechnet. Dass eine Energieminimumstruktur in der Geometrieoptimierung erhalten wird, wird mit einer Frequenzrechnung überprüft. Zur Interpretation der UV/VIS-Spektren der Chinone **1** und **m-2** werden vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken mit Hilfe zeitabhängiger TDDFT-Untersuchungen auf B3LYP/def-TZVPP Niveau berechnet, wobei die 50 niedrigsten Anregungen berücksichtigt werden.^[230–232]

Die Strukturen, MOs und die Spindichteverteilungen werden mit der Software *Gauss-View* visualisiert.^[229] Alle ΔG -Werte werden bei 298 K und einem 1 bar berechnet. Die Reorganisationsenergie λ wird nach der Formel (1) berechnet:^[233]

$$\begin{aligned}\lambda &= \lambda_{\text{ox}} + \lambda_{\text{red}} & (1) \\ \lambda_{\text{red}} &= E(\text{Cu}^{\text{I}}, \text{Cu}^{\text{I}}\text{-Struktur}) - E(\text{Cu}^{\text{I}}, \text{Cu}^{\text{II}}\text{-Struktur}) \\ \lambda_{\text{ox}} &= E(\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}\text{-Struktur}) - E(\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{I}}\text{-Struktur}).\end{aligned}$$

4.2 Synthese von Bisguanidinen mit geschützten Sauerstoffdonoren

4.2.1 5,6-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethyl-guanidino)-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (1_{Ac})



Zu einer eisgekühlten Suspension von 0.892 g (3.525 mmol, 1 äq., 253.13 g mol⁻¹) 5,6-Diamino-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol-dihydrochlorid wird eine eisgekühlte Lösung von 1.507 g (8.813 mmol, 2.5 äq., 171.07 g mol⁻¹) 2-Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethyl-formamidiniumchlorid in 22 ml CH₃CN gegeben. Nach Zugabe von 4.9 ml (35.25 mmol, 10 äq.) Triethylamin wird die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt und die Suspension für 5 h gerührt. Zu dem Filtrat werden 3.9 ml (6 äq.) einer 5.4 molaren methanolischen Natriummethanolat-Lösung zugegeben und flüchtige Komponenten unmittelbar danach im Feinvakuum entfernt. Zu dem Rückstand werden 10 ml entgastes Wasser gegeben. Nach dreistündigem Rühren wird das gebildete Präzipitat mittels Filtration isoliert und in 15 ml Et₂O gelöst über Natriumsulfat getrocknet, wobei mit 5·6 ml Et₂O nachgespült wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels (und eventuellem Herausschleppen von Lösungsmittelresten mit *n*-Hexan) werden 1.110 g (2.978 mmol, 84% Ausbeute) eines blassgelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 5.93 (s, 2H, *H*_{Ar}), 2.64 (s, 24H, -*NMe*), 1.67 (s, 6H, -*CMe*) ppm.

¹³C-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂), HSQC, HMBC:

δ = 158.8 (*C*_d), 141.6 (*C*_{a,c}), 137.2 (*C*_{a,c}), 116.4 (-*CMe*), 102.7 (*C*_b), 39.6 (-*NMe*), 25.2 (-*CMe*) ppm.

MS (HR-ESI⁺ in CH₃OH/CH₂Cl₂):

m/z (%) = 377.26600 (100) [**1**_{Ac}+H]⁺.

EA (C₁₉H₃₂N₆O₂, 376.50 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 60.61, H 8.57, N 22.32;

gef.: C 60.79, H 8.70, N 22.13.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2991(\text{w}), 2935(\text{w}), 2877(\text{w}), 2800(\text{w}), 1606(\text{s}), 1586(\text{s}), 1485(\text{s}), 1457(\text{m}), 1424(\text{w}),$
 $1402(\text{w}), 1373(\text{s}), 1258(\text{s}), 1221(\text{s}), 1155(\text{s}), 1136(\text{s}), 1058(\text{m}), 1020(\text{m}), 1004(\text{m}),$
 $979(\text{s}), 922(\text{m}), 884(\text{s}), 851(\text{s}), 798(\text{m}), 787(\text{m}), 758(\text{w}), 735(\text{w}), 714(\text{w}), 692(\text{w}),$
 $659(\text{m}), 593(\text{w}), 517(\text{w}), 464(\text{w}), 442(\text{w}), 407(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$

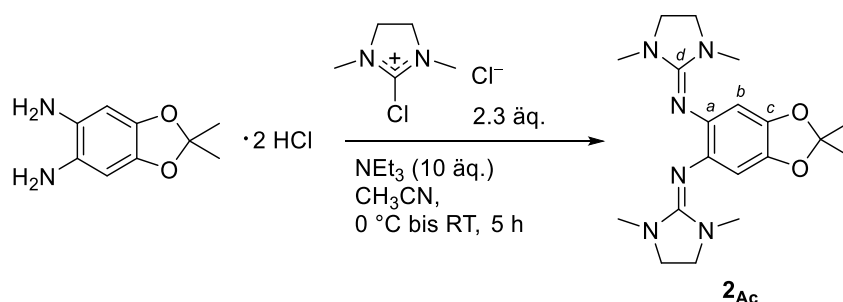
UV/VIS (CH_3CN , $c = 5.657 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 227 (40.60), 300 (10.24), 334 (11.53) \text{ nm}.$

CV (CH_2Cl_2 , 100 mV s^{-1}):

$E_{1/2} = -0.25 (\text{rev. } 1\text{e}^-, -0.19/-0.31), -0.11 (\text{rev. } 1\text{e}^-, -0.05/-0.17) \text{ V}.$

4.2.2 5,6-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-guanidino)-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**2_{Ac}**)



Zu einer eisgekühlten Suspension von 0.878 g (3.469 mmol, 1 äq., 253.13 g mol⁻¹) 5,6-Diamino-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol-dihydrochlorid und 20 ml CH₃CN werden 9 ml einer 0.961 M eisgekühlten CH₃CN-Lösung von 2-Chlor-1,3-*N,N'*-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (1.462 g, 8.649 mmol, 2.3 äq., 169.05 g mol⁻¹) gegeben. Kurz darauf werden 4.8 ml (10 äq.) Triethylamin zugegeben, die erhaltene Suspension wird langsam auf RT erwärmt und für 5 h gerührt. Nach Filtration wird zu dem Filtrat 3.9 ml (6 äq.) einer 5.4 molaren methanolischen Natriummethanolat-Lösung gegeben und sofort danach das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml entgastem Wasser aufgenommen, der gebildete Niederschlag durch Filtration separiert und in 20 ml Et₂O gelöst über Natriumsulfat getrocknet (mit 5-6 ml Et₂O nachgespült). Nach Entfernen von Lösungsmittelresten im Feinvakuum (bzw. durch zuvoriges Herausschleppen mit *n*-Hexan) werden 0.940 g (2.573 mmol, 73% Ausbeute) des blassgelben Produkts erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 6.16 (s, 2H, *H*_{Ar}), 3.16 (s, 8H, -NCH₂-), 2.60 (s, 12H, -NMe),
1.59 (s, 6H, -CMe) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂), HSQC, HMBC:

δ = 154.0 (*C_d*), 141.6 (*C_{a,c}*), 134.9 (*C_{a,c}*), 116.6 (-CMe), 103.4 (*C_b*), 48.9 (-NCH₂-),
34.9 (-NMe), 25.6 (-CMe) ppm.

MS (HR-ESI⁺ in CH₃OH):

m/z (%) = 373.23464 [**2_{Ac}**+H]⁺ (100).

EA (C₁₉H₂₈N₆O₂, 372.46 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 61.27, H 7.58, N 22.56;
gef.: C 61.35, H 7.60, N 22.86.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2988(\text{w}), 2933(\text{w}), 2843(\text{w}), 1655(\text{s}), 1605(\text{m}), 1482(\text{s}), 1441(\text{w}), 1412(\text{m}),$
 $1390(\text{m}), 1352(\text{w}), 1281(\text{m}), 1245(\text{m}), 1215(\text{m}), 1189(\text{m}), 1140(\text{s}), 1072(\text{w}), 1035(\text{s}),$
 $969(\text{s}), 891(\text{s}), 846(\text{s}), 805(\text{s}), 788(\text{m}), 730(\text{s}), 712(\text{m}), 663(\text{m}), 625(\text{m}), 545(\text{w}),$
 $514(\text{m}), 471(\text{w}), 407(\text{m}) \text{ cm}^{-1}.$

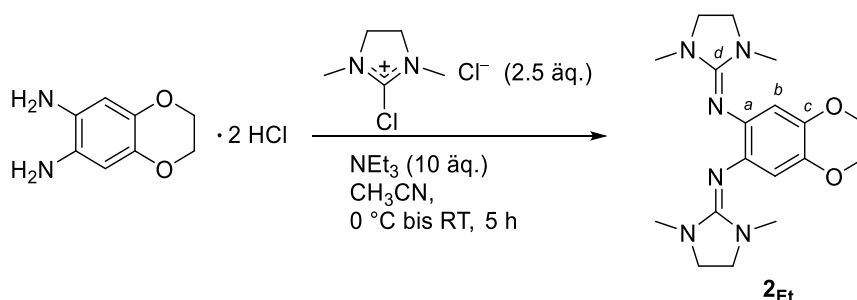
UV/VIS (CH_3CN , $c = 2.214 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = \sim 220 (45.80, \text{Schulter}), 277 (9.82), 336 (13.21) \text{ nm}.$

CV (CH_2Cl_2 , 100 mV s^{-1}):

$E_{1/2} = -0.46 (\text{rev. } 1\text{e}^-, -0.37/-0.55), -0.33 (\text{rev. } 1\text{e}^-, -0.27/-0.39) \text{ V}.$

4.2.3 6,7-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-guanidino)-2,3-dihydrobenzo-[1,4]-dioxan (**2_{Et}**)



Zu einer eisgekühlten Suspension von 0.98 g (4.09 mmol, 1 äq., 339.10 g mol⁻¹) 6,7-Diamino-2,3-dihydrobenzo-[1,4]-dioxan-dihydrochlorid in 20 ml CH₃CN werden 10.2 ml einer eisgekühlten 1 M CH₃CN-Lösung des 2-Chlor-*N,N'*-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorids (10.23 mmol, 2.5 äq.) gegeben. Im Anschluss werden 5.7 ml Triethylamin (40.90 mmol, 10 äq.) zugegeben. Die erhaltene Suspension wird langsam auf RT erwärmt und 5 h gerührt. Zu dem Filtrat der Suspension werden 4.5 ml einer 5.4 molaren methanolischen Natriummethanolat-Lösung (24.54 mmol, 6 äq.) gegeben und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml entgastem Wasser gelöst und mit CH₂Cl₂ extrahiert (6·10 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Rohprodukts und Herausschleppen des CH₂Cl₂ mit 5 ml *n*-Hexan wird das Rohprodukt in fester Form erhalten. Die Aufreinigung erfolgt mittels Sublimation im Feinvakuum. Das Sublimationsprodukt wird in CH₂Cl₂ gelöst, das Lösungsmittel entfernt und nach Zugabe von 5 ml *n*-Hexan erneut entfernt. Das Produkt wird durch Kristallisation weiter aufgereinigt, indem es in siedendem Et₂O (78 ml) gelöst und langsam auf -18°C gekühlt wird. Nach zwei Tagen wird die Mutterlauge durch Dekantieren entfernt und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt. Es werden 1.00 g (2.78 mmol, 68% Ausbeute) farbloser Kristalle erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃):

δ = 6.35 (s, 2H, *H*_{Ar}), 4.16 (s, 4H, -OCH₂-), 3.17 (s, 8H, -NCH₂-),
2.63 (s, 12H, -*NMe*) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CDCl₃), HSQC, HMBC:

δ = 153.7 (*C_d*), 137.4 (*C_c*), 136.2 (*C_a*), 110.6 (*C_b*), 64.6 (-OCH₂-), 48.6 (-NCH₂-),
34.9 (-*NMe*) ppm.

MS (HR-ESI⁺, CH₃OH/CH₂Cl₂):

$$m/z (\%) = 359.2190 (100) [\mathbf{2}_{\text{Et}} + \text{H}]^+$$

EA (C₁₈H₂₆N₆O₂, 358.45 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 60.32, H 7.31, N 23.45;

gef.: C 60.22, H 7.43, N 23.43.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2973(\text{m}), 2940(\text{m}), 2879(\text{m}), 2833(\text{m}), 1648(\text{s}), 1609(\text{m}), 1572(\text{m}), 1480(\text{s}), 1441(\text{m}), 1413(\text{m}), 1390(\text{m}), 1333(\text{m}), 1278(\text{m}), 1244(\text{m}), 1188(\text{m}), 1150(\text{m}), 1125(\text{w}), 1095(\text{w}), 1064(\text{s}), 1036(\text{s}), 996(\text{w}), 967(\text{m}), 930(\text{m}), 904(\text{vs}), 868(\text{s}), 854(\text{m}), 792(\text{m}), 747(\text{s}), 732(\text{m}), 708(\text{m}), 666(\text{w}), 638(\text{w}), 623(\text{m}), 592(\text{w}), 554(\text{w}), 522(\text{s}), 466(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

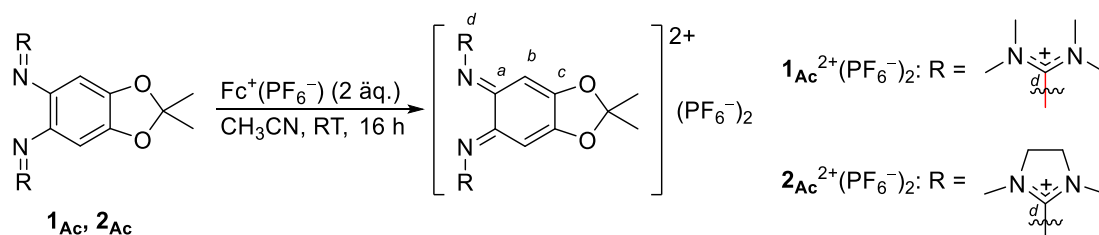
UV/VIS (CH₃CN, $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$$\lambda(\epsilon) = 215 (19.68), 273 (5.82), 329 (7.24) \text{ nm.}$$

CV (CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹):

$$E_{1/2} = -0.33 (\text{rev. } 1\text{e}^-, -0.26/-0.39), -0.18 (\text{rev. } 1\text{e}^-, -0.14/-0.22) \text{ V.}$$

4.2.4 Oxidation zu $\mathbf{1}_{\text{Ac}}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ und $\mathbf{2}_{\text{Ac}}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$



Zu einer Lösung des Bisguanidins $\mathbf{1}_{\text{Ac}}$ bzw. $\mathbf{2}_{\text{Ac}}$ in CH₃CN werden 2 äq. Fc⁺(PF₆⁻) gegeben und die orangefarbene Lösung bei RT für 16 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Et₂O gewaschen, in CH₃CN gelöst und mit Et₂O überschichtet. Die gebildeten Kristalle werden mittels Filtration separiert und mit Et₂O gewaschen. Lösungsmittelreste werden im Feinvakuum entfernt.

Eine analoge Oxidation mit Fc⁺(BF₄⁻) zu $\mathbf{1}_{\text{Ac}}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ bzw. $\mathbf{2}_{\text{Ac}}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ ist möglich, was Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie bestätigen. Die Oxidation mit Fc⁺(PF₆⁻) wird aufgrund ihrer höheren Selektivität präferiert.

1_{Ac}²⁺(PF₆⁻)₂

Ansatz: 51.4 mg (0.137 mmol, 1 äq., 376.50 g mol⁻¹) **1_{Ac}**, 90.4 mg (0.274 mmol, 2 äq., 331.00 g mol⁻¹) Fc⁺(PF₆⁻) und 5 ml CH₃CN. Waschvorgang 1: 2·2 ml Toluol und 4·4 ml *n*-Hexan. Kristallisation: 3 ml CH₃CN und 18 ml Et₂O. Waschvorgang 2: 2·2 ml Et₂O. Ausbeute an orangefarbenen Kristallen: 55% (50.1 mg, 0.075 mmol).

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN):

$\delta = 6.01$ (s, 2H, *H_b*), 3.02 (s, 24H, -*NMe*), 1.82 (s, 6H, -*CMe*) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₃CN), HSQC, HMBC:

$\delta = 158.8$ (*C_d*), 141.6 (*C_{a,c}*), 137.2 (*C_{a,e}*), 116.4 (-*CMe*), 102.7 (*C_b*), 39.6 (-*NMe*), 25.2 (-*CMe*) ppm.

¹⁹F-NMR (376.23 MHz, CD₃CN):

$\delta = -72.84$ (d, *J* = 706.6 Hz) ppm.

³¹P-NMR (161.88 MHz, CD₃CN):

$\delta = -144.64$ (sept., *J* = 706.6 Hz) ppm.

EA (C₁₉H₃₂F₁₂N₆O₂P₂, 666.43 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 34.24, H 4.84, N 12.61;

gef.: C 34.73, H 4.76, N 12.98.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2957$ (w), 1621 (s), 1590 (m), 1520 (w), 1473 (w), 1408 (s), 1311 (m), 1292 (w), 1261 (m), 1221 (m), 1191 (w), 1176 (w), 1158 (w), 1093 (w), 1070 (w), 1024 (w), 986 (w), 838 (vs), 782 (m), 705 (w), 672 (w), 558 (s), 503 (w), 471 (w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, *c* = 1.068·10⁻⁴ M, *d* = 0.2 cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon) = 225$ (27.49), 300 (12.73), 450 (3.26) nm.

$2_{\text{Ac}}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Ansatz: 50.1 mg (0.135 mmol, 1 äq., $372.46 \text{ g mol}^{-1}$) 2_{Ac} , 89.0 mg (0.269 mmol, 2. äq., $331.00 \text{ g mol}^{-1}$) $\text{Fe}^+(\text{PF}_6^-)$ und 5 ml CH_3CN . Waschvorgang 1: 4·3 ml Et_2O . Kristallisation: 3 ml CH_3CN und 36 ml Et_2O . Waschvorgang 2: 2·2.5 ml Et_2O . Ausbeute an orangefarbenen Kristallen: 88%, 83.2 mg, 0.118 mmol.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 66.13$ (s, 2H, H_b), 3.85 (m, 8H, $-\text{NCH}_2-$) 2.78 (s, 12H, $-\text{nMe}$), 1.96 (s, 3H, CH_3CN)
1.82 (s, 6H, $-\text{CMe}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN , HSQC, HMBC):

$\delta = 163.8$ (C_d), 128.5 ($-\text{CMe}$) 49.8 ($-\text{NCH}_2-$), 33.0 ($-\text{NMe}$), 25.8 ($-\text{CMe}$) ppm. Keine Signale sind für $\text{C}_{a,b,c}$ zu sehen.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.23 MHz, CD_3CN):

$\delta = -72.86$ (d, $J = 706.6$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.88 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.63$ (sept., $J = 706.6$ Hz) ppm.

EA ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $703.47 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 35.86, H 4.44, N 13.94;

gef.: C 35.98, H: 4.04, N 14.34.

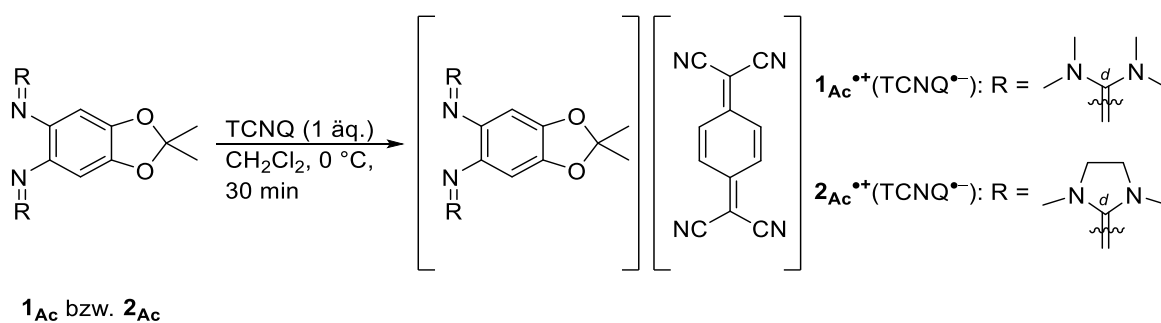
IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3091(\text{w})$, 2950(w), 2910(w), 2255(w, CH_3CN), 1636(s), 1606(s), 1558(w), 1473(w),
1414(s), 1367(m), 1301(m), 1259(s), 1217(s), 1157(w), 1087(w), 1024(w), 982(w),
838(vs), 785(m), 694(w), 652(w), 558(s), 503(w) cm^{-1} .

UV/VIS (CH_3CN , $c = 1.560 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $d = 0.2 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 221$ (26.80), 328 (14.12), 458 (3.02) nm.

4.2.5 Oxidation von 1_{Ac} und 2_{Ac} mit TCNQ



Zu einer eisgekühlten Lösung des Bisguanidins 1_{Ac} bzw. 2_{Ac} in CH_2Cl_2 wird 1 äq. Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) gegeben, 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Lösungsmittelreste werden mit Et_2O herausgeschleppt, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt.

$1_{Ac}^{\bullet+}(TCNQ^{\bullet-})$

Ansatz: 30.0 mg (0.080 mmol, 1 äq., 376.50 g mol⁻¹) 1_{Ac} , 16.3 mg (0.080 mmol, 1 äq., 204.19 g mol⁻¹) TCNQ und 4 ml CH_2Cl_2 . Zugabe: 4 ml Et_2O . Waschvorgang: 3·2 ml *n*-Hexan. Ausbeute an dunkelgrünem Pulver: 88% (40.9 mg, 0.070 mmol).

EA (C₃₁H₃₆N₁₀O₂, 580.70 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 64.12, H 6.25, N 24.12;

gef.: C 63.88, H 5.71, N 24.02.

MS (HR-ESI⁺ in CH₃OH):

$$m/z (\%) = 337.26599 [1_{Ac}+H]^+ (100).$$

MS (HR-ESI⁻ in CH₃OH):

$$m/z (\%) = 204.04392 [TCNQ]^- (100).$$

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2992(w), 2937(w), 2879(w), 2181(vs), 2155(m), 2125(w), 1621(s), 1573(vs), 1506(s), 1488(s), 1403(m), 1384(m), 1361(m), 1319(w), 1285(w), 1226(s), 1163(s), 1065(w), 1014(m), 979(m), 886(m), 830(m), 803(w), 691(w), 503(m), 481(m), 405(w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 4.829 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 0.2$ cm, ε [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\varepsilon) = 224$ (13.35), 281 (4.27), 326 (5.87), 394 (8.48), 406 (8.40), 420 (7951), 434 (5.66),
~473 (1.18, Schulter), 665 (2.23), 680 (2.56), ~700 (2.43, Schulter), ~725 (4.30,
Schulter), 743 (6.72), 761 (5.78), ~800 (4.23, Schulter), 823 (8.57), 842 (11.91) nm.

2_{Ac}^{•+}(TCNQ^{•-})

Ansatz: 50.3 mg (0.135 mmol, 1 äq., 372.46 g mol⁻¹) 2_{Ac}, 27.6 mg (0.135 mmol, 1 äq., 204.19 g mol⁻¹) TCNQ und 4 ml CH₂Cl₂. Zugabe: 4 ml Et₂O. Waschvorgang: 3·3 ml *n*-Hexan. Ausbeute an dunkelgrünem Pulver: 75%, 58 mg, 0.101 mmol.

EA (C₃₁H₃₆N₁₀O₂, 576.65 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 64.57, H 5.59, N 24.29;

gef.: C 64.70, H 4.90, N 24.92.

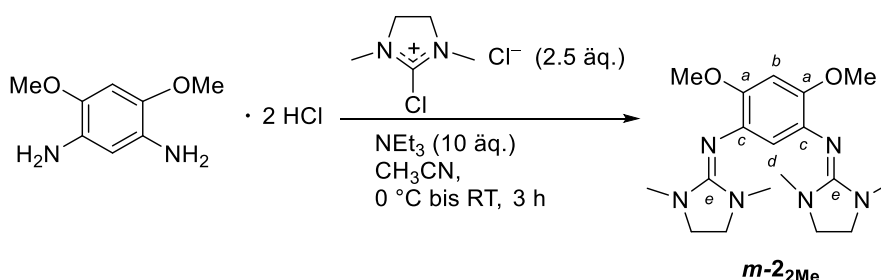
IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3059$ (w), 2939(w), 2893(w), 2180(s), 2156(s), 2124(w), 1611(s), 1588(s), 1506(s),
1487(m), 1457(w), 1414(m), 1384(m), 1361(m), 1320 (w), 1300(m), 1253(m), 1212(s),
1178(vs), 1086(w), 1025(m), 986(s), 878(s), 826(vs), 796(m), 788(m), 754(w), 719(m),
690(w), 648(w), 619(w), 585(w), 565(w), 543(w), 512(w), 478(s), 414(w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 1.572 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 1$ cm, ε [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\varepsilon) = 219$ (8.31), ~257 (2.72, Schulter), ~276 (2.36), 326 (3.40), 394 (5.47), 407
(5.67), 421 (5.72), ~433 (4.33, Schulter), ~476 (1.50, Schulter), 665 (1.51), 680 (1.77),
~697 (1.67, Schulter), ~729 (3.14, Schulter), 744 (4.73), 761 (4.11), ~800 (2.99,
Schulter), 824 (6.12), 842 (8.50) nm.

4.2.6 1,5-Dimethoxy-2,4-bis-(*N,N'*-dimethyl-ethylen-guanidino)benzol (*m*-2_{2Me})



Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.01 g (4.21 mmol, 1 äq., 241.11 g mol⁻¹) 1,5-Dimethoxy-2,4-diamino-benzol-dihydrochlorid in 10 ml CH₃CN wird eine eisgekühlte 10 ml CH₃CN-Lösung von 1.75 g (10.36 mmol, 2.5 äq, 169.05 g mol⁻¹) 2-Chloro-*N,N'*-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid gegeben. Nach Zugabe von 5.8 ml (42.10 mmol, 10 äq.) Triethylamin wird die braune Suspension mit farblosem Niederschlag langsam auf RT erwärmt und bei RT für 3 h gerührt. Zu dem Filtrat der erhaltenen Suspension werden 4.6 ml einer 5.4 M methanolischen Natriummethanolat-Lösung (25.26 mmol, 6 äq.) gegeben und sofort im Anschluss das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 6 ml entgastem Wasser gelöst und mit CH₂Cl₂ (3·10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird durch Sublimation im Feinvakuum aufgereinigt. Nach Sublimation werden 1.16 g (3.21 mmol, 76% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs erhalten. Kristalle werden aus gesättigter Et₂O Lösung erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 6.38$ (s, 1H, *H_b*) 6.16 (s, 1H, *H_d*), 3.72 (s, 6H, -*OMe*), 3.17 (s, 8H, -*CH₂*-),
2.56 (s, 12H, -*NMe*) ppm.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃OD):

$\delta = 6.45$ (s, 1H, *H_b*) 6.07 (s, 1H, *H_d*), 3.70 (s, 6H, -*OMe*), 3.17 (s, 8H, -*CH₂*-),
2.54 (s, 12H, -*NMe*) ppm.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN):

$\delta = 6.56$ (s, 1H, *H_b*) 6.42 (s, 1H, *H_d*), 3.78 (s, 6H, -*OMe*), 3.31 (s, 8H, -*CH₂*-),
2.56 (s, 12H, -*NMe*) ppm.

^{13}C -NMR (100.55 MHz, CD_2Cl_2), HSQC, HMBC:

$\delta = 155.2$ (C_e), 146.3 (C-OMe), 133.3 (C_c), 118.2 (C_d), 99.4 (C_b), 55.6 ($-\text{OMe}$) 49.0 ($-\text{CH}_2-$), 35.0 ($-\text{NMe}$) ppm.

MS (HR-ESI $^+$, CH_3OH):

m/z (%) = 361.23459 ($[\mathbf{m-2Me}+\text{H}]^+$, 100.0 %).

EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_2$, $360.46 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 59.98, H 7.83, N 23.32;

gef.: C 59.41, H 7.86, N 23.59.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2837(\text{w})$, $1639(\text{w})$, $1510(\text{w})$, $1387(\text{w})$, $1327(\text{w})$, $1261(\text{w})$, $1218(\text{w})$, $1192(\text{w})$, $1168(\text{w})$, $1123(\text{w})$, $1073(\text{w})$, $1034(\text{m})$, $1013(\text{m})$, $991(\text{w})$, $962(\text{m})$, $878(\text{s})$, $854(\text{m})$, $814(\text{s})$, $772(\text{m})$, $718(\text{s})$, $687(\text{m})$, $655(\text{m})$, $623(\text{s})$, $583(\text{m})$, $563(\text{w})$, $505(\text{w})$, $474(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/VIS (CH_3CN , $c = 9.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 0.2 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 215$ (26.0), ~ 230 (24.8, Schulter), ~ 265 (16.3, Schulter), 318 (14.5) nm.

CV (CH_2Cl_2 , 100 mV s^{-1}):

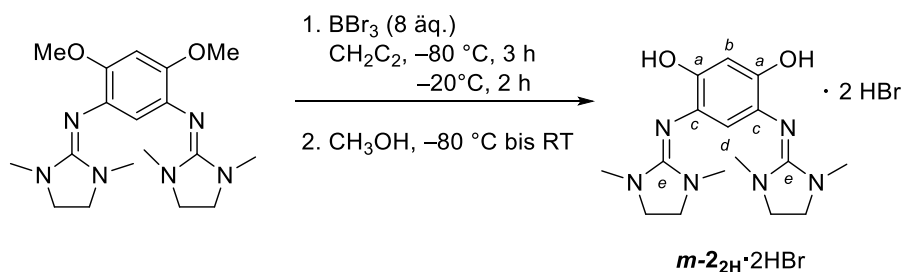
$E_{1/2} = -0.31$ (rev. $1e^-$, $-0.27/-0.35$), -0.01 (rev. $1e^-$, $0.03/-0.05$);

$E_{(1/2)} = 0.67$ (irrev. $1e^-$, $0.83/0.51$);

$E_{\text{red}}(\text{irrev.}) = -0.91 \text{ V}$.

