

Guanidino-funktionalisierte Aromaten
mit Redoxabhängiger Fluoreszenz

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
M. Sc. Conrad Wagner
aus Ilhéus (Bahia), Brasilien

2020

Guanidino-funktionalisierte Aromaten mit Redoxabhängiger Fluoreszenz

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
M. Sc. Conrad Wagner
aus Ilhéus (Bahia), Brasilien

Tag der Disputation: 09. Oktober 2020

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

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von März 2015 bis Februar 2020 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde von Felix Zeller und Franka Kreis im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten, sowie von Philippe Wagner, Sebastian Grieger, Constanze Sydow und Dennis Popp im Zuge des Anorganisch-Chemischen Forschungspraktikums in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Große Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wie aus der Liste wissenschaftlicher Beiträge am Ende dieser Arbeit zu entnehmen ist.



Ja, kleine Schnecke,
besteig den Fuji, aber
langsam, langsam!

Kobayashi Issa (1763-1828)

Kurzzusammenfassung

Guanidino-funktionalisierte Aromaten (GFA) sind starke Elektronendonoren und besitzen eine hohe Lewis- und Brønsted-Basizität. Sie sind daher als Reagenzien für Protonengekoppelte Elektronentransfer-Reaktionen (PCET-Reaktionen) sowie als redoxaktive Liganden geeignet. Diese Dissertation beschreibt die erstmalige Substitution der aromatischen Protonen eines Tetrakisguanidino-GFA mittels einer C–C-Bindungsknüpfung. Durch Einführung von zwei *para*-ständigen Ethinylgruppen zusätzlich zu vier elektronenschiebenden Guanidinogruppen an den aromatischen Benzolring entsteht ein Ligandensystem mit redoxabhängiger Fluoreszenz. Während die reduzierten Spezies in allen Protonierungsstufen fluoreszieren, führt die zweifache Oxidation des GFA zur Dearomatisierung und einer vollständigen Fluoreszenzlöschung des Systems.

Die redoxabhängige Fluoreszenz bildet zusammen mit der Brønsted-Basizität die Grundlage für den Einsatz der vierfach guanidino-funktionalisierten Diethinylbenzole als Fluoreszenzsonden in PCET-Reaktionen. Ausgehend von der zweifach oxidierten, fluoreszenzgelöschten Spezies können verschiedene organische Substrate oxidiert werden. Hierbei werden zwei Elektronen und zwei Protonen vom Substrat auf den GFA übertragen, der in die fluoreszenzaktive, reduzierte und zweifach protonierte Form überführt wird. Der Reaktionsfortschritt wird durch die Änderung des Fluoreszenzsignals verfolgt und auf diese Weise kinetische Daten über PCET-Reaktionen erhalten. Durch Verwendung hoher Substratüberschüsse und Anwendung der Isoliermethode werden Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung der PCET-Reaktionen gewonnen. Für die betrachteten Reaktionen sprechen die experimentellen Daten für einen konzertierten PCET-Mechanismus. Das entwickelte System ist eines der wenigen Beispiele für den Einsatz einer Fluoreszenzsonde mit redoxabhängiger Fluoreszenz in PCET-Reaktionen.

Die vierfach guanidino-funktionalisierten Diethinylbenzole sind zudem in der Lage zweikernige Koordinationsverbindungen mit verschiedenen Cu^I- und Cu^{II}-Salzen zu bilden. Die Komplexbildung führt zu einer vollständigen Fluoreszenzlöschung des Systems, was im Einklang mit früheren Ergebnissen mit fluoreszierenden Guanidinliganden steht. In den synthetisierten Komplexen liegt der GFA stets in seiner reduzierten Form vor, da eine Oxidation des Liganden, im Gegensatz zu anderen redoxaktiven GFA, zur Dekomplexierung führt.

Die Liganden mit terminalen Alkingruppen bieten zudem die Möglichkeit weiterer Funktionalisierung, durch die sich das GFA-Konzept erweitern lässt. Neben der Möglichkeit von C–C-Kupplungen an den terminalen Alkinen, wofür erste experimentelle Ergebnisse vorgestellt werden, ergibt die Umsetzung mit Lewis-Säuren Moleküle mit ungewöhnlichen Eigenschaften. Die Reaktion mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren wie Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) führen zur Bildung zwitterionischer Addukte, bei denen die Lewis-Säure an die terminalen Alkine bindet und die Alkin-Protonen auf die basischen Guanidinogruppen übertragen werden. Dies ist ein Spezialfall der Aktivierung eines terminalen Alkins durch ein frustriertes Lewis-Paar, bei dem Alkin und Base im selben Molekül vorliegen. Durch Addition der Lewis-Säuren können die optischen Eigenschaften wie Absorptions- und Emissionsbanden dieser GFA gesteuert werden. Für das Addukt des Tetrakisguanidino-funktionalisierten Diethinylbenzol mit BCF wurde zudem ein deutlicher Anstieg der Elektronendonorstärke erhalten. Die Lewis-Säure Addukte liegen in reduzierter und zweifach protonierter Form neutral vor statt, wie bei GFA üblich, zweifach positiv geladen. Dies resultiert in dem niedrigsten Redoxpotential aller bisher bekannten Tetrakisguanidino-funktionalisierten Aromaten.

Abstract

Guanidino-functionalized aromatics (GFAs), a group of strong electron donors with high Lewis and Brønsted basicity, are suitable reagents for proton-coupled electron-transfer (PCET) reactions and redox-active ligands. In this work, substitution at the aromatic ring of tetrakisguanidino-functionalized benzene via C–C bond formation leads to a novel class of molecules. Bearing two *para*-substituted ethynyl groups in addition to four electron-rich guanidino groups, these compounds show redox-state dependent fluorescence. In the reduced state all protonation steps show fluorescence, however, upon twofold oxidation the fluorescence is quenched due to dearomatization.

Redox-state dependent fluorescence and Brønsted basicity form the basis for the application of tetrakisguanidino-functionalized diethynylbenzenes as fluorescence probes in PCET reactions. Starting from the silent twofold oxidized state, PCET reactivity is used to oxidize several organic substrates. The transfer of two electrons and two protons onto the GFA renders it fluorescent and thus, visualizes the reaction progress. Kinetic information such as the reaction order can be obtained by employing high substrate concentrations and applying the isolation method. For the tested reactions, i.e. oxidation of catechols, the acquired data comply with a concerted PCET. The GFA-based PCET fluorescence probe is one of few comparable systems showing redox-state dependent emission.

Tetrakisguanidino-functionalized diethynylbenzenes form dinuclear Cu^I and Cu^{II} complexes, which are fluorescence silent, in agreement with previously reported similar fluorescent guanidine ligands. For all synthesized coordination compounds the GFA is in the reduced state, as ligand oxidation leads to decomplexation, unlike other redox-active GFAs.

The ligands with terminal alkynes can be functionalized, thus offering opportunities to expand the GFA concept further. Besides the possibility of C–C coupling reactions, for which first indications are found, the reaction with Lewis acids leads to molecules with unusual properties. Lewis acids with sterically bulky substituents like tris(pentafluorophenyl)borane (BCF) form zwitterionic adducts with the diethynyl-GFA. The terminal alkyne protons migrate to the basic guanidino group while new C–B bonds are formed at the ethynyl groups. This is an interesting example for the activation of a terminal alkyne by a frustrated Lewis pair (FLP), with base and alkyne located on different moieties of the same molecule. Through addition of Lewis acids the optical properties of diethynyl-GFAs, such as absorption and emission, can be tuned. For the BCF adduct, a large increase of the electron donor strength is observed. In its reduced and twofold protonated state it is neutral, instead of dicationic like other GFAs, resulting in the lowest reduction potential ever measured for tetrakisguanidino-functionalized aromatics.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Kenntnisstand.....	1
1.1	Motivation und Zielsetzung.....	1
1.2	Guanidine und Guanidino-funktionalisierte Aromaten	3
1.3	Cruciforms	18
1.4	Reaktionen von frustrierten Lewis-Paaren mit terminalen Alkinen.....	20
2	Ergebnisse und Diskussion	23
2.1	Synthese von redoxaktivem, vierfach guanidino-funktionalisiertem Diethinylbenzol	23
2.1.1	Synthese	24
2.1.2	Redoxaktivität, Basizität und optische Eigenschaften.....	33
2.1.3	Quantenchemische Rechnungen.....	43
2.2	Einsatz von 1 in PCET-Reaktionen	46
2.2.1	NMR-Versuche.....	47
2.2.2	Fluoreszenzkinetiken	50
2.3	Funktionalisierungen an den Ethinylgruppen	61
2.3.1	Desilylierung von 1	61
2.3.2	Versuche zur Pd-katalysierten C–C-Kupplung an 3	68
2.3.3	Addition von Lewissäuren an 3	70
2.4	Koordinationschemie	81
2.4.1	Koordinationschemie von 1	81
2.4.2	Koordinationschemie von 3	86
3	Zusammenfassung.....	93
4	Experimenteller Teil	99
4.1	Allgemeine Angaben.....	99
4.1.1	Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel	99
4.1.2	Analysemethoden.....	99
4.1.3	Quantenchemische Rechnungen.....	101
4.2	Synthesevorschriften.....	103
	Literaturverzeichnis	147
	Anhang	157
A	Abkürzungsverzeichnis	157
B	Symbolverzeichnis	159

C	Verbindungsverzeichnis	160
D	Weitere Synthesen	162
	Liste wissenschaftlicher Beiträge	169
	Danksagung	171
	Eidesstattliche Versicherung	174

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Motivation und Zielsetzung

Elektronentransferprozesse stehen im Mittelpunkt wissenschaftlicher Forschung und spielen eine entscheidende Rolle auf vielen Gebieten, darunter auch die Energiekonversion. So wird in der Photosynthese Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt, wofür ein effizienter Elektronentransport erforderlich ist. Beispielsweise wird im *oxygen evolving complex* des Photosystem II Wasser unter Lichteinwirkung zu Sauerstoff, Protonen und Elektronen umgewandelt. Ohne effiziente Transportmechanismen könnten die entstehenden Elektronen nicht genutzt werden, um einen Protonengradienten aufzubauen, welcher zur Bildung von ATP benötigt wird.^[1-2] Tatsächlich werden in biologischen Systemen oftmals Protonen und Elektronen in konzertierten Elementarreaktionen übertragen, wie im angesprochenen Fall zur Reduktion von Plastochinon zu Plastochinol. Diese Protonengekoppelten Elektronentransfer-Reaktionen (PCET) sind von großer Relevanz, da durch die simultane Übertragung hohe Ladungen und energetisch ungünstige Intermediate vermieden werden.^[3-5] Auch außerhalb von biologischen Systemen sind PCET-Reaktionen von Relevanz da durch sie Redoxreaktionen unter kontrollierten Bedingungen möglich sind und Überoxidationen unterdrückt werden können. Hierbei sind stöchiometrische Umwandlungen genauso im Fokus wie die Entwicklung auf dem Gebiet der Organokatalyse.^[6-9]

Ebenfalls im Zentrum der Aufmerksamkeit stehen Elektronentransferprozesse für die Energiekonversion in der Ökonomie. Angesichts des Klimawandels und der Umstellung auf erneuerbare Energien sind Energieumwandlung und -speicherung eines der drängendsten Probleme der Menschheit.^[1, 10] Aufgrund der großen Herausforderungen werden für die zahlreichen Anwendungen Lösungen gesucht, die jenseits der klassischen metallbasierten Energiespeicherformen angesiedelt sind. Elektronentransferreaktionen sind zudem entscheidende Prozesse in metallkatalysierten Transformationen. Hierfür sind Liganden nötig, die nicht nur die Reaktivität der eingesetzten Metalle steuern, sondern als redoxaktive Moleküle agieren.^[11] Diese redoxaktiven Liganden dienen als Elektronenreservoir und können reversibel Elektronen bereitstellen oder aufnehmen. Im Zusammenspiel mit redoxaktiven Metallen können sie die Reaktivität modulieren und beispielsweise hohe Oxidationsstufen stabilisieren.^[12]

Eine Substanzklasse, die in der Lage ist auf diesen genannten Gebieten eine wichtige Rolle zu spielen sind die Guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA). Sie bestehen aus einem aromatischen Grundkörper, welcher mit mehreren Guanidinogruppen substituiert ist. Dadurch sind sie starke Elektronendonoren, welche reversibel Elektronen aufnehmen und abgeben können.^[13-14] Zusammen mit der hohen Lewis- und Brønsted-Basizität sind sie sowohl für PCET-Reaktionen als auch für die Koordinationschemie prädestiniert.^[15] Als Liganden sind sie in der Lage in neutraler, mono- oder dikationischer Form an Metalle zu binden.^[16-19] Dies ermöglicht es Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen zu stabilisieren und erlaubt Elektronentransferprozesse zwischen Ligand und Metallzentrum, welches eine Grundvoraussetzung für den Einsatz in der Redoxkatalyse darstellt.^[20] Sowohl für die Organokatalyse als auch für die metallorganische Katalyse wurden GFA bereits erfolgreich eingesetzt.^[21-23]

1 Einleitung und Kenntnisstand

Insbesondere GFA mit kleinem aromatischen Kern auf Benzol- oder Pyridin-Basis sind redoxaktive Liganden mit einem breiten Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Größere aromatische Grundkörper, wie Phenazin oder Triphenylen führen zu deutlich schwächeren Elektronendonoren und viele dieser Systeme zeigen keine reversible Redoxaktivität. Um neue Eigenschaften und Reaktivitäten an den GFA zu realisieren ohne deren Kerneigenschaften zu beeinträchtigen sind Substitutionen an den verbleibenden Wasserstoffatomen der Aromaten unerlässlich. Im Falle des benzolbasierten GFA ttmgb konnte dies in einigen Fällen bereits umgesetzt werden (Abbildung 1-1). Allerdings beschränken sich die eingeführten Reste auf elektronenziehende Gruppen wie Halogene und Nitrogruppen, welche die Elektronendonorstärke deutlich herabsetzen.^[14, 24] Zudem ist bisher ausgehend von diesen Molekülen keine weitere Funktionalisierung gelungen. Es zeigte sich jedoch, dass sich auf diese Weise die Grenzorbitale der Moleküle und somit die optischen Eigenschaften kontrollieren lassen.

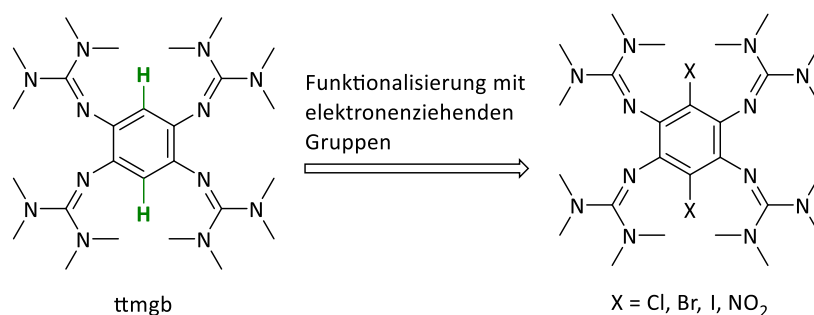


Abbildung 1-1 Bereits realisierte Modifikationen durch Substitution am aromatischen Kern von ttmgb.

Ziel dieser Dissertation ist es daher, das Konzept der GFA durch Einführung eines geeigneten Linkers am aromatischen Grundkörper zu erweitern. Dies kann durch die Einführung von Ethinylgruppen mittels einer C-C Bindungsknüpfung bewerkstelligt werden (Abbildung 1-2). Dieser Linker soll das π -System des GFA erweitern, die Elektronendonorstärke nur in geringem Maße beeinflussen, die Funktionalität der Guanidinogruppen hinsichtlich der Koordinationschemie nicht beeinträchtigen und eine weitere Funktionalisierung ermöglichen.

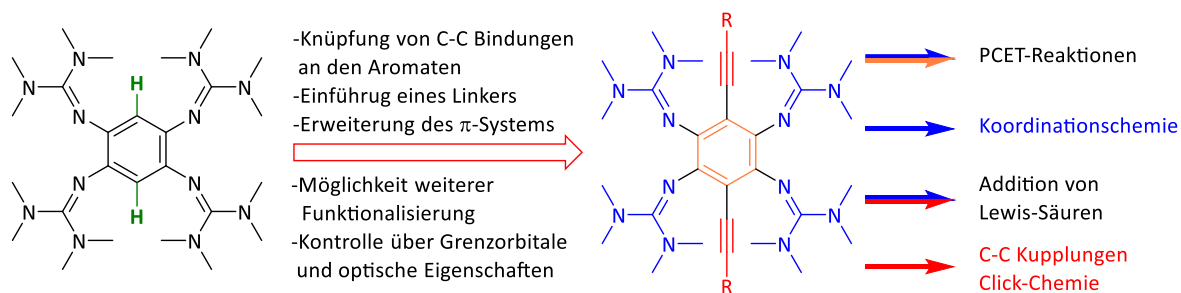
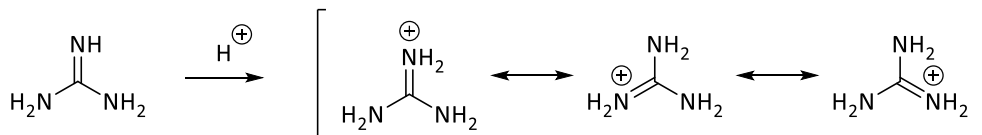


Abbildung 1-2 Synthetische Möglichkeiten durch Substitution der aromatischen Wasserstoffatome durch einen Ethinyl-Linker.