4.3 [N,O]-Brückenliganden

4.3.1 Entschützen der Methoxy-Gruppe zu *m*-2_{2H}·2HBr



Zu einer $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung aus 152 mg (0.422 mmol) 1,5-Dimethoxy-2,4-bis-(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol (*m*-2_{2Me}) in 4 ml CH_2Cl_2 werden 3.4 ml einer kalten 1 M BBr_3 -Lösung in CH_2Cl_2 gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Reaktionsmischung wird mit 8 ml CH_3OH versetzt und langsam auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Flüchtige Komponenten werden im Feinvakuum zu Beginn bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und dann bei RT entfernt. Der Rückstand wird in 2 ml CH_3OH gelöst und die Lösung filtriert. Das Produkt wird durch Zugabe von 20 ml Et_2O präzipitiert und der durch Filtration isolierte Feststoff mit Et_2O (2·3 ml) gewaschen. Nach Entfernen von Lösungsmittelresten werden 183 mg eines farblosen feinen Pulvers isoliert (0.330 mmol, 78%). Kristalle werden durch Diffusion von Et_2O in eine methanolische Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3OD):

$$\delta = 7.22 \text{ (s, 1H, } H_a), 6.59 \text{ (s, 1H, } H_b), 3.72 \text{ (s, 8H, } -\text{CH}_2\text{-)}, 2.87 \text{ (s, 12H, } -\text{NMe)} \text{ ppm.}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3OD), HSQC, HMBC:

$$\delta = 158.8 \text{ (C}_e), 155.1 \text{ (C}_c), 128.6 \text{ (C}_b), 116.2 \text{ (C}_a), 104.1 \text{ (C}_d), 50.1 \text{ (-CH}_2\text{-)}, 34.1 \text{ (-NMe)} \text{ ppm.}$$

MS (HR-ESI⁺, CH_3OH):

$$m/z \text{ (\%)} = 333.20335 \text{ (100) } [m\text{-2}_{2\text{H}} + \text{H}]^+.$$

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_2$, $494.22 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

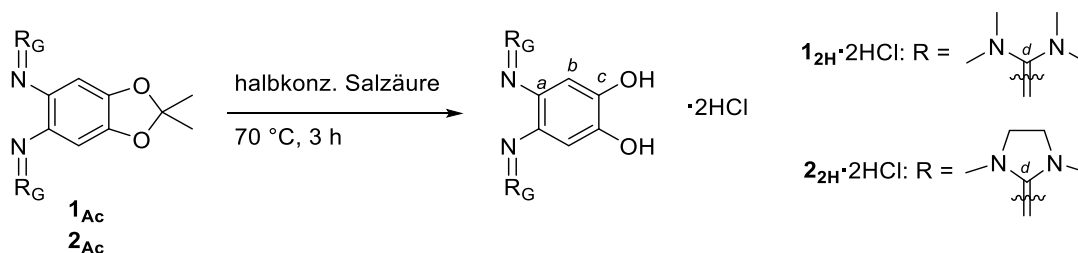
ber.: C 38.88, H 5.30, N 17.00;

gef.: C 38.51, H 5.24, N 17.00.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3420(\text{m}), 3156(\text{m}), 2943(\text{w}), 2891(\text{w}), 1629(\text{s}), 1605(\text{s}), 1541(\text{m}), 1485(\text{w}),$
 $1460(\text{w}), 1437(\text{w}), 1420(\text{w}), 1400(\text{w}), 1379(\text{m}), 1298(\text{m}), 1275(\text{w}), 1203(\text{m}), 1162(\text{w}),$
 $1132(\text{m}), 1035(\text{m}), 980(\text{w}), 897(\text{w}), 840(\text{m}), 813(\text{w}), 792(\text{w}), 760(\text{w}), 661(\text{m}), 658(\text{m}),$
 $628(\text{m}), 586(\text{m}), 561(\text{w}), 504(\text{w}), 468(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$

4.3.2 Entschützung mit Salzsäure zu $1_{2H} \cdot 2HCl$ und zu $2_{2H} \cdot 2HCl$



Durch eine halbkonzentrierte Salzsäure wird Argon für 10 min geleitet, das Acetal 1_{Ac} bzw. 2_{Ac} zugegeben und die Lösung bei 70 °C für 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 60 °C im Feinvakuum entfernt (externe Kühlfalle zwischengeschaltet). Wasserreste werden mit Et_2O herausgeschleppt. Der Rückstand wird in CH_3OH gelöst und durch Zugabe eines Überschusses an Et_2O ausgefällt. Der feine Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt, mit Et_2O gewaschen und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt.

$1_{2H} \cdot 2HCl$

Ansatz: 0.801 g (2.127 mmol, 1 äq.) 1_{Ac} , 38 ml halbkonzentrierte Salzsäure. Aufreinigung: Zugabe 10 ml Et_2O . Präzipitieren: 10 ml CH_3OH und 100 ml Et_2O . Waschen: 2 · 10 ml Et_2O . 0.816 g (1.992 mmol, 94% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden durch Diffusion von Et_2O in eine $(CH_3)_2SO$ Lösung erhalten.

1H -NMR (399.89 MHz, CD_3OD):

$$\delta = 6.48 \text{ (s, 2H, } H_{Ar}), 3.00 \text{ (s, 24H, -NMe) ppm.}$$

1H -NMR (200.13 MHz, $(CD_3)_2SO$):

$$\delta = 9.67 \text{ (s, 2H, -N}_{imin}H, -OH), 9.45 \text{ (s, 2H, -N}_{imin}H, -OH), 6.39 \text{ (s, 2H, } H_{Ar}), 2.91 \text{ (s, 24 H, -NMe) ppm.}$$

^{13}C -NMR (100.55 MHz, CD_3OD), HSQC, HMBC:

$$\delta = 160.6 \text{ (C}_d), 146.3 \text{ (C}_{a,c}), 123.0 \text{ (C}_{a,c}), 110.9 \text{ (C}_b), 40.5 \text{ (-NMe) ppm.}$$

MS (HR-ESI⁺ in CH_3OH):

$$m/z \text{ (\%)} = 337.23503 [1_{2H} + H]^+ \text{ (100).}$$

EA ($C_{16}H_{30}Cl_2N_6O_2$, 409.36 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 46.95, H 7.39, N 20.53;

gef.: C 46.62, H 7.61, N 20.30.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3460(\text{w}), 3149(\text{w}), 3086(\text{w}), 2928(\text{w}), 1637(\text{s}), 1554(\text{s}), 1497(\text{w}), 1471(\text{m}), 1408(\text{s}), 1370(\text{w}), 1304(\text{m}), 1233(\text{s}), 1200(\text{w}), 1169(\text{m}), 1066(\text{w}), 1029(\text{m}), 942(\text{w}), 881(\text{m}), 802(\text{m}), 505(\text{w}), 464(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/VIS (CH_3CN , $c = 5.774 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = \sim 215 (17.93, \text{Schulter}), 228 (18.98), 281 (14.67), \sim 306 (9.98, \text{Schulter}) \text{ nm}$.

2_{2H} · 2HCl

Ansatz: 279.7 mg (0.751 mmol, 1 äq.) **2_{Ac}**, 10 ml halbkonzentrierte Salzsäure. Aufreinigung: Zugabe 5 ml Et₂O. Präzipitieren: 4 ml CH₃OH und 25 ml Et₂O. Waschen: 2·5 ml Et₂O. 296.5 mg (0.732 mmol, 97% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden durch Diffusion von Et₂O in eine (CH₃)₂SO Lösung erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃OD):

$\delta = 6.82 (\text{s}, 2\text{H}, H_{\text{Ar}}), 3.77 (\text{s}, 8\text{H}, -\text{NCH}_2-), 2.86 (\text{s}, 12\text{H}, -\text{NMe}) \text{ ppm}$.

¹H-NMR (200.13 MHz, (CD₃)₂SO):

$\delta = 10.31(\text{s}, 2\text{H}, -\text{N}_{\text{Imin}}\text{H}, -\text{OH}), 9.70 (\text{s}, 2\text{H}, -\text{N}_{\text{Imin}}\text{H}, -\text{OH}), 6.74 (\text{s}, 2\text{H}, H_{\text{Ar}}), 3.61 (\text{s}, 8\text{H}, -\text{NCH}_2-), 2.76 (\text{s}, 12\text{H}, -\text{NMe}) \text{ ppm}$.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₃OD), HSQC, HMBC:

$\delta = 158.0 (\text{C}_d), 147.5 (\text{C}_{a,c}), 123.9 (\text{C}_{a,c}), 114.9 (\text{C}_b), 50.3 (-\text{NCH}_2-), 34.8 (-\text{NMe}) \text{ ppm}$.

MS (HR-ESI⁺ in CH₃OH):

$m/z (\%) = 333.20335 [\mathbf{2}_{2\text{H}}+\text{H}]^+ (100)$.

EA (C₁₆H₂₆Cl₂N₆O₂, 405.32 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 47.41, H 6.47, N 20.73;

gef.: C 47.11, H 6.37, N 21.13.

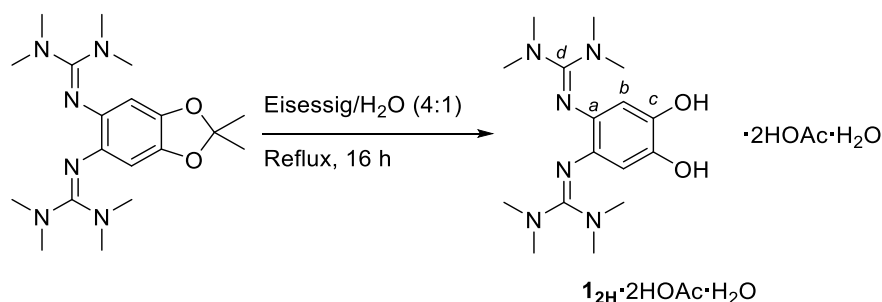
IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3411(\text{bw}), 3210(\text{bw}), 3124(\text{bw}), 2881(\text{w}), 2807(\text{w}), 2776(\text{w}), 1637(\text{s}), 1611(\text{s}), 1522(\text{m}), 1500(\text{w}), 1443(\text{m}), 1426(\text{m}), 1409(\text{m}), 1376(\text{m}), 1321(\text{m}), 1283(\text{s}), 1239(\text{m}), 1222(\text{m}), 1172(\text{m}), 1157(\text{m}), 1032(\text{s}), 977(\text{m}), 889(\text{s}), 866(\text{s}), 795(\text{m}), 774(\text{m}), 690(\text{s}), 677(\text{s}), 641(\text{w}), 628(\text{w}), 580(\text{m}), 526(\text{m}), 504(\text{w}), 465(\text{m}), 425(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/VIS (CH_3CN , $c = 1.356 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $d = 0.2 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 221 (18.56), \sim 253 (6.44, \text{Schulter}), 298 (2.14) \text{ nm}$.

4.3.3 Entschützung mit Essigsäure zu $1_{2H} \cdot 2HOAc \cdot H_2O$



Argon wird für 15 min durch 16 ml einer Eisessig/Wasser-Mischung (4/1) geleitet und anschließend das Acetal 1_{Ac} (123.1 mg, 0.327 mmol, 1 äq.) hinzugegeben. Die Lösung wird für 16 h refluxiert und anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt (externe Kühlfalle zwischengeschaltet). Rückstände an Lösungsmittel werden mit 3 ml Ethanol herausgeschleppt. Der Rückstand wird in 3 ml Ethanol gelöst, die Lösung filtriert und erneut das Lösungsmittel entfernt. Lösungsmittelreste werden mit 2·3ml CH_3CN herausgeschleppt. 116.5 mg (0.245 mmol, 75% Ausbeute) eines farblosen Produkts werden erhalten, welches im Vergleich zu $1_{2H} \cdot 2HCl$ empfindlich gegenüber Oxidation an Luft ist.

1H -NMR (399.89 MHz, CD_3OD):

$\delta = 6.42$ (s, 2H, H_{Ar}), 2.98 (bs, 24H, -NMe), 1.92 (s, 6H, 2 AcO^-) ppm.

^{13}C -NMR (100.55 MHz, CD_3OD), HSQC, HMBC:

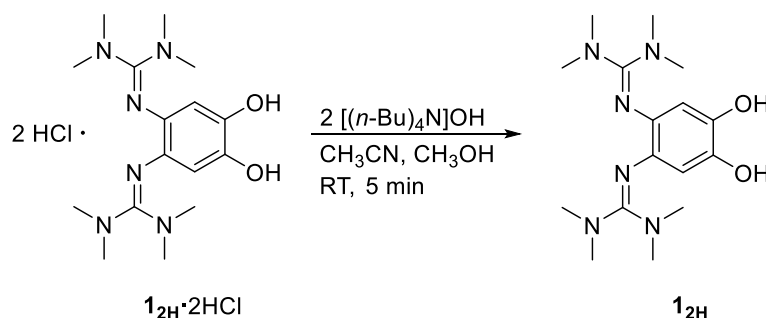
$\delta = 179.4$ (-OAc), 146.2 ($C_{a,c}$), 123.0 ($C_{a,c}$), 110.7 (C_b), 40.5 (-NMe), 23.6 (-OAc) ppm.

Kein Signal für C_d zu sehen.

EA ($C_{20}H_{38}N_6O_7 = 1_{Ac} \cdot 2HOAc \cdot H_2O$, 474.56 g mol $^{-1}$, [%]):

ber.: C 50.02, H 8.07, N 17.71;

gef.: C 50.26, H 7.92, N 17.47.

4.3.4 Deprotonierung zu **1_{2H}**

0.76 ml (0,76 mmol, 2 äq.) einer 1 M methanolischen $n\text{-Bu}_4\text{N}^+(\text{OH}^-)$ -Lösung werden zu einer Suspension von 155.0 mg (0.379 mmol, 1 äq.) **1_{2H}·2HCl** in 4 ml CH_3CN gegeben. Das Lösungsmittel der entstandenen blassgelben Lösung wird nach fünf Minuten entfernt. Der sehr feine Rückstand^[xxv] wird mit einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung (1:2, 5·6 ml) und mit Et_2O (2·6 ml) gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste werden 71.8 mg (0.213 mmol, 57% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs erhalten. **1_{2H}** ist äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD_3OD):

$\delta = 6.08$ (s, 2H, H_{Ar}), 2.82 (s, 24H, $-\text{NMe}$) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD_3OD), HSQC, HMBC:

$\delta = 161.6$ (C_d), 149.7 ($\text{C}_{a,c}$), 127.1 ($\text{C}_{a,c}$), 110.1 (C_b), 40.1 ($-\text{NMe}$) ppm.

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2$, $336.44 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 57.12, H 8.39, N 24.98;

gef.: C 56.90, H 8.50, N 24.66.

IR (KBr-Pressling):

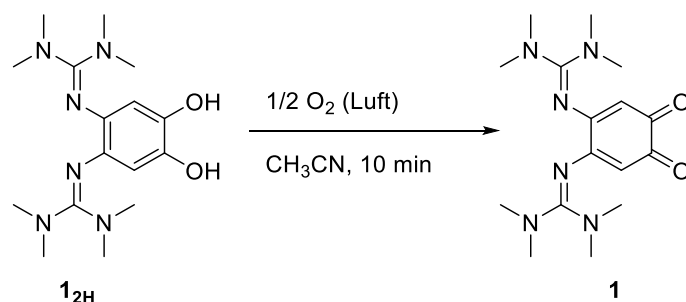
$\tilde{\nu} = 3200\text{-}2000$ (O-H Schwingung verschoben durch Wasserstoffbrücken), $3023(\text{w})$, $2932(\text{w})$, $2882(\text{w})$, $2807(\text{w})$, $1558(\text{s})$, $1487(\text{s})$, $1456(\text{m})$, $1422(\text{m})$, $1377(\text{s})$, $1335(\text{m})$, $1294(\text{m})$, $1251(\text{m})$, $1233(\text{m})$, $1206(\text{w})$, $1164(\text{s})$, $1139(\text{s})$, $1065(\text{w})$, $1016(\text{s})$, $920(\text{w})$, $877(\text{s})$, $820(\text{w})$, $764(\text{w})$, $738(\text{w})$, $679(\text{m})$, $599(\text{m})$, $530(\text{w})$, $453(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/VIS (CH_3OH , $c = 7.210 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 226$ (6.94), 237 (6.94), 324 (5.25) nm.

^[xxv] Niederschlag ist so fein, dass die Waschlösung mit einer Spritze entfernt wird.

4.3.6 Sauerstoffoxidation zu **1**



1 wird quantitativ durch selektive Oxidation von **1_{2H}** an Luft bei RT in den Lösungsmitteln CH₃CN, CH₃OH oder in (CH₃)₂SO erhalten. **1** zersetzt sich langsam und ist daher nicht isoliert worden, sondern wird als frisch hergestellte Lösung verwendet.

¹H-NMR (199.87 MHz, CD₃CN):

$\delta = 5.01$ (s, 2H, *H_b*), 2.82 (s, 24 H, -*NMe*) ppm.

¹H-NMR (399.89 MHz, (CD₃)₂SO):

$\delta = 4.90$ (s, 2H, *H_b*), 2.79 (s, 24 H, -*NMe*) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, (CD₃)₂SO), HSQC, HMBC:

$\delta = 179.7$ (*C_c*), 164.1 (*C_d*), 159.8 (*C_{a,c}*), 103.7 (*C_b*), 39.7 (-*NMe*) ppm.

UV/VIS (CH₃OH, $c = 7.210 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, ϵ [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

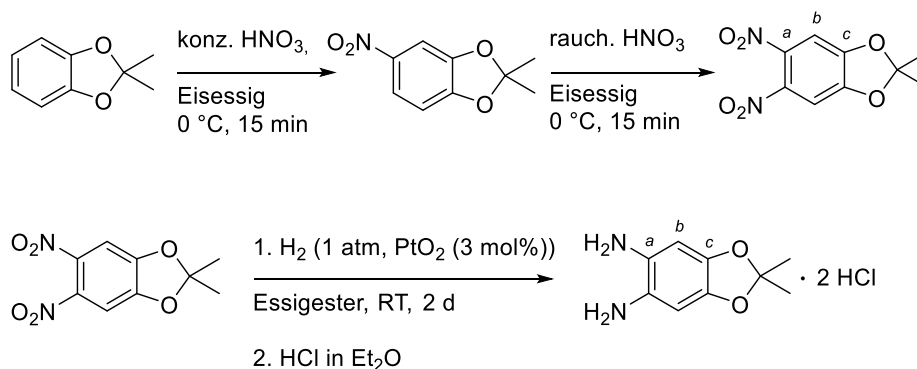
$\lambda(\epsilon) = 238$ (5.33), 268 (5.24), 369 (8.72), 559 (0.70) nm.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 4.954 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, ϵ [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon) = 214$ (7.19), 278 (5.01), 372 (9.51), 538 (0.89) nm.

4.4 Literaturbekannte Vorstufen

4.4.1 Aromatische Diamine



2,2-Dimethyl-5-nitro-[1,3]-benzodioxol^[156]

An Luft werden 12 ml konz. Salpetersäure und 6 ml Eisessig vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Tropfenweise werden 2.89 g (19.24 mmol, 1 äq., 150.17 g mol⁻¹) 2,2-Dimethyl-[1,3]-benzodioxol zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 15 min gerührt. Bei Zugabe von 75 ml eisgekühltem Wasser fällt ein gelber Feststoff aus, welcher mit 500 ml kaltem Wasser säurefrei gewaschen wird. Der Filterkuchen wird in CH₂Cl₂ gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 3.51 g (17.98 mmol) des gelben Produkts in 93%iger Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.82\text{--}7.86$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.57\text{--}7.58$ (m, 1H, H_{Ar}), $6.74\text{--}6.78$ (m, 1H, H_{Ar}), 1.72 (s, 6H, CMe) ppm.

2,2-Dimethyl-5,6-dinitro-[1,3]-benzodioxol^[156]

An Luft werden 15 ml rauchende Salpetersäure und 7.5 ml Eisessig vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Portionsweise werden 3.51 g (17.98 mmol, 1 äq., 195.05 g mol⁻¹) 2,2-Dimethyl-5-nitro-[1,3]-benzodioxol zugegeben und anschließend 15 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 100 g Eis gegeben und anschließend 100 ml Eiswasser zugeführt. Der gebildete gelbe Niederschlag wird mittels Filtration isoliert und mit 500 ml Eiswasser säurefrei gewaschen. Der Filterkuchen wird in CH₂Cl₂ gelöst und über Natriumsulfat

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 3.12 g (13.00 mmol) des gelben Produkts erhalten, was einer Ausbeute von 72% entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CDCl_3):

$$\delta = 7.21 \text{ (s, 2H, } H_{\text{Ar}}), 1.78 \text{ (s, 6H, -CMe) ppm.}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz, CDCl_3), HSQC, HMBC:

$$\delta = 150.6 \text{ (C}_a), 138.5 \text{ (C}_c), 124.2 \text{ (-CMe), 104.9 (C}_b), 26.1 \text{ (-CMe) ppm.}$$

5,6-Diamino-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol-dihydrochlorid^[156]

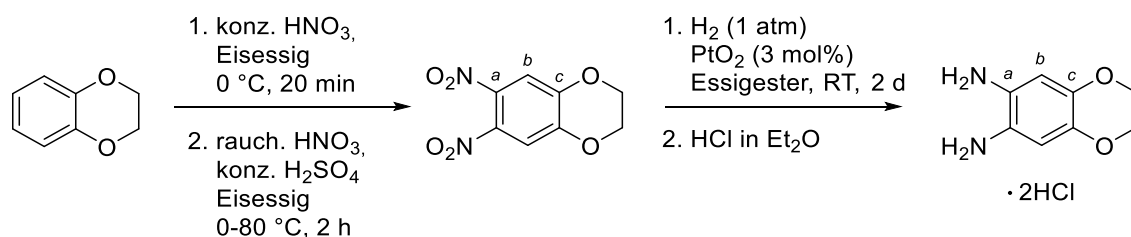
In einem 2 L Schlenkrundkolben werden 2.51 g (10.45 mmol, 1 äq., $240.17 \text{ g mol}^{-1}$) 2,2-Dimethyl-5,6-dinitro-[1,3]-benzodioxol, 72.2 mg PtO_2 (3 mol%) und 150 ml Essigester vorgelegt und die Suspension durch drei Evakuier-Gefrier-Zyklen entgast. Erneut eingefrorenen wird der 2 L Schlenkrundkolben evakuiert und eine Wasserstoffatmosphäre zugeführt, langsam auf RT erwärmt und bei RT gerührt. Der Umsatz an Wasserstoff wird durch Druckausgleich einer Wasserstoffatmosphäre überprüft und nachdosiert. Nach zwei Tagen wird der Katalysator mittels Filtration abgetrennt und zu dem honigfarbenen Filtrat werden 21 ml einer 2 M HCl-Lösung in Et_2O gegeben. Das entstandene Präzipitat wird mit Essigester (4·10 ml) und Et_2O (4·10 ml) gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum werden 2.51 g (9.96 mmol, 95% Ausbeute) eines blass fleischfarbenen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, D_2O):

$$\delta = 6.80 \text{ (s, 2H, } H_{\text{Ar}}), 1.67 \text{ (s, 6H, -CMe) ppm.}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, D_2O), HSQC, HMBC:

$$\delta = 147.1 \text{ (C}_a), 122.0 \text{ (-CMe), 120.1 (C}_c), 104.6 \text{ (C}_b), 25.2 \text{ (-CMe) ppm.}$$



6,7-Dinitro-2,3-dihydrobenzo-[1,4]-dioxan^[234]

Zu einer eisgekühlten Mischung aus 30 ml konz. Salpetersäure und 15 ml Eisessig an Luft werden 5.71 g (41.93 mmol, 1 äq., 136.15 g mol⁻¹) 2,3-Dihydrobenzo-[1,4]-dioxan gegeben. Nach 20-minütigem Rühren bei 0 °C wird die Reaktionsmischung auf 300 ml Eiswasser gegeben. Der entstandene gelbe Feststoff wird mittels Filtration isoliert und mit 1 L Eiswasser säurefrei gewaschen. Das mononitrierte Zwischenprodukt wird in 70 ml Eisessig gelöst und zu einer eisgekühlten Mischung aus 10 ml rauchender Salpetersäure und 15 ml konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. Zu der Reaktionsmischung werden 100 g Eis und 200 ml Wasser gegeben. Das gelbe Präzipitat wird mittels Filtration isoliert und mit 2 L Eiswasser säurefrei gewaschen. Der Filterkuchen wird in CH₂Cl₂ gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in siedendem CH₂Cl₂/Et₂O (50 ml/30 ml) gelöst und durch langsames Abkühlen auf -18 °C zur Kristallisation gebracht. 6.88 g (~30.44 mmol, ~73% Ausbeute) des kristallinen Rohprodukts werden erhalten, welches ohne weitere Aufarbeitung verwendet wird.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.44$ (s, 2H, *H*_{Ar}), 4.40 (s, 4H, -CH₂-) ppm.

6,7-Diamino-2,3-dihydrobenzo-[1,4]-dioxan-dihydrochlorid

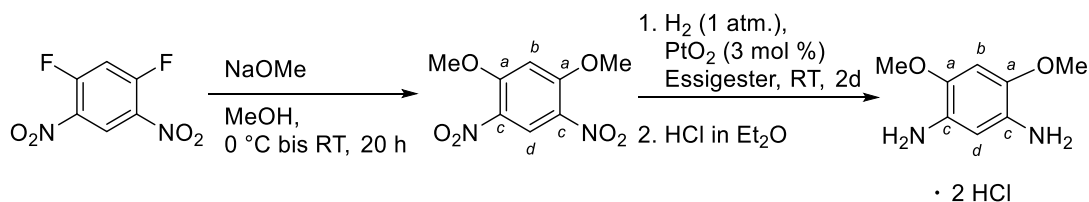
In einem 2 L Schlenkkrundkolben werden 2.01 g (8.91 mmol, 1 äq., 226.14 g mol⁻¹) 6,7-Dinitro-2,3-dihydro-benzo-[1,4]-dioxan, 60.67 mg (0.28 mmol, 3 mol%) PtO₂ und 150 ml Essigester vorgelegt und die Suspension durch drei Evakuier-Gefrier-Zyklen entgast. Die mit flüssigem Stickstoff erneut eingefrorene Suspension wird evakuiert und eine Wasserstoffatmosphäre zugeführt, langsam auf RT erwärmt und bei RT gerührt. Der Umsatz an Wasserstoff wird durch Druckausgleich einer Wasserstoffatmosphäre überprüft und nachdosiert. Nach zwei Tagen wird der Katalysator mittels Filtration abgetrennt und zu dem gelblichen Filtrat werden 18 ml einer 2 M HCl-Lösung in Et₂O gegeben. Das entstandene Präzipitat wird mit Essigester (6·10 ml) und Et₂O (2·10 ml) gewaschen. Lösungsmittelreste werden im Feinvakuum entfernt. 2.51 g (9.96 mmol, 95% Ausbeute des Rohprodukts) eines farblosen Feststoffs werden erhalten, welcher ohne weitere Aufreinigung verwendet wird.

¹H-NMR (399.89 MHz, (CD₃)₂SO):

$\delta = 8.00$ (bs, 4H, NH₂), 6.55 (s, 2H, H_{Ar}), 4.15 (s, 4H, -CH₂-) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, (CD₃)₂SO), HSQC, HMBC:

$\delta = 139.3$ (C_c), 99.1 (C_b), 54.5 (-CH₂-) ppm. Für C_a ist kein Signal zu sehen.



1,5-Dimethoxy-2,4-dinitro-benzol^[xxvii]

Zu 45 ml einer eisgekühlten 5.4 M methanolischen Natriummethanolat-Lösung werden portionsweise 5.00 g (24.50 mmol, 204.09 g mol⁻¹) 1,5-Difluor-2,4-dinitro-benzol gegeben, 2 h bei 0 °C und weitere 20 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel der orange-roten Suspension wird entfernt. Zu dem Rückstand werden 160 ml dest. Wasser gegeben. Das Produkt wird mit CH₂Cl₂ extrahiert^[xxviii] (4·80 ml) und die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 4.88 g (21.41 mmol) des beige-orangen Produkts erhalten, was einer Ausbeute von 87% entspricht.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃):

$$\delta = 8.75 \text{ (s, 1H, } H_d), 6.62 \text{ (s, 1H, } H_b), 4.09 \text{ (s, 6H, -OMe) ppm.}$$

¹³C-NMR (100.55 MHz, CDCl₃), HSQC:

$$\delta = 158.6 \text{ (C}_c), 131.2 \text{ (C}_a), 126.1 \text{ (C}_d), 97.6 \text{ (C}_b), 57.4 \text{ (-OMe) ppm.}$$

1,5-Dimethoxy-2,4-diamino-benzol-dihydrochlorid

In einem 1 L Schlenkkolben 1.00 g (4.38 mmol, 228 werden.16 g mol⁻¹) 1,5-Dimethoxy-2,4-dinitro-benzol, 34.8 mg (0.15 mmol, 3.5 mol%) PtO₂ und 75 ml Essigester gegeben. Die Reaktionsmischung wird durch drei Evakuier-Gefrier-Zyklen entgast, erneut eingefroren und evakuiert. Es wird 1 atm. Wasserstoff zugegeben und auf RT aufgetaut. Der Wasserstoffumsatz wird durch Druckausgleich einer Wasserstoffatmosphäre überprüft und nachdosiert. Nach zwei Tagen wird die Lösung mittels Filtration vom Katalysator abgetrennt. Hierbei wird das Amin durch Zugabe von 4·10 ml Essigester vollständig gelöst. Zu dem Filtrat werden 8 ml einer 2 M HCl-Lsg. in Et₂O gegeben. Das Präzipitat wird mittels Filtration isoliert und mit Essigester (5·6 ml) und Et₂O (2·6 ml) gewaschen. Von Lösungsmittelresten befreit wird ein farbloser Feststoff (1.06 g, 4.29 mmol, 98% Ausbeute) erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃OD):

$$\delta = 7.52 \text{ (s, 1H, } H_d), 7.06 \text{ (s, 1H, } H_b), 4.07 \text{ (s, 6H, -OMe) ppm.}$$

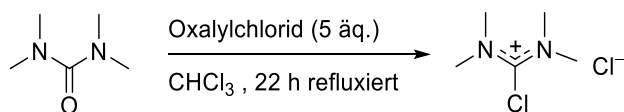
¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₃OD), HSQC, HMBC:

$$\delta = 155.5 \text{ (C}_a), 120.2 \text{ (C}_d), 113.3 \text{ (C}_c), 98.9 \text{ (C}_b), 57.6 \text{ (-OMe) ppm.}$$

^[xxvi] Veränderte Reaktionsbedingungen im Vergleich zu Gong *et al.*^[160]

^[xxvii] Anmerkung: Wässrige Phase enthält Fluoride.

4.4.2 Vorstufen: Aktivierung des Harnstoffs



2-Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamimidinium-chlorid^[119]

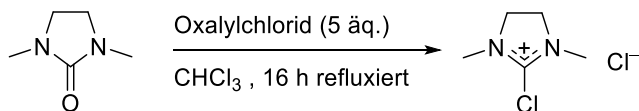
12 ml CHCl_3 , 0.96 ml (0.93 g, 8.00 mmol, 1 äq., $116.16 \text{ g mol}^{-1}$) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff werden vorgelegt und 3.4 ml (5.07 g, 40.00 mmol, 5 äq., $126.93 \text{ g mol}^{-1}$) Oxalylchlorid zugegeben. Nach 22 h Refluxieren werden flüchtige Komponente im Feinvakuum entfernt, der Rückstand mit Et_2O (5·5ml) gewaschen und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt. 1.30 g (7.58 mmol, 95% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs werden erhalten. Das Produkt wird als CH_3CN -Lösung eingesetzt und bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2):

$$\delta = 3.23 \text{ (s, H}_{\text{Me}}) \text{ ppm.}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2):

$$\delta = 159.5 \text{ (C}_q\text{)}, 45.1 \text{ (-NMe)} \text{ ppm.}$$



2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid^[235]

12 ml CHCl_3 , 0.86 ml (0.91 mg, 8.00 mmol, 1 äq., $114.15 \text{ g mol}^{-1}$) 1,3-Dimethylimidazolin-2-on und 3.4 ml (5.07 g, 40.00 mmol, 5 äq., $126.93 \text{ g mol}^{-1}$) Oxalylchlorid werden für 16 h refluxiert. Flüchtige Komponenten werden entfernt, der Rückstand mit Et_2O (6·5ml) gewaschen und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt. 1.20 g (7.11 mmol, 89% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs werden erhalten. Das Produkt wird als CH_3CN -Lösung eingesetzt und bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2):

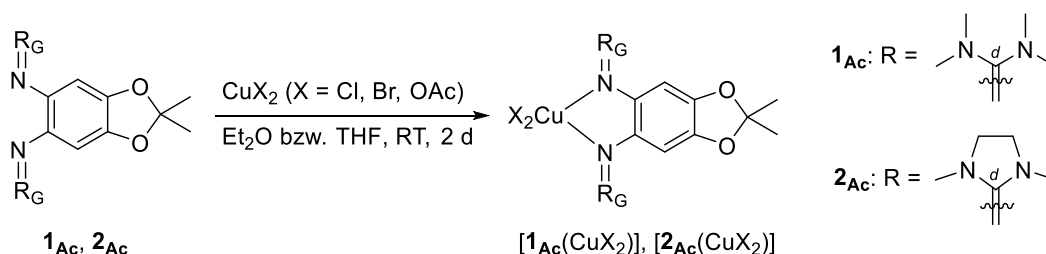
$$\delta = 4.24 \text{ (s, 4H, -NCH}_2\text{-)}, 3.23 \text{ (s, 6H, -NMe)} \text{ ppm.}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2):

$$\delta = 156.5 \text{ (C}_q\text{)}, 50.7 \text{ (s, 4H, -NCH}_2\text{-)}, 35.3 \text{ (s, 6H, -NMe)} \text{ ppm.}$$

4.5 Kupferkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinen

4.5.1 $[1_{Ac}(CuX_2)]$ und $[2_{Ac}(CuX_2)]$ mit $X = Cl, Br, OAc$



Zu einer Lösung des Bisguanidins 1_{Ac} bzw. 2_{Ac} in Et_2O bzw. in THF wird das Cu(II)-Salz gegeben und für zwei Tage bei RT gerührt. Lösungsmittelreste werden im letzten Schritt im Feinvakuum entfernt.

Aufreinigung Methode A: Waschen mit Et_2O .

Aufreinigung Methode B: Lösungsmittel entfernen, in CH_3CN bzw. THF aufnehmen und filtrieren. Lösungsmittel entfernen und mit Et_2O waschen.

$[1_{Ac}(CuCl_2)]$

Ansatz: 54.1 mg (0.147 mmol, 1 äq.) 1_{Ac} , 18.8 mg (0.140 mmol, 0.95 äq.) wasserfreies $CuCl_2$ und 3 ml Et_2O . Methode A: 2 ml Et_2O . 68.8 mg (0.134 mmol, 96% Ausbeute) eines grünen Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung erhalten.

MS (HR-FAB, NPOE):

$$\begin{aligned}
 m/z \text{ (%) } = & 377.3 \text{ (100) } [1_{Ac}+H]^+, 513.1244 \text{ (22.4) } [1_{Ac}+^{63}Cu^{37}Cl_2]^+ \text{ und } \\
 & [1_{Ac}+^{65}Cu^{37}Cl^{35}Cl], 511.1242 \text{ (62.4) } [1_{Ac}+^{65}Cu^{35}Cl_2]^+ \text{ und } [1_{Ac}+^{63}Cu^{37}Cl^{35}Cl]^+, \\
 & 509.1266 \text{ (54.3) } [1_{Ac}+^{63}Cu^{35}Cl_2]^+, 478.1580 \text{ (12.7) } [1_{Ac}+^{65}Cu^{37}Cl]^+, 476.1589 \text{ (58.6) } \\
 & [1_{Ac}+^{65}Cu^{35}Cl]^+ \text{ und } [1_{Ac}+^{63}Cu^{37}Cl]^+, 474.1593 \text{ (74.9) } [1_{Ac}+^{63}Cu^{35}Cl]^+.
 \end{aligned}$$

EA ($C_{19}H_{32}Cl_2CuN_6O_2$, 510.95 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 44.66, H 6.31, N 16.45;

gef.: C 44.31, H 6.06, N 16.49.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3074(w), 2998(w), 2983(w), 2935(m), 2886(w), 2790(w), 1586(m), 1546(m), 1515(m), 1488(m), 1464(w), 1400(s), 1331(m), 1275(m), 1229(m), 1166(s), 1137(m), 1105(w), 1066(m), 1020(m), 981(s), 935(w), 916(m), 894(s), 857(m), 816(m), 803(m), 784(w), 731(w), 702(w), 629(w), 512(w), 486(w) cm^{-1} .

UV/VIS (CH_3CN , $c = 5.010 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $d = 0.2 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 233 (21.00), 324 (12.49), \sim 410 (1.97, \text{Schulter}), 755 (0.64) \text{ nm}$.

CV (CH_2Cl_2 , 100 mV s^{-1}):

$E_{1/2} = -0.12$ (rev. $1e^-$, $-0.06/-0.18$), 0.36 (rev. $1e^-$, $0.29/0.43$) V;

$E = -0.26/-1.04$ V (irrev. $1e^-$).

[1Ac(CuBr₂)]

Ansatz: 51.3 mg (0.136 mmol, 1 äq.) 1Ac, 30.8 mg (0.135 mmol, 0.99 äq.) wasserfreies CuBr₂ und 4 ml THF. Methode B: Filtration der THF-Lösung (1 ml THF zugeben) und Waschvorgang mit 2·2 ml Et₂O. 70.3 mg (0.117 mmol, 85% Ausbeute) eines braunen Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten.

HR-MS (FAB, NPOE):

m/z (%) = 520.1024 (100) [M-Br]⁺; 603.0225 (14.1) [1Ac⁶⁵Cu⁸¹Br₂]⁺, 601.03231 (52.3) [1Ac⁶³Cu⁸¹Br₂]⁺ und [1Ac⁶⁵Cu⁷⁹Br⁸¹Br]⁺, 599.0234 (67.5) [1Ac⁶³Cu⁷⁹Br⁸¹Br]⁺ und [1Ac⁶⁵Cu⁷⁹Br₂]⁺, 597.0214 (28.2) [1Ac⁶³Cu⁷⁹Br₂]⁺, 522.1039 (32.0) [1Ac⁶⁵Cu⁸¹Br]⁺, 520.1024 (100.0) [1Ac⁶³Cu⁸¹Br]⁺ und [1Ac⁶⁵Cu⁷⁹Br]⁺, 518.1055 (72.5) [1Ac⁶³Cu⁷⁹Br]⁺.

EA (C₁₉H₃₂CuBr₂N₆O₂, 599.86 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 38.04, H 5.38, N 14.01;

gef.: C 38.34, H 5.38, N 13.97.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2995(w), 2934(w), 2885(w), 2791(w), 1580(m), 1553(m), 1515(m), 1487(m), 1400(s), 1330(m), 1274(m), 1252(m), 1229(s), 1213(s), 1166(s), 1136(m), 1105(w), 1066(m), 1020(m), 980(s), 935(w), 915(m), 893(s), 856(m), 817(s), 803(m), 793(w), 699(w), 629(w), 510(w), 483(w) cm^{-1} .

UV/VIS (CH₃CN, $c = 2.002 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 0.2$ cm, ϵ [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon) = 221$ (24.78), ~ 244 (18.79, Schulter), 325 (15.50), 345 (13.94), 416 (2.06),
 802 (0.65) nm.

CV (CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹):

$E_{1/2} = -0.08$ (rev. 1e⁻, -0.06/-0.11), 0.42 (rev. 1e⁻, -0.36/-0.48) V;

$E = -0.23/-0.86$ V (irrev. 1e⁻).

[2_{Ac}{Cu(OAc)₂}]

Abweichende Synthesevorschrift: Zu einer Suspension von 32.2 mg (0.177 mmol, 0.98 äq.) wasserfreiem Cu(OAc)₂ in 2 ml Et₂O werden 67.4 mg (0.181 mmol, 1 äq.) 2_{Ac} gegeben und für zwei Tage bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand sukzessiv in 2.5 ml THF aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird in 20 ml *n*-Hexan gegeben. Das Präzipitat wird mittels Filtration isoliert und mit 3·2 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Entfernen von Lösungsmittelresten werden 74.2 mg (0.134 mmol, 76% Ausbeute) eines blauen Feststoffs erhalten. Kristalle werden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung erhalten.

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

m/z (%) = 476.18340 (100) [2_{Ac}Cu(CH₃CN)]⁺, 494.17019 [2_{Ac}Cu(OAc)]⁺ (35.7).

EA (C₂₃H₃₄CuN₆O₆, 554.11 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 49.86, H 6.19, N 15.17;

gef.: C 49.92, H 6.33, N 14.69.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3448$ (bm), 2988(w), 2932(w), 2886(w), 2804(w), 1560(s), 1488(s), 1413(s),
1388(s), 1335(m), 1292(m), 1242(s), 1213(s), 1163(s), 1084(w), 1025(m), 979(s),
909(m), 824(s), 785(w), 713(w), 678(m), 620(w), 578(w), 509(w), 466(w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 9.051 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 0.2$ cm, ϵ [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon) = 232$ (24.78), 326 (10.96), 347 (11.84), 481 (0.16) nm.

CV (CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹):

$E_{1/2} = -0.27$ (rev., 1e⁻, -0.21/-0.32);

E_{red} (irrev.) = -1.72 V; E_{ox} (irrev.) = 0.16 V.

[2_{Ac}(CuCl₂)]

Ansatz: 39.3 mg (0.106 mmol, 1 äq.) **2_{Ac}**, wasserfreies CuCl₂ (13.4 mg, 0.100 mmol, 0.95 äq.) und 3 ml Et₂O. Methode A: 2·2 ml Et₂O. 49.9 mg (0.098 mmol, 98% Ausbeute) eines grünes Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung erhalten.

MS (HR-FAB, NPOE):

m/z (%) = 377.23 (100) [**2_{Ac}+H**]⁺; 509.0946 (6.8) [**2_{Ac}+⁶³Cu³⁷Cl₂**]⁺ und [**2_{Ac}+⁶⁵Cu³⁷Cl³⁵Cl**], 507.1025 (7.1) [**2_{Ac}+⁶⁵Cu³⁵Cl₂**]⁺ und [**2_{Ac}+⁶³Cu³⁷Cl³⁵Cl**]⁺, 505.0961 (2.5) [**2_{Ac}+⁶³Cu³⁵Cl₂**]⁺, 474.1258 (8.6) [**2_{Ac}+⁶⁵Cu³⁷Cl**]⁺, 472.1250 (23.5) [**2_{Ac}+⁶⁵Cu³⁵Cl**]⁺ und [**2_{Ac}+⁶³Cu³⁷Cl**]⁺, 470.1241 (25.0) [**2_{Ac}+⁶³Cu³⁵Cl**]⁺.

EA (C₁₉H₂₈Cl₂CuN₆O₂, 506.92 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 45.02, H 5.57, N 16.58;

gef.: C 44.79, H 5.43, N 16.28.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2988(w), 2933(w), 2883(w), 1612(m), 1564(s), 1537(m), 1481(m), 1410(m), 1372(m), 1297(m), 1214(s), 1160(s), 1087(m), 1024(m), 977(s), 906(m), 852(w), 821(s), 708(w), 561(m), 507(m), 466(m) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 1.586 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 0.2$ cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon)$ = 224 (28.63), 315 (9.51), 347 (10.54), ~384 (5.13, Schulter), 445 (1.77), ~612 (0.58, Schulter), 675 (0.89), 736 (0.96), ~816 (0.57, Schulter) nm.

CV (CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹):

$E_{1/2} = -0.35$ (rev. $E_{ox} = -0.26$ und $E_{red} = -0.35/-0.53$) V;

$E = 0.22/0.44$ V (irrev.).

[2_{Ac}(CuBr₂)]

Ansatz: 50.3 mg (0.135 mmol, 1 äq.) **2_{Ac}**, 28.7 mg (0.128 mmol, 0.95 äq.) wasserfreies CuBr₂ und 3 ml THF. Methode B: Filtration einer 3 ml CH₃CN Lösung und Waschvorgang mit 2·2 ml Et₂O. 61.1 mg (0.106 mmol, 83% Ausbeute) eines braunen Feststoffs werden erhalten.

MS (HR-FAB, NBA):

m/z (%) = 516.0766 (100) [M-Br]⁺; 598.9922 (7.3) [2_{Ac}+⁶⁵Cu⁸¹Br₂]⁺, 596.9910 (26.6) [2_{Ac}+⁶³Cu⁸¹Br₂]⁺ und [2_{Ac}+⁶⁵Cu⁷⁹Br⁸¹Br]⁺, 594.9932 (30.4) [2_{Ac}+⁶³Cu⁷⁹Br⁸¹Br]⁺ und [2_{Ac}+⁶⁵Cu⁷⁹Br₂]⁺, 516.0766 (100.0) [2_{Ac}+⁶³Cu⁸¹Br]⁺ und [2_{Ac}+⁶⁵Cu⁷⁹Br]⁺, 514.0778 (92.3) [2_{Ac}+⁶³Cu⁷⁹Br]⁺.

EA (C₁₉H₂₈CuBr₂N₆O₂, 595.83 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 38.30, H 4.74, N 14.11;

gef.: C 38.10, H 4.70, N 14.36.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2989(w), 2938(w), 2886(w), 1609(s), 1560(s), 1534(s), 1481(s), 1411(s), 1378(s), 1297(m), 1242(m), 1214(s), 1158(m), 1024(m), 977(s), 905(m), 851(w), 821(s), 707(w), 563(m), 508(m), 468(m) cm⁻¹.

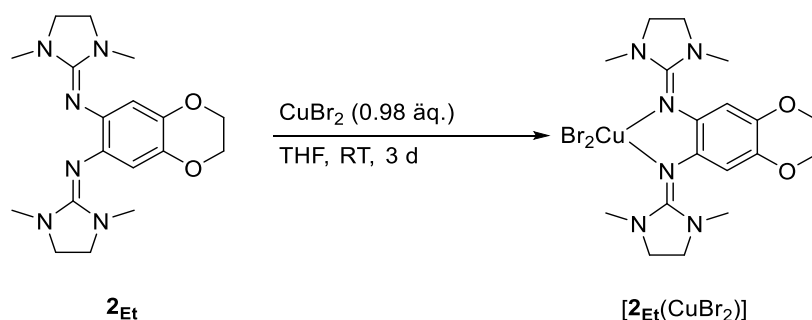
UV/VIS (CH₃CN, $c = 1.215 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 0.2$ cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon)$ = 204 (49.34), 219 (48.53), 313 (11.26), 345 (11.80), ~445 (2.14, Schulter), ~613 (0.66, Schulter), ~673 (0.86, Schulter), ~736 (0.94 Schulter), ~824 (0.63, Schulter) nm.

CV (CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹):

$E_{1/2} = -0.30$ (rev., $-0.21/-0.38$) V;

$E = 0.32/0.62$ (irrev.) V.

4.5.2 $[2_{\text{Et}}(\text{CuBr}_2)]$ mit dem Dioxan-Ligand 2_{Et} 

Zu einer Lösung von 66.5 mg (0.186 mmol, 1 äq.) 2_{Et} in 1.5 ml THF werden 40.6 mg (0.182 mmol, 0.98 äq.) wasserfreies CuBr_2 und weitere 1.5 ml THF gegeben. Nach dreitägigem Rühren bei RT wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in CH_3CN gelöst. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 3·3 ml Et_2O gewaschen. Nach Entfernen von Lösungsmittelresten im Feinvakuum werden 98.9 mg (0.170 mmol, 94% Ausbeute) eines roten Feststoffs erhalten. Kristalle werden in einer gesättigten THF-Lösung bei RT erhalten.

MS (HR-ESI⁺, CH_3CN):

m/z (%) = 578.9796 (40) $[2_{\text{Et}}(^{63}\text{Cu}^{79}\text{Br}_2)]^+$, 580.9775 (100) $[2_{\text{Et}}(^{65}\text{Cu}^{79}\text{Br}_2)]^+$ und $[2_{\text{Et}}(^{63}\text{Cu}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br})]^+$, 582.9756 (72) $[2_{\text{Et}}(^{63}\text{Cu}^{81}\text{Br}_2)]^+$ und $[2_{\text{Et}}(^{65}\text{Cu}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br})]^+$, 584.9738 (17) $[2_{\text{Et}}(^{65}\text{Cu}^{81}\text{Br}_2)]^+$.

EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{CuN}_6\text{O}_2$, 581.80 g mol^{-1} , [%]):

ber.: C 37.16, H 4.50, N 14.45;

gef.: C 37.26, H 4.58, N 14.70.

IR (CsI-Pressling):

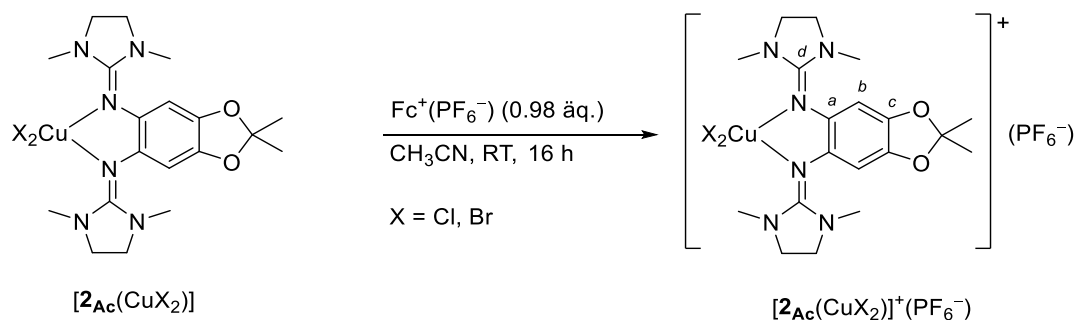
$\tilde{\nu}$ = 2967(m), 2926(m), 2880(m), 1551(s), 1477(s), 1410(s), 1380(s), 1330(m), 1293(s), 1237(m), 1167(m), 1129(m), 1069(s), 1040(m), 972(w), 921(m), 825(s), 703(m), 670(w), 618(w), 568(w), 553(w), 522(w), 495(w), 458(m), 427(w) cm^{-1} .

UV/VIS (CH_3CN , $c = 5.359 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 215 (7.59)$, $\sim 285 (4.56, \text{Schulter})$, $326 (5.55)$, $469 (0.79)$, $783 (0.33) \text{ nm}$.

CV (CH_2Cl_2 , 100 mV s^{-1}):

$E_{1/2} = -0.31$ (rev. $1e^-$, $-0.26/-0.39$), -0.12 (rev. $1e^-$, $-0.14/-0.22$), 0.45 (irrev. $1e^-$, $0.31/0.58$) V.

4.5.3 $[2_{Ac}(CuCl_2)]^+(PF_6^-)$ und $[2_{Ac}(CuBr_2)]^+(PF_6^-)$ 

$[2_{Ac}(CuX_2)]$ wird in CH_3CN gelöst und 0.98 äq. $Fc^+(PF_6^-)$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird entfernt und der Rückstand mit Et_2O gewaschen. Kristalle werden durch Diffusion von Et_2O in eine CH_3CN Lösung erhalten. Die nadelförmigen Kristalle werden mit Et_2O gewaschen und Lösungsmittelreste werden im Feinvakuum entfernt.

 $[2_{Ac}(CuCl_2)]^+(PF_6^-)$

Ansatz: 63.3 mg (0.125 mmol) $[2_{Ac}(CuCl_2)]$, 40.5 mg (0.122 mmol, 0.98 äq.) $Fc^+(PF_6^-)$ und 7 ml CH_3CN . Waschen: 5·2 ml Et_2O ; Kristallisation: 12 ml Et_2O , 2 ml CH_3CN ; Waschen: 2·2 ml Et_2O . Es werden 53.5 mg (0.082 mmol, 67% Ausbeute) dunkelblau-grüne Kristalle erhalten.

1H -NMR (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 7.65$ (s, 2H, H_{Ar}), 4.65 (bs, 8H, $-NCH_2-$), 3.41 (s, 12H, $-NMe$),
1.51 (s, 6H, $-CMe$) ppm.

^{13}C -NMR (100.55 MHz, CD_3CN), HSQC, HMBC:

$\delta = 49.4$ ($-NCH_2-$), 33.0 ($-NMe$) ppm. Keine Signale sind für $-CMe$, $-CMe$ und $C_{a,b,c,d}$ zu sehen.

^{19}F -NMR (376.23 MHz, CD_3CN):

$\delta = -72.9$ (d, $J = 706.4$ Hz) ppm.

^{31}P -NMR (161.88 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.6$ (sept., $J = 706.4$ Hz) ppm.

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

m/z (%) = 505.09492 (100) [M]⁺; 509.09033 (24.4) [2Ac⁺65Cu³⁷Cl₂]⁺, 507.09209 (66.8) [2Ac⁺63Cu³⁷Cl₂]⁺ und [2Ac⁺65Cu³⁵Cl³⁷Cl]⁺, 505.09492 (100) [2Ac⁺63Cu³⁵Cl³⁷Cl]⁺ und [2Ac⁺65Cu³⁵Cl₂]⁺.

EA (C₁₉H₂₈Cl₂CuF₆N₆O₂P, 651.88 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 35.01, H 4.33, N 12.89;

gef.: C 35.11, H 4.29, N 13.32.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3055(w), 2992(w), 2938(w), 2819(w), 1621(s), 1569(s), 1559(s), 1465(s), 1400(s), 1371(s), 1340(m), 1310(m), 1256(s), 1221(s), 1161(m), 1088(m), 1021(m), 980(m), 917(m), 839(vs), 807(w), 769(m), 701(w), 672(w), 648(s), 558(s), 512(w), 488(w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 1.235 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 0.2$ cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon)$ = 202 (44.43), ~214 (34.74, Schulter), ~261 (8.98, Schulter), 329 (15.90), 458 (3.85), 584 (1.35), ~786 (0.70, Schulter) nm.

[2Ac(CuBr₂)]⁺(PF₆⁻)

Ansatz: 79.3 mg (0.133 mmol) [2Ac(CuBr₂)], 43.2 mg (0.130 mmol, 0.98 äq.) Fc⁺(PF₆⁻) und 6 ml CH₃CN. Waschen: 5·3 ml Et₂O; Kristallisation: 36 ml Et₂O, 5 ml CH₃CN; Waschen: 3·3 ml Et₂O. Es werden 87.5 mg (0.118 mmol, 91% Ausbeute) dunkelgrüne Kristalle erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN):

δ = 6.40 (s, 2H, H_{Ar}), 4.05 (s, 8H, -NCH₂-), 3.04 (s, 12H, -NMe),

1.82 (s, 6H, -CMe) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₃CN), HSQC, HMBC:

δ = 127.4 (-CMe), 49.9 (-NCH₂-), 33.9 (-NMe), 25.3 (-CMe) ppm. Keine Signale sind für C_{a,b,c,d} zu sehen.

¹⁹F-NMR (376.23 MHz, CD₃CN):

δ = -72.9 (d, $J = 706.6$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (161.88 MHz, CD₃CN):

δ = -144.6 (sept, $J = 706.6$ Hz) ppm.

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

m/z (%) = 594.99242 (100) [M]⁺; 598.98892 (16.6) [**2**Ac⁺⁶⁵Cu⁸¹Br₂]⁺, 596.99051 (77.5) [**2**Ac⁺⁶³Cu⁸¹Br₂]⁺ und [**2**Ac⁺⁶⁵Cu⁷⁹Br⁸¹Br]⁺, 594.99242 (100) [**2**Ac⁺⁶³Cu⁷⁹Br⁸¹Br]⁺ und [**2**Ac⁺⁶⁵Cu⁷⁹Br₂]⁺, 592.99463 (40.6).

EA (C₁₉H₂₈Br₂CuF₆N₆O₂P, 740.79 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 30.81, H 3.81, N 11.34;

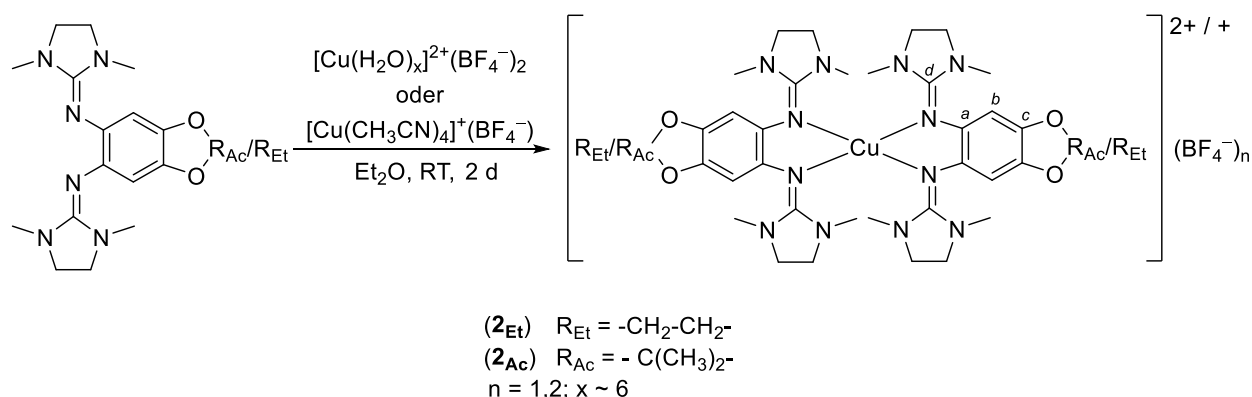
gef.: C 30.71, H 4.14, N 11.41.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3058(w), 2964(w), 2905(w), 1617(s), 1570(s), 1465(s), 1465(s), 1400(s), 1369(s), 1340(w), 1308(m), 1257(s), 1222(s), 1158(m), 1088(w), 1020(m), 841(vs), 807(s), 769(m), 741(w), 699(w), 673(w), 647(m), 558(s), 502(w), 486(w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, 1.317 · 10⁻⁴ M, d = 0.2 cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon)$ = ~218 (47.59, Schulter), 328 (14.70), 456 (3.52), 786 (0.87) nm.

4.5.4 Bis-bidentate Cu-Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{2}_{\text{Ac}})_2](\text{BF}_4)_n$ und $[\text{Cu}(\mathbf{2}_{\text{Et}})_2](\text{BF}_4)_n$ 

Zu einer Lösung des Bisguanidins $\mathbf{1}_{\text{Ac}}$ bzw. $\mathbf{2}_{\text{Ac}}$ in Et_2O wird der Kupferpräkursor gegeben und die Suspension für zwei Tage bei RT gerührt. Das Präzipitat wird mittels Filtration isoliert und mit Et_2O gewaschen. Lösungsmittelreste werden im Feinvakuum entfernt.

 $[\text{Cu}(\mathbf{2}_{\text{Ac}})_2]^+(\text{BF}_4^-)$

Ansatz: 69.0 (0.185 mmol, 2.2 äq.) $\mathbf{2}_{\text{Ac}}$, 26.7 mg (0.084 mmol, 1 äq.) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+(\text{BF}_4^-)$ und 4 ml Et_2O . Waschvorgang: 3·2 ml Et_2O . Ausbeute: 82% (66.0 mg, 0.069 mmol) eines farblosen Feststoffs. Kristalle werden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, d_8 -THF):

$\delta = 6.27$ (s, 4H, H_{Ar}), 3.47 (s, 16H, $-\text{NCH}_2-$), 2.86 (s, 24H, $-\text{NMe}$),
1.54 (s, 12 H, $-\text{CMe}_2$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 6.31$ (s, 4H, H_{Ar}), 3.29 (s, 16H, $-\text{NCH}_2-$), 2.60 (s, 24H, $-\text{NMe}$),
1.59 (s, 12 H, $-\text{CMe}_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, CD_3CN):

$\delta = -1.20$ (s) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN) HSQC, HMBC:

$\delta = 102.2$ (C_b), 49.4 ($-\text{NCH}_2-$), 35.8 ($-\text{NMe}$), 25.5 ($-\text{CMe}_2$) ppm. Keine Signale sind für $\text{C}_{a,c,d}$ zu sehen.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.23 MHz, CD_3CN):

$\delta = -151.83, -151.88$ ppm.