Die auf diese Weise entstehenden vierfach guanidino-funktionalisierten Diethinylbenzole sollen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und Elektronendonorstärke untersucht werden. Zudem soll das Potential dieser Verbindungen hinsichtlich des Einsatzes in PCET-Reaktionen sowie der Koordinationschemie, insbesondere mit redoxaktiven Kupferzentren, analysiert werden. Durch die Alkylgruppen steht zudem ein großes Repertoire an Transformationsmöglichkeiten zur Verfügung, durch die sich die GFA-Eigenschaften steuern lassen und die darüber hinaus die Einführung von Reaktivitäten ermöglichen, welche mit den klassischen GFA nicht erreichbar sind.

1.2 Guanidine und Guanidino-funktionalisierte Aromaten

Guanidine leiten sich von der Verbindung Guanidin, einer starken Brønsted-Base ab, die aus einem zentralen Kohlenstoffatom besteht, welches über eine Imin-Bindung und zwei Amin-Bindungen mit insgesamt drei Stickstoffatomen verbunden ist. Die Basenstärke kann mit der Mesomeriestabilisierung des gebildeten Guanidiniumkations erklärt werden (Schema 1-1). Der pK_S -Wert beträgt für das unsubstituierte Guanidin 13.6, durch Alkylierung wird dieser Wert noch erhöht.^[25]



Schema 1-1 Die Basenstärke von Guanidin beruht auf der Mesomeriestabilisierung des protonierten Guanidiniumkations.

Guanidine spielen in der Natur eine wichtige Rolle, so wurde mit Guanidiniumsulfat das erste Salz dieser Verbindung aus dem Abbau der Nukleobase Guanin* gewonnen.^[26-29] Sie sind ein häufiges Motiv in der Biologie, beispielsweise in der Aminosäure Arginin (Abbildung 1-3). Arginin ist wiederum der Ausgangspunkt für die Biosynthese von Kreatin, einem wichtigen Baustein im Muskelgewebe.^[30] Außerdem ist Arginin die Vorstufe für den Botenstoff Stickstoffmonoxid, welcher unter anderem eine gefäßerweiternde Wirkung hat.^[31] Aufgrund der biologischen Aktivität der Guanidino-Gruppe findet man sie auch in zahlreichen Arzneimitteln, beispielsweise im Antidiabetikum Metformin.^[32]

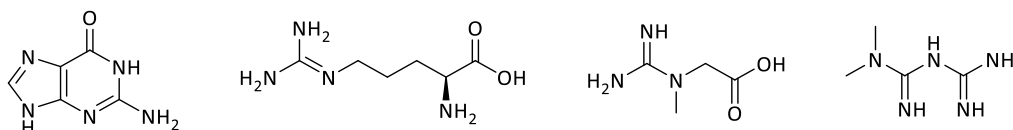
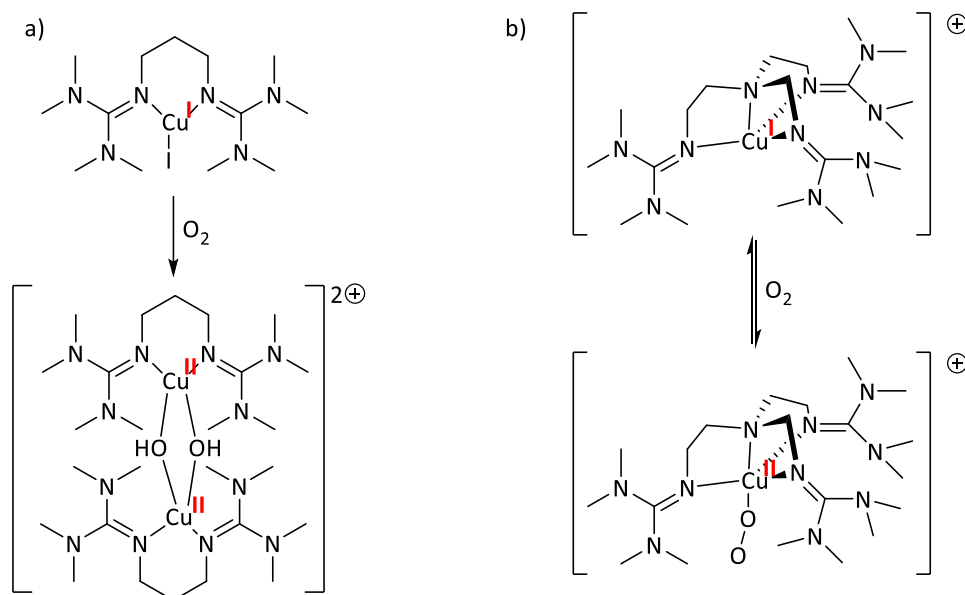


Abbildung 1-3 Strukturen von links nach rechts der Nukleobase Guanin, der Aminosäure Arginin und dem daraus abgeleiteten Kreatin sowie Metformin, einem als Antidiabetikum eingesetzten Biguanidin.

Dank der Brønsted- und Lewis-Azidität finden Guanidine auch als Liganden in der Koordinationschemie Verwendung.^[33-34] In den meisten Fällen erfolgt die Bindung zum Metallzentrum über das Imin-Stickstoffatom. Da es sich bei Guanidinen um relativ weiche Donoren handelt, eignen sich dafür vor allem Hauptgruppenmetalle und die späten Übergangsmetalle.^[35] Neben monodentaten Liganden spielen vor allem Chelatliganden mit Bisguanidinen eine wichtige Rolle.^[34] Ein besonderes Augenmerk galt hierbei der Sauerstoffaktivierung mit Kupfer-Guanidin-Komplexen. Beispielsweise gelang mithilfe eines Bisguanidin-Liganden die Synthese eines Hämocyanin-Modellkomplexes (Schema 1-2 a)).^[36] Er geht aus von einem neutralen Kupfer(I)-Komplex des Liganden Bis(tetramethylguanidino)propan, welcher bei tiefen Temperaturen in der Lage ist Sauerstoff zu aktivieren. Ähnlich wie bei Hämocyanin, das für den Sauerstofftransport in Gliederfüßern und Weichtieren (z. B. Oktopus) zuständig ist, bilden zwei Kupferatome das zentrale Strukturmotiv, die ein Sauerstoffmolekül aufnehmen können.^[37-40] Ein Beispiel für einen tetradentaten Liganden mit drei Guanidinogruppen wurde von *Sundermeyer* entwickelt. Die Guanidine sind hierbei über einen Triethylamin-Linker miteinander verbunden, sodass als zusätzliche Koordinationsstelle noch das tertiäre Amin vorhanden ist (Schema 1-2 b)). Dieser Ligand weist eine reiche Koordinationschemie auf und bildet Komplexe mit Mangan, Eisen, Zink und Kupfer.^[41] Der Kupfer(I)-Komplex ist in der Lage reversibel ein Sauerstoffmolekül *end-on* zu binden.^[42]

* Guanin wurde erstmals aus Guano isoliert, das auf Quechua *huano* zurückgeht. Die ersten Guanoproben wurden von *A. v. Humboldt* aus Peru nach Europa gebracht und daraufhin wissenschaftlich untersucht.

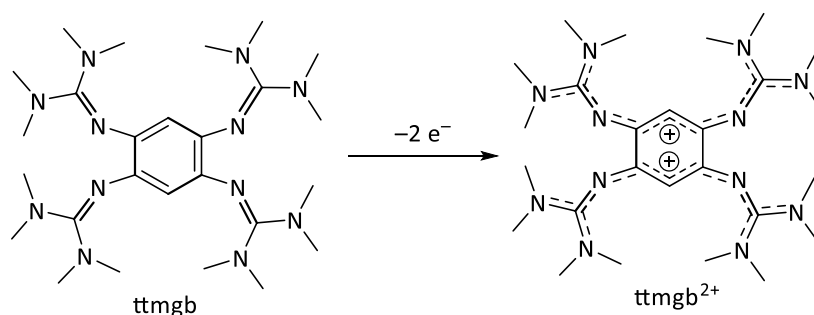


Schema 1-2 Vereinfachte Darstellung der Aktivierung von Sauerstoff mithilfe von Kupfer-Guanidin-Komplexen. a) Bildung eines Hämocyanin-Modellkomplexes.^[36] b) Reversible Bindung von Sauerstoff an einen tripodalen Guanidinliganden.^[42]

Diese Beispiele verdeutlichen, dass Guanidinliganden auch auf dem Gebiet der Katalyse eine wichtige Rolle spielen. Die vielversprechendsten Ergebnisse konnten mithilfe von polydentaten Guanidinliganden erzielt werden.^[33-34, 43] Die Suche nach leistungsfähigen Ligandensystemen in der Koordinationschemie, bei denen die Eigenschaften nach einem rationalen Ansatz eingestellt werden können, führte zur Entwicklung der Guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA).

GFA

GFA bestehen aus einem aromatischen Grundkörper, welcher mit mindestens vier Guanidinogruppen substituiert ist.^[35, 44] Der erste und am besten untersuchte Vertreter dieser Verbindungsklasse ist 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb).^[45] Aufgrund der direkt an den aromatischen Ring gebundenen elektronenschiebenden Guanidinogruppen ist ttmgb sehr elektronenreich. Es ist in der Lage in einer Zwei-Elektronen-Oxidation zum Dikation $ttmgb^{2+}$ zu reagieren, wobei es zu einer Dearomatisierung des C_6 -Rings kommt (Schema 1-3).



Schema 1-3 Oxidation von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) zum zweifach oxidierten $ttmgb^{2+}$.

Die positiven Ladungen werden über den zentralen Ring sowie den Guanidinogruppen delokalisiert und stabilisieren den zweifach oxidierten Zustand, sodass sich die Salze dieser Spezies isolieren lassen. Die Delokalisierung der positiven Ladungen ist zudem ein wichtiger Grund für die starke Brønsted-Basizität der GFA. Durch die Oxidation kommt es zu charakteristischen strukturellen Änderungen im Molekül. Im reduzierten Zustand sind die Abstände im C_6 -Ring sehr ähnlich und zeigen die Aromatizität

an, während im zweifach oxidierten Zustand vor allem die C–C-Bindungen zwischen zwei Guanidino-Gruppen eine deutliche Aufweitung erfahren. Zudem zeigt sich eine Verlängerung der C=N Imino-Doppelbindung infolge der Oxidation. Somit kann die zweifach oxidierte Spezies als zwei Bisguanidino-Allyl-Kationen beschrieben werden, die über C–C-Einfachbindungen miteinander verknüpft sind.^[35] Interessanterweise bleibt der C₆-Ring trotz Dearomatisierung planar und verdeutlicht, dass das Molekül auch nach Abgabe von zwei Elektronen frei von Spannung ist.^[45] Dies ist letztendlich auf den geringen sterischen Anspruch der Guanidino-Gruppen zurückzuführen, da sie an dem Imino-Stickstoffatom nur einen weiteren Substituenten tragen. Dadurch wird eine stark verdrehte Konformation der CN₃-Gruppen relativ zur Ringebene ermöglicht, sodass es trotz der Dearomatisierung zu keiner Konformationsänderung des C₆-Rings kommt.^[15, 46] Im Gegensatz dazu führt die Oxidation von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol zu einer Konformationsänderung des C₆-Rings.^[47] Auf den ersten Blick scheinen die kleineren Dimethylaminogruppen einen geringeren sterischen Anspruch zu besitzen als die Guanidino-Gruppen. Entscheidend ist jedoch, dass das Stickstoffatom, welches direkt an den C₆-Ring gebunden ist, in diesem Fall zwei Reste trägt statt nur einen wie bei ttmg. Diese Eigenschaft hat wichtige Auswirkungen auf die Reaktivität der GFA, insbesondere auf die Koordinationchemie. So ist ttmg in der Lage, auch im zweifach oxidierten Zustand an Metallzentren zu binden, was eine weitere Grundvoraussetzung für die Entwicklung geeigneter Systeme in der Redoxkatalyse ist.^[20] Bei den GFA dient der Aromat als Elektronenreservoir, der reversibel Elektronen aufnehmen und abgeben kann. Im Zusammenspiel mit einem redoxaktiven Metallzentrum können Elektronen über einen intramolekularen Elektronentransfer reversibel zwischen Ligand und Metall übertragen werden und auf diese Weise energetisch ungünstige Intermediate vermieden werden.^[12]

GFA als Elektronendonoren

GFA gehören zur wichtigen Klasse der molekularen Elektronendonoren, die neben ihrer Rolle als redoxaktive Liganden auch auf vielen anderen Gebieten von Interesse sind und beispielsweise als stöchiometrische Reduktionsmittel^[48-50] oder in Batterien^[51-53] zum Einsatz kommen. Sie stellen eine Alternative zu den etablierten, metallbasierten Systemen dar.^[51] Im Fall der Batterien sind Beständigkeit und Kapazität der organischen Elektronendonoren oftmals unzureichend, sodass intensiv nach Alternativen gesucht wird.^[13-14] Der Vorteil der GFA besteht in der Möglichkeit, die Redox Eigenschaften in Abhängigkeit vom aromatischen Grundgerüst, den verwendeten Guanidino-Gruppen sowie den übrigen Substituenten einzustellen. Allgemein zählen die GFA hierbei zu den starken Elektronendonoren (vgl. Abbildung 1-4). Das Redoxpotential für den ersten Zwei-Elektronen-Übergang von ttmg liegt bei $E_{1/2} = -0.70$ V (referenziert auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺)^[24] und ist damit deutlich niedriger als mit dem vergleichbaren 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol, welches ein Halbstufenpotential von -0.33 V aufweist.^[47] Die Differenz zwischen den Redoxpotentialen der beiden Verbindungen ist auf die oben erwähnten Unterschiede zwischen Amino- und Guanidino-Gruppen zurückzuführen.

Der Vergleich mit anderen, bereits etablierten Elektronendonoren zeigt, dass die GFA in der Lage sind mit ihren Redoxpotentialen einen weiten Bereich abzudecken. Tetrathiafulvalen, ein wichtiger Elektronendonor für die Herstellung leitender und halbleitender Materialien, besitzt einen Ein-Elektronen-Übergang bei einem Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.01$ V sowie einen weiteren bei $+0.28$ V.^[54-56] Das davon abgeleitete Tetraazafulvalen,^[48] welches in der Literatur als „*super electron donor*“^[50] bezeichnet wird, weist einen Zwei-Elektronen-Übergang bei $E_{1/2} = -1.60$ V auf.^[50, 57] Mit der Synthese von Hexakis(dimethylethylenguanidino)benzol gelang es die Elektronendonorstärke im Vergleich zu

ttmgb noch einmal deutlich zu erhöhen. Der erste Zwei-Elektronen-Übergang erfolgt bei einem Redoxpotential von -0.96 V. Damit ist diese Verbindung der stärkste bekannte Elektronendonator auf Guanidinbasis.^[13] Dies ist primär auf die Einführung zweier weiterer Guanidinofunktionalitäten zurückzuführen, die Verwendung des verbrückten Dimethylethylenguanidins spielt hierbei eine geringere Rolle. Zudem wird noch ein weiterer Zwei-Elektronenschritt bei -0.43 V beobachtet, wodurch ein Tetrakation gebildet wird. Auf der anderen Seite kann das Redoxpotential auch durch die Wahl des aromatischen Grundgerüsts beeinflusst werden. Bei dem Naphthalin-basierten GFA 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn) ist der erste Zwei-Elektronen-Schritt mit -0.62 V bei etwas höheren Potentialen als bei ttmgb, aber aufgrund des größeren π -Systems, das als Elektronenreservoir dient, gibt es einen weiteren Zwei-Elektronen-Übergang bei -0.25 V.^[58-59] Somit ermöglicht das GFA-Konzept die Synthese einer großen Vielfalt an Elektronendonoren, deren Eigenschaften an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden können.

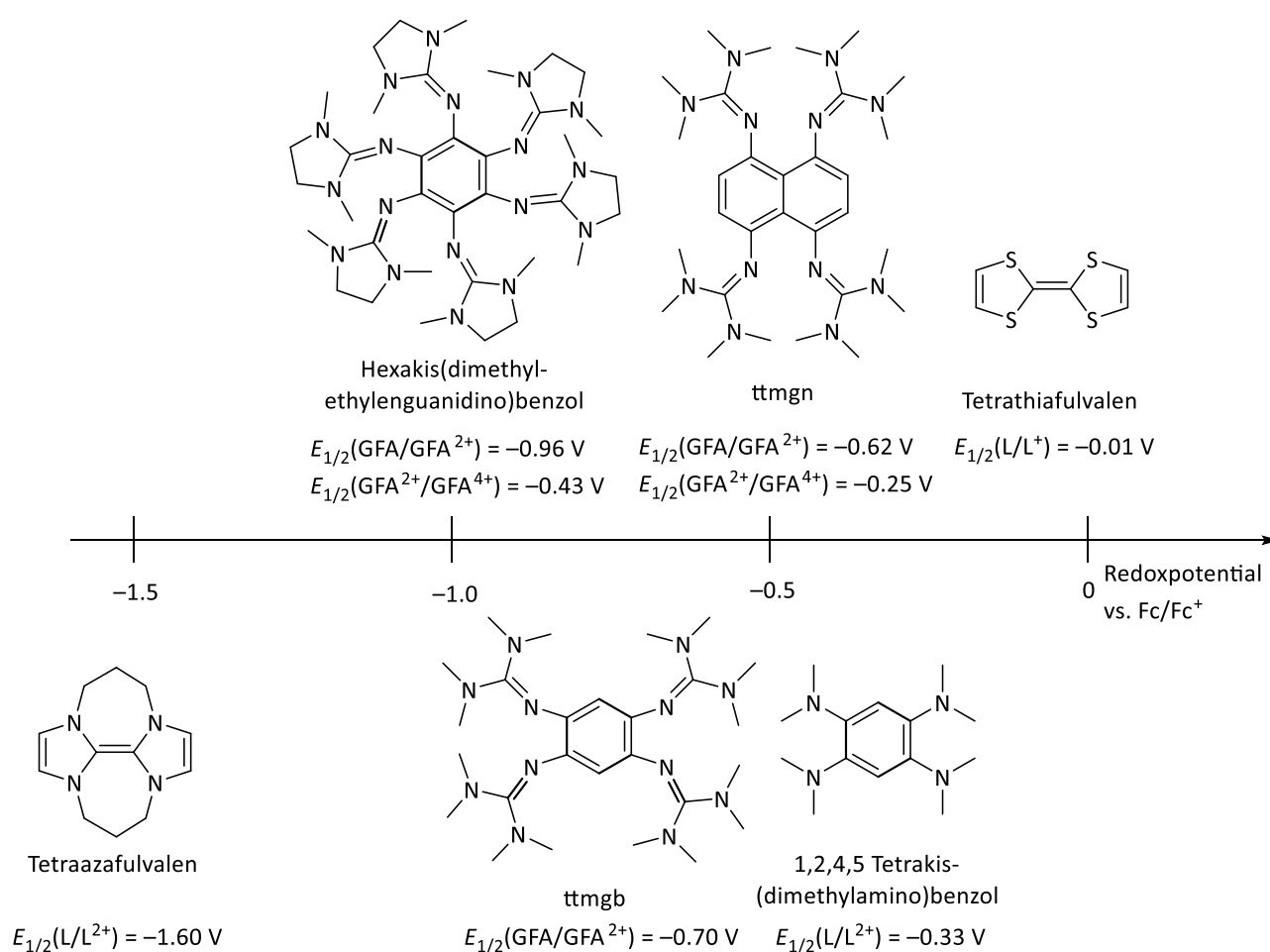
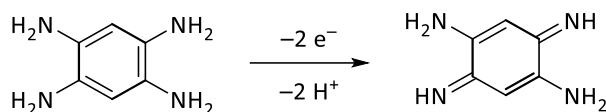


Abbildung 1-4 Gegenüberstellung verschiedener GFA mit anderen Elektronendonoren in Abhängigkeit ihrer Redoxpotentiale in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Tetrathiafulvalen (Benzonitril), Hexakisguanidinobenzol (Acetonitril), ttmgb und ttmgn (Dichlormethan), Tetrakis(dimethylamino)benzol (Acetonitril) Tetraazafulvalen (DMF).

Synthese der GFA

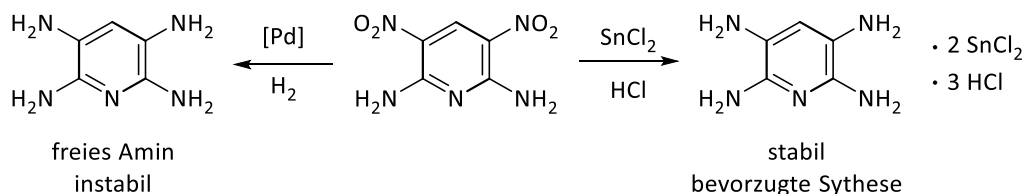
Die Synthese der GFA erfolgt in der Regel ausgehend von den aromatischen Aminen der jeweiligen Verbindungen. Viele dieser mehrfach aminosubstituierten Aromaten sind sehr oxidationsempfindlich (Schema 1-4) und bei Raumtemperatur nicht stabil.^[60-61] Ursache ist die stark elektronenschiebende Wirkung der Aminosubstituenten. Die oxidierten Spezies sind für die Synthese von GFA ungeeignet, da sie wesentlich elektronenärmer und somit weniger nukleophil sind. Aus diesem Grund werden die

aromatischen Amine meist nicht als freie Basen, sondern, wie im Fall von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, als Hydrochlorid-Salze eingesetzt.



Schema 1-4 Oxidationsempfindlichkeit von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol.^[60-61]

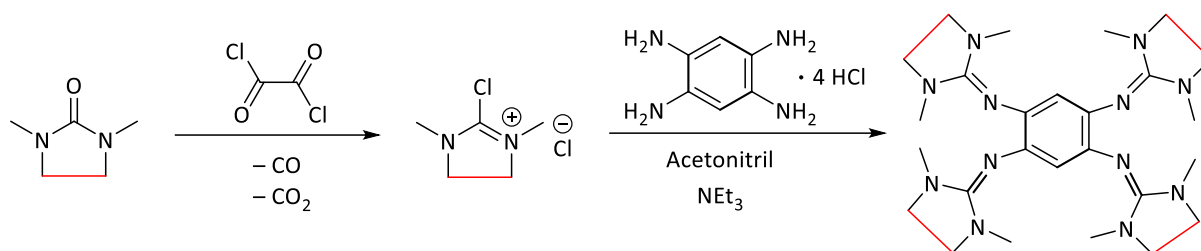
Unter Umständen kann diese Reaktivität auch Auswirkungen auf die gewählte Syntheseroute haben. Im Fall des Pyridin-basierten GFA 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmgb) erfolgt die Synthese der Vorläuferverbindung 2,3,5,6-Tetraaminopyridin mittels Reduktion von 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin (Schema 1-5). Zunächst wurde die Reduktion mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle durchgeführt, was jedoch zu einem sehr empfindlichen Produkt führte und die weitere Synthese erschwerte.^[62] Die Reduktion mit Zinnchlorid und Salzsäure ergab hingegen ein luftstabiles Produkt durch Bildung eines nichtstöchiometrischen Zinnchlorid- und Hydrochlorid-Adduktes.^[62-63] Für die Synthese der GFA stellt der Einsatz der Hydrochlorid- bzw. der Zinnchlorid/Hydrochlorid-Salze keinen Nachteil dar.



Schema 1-5 Verschiedene Reaktionsbedingungen zur Synthese von 2,3,5,6-Tetraaminopyridin aus 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin.^[62]

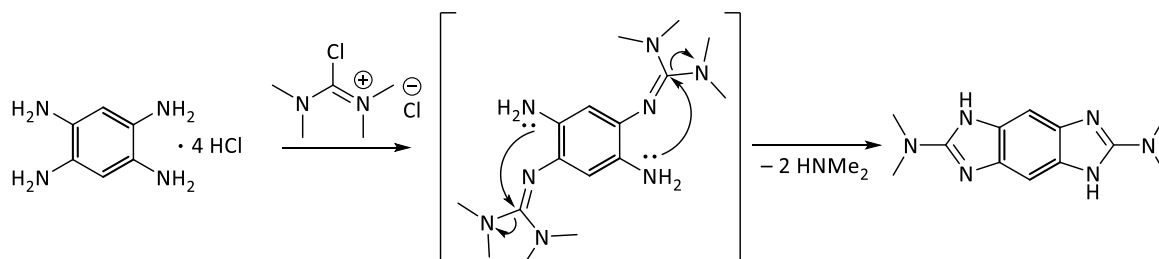
Die Darstellung der GFA geschieht ausgehend von dem aromatischen Amin mithilfe eines Guanidinylierungsreagenzes. Dieses lässt sich durch die Reaktion eines Harnstoffs mit einem Chlorierungsmittel erhalten. Der Ablauf einer GFA-Synthese ist in Schema 1-6 am Beispiel von ttmgb dargestellt.^[45] Tetramethylharnstoff wird zunächst mit einem Chlorierungsmittel zu dem entsprechenden Chlorformamidiniumsalz umgesetzt. Dies kann beispielsweise mithilfe von Phosgen^[64] erfolgen, allerdings hat sich für die GFA die Methode mit dem einfacher zu handhabenden Oxalylchlorid^[65-66] etabliert.^[35] Der auf diese Weise aktivierte Harnstoff wird mit 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (Hydrochlorid) und einem Überschuss Triethylamin zum GFA umgesetzt. Pro Aminofunktionalität werden zwei Äquivalente HCl gebildet, welche durch die eingesetzte Hilfsbase gebunden werden und somit die Ausbeute erhöhen. Zudem ist es von großer Bedeutung, dass das aromatische Amin nicht in oxidierter Form vorliegt, da die Guanidinylierung durch einen nukleophilen Angriff desamins an das quartäre Kohlenstoffatom des aktivierten Harnstoffs erfolgt.

1 Einleitung und Kenntnisstand



Schema 1-6 Synthese von ttmgb ausgehend von Tetramethylharnstoff und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol.^[45] Die Harnstoffaktivierung erfolgt mit Oxalylchlorid zum Chlorformamidiniumchlorid. Dieses dient als Guanidinylierungsreagenz und wird mit dem Tetraaminobenzol zu ttmgb umgesetzt. In Rot dargestellt: analoge Synthese zu 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol (tdmegb) mithilfe eines verbrückten Harnstoffderivats.^[67]

Abgesehen von den Tetramethylguanidinogruppen lassen sich auch Guanidinogruppen mit anderen Substituenten auf diese Weise einführen (vgl. Schema 1-6, rot, die Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol (tdmegb)). Der Einfluss unterschiedlicher Guanidinogruppen auf die Elektronendonorstärke der GFA ist im Vergleich zu der Wahl unterschiedlicher aromatischer Grundgerüste gering. So ist tdmegb gegenüber ttmgb ein um etwa 0.09 V stärkerer Elektronendonor.^[67] Auf diese Weise lassen sich die Donoreigenschaften der GFA optimieren und auf die jeweiligen Anforderungen anpassen. Die Verwendung unterschiedlicher Guanidinogruppen kann allerdings auch aus anderen Gründen sinnvoll sein. So kann es bei der Guanidinylierung mit Chlorotetramethylformamidiniumchlorid zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen.^[24, 35, 68] Es handelt sich um eine Zyklisierung, deren angenommener Mechanismus in Schema 1-7 dargestellt ist. Man geht von einer Zwischenstufe aus bei der bereits eine Guanidinogruppe gebildet wurde, jedoch in *ortho*-Stellung noch das Amin vorliegt. Das freie Elektronenpaar desamins greift das quartäre Kohlenstoffatom der benachbarten Guanidinogruppe an, was unter Eliminierung von Dimethylamin zum Ringschluss führt.



Schema 1-7 Angenommener Mechanismus der Ringschlussreaktion bei der Synthese von GFA mit Chlorotetramethylformamidiniumchlorid als Guanidinylierungsreagenz.^[15]

Diese Nebenreaktion spielt unter anderem bei der Synthese von ttmgb^[24], aber auch ttmgn^[68] eine Rolle. Oftmals kann sie durch Anpassungen der Reaktionsführung unterdrückt werden. Niedrige Temperaturen, ein Überschuss an Guanidinylierungsreagenz sowie die Zugabe der Hilfsbase als letzte Reaktionskomponente begünstigen die Bildung des gewünschten GFA. In manchen Fällen ist jedoch die Synthese des Tetramethylguanidino-GFA nicht möglich. Durch Verwendung des verbrückten Dimethylethylenharnstoffs, der weniger anfällig ist für eine Ringschlussreaktion, ist es dennoch möglich den GFA darzustellen. Ein Beispiel hierfür ist das Hexakisguanidinobenzol, es ist nur mithilfe von Chloro-dimethylimidazoliumchlorid als Guanidinylierungsreagenz synthetisierbar. Versuche, Hexaaminobenzol mit Chlorotetramethylformamidiniumchlorid umzusetzen, führten stets zur Bildung von Ringschlussprodukten.^[13]

Ausgehend von den Tetrakisguanidino-GFA ist es möglich, die verbleibenden aromatischen Protonen zu substituieren. Für ttmgb wurden bisher Derivate mit elektronenziehenden Resten wie Halogenen und Nitrogruppen synthetisiert (Abbildung 1-5). Dies führte jedoch in allen Fällen zu einer deutlichen Absenkung der Elektronendonorstärke. Während das Halbstufenpotential des Zweielektronenschritts von ttmgb bei $E_{1/2} = -0.70$ V liegt, erreicht es für die Brom- und Chlorsubstituierten Verbindungen nur -0.52 V, für das mit Nitrogruppen substituierte -0.41 V. Für ttmgb-I₂ ist die Differenz zu ttmgb mit $E_{1/2} = -0.59$ V etwas geringer.^[14, 24]

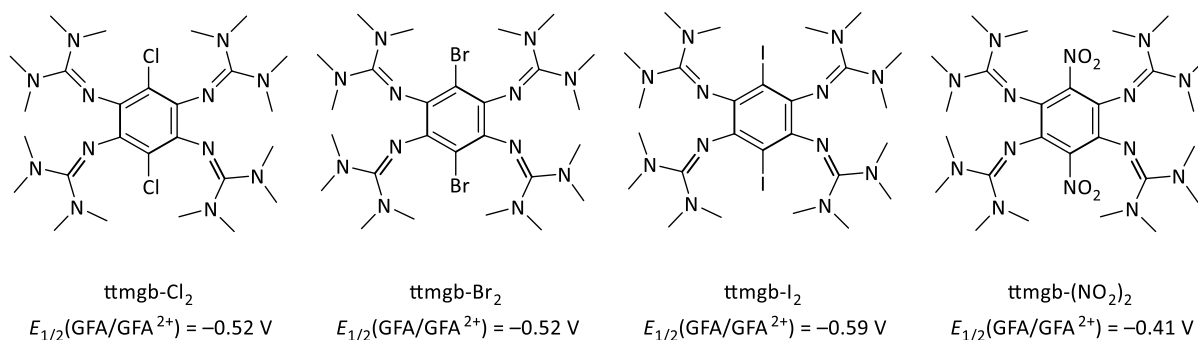


Abbildung 1-5 Übersicht über die durch Substitution der aromatischen Protonen synthetisierten ttmgb-Derivate.^[14, 24] Aufgrund der elektronenziehenden Reste sinkt die Elektronendonorstärke dieser Verbindungen, wie sich am Redoxpotential der Zweielektronenoxidation ablesen lässt. Im Vergleich ttmgb: $E_{1/2} = -0.70$ V.

Die Betrachtung der Lokalisierung der Grenzorbitale dieser Verbindungen zeigte, dass durch die Substitution das HOMO nur in geringem Maße verändert wird, das LUMO hingegen in seiner Lokalisierung stark beeinflusst wird. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass sich durch geeignete Substitution der aromatischen H-Atome neben der Elektronendonorfähigkeit auch die optischen Eigenschaften der GFA kontrollieren lassen. Es ist jedoch bisher nicht gelungen andere als elektronenziehende Substituenten einzuführen, welche die Elektronendonorstärke nicht zu sehr reduzieren (abgesehen von der Synthese des Hexakisguanidinobenzols). Auch die Knüpfung von C-C Bindungen an diesen Positionen oder die Erweiterung des π -Systems konnten bisher nicht realisiert werden. Durch Einführung eines geeigneten C-C-Linkers wäre die Einführung neuer funktioneller Gruppen realisierbar ohne die Kerneigenschaften der GFA, wie Elektronendonorstärke oder Lewis-Basizität einzuschränken. Es wäre stattdessen möglich, diese Faktoren durch geeignete Reste zu gezielt zu steuern.

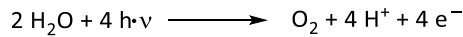
Anwendung von GFA in PCET-Reaktionen

Elektronentransfer (ET) und Protonentransfer (PT) gehören zu den wichtigsten Elementarschritten chemischer Reaktionen.^[3-5, 15, 69] In vielen Fällen treten ET und PT zusammen auf, was mit dem weit gefassten Begriff des protonengekoppelten Elektronentransfers (*proton-coupled electron transfer*, PCET) beschrieben wurde. Ob ET und PT gleichzeitig stattfinden oder in einer Sequenz ablaufen ist in dieser Definition nicht beinhaltet, daher wird für den Fall eines konzertierten PCET, bei dem ET und PT gleichzeitig stattfinden, auch von einem CPET (*concerted proton-electron transfer*), oder einem EPT (*electron-proton transfer*) gesprochen.^[4] Die Definition des EPT ist eine Elementarreaktion, bei der Elektronen und Protonen von unterschiedlichen Orbitalen des Donors auf unterschiedliche Orbitale des Akzeptors simultan übertragen werden. Simultan bedeutet, dass kein Intermediat in Folge eines ET oder PT gebildet wird, das im Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist (Zeitskala \leq Pikosekundenbereich).^[4] PCET-Reaktionen gehören zu den häufigsten und wichtigsten Reaktionen überhaupt, da die gleichzeitige Übertragung von Protonen und Elektronen eine der

1 Einleitung und Kenntnisstand

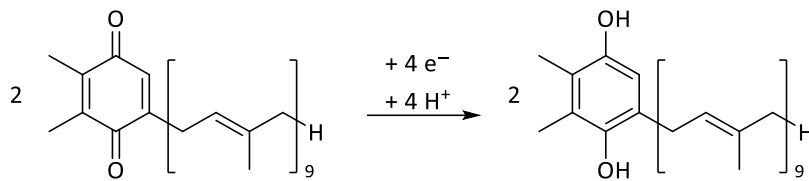
effizientesten Strategien ist, um energetisch ungünstige Intermediate zu vermeiden.^[2, 4, 70] Sie stehen im Zentrum von Photosynthese, Zellatmung und vielen anderen biologischen und chemischen Prozessen.^[3, 69]

Im Photosystem II kommt es durch Lichtabsorption zur Freisetzung von Sauerstoff im *oxygen evolving complex* (Schema 1-8):



Schema 1-8 Halbreaktion der Wasseroxidation im Photosystem II.