MS (HR-FAB, NPOE):

$$m/z (\%) = 807.3837 (100) [(2\text{Ac})_2^{63}\text{Cu}]^+, 809.3861 (78) [(2\text{Ac})_2^{65}\text{Cu}]^+.$$

EA ($\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{BCuF}_4\text{N}_6\text{O}_2$, $895.90 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 50.89, H 6.30, N 18.77;

gef.: C 49.94, H 6.32, N 18.95.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2987(\text{w}), 2938(\text{w}), 2860(\text{w}), 1610(\text{s}), 1583(\text{s}), 1482(\text{s}), 1458(\text{m}), 1413(\text{m}), 1403(\text{m}),$
 $1379(\text{w}), 1290(\text{m}), 1238(\text{s}), 1192(\text{m}), 1153(\text{s}), 1061(\text{s}), 1027(\text{s}), 973(\text{m}), 898(\text{m}),$
 $849(\text{m}), 817(\text{s}), 723(\text{w}), 705(\text{w}), 639(\text{w}), 614(\text{m}), 506(\text{m}), 447(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$

UV/VIS (CH_3CN , $c = 8.178 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\varepsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\varepsilon) = 219 (12.99), 308 (5.06), 349 (3.45) \text{ nm}.$

CV (CH_2Cl_2 , 100 mV s^{-1}):

$E_{1/2} = -1.10$ (irrev., $-0.72/-1.48$), -0.32 ($2e^-$, $-0.26/-0.38$) V.

[Cu(2Et)₂]⁺(BF₄⁻)

Ansatz: 80.1 mg (0.226 mmol, 2.1 äq.) **2Et**, 33.8 mg (0.108 mmol, 1 äq.) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+(\text{BF}_4^-)$ und 4 ml Et₂O. Waschen: 3·3 ml Et₂O. Ausbeute: 71% (66.9 mg, 0.069 mmol) eines farblosen Feststoffs. Kristalle werden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN):

$\delta = 6.29$ (s, 4H, *H*_{Ar}), 4.14 (s, 4H, -OCH₂-) 3.30 (s, 16H, -NCH₂-),
2.59 (s, 24H, -NMe), ppm.

¹¹B-NMR (128.30 MHz, CD₃CN):

$\delta = -1.19$ (s) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₃CN) HSQC, HMBC:

$\delta = 138.32$ (*C*_{a,c}), 135.97 (*C*_{a,c}), 109.5 (*C*_b), 65.3 (-OCH₂-), 49.5 (-NCH₂-), 35.9
(-NMe) ppm. Kein Signal ist für *C*_d zu sehen.

¹⁹F-NMR (376.23 MHz, CD₃CN):

$\delta = -151.78, -151.83$ ppm.

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

$$m/z (\%) = 779.35(89) (100) [(2\text{Et})_2^{63}\text{Cu}]^+, 781.35(79) (56) [(2\text{Et})_2^{65}\text{Cu}]^+.$$

EA (C₃₆H₅₂BCuF₄N₆O₂, 867.24 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 49.86, H 6.04, N 19.38;

gef.: C 49.12, H 6.35, N 18.90.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2934(m), 2876(m), 1618(s), 1582(s), 1487(s), 1457(m), 1415(m), 1402(m), 1329(m), 1284(s), 1252(s), 1196(m), 1160(s), 1060(s), 1059(s), 1040(s), 968(m), 911(m), 864(m), 813(m), 720(w), 705(w), 644(w), 617(m), 589(w), 521(w), 505(w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 5.765 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon) = 221$ (17.06), 293 (5.77), ~328 (4.61, Schulter) nm.

CV (CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹):

$E_{1/2} = -0.41$ (rev. 1e⁻, -0.38/-0.43), -0.12 (rev. 2e⁻, -0.10 and 0.00/-0.26) V.

[Cu(2Ac)₂]²⁺(BF₄⁻)₂

Ansatz: 219.7 mg (0.590 mmol, 2.2 äq.) 2Ac, 92.5 mg (~0.268 mmol, ~1 äq.) [Cu(H₂O)_x]²⁺(BF₄⁻)₂ mit $x \approx 6$ und 9 ml Et₂O. Um Wasserrückstände restlos zu entfernen, wird das Lösungsmittel entfernt und das in CH₃CN gelöste Produkt über Na₂SO₄ getrocknet. Waschvorgang: 3·2.5 ml Et₂O. Ausbeute: ~96%,^[xxviii] (254.0 mg, 0.259 mmol) eines grünen Feststoffs.

MS (HR-FAB, NPOE):

m/z (%) = 807.3823 (100) [(2Ac)₂⁶³Cu]⁺, 809.3840 (52) [(2Ac)₂⁶⁵Cu]⁺.

EA (C₃₈H₅₆B₂CuF₈N₁₂O₄, 982.10 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 46.47, H 5.75, N 17.11;

gef.: C 47.26, H 6.11, N 17.89.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2986(w), 2935(w), 2877(w), 1610(s), 1483(m), 1462(w), 1411(m), 1376(s), 1296(s), 1260(m), 1239(m), 1154(m), 1052(m), 1028(m), 972(s), 897(s), 848(m), 816(s), 788(m), 753(w), 724(m), 706(w), 650(m), 614(m), 543(w), 527(m), 520(s), 472(w), 448(w) cm⁻¹.

^[xxviii] Die Ausbeute kann aufgrund des hygroskopischen Edukts [Cu(H₂O)_x]²⁺(BF₄⁻)₂ nur näherungsweise angegeben werden.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 5.09 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, ϵ [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon) = 214$ (11.18), 301 (3.30), 353 (3.25), ~463 (0.36, Schulter), 594 (0.13), 661 (0.14), 728 (0.13) nm.

CV (CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹):

$E_{1/2} = -0.33$ (quasi-rev. 2e⁻, -0.28/-0.37).

[Cu(2Et)₂]²⁺(BF₄⁻)₂

Ansatz: 110.8 mg (0.309 mmol, 2.1 äq.) 2Et, 50.8 mg (~0.147 mmol, ~1 äq.) [Cu(H₂O)_x]²⁺(BF₄⁻)₂ mit $x \approx 6$ und 5 ml Et₂O. Um Wasserrückstände restlos zu entfernen, wird das Lösungsmittel entfernt und das in CH₃CN gelöste Produkt über Na₂SO₄ getrocknet. Waschvorgang: 6·2 ml Et₂O. Ausbeute: ~84% (117.6 mg, 0.113mmol) eines violetten Feststoffs. Kristalle werden durch Diffusion von Toluol in CH₃CN erhalten.

MS (ESI⁺, CH₃CN):

m/z (%) = 779.19(57) (100) [(2Et)₂⁶³Cu]⁺, 781.19(48) (57) [(2Et)₂⁶⁵Cu]⁺.

EA (C₃₆H₅₂BCuF₄N₆O₂, 954.05 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 45.32, H 5.49, N 17.62;

gef.: C 45.07, H 5.83, N 18.24.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2939$ (w), 2876(w), 1616 (s), 1558(s), 1496(s), 1457(w), 1415(m), 1385(w), 1336(w), 1296(s), 1236(m), 1210(m), 1169(s), 1065(vs), 970(m), 910(m), 878(w), 831(w), 795(w), 749(w), 704(w), 647(w), 618(w), 559(w), 521(m), 502(w), 473(w) cm⁻¹.

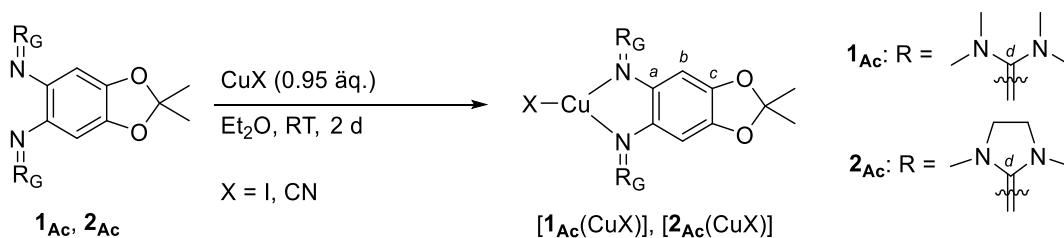
UV/VIS (CH₃CN, $c = 7.970 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, ϵ [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon) = 220$ (11.17), ~269 (3.74, Schulter), 312 (2.85), ~377 (0.59, Schulter), 468 (0.23), 777 (0.10), 841 (0.10) nm.

CV (CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹):

$E_{1/2} = -0.38$ (rev. 1e⁻, -0.37/-0.39), -0.17 (rev. 2e⁻, -0.15 und 0.02/-0.26) V.

4.5.5 Umsetzungen mit CuI und CuCN



Zu einer L\u00f6sung des Bisguanidins $\mathbf{1}_{\text{Ac}}$ bzw. $\mathbf{2}_{\text{Ac}}$ in Et_2O bzw. in THF wird das Cu(I)-Salz gegeben und f\u00fcr zwei Tage bei RT ger\u00fchrt. Der Niederschlag der farblosen Suspension wird mittels Filtration isoliert und mit Et_2O gewaschen. Getestete Kristallisationsbedingungen f\u00fchrten nicht zu Kristallen des Typus $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuX})]$ bzw. $[\mathbf{2}_{\text{Ac}}(\text{CuX})]$.

 $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}(\text{CuI})]$

Ansatz: 45.0 mg (0.12 mmol, 1 \u00c4q.) $\mathbf{1}_{\text{Ac}}$, 21.6 mg (0.11 mmol, 0.95 \u00c4q.) CuI und 3 ml Et_2O .
Waschen: 2 \u00b7 2 ml Et_2O . Es werden 63.3 mg (0.11 mmol, 98% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, d_8 -THF):

$\delta = 5.95$ (s, 2H, H_{Ar}), 2.92 (bs) u. 2.48 (s) (24H, -NMe),

1.56 (s, 6H, -CMe) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz, d_8 -THF), HSQC, HMBC:

$\delta = 163.1$ (C_d), 142.9 ($C_{a,c}$), 135.6 ($C_{a,c}$), 117.2 (-CMe), 100.5 (C_b), 39.9 (-NMe), 25.5 (-CMe) ppm.

MS (HR-ESI⁺, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$):

m/z (%) = 377.26595 (100) $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}+\text{H}]^+$; 568.09126 (0.8) $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}+^{65}\text{CuI}]^+$, 567.10091 (1.3) $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}+\text{H}+^{63}\text{CuI}]^+$, 566.09286 (1.9) $[\mathbf{1}_{\text{Ac}}+^{63}\text{CuI}]^+$.

EA ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{CuIN}_6\text{O}$, 566.95 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 40.25, H 5.69, N 14.82;

gef.: C 40.57, H 5.67, N 15.09.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2986(\text{w}), 2926(\text{w}), 2872(\text{w}), 2794(\text{w}), 1526(\text{s}), 1485(\text{m}), 1468(\text{m}), 1445(\text{w}), 1421(\text{m}), 1402(\text{m}), 1392(\text{m}), 1240(\text{m}), 1226(\text{m}), 1159(\text{s}), 1137(\text{m}), 1104(\text{w}), 1059(\text{m}), 1029(\text{w}), 1013(\text{s}), 981(\text{s}), 930(\text{w}), 888(\text{s}), 843(\text{s}), 803(\text{s}), 784(\text{w}), 725(\text{m}), 701(\text{w}), 675(\text{m}), 600(\text{m}), 508(\text{m}), 444(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/VIS (CH_3CN , $c = 4.947 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 220 (9.41), \sim 245 (9.07, \text{Schulter}), 307 (9.91) \text{ nm}$.

[**1_{Ac}(CuCN)**]

Ansatz: 47.1 mg (0.13 mmol, 1 äq.) **1_{Ac}**, 10.6 mg (0.12 mmol, 0.95 äq.) CuCN und 3 ml Et₂O.

Waschen: 2 ml Et₂O. Es werden 50.6 mg (0.11 mmol, 92% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, *d*₈-THF):

$\delta = 5.94 (\text{s}, 2\text{H}, H_{\text{Ar}}), 2.89 (\text{bs}) \text{ u. } 2.75 (\text{s}) (24\text{H}, -\text{NMe}), 1.55 (\text{s}, 6\text{H}, -\text{CMe}) \text{ ppm}$.

¹³C-NMR (100.55 MHz, *d*₈-THF), HSQC, HMBC:

$\delta = 163.2 (C_d), 143.0 (C_{a,c}), 135.5 (C_{a,c}), 117.3 (-\text{CMe}), 100.3 (C_b), 39.8 (-\text{NMe}), 25.5 (-\text{CMe}) \text{ ppm}$. Für C_{CN} ist kein Signal zu sehen.

MS (HR-FAB, NPOE):

$m/z (\%) = 465.2 (100) [\mathbf{1}_{\text{Ac}}+^{63}\text{CuCN}]^+, 467.1911 (46) [\mathbf{1}_{\text{Ac}}+^{65}\text{CuCN}]^+, 465.1919 (100) [\mathbf{1}_{\text{Ac}}+^{63}\text{CuCN}]^+, 441.1859 (24) [\mathbf{1}_{\text{Ac}}+^{65}\text{Cu}]^+, 439.1870 (51) [\mathbf{1}_{\text{Ac}}+^{63}\text{Cu}]^+$.

EA (C₂₀H₃₂CuN₇O, 466.06 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 51.54, H 6.92, N 21.04;

gef.: C 51.08, H 7.03, N 21.11.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2989(\text{w}), 2933(\text{w}), 2869(\text{w}), 2797(\text{w}), 2105(\text{m}), 1562(\text{m}), 1534(\text{s}), 1486(\text{m}), 1411(\text{m}), 1390(\text{m}), 1377(\text{m}), 1333(\text{w}), 1243(\text{m}), 1219(\text{s}), 1160(\text{s}), 1111(\text{w}), 1066(\text{m}), 1034(\text{m}), 1015(\text{m}), 982(\text{s}), 935(\text{w}), 888(\text{s}), 864(\text{m}), 845(\text{w}), 809(\text{m}), 786(\text{w}), 734(\text{m}), 707(\text{w}), 679(\text{w}), 601(\text{m}), 513(\text{m}), 448(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/VIS (CH_3CN , $c = 1.180 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 306 (18.12), 349 (9.72) \text{ nm}$.

[2_{Ac}(CuI)]

Ansatz: 72.6 mg (0.20 mmol, 1 äq.) **2_{Ac}**, 35.2 mg (0.19 mmol, 0.95 äq.) CuI und 3 ml Et₂O.
Waschen: 2 ml Et₂O. Es werden 100.0 mg (0.18 mmol, 96% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, *d*₈-THF):

δ = 6.25 (s, 2H, *H_{Ar}*), 3.47 (m, 8H, -NCH₂-), 2.86 (s, 12H, -NMe),
1.54 (s, 6H, -CMe) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, *d*₈-THF), HSQC, HMBC:

δ = 117.0 (-CMe), 101.8 (*C_b*), 49.0 (-NCH₂-), 36.5 (-NMe), 25.2 (-CMe) ppm. Keine Signale sind für *C_{a,c,d}* zu sehen.

HR-MS (FAB, NPOE):

m/z (%) = 562.0585 (100) [**2_{Ac}+⁶³CuI**]⁺; 564.0590 (48) [**2_{Ac}+⁶⁵CuI**]⁺, 562.0585 (100) [**2_{Ac}+⁶³CuI**]⁺.

EA (C₁₉H₂₈CuIN₆O₂, 562.92 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 40.54, H 5.01, N 14.93;

gef.: C 40.10, H 4.92, N 15.00.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2981(w), 2932(w), 2862(w), 1603(m), 1482(m), 1458(w), 1406(w), 1386(w),
1285(m), 1259(m), 1230(m), 1193(m), 1151(m), 1072(w), 1028(m), 971(s), 899(s),
857(m), 817(s), 786(m), 725(m), 703(m), 683(w), 655(m), 641(m), 615(s), 549(w),
519(w), 476(w), 447(m) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, *c* = 3.340 · 10⁻⁵ M, *d* = 1 cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon)$ = 209 (43.95), 243 (26.92), 294 (7.52), 351 (9.06) nm.

[**2_{Ac}(CuCN)**]

Ansatz: 78.9 mg (0.21 mmol, 1 äq.) **2_{Ac}**, 18.0 mg (0.20 mmol, 0.95 äq.) CuCN und 2 ml Et₂O.
Waschen: 2 ml Et₂O. Es werden 85.9 mg (0.19 mol, 93% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, *d*₈-THF):

δ = 6.18 (s, 2H, H_{Ar}), 3.35 (m, 8H, -NCH₂-), 2.75 (s, 12H, -NMe),
1.53 (s, 6H, -CMe) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, *d*₈-THF), HSQC, HMBC:

δ = 142.1 (C_{a,c}), 134.6 (C_{a,c}) 116.9 (-CMe), 102.2 (C_b), 49.0 (-NCH₂-), 35.3 (-NMe),
25.2 (-CMe) ppm. Keine Signale sind für C_d und C_{CN} zu sehen.

HR-MS (FAB, NPOE):

m/z (%) = 372.2 (100) [**2_{Ac}**]⁺; 463.1572 (37) [**2_{Ac}+⁶⁵CuCN**]⁺, 461.1587 (72)
[**2_{Ac}+⁶³CuCN**]⁺, 437.1631 (11) [**2_{Ac}+⁶⁵Cu**]⁺, 435.1566 (30) [**2_{Ac}+⁶³Cu**]⁺.

EA (C₂₀H₂₈CuN₇O₂, 462.03 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 51.99, H 6.11, N 21.22;

gef.: C 51.81, H 5.36, N 21.79.

IR (CsI-Pressling):

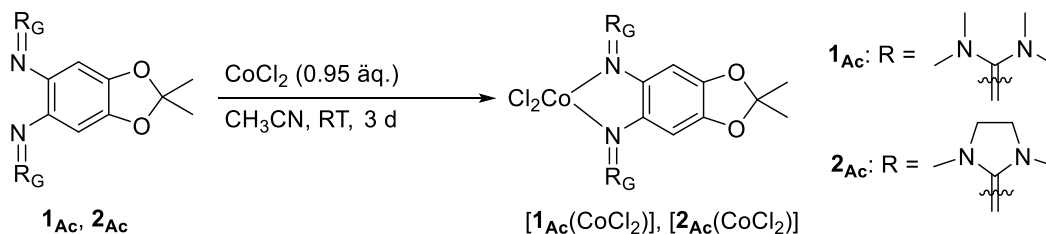
$\tilde{\nu}$ = 2983(w), 2938(w), 2870(w), 2105(m), 1601(m), 1559(m), 1480(m), 1452(w),
1369(w), 1285(m), 1256(m), 1231(m), 1190(m), 1149(m), 1029(m), 973(s), 900(s),
866(s), 847(s), 817(s), 787(m), 725(m), 705(m), 683(m), 654(m), 641(w), 614(s),
549(m), 522(m), 448(m), 431(w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 1.948 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, ϵ [10^3 mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$\lambda(\epsilon) = 223$ (48.54), 297 (15.14), 351 (11.28) nm.

4.6 Kobaltkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinen

4.6.1 $[1_{Ac}(CoCl_2)]$ und $[2_{Ac}(CoCl_2)]$



Das Bisguanidin 1_{Ac} bzw. 2_{Ac} wird in CH_3CN gelöst und nach Zugabe von wasserfreiem $CoCl_2$ (0.95 äq.) drei Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand gewaschen und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt.

$[1_{Ac}(CoCl_2)]$

Ansatz: 59.0 mg (0.157 mmol, 1 äq.) 1_{Ac} , 19.5 mg (0.150 mmol, 0.95 äq.) wasserfreies $CoCl_2$ und 5 ml CH_3CN . Waschen: 3 · 1.5 ml *n*-Hexan. 49.9 mg (0.098 mmol, 98% Ausbeute) eines türkisgrünen Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden aus siedender THF-Lösung nach langsamem Abkühlen auf RT erhalten.

MS (HR-FAB, NPOE):

$$\begin{aligned}
 m/z (\%) = & 470.1637 (100) [1_{Ac}+Co^{35}Cl]^+, 509.1225 (11) [1_{Ac}+Co^{37}Cl_2]^+, 507.1254 (61) \\
 & [1_{Ac}+Co^{37}Cl^{35}Cl]^+, 505.1281 (91) [1_{Ac}+Co^{35}Cl_2]^+, 472.1614 (34) [1_{Ac}+Co^{37}Cl]^+, \\
 & 470.1637 (100) [1_{Ac}+Co^{35}Cl]^+.
 \end{aligned}$$

EA ($C_{19}H_{32}Cl_2CoN_6O_2$, 506.36 $g\ mol^{-1}$, [%]):

ber.: C 45.07, H 6.37, N 16.60

gef.: C 44.87, H 6.32, N 16.60.

IR (CsI-Pressling):

$$\begin{aligned}
 \tilde{\nu} = & 2995(w), 2938(w), 2892(w), 2801(w), 1531(s), 1486(s), 1470(m), 1411(s), 1396(m), \\
 & 1337(w), 1232(s), 1165(s), 1065(w), 1037(w), 1021(w), 979(m), 889(s), 874(w), \\
 & 835(w), 817(m), 728(m), 629(w), 600(w), 508(w), 448(w)\ cm^{-1}.
 \end{aligned}$$

UV/VIS (CH_3CN , $c = 2.488 \cdot 10^{-4}\ M$, $d = 0.2\ cm$, $\epsilon = \epsilon [10^3\ mol\ l^{-1}\ cm^{-1}]$):

$$\begin{aligned}
 \lambda(\epsilon) = & 227 (27.87), 297 (11.99), 332 (11.27), 551 (0.50), 569 (0.52), 620 (0.51), 661 \\
 & (0.55)\ nm.
 \end{aligned}$$

CV (CH₃CN, 100 mV s⁻¹):

$$E_{1/2} = -0.20 \text{ (irrev. } -0.02/ -0.37), 0.02 \text{ (irrev. } 0.15/ -0.11), 1.06 \text{ (irrev. } 1.21/0.90) \text{ V.}$$

[2_{Ac}(CoCl₂)]

Ansatz: 33.2 mg (0.089 mmol, 1 äq.) 2_{Ac}, 11.0 mg (0.085 mmol, 0.95 äq.) wasserfreies CoCl₂ und 3 ml CH₃CN. Waschen: 2·2 ml Et₂O. 23.7 mg (0.047 mmol, 55% Ausbeute) eines türkis-grünes Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden aus gesättigter THF-Lösung erhalten.

MS (HR-FAB, NPOE):

$$m/z \text{ (\%)} = 373.2302 \text{ (100) [2}_{Ac} + \text{Co}^{35}\text{Cl}]^+; 505.0915 \text{ (9) [2}_{Ac} + \text{Co}^{37}\text{Cl}_2]^+, 503.0941 \text{ (35) [2}_{Ac} + \text{Co}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]^+, 501.0971 \text{ (55) [2}_{Ac} + \text{Co}^{35}\text{Cl}_2]^+, 468.1248 \text{ (16) [2}_{Ac} + \text{Co}^{37}\text{Cl}]^+, 466.1247 \text{ (50) [2}_{Ac} + \text{Co}^{35}\text{Cl}]^+.$$

EA (C₁₉H₂₈Cl₂CoN₆O₂, 502.30 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 45.43, H 5.62, N 16.73;

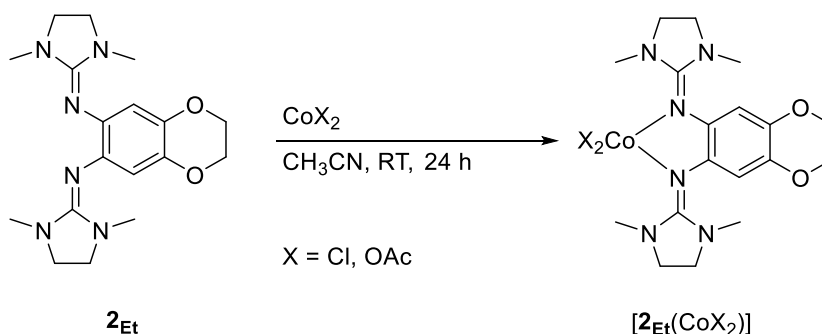
gef.: C 45.13, H 5.53, N 17.01.

IR (CsI-Pressling):

$$\tilde{\nu} = 2991(\text{w}), 2933(\text{w}), 2880(\text{w}), 1563(\text{vs}), 1482(\text{s}), 1413(\text{s}), 1378(\text{m}), 1296(\text{s}), 1239(\text{m}), 1217(\text{s}), 1160(\text{s}), 1028(\text{w}), 979(\text{m}), 902(\text{m}), 875(\text{w}), 821(\text{s}), 722(\text{m}), 616(\text{w}), 505(\text{w}), 455(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$$

UV/VIS (CH₃CN, $c = 2.008 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$$\lambda(\epsilon) = 221 (8.45, \text{Schulter}), 268 (3.14, \text{Schulter}), 338 (1.70), 570 (0.10), 623 (0.13), 678 (0.17), 731 (0.20) \text{ nm.}$$

4.6.2 $[2_{Et}(CoCl_2)]$ und $[2_{Et}\{Co(OAc)_2\}]$ 

Das Bisguanidin 2_{Et} wird in CH_3CN gelöst und nach Zugabe von wasserfreiem $CoCl_2$ (0.95 äq.) 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit Et_2O gewaschen und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt.

 $[2_{Et}(CoCl_2)]$

Ansatz: 153.0 mg (0.427 mmol, 1 äq.) 2_{Et} , wasserfreies 53 mg (0.408 mmol, 0.96 äq.) $CoCl_2$ und 15 ml CH_3CN . Waschen: 3·5 ml Et_2O . 168.0 mg (0.345 mmol, 85% Ausbeute) eines hellblauen Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden aus siedender THF-Lösung nach langsamem Abkühlen auf RT und anschließendem Kühlen auf 0 °C erhalten.

MS (ESI⁺, CH_3CN):

$$m/z (\%) = 359.28(52) (100) [2_{Et}+H]^+; 489.16(70) (2) [2_{Et}+Co^{37}Cl^{35}Cl]^+, 487.16(93) (1) [2_{Et}+Co^{35}Cl_2]^+, 452.19(48) (1) [2_{Et}+Co^{37}Cl]^+.$$

EA ($C_{18}H_{26}Cl_2CoN_6O_2$, 488.28 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 44.28, H 5.37, N 17.21;

gef.: C 43.47, H 5.98, N 16.45.

IR (CsI-Pressling):

$$\tilde{\nu} = 2967(w), 2928(w), 2878(w), 1560(s), 1529(m), 1491(s), 1416(s), 1382(m), 1332(m), 1286(s), 1251(m), 1208(m), 1168(m), 1068(m), 1043(m), 975(w), 915(m), 868(w), 826(m), 721(w), 659(w), 620(w), 597(w), 503(w), 448(w) \text{ cm}^{-1}.$$

UV/VIS (CH_3CN , $c = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$$\lambda(\epsilon) = 220 (18.86), 280 (8.99), 326 (5.87), 568 (0.20), 617 (0.20), 674 (0.21) \text{ nm}.$$

CV (CH₃CN, 100 mV s⁻¹):

$$E_{1/2} = -0.10 (2 e^- \text{ irrev. } E_{\text{ox}} = -0.01/E_{\text{red}} = -0.11, -0.25), 0.19 (\text{irrev. } 0.25/0.13) \text{ V.}$$

¹H-Evans-NMR (200.13 MHz, CD₃CN, 30 °C, *c* = 2.806 · 10⁻² M):

$$\mu_{\text{eff}} = 4.54 \mu_{\text{B.}}$$

[2Et{Co(OAc)₂}

Ansatz: 58.6mg (0.163 mmol, 1äq.) 2Et, 53 mg (0.160 mmol, 0.98 äq.) wasserfreies Co(OAc)₂ und 15 ml CH₃CN. Waschen: 3·3 ml Et₂O. 37.3 mg (0.070 mmol, 44% Ausbeute) eines violetten Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden aus siedender THF-Lösung nach langsamem Abkühlen auf RT erhalten.

MS (ESI⁺, CH₃CN):

$$m/z (\%) = 476.22(13) (100) [2\text{Et}+\text{Co}(\text{OAc})]^+$$

EA (C₁₈H₂₆Cl₂CoN₆O₂, 535.47 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 49.35, H 6.02, N 15.70;

gef.: C 49.22, H 6.56, N 16.29.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2973(\text{w}), 2940(\text{w}), 2879(\text{w}), 2833(\text{m}), 1648(\text{s}), 1609(\text{m}), 1572(\text{s}), 1480(\text{s}), 1441(\text{m}), 1413(\text{m}), 1390(\text{m}), 1333(\text{s}), 1278(\text{s}), 1244(\text{m}), 1188(\text{m}), 1150(\text{s}), 1125(\text{w}), 1095(\text{s}), 1064(\text{s}), 1036(\text{s}), 996(\text{w}), 967(\text{m}), 930(\text{m}), 904(\text{vs}), 868(\text{s}), 854(\text{m}), 792(\text{m}), 747(\text{s}), 732(\text{s}), 708(\text{m}), 666(\text{w}), 638(\text{w}), 623(\text{m}), 592(\text{w}), 554(\text{w}), 522(\text{w}), 466(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$

UV/VIS (CH₃CN, *c* = 5.0 · 10⁻⁵ M, *d* = 1 cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

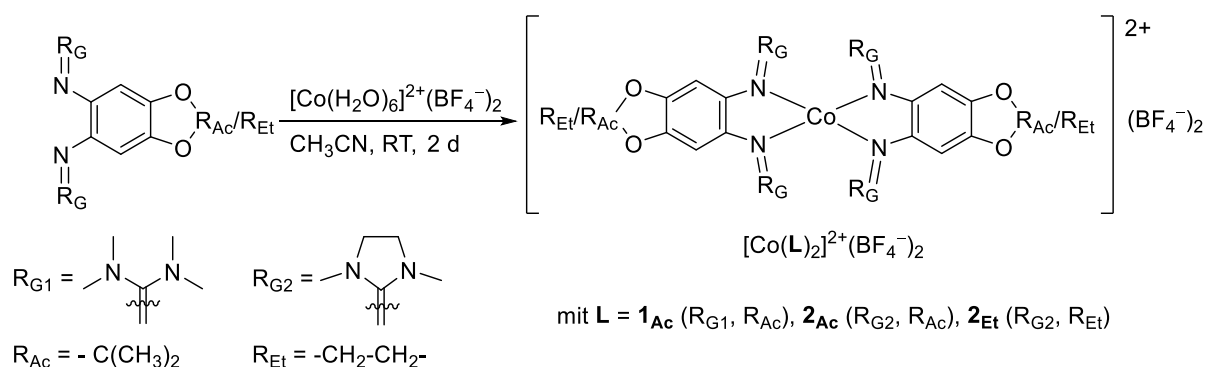
$\lambda(\epsilon) = 215 (18.14), 287 (12.01), 305 (11.72, \text{Schulter}), 326 (11.3, \text{Schulter}), 497 (0.20), 564 (0.11), 624 (0.14) \text{ nm.}$

CV (CH₃CN, 100 mV s⁻¹):

$$E_{1/2} = -0.24 (1 e^- \text{ rev.}, -0.19/-0.28), 0.11 (\text{irrev. } 0.12/0.09) \text{ V.}$$

¹H-Evans-NMR (200.13 MHz, CD₃CN, 30 °C, *c* = 2.588 · 10⁻² M):

$$\mu_{\text{eff}} = 4.25 \mu_{\text{B.}}$$

4.6.3 $[\text{Co}(\mathbf{1}_{\text{Ac}})_2]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$, $[\text{Co}(\mathbf{2}_{\text{Ac}})_2]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ und $[\text{Co}(\mathbf{2}_{\text{Et}})_2]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ 

Das Bisguanidin wird in CH_3CN gelöst und nach Zugabe von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ zwei Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand gewaschen und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt.

 $[\text{Co}(\mathbf{1}_{\text{Ac}})_2]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$

Ansatz: 46.5 mg (0.124 mmol, 2.4 äq.) $\mathbf{1}_{\text{Ac}}$, 17.4 mg (0.051 mmol, 1 äq.) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ und 3 ml CH_3CN . Waschen: 3·2 ml Et_2O . 35.6 mg (0.036 mmol, 71% Ausbeute) eines rot-braunen Feststoffs werden erhalten.

MS (HR-FAB, NPOE):

$$m/z (\%) = 830.4557 (100) [\text{Co}(\mathbf{1}_{\text{Ac}})_2 + \text{H}_3\text{O}]^+; 898.4524 (44) [\text{Co}(\mathbf{1}_{\text{Ac}})_2 + \text{BF}_4]^+, 830.4557 (100) [\text{Co}(\mathbf{1}_{\text{Ac}})_2 + \text{H}_3\text{O}]^+, 811.4479 (27) [\text{Co}(\mathbf{1}_{\text{Ac}})_2]^+$$

EA ($\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_{12}\text{O}_4$, $985.55 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 46.31, H 6.55, N 17.05;

gef.: C 46.21, H 6.87, N 17.05.

IR (CsI-Pressling):

$$\tilde{\nu} = 3526(\text{bw, H}_2\text{O Spuren}), 2992(\text{w}), 2938(\text{w}), 2896(\text{w}), 2805(\text{w}), 1617(\text{m}), 1558(\text{s}), 1526(\text{s}), 1486(\text{s}), 1405(\text{s}), 1334(\text{m}), 1227(\text{s}), 1165(\text{s}), 1063(\text{s}), 1037(\text{w}), 980(\text{m}), 888(\text{s}), 853(\text{w}), 822(\text{w}), 728(\text{m}), 519(\text{m}) \text{ cm}^{-1}.$$

UV/VIS (CH_3CN , $c = 4.947 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$$\lambda(\epsilon) = \sim 217 (10.07, \text{Schulter}), 221 (10.21), \sim 227 (10.15, \text{Schulter}), \sim 292 (11.79, \text{Schulter}), 301 (12.08), 329 (10.09), 375 (3.60), \sim 420 (1.46, \text{Schulter}), 513 (0.34), 565 (0.28), 617 (0.28), 1051 (0.16) \text{ nm}.$$

CV (CH₃CN, 100 mV s⁻¹):

$$E_{1/2} = -0.33 \text{ (1 e}^- \text{ rev. } -0.29/ -0.34), 0.38 \text{ (irrev. } 0.29/0.46) \text{ V.}$$

[Co(2Ac)₂]²⁺(BF₄⁻)₂

Ansatz: 172.5 mg (0.463 mmol, 2.2 äq.) 2Ac, 71.7 mg (0.211 mmol, 1 äq.) [Co(H₂O)₆]²⁺(BF₄⁻)₂ und 6 ml CH₃CN. Waschen: 3·2 ml Et₂O. 199.1 mg (0.204 mmol, 97% Ausbeute) eines olivgrünen Feststoffs werden erhalten.

MS (HR-FAB, NPOE):

$$m/z \text{ (\%)} = 890.3954 \text{ (100) [Co(2Ac)}_2\text{+BF}_4\text{]}^+, 822.3789 \text{ (94) [Co(2Ac)}_2\text{+H}_3\text{O]}^+, 803.3861 \text{ (20) [Co(2Ac)}_2\text{]}^+.$$

EA (C₃₈H₅₆B₂CoF₈N₁₂O₄, 977.49 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 46.69, H 5.77, N 17.20;

gef.: C 46.53, H 6.07, N 16.87.

IR (CsI-Pressling):

$$\tilde{\nu} = 2984(\text{w}), 2938(\text{w}), 2890(\text{w}), 1561(\text{s}), 1486(\text{s}), 1413(\text{m}), 1385(\text{m}), 1303(\text{m}), 1233(\text{m}), 1218(\text{m}), 1159(\text{m}), 1060(\text{s}), 1029(\text{m}), 976(\text{vs}), 904(\text{vs}), 824(\text{vs}), 786(\text{w}), 724(\text{s}), 704(\text{w}), 659(\text{m}), 643(\text{w}), 617(\text{m}), 520(\text{s}), 478(\text{w}), 453(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$$

UV/VIS (CH₃CN, $c = 1.835 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 0.2$ cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$$\lambda(\epsilon) = 224 (55.16), 284 (21.66, \text{Schulter}), 331 (13.02), 426 (2.02), 501 (0.78, \text{Schulter}), 572 (0.38), 627 (0.30) \text{ nm.}$$

CV (CH₃CN, 100 mV s⁻¹):

$$E_{1/2} = -0.41 \text{ (1 e}^- \text{ rev., } -0.34/ -0.47), 0.28 \text{ (irrev. } 0.55/0.02) \text{ V.}$$

[Co(2_{Et})₂]²⁺(BF₄⁻)₂

Ansatz: 107.9 mg (0.301 mmol, 2.06 äq.) **2_{Et}** 49.9 mg (0.146 mmol, 1 äq.) [Co(H₂O)₆]²⁺(BF₄⁻)₂ und 6 ml CH₃CN. Waschen: 3·5 ml Et₂O. 131.1 mg (0.138 mmol, 95% Ausbeute) eines grünen Feststoffs werden erhalten. Kristalle werden in siedendem THF/CH₃CN (6/1) nach langsamem Abkühlen auf RT erhalten.

MS (ESI⁺, CH₃CN):

m/z (%) = 359.32(46) (100) [**2_{Ac}**+H]⁺; 888.33(08) (6) [Co₂(**2_{Ac}**)₂+3·H₂O]⁺, 862.35(07) (9) [Co(**2_{Ac}**)₂+BF₄]⁺, 794.34(99) (8) [Co(**2_{Ac}**)₂+H₂O]⁺.

EA (C₃₆H₅₂B₂CoF₈N₁₂O₄, 943.43 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 45.54, H 5.52, N 17.70;

gef.: C 45.54, H 5.87, N 17.82.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3452(bw), 2936(w), 2880(w), 1631(m), 1561(s), 1492(s), 1414 (s), 1385(m), 1330(m), 1288(s), 1241(m), 1208(m), 1167(s), 1066(vs), 1043(vs), 975(m), 915(s), 875(w), 832(s), 749(w), 718(m), 705(m), 617(w), 520(m), 448(w) cm⁻¹.

UV/VIS (CH₃CN, $c = 5.8 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, ϵ [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

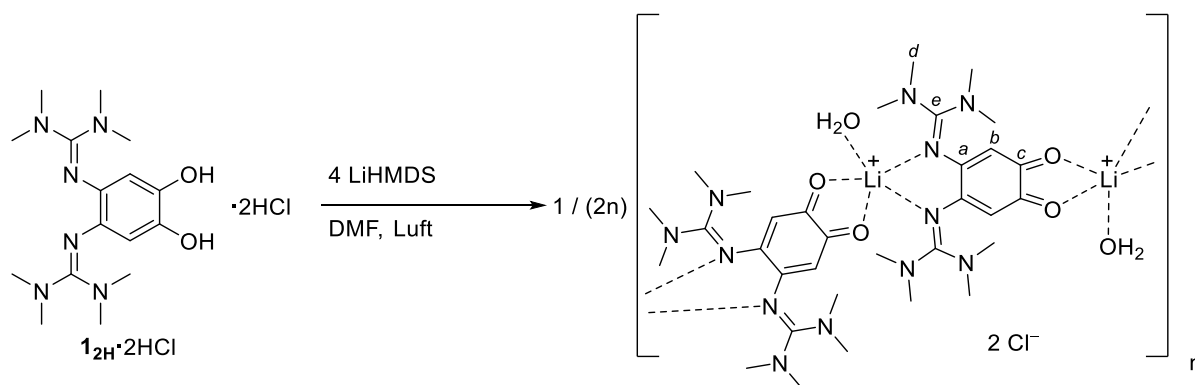
$\lambda(\epsilon)$ = 219 (21.66), 280 (15.59), 317 (11.25, Schulter), 372 (1.73, Schulter), 418 (1.29), 496 (0.17, Schulter), 578 (0.09), 621 (0.03) nm.

CV (CH₃CN, 100 mV s⁻¹):

$E_{1/2} = -0.24$ (irrev., $-0.22/ -0.26$), 0.25 (irrev. $0.45/0.14$) V.

¹H-Evans-NMR (200.13 MHz, CD₃CN, 30 °C, $c = 1.369 \cdot 10^{-2}$ M):

$\mu_{\text{eff}} = 3.82 \mu_{\text{B}}$.

4.7 Koordinationschemie des Bisguanidino-*o*-benzoquinons4.7.1 1D-Li-Koordinationspolymer $\{1/n [\text{Li}(\text{OH}_2)\text{1}]^+\}_n(\text{Cl}^-)\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Zu einer Suspension von 91.5 mg (0.224 mmol, 1 äq.) $1_{2\text{H}} \cdot 2\text{HCl}$ in 5 ml DMF werden 0.90 ml (4 äq.) einer 1 M Lithium-bis(trimethylsilyl)amid-Lösung (LiHMDS) in *n*-Hexan gegeben. Nachdem drei Stunden Druckluft durchgeleitet wird, wird das Lösungsmittel der rotbraunen Lösung entfernt. Wasser und Lösungsmittelreste werden mit 2·5 ml Et₂O herausgeschleppt. Der Rückstand wird in 2·2.5 ml CH₃CN und in 2·6 ml CH₂Cl₂ sukzessiv gelöst und die jeweils filtrierte Lösung wird zu 90 ml einer 1:1 Mischung von Et₂O und *n*-Hexan gegeben. Das gebildete Präzipitat wird mittels Filtration isoliert und mit 2·5 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Entfernen von Lösungsmittelresten im Feinvakuum werden 86.6 mg (0.176 mmol, 79% Ausbeute) erhalten. Kristalle sind im NMR-Röhrchen in einer CD₂Cl₂-Lösung erhalten worden.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 5.01$ (s, 2H, *H_b*), 5.33 (1H, CH₂Cl₂), 2.95 (s, 24H, -*NMe*), 1.83 (s, 4 H, H₂O) ppm.

⁷Li-NMR (155.41 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 1.60$ ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂), HSQC, HMBC:

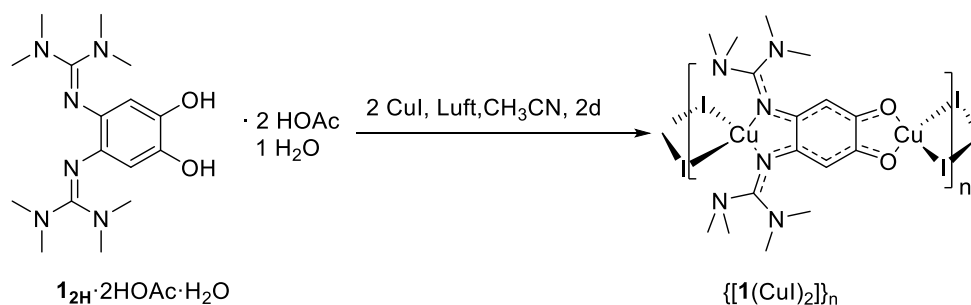
$\delta = 101.0$ (*C_b*), 40.8 (-*NMe*) ppm. Es werden keine weiteren Signale beobachtet.

EA ([C₁₆H₂₆N₆O₂(H₂O)Li]·3H₂O·0.5CH₂Cl₂, 489.37 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 42.95, H 7.76, N 17.76, Cl 14.49;

gef.: C 42.40, H 6.93, N 18.37, Cl 13.57.

4.7.2 1D-CuI-Koordinationspolymer $\{[1(\text{CuI})_2]\}_n$



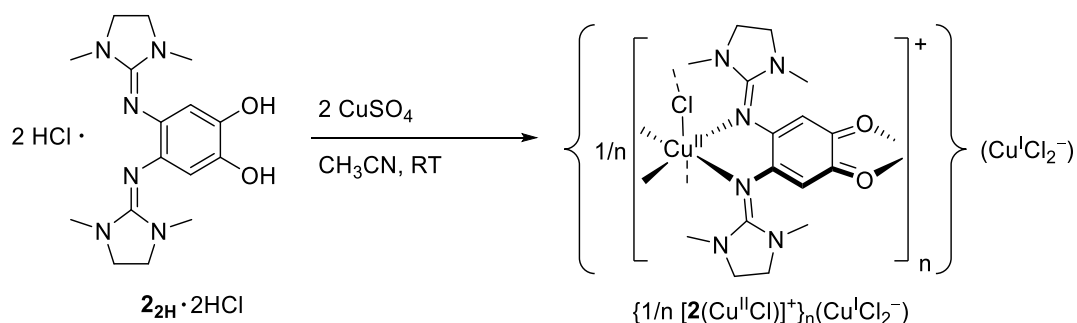
Zu einer Suspension von 94.7 mg (0.200 mmol, 1 äq.) $1_{2\text{H}} \cdot 2\text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 8 ml CH_3CN werden 76.0 mg (0.400 mmol, 2 äq.) CuI gegeben und an Luft für drei Tage gerührt. Die dunkelbraune Lösung wird filtriert und zu 55 ml Et_2O gegeben. Das gebildete Präzipitat wird mittels Filtration isoliert, der Feststoff mit 3·7 ml Et_2O gewaschen und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt. Es werden 134.6 mg (0.188 mmol, 94% Ausbeute) an schwarzbraunem Feststoff erhalten. Kristalle werden durch Diffusion von Et_2O in CH_3CN erhalten.

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$, $715.32 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

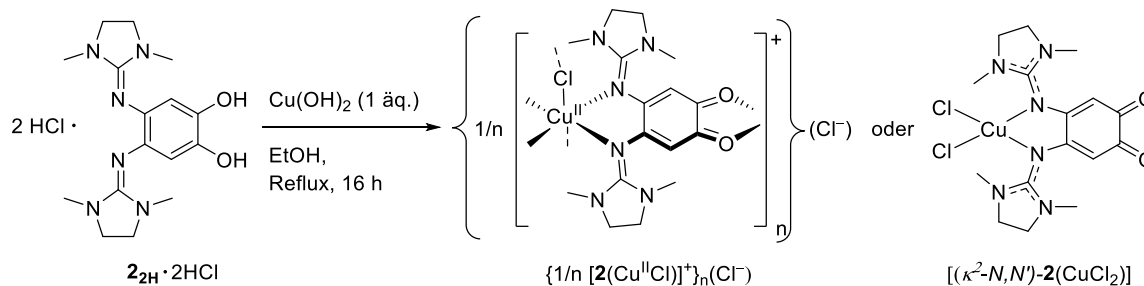
ber.: C 26.87, H 3.66, N 11.75;

gef.: C 25.59, H 3.75, N 9.46.

4.7.3 2D-Cu^{II}-Koordinationspolymer $\{1/n [2(\text{CuCl})]^+\}_n(\text{CuCl}_2^-)$



Zu einer farblosen Suspension aus 23.3 mg (0.057 mmol, 1 äq.) $2_{2\text{H}} \cdot 2\text{HCl}$ in 3 ml CH_3CN werden 18.4 mg (0.115 mmol, 2 äq.) wasserfreies CuSO_4 gegeben und für 16 h bei RT gerührt, ehe die braune Suspension filtriert wird. In der Lösung des Filtrats bilden sich langsam schwarze Kristalle der Zusammensetzung $\{1/n [2(\text{CuCl})]^+\}_n(\text{CuCl}_2^-)$.

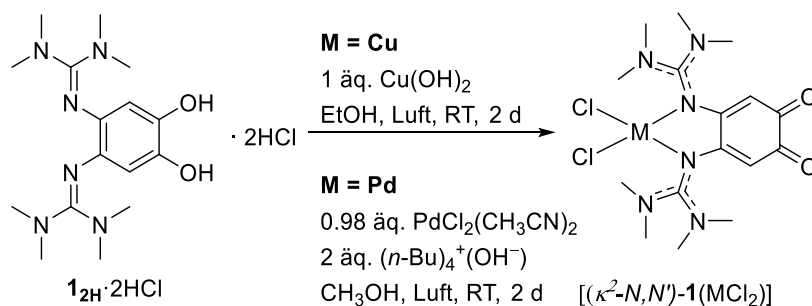
4.7.4 Cu^{II}-Komplex der Zusammensetzung [2(CuCl₂)]

Eine Suspension von 143.0 mg $2\text{H} \cdot 2\text{HCl}$ (0.353 mmol, 1 äq.) und 40.5 mg (85 w%, 0.353 mmol) Cu(OH)_2 in 9 ml Ethanol wird für 16 h an Luft refluxiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 60 °C warmem CH_3CN (8 ml und 3·4 ml) gelöst und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 4·3 ml Et_2O gewaschen. Lösungsmittelreste werden entfernt und somit 155.0 mg eines braunen Feststoffs erhalten. Die aus CH_3CN -Lösung oder durch Diffusion von Et_2O in eine CH_3CN -Lösung erhaltenen Kristalle, sind ungeeignet für eine Röntgenstrukturanalyse gewesen.

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CuCl}_2\text{N}_6\text{O}_2$, $464.84 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 41.34, H 4.77, N 18.08

gef.: C 41.40, H 5.03, N 17.83.

4.7.5 Mononukleare Komplexe: [1(CuCl₂)] und [1(PdCl₂)]**[1(CuCl₂)]**

209.3 mg (85 w%, 1.824 mmol, 1 äq.) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ werden zu einer Suspension von 746.5 mg (1.824 mmol, 1 äq.) $\mathbf{1}_{2\text{H}}\cdot 2\text{HCl}$ in 60 ml Ethanol gegeben. Die Reaktionsmischung wird an Luft für zwei Tage bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 12 ml CH_3CN gelöst und filtriert. Kristalle werden durch Überschichten des Filtrats mit 100 ml Et_2O erhalten. Die braunen Kristalle werden mittels Filtration isoliert und mit 4·12 ml Et_2O gewaschen.

MS (HR-FAB, NPOE):

m/z (%) = 335.2161 (100) $[\mathbf{1}+\text{H}]^+$; 470.0898 (6.2) $[\mathbf{1}+^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2+\text{H}]^+$ und $[\mathbf{1}+^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}+\text{H}]^+$, 468.0973 (6.6) $[\mathbf{1}+^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2+\text{H}]^+$, 436.1088 (9.7) $[\mathbf{1}+^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}]^+$, 434.1069 (30.9) $[\mathbf{1}+^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}]^+$ und $[\mathbf{1}+^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}]^+$, 432.1069 (33.7) $[\mathbf{1}+^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}]^+$.

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{CuCl}_2\text{N}_6\text{O}_2$, 468.87 g mol^{-1} , [%]):

ber.: C 40.99, H 5.59, N 17.92;

gef.: C 40.64, H 5.64, N 18.20.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3059(\text{w}), 2965(\text{w}), 2934(\text{w}), 2796(\text{w}), 1618(\text{s}), 1543(\text{m}), 1511(\text{m}), 1466(\text{w}), 1396(\text{s}), 1326(\text{w}), 1287(\text{s}), 1273(\text{s}), 1227(\text{m}), 1167(\text{s}), 1137(\text{m}), 1063(\text{w}), 1036(\text{m}), 889(\text{w}), 846(\text{w}), 819(\text{m}), 804(\text{m}), 746(\text{w}), 704(\text{w}), 625(\text{w}), 595(\text{w}), 537(\text{w}), 504(\text{w}), 458(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/VIS (CH_3CN , $c = 3.365 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $d = 0.2 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 204 (24.30), 223 (21.77), 269 (13.00), 358 (12.65), 511 (0.84) \text{ nm}$.

CV (CH_2Cl_2 , 200 mV s^{-1}):

$E = 0.18 (E_{\text{ox1}}), 0.57 (E_{\text{ox2}}), 0.97 (E_{\text{ox3}}), -0.80 (E_{\text{red1}}), -1.44 (E_{\text{red2}}) \text{ V}$.

[1(PdCl₂)]

Zu 149.1 mg (0.574 mmol, 0.98 äq.) PdCl₂(CH₃CN)₂, 240.0 mg (0.586 mmol, 1 äq.) **1**_{2H}·2HCl werden 12 ml CH₃OH und 2 äq. (*n*-Bu)₄N⁺(OH⁻) (1.17 ml einer 1 M Lösung in CH₃OH) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für zwei Tage bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in CH₃CN (8 ml und 2·3 ml) gelöst und filtriert. Das Filtrat wird auf 4/5 des Volumens reduziert und anschließend werden 20 ml Et₂O zugegeben. Das entstandene Präzipitat wird mittels Filtration isoliert und mit CH₃CN/Et₂O (1:7 Mischung, 3·8 ml; 1:10 Mischung, 2·5.5 ml), mit THF/Et₂O (1:1 Mischung, 4·4 ml) und mit Et₂O (2·4 ml) gewaschen. Nach Entfernen von Lösungsmittelresten werden 262.8 mg (0.514 mmol, 88% Ausbeute) eines braunen Pulvers erhalten. Kristalle werden aus einer gesättigten CH₃CN-Lösung erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, (CD₃)₂SO):

$$\delta = 4.77 \text{ (s, 2H, } H_b), 3.09 \text{ (s, 24H, -NMe) ppm.}$$

¹³C-NMR (100.55 MHz, (CD₃)₂SO), HSQC, HMBC:

$$\delta = 176.9 \text{ (C}_c), 164.4 \text{ (C}_d), 163.6 \text{ (C}_a), 99.0 \text{ (C}_b), 41.6 \text{ (-NMe) ppm.}$$

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

$$m/z \text{ (\%)} = 987.1379 \text{ (100) [2} \cdot \mathbf{1} + \text{Pd}_2\text{Cl}_3]^+, 516.1106 \text{ (36.5) [1}_{2\text{H}} + \text{PdCl}_2 + 4\text{H}]^+, 439.1073 \text{ (40.8) [1} + \text{Pd-H}]^+.$$

EA (C₁₆H₂₆PdCl₂N₆O₂, 511.74 g mol⁻¹, [%]):

ber.: C 37.55, H 5.12, N 16.43;

gef.: C 37.51, H 4.77, N 16.13.

IR (CsI-Pressling):

$$\tilde{\nu} = 3023(\text{w}), 2936(\text{w}), 2879(\text{w}), 2793(\text{w}), 1611(\text{s}), 1533(\text{s}), 1509(\text{s}), 1464(\text{m}), 1444(\text{m}), 1416(\text{m}), 1397(\text{s}), 1283(\text{s}), 1224(\text{m}), 1166(\text{s}), 1143(\text{m}), 1061(\text{m}), 1036(\text{m}), 890(\text{m}), 858(\text{w}), 814(\text{m}), 743(\text{w}), 656(\text{w}), 627(\text{w}), 596(\text{w}), 527(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$$

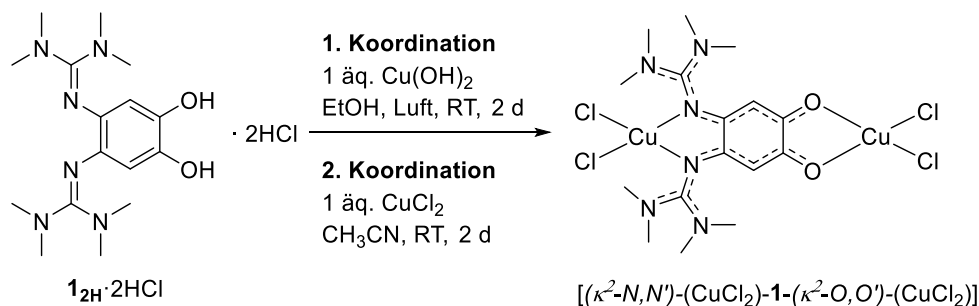
UV/VIS (CH₃CN/(CH₃)₂SO (15:1), *c* = 3.365·10⁻⁵ M, *d* = 1 cm, ε [10³ mol l⁻¹ cm⁻¹]):

$$\lambda(\epsilon) = 215 \text{ (5.63), 282 (4.39), 400 (7.23), } \sim 532 \text{ (485, Schulter) nm.}$$

CV (CH₃CN/(CH₃)₂SO (20:1), 100 mV s⁻¹):

$$E = 0.91 \text{ (E}_{\text{ox1}}); (-1.19, -1.07, -0.91, -0.78, -0.63, -0.31) \text{ (E}_{\text{ox}}), -0.80 \text{ (E}_{\text{red1}}), -1.28 \text{ (E}_{\text{red2}}) \text{ V.}$$

4.7.6 Homobinukleare Komplexe: $[1(\text{CuCl}_2)_2]$ und $[(\text{CuCl}_2)_2 1(\text{CH}_3\text{CN})]^+(\text{SbF}_6^-) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$



$[1(\text{CuCl}_2)_2]$

9.8 mg (0.086 mmol, 1 äq.) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (85 w%) wird zu einer Suspension von $1_{2\text{H}} \cdot 2\text{HCl}$ (31.1 mg, 0.086 mmol, 1 äq.) und 5 ml Ethanol gegeben. Die Reaktionsmischung wird für zwei Tage bei RT an Luft gerührt, ehe das Lösungsmittel entfernt wird. Der Rückstand wird in CH_3CN gelöst (2 · 1.5 ml) und filtriert. Zu dem Filtrat werden 11.3 mg (0.084 mmol, 0.98 äq.) wasserfreies CuCl_2 gegeben und für zwei Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt. Der Rückstand wird mit 2 · 2 ml THF und 2 · 2 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Entfernen von Lösungsmittelresten im Feinvakuum werden 38.5 mg (0.064 mmol, 75% Ausbeute) eines braunen Feststoffs erhalten.^[xxix] Kristalle werden durch Diffusion von Et_2O aus eine CH_3CN -Lösung erhalten.

HR-MS (ESI⁺, CH_3CN):

$$m/z (\%) = 766.7584 (100) [(1)_2\text{CuCl}]^+; 602.6141 (1) [1(\text{CuCl}_2)_2 + \text{H}]^+.$$

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2$, $603.32 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 31.85, H 4.34, N 13.93;

gef.: C 31.34, H 4.68, N 13.89.

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$, $685.42 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 35.05, H 4.71, N 16.35;

gef.: C 35.44, H 4.62, N 16.18.

^[xxix] Wenn das Produkt mit THF und Et_2O (anstatt mit THF und *n*-Hexan) gewaschen wird, wird der dunkelbraune Komplex $[1(\text{CuCl}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ erhalten, welcher besser in CH_3CN löslich ist (2248 cm^{-1} für CH_3CN in dem IR-Spektrum zu sehen).

IR (CsI-Pressling) des lösungsmittelfreien Produkts:

$\tilde{\nu} = 3028(\text{w}), 2971(\text{w}), 2928(\text{w}), 2857(\text{m}), 2803(\text{w}), 1640(\text{s}), 1568(\text{s}), 1527(\text{m}), 1508(\text{s}), 1466(\text{m}), 1464(\text{m}), 1400(\text{s}), 1313(\text{w}), 1300(\text{s}), 1170(\text{m}), 1159(\text{m}), 1063(\text{w}), 1035(\text{w}), 930(\text{w}), 896(\text{w}), 849(\text{w}), 822(\text{m}), 802(\text{m}), 764(\text{w}), 711(\text{w}), 638(\text{w}), 576(\text{w}), 559(\text{w}), 503(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/VIS (CH_3CN , $c = 9.882 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 0.2 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

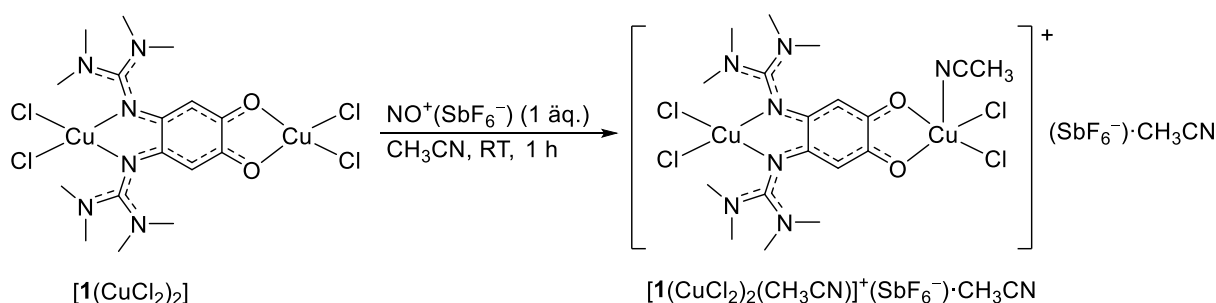
$\lambda(\epsilon) = 207 (31.20), \sim 221 (26.96, \text{Schulter}), 266 (17.76), 367 (21.35), \sim 394 (12.68, \text{Schulter}) \text{ nm}$.