In der anderen Halbreaktion wird Plastochinon mithilfe der bei der Oxidation von Wasser entstehenden Elektronen zu Plastochinol mittels eines PCET reduziert (Schema 1-9):



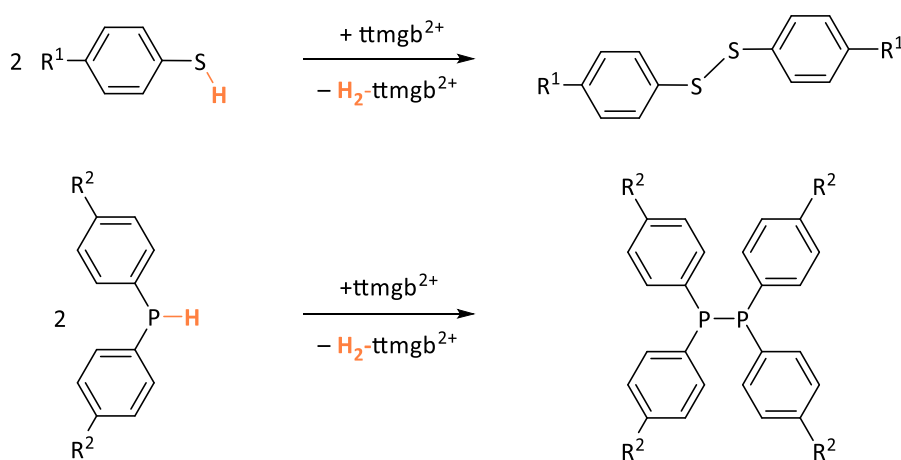
Schema 1-9 Die PCET-Reaktion von Plastochinon zu Plastochinol, welche die zweite Halbreaktion der Wasseroxidation darstellt.

Beide Halbreaktionen laufen an unterschiedlichen Orten in der Thylakoidmembran ab.^[3] Die Protonen der Wasseroxidation werden in das Lumen abgegeben, während die Protonen für die Plastochinon-Reduktion aus dem Äußeren, dem Stroma entnommen werden. Es baut sich dadurch ein Protonengradient auf, welcher die ATP-Synthase nutzt, um ADP zu ATP zu phosphorylieren. Angetrieben wird das System durch die Lichtabsorption des Chlorophyllpigments P680, welches nach einem Elektronentransfer zu P680⁺ reagiert und ein starkes Oxidationsmittel darstellt. Dies löst eine Kaskade von ET- und PCET-Reaktionen aus.^[4] Auch wenn einzelne Aspekte des Mechanismus noch ungeklärt sind, so finden PCET-Reaktionen bei der Oxidation des *oxygen evolving complex* in drei Bereichen statt: direkt am Mangan-Cluster an dem es zur Sauerstoffbildung kommt, bei der Übertragung von Protonen und Elektronen auf die benachbarten Tyrosin- und Histidin-Reste sowie bei den Reaktionen um die Chinon-Spezies Q_A und Q_B.^[5, 71-73] Dies zeigt, dass PCET-Reaktionen im Zentrum der Energiekonversion von Lichtenergie in Chemische Energie stehen.^[4, 74]

In der Chemie werden PCET-Reaktionen in zahlreichen Redoxprozessen eingesetzt, sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Umwandlungen.^[75-79] Die GFA sind aufgrund ihrer Eigenschaften hervorragende Reagenzien für solche Transformationen. Wie bereits gezeigt, handelt es sich bei den GFA um starke Elektronendonoren, die somit als Reduktionsmittel eingesetzt werden können. Die zweifach oxidierten Spezies sind wiederum in der Lage, als Oxidationsmittel zu fungieren. Die Besonderheit der GFA liegt jedoch in der Kombination der Redoxaktivität mit einer hohen Brønsted-Basizität. So sind die meisten stickstoffhaltigen Elektronendonoren, wie das bereits vorgestellte Tetraazafulvalen (Abbildung 1-4) sehr schwache Brønsted-Basen, sodass für deren Einsatz in PCET-Reaktionen eine zusätzliche Base benötigt wird.^[15]

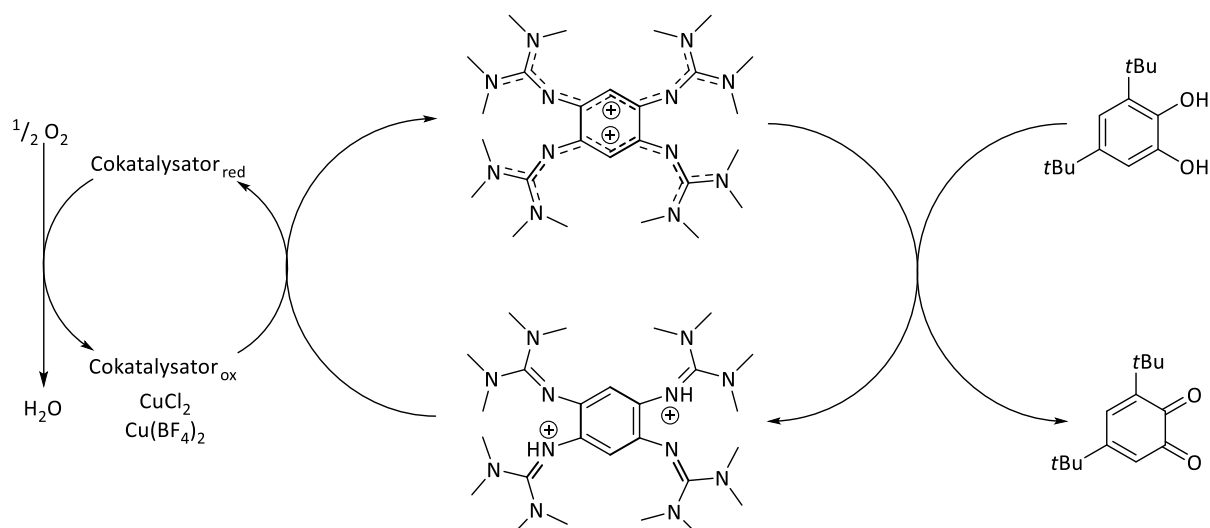
Zunächst wurden GFA in stöchiometrischen Oxidationsreaktionen bzw. oxidativen Kupplungen eingesetzt.^[80] Dazu wird ttmgb in seiner zweifach oxidierten Form als PCET-Akzeptor eingesetzt. Es ist aufgrund seiner Redoxaktivität in der Lage, zwei Elektronen aufzunehmen, und verfügt über sehr basische Guanidinogruppen. Sowohl die zweifach protonierte als auch die vierfach protonierte Spezies bilden stabile Salze. Die letztere ist jedoch nur unter Einwirkung starker Säuren zugänglich, das

zweifach protonierte $\text{H}_2\text{ttmgb}^{2+}$ ist somit eine deutlich schwächere Base als ttmgb^{2+} .^[45] Auf diese Weise ist es möglich Thiole in Disulfide zu überführen und Phosphine in Diphosphine umzusetzen (Schema 1-10).^[15, 80] Es kommt dabei pro Bildung eines Produktmoleküls zur Übertragung von zwei Protonen und zwei Elektronen auf ttmgb^{2+} , welches reduziert und protoniert wird und nach der Reaktion als $\text{H}_2\text{ttmgb}^{2+}$ vorliegt. Die Disulfidkupplungen können mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden und auf diese Weise kinetische Daten erhalten werden. So hängt die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Polarität des Lösungsmittels ab. Die Reaktionen sind in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril deutlich schneller abgeschlossen als im unpolaren Dichlormethan. Des Weiteren haben die Substituenten in *para*-Position Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie nimmt in der Reihenfolge OMe, H, Cl ab und ist ein Hinweis darauf, dass elektronenschiebende Substituenten die Kupplung begünstigen. Im Vergleich zur Thiolkupplung läuft die Phosphinkupplung langsamer ab und kann daher mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Auch hier zeigt sich ein positiver Einfluss der elektronenschiebenden Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit.^[80]



Schema 1-10 Oxidative Kupplung von Thiolen ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{OMe}, \text{Cl}$) zu Disulfiden sowie von Phosphinen ($\text{R}^2 = \text{H}, \text{OMe}$) zu Diphosphinen durch PCET auf ttmgb^{2+} .^[80]

Auch für andere Substrate wie beispielsweise Phenole kann die stöchiometrische Oxidation mit GFA durchgeführt werden. Ausgehend davon wurde das Konzept zu einer katalytischen Oxidation organischer Moleküle weiterentwickelt.^[15, 22] Die bereits diskutierte Übertragung von Protonen und Elektronen auf ttmgb^{2+} über einen PCET ist in diesem Fall die produktbildende Halbreaktion des Katalysezyklus (Schema 1-11). Die zweite Halbreaktion besteht aus der Oxidation von $\text{H}_2\text{ttmgb}^{2+}$ zu ttmgb^{2+} durch molekularen Sauerstoff, mit der der Katalysator regeneriert wird. Für eine effiziente Übertragung von Protonen und Elektronen auf O_2 ist ein Cokatalysator nötig, welcher aus einem Gemisch aus Kupfer(II)-Salzen besteht. Letztendlich werden die Elektronen und Protonen des Substrates auf Sauerstoff übertragen und dieser zu Wasser reduziert. Die Ausbeute ist für das gezeigte Beispiel der Oxidation von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol zum entsprechenden *ortho*-Chinon bei einer Katalysatorladung von 5 mol% GFA und 0.15 mol% Cokatalysator quantitativ. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Rolle der Kupfersalze primär in der Sauerstoffaktivierung zu finden ist, da die Zugabe des Cokatalysators zu den stöchiometrischen Halbreaktionen zu einer drastischen Verringerung der Ausbeute führte. Die stöchiometrischen Oxidationen können sowohl mittels ^1H -NMR-Spektroskopie als auch über UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden und geben Hinweise auf den Mechanismus der PCET-Reaktion. Das Auftreten von isobestischen Punkten in den UV-Vis Spektren spricht für einen konzertierten PCET, genauso wie die hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Zudem konnten in den ^1H -NMR-Spektren keine Hinweise auf das Vorliegen von Zwischenstufen gefunden werden.^[22]



Schema 1-11 Katalysezyklus der Oxidation von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol mit Sauerstoff zum entsprechenden *ortho*-Chinon mithilfe eines redoxaktiven GFA.^[22]

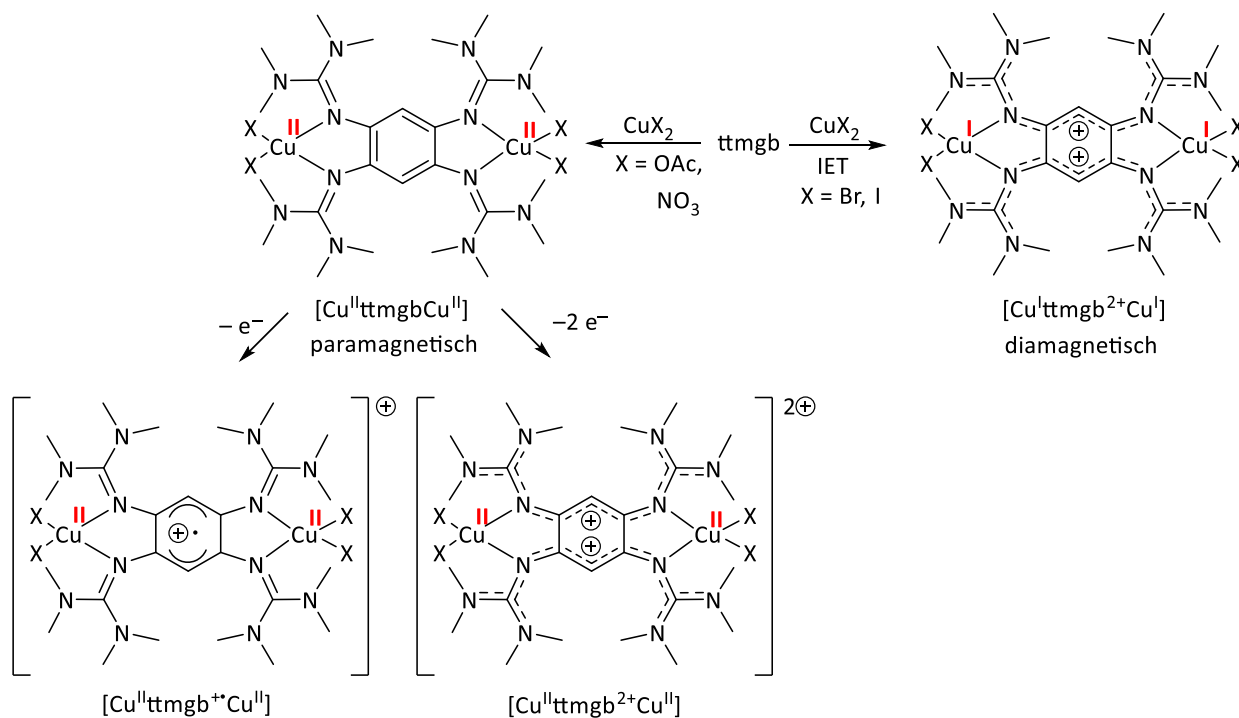
Aufgrund ihrer herausragenden Bedeutung sind PCET-Reaktionen Objekt zahlreicher Untersuchungen. Es ist daher wünschenswert einerseits neue, für bestimmte Anwendungen angepasste Reagenzien und Katalysatoren zu entwickeln. Andererseits werden auch Wege gesucht, die zugrundeliegenden Mechanismen der PCET-Reaktionen aufzuklären. Aufgrund ihrer Redoxaktivität in Kombination mit einer starken Brønsted-Basizität können GFA auf diesem Gebiet einen wichtigen Beitrag leisten.

Koordinationschemie der GFA

Von GFA sind eine große Anzahl an Koordinationsverbindungen mit unterschiedlichen Metallen bekannt. Da es sich bei den Stickstoffdonoren um relativ weiche Liganden handelt, sind sie sehr gut geeignet um Komplexe mit Elementen der späten Übergangsmetalle zu bilden.^[35] Für den gut untersuchten Liganden ttmgb sind Komplexe der Übergangsmetalle Zink, Kupfer, Cobalt, Nickel, Palladium Platin und Silber bekannt.^[16, 18, 45, 81-82] Die GFA mit kleinem aromatischem Grundgerüst ttmgb (Benzol) und ttmgp (Pyridin) stellen besonders starke Elektronendonoren dar (beide ca. $E_{1/2} = -0.70$ V, referenziert auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺).^[63, 83] Da diese redoxaktiven Liganden in der Lage sind reversibel Elektronen aufzunehmen und abzugeben, erfüllen sie eine wichtige Grundvoraussetzung für Anwendungen in der Redoxkatalyse.^[84] In solchen Systemen bildet der Ligand ein Elektronenreservoir, welches im Zusammenspiel mit dem Metallzentrum Elektronen überträgt. Hierbei nehmen intramolekulare Elektronentransferprozesse zwischen Ligand und Metallzentrum eine wichtige Rolle ein.^[11, 85-87] Aus diesem Grund liegt ein besonderes Augenmerk auf der Untersuchung von GFA-Koordinationsverbindungen mit redoxaktiven Metallen. Daher soll in diesem Abschnitt ein Schwerpunkt auf die Komplexchemie von ttmgb und ttmgp mit Kupfersalzen der Oxidationsstufen +I und +II sowie den möglichen Elektronentransferprozessen gelegt werden.

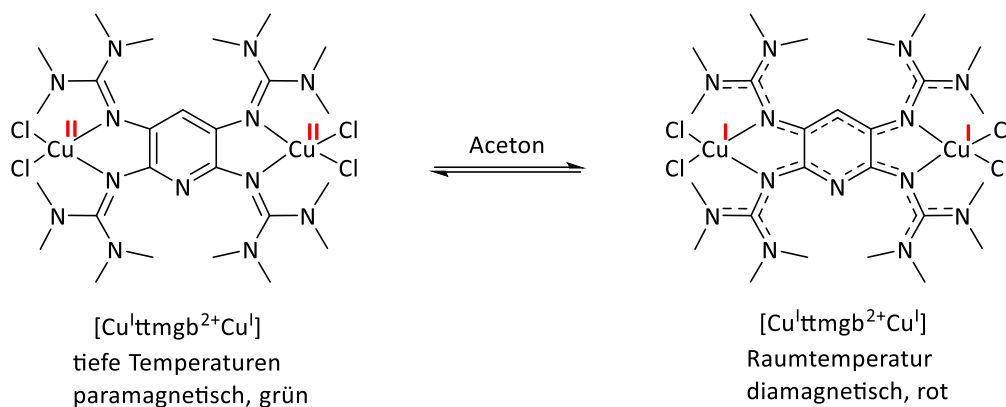
Bei der Umsetzung von ttmgb mit Kupfer(II)-Salzen können dinukleare Komplexe mit unterschiedlichen elektronischen Strukturtypen entstehen (Schema 1-12). Einerseits kann es zur Bildung eines paramagnetischen Komplexes mit der elektronischen Struktur [Cu^{II}ttmgbCu^{II}] kommen. Andererseits ist auch ein intramolekularer Elektronentransfer (IET, *intramolecular electron transfer*) vom Liganden auf das Metallzentrum, resultierend in einem diamagnetischen Komplex des Typs [Cu^Ittmgb²⁺Cu^I] möglich. Welche elektronische Struktur vorliegt, hängt von der Härte der Coliganden ab. Die nach dem HSAB-Konzept harten Coliganden wie Acetat oder Nitrat verhindern einen IET, sodass sich der

paramagnetische Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{ttmgbCu}^{\text{II}}]$ bildet.^[17-18] Weiche Liganden, wie Bromid und Iodid, lassen einen Elektronentransfer hingegen zu, was zur Bildung des diamagnetischen Komplexes $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{ttmgb}^{2+}\text{Cu}^{\text{I}}]$ führt.^[19] Die paramagnetischen Komplexe lassen sich zudem elektrochemisch und chemisch oxidieren, was zu den Salzen der Komplexe mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{ttmgb}^{\text{+}}\text{Cu}^{\text{II}}]^{\text{+}}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{ttmgb}^{2+}\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ führt.^[16-17] Interessanterweise ist das Monokation des freien Liganden $\text{ttmgb}^{\text{+}}$ nicht darstellbar, sodass in $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{ttmgb}^{\text{+}}\text{Cu}^{\text{II}}]^{\text{+}}$ die Radikalkationische Spezies durch die Metallzentren stabilisiert wird.