CV (CH_3CN , 100 mV s^{-1}):

$E_{1/2} = -0.43 (1e^- \text{ rev. Red.}, -0.28/-0.57), 0.10 (1e^- \text{ rev. Ox.}, 0.14/0.05) \text{ V}$;

$E_{\text{red}}(\text{irrev.}) = -1.30 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}(\text{irrev.}) = -0.83 \text{ V}$.

$[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+(\text{SbF}_6^-) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$



Zu einer Suspension von 166.0 mg (0.250 mmol, 1 äq.) $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in 4 ml CH_3CN wird eine Lösung von 31.7 mg (0.257 mmol, 1.03 äq.) $\text{NO}^+(\text{SbF}_6^-)$ in 4 ml CH_3CN gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei RT wird die entstandene, grüne Lösung filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand des Filtrats wird mit 3·4 ml THF/ Et_2O (3:1 Mischung) und 3 ml Et_2O gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste werden 227.3 mg (0.247 mmol, 99% Ausbeute) eines grünen Feststoffs erhalten.

HR-MS (ESI^+ , CH_3CN):

$m/z (\%) = 766.7584 (100) [(\mathbf{1})_2\text{CuCl}]^+; 602.6141 (1) [\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2+\text{H}]^+$.

EA ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{F}_6\text{N}_6\text{OSb}$, $921.17 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 26.08, H 3.50, N 12.37;

gef.: C 25.28, H 3.57, N 11.85.

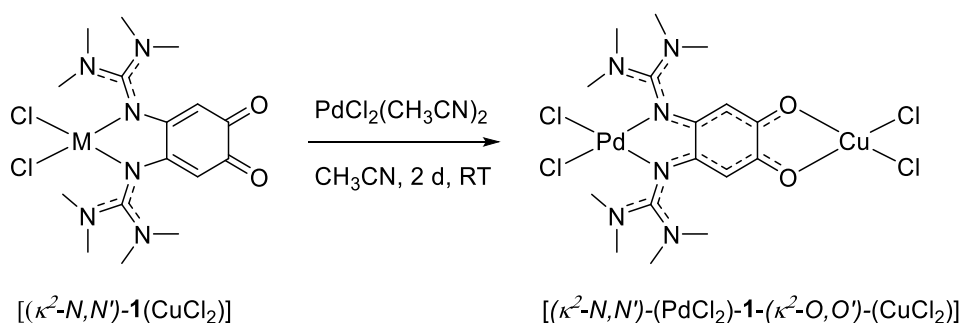
IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3256(\text{w}), 2943(\text{w}), 2887(\text{w}), 2808(\text{w}), 2217(\text{w}), 1646(\text{s}), 1568(\text{s}), 1558(\text{s}), 1504(\text{s}),$
 $1464(\text{m}), 1401(\text{s}), 1287(\text{s}), 1222(\text{w}), 1173(\text{m}), 1159(\text{m}), 1061(\text{w}), 1035(\text{w}), 886(\text{w}),$
 $864(\text{w}), 815(\text{w}), 759(\text{w}), 659(\text{vs}), 580(\text{w}), 507(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$

UV/VIS (CH_3CN , $c = 1.784 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$):

$\lambda(\epsilon) = 212 (45.95), 316 (9.67), \sim 409 (11.75, \text{Schulter}), 437 (12.94) \text{ nm}.$

4.7.7 Heterobinuklearer Komplex $[(\text{PdCl}_2)_1(\text{CuCl}_2)]$



Zu einer Suspension von 133.4 mg (0.285 mmol, 1 äq.) $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]$ in 4 ml CH_3CN werden 73.1 mg (0.282 mmol, 0.99 äq.) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ und weitere 4 ml CH_3CN gegeben. Nach zweitägigem Rühren bei RT wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit THF/ Et_2O (1:1 Mischung, 4·4 ml) und 4 ml Et_2O gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 168.0 mg (0.260 mol, 92% Ausbeute) eines olivgrünen Feststoffs erhalten. Das von Lösungsmittel freie Produkt wird mittels Präzipitation infolge der Zugabe eines Überschusses an Et_2O zu einer CH_3CN Lösung erhalten. Kristalle werden in einer gesättigten Lösung CH_3CN erhalten.

HR-MS (ESI^+ , CH_3CN):

m/z (%) = 944.1680 (100) $[(\mathbf{1})_2\text{CuPdCl}_3]^+$; 1219.9079 (1) $[(\mathbf{1})_2\text{Cu}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^+$, 766.3266 (48) $[(\mathbf{1})_2\text{CuCl}]^+$, 637.9256 (1) $[(\mathbf{1})_2\text{CuPdCl}_4-5\text{H}]^+$, 511.0626 (66) $[(\mathbf{1})_2\text{Cu}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^+$.

EA ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{CuCl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$, $728.30 \text{ g mol}^{-1}$, [%]):

ber.: C 31.85, H 4.34, N 13.93;

gef.: C 31.34, H 4.68, N 13.89.

EA ($C_{16}H_{26}CuCl_4N_6O_2Pd$, $646.19 \text{ g mol}^{-1}$, [%]) des lösungsmittelfreien Produkts:

ber.: C 29.74, H 4.06, N 13.01;

gef.: C 29.84, H 4.88, N 13.17.

IR (CsI-Pressling) des lösungsmittelfreien Produkts:

$\tilde{\nu} = 3031(\text{w}), 2936(\text{w}), 2874(\text{w}), 1636(\text{s}), 1558(\text{s}), 1502(\text{s}), 1459(\text{m}), 1400(\text{s}), 1290(\text{s}),$
 $1170(\text{m}), 1224(\text{w}), 1162(\text{m}), 1107(\text{w}), 1065(\text{w}), 1035(\text{w}), 888(\text{w}), 802(\text{m}), 637(\text{w}),$
 $556(\text{w}), 505(\text{w}), 463(\text{w}) \text{ cm}^{-1}.$

UV/VIS (CH_3CN , $c = 5.583 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon^{xxx} [10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$)

$\lambda(\epsilon) = 216 (8.54), 286 (8.53), 375 (9.82), 394 (10.09), \sim 428 (9.14, \text{Schulter}), \sim 600 (0.46,$
Schulter) nm.

CV (CH_3CN , 100 mV s^{-1}):

$E_{1/2} = 0.08 (1e^- \text{ rev. Ox.}, 0.15/0.01)$

$E_{\text{red}}(\text{irrev.}) = -1.32, -1.91 \text{ V}; E_{\text{ox}}(\text{irrev.}) = -0.91 \text{ V}.$

^[xxx] Das Monomer $[(PdCl_2)I(CuCl_2)]$ liegt mit dessen Dimer in Lösung im Gleichgewicht. ϵ -Werte werden unter der Prämisse angegeben, dass nur das Monomer $[(PdCl_2)I(CuCl_2)]$ vorliegt.

Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9740.
- [3] E. Evangelio, M.-L. Bonnet, M. Cabañas, M. Nakano, J.-P. Sutter, A. Dei, V. Robert, D. Ruiz-Molina, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6666–6677.
- [4] I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar, I. Schlichting, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2253–2277.
- [5] T. Waters, H.-K. Woo, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4282–4291.
- [6] K. Ray, T. Petrenko, K. Wieghardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552–1566.
- [7] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9741–9751.
- [8] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 164–178.
- [9] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 343–348.
- [10] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2957–2971.
- [11] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 23–40.
- [12] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152–2187; *Angew. Chem.* **2007**, *19*, 2200–22.
- [13] J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martinez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-Garcia, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *339*, 17–103.
- [14] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
- [15] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10228–10234; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10374–10380.
- [16] W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356–3358.
- [17] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440–1459.
- [18] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327*, 794–795.
- [19] F. Rohrscheid, A. L. Balch R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1966**, 1542–1551.
- [20] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45–87.
- [21] D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont in P. Gülich, H. Goodwin (Hg.), *Spin Crossover in Transition Metal*, **2004**, 63–95.
- [22] K. Yoshino, M. Kotaka, M. Okamoto, H. Kakihana, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 3005–3009.

- [23] K. Sundaravel, T. Dhanalakshmi, E. Suresh, M. Palaniandavar, *Dalton Trans.* **2008**, 7012–7025.
- [24] D. M. Dooley, M. A. Mc Guirl, D. E. Brown, P. N. Turowski, W. S. McIntire, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, 262–264.
- [25] J. S. Miller, M. Drillon (Hrsg.) *Magnetism. Molecules to materials*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2002**.
- [26] R. M. Buchanan, S. L. Kessel, H. H. Downs, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7894–7900.
- [27] A. Fischer, G. H. Henderson, *Synthesis* **1985**, 641–643.
- [28] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 99–125.
- [29] G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5653–5659.
- [30] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 827–835.
- [31] J. Kaizer, Z. Zsigmond, I. Ganszky, G. Speier, M. Giorgi, M. Réglér, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4660–4666.
- [32] D. Brown, J. T. Ruprecht, G. C. Vogel, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 389–404.
- [33] W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, Stanislav Závliš, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 163–172.
- [34] G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2041–2045.
- [35] R. M. Buchanan, C. Wilson-Blumenberg, C. Trapp, S. K. Larsen, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1986**, 3070–3076.
- [36] W. K. J. Rall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2905–2908.
- [37] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1999**, 2802–2809.
- [38] J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3167–3171.
- [39] O. Kahn, R. Prins, J. Reedijk, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3557–3561.
- [40] P. Verma, J. Weir, L. Mirica, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9816–9825.
- [41] J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 1903–1907.
- [42] G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, O. G. Éllert, Yu. V. Rakitin, L. N. Zakharov, Yu. T. Struchkov, and Yu. N. Saf'yanov, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Division of chemical science* **1992**, *41*, 1813–1818.
- [43] V. I. Ovcharenko, E. V. Gorelik, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, A. V. Krashilina, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10512–10521.

- [44] A. Beni, A. Dei, S. Laschi, M. Rizzitano, L. Sorace, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1804–1813.
- [45] C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9766–9772.
- [46] C. W. Lange, B. J. Conklin, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1276–1283.
- [47] R. M. Buchanan, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3439–3444.
- [48] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951–4957.
- [49] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 880–882; *Angew. Chem.* **1993**, 954–956.
- [50] O.-S. Jung, H. Du Jo, Y.-A. Lee, B. J. Conklin, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 19–24.
- [51] J. Dai, S. Kanegawa, Z. Li, S. Kang, O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4150–4153.
- [52] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275–288.
- [53] L. Horner, K.-H. Weber, *Chem. Ber.* **1963**, 1568–1578.
- [54] S. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 11–34.
- [55] D. Schweinfurth, M. M. Khusniyarov, D. Bubrin, S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10332–10339.
- [56] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Jacobi and P. Schober, *Chem. Eur. J.* **1997**, 733–743.
- [57] K. Heinze, G. Huttner, O. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 593–600.
- [58] K. S. Min, A. G. Dipasquale, A. L. Rheingold, H. S. White, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6229–6236.
- [59] C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3136–3138; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3198–3200.
- [60] L. E. Darago, M. L. Aubrey, C. J. Yu, M. I. Gonzalez, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15703–15711.
- [61] A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 291–324.
- [62] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213–2223.
- [63] C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2740–2746.
- [64] N. V. Loginova, T. V. Koval'chuk, N. P. Osipovich, G. I. Polozov, V. L. Sorokin, A. A. Chernyavskaya, O. I. Shadyro, *Polyhedron* **2008**, *27*, 985–991.
- [65] A. L. Smith, L. A. Clapp, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *Polyhedron* **2010**, *29*, 164–169.

- [66] A. L. Smith, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358–14360.
- [67] G. B. F. Kehrmann, *Chem. Ber.* **1897**, 2096–2103.
- [68] F. B. Tamboura, C. S. J. Cazin, R. Pattacini, P. Braunstein, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3340–3350.
- [69] H. L. L. Horner, *Chem. Ber.* **1956**, 2768–2773.
- [70] M. Nakamura, S. Hara, M. Yamaguchi, Y. Takemori, Y. Ohkura, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, 687–692.
- [71] Z. D. Huang, Y. N. Chen, K. Menon, B. A. Teicher, *J. Med. Chem.* **1993**, 1797–1801.
- [72] G. Umbricht, H.-J. Braun, *Wella AG* **1996**, DE 19653292 C1.
- [73] M. P. Bubnov, N. A. Skorodumova, E. V. Baranov, A. S. Bogomyakov, A. V. Arapova, N. N. Smirnova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *392*, 84–90.
- [74] M. Mitsumi, S. Ohtake, Y. Kakuno, Y. Komatsu, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Yasuda, N. Azuma, Y. Miyazaki, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11710–11720.
- [75] O. Siri, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2002**, 208–209.
- [76] P. Braunstein, O. Siri, J.-P. Taquet, M.-M. Rohmer, M. Bénard, R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12246–12256.
- [77] B. Sarkar, D. Schweinfurth, N. Deibel, F. Weisser, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 250–262.
- [78] J. G. Park, I.-R. Jeon, T. D. Harris, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 359–369.
- [79] S. Kar, B. Sarkar, S. Ghumaan, D. Janardanan, J. van Slageren, J. Fiedler, V. G. Puranik, R. B. Sunoj, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4901–4911.
- [80] D. Schweinfurth, H. S. Das, F. Weisser, D. Bubrin, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1150–1159.
- [81] F. Weisser, R. Huebner, D. Schweinfurth, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5727–5736.
- [82] D. Schweinfurth, Y. Rechkemmer, S. Hohloch, N. Deibel, I. Peremykin, J. Fiedler, R. Marx, P. Neugebauer, J. van Slageren, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3475–3486.
- [83] W.-G. Jia, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, L.-H. Weng, G.-X. Jin, *Organometallics* **2009**, *28*, 3459–3464.
- [84] D. Zhang, G.-X. Jin, *Organometallics* **2003**, *22*, 2851–2854.
- [85] N. Deibel, M. G. Sommer, S. Hohloch, J. Schwann, D. Schweinfurth, F. Ehret, B. Sarkar, *Organometallics* **2014**, *33*, 4756–4765.
- [86] D. Schweinfurth, M. M. Khusniyarov, D. Bubrin, S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10332–10339.

- [87] H. S. Das, A. K. Das, R. Pattacini, R. Hübner, B. Sarkar, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2009**, 4387–4389.
- [88] S. Hohloch, P. Braunstein, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 546–553.
- [89] J.-P. Taquet, O. Siri, P. Braunstein, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6944–6953.
- [90] Q.-Z. Yang, A. Kermagoret, M. Agostinho, O. Siri, P. Braunstein, *Organometallics* **2006**, 25, 5518–5527.
- [91] P. Braunstein, O. Siri, P. Steffanut, M. Winter, Q.-Z. Yang, *C. R. Chim.* **2006**, 9, 1493–1499.
- [92] P. Braunstein, D. Bubrin, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2534–2540.
- [93] A. Paretzki, R. Pattacini, R. Hübner, P. Braunstein, B. Sarkar, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1497–1499.
- [94] Q.-Z. Yang, O. Siri, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2005**, 2660–2662.
- [95] Q.-Z. Yang, O. Siri, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7237–7246.
- [96] J. Xiao, Z. Zhang, D. Wu, L. Routaboul, P. Braunstein, B. Doudin, Y. B. Losovyj, O. Kizilkaya, L. G. Rosa, C. N. Borca, A. Gruverman, P. A. Dowben, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 10329–10340.
- [97] D. A. Kunkel, S. Simpson, J. Nitz, G. A. Rojas, E. Zurek, L. Routaboul, B. Doudin, P. Braunstein, P. A. Dowben, A. Enders, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7143–7145.
- [98] L. Routaboul, P. Braunstein, J. Xiao, Z. Zhang, P. A. Dowben, G. Dalmas, V. Da Costa, O. Félix, G. Decher, L. G. Rosa, B. Doudin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8494–8506.
- [99] B. Doudin, P. Braunstein, L. Routaboul, G. Dalmas, Z. Zhang, P. Dowben, *Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Strasbourg, University of Newbraska Lincoln* **2012**, WO 2012/025878 A1.
- [100] B. Weber, J. Obel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 2474–2479.
- [101] B. Weber, J. Obel, D. Henner-Vásquez, W. Bauer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5527–5534.
- [102] I.-R. Jeon, T. D. Harris, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1006–1008.
- [103] S. M. Malinak, D. T. Rosa, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1998**, 1175–1190.
- [104] M. Schley, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2480–2487.
- [105] A. Y. Girgis, Y. S. Sohn, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1975**, 2327–2331.
- [106] G. A. Fox, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2895–2899.
- [107] C. A. Goss, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4263–4267.
- [108] W. Paw, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2287–2293.
- [109] G. F. A. Gobbi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 2362–2372.
- [110] H.-J. Himmel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, 639, 1940–1952.

- [111] J. W. S. Limtibal, *J. Org. Chem.* **1971**, 3805-3807.
- [112] R. B. Homer, K. W. Alwis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 781.
- [113] M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795–4808.
- [114] V. Vitske, *Dissertation* **2012**, Universität Heidelberg.
- [115] K. B. H. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, 2278–2295.
- [116] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, 836–845.
- [117] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, 1232–1245.
- [118] W. D. Ncgee, K. W. Ruettimann, A. J. Solodar, *Solutia Inc. St Louis*, **2002**, EP 0781272 B1.
- [119] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [120] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790–8797.
- [121] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [122] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst. Sect. E* **2006**, *62*, 3301-3302.
- [123] T. Ishikawa, *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 1555–1564.
- [124] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805–1820.
- [125] J. R. K. Kanamori, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 4698–4701.
- [126] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [127] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833–4845.
- [128] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3360–3363; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3408–3412.
- [129] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1023–1024; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1024–1026.
- [130] H.-J. Himmel, *Top. Heterocycl. Chem.* **2015**, 1–39.
- [131] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620–1631.
- [132] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578–8590.

- [133] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770–4782.
- [134] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [135] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593–1604.
- [136] C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3156–3167.
- [137] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, B. Eberle, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 6039–6050.
- [138] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 19111–19125.
- [139] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10438–10445.
- [140] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15828–15839.
- [141] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5288–5297.
- [142] S. Wiesner, P. Walter, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 5045–5054.
- [143] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Hertel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3467–3485.
- [144] R. Lorenz, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Manuskript in Vorbereitung*.
- [145] C. Krämer, S. Leingang, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 16966–16983.
- [146] A. Hoffmann, O. Bienemann, I. d. Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch. B* **2014**, 69, 589–595.
- [147] T. Rösener, O. Bienemann, K. Sigl, N. Schopp, F. Schnitter, U. Flörke, A. Hoffmann, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13550–13562.
- [148] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 299–304; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 305–309.
- [149] A. Hoffmann, J. Stanek, B. Dicke, L. Peters, B. Grimm-Lebsanft, A. Wetzel, A. Jesser, M. Bauer, M. Gnida, W. Meyer-Klaucke, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4731–4743.

- [150] N. J. Vollmers, P. Müller, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, U. Gerstmann, M. Bauer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11694–11706.
- [151] J. Stanek, N. Sackers, F. Fink, M. Paul, L. Peters, R. Grunzke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2017**, DOI: 10.1002/chem.201703261.
- [152] A. Neuba, M. Rohrmüller, R. Hölscher, W. G. Schmidt, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *430*, 225–238.
- [153] A. Neuba, R. Haase, W. Meyer-Klaucke, U. Flörke, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1714–1718; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1746–1750.
- [154] A. F. Lebkücher, *Dissertation* **2014**, Universität Heidelberg.
- [155] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Hoboken (NJ, US), **2006**.
- [156] J. E. Sundeen, P. H. Ermann, *ER SQUIB & SONS*, **1988**, EP 0342423 A2.
- [157] P. Zanello, *Inorganic electrochemistry. Theory, practice and applications*, RSC Royal Soc. of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [158] J. Hornung, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 39323–39329.
- [159] H. Herrmann, M. Reinmuth, S. Wiesner, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2345–2361.
- [160] L. Yuan, A. R. Sanford, W. Feng, A. Zhang, J. Zhu, H. Zeng, K. Yamato, M. Li, J. S. Ferguson, B. Gong, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10660–10669.
- [161] J. Wu, F. Fang, W.-Y. Lu, J.-L. Hou, C. Li, Z.-Q. Wu, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, Y.-H. Yu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2897–2905.
- [162] X. Wei, G. Zhang, Y. Shen, Y. Zhong, R. Liu, N. Yang, F. Y. Al-Mkhaizim, M. A. Kline, L. He, M. Li, Z.-L. Lu, Z. Shao, B. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2749–2754.
- [163] C. Grundmann, P. Boldt, *Houben-Weyl*, 4. Aufl. *Band 9 (Chinone Teil II)*, **1979**.
- [164] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
- [165] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.
- [166] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [167] S. Frantz, J. Rall, I. Hartenbach, T. Schleid, S. Zális, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 149–154.
- [168] E. I. Solomon, A. B. P. Lever (Hrsg.), *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [169] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, R. T. Weber, *Quantitative EPR. A Practitioners Guide*, Springer Verlag, Wien, **2010**.

- [170] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827–835.
- [171] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16494–16503.
- [172] A. R. Hajipour, F. Mohammadsaleh, *Appl. Organometal. Chem.* **2015**, *29*, 787–792.
- [173] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337–2364.
- [174] F. Damkaci, A. Alawaed, E. Vik, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2197–2200.
- [175] J. Bariwal, E. van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9283–9303.
- [176] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360–4363; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460–4464.
- [177] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951–3954.
- [178] D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887–894.
- [179] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154–1169.
- [180] A. Hoffmann, M. Wern, T. Hoppe, M. Witte, R. Haase, P. Liebhäuser, J. Glatthaar, S. Herres-Pawlis, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4744–4751.
- [181] E. Solomon, M. Lowery, *Science* **1993**, *259*, 1575–1581.
- [182] E. I. Solomon, R. K. Szilagy, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 419–458.
- [183] E. I. Solomon, R. G. Hadt, B. E. R. Snyder, *Isr. J. Chem.* **2016**, *56*, 649–659.
- [184] U. Ryde, M. H. Olsson, K. Pierloot, B. O. Roos, *J. Mol. Biol.* **1996**, *261*, 586–596.
- [185] M. H. Olsson, U. Ryde, B. O. Roos, *Protein Sci.* **1998**, *7*, 2659–2668.
- [186] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [187] Glossary of terms used in bioinorganic chemistry (IUPAC Recommendations 1997), *PAC* **1997**, 1272.
- [188] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 217–245.
- [189] C. Dennison, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 3025–3054.
- [190] G. Chaka, J. L. Sonnenberg, H. B. Schlegel, M. J. Heeg, G. Jaeger, T. J. Nelson, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5217–5227.
- [191] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [192] P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4640–4645.

- [193] Y. Bourne-Branchu, A. Moncomble, M. Corpet, G. Danoun, C. Gosmini, *Synthesis* **2016**, 48, 3352–3356.
- [194] J. M. Neely, M. J. Bezdek, P. J. Chirik, *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 935–942.
- [195] R. J. B. Emmert, *Chem. Ber.* **1931**, 1072–1076.
- [196] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [197] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. A (London)* **1952**, 214, 451–465.
- [198] S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, W. B. Tolman, G. B. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4407–4408.
- [199] C. E. Ruggiero, S. M. Carrier, W. E. Antholine, J. W. Whittaker, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11285–11298.
- [200] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.
- [201] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 697–699.
- [192] S. Hünig, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Lehmanns Media, Berlin, **2008**.
- [203] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8351–8354.
- [204] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [205] Bruker TopSpin 3.5, *Software for NMR data processing*, <https://www.bruker.com/service/support-upgrades/software-downloads/nmr.html>.
- [206] a) G. R. Hanson, K. E. Gates, C. J. Noble, M. Griffin, A. Mitchell, S. Benson, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 903–916; b) G. R. Hanson, K. E. Gates, C. J. Noble, A. Mitchell, S. Benson, M. Griffin, K. Burrage, *XSophe-Sophe-XeprView*, in: *EPR of free radicals in solids: trends in methods and application*, M. Shiotani, A. Lund (Hrsg.) **2004**, Kluwer, New-York.
- [207] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532–536.
- [208] Origin 2017, *Graphik & Analyse*, <http://www.originlab.de/>.
- [209] DENZO-SMN, *Data processing software - Nonius* **1998**, <http://www.nonius.nl>.
- [210] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 und SHELXS-2014, University of Göttingen, **1997** und **2014**.
- [211] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, UK, **1974**.
- [212] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA* **1994**, University of Heidelberg.
- [213] Mercury, Vers. 3.7, The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), **2017**.

- [214] TURBOMOLE, Vers. 7.1 **2016**, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since **2007**, <http://www.turbomole.com>.
- [215] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [216] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [217] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [218] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [219] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [220] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- [221] E. Baerends, D. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 41–51.
- [222] O. Vahtras, J. Almlöf, M. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 514–518.
- [223] B. I. Dunlap, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2113–2116.
- [224] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291.
- [225] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 283–290.
- [226] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [227] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [228] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699–709.
- [229] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Vers. 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2009**, http://www.gaussian.com/g_prod/gv5.htm.
- [230] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- [231] R. A. R. Bauernschmitt **1996**, *Chem. Phys. Lett.*, 454–464.
- [232] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 573–578.
- [233] S. F. Nelson, M. J. R. Junga, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, 55–62.
- [234] I. M. Takakis, P. M. Hadjimihalakis, *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 625–634.
- [235] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783–4789.

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

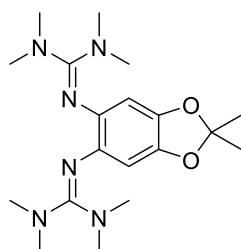
3,6- Q^n	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-benzodioxolen (n gibt die Ladung an)
3,6- Q^n	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-benzodioxolen (n gibt die Ladung an)
ap^n	Amidophenolat (n gibt die Ladung an)
äq.	äquivalent, Äquivalent(e) (<i>engl.</i> : <i>equivalent(s)</i>)
<i>dabq</i>	Bisaminobenzochinon (<i>engl.</i> : <i>diaminobenzoquinone</i>)
bspw.	beispielsweise
<i>bpy</i>	2,2-Bipyridin
<i>btmgb</i>	1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol
CCDC	<i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
Cl_4-Q^n	Tetrachloro-benzodioxolen (n gibt die Ladung an)
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
CV	Cyclovoltammetrie (<i>engl.</i> : <i>cyclic voltammetry</i>)
<i>dabq</i>	Diaminobenzochinon (<i>engl.</i> : <i>diamino-benzoquinone</i>)
<i>dhbq</i>	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon (<i>engl.</i> : <i>2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone</i>)
<i>diox-diox</i> ⁿ	1,1'-Biphenyl-3,3'-4,4'-bisdioxolen (n gibt die Ladung an)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>engl.</i> : <i>density functional theory</i>)
<i>dppf</i>	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DMF	Dimethylformamid
<i>DMEGqu</i>	8-(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)-chinolin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Zustandsdichte (<i>engl.</i> : <i>density of states</i>)
EA	Elementaranalyse
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz (im englischen „EPR“)
ET	Elektronentransfer
<i>et al.</i>	und andere (<i>lat.</i> : <i>et alii</i>)
Et_2O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocen
GC	Gaschromatographie
GFA	guanidinfunktionalisierte(r) Aromat(en)
GFD	guanidinfunktionalisierte(s) Dioxolen(e)
HFK	Hyperfeinkopplung
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOAc	Essigsäure
HOMO	höchstes besetztes MO (<i>engl.</i> : <i>highest occupied molecular orbital</i>)
<i>hppH</i>	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin
HR	high resolution
HS	<i>high-spin</i>
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>hdmeqb</i>	Hexakis-(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)benzol
IET	intramolekularer Elektronentransfer
IR	Infrarot (~780 nm bis 1 mm)
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid

LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
LUMO	niedrigstes unbesetztes MO (<i>engl.: lowest unoccupied molecular orbital</i>)
LS	<i>low-spin</i>
MLCT	Metall-Ligand-Ladungstransfer (<i>engl.: metal-ligand charge transfer</i>)
MLET	Metall-Ligand-Elektronentransfer (<i>engl.: metal-ligand electron transfer</i>)
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
<i>naph</i>	2,7-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)-1,8-diazanaphthalin
NEt ₃	Triethylamin
NMR	Kernspinresonanz (<i>engl.: nuclear magnetic resonance</i>)
NPA	Natural Population Analysis
OAc	Acetatgruppe
<i>phen-Q</i>	9,10-Phenanthrenchinon
<i>phenan-Q</i>	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion
<i>Q</i>	Chinon (<i>engl.: quinone</i>)
R _{Ac}	Acetal-Rest (-C(Me) ₂ -)
R _{Et}	Ethylengruppe des Dioxinrings
R _G	Guanidino-Rest
RI	Resolution of Identity
RMSD	Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (<i>engl.: Root-mean-square deviation</i>)
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
SCE	Kalomelektrode (<i>engl.: Saturated Calomel Electrode</i>)
SET	Ein-Elektronen-Transfer (<i>engl.: single-electron transfer</i>)
SOMO	einfach besetztes MO (<i>engl.: Singly Occupied Molecular Orbital</i>)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (<i>engl.: superconducting quantum interference device</i>)
^t Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
TCNQ	Tetracyanochinodimethan (<i>engl.: tetracyanoquinodimethane</i>)
TDDFT	zeitabhängige DFT (<i>engl.: Time-dependent density functional theory</i>)
^t Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
TDAE	Tetrakis(dimethylamino)ethylen
TDDFT	zeitabhängige DFT (<i>engl.: Time-dependent density functional theory</i>)
<i>ttmgb</i>	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
<i>ttmgbc</i>	2,3,5,6-Tetrakis-(tetramethylguanidino)- <i>p</i> -benzochinon
<i>ttmgn</i>	2,3,6,7-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
<i>ttmgp</i>	2,3,6,7-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
<i>ttmgph</i>	2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin
<i>TMGqu</i>	8-(Tetramethylguanidino)chinolin
THF	Tetrahydrofuran
<i>tpma</i>	Tris(2-pyridylmethyl)amin
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett (~10 bis 380 nm)
vgl.	vergleiche
VIS	sichtbarer Bereich (380 bis 780 nm, <i>engl.: visible</i>)
VT	Valenztautomerie
z.B.	Zum Beispiel

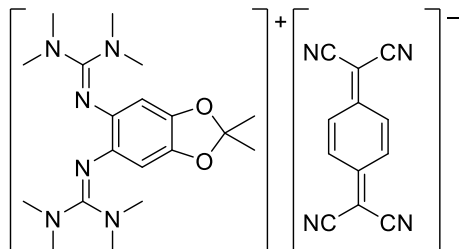
B Symbolverzeichnis

$^{(n)}A$	Termsymbolik für die Angabe elektronischer Zustände; bei BROKEN-SYMMETRY Zuständen erfolgt die Angabe der Multiplizität in Klammern
\angle_{Dieder}	(Schnitt-)Winkel zweier Ebenen in $^\circ$
$^\circ\text{C}$	Grad Celsius – Einheit der Temperatur
\AA	Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)
A_X	Hyperfein-Kopplungskonstante (HFK) der Elektronenspinresonanz zum Kern X (in G) (für A_{iso} liegt eine isotrope HFK vor)
B oder \vec{B}	Magnetische Flussdichte
cm^{-1}	Wellenzahl – Einheit der Energie
$E_{1/2}$	Halbwertspotential eines Redoxprozesses in V
E_{ox}	Potential eines Oxidationprozesses in V
E_{red}	Potential eines Reduktionsprozesses in V
F	Faraday-Konstante
G	Freie Enthalpie
G	Gauß – Einheit der magnetischen Flussdichte \vec{B} (CGS-System);
G_{Kom}	Freie Komproportionierungsenthalpie
g_x	Landé-Faktor (auch g-Faktor; kurz für gyromagnetischer Faktor)
\hat{H}^S	Spin-Hamiltonoperator
H	Enthalpie
I_x	xte Gasphasen-Ionisierungsenergie
J	Joule – Einheit der Energie
J_{X-Y}	magnetische Kopplungskonstante zwischen X und Y
K	Kelvin – Einheit der Temperatur
k_B	Boltzmann-Konstante
K_{Kom}	Komproportionierungskonstante
M	Molarität in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ – Einheit der Konzentration
mol	Mol – Einheit der Stoffmenge
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis in der Massenspektrometrie
${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante im NMR
Oe	Oersted – Einheit der magnetischen Feldstärke \vec{H} (CGS-System)
ppm	“Teile von einer Million“, Millionstel (<i>engl.: parts per million</i>)
\hat{S}	Spinoperator des Hamiltonoperators
S	Entropie
S	Gesamtspin
T	Temperatur in $^\circ\text{C}$ oder K
V	Volumen
V	Volt – Einheit der Spannung
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR)
ε	Extinktionskoeffizient
ε_r	relative Permittivität
λ	Wellenlänge in nm – Energie, bei Kristallstrukturen in \AA
μ_B	bohrsches Magneton
μ_{eff}	effektives Magnetisches Moment
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1} – Energie
χ	magnetische Suszeptibilität

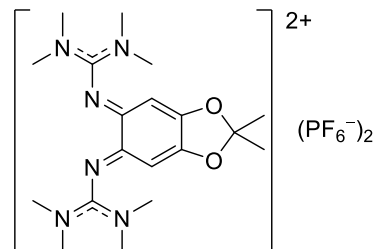
C Verzeichnis neuer Verbindungen



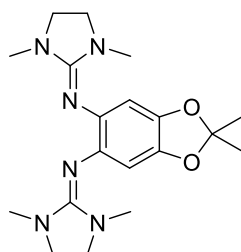
1_{Ac}
 $C_{19}H_{32}N_6O_2$
 376.51 g mol⁻¹



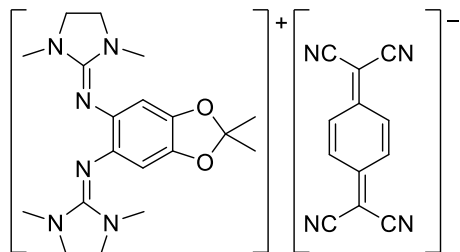
1_{Ac}•+(TCNQ•-)
 $C_{31}H_{36}N_{10}O_2$
 580.70 g mol⁻¹



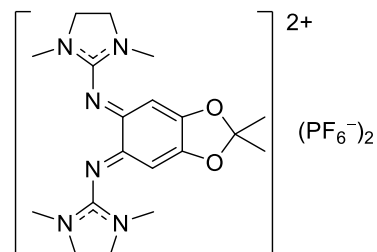
1_{Ac}²⁺(PF₆⁻)₂
 $C_{19}H_{32}F_{12}N_6O_2P_2$
 666.43 g mol⁻¹



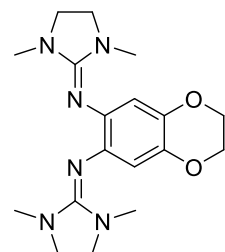
2_{Ac}
 $C_{19}H_{32}N_6O_2$
 372.47 g mol⁻¹



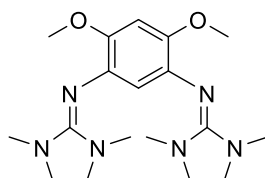
2_{Ac}•+(TCNQ•-)
 $C_{31}H_{32}N_{10}O_2$
 576.67 g mol⁻¹



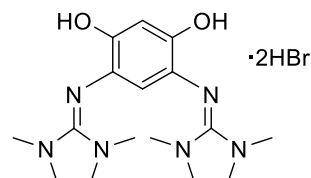
2_{Ac}²⁺(PF₆⁻)₂
 $C_{19}H_{28}F_{12}N_6O_2P_2$
 662.40 g mol⁻¹



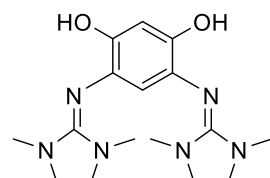
2_{Et}
 $C_{18}H_{26}N_6O_2$
 358.45 g mol⁻¹



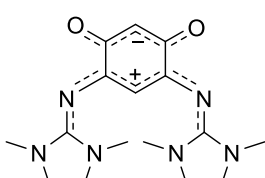
m-2_{Me}
 $C_{18}H_{28}N_6O_2$
 360.46 g mol⁻¹



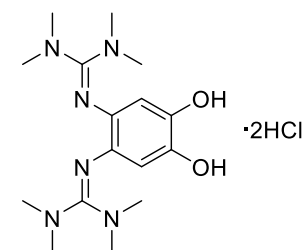
m-2_H•2HBr
 $C_{16}H_{26}Br_2N_6O_2$
 466.18 g mol⁻¹



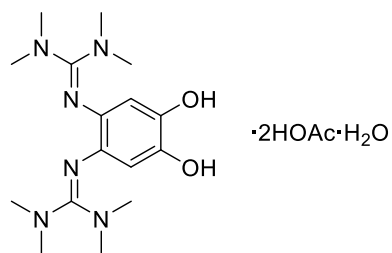
m-2_H
 $C_{16}H_{24}N_6O_2$
 332.41 g mol⁻¹



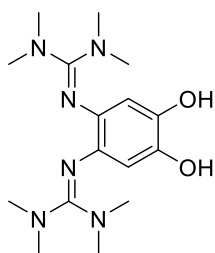
m-2
 $C_{16}H_{22}N_6O_2$
 330.39 g mol⁻¹



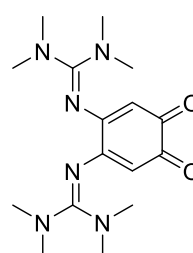
1_{Ac}
 $C_{16}H_{30}Cl_2N_6O_2$
 409.36 g mol⁻¹



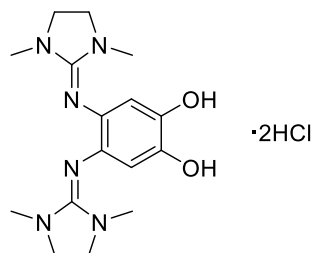
1_{2H}
 $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_7$
 474.56 g mol⁻¹



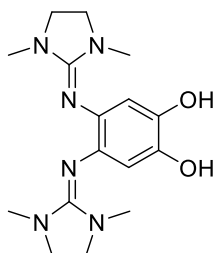
1_{2H}
 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_7$
 336.44 g mol⁻¹



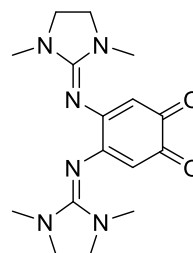
1
 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_7$
 334.42 g mol⁻¹



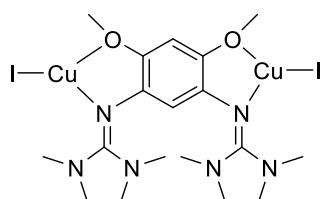
2_{2H}
 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2$
 405.32 g mol⁻¹



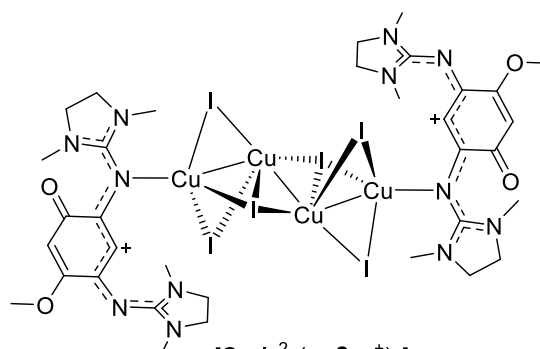
2_{2H}
 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_7$
 332.41 g mol⁻¹



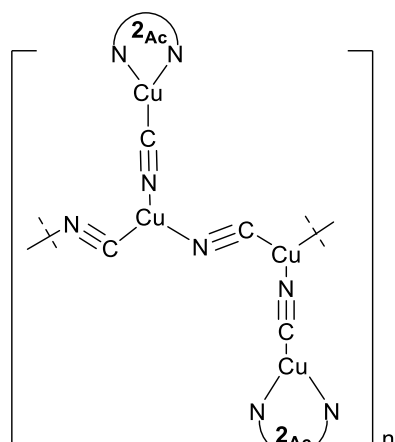
2
 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_7$
 330.39 g mol⁻¹



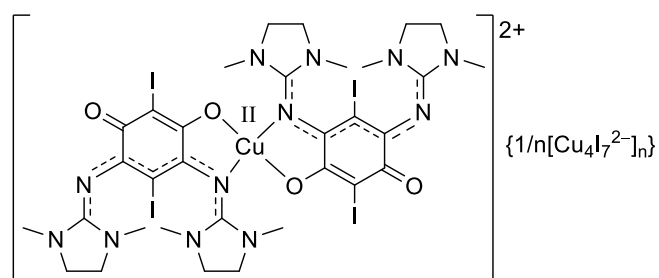
[*m*-2_{Me}(CuI)₂]
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{O}_2$
 741.36 g mol⁻¹



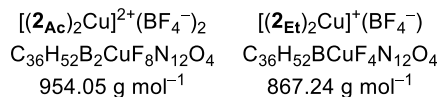
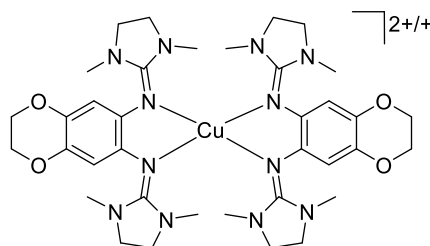
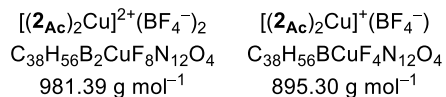
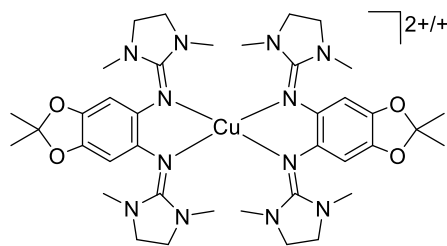
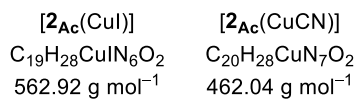
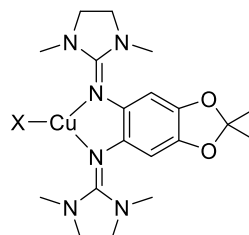
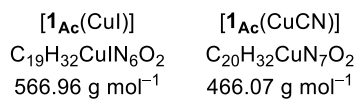
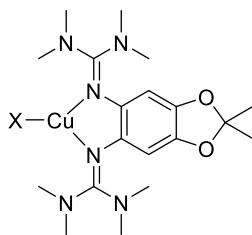
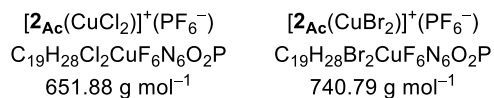
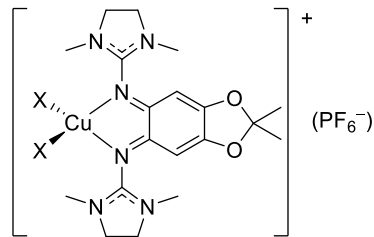
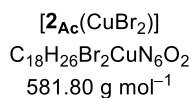
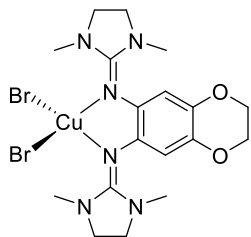
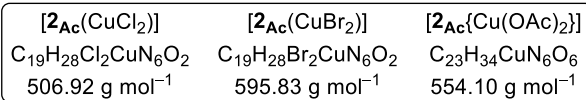
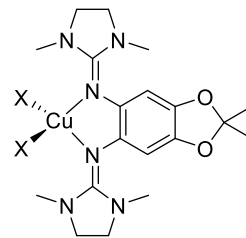
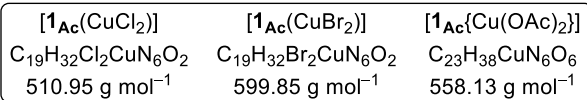
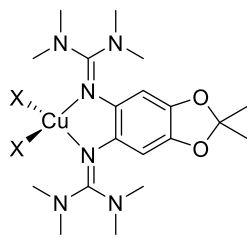
[Cu₄I₆²⁻(*m*-2_{Me}⁺)₂]
 $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{I}_6\text{N}_{12}\text{O}_4$
 1704.45 g mol⁻¹

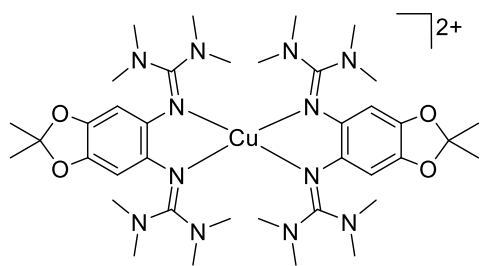


{[2_{Ac}(Cu^ICN)₂]_n}
 $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_2$
 555.63 g mol⁻¹

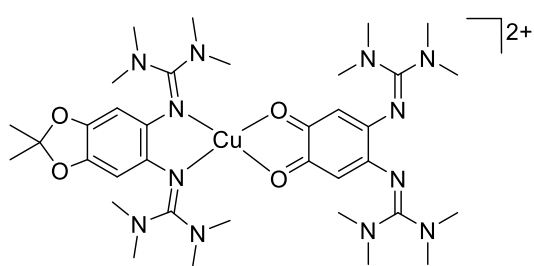


[Cu(*m*-2_{I2})₂]²⁺ {1/*n* [(Cu₄I₇)²⁻]_n}
 $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cu}_5\text{I}_{11}\text{N}_{12}\text{O}_4$
 2370.43 g mol⁻¹

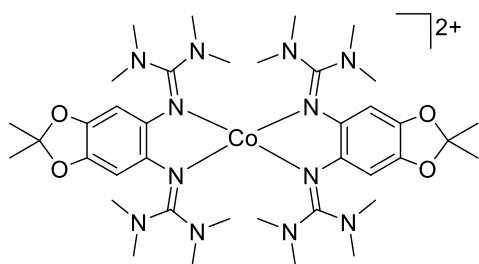




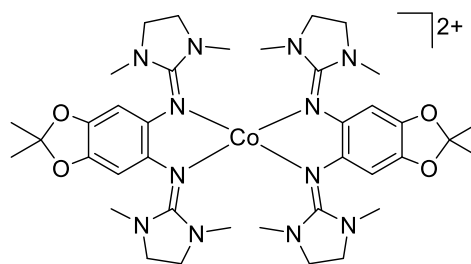
[(1Ac)₂Cu]²⁺(BF₄⁻)₂
 $C_{38}H_{64}B_2CuF_8N_{12}O_4$
 990.16 g mol⁻¹



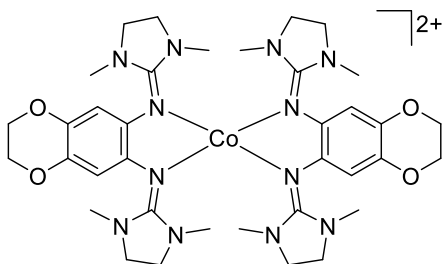
[2Ac(Cu1)]²⁺(BF₄⁻)₂
 $C_{35}H_{58}B_2CuF_8N_{12}O_4$
 948.08 g mol⁻¹



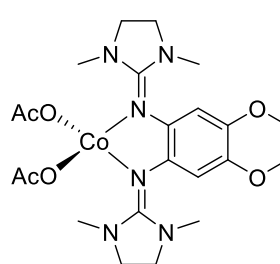
[(1Ac)₂Co]²⁺(BF₄⁻)₂
 $C_{38}H_{64}B_2CoF_8N_{12}O_4$
 990.16 g mol⁻¹



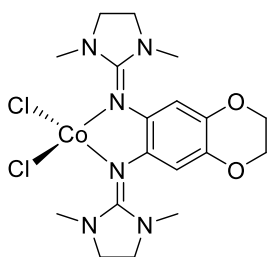
[(2Ac)₂Co]²⁺(BF₄⁻)₂
 $C_{38}H_{56}B_2CoF_8N_{12}O_4$
 977.49 g mol⁻¹



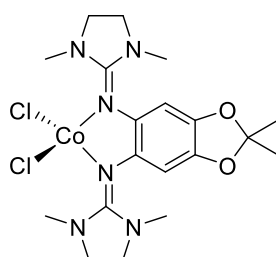
[(2Et)₂Co]²⁺(BF₄⁻)₂
 $C_{36}H_{52}B_2CoF_8N_{12}O_4$
 949.43 g mol⁻¹



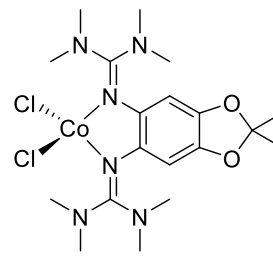
[2Et{Co(OAc)₂}
 $C_{22}H_{32}CoN_6O_6$
 535.47 g mol⁻¹



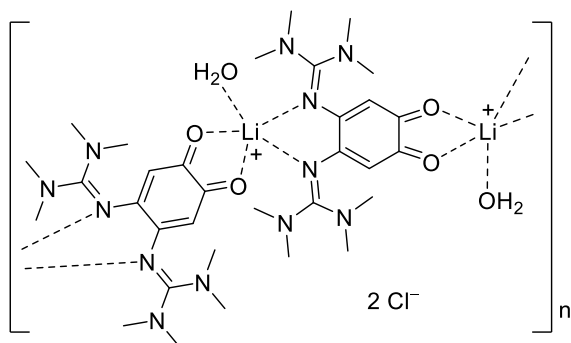
[2Et{CoCl₂}
 $C_{18}H_{26}Cl_2CoN_6O_2$
 488.28 g mol⁻¹



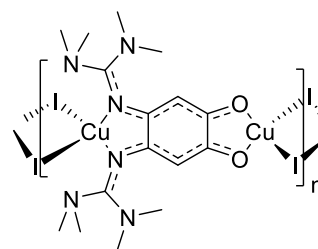
[2Ac{CoCl₂}
 $C_{19}H_{28}Cl_2CoN_6O_2$
 502.31 g mol⁻¹



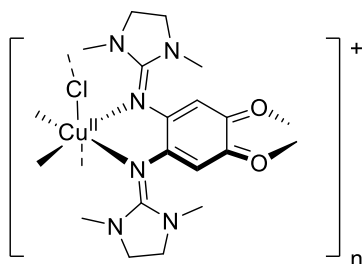
[1Ac{CoCl₂}
 $C_{19}H_{32}Cl_2CoN_6O_2$
 506.34 g mol⁻¹



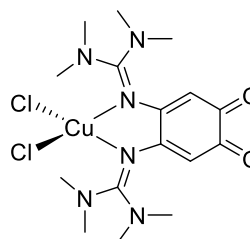
{1/n [Li(H₂O)1]⁺}_n(Cl⁻)
 C₁₆H₂₈ClLiN₆O₂
 394.83 g mol⁻¹



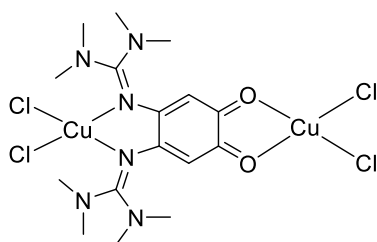
{1/n [1(Cu)2]_n}
 C₁₆H₂₆Cu₂I₂N₆O₂
 715.32 g mol⁻¹



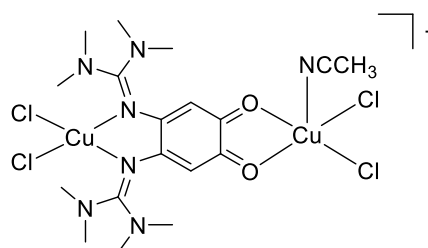
{1/n [2(Cu^{II}Cl)]⁺}_n(Cu^ICl₂⁻)
 C₂₀H₃₈Cu₂I₄N₆O₂
 563.83 g mol⁻¹



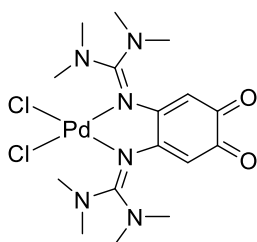
[1(CuCl₂)]
 C₁₆H₂₆Cl₂CuN₆O₂
 468.87 g mol⁻¹



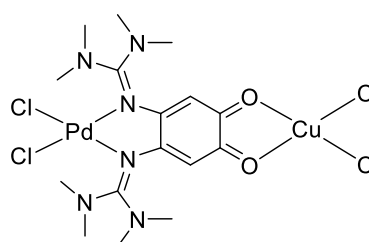
[(CuCl₂)1(CuCl₂)]
 C₁₆H₂₆Cl₄Cu₂N₆O₂
 603.32 g mol⁻¹



[(CuCl₂)1(CuCl₂(CH₃CN))]⁺(SbF₆⁻)
 C₁₆H₂₆Cl₄Cu₂F₆N₆O₂Sb
 880.12 g mol⁻¹



[1(CuCl₂)]
 C₁₆H₂₆Cl₂N₆O₂Pd
 511.74 g mol⁻¹



[(PdCl₂)1(CuCl₂)]
 C₁₆H₂₆Cl₄CuN₆O₂Pd
 646.19 g mol⁻¹

D Kristallstrukturdaten

Die Dokumentation der Kristallstrukturparameter erfolgt auf die gleiche Weise wie in den bereits erschienenen Publikationen. Falls die Kristallstrukturen nicht von *Dr. Elisabeth Kaifer*, sondern von *Prof. Dr. Hubert Wadepohl*, gelöst wurden, ist neben der Ansatznummer (ds...) zusätzlich die interne Nummerierung von *Prof. Dr. Hubert Wadepohl* angegeben.

1Ac: $M_r = 376.51 \text{ g mol}^{-1}$, $0.33 \cdot 0.55 \cdot 0.50 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/c$, $a = 8.999(2) \text{ \AA}$, $b = 20.263(4) \text{ \AA}$, $c = 11.951(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97.03(3)^\circ$, $V = 2162.90 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.156 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 4.6 \text{ to } 58.3^\circ$, Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 11645, independent 5818, $R_{\text{int}} = 0.0313$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.043$, $wR_2(F^2) = 0.130$. Crystals were grown from Et₂O solution. (ds092)

2Ac·H₂O: $M_r = 390.49 \text{ g mol}^{-1}$, $0.60 \cdot 0.40 \cdot 0.30 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/c$, $a = 8.022(16) \text{ \AA}$, $b = 13.315(3) \text{ \AA}$, $c = 18.984(4) \text{ \AA}$, $\beta = 97.51(3)^\circ$, $V = 2010.3(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.290 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 3.7 \text{ to } 61.1^\circ$, Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 11386, independent 5813, $R_{\text{int}} = 0.0680$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.053$, $wR_2(F^2) = 0.141$. Crystals were grown from Et₂O solution. (ds123)

1Ac²⁺(PF₆⁻)₂: $M_r = 666.45 \text{ g mol}^{-1}$, $0.40 \cdot 0.30 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 8.1660(16) \text{ \AA}$, $b = 12.125(2) \text{ \AA}$, $c = 28.503(6) \text{ \AA}$, $\beta = 97.72(3)^\circ$, $V = 6244.96 \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $d_{\text{calcd}} = 1.580 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 3.66 \text{ to } 60.12^\circ$, Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 16150, independent 8220, $R_{\text{int}} = 0.0415$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.052$, $wR_2(F^2) = 0.148$. The product was crystallized by diffusion of Et₂O in a CH₃CN solution. (ds330)

2Ac²⁺(PF₆⁻)₂·CH₃CN: $M_r = 703.47 \text{ g mol}^{-1}$, $0.21 \cdot 0.04 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$, orthorhombic, space group $P bca$, $a = 14.8644(4) \text{ \AA}$, $b = 18.2389(6) \text{ \AA}$, $c = 21.3201(6) \text{ \AA}$, $V = 5780.1(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calcd}} = 1.617 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 4.1 \text{ to } 67.6^\circ$, Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 152345, independent 5195, $R_{\text{int}} = 0.1393$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R(F) = 0.056$, $wR(F^2) = 0.149$. The product was crystallized by diffusion of Et₂O in a CH₃CN solution. (ds340, hi_ds13)

2Et: $M_r = 358.45 \text{ g mol}^{-1}$, $0.180 \cdot 0.082 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 10.22581(9) \text{ \AA}$, $b = 13.92238(11) \text{ \AA}$, $c = 13.83263(11) \text{ \AA}$, $\beta = 110.8431(9)^\circ$, $V = 1840.44(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.294 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 4.668 \text{ to } 70.792^\circ$, Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T =$

120 K, measured reflections 60200, independent 3516, $R_{\text{int}} = 0.0299$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.033$, $wR_2 = 0.083$. Crystals are gained in a saturated and heated Et₂O solution. (dsms06, hi_ds18)

1₂H·2HCl: $M_r = 409.36 \text{ g mol}^{-1}$, $0.207 \cdot 0.052 \cdot 0.021 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1$, $a = 23.0159(2) \text{ \AA}$, $b = 8.11481(8) \text{ \AA}$, $c = 33.4474(3) \text{ \AA}$, $\beta = 91.4568(8)^\circ$, $V = 6244.96 \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $d_{\text{calcd}} = 1.306 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.842$ to 70.823° , Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 521305, independent 23691, $R_{\text{int}} = 0.0864$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.044$, $wR_2 = 0.113$. Crystals are gained by diffusion of Et₂O in a solution of DMSO. (ds142, hi_ds8)

2₂H·2HCl: $M_r = 405.33 \text{ g mol}^{-1}$, $0.55 \cdot 0.35 \cdot 0.20 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 8.135(2) \text{ \AA}$, $b = 13.115(3) \text{ \AA}$, $c = 9.364(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.76(3)^\circ$, $V = 994.00 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calcd}} = 1.354 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 5.36$ to 60.04° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 10173, independent 2908, $R_{\text{int}} = 0.0402$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.038$, $wR_2 = 0.117$. Crystals are gained by diffusion of Et₂O in a solution of dimethyl sulfoxide (ds177). **2₂H·2HCl**: $M_r = 405.33 \text{ g mol}^{-1}$, $0.50 \cdot 0.40 \cdot 0.30 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 15.092(3) \text{ \AA}$, $b = 8.6960(17) \text{ \AA}$, $c = 16.426(3) \text{ \AA}$, $\beta = 117.05(3)^\circ$, $V = 1920.0(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.402 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 4.96$ to 59.42° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 9906, independent 4961, $R_{\text{int}} = 0.0284$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.041$, $wR_2 = 0.111$. Crystals are gained by diffusion of Et₂O in a solution of dimethyl sulfoxide. (ds177_b)

m-2₂Me: $M_r = 360.46 \text{ g mol}^{-1}$, $0.50 \cdot 0.20 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 15.248(3) \text{ \AA}$, $b = 6.7740(14) \text{ \AA}$, $c = 19.223(4) \text{ \AA}$, $\beta = 103.52(3)^\circ$, $V = 1930.5(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.240 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 5.50$ to 55.06° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 8860, independent 4433, $R_{\text{int}} = 0.0357$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.073$, $wR_2(F^2) = 0.201$. Crystals were grown from Et₂O solution. (ds116)

m-2₂H·2HBr: $M_r = 530.28 \text{ g mol}^{-1}$, $0.22 \cdot 0.20 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$, triclinic, space group $P 1$, $a = 9.6790(19) \text{ \AA}$, $b = 10.248(2) \text{ \AA}$, $c = 11.829(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.18(3)^\circ$, $\beta = 70.56(3)^\circ$, $\gamma = 81.03(3)^\circ$, $V = 1092.0(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calcd}} = 1.613 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 5.50$ to 55.06° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 22599, independent 6408, $R_{\text{int}} = 0.0532$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.039$, $wR_2(F^2) = 0.084$. Crystals are gained by diffusion of Et₂O in a solution of CH₃OH. (dssl723)

[Cu₄I₆²⁻(**m-2Me**⁺)₂]: $M_r = 360.46 \text{ g mol}^{-1}$, $0.40 \cdot 0.35 \cdot 0.35 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 11.154(2) \text{ \AA}$, $b = 12.147(2) \text{ \AA}$, $c = 18.486(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.22(3)^\circ$, $V = 2472.2(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calcd}} = 2.292 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 4.46$ to 60.00° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 13328, independent 7130, $R_{\text{int}} = 0.0279$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.037$, $wR_2(F^2) = 0.092$. Crystals were grown from CH₃CN solution. (dssp09)