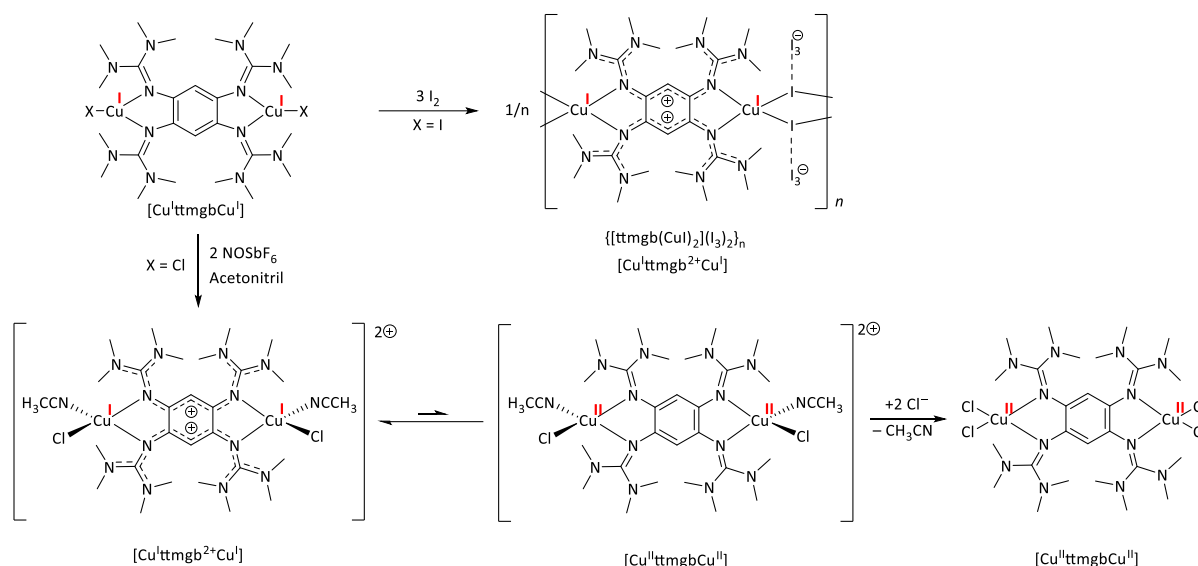
Schema 1-12 Übersicht der elektronischen Strukturtypen bei Umsetzung von ttmgb mit Kupfer(II)-Salzen in Abhängigkeit der Härte der Coliganden X.

Bei Coliganden, die von der Härte zwischen den oben genannten stehen, wird bei manchen Komplexen das Phänomen der Valenztautomerie beobachtet, also der Wechsel zwischen den elektronischen Strukturen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{ttmgbCu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{ttmgb}^{2+}\text{Cu}^{\text{I}}]$ in Abhängigkeit von äußeren Faktoren. Dies ist der Fall für die dinuklearen Komplexe von ttmgb und ttmgp mit CuCl_2 .^[20, 88-89] Welche elektronische Struktur vorliegt, hängt von verschiedenen äußeren Einflüssen ab, wie Temperatur oder Polarität der Umgebung. Der Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ liegt als Festkörper und in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan als paramagnetische Verbindung des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{ttmgbCu}^{\text{II}}]$ vor. Polare Lösungsmittel wie Acetonitril begünstigen hingegen eine Ladungstrennung im Molekül, sodass ein IET vom Liganden auf die Metallzentren stattfindet, der zur elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{ttmgb}^{2+}\text{Cu}^{\text{I}}]$ führt.^[20] Für den CuCl_2 Komplex mit den Pyridin-basierten GFA, $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$, findet man unter bestimmten Bedingungen ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen beiden elektronischen Spezies (Schema 1-13). Durch die Wahl eines Lösungsmittels mittlerer Polarität, in diesem Fall Aceton, können beide Valenztautomere stabilisiert werden, sodass der Energieunterschied zwischen beiden Formen durch thermische Energie kompensiert werden kann. Bei tiefen Temperaturen ($-90\text{ }^\circ\text{C}$) liegt ausschließlich das paramagnetische Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{ttmgpCu}^{\text{II}}]$ vor, während bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{ttmgp}^{2+}\text{Cu}^{\text{I}}]$ vorliegt. Dank der markanten Farbänderung zwischen paramagnetischer Spezies (grün) und diamagnetischer Form (rot) konnte die Enthalpiedifferenz zwischen beiden Formen experimentell mittels UV-Vis-Spektroskopie abgeschätzt werden.^[88]



Schema 1-13 Temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den valenztautomeren Formen des Komplexes $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$.^[88]

Ausgehend von den Kupfer(I)-Salzen der GFA sind ebenfalls verschiedene Reaktivitäten realisierbar. Für ttmgb liegen diese Komplexe als Strukturtyp $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{ttmgbCu}^{\text{I}}]$ vor. Diese Koordinationsverbindungen sind ebenfalls oxidierbar, und auch in diesem Fall ist die Rolle der verfügbaren Coliganden entscheidend für die Art der Reaktionsprodukte (Schema 1-14). So führt die Oxidation von $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$ mit Iod zu einer Destabilisierung des dinuklearen Komplexes, was zur Bildung eines diamagnetischen Koordinationspolymers der Summenformel $([\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]\text{I}_3)_2$ führt.^[19] Das Polymer hat den formalen Strukturtyp $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{ttmgb}^{2+}\text{Cu}^{\text{I}}]$, allerdings handelt es sich nicht um einen molekularen Komplex. Wird jedoch der Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$, welcher mit Chlorid über einen härteren Coliganden verfügt, mit NOSbF_6 in Acetonitril oxidiert, so bildet sich ein molekularer Komplex bei dem Acetonitril, welcher ein neutraler, aber dennoch harter Coligand ist, die freie Koordinationsstelle besetzt.^[89] Die Fragilität des Gleichgewichts zwischen molekularem Komplex und Koordinationspolymer zeigt sich dadurch, dass die Verwendung eines weniger koordinierenden Lösungsmittels wie Benzonitril bereits zur Bildung eines Koordinationspolymers führt. Der in Acetonitril entstehende Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]^{2+}$ zeigt ebenfalls eine Valenztautomerie, allerdings liegt das Gleichgewicht auf der Seite der diamagnetischen Form $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{ttmgb}^{2+}\text{Cu}^{\text{I}}]$. Mittels Substitution der Acetonitrilliganden durch die härteren Chlorid Liganden kann ein Elektronentransfer von den Kupferzentren auf den Liganden induziert werden, sodass der paramagnetische Komplex des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{ttmgbCu}^{\text{II}}]$ entsteht.^[89]



Schema 1-14 Realisierbare elektronische Strukturtypen ausgehend von ttmgb-Kupfer(I)-Komplexen in Abhängigkeit der Coliganden.^[19, 90]

Auf dem Gebiet redoxaktiver Liganden nehmen die GFA eine Sonderstellung ein. Im Vergleich zu Tetra- und Dioxolenen, welche eine bedeutende und gut untersuchte Ligandenklasse darstellen, erweitern sie das Spektrum der einsetzbaren Metallzentren und Coliganden. So sind von Tetra- und Dioxolenen zahlreiche valenztautomere Kupferkomplexe bekannt.^[91-93] Abbildung 1-6 stellt den von Tetra- und Dioxolenen abgedeckten Ladungsbereich dem der GFA gegenüber. Tetraoxolene liegen als Liganden typischerweise als Tetra, Tri- oder Dianion vor, während Dioxolene meist dianionische, monoanionische oder neutrale Liganden sind. Dagegen sind GFA neutral, monokationisch oder dikationisch, wodurch bei ihnen meist anionische Coliganden zum Einsatz kommen, die, wie gezeigt, einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur haben. Zudem sind GFA gegenüber den harten sauerstoffbasierten Liganden deutlich weichere Liganden und ermöglichen einen anderen Zugang zur Koordinationschemie. Eine direkte Folge dessen ist, dass die valenztautomeren GFA-Komplexe zu den wenigen Beispielen gehören, die ohne die Verwendung von Tetraoxolen- oder Dioxolen-Liganden realisiert wurden.^[94-95]

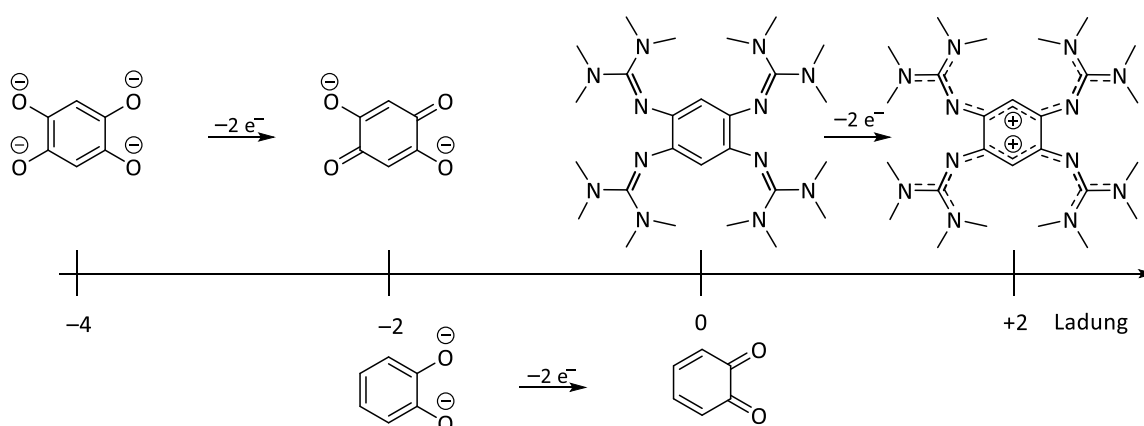
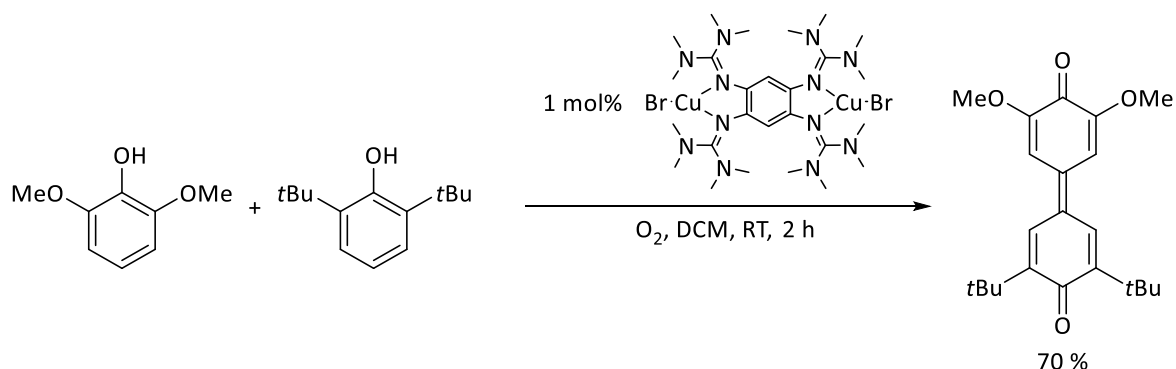


Abbildung 1-6 Vergleich des abgedeckten Ladungsbereichs der redoxaktiven Ligandensysteme der Tetra- und Dioxolen-Liganden gegenüber ttmgb.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die GFA in der Lage sind verschiedene elektronische Strukturtypen zu stabilisieren und auch intramolekulare Elektronentransferreaktionen tolerieren, ohne dass dies zu einer Zersetzung des Komplexes führt. Diese Eigenschaften sind Grundvoraussetzungen für den Einsatz

1 Einleitung und Kenntnisstand

dieser Ligandensysteme in der Redoxkatalyse. Ein Beispiel für eine erfolgreiche Anwendung der GFA auf diesem Gebiet ist die Kreuzkupplung von Phenolen mithilfe eines Kupferkomplexes in Anwesenheit von Sauerstoff als Oxidationsmittel (Schema 1-15).^[23] Als Katalysator dient hierbei der Kupfer(I)-Komplex [ttmgb(CuBr)₂].



Schema 1-15 Beispiel für die katalytische Kreuzkupplung zweier aromatischer Phenole mithilfe eines redoxaktiven GFA-Komplexes.^[23]

Fluoreszierende Guanidinliganden

Eine bereits angesprochene Modifikationsmöglichkeit der GFA ist die Einführung von Stickstoffatomen in den aromatischen Grundkörper, wie es beispielsweise beim Pyridin-basierten GFA ttmgp realisiert wurde. Dank der Einführung des zusätzlichen basischen Stickstoffatoms ergeben sich bei ttmgp neue Reaktivitäten, ohne dass die Elektronendonorstärke im Vergleich zu ttmgb nennenswert verändert wird.^[21, 96] Daher wurde das GFA-Konzept auf polyzyklische N-Heteroaromaten ausgedehnt, was zur Entwicklung von Naphtyridin- und Phenazin-Guanidin Liganden führte. Bisher wurden zahlreiche Bisguanidin-Liganden auf Naphtyridin-Basis synthetisiert,^[97] während für Phenazin sowohl Bis- als auch Tetrakis-funktionalisierte Verbindungen realisiert wurden (Abbildung 1-7).^[98-99]

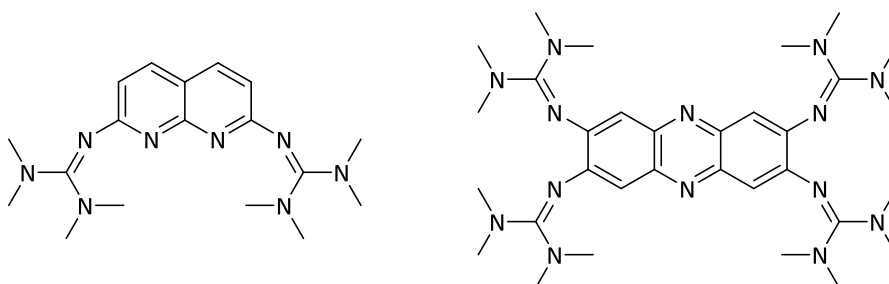
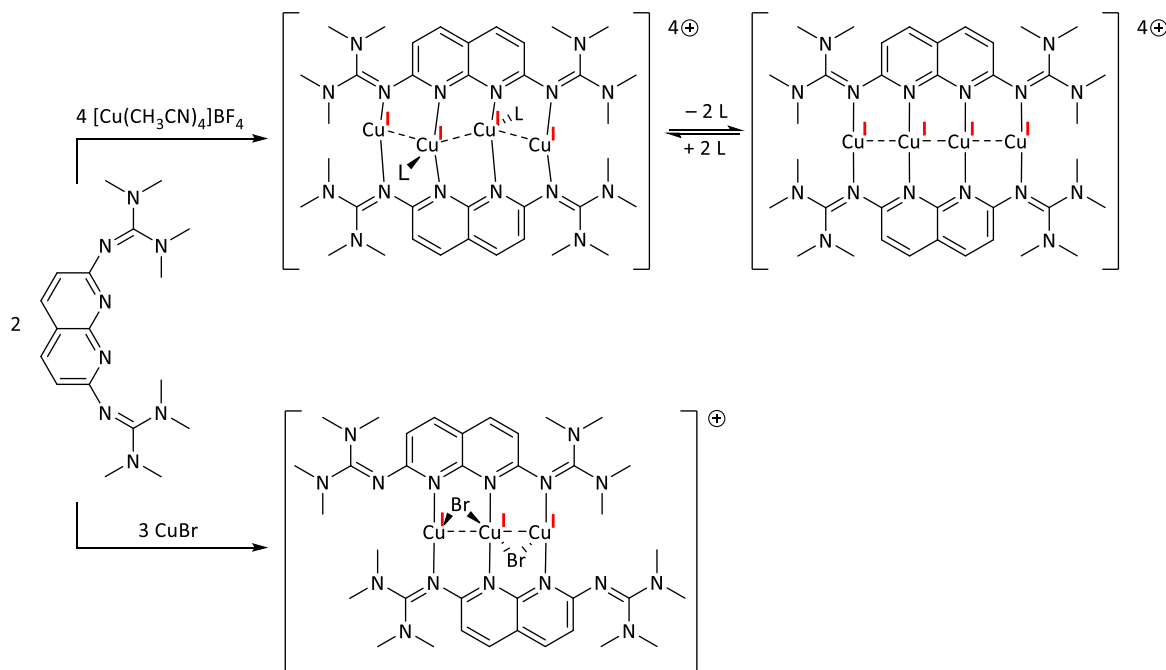


Abbildung 1-7 Beispiele für GFA-Derivate mit polyzyklischen Heteroaromaten als Grundgerüst. 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin^[97] (links) und 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin^[98] (rechts).