[(**m-2I2**)₂Cu]²⁺{1/n [Cu₄I₇²⁻]_n}: $M_r = 1216.95 \text{ g mol}^{-1}$, $0.30 \cdot 0.25 \cdot 0.20 \text{ mm}^3$, triclinic, space group $P 1$, $a = 7.8300(16) \text{ \AA}$, $b = 17.644(4) \text{ \AA}$, $c = 26.404(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.85(3)^\circ$, $\beta = 89.78(3)^\circ$, $\gamma = 79.36(3)^\circ$, $V = 3582.5(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 2.256 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 2.36$ to 60.18° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 74230, independent 20939, $R_{\text{int}} = 0.0511$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.043$, $wR_2(F^2) = 0.125$. Crystals were gained by diffusion of toluene in CH₃CN solution. (dssl709_2)

[**1Ac**(CuCl₂)]: $M_r = 510.95 \text{ g mol}^{-1}$, $0.35 \cdot 0.25 \cdot 0.20 \text{ mm}^3$, orthorhombic, space group $F dd2$, $a = 20.443(4) \text{ \AA}$, $b = 37.518(8) \text{ \AA}$, $c = 12.751(3) \text{ \AA}$, $V = 9780(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $d_{\text{calcd}} = 1.388 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 3.92$ to 60.08° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 7141, independent 6990, $R_{\text{int}} = 0.0309$. Crystals were grown from Et₂O solution (ds106). [**1Ac**CuCl₂] $\cdot 0.6 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$: $M_r = 554.21 \text{ g mol}^{-1}$, $0.30 \cdot 0.30 \cdot 0.20 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $C 2/c$, $a = 18.354(4) \text{ \AA}$, $b = 13.463(3) \text{ \AA}$, $c = 23.882(5) \text{ \AA}$, $\beta = 102.63(3)^\circ$, $V = 5758(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calcd}} = 1.279 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- K_α radiation (graphite monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\Theta_{\text{range}} 4.38$ to 59.22° . measured reflections 12872, independent 6616, $R_{\text{int}} = 0.0368$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.0791$, $wR_2(F^2) = 0.2540$. Crystals were grown by diffusion of *n*-hexane in a solution of THF. (ds105)

[**1Ac**(CuBr₂)]: $M_r = 599.87 \text{ g mol}^{-1}$, $0.30 \cdot 0.20 \cdot 0.10 \text{ mm}^3$, orthorhombic, space group $F dd2$, $a = 20.739(4) \text{ \AA}$, $b = 38.076(8) \text{ \AA}$, $c = 12.761(3) \text{ \AA}$, $V = 10077(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $d_{\text{calcd}} = 1.582 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 4.28$ to 60.42° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 45279, independent 7400, $R_{\text{int}} = 0.0675$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.038(F)$, $wR_2(F^2) = 0.081$. Crystals were grown from THF solution. (ds321)

[**1Ac**{Cu(OAc)₂}] : $M_r = 558.13 \text{ g mol}^{-1}$, $0.30 \cdot 0.20 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$, monoclinic space group $P 2_1/c$, $a = 7.6220(15) \text{ \AA}$, $b = 12.450(3) \text{ \AA}$, $c = 28.674(6) \text{ \AA}$, $\beta = 95.73(3)^\circ$, $V = 2707.4(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.369 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{range}} 5.40$ to 59.58° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 15201, independent 7697, $R_{\text{int}} = 0.0429$. Final R

indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.048$, $wR_2 = 0.113$. Crystals were grown by diffusion of *n*-hexane in Et₂O solution. (dskk16)

[2Ac{Cu(OAc)₂}]·1.25 H₂O (water traces from the applied Cu(OAc)₂·H₂O reagent): $M_r = 576.62 \text{ g mol}^{-1}$, $0.15 \cdot 0.10 \cdot 0.09 \text{ mm}^3$, tetragonal, space group $P 4_1$, $a = 14.24839(5) \text{ \AA}$, $b = 14.24839(5) \text{ \AA}$, $c = 52.7665(5) \text{ \AA}$, $V = 10712.47(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $d_{\text{calcd}} = 1.374 \text{ Mgm}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.4$ to 71.0° , Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 610708, independent 20526, $R_{\text{int}} = 0.0669$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.029$, $wR_2(F^2) = 0.074$. Crystals were gained by diffusion of *n*-hexane in THF. Crystals of [2Ac(Cu(OAc)₂)]·1.25 H₂O were twinned by merohedry. Twin refinement of the possible cases (rotation and reflection combined with or without inversion) revealed the twin operation to be a reflection (twin matrix $M = (0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1)$; $\det M = -1$). Final 2-component refinement was carried out with this matrix to give twin fractions 0.75:0.25). (ds361, hi_ds15)

[2Ac(CuCl₂)]: $M_r = 506.91 \text{ g mol}^{-1}$, $0.40 \cdot 0.30 \cdot 0.25 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 11.934(2) \text{ \AA}$, $b = 33.276(7) \text{ \AA}$, $c = 12.895(3) \text{ \AA}$, $\beta = 110.03(3)^\circ$, $V = 4811.1(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calcd}} = 1.400 \text{ Mgm}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 2.44$ to 64.08° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 32936, independent 16731, $R_{\text{int}} = 0.0504$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.049$, $wR_2(F^2) = 0.142$. Crystals were grown by diffusion of *n*-hexane in a solution of THF. (ds127) [2Ac(CuCl₂)]: $M_r = 506.91 \text{ g mol}^{-1}$, $0.29 \cdot 0.04 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$, orthorhombic, space group $P ca2_1$, $a = 32.8250(9) \text{ \AA}$, $b = 17.4668(3) \text{ \AA}$, $c = 13.3167(3) \text{ \AA}$, $V = 7635.1(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $d_{\text{calcd}} = 1.323 \text{ M} \cdot \text{gm}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.70$ to 71.32° , Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $T = 110 \text{ K}$, measured reflections 240238, independent 14611, $R_{\text{int}} = 0.1175$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F) = 0.065$, $wR_2(F^2) = 0.146$. Crystals are gained in Et₂O. (ds127, hi_ds2)

[2Et(CuBr₂)]: $M_r = 581.81 \text{ g mol}^{-1}$, $0.18 \cdot 0.15 \cdot 0.10 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 11.078(2) \text{ \AA}$, $b = 14.041(3) \text{ \AA}$, $c = 16.044(3) \text{ \AA}$, $\beta = 107.81(3)^\circ$, $V = 2376.0(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.626 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.94$ to 60.10° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 39769, independent 6957, $R_{\text{int}} = 0.0568$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.039$, $wR_2 = 0.080$. Crystals are gained in a saturated tetrahydrofuran solution. (ds414)

[2Ac(CuCl₂)⁺(PF₆⁻)·CH₃CN: $M_r = 692.94 \text{ g mol}^{-1}$, $0.24 \cdot 0.06 \cdot 0.04 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 6.53266(8) \text{ \AA}$, $b = 32.9648(5) \text{ \AA}$, $c = 12.98832(18) \text{ \AA}$, $\beta = 91.3298(11)^\circ$, $V = 2796.25(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.646 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.66$ to 71.15° , Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 107179, independent 5359, $R_{\text{int}} = 0.0475$. Final R

indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1(F^2) = 0.094$, $wR_2(F^2) = 0.234$. The product was crystallized by diffusion of Et₂O in a CH₃CN solution. (ds341, hi_ds14)

[2Ac(CuCN)₂]: $M_r = 695.80 \text{ g mol}^{-1}$, $0.2998 \cdot 0.0527 \cdot 0.0280 \text{ mm}^3$, orthorhombic, space group $P bca$, $a = 23.8806(3) \text{ \AA}$, $b = 9.05356(8) \text{ \AA}$, $c = 29.7483(3) \text{ \AA}$, $V = 6431.71(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calcd.}} = 1.437 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.501$ to 71.135° , Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 195473, independent 6132, $R_{\text{int}} = 0.0677$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.060$, $wR_2 = 0.170$. Crystals are grown in d_8 -THF solution (ds128, hi_ds6)

[(2Ac)₂Cu]⁺(I⁻): $M_r = 935.39 \text{ g mol}^{-1}$, $0.55 \cdot 0.50 \cdot 0.40 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $C2/c$, $a = 13.963(3) \text{ \AA}$, $b = 38.934(8) \text{ \AA}$, $c = 26.525(5) \text{ \AA}$, $\beta = 97.78(3)$, $V = 14287(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $d_{\text{calcd.}} = 1.305 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 2.60$ to 60.12° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 40582, independent 20949, $R_{\text{int}} = 0.0295$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.046$, $wR_2 = 0.142$. Crystals are gained by diffusion of n -hexane in a THF solution. (ds126)

[(2Ac)₂Cu]²⁺(BF₄⁻)·(THF)₂: $M_r = 1183.71 \text{ g mol}^{-1}$, $0.60 \cdot 0.40 \cdot 0.20 \text{ mm}^3$, triclinic, space group $P 1$, $a = 14.764(3) \text{ \AA}$, $b = 15.015(3) \text{ \AA}$, $c = 15.431(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 60.94(3)^\circ$, $\beta = 78.50(3)^\circ$, $\gamma = 89.92(3)^\circ$, $V = 2911.7(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calcd.}} = 1.350 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.10$ to 60.00° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 49640, independent 16932, $R_{\text{int}} = 0.0622$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.062$, $wR_2 = 0.169$. Crystals are gained by diffusion of n -hexane in a tetrahydrofuran (THF) solution. (ds178)

[(2Et)₂Cu]⁺(BF₄⁻)·(C₆H₁₄)_{0.4}: $M_r = 901.71 \text{ g mol}^{-1}$, $0.30 \cdot 0.30 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$, triclinic, space group $P 1$, $a = 11.746(2) \text{ \AA}$, $b = 12.327(3) \text{ \AA}$, $c = 16.886(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.06(3)^\circ$, $\beta = 74.90(3)^\circ$, $\gamma = 75.33(3)^\circ$, $V = 2194.4(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calcd.}} = 1.365 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 4.38$ to 60.06° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 23157, independent 12814, $R_{\text{int}} = 0.0421$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.055$, $wR_2 = 0.139$. Crystals are gained by diffusion of n -hexane in a THF solution. (ds425)

[(2Et)₂Cu]²⁺(BF₄⁻)₂·(CH₃CN)₂: $M_r = 1036.16 \text{ g mol}^{-1}$, $0.097 \cdot 0.075 \cdot 0.066 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $C 2$, $a = 17.1989(3) \text{ \AA}$, $b = 16.3014(3) \text{ \AA}$, $c = 16.7002(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91.966(2)^\circ$, $V = 4679.43(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd.}} = 1.471 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.737$ to 71.263° , Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 90425, independent 15210, $R_{\text{int}} = 0.0431$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.042$, $wR_2 = 0.135$. Crystals are gained by diffusion of toluene in a CH₃CN solution. (ds450, hi_ds22_5)

$[(2\text{Et})_2\text{Co}]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2 \cdot \text{solvent}$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_{13}\text{O}_{4.5}$): $M_r = 1026.55 \text{ g mol}^{-1}$, $0.063 \cdot 0.033 \cdot 0.018 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/c$, $a = 22.6598(13) \text{ \AA}$, $b = 11.5811(4) \text{ \AA}$, $c = 20.0306(11) \text{ \AA}$, $\beta = 116.076(7)^\circ$, $V = 4721.5(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd.}} = 1.444 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 4.345$ to 67.230° , Cu- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 103555, independent 8436, $R_{\text{int}} = 0.1602$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.063$, $wR_2 = 0.169$. Crystals are gained in a solvent mixture (1:6) of CH_3CN and THF. (dsms09, hi_ds19)

$[\text{1Ac}(\text{CoCl}_2)]$: $M_r = 506.34 \text{ g mol}^{-1}$, $0.2040 \cdot 0.1083 \cdot 0.0577 \text{ mm}^3$, orthorhombic, space group $C cc2$, $a = 20.4315(6) \text{ \AA}$, $b = 27.1234(6) \text{ \AA}$, $c = 10.3798(4) \text{ \AA}$, $V = 5752.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calcd.}} = 1.345 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 4.328$ to 60.288° , Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 110 \text{ K}$, measured reflections 61438, independent 5156, $R_{\text{int}} = 0.1481$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.063$, $wR_2 = 0.160$. Crystals are grown in a saturated d_8 -THF solution. (ds135, hi_ds4)

$[\text{2Ac}(\text{CoCl}_2)] \cdot d_8\text{-THF}$: $M_r = 582.46 \text{ g mol}^{-1}$, $0.30 \cdot 0.20 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$, orthorhombic, space group $P na2_1$, $a = 10.497(2) \text{ \AA}$, $b = 22.509(5) \text{ \AA}$, $c = 10.312(2) \text{ \AA}$, $V = 2436.5(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd.}} = 1.380 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 4.28$ to 60.04° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 7161, independent 6883, $R_{\text{int}} = 0.0346$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.041$, $wR_2 = 0.093$. Crystals are grown in a saturated and heated and d_8 -THF solution. (ds246)

$[\text{2Et}(\text{CoCl}_2)] \cdot \text{solvent}$ ($\text{C}_{21.5}\text{H}_{32.5}\text{CoCl}_2\text{N}_6\text{O}_2$): $M_r = 552.86 \text{ g mol}^{-1}$, $0.097 \cdot 0.075 \cdot 0.066 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $C 2$, $a = 28.3580(5) \text{ \AA}$, $b = 11.54142(18) \text{ \AA}$, $c = 32.1864(5) \text{ \AA}$, $\beta = 99.6665(18)^\circ$, $V = 10384.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $d_{\text{calcd.}} = 1.414 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 5.962$ to 61.110° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 164471, independent 15878, $R_{\text{int}} = 0.1148$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.050$, $wR_2 = 0.112$. Crystals are grown in a saturated and heated and THF solution. (dsms02/hi_ds17)

$[\text{2Et}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$: $M_r = 535.47 \text{ g mol}^{-1}$, $0.50 \cdot 0.40 \cdot 0.35 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/n$, $a = 11.948(2) \text{ \AA}$, $b = 35.016(7) \text{ \AA}$, $c = 11.981(2) \text{ \AA}$, $\beta = 98.96(3)^\circ$, $V = 4951.3(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calcd.}} = 1.437 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 2.32$ to 60.42° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 107184, independent 14514, $R_{\text{int}} = 0.0678$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.049$, $wR_2 = 0.127$. Crystals are grown in a saturated and heated and THF solution. (dsms05)

$[\text{2Et}(\text{CoCl}_{2-x}\text{I}_x)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: $M_r = 1089.33 \text{ g mol}^{-1}$, $0.35 \cdot 0.20 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $C 2/c$, $a = 39.448(8) \text{ \AA}$, $b = 11.626(2) \text{ \AA}$, $c = 28.610(6) \text{ \AA}$, $\beta = 126.28(3)^\circ$, $V = 10577(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calcd.}} = 1.368 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 4.16$ to 58.00° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated,

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 24599, independent 12781, $R_{\text{int}} = 0.0607$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.077$, $wR_2 = 0.221$. Crystals are grown in a heated and saturated THF solution. (dsms11)

$\{1/n[\text{Li}(\text{OH}_2)\mathbf{1}]^+\}_n(\text{Cl}^-) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $M_r = 515.79 \text{ g mol}^{-1}$, $0.60 \cdot 0.40 \cdot 0.30 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/c$, $a = 11.915(2) \text{ \AA}$, $b = 13.480(3) \text{ \AA}$, $c = 15.853(3) \text{ \AA}$, $\beta = 102.40(3)^\circ$, $V = 2486.9(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.378 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 4.00$ to 60.02° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 14190, independent 7233, $R_{\text{int}} = 0.0362$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.045$, $wR_2 = 0.1256$. Crystals are grown in the NMR tube from a CD_2Cl_2 solution. (ds244)

$\{1/n[\mathbf{2}(\text{CuCl})]^+\}_n(\text{CuCl}_2^-)$: $M_r = 563.82 \text{ g mol}^{-1}$, $0.1072 \cdot 0.0611 \cdot 0.0191 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $I 2/a$, $a = 10.7620(8) \text{ \AA}$, $b = 7.7504(3) \text{ \AA}$, $c = 25.8990(19) \text{ \AA}$, $\beta = 99.228(7)^\circ$, $V = 2132.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.756 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 3.458$ to 71.581° , Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, measured reflections 46823, independent 2060, $R_{\text{int}} = 0.1217$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.085$, $wR_2 = 0.254$. Crystals are grown in a CH_3CN solution. (ds186, hi_ds)

$\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]\}_n$: $M_r = 715.31 \text{ g mol}^{-1}$, $0.10 \cdot 0.05 \cdot 0.05 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $C 2/c$, $a = 15.329(3) \text{ \AA}$, $b = 10.593(2) \text{ \AA}$, $c = 15.281(3) \text{ \AA}$, $\beta = 108.75(3)^\circ$, $V = 2349.7(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 2.022 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2\theta_{\text{range}} 4.76$ to 56.00° , Mo- K_α radiation (graphite-monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, measured reflections 19949, independent 2842, $R_{\text{int}} = 0.1121$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.046$, $wR_2 = 0.085$. Crystals are gained by diffusion of Et_2O in a CH_3CN solution. (ds399)

$[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: $M_r = 509.92 \text{ g mol}^{-1}$, $0.25 \cdot 0.20 \cdot 0.10 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/c$, $a = 14.834(3)$, $b = 13.841(3)$, $c = 12.032(2) \text{ \AA}$, $\beta = 111.23(3)^\circ$, $V = 2302.7(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.471 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- K_α radiation (graphite monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $2\theta_{\text{range}} 4.16$ to 60.26° . Reflections measd. 39837, indep. 6773, $R_{\text{int}} = 0.0656$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.045$, $wR_2 = 0.118$. Crystals are grown by diffusion of Et_2O in a CH_3CN solution. (dses29)

$[\mathbf{1}(\text{PdCl}_2)]$: $M_r = 511.73 \text{ g mol}^{-1}$, $0.14 \cdot 0.03 \cdot 0.02 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/c$, $a = 12.37216(9)$, $b = 13.61634(9)$, $c = 14.47294(11) \text{ \AA}$, $\beta = 104.3055(7)^\circ$, $V = 2362.56(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.439 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $2\theta_{\text{range}} 3.687$ to 70.907° . Reflections measd. 115114, indep. 4547, $R_{\text{int}} = 0.0443$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.023$, $wR_2 = 0.051$. Crystals are grown from a saturated CH_3CN solution. (ds420, hi_ds20)

$[(\mathbf{1})\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{1Ac})]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$: $M_r = 948.09 \text{ g mol}^{-1}$, $0.1 \cdot 0.1 \cdot 0.1 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $P 2_1/c$, $a = 28.1904(4)$, $b = 10.63479(19)$, $c = 14.79528(17) \text{ \AA}$, $\beta = 92.7530(11)^\circ$, $V = 4430.48(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.421 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Cu- K_α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $2\theta_{\text{range}} 4.444$ to 70.848° . Reflections measd. 60204, indep. 8476, $R_{\text{int}} = 0.0457$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.095$, $wR_2 = 0.284$. Crystals are grown from a saturated CH_3CN solution. (ds141, hi_ds7)

$[(\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})) \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN}]$: $M_r = 675.15 \text{ g mol}^{-1}$, $0.35 \cdot 0.20 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$, triclinic, space group $P 1$, $a = 9.2040(18)$, $b = 11.018(2)$, $c = 16.514(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.93(3)^\circ$, $\beta = 101.64(3)^\circ$, $\gamma = 102.36(3)^\circ$, $V = 1578.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.399 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- K_α radiation (graphite monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $2\theta_{\text{range}} 4.24$ to 60.02° . Reflections measd. 17032, indep. 9184, $R_{\text{int}} = 0.0443$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.049$, $wR_2 = 0.123$. Crystals are grown by diffusion of Et_2O in a CH_3CN solution. (dses32)

$[(\text{PdCl}_2)\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: $M_r = 1374.44 \text{ g mol}^{-1}$, $0.40 \cdot 0.25 \cdot 0.20 \text{ mm}^3$, triclinic, space group $P 1$, $a = 6.5990(13)$, $b = 10.278(2)$, $c = 19.376(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.62(3)^\circ$, $\beta = 97.12(3)^\circ$, $\gamma = 91.83(3)^\circ$, $V = 1293.9(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.764 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Mo- K_α radiation (graphite monochromated, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $2\theta_{\text{range}} 4.00$ to 60.28° . Reflections measd. 22049, indep. 7603, $R_{\text{int}} = 0.0827$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.071$, $wR_2 = 0.202$. Crystals are grown from a CH_3CN solution. (ds398)

Liste wissenschaftlicher Beiträge

Teile der vorliegenden Dissertation sind bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf Konferenzen, in Seminaren und auf einer Sommerschule vorgestellt worden.

Publikationen:

- III “*Inter- and Intramolecular Electron Transfer in Copper Complexes: Electronic Entatic State with Redox-Active Guanidine Ligands*”
D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl and H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, DOI: 10.1002/chem.201703611.
- II “*Homo- and Heterobinuclear Cu and Pd Complexes with a Bridging Redox-Active Bisguanidino-Substituted Dioxolene Ligand: Electronic Structure and Metal-Ligand Electron Transfer*”
D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, DOI: 10.1002/chem.201702053.
- I “*Copper Complexes of New Redox-Active 4,5-Bisguanidino-Substituted Benzodioxole Ligands: Control of the Electronic Structure by Counter-Ligands, Solvent and Temperature*”
D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 16187-16199; DOI: 10.1002/chem.201602402.

Vorträge:

- IV “*4,5-Bisguanidino funktionalisierte o-Benzochinone als redoxaktive Brückenliganden*”
13. Koordinationschemietreffen, Potsdam, Deutschland, 05.03. - 07.03.2017.
- III “*Redoxaktive Bisguanidine – Kupferkomplexe und ihre elektronische Struktur*”
Skilizium, Engelberg, Schweiz, 13.03. - 16.03.2016.
- II “*GFC - [N,O]-Brückenliganden*”
Skilizium, Champéry, Schweiz, 21.02. - 27.02.2015.
- I “*Elektronische Kommunikation zwischen redoxaktiven Guanidinylfunktionalisierten Aromaten und Übergangsmetallen*”
10. Koordinationschemietreffen, Kaiserslautern, Deutschland, 02.03. - 04.03.2014.

Posterbeiträge:

- II “*Redox-Active Bisguanidines in Copper Complexes - Control of the Electronic Structure*”
6th EuChMS, Sevilla, Spanien, 11.09. - 15.09.**2016**.
- I “*GFQ - guanidine functionalized quinone – a new redox active ligand and its coordination chemistry*”
MPI Summer School 2015 Methods in Molecular Energy Research: Theory and Spectroscopy, Gelsenkirchen, Deutschland, 30.08. - 04.09.**2015**.

Alle Rechte zur Adaption der oben genannten Publikationen wurden über RightsLink® eingeholt.

Danksagung

Nach 4 ½ Jahre im Labor und knapp 3 Monate am Schreibtisch ist es geschafft. Juhu. Es ist mir eine Freude allen zu danken, die in unterschiedlichster Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Es auch denen zu danken, die hier nicht namentlich erwähnt sind oder in meinem Schreibfieber einfach vergessen wurden.

Der erste Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel*. Sein Forschergeist gepaart mit seiner ruhigen und sachlichen Art ermöglicht eine sehr gute Arbeitsatmosphäre und ist beste Voraussetzung, um sich schwierigen Fragestellungen der Grundlagenforschung zu stellen. Die erlebte Freiheit, stetige Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen, das Fordern und Fördern sind sehr wertvoll beim „Bohren der dicken Bretter“ gewesen. Vielen Dank *Herr Himmel*.

Herrn *Prof. Peter Comba* ist auch aufgrund seiner Expertise auf dem Gebiet der Kupferkoordinationschemie erste Wahl als Zweitgutachter und ich möchte Ihnen danken, dass Sie das Koreferat angenommen haben.

Neben der Arbeit im Labor ist ein großer Teil der Zeit im Praktikum bei den „Erstis“ verbracht worden. An dieser Stelle sei der Chefin des Praktikums *Dr. Elisabeth Kaifer* Danke gesagt. Ihr Engagement und „Herzblut“ für das Praktikum ist auf die Doktoranden übertragend. Das Ohr für Verbesserungsvorschläge von Studenten und Doktoranden stets offen, hat geholfen der großen „wilden Horde“ von „Erstis“ zusammen mit *Julian* die ersten Schritte im Labor anzuleiten.

Fachlich gilt *Lizzy* für das Lösen der Kristallstrukturen zu danken. Dem X-Ray Team (*Lizzy, Ute, Jana, Anna* (neu), *Anna* (alt :-)) ist an dieser Stelle zu danken. Viele meiner Kristallstrukturen habe ich dem Einsatz von *Ute* zu verdanken, dass sie den dritten oder vierten Kristall auch noch in hartnäckigen Fällen ausprobiert hat. Waren die Kristalle zu klein oder zu schlecht, ist *Heidrun Haungs* und *Prof. Dr. Hubert Wadepohl* zu danken, dass sie diese „Drecks kristalle“ (Zitat *Prof. Wadepohl*) in teilweise Wochenendmessungen vermessen und lösen konnten. *Cornelia Vetter, Ute Gärtner* und *Uta Wiesinger*, ist für ihren Einsatz bei der Elementaranalyse zu danken. *Martin* an der Chemikalienausgabe, *Herr Helm* an der Pforte, den Techniker im Hause (*Feinmechaniker, Schlosser, Elektriker, Glasbläser...*), den Computeradministratoren *Dr. Bodo Martin, Dr. Olaf Hübner* und insbesondere *Julian* sei an dieser Stelle Dank ausgerichtet. Der Massenabteilung von *Dr. Jürgen Gross* ist *Doris Lang, Iris Mitsch*, und *Norbert Nieth* ist für die schnellen und fachfertigen Massenmessungen zu danken, auch wenn das Probenfach mit den sperrigen Schlenkkolben bis oben voll quoll. *Claudia Dienemann* (AK *Krämer*) ist für die schnellen ESI-Messungen zu danken. *Dr. Johannes Straub* (Alumni AK *Comba*) möchte ich für das gemeinsame Messen der spektroelektrochemischen Experimente danken. *Christoph Krämer* und *Unterswasserhockey-Konrad* gilt mein Dank für das Messen der SQUID-Proben. *Dr. Marion Kerschers*‘ ESR-Know-How (und Aufbau der neuen Kühleinheit) ist sehr wichtig für diese Arbeit gewesen. Vielen Dank, *Marion*, für deine Tipps zu den ESR-Messungen und zu Simulationen von ESR-Spektren. In der Anfangsphase meiner Doktorarbeit ist *Christine* sehr hilfreich gewesen, ihr Wissen über den Paramagnetismus hat mich so manches Stück weniger Unwissend gemacht.

In den letzten Monaten im Labor hat mich *Simone Leingang* tatkräftig unterstützt. Vielen Dank, *Simone*. Meinen Forschis *Sebastian Pallmann*, *Kai Kohler*, *Christoph Hendrich*, *Martin Schnurr* und meiner „Bachelorin“ *Elisa Schneider* ist zu danken, dass sie Einsatz, Wissbegier und einen langen Atem mitgebracht haben, sodass es mir stets viel Freude bereitet hat, ihr Forschungspraktikum zu „betreuen“.

In den letzten Augustwochen ist der halbe Arbeitskreis mit Lesehäppchen (oder größeren Brocken) dieser Arbeit versorgt worden. Für das Korrektuuuurlesen möchte ich mich insbesondere bei *Sven*, *Sebastian Haaf*, *Julian*, *Roxana*, *Benjamin*, *Konrad*, *Florian*, *Anna*, *Hendrik*, *Christoph*, *Fabian*, *Nina*, *Lutz*, *Olaf* und *Marion* herzlich bedanken.

Karin, bei Dir möchte ich mich besonders für deine herzliche Art bedanken, der *AK Himmel* hat großes Glück mit Dir. Nicht nur bei der Bewältigung von verwaltungstechnischen Formularitäten (Suche nach dem Passagierschein A38) warst Du eine ungemein wichtige Hilfe. Danke.

Der *AK Himmel* ist ein Ort, in dem man sich neben dem Auseinandersetzen wissenschaftlicher Art auch einfach wohlfühlen kann. Allen aktuellen wie ehemaligen Doktoranden, sowie festen Angestellten danke ich für die für die super Arbeitsatmosphäre, die jenseits der Arbeit im FAB, in Kochabende, in Ski- oder Kinoseminare gipfelt. Es war schön und sehr, sehr lustig. Vielen Dank.

Dass ich zeitweise nicht in der wissenschaftlichen Versenkung verschwunden bin, ist in Freundschaft insbesondere *Golo*, *Sandra*, *Alex*, *Hendrik*, *Ekaterine*, *Anna*, *Anna*, *Stefan*, *Sebastian*, *Ludger* und *Flo* zu danken. Danke :-).

Wenn ich am Wochenende in der Heimat war, hat man das am Mändig gehört, zumal man am Wochenende auch aufgefordert worde isch, Badisch zu rede. Mei Wurzle sin am Rande des Schwarzwalds und es hät mi immer wiedr gfreut zu Freunde und de Familie Haim zu komme. Im Laufe der Jahr hät sich ä super Grupp gebildet. Es isch immer wieder scheen mit Euch zämme, ob in Niederwasser, uff Fasnet, in Bühl oder wo au immer...

Auch wenn dahaim am Tisch eine Mischung aus Badisch und Hochdeutsch gesprochen wird, wechle ich wieder ins Hochdeutsche. Meiner Familie habe ich so ziemlich alles zu verdanken. So ist diese Arbeit meiner Familie gewidmet. Vielen Dank für die stetige Unterstützung, für die „Wurzeln und Flügel“.

Am 01.01.2013 hat mein Vertrag als Doktorand begonnen. Noch wichtiger ist, dass ich an diesem Tag *Kathrin* im Karlstor kennengelernt habe. Was beim Tanzen gepasst hat („Ihr tanzt beide gleich verrückt.“), hat zeigt, passt super zusammen. Ich möchte Dir für so vieles Danke sagen. Danke!!!

EIDESSTÄTTLICHE VERSICHERUNG

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

- I. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Redox- und Koordinationschemie von Bisguanidderivaten des Catechols und *o*-Benzochinons“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
- II. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
- III. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- IV. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
- V. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Datum, Ort

Unterschrift (David Fridolin Schrempf)