Beide GFA-Derivate zeigen im Gegensatz zu den bisher diskutierten GFA jedoch keine reversible Redoxaktivität. Weder elektrochemisch noch chemisch lassen sich diese Verbindungen reversibel oxidieren und zeigen somit die Grenzen des GFA-Konzepts. Dennoch besitzen diese Liganden interessante optische Eigenschaften, wie Fluoreszenz im sichtbaren Bereich. Zudem haben sie eine reiche Komplexchemie, da die zusätzlichen Stickstoffatome am Aromaten neuartige Struktur motive ermöglichen.^[97, 99-100]

So eignet sich der Bisguanidino-Naphtyridin-Ligand zum Aufbau von molekularen Kupferketten (Schema 1-16). Durch Umsetzung mit Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-tetrafluoroborat wird ein Komplex erhalten, bei dem zwei Liganden eine Kette aus vier Kupfer(I)-Ionen stabilisieren. Die Koordination

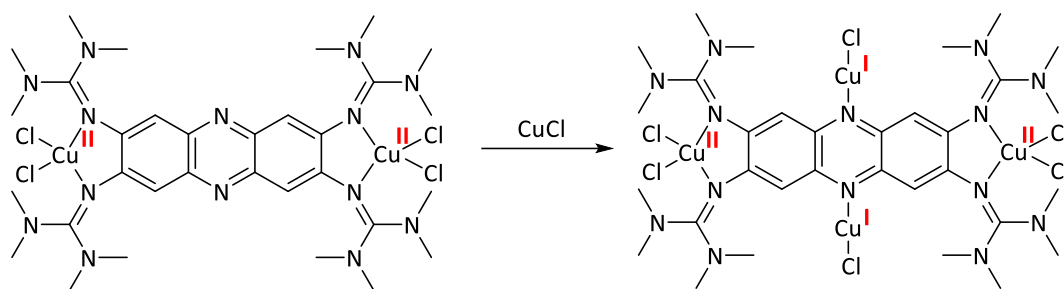
findet sowohl über die Naphtyridin-Stickstoffatome als auch über die Guanidino-Gruppen statt. Die Kupferkette liegt zunächst in einer zickzackartigen Anordnung vor und wird zusätzlich durch zwei Acetonitril-Moleküle koordiniert. Diese sind jedoch nur schwach gebunden, durch Dissoziation wird eine lineare Kupferkette erhalten. Die Reaktion mit CuBr führt hingegen zu einem Strukturmotiv mit drei Kupferionen, welche zusätzlich durch Bromid-Coliganden stabilisiert werden. Wieder sind beide Naphtyridin-Stickstoffatome an der Koordination beteiligt, allerdings nur eine der Guanidino-Gruppen. Somit ist auch in diesem Fall die Rolle der Coliganden entscheidend für die Reaktionsprodukte. Die Fluoreszenz des Systems bleibt durch die Komplexbildung erhalten und die Koordination der Kupferzentren führt in allen Fällen zu einer Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbande.^[97]



Schema 1-16 Synthese von Kupfer(I)-Ketten mit 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin in Abhängigkeit der verfügbaren Coliganden.^[97]

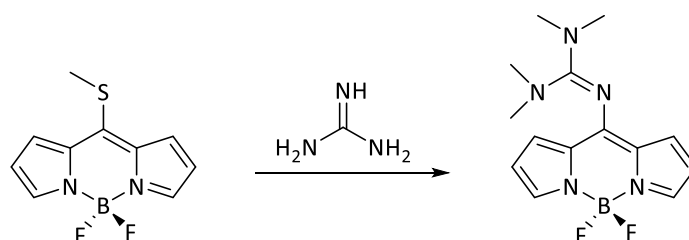
Auch beim Phenazin-basierten Liganden führt eine Koordination zu einer Veränderung des Absorptions- und Emissionsverhaltens. Die Komplexbildung von Zink(II)-Salzen über die Guanidino-Gruppen resultiert in einer Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute sowie einer Blauverschiebung der Emissionsbande im Vergleich zum freien Liganden.^[98] Die dinuklearen Kupfer(I)-Komplexe des Phenazinliganden sind hingegen vollständig fluoreszenzgelöscht, dabei ist eine große Zahl an fluoreszierenden Kupfer(I)-verbindungen bekannt.^[101-102]

Ausgehend vom dinuklearen CuCl₂-Komplex des Phenazin-Liganden können die zusätzlichen Stickstoffatome des Heterozyklus als weitere Koordinationsstellen genutzt werden. Damit gelang die Synthese eines tetranuklearen, gemischtvalenten Kupferkomplexes (Schema 1-17). Die im Vergleich zu den Guanidino-Gruppen weniger basischen Phenazin-Stickstoffatome bevorzugen Kupfer in der Oxidationsstufe +I, sodass kein Metallaustausch stattfindet.^[99]



Schema 1-17 Beispiel für die Nutzung der Phenazin-Stickstoffatome als zusätzliche Koordinationsstellen zur Synthese eines tetranuklearen, gemischtvalenten Kupferkomplexes.^[99]

Ein weiteres Beispiel für die Synthese eines fluoreszierenden, redoxaktiven Moleküls mit Guanidinofunktionalität ist in Schema 1-18 dargestellt.^[103] Es basiert auf dem BODIPY-Farbstoff, dessen Grundgerüst neben Fluoreszenz auch eine reversible Redoxaktivität aufweist.^[104] Allerdings verfügt das BODIPY Grundgerüst zunächst über keine basische Funktionalität, was eine Anwendung auf dem Gebiet der PCET-Reaktionen verhindert. Zudem reduziert das elektronenziehende BODIPY-Fragment die Basizität eingeführter Gruppen, wie etwa einer Aminogruppe, so drastisch, dass selbst dann eine Anwendung unwahrscheinlich ist. Durch das Anfügen der noch basischeren Guanidinogruppe kann dieses Defizit ausgeglichen werden, wenngleich der pK_s -Wert des Guanidins durch die BODIPY-Gruppe um etwa 15 Einheiten absinkt.^[103] Die Redoxaktivität dieses Fluoreszenzfarbstoffs beruht jedoch anders als bei den GFA nicht auf der Guanidinogruppe, sondern ist eine Eigenschaft der BODIPY-Grundstruktur.^[104]



Schema 1-18 Synthese eines redoxaktiven BODIPY-Fluoreszenzfarbstoffs mit basischer Guanidinofunktionalität.^[103]

Diese Ergebnisse zeigen, dass es noch nicht gelungen ist redoxaktive und gleichzeitig fluoreszierende GFA zu synthetisieren. Um dieses Ziel zu erreichen, sollte ein möglichst kleines aromatisches Grundgerüst gewählt werden, da die GFA auf Benzol- und Pyridin-Basis zu den stärksten Elektronendonoren dieser Verbindungsklasse gehören.

1.3 Cruciforms

Es ist eine große Anzahl an organischen Fluorophoren bekannt, von denen die meisten ein konjugiertes π -System besitzen. Solche Moleküle verfügen häufig über Grenzorbitale, die für das Auftreten der Fluoreszenz günstig liegen. Diese Verbindungen eignen sich unter anderem als Fluoreszenzsonden oder Emittermaterialien in elektronischen Bauteilen. Fluoreszenzsonden benötigen eine spezifische Wechselwirkung mit dem Analyt, um auf diese Weise eine optische Antwort zu geben. Diese kann eine Veränderung der Emissionswellenlänge oder eine Zunahme bzw. Abnahme der Fluoreszenzintensität sein, ebenso wie eine Änderung der Fluoreszenzlebensdauer oder der Polarisierung des Lichts sein.^[105] Durch Auswertung des optischen Signals können schließlich Rückschlüsse auf das Vorhandensein bzw. die Konzentration eines Analyten gezogen werden. Um eine deutliche optische Antwort auszulösen,

muss die HOMO-LUMO Lücke verändert werden. Allerdings ist dies nur dann wahrscheinlich, wenn HOMO und LUMO auf unterschiedliche Weise durch die Wechselwirkung mit dem Analyt beeinflusst werden. In vielen Molekülen ist die räumliche Verteilung von HOMO und LUMO sehr ähnlich, sodass durch die Wechselwirkung mit einem Analyten beide Grenzorbitale etwa in gleicher Weise verändert werden. Eine deutliche Änderung der optischen Eigenschaften ist in diesen Fällen nicht zu erwarten. Eine erfolgreiche Strategie zur Entwicklung von Fluoreszenzsonden und Emittermaterialien ist daher die räumliche Trennung von HOMO und LUMO in einem Molekül.^[106] Die Wechselwirkungen zwischen Fluorophor und Analyt beschränken sich meist auf gewisse Regionen der Moleküle, zum Beispiel bestimmte funktionelle Gruppen. Ist an dieser funktionellen Gruppe nur eines der Grenzorbitale lokalisiert, verändert sich die Lage des HOMO bzw. LUMO und zieht signifikante Änderungen der Absorptions- und Emissionseigenschaften nach sich.^[107] Die Umsetzung dieses rationalen Ansatzes führte zur Entwicklung der *cruciform molecules*, die im Deutschen manchmal als Kreuzförmchen bezeichnet werden. Sie verdanken ihren Namen ihrer kreuzförmigen bzw. X-förmigen Struktur (Abbildung 1-8).^[106-109]

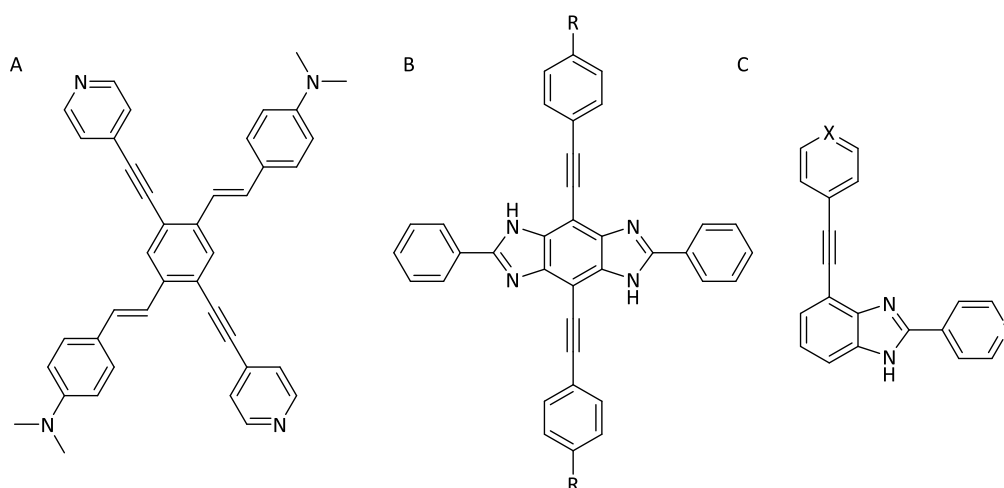


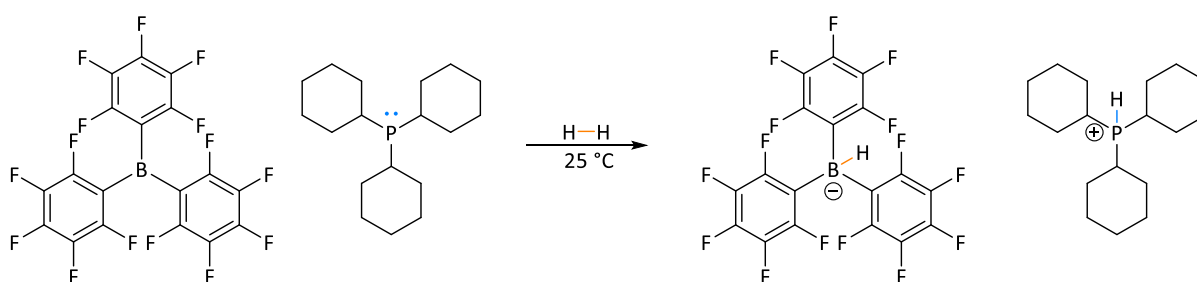
Abbildung 1-8 Darstellung einiger ausgewählter Fluorophore, die nach dem Konzept der *cruciform molecules* synthetisiert wurden.^[107-109]

Sie bestehen aus zwei senkrecht zueinander stehenden, konjugierten π -Systemen, die über einen gemeinsamen aromatischen Kern, meist einen Benzolring, miteinander verbunden sind. Durch geeignete Funktionalisierung kann die räumliche Verteilung der Grenzorbitale beeinflusst werden. Der elektronenreiche Teil des Moleküls trägt das HOMO, während der orthogonal dazu stehende Teil elektronenarm ist und das LUMO lokalisiert. Somit führt eine elektronische Anregung zu einem Ladungstransfer vom elektronenreichen Teil in den elektronenarmen Teil des Fluorophors und begünstigt die Emission. Aus diesem Aufbau ergeben sich im Hinblick auf mögliche Anwendungen zwei interessante Ansätze. Findet die Wechselwirkung mit einem Analyten überwiegend an einem der beiden Arme statt, kann von einer großen Beeinflussung von HOMO bzw. LUMO ausgegangen werden und damit von einer Änderung des Absorptions- und Emissionsverhaltens. Dies ist das Grundprinzip einer Fluoreszenzsonde. Durch den modularen Aufbau ist es zudem möglich die HOMO-LUMO Lücke gezielt einzustellen und damit die optischen Eigenschaften der Emitter zu kontrollieren. Auf diesem Weg lassen sich maßgeschneiderte Emittermaterialien, etwa für elektronische Bauteile darstellen.^[106] Abbildung 1-8 zeigt einige Beispiele für *cruciform molecules* aus der Literatur. Molekül A ist ein typischer Vertreter der *cruciforms*. Der elektronenreiche Arm besteht aus den Styryl-Gruppen, welche die elektronenschiebenden Dimethylaminogruppen tragen. Auf diesem Arm ist das HOMO lokalisiert,

das LUMO hingegen befindet sich auf der Achse mit den elektronenarmen Pyridin-Substituenten.^[107] Durch Austausch der funktionellen Gruppen (in diesem Fall Dimethylamin und Pyridin) sind eine große Zahl dieser Moleküle darstellbar. Diese cruciforms wurden beispielsweise als Fluoreszenzsonden zur Detektion von Metallionen^[110], Aminen^[111], oder um Carbonsäuren mit sehr ähnlichen pK_S -Werten zu unterscheiden, genutzt.^[112-113] Molekül B ist ein Vertreter der Benzobisimidazol-*cruciforms*. Hier ist das HOMO vor allem in der Nähe der Imidazolringe lokalisiert, durch Variation von R lässt sich das LUMO beeinflussen. Neutrale und elektronschiebende Substituenten ($R = H, NMe_2$) ergeben eine Gleichverteilung des LUMO über alle Molekülbereiche während elektroneziehende Reste ($R = NO_2$) zu einem LUMO führen, welches auf der vertikalen Achse lokalisiert ist.^[108] Molekül C ist schließlich ein Beispiel dafür, dass das Prinzip der räumlichen Trennung der Grenzorbitale nicht auf eine bestimmte Form limitiert ist. Es ist gewissermaßen ein „halbes“ *cruciform*. Im Falle von $X, Y = H$, sind die Grenzorbitale gleichverteilt, was dazu führt, dass die (sehr schwache) Fluoreszenz unabhängig von Lösungsmittel und der Zugabe von Säure oder Base ist; es ist damit kein *cruciform*. Mit $X = N$ und $Y = C-NMe_2$ ist das LUMO auf dem rechten Arm lokalisiert, während das HOMO sich auf der Ethinyl- und Pyridingruppe befindet. Intensität und Lage der Emissionsbande verändern sich in diesem Fall sehr stark in Abhängigkeit von Lösungsmittel und pH-Wert; es kann daher als Fluoreszenzsonde eingesetzt werden.^[109]

1.4 Reaktionen von frustrierten Lewis-Paaren mit terminalen Alkinen

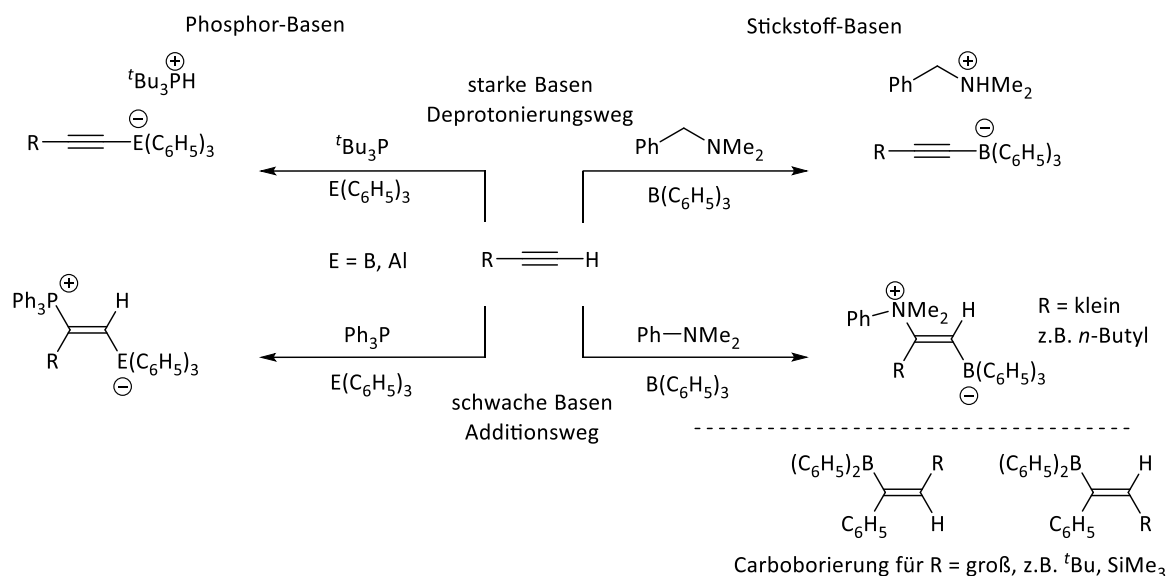
Die Entdeckung, dass die Kombination sterisch anspruchsvoller Lewis-Säure-Base-Paare in der Lage ist kleine Moleküle wie Wasserstoff heterolytisch zu spalten führte zur Entwicklung der FLP-Chemie (*frustrated Lewis pair*).^[114-116] Aufgrund ihrer sterisch anspruchsvollen Reste sind FLPs trotz großer Lewis-Basizität/Azidität nicht in der Lage klassische Addukte zu bilden, sodass sie eine hohe Reaktivität gegenüber zahlreichen Substraten aufweisen (Schema 1-19).^[117-119]



Schema 1-19 Beispiel für die heterolytische Wasserstoffspaltung durch ein frustriertes Lewis-Paar (FLP) bestehend aus Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) und Tricyclohexylphosphan.

Die Wasserstoffaktivierung mit FLPs führte zur Entwicklung von katalytischen Hydrierungen von polaren Molekülen, für die traditionellerweise Übergangsmetalle nötig sind. Die FLP-Chemie stützt sich überwiegend auf Lewis-Säuren basierend auf Bor mit elektroneziehenden Substituenten wie Tris(pentafluorophenyl)boran.^[120] Auf Seite der Lewis-Basen wurden zunächst Phosphor-basierte Systeme eingesetzt. Diese Bor/Phosphor FLPs wurden darüber hinaus erfolgreich zur Spaltung von B-H Bindungen und Disulfiden verwendet, zudem binden sie an Olefine, Carbonylverbindungen und eine große Zahl weiterer, meist kleiner Moleküle wie CO_2 ^[121-122]. Auch Stickstoffbasen können eingesetzt werden und erweitern in vielerlei Hinsicht die Möglichkeiten der FLP-Chemie.^[123]

Eine weitere wichtige Stoffklasse, welche durch FLPs aktiviert werden kann und auf die besonders eingegangen werden soll, sind Alkine, wobei der Fokus auf den terminalen Alkinen liegt. Die Art der Reaktionsprodukte hängt stark von der eingesetzten Base und dem gewählten Alkin ab (Schema 1-20).^[118-119, 123-126] Sowohl für Phosphorbasen, als auch für Stickstoffbasen wurden zwei analoge Reaktionswege gefunden. Einerseits der Deprotonierungsweg und andererseits der Additionsweg. Beim Deprotonierungsweg wird das Alkin durch die Base deprotoniert, woraufhin das Alkin an die Lewis-Säure bindet. Dieser Mechanismus wird durch starke Basen bevorzugt, in diesem Fall Tri(*tert*-butyl)phosphan bzw. Dimethylbenzylamin.^[123-124] Die im Vergleich deutlich schwächeren Basen Dimethylanilin und Triphenylphosphan sind hingegen nicht in der Lage das Alkin zu deprotonieren, sodass es zur Addition des FLPs an das terminale Alkin kommt. Es entsteht ein zwitterionisches Produkt, bei dem die Lewis-Säure und -Base aufgrund des sterischen Anspruchs im Olefin meist transständig zueinander stehen.^[123-124] Für schwache Stickstoffbasen wurde zudem noch eine Abhängigkeit vom Rest R des terminalen Alkins gefunden. Bei sterisch anspruchsvollen Alkinen kann weder das Alkin deprotoniert werden noch eine Addition erfolgen, vermutlich aufgrund einer sterischen Abstoßung zwischen Base und Alkin. Stattdessen kommt es zur 1,1 Carboborierung des Alkins.^[127-128]



Schema 1-20 Übersicht über die verschiedenen Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von FLPs mit terminalen Alkinen.

Auf Seiten der Lewis-Säuren wurden bisher nur wenige unterschiedlich Beispiele untersucht. Für die Phosphor-FLPs wurde neben BCF auch die entsprechende Aluminium-Lewis-Säure eingesetzt, die jedoch keine unterschiedliche Reaktivität im Vergleich zu BCF zeigte.^[125]

2 Ergebnisse und Diskussion

Der Hauptteil dieser Dissertation gliedert sich in vier Teile. Im ersten Abschnitt wird die Synthese der vierfach guanidino-funktionalisierten Diethinylbenzole beschrieben. Besonderes Augenmerk gilt hierbei den optischen Eigenschaften der neusynthetisierten, fluoreszenzaktiven Liganden in Abhängigkeit von Protonierungsgrad und Oxidationszustand. Dazu werden unter anderem auch die an der Fluoreszenz beteiligten Grenzorbitale betrachtet. Zudem wird die Elektronendonorfähigkeit der Moleküle analysiert und mit anderen redoxaktiven GFA verglichen. Der zweite Teil behandelt den Einsatz dieser Verbindungen als redoxabhängige Fluoreszenzsonden in Reaktionen mit einem protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET). Dazu werden verschiedene Substrate mittels PCET oxidiert und der Reaktionsfortschritt mittels Fluoreszenzspektroskopie verfolgt. Im dritten Abschnitt werden verschiedene Funktionalisierungen an den Ethinylgruppen durchgeführt, durch die die Eigenschaften der GFA gesteuert werden können. Der vierte Abschnitt betrachtet schließlich die Koordinationschemie der Liganden mit Cu^I- und Cu^{II}-Salzen und vergleicht die Reaktivität mit der anderer redoxaktiver GFA.

2.1 Synthese von redoxaktivem, vierfach guanidino-funktionalisiertem Diethinylbenzol

Ausgehend von den bereits lange bekannten GFA ttmg^b^[45] und tdmeg^b^[67] (Abbildung 2-1), welche eine reiche Koordinationschemie aufweisen und in vielen Anwendungen eingesetzt werden können, wurden bereits zahlreiche Derivate synthetisiert. So können die verbleibenden H-Atome am aromatischen Grundgerüst der Stammverbindungen ttmg^b und tdmeg^b durch viele Funktionalitäten ersetzt werden. Dazu zählen neben Halogenatomen und Nitrogruppen^[14, 83] auch zusätzliche Guanidino-Gruppen, wie im Falle des außerordentlich starken Elektronendonors Hexakisguanidinobenzol.^[129] Allerdings war es bisher nicht gelungen eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung an den aromatischen Grundkörper zu knüpfen. Ausgehend von den GFA war jeder Versuch gescheitert, daher sollte die Einführung der funktionellen Gruppe auf dem Synthesepfad an einem Punkt vor dem abschließenden Schritt der Guanidinylierung erfolgen. Eine Perspektive, dieses Vorhaben zu realisieren, ergab sich durch die Arbeiten von *An*, *Guo* und *Baumgarten*, in denen das Auftreten eines mit Triisopropylsilyl (TIPS) acetylengruppen substituierten Tetraaminobenzol als Zwischenstufe berichtet wurde.^[130] Somit wurde die Synthese von Bis(TIPS-ethinyl)ttmg^b **1** bzw. Bis(TIPS-ethinyl)tdmeg^b **2** zum Ziel gesetzt (Abbildung 2-1).

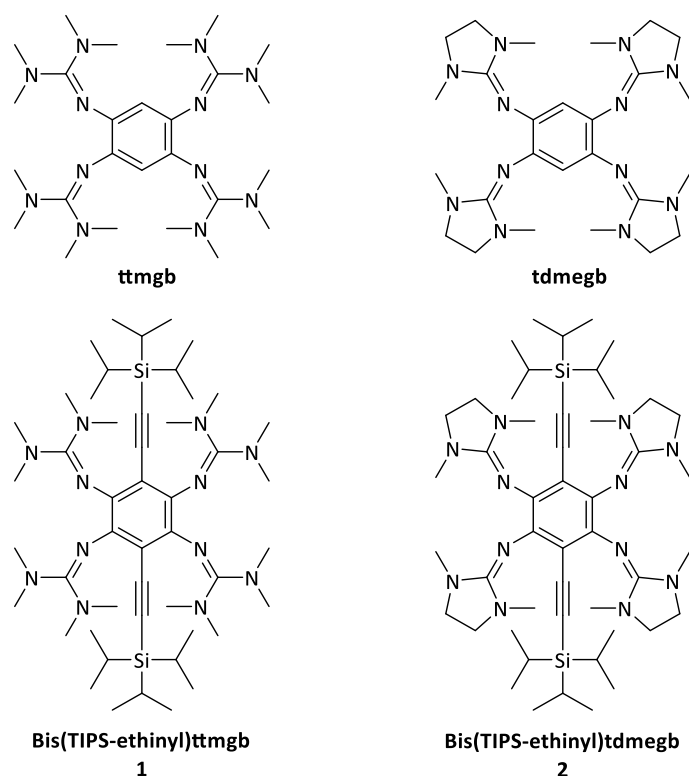
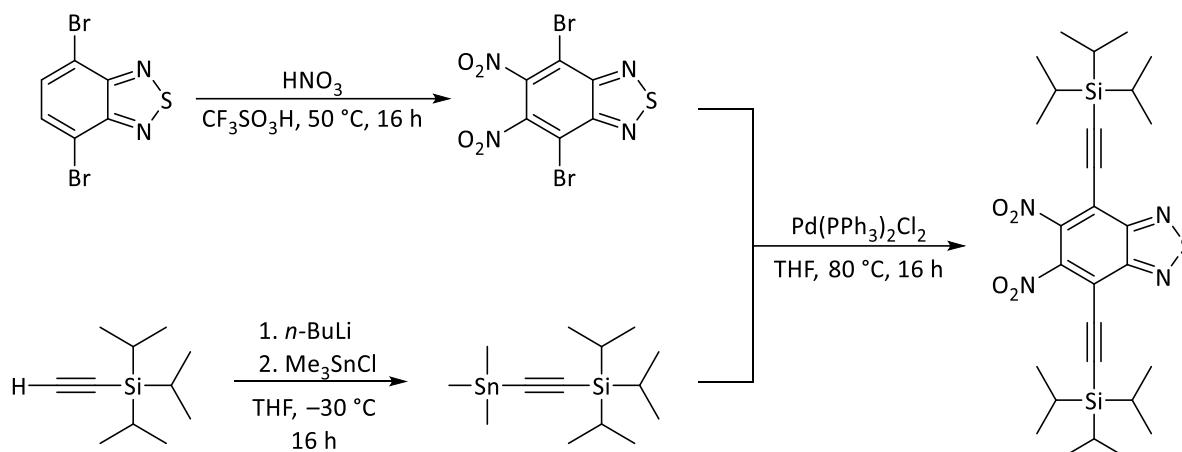


Abbildung 2-1 Lewisstrukturen von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb), dem ersten und am besten untersuchten GFA. 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol (tdmegb), ebenfalls lange bekannt, entsteht durch Verwendung des ethylenverbrückten zyklischen Harnstoffes anstatt des Tetramethylharnstoffes. Darunter sind die beiden Zielmoleküle **1** und **2** abgebildet.

2.1.1 Synthese

Die ersten drei Syntheseschritte waren bereits literaturbekannt und wurden für diese Arbeit nur geringfügig abgeändert (Schema 2-1). Der erste Schritt stellt die Nitrierung von 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol in konzentrierter Salzsäure und Trifluormethansulfonsäure bei 50 °C dar.^[131] In dieser elektrophilen aromatischen Substitution werden die verbliebenen Wasserstoffatome an den Positionen 5 und 6 durch Nitrogruppen ersetzt. 4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol kann nach Umkristallisation in Ethanol in guter Ausbeute (67 %) und Reinheit erhalten werden. Im weiteren Syntheseverlauf sollten die Bromidsubstituenten des erhaltenen Dinitrobausteins durch Triisopropylsilylacetylen-Gruppen (TIPS-Acetylen) substituiert werden. Anstelle einer Sonogashira-Kupplung wurde in diesem Fall auf eine Stille-Kupplung zurückgegriffen.^[130] In vorherigen Arbeiten wurde in ähnlichen Systemen eine Hydrierung der Dreifachbindungen unter Sonogashira Bedingungen beobachtet. Diese Reduktion wurde durch Bildung eines Ammoniumsalzes, das *in situ* als Hydrierungsreagenz agiert, erklärt. Dieses bildet sich mutmaßlich durch die Deprotonierung des terminalen Alkins und greift anschließend im Zusammenspiel mit dem Palladiumkatalysator die Dreifachbindungen an.^[132] Bei der Stille-Kupplung wird anstelle eines terminalen Alkins eine Zinnorganylverbindung eingesetzt, sodass die Dreifachbindungen nicht angegriffen werden können. Daher wird dieser Weg trotz der höheren Toxizität der Zinnorganylverbindungen bevorzugt. Das Stille-Transmetallierungsreagenz wurde aus Triisopropylsilylacetylen und Trimethylzinnchlorid mithilfe von *n*-Butyllithium bei –30 °C dargestellt und kann nach einer Vakuumdestillation in sehr hoher Reinheit und Ausbeute (81 %) erhalten werden.^[133]

2.1 Synthese von redoxaktivem, vierfach guanidino-funktionalisiertem Diethinylbenzol



Schema 2-1 Synthese von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol in drei Stufen.

Die Stille-Kupplung stellt schließlich den dritten Syntheseschritt dar. Nach der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie erhält man das Produkt 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol in hervorragender Reinheit und Ausbeuten von über 80 %. Der braune Feststoff ist an Luft über viele Monate stabil. Obgleich in der Literatur beschrieben, war die Festkörperstruktur des Moleküls noch unbekannt.^[130] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Dichlormethan gewonnen werden (Abb. 2-2).

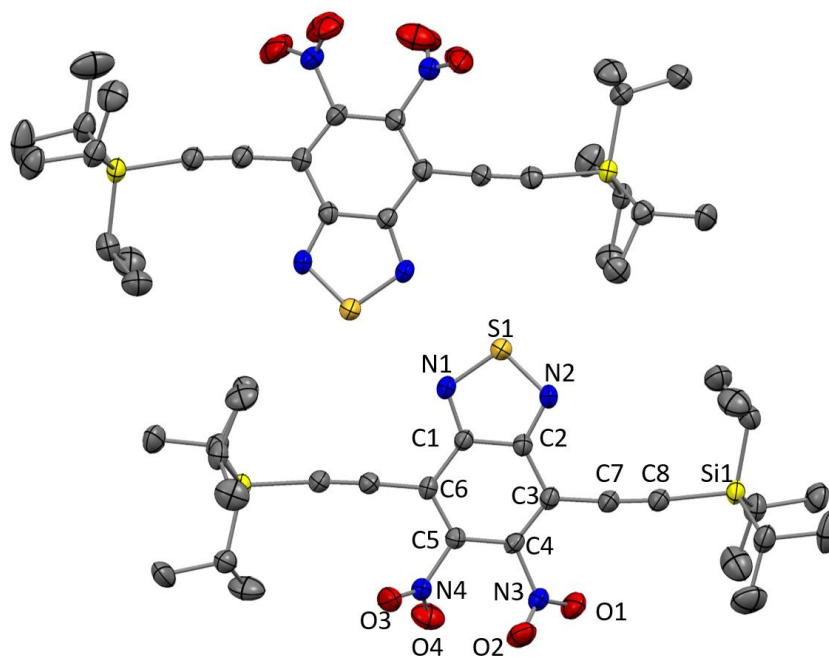
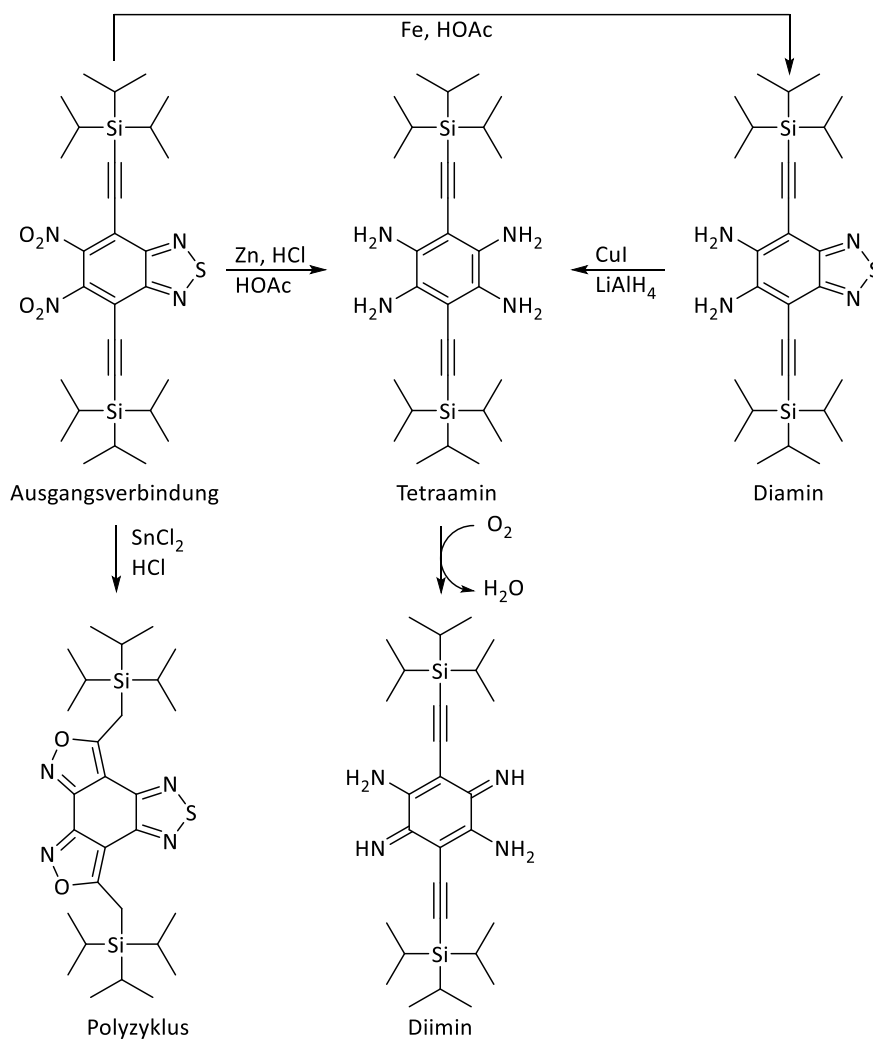


Abbildung 2-2 Festkörperstruktur von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.420(3), C2–C3 1.441(3), C3–C4 1.374(3), C4–C5 1.416(3), C5–C6 1.376(3), C1–C6 1.437(3), N1–C1 1.337(3), N2–C2 1.331(3), N3–C4 1.481(3), N4–C5 1.479(3), C3–C7 1.424(3), C7–C8 1.206(3). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, O rot, Si gelb, S dunkelgelb.

Die letzte Stufe vor der Guanidinylierung ist die Darstellung des entsprechenden Amins. Aufgrund der vier Aminogruppen sind diese Verbindungen meist sehr instabil und oxidationsempfindlich. Um die Stabilität dieser Spezies zu erhöhen werden bevorzugt die Hydrochloridsalze eingesetzt

(Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid bei ttmg), oder sie liegen im Falle von ttmgp (2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin) als Zinnchlorid- und Hydrochlorid-Addukte vor.^[62-63] Im vorliegenden, speziellen Fall der Synthese von 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethinyl]benzol stellte dies eine Herausforderung dar. Das Molekül war in der Literatur bereits mehrfach als interessantes Synthon identifiziert worden, allerdings verhinderte die Empfindlichkeit des Moleküls einen breiteren Einsatz.^[134] So sind ausgehend von dieser Verbindung stickstoffhaltige Acene sowie zweidimensionale, konjugierte mikroporöse Polymere synthetisiert worden.^[130, 135] In der ursprünglichen Arbeit von *An, Guo* und *Baumgarten* wurden in einem Syntheseschritt die Nitrogruppen zum entsprechenden Amin reduziert sowie der Thiadiazolring geöffnet, was unter Verlust des Schwefelatoms zur Bildung zweier weiterer Aminofunktionalitäten führt (Schema 2-2). Dies geschieht unter reduktiven Bedingungen durch Zinkpulver in einem Gemisch aus Essigsäure, Salzsäure und Ethanol. Das Tetraamin (Schema 2-2, oben Mitte) wurde direkt weiter in einer Iminkondensation eingesetzt und keiner Analytik unterzogen.^[130] In der Publikation von *Biegger et al.* sollte das Tetraamin gezielt auf etwas anderem Wege dargestellt werden. Das isolierte Produkt war jedoch das oxidierte 3,6-Diimino-2,5-bis((triisopropylsilyl)ethinyl)cyclohexa-1,4-dien-1,4-diamin (Schema 2-2, unten rechts). Es konnten keine analytischen Hinweise gefunden werden, die für die Bildung des Tetraamins sprachen.^[134] Die Oxidationsempfindlichkeit dieser Tetraaminobenzolderivate wurde bereits vor einiger Zeit festgestellt. In einer Arbeit mit einem alkylierten Tetraaminobenzol wurde, wie auch im hier betrachteten System, kein Hinweis auf die Tetraamin-Spezies gefunden.^[60] In einem anderen Beispiel wurde zunächst ein Gemisch aus Tetraamin und Diimin erhalten, welches nach Oxidation mit Luftsauerstoff quantitativ in das Diimin überführt werden konnte.^[61] Bei den beiden erstgenannten Beispielen erfolgte die Aufarbeitung unter aeroben Bedingungen. Es kann darauf geschlossen werden, dass sich bei diesen Reaktionen zunächst das Tetraamin bildet, was in einem zweiten Schritt leicht zum Diimin weiterreagiert. Die ersten Versuche der Guanidinilyerung, die unter aeroben Bedingungen durchgeführt wurden, führten nicht zur Zielverbindung, was die Notwendigkeit hervorhebt den Oxidationszustand der Ausgangsverbindung zu kontrollieren. Durch die Oxidation verringert sich der Elektronenreichtum des Systems, welches mutmaßlich den nukleophilen Angriff auf den aktivierten Harnstoff erschwert. Unter Ausschluss von Sauerstoff konnte die Oxidation vom Tetraamin zum Diimin unterdrückt werden und das gewünschte Produkt durch ¹H-NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden.



Schema 2-2 Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Reduktionsprodukte von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (oben links). Für die Synthese vierfach substituierter GFA ist die Darstellung der Tetraamino-Spezies entscheidend (oben Mitte), welche allerdings leicht oxidierbar ist (Diimin Spezies unten rechts). Durch eine schrittweise Reduktion der Nitrogruppen (Diamin, oben rechts) bzw. der Öffnung des Thiadiazolrings sind auch asymmetrisch substituierte Moleküle realisierbar. Eine Reduktion mit Zinnchlorid führt zu einer polyzyklischen Verbindung (unten links).

Für die Darstellung des wichtigen 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethynyl]benzol wurden alle Schritte, also auch die Aufarbeitung, unter Ausschluss von Luft unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Sämtliche eingesetzte Lösungen und Lösungsmittel wurden entgast. Außerdem wurde die Reaktionsdauer auf ein Minimum reduziert um einerseits eine quantitative Umsetzung zu garantieren und andererseits zu verhindern, dass das Tetraamin zum Diimin weiterreagiert. Das Produkt ist ein brauner Feststoff, Lösungen in organischen Lösungsmitteln (z.B. Diethylether, THF, Dichlormethan) sind gelb gefärbt und zeigen eine intensive, grüne Fluoreszenz. Trotz der Oxidationsempfindlichkeit gelang es das Molekül mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 2-7) ist neben dem Signal für die TIPS-Gruppen (1.19 ppm, 42 H) ein sehr breites Signal mit dem Zentrum bei 6 ppm sichtbar. Das Integralverhältnis von 42 zu 8 zwischen den beiden Signalen spricht ebenso für das Vorhandensein der Tetraamin-Spezies wie auch die Anzahl der Signale. Das Spektrum der Diimin-Spezies in diesem Bereich zeigt im deutlichen Gegensatz dazu ein scharfes Signal für die Imin-Gruppen und zwei breite Singulets für die Amino-Substituenten. Vermutlich sind die Amine aufgrund einer in der NMR-Zeitskala langsamen Tautomerie nicht äquivalent.^[134]

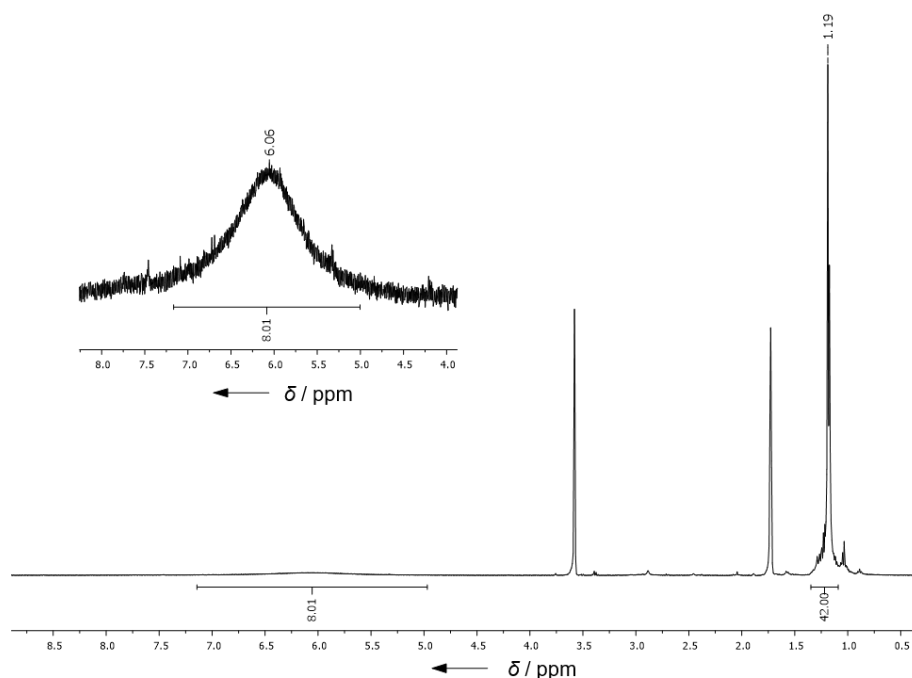


Abbildung 2-3 ^1H -NMR-Spektrum (199.87 MHz, $\text{THF}-d_8$) von 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethynyl]benzol. Der vergrößerte Bereich zeigt die Region der Aminogruppen.

Aus einer Lösung des Tetraamins in Diethylether konnten, nach Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Luftausschluss, kleine gelbe Kristalle gewonnen werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2-4). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die C–C Abstände im C_6 -Ring sind mit 1.408 \AA , 1.406 \AA und 1.396 \AA sehr ähnlich und im typischen Bereich eines Aromaten. Die C–N Bindungen liegen mit 1.397 \AA und 1.413 \AA im Bereich vergleichbarer aromatischer Amine (1.407 \AA ^[136]). Die Wasserstoffatome der Aminogruppen sind über Restelektronendichte verfeinert worden und zeigen das Vorliegen vierer primärer Aminofunktionalitäten. Insgesamt konnte die Identität der Tetraamin-Spezies zweifelsfrei festgestellt werden.

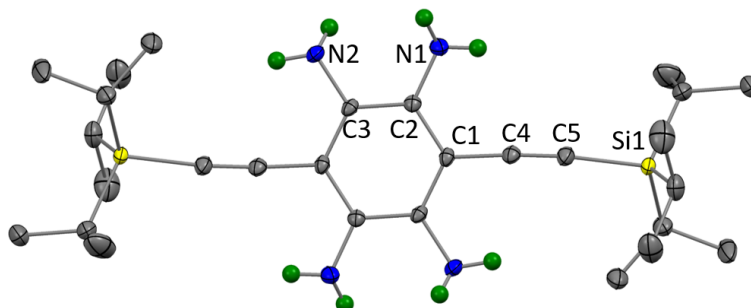


Abbildung 2-4 Festkörperstruktur von 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethynyl]benzol. Ausgewählte Bindungslängen (in \AA): C1–C2 $1.408(2)$, C1–C3' $1.406(2)$, C2–C3 $1.396(2)$, N1–C2 $1.397(2)$, N2–C3 $1.413(2)$, C1–C4 $1.434(2)$, C4–C5 $1.207(2)$, C5–Si1 $1.847(1)$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Amino-H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, Si gelb, H grün.

Angesichts der hohen Reinheit der entnommenen Tetraamin Proben kann die isolierte Ausbeute bei der Reduktion auf über 80 % angegeben werden. Allerdings wird das Tetraamin aufgrund seiner Empfindlichkeit standardmäßig ohne Reinheitsbestimmung direkt weiter eingesetzt, sodass dieser Wert mit einiger Unsicherheit behaftet ist.

Obleich der Syntheseweg für das Tetraamin erfolgreich war, wurden aufgrund der Empfindlichkeit auch andere Wege gesucht um diesen Synthesebaustein darzustellen. Ein ähnlicher Fall ist die

Synthese von ttmgp. Tetraaminopyridin kann aus 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin auf zwei Wegen dargestellt werden. Durch Reduktion mit Wasserstoff und Salzsäure, mithilfe von Palladium auf Aktivkohle als Katalysator, erhält jedoch ein sehr oxidationsempfindliches Produkt, sodass dieser Weg zugunsten eines anderen verworfen wurde.^[62] Eine Reduktion mit Zinnchlorid und Salzsäure ergibt hingegen ein luftstabiles Produkt durch Bildung eines nichtstöchiometrischen Zinnchlorid- und Hydrochlorid-Adduktes. Für den weiteren Syntheseverlauf stellt dies aber keinen Nachteil dar, sodass dies für dieses System die präferierte Methode ist.^[62-63] Die Reaktion von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethinyl]-2,1,3-benzothiadiazol verläuft unter analogen Bedingungen zu einem blassgelben Feststoff, welcher nicht fluoresziert. Letztlich konnte erst durch Röntgenstrukturanalyse die Identität der Verbindung aufgeklärt werden (Abb. 2-5 bzw. Schema 2-2, unten links). Während der Thiadiazolring unverändert bleibt kommt es ansonsten im Molekül zu mehreren Umlagerungen und Ringbildungen. Im Ergebnis werden die Dreifachbindungen hydriert und man erhält neben dem zentralen Sechsring noch zwei weitere, kondensierte Isoxazolringe. Die weitere Analytik (NMR, IR, MS) bestätigt die Identität der Verbindung. Letztendlich sind die Dreifachbindungen mit der Verwendung von Zinnchlorid als Reduktionsmittel für die Nitrogruppen inkompatibel, sodass dieser Weg verworfen wurde.

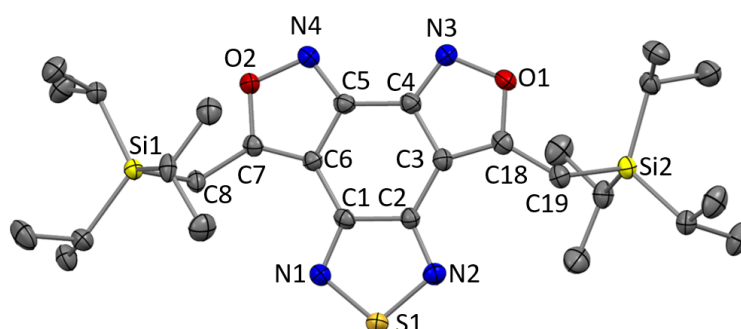
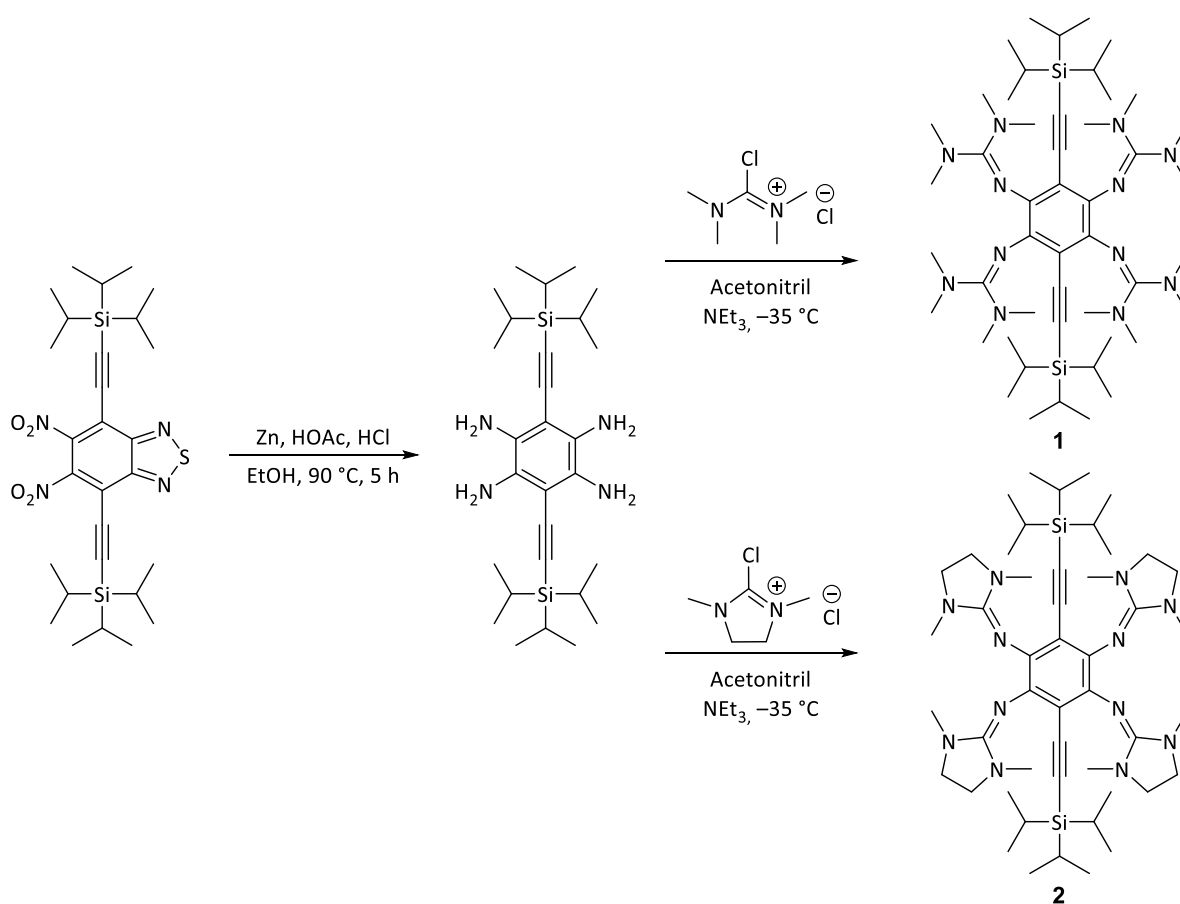


Abbildung 2-5 Festkörperstruktur des Produktes der Zinnchlorid Reduktion von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethinyl]-2,1,3-benzothiadiazol. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1-C2 1.442(7), C1-C6 1.456(7), C2-C3 1.459(7), C3-C4 1.424(7), C4-C5 1.460(7), C5-C6 1.421(7), C6-C7 1.367(7), C7-C8 1.469(7), O2-N4 1.423(5), O2 C7 1.357(6), N4-C5 1.305(6), N1-C1 1.325(6), S1-N1 1.644(4). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, O rot, Si gelb, S dunkelgelb.

Die Übersicht in Schema 2-2 zeigt des Weiteren, dass das betrachtete System auch die Synthese asymmetrisch substituierter Moleküle ermöglicht. Die Ausgangsverbindung 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethinyl]-2,1,3-benzothiadiazol verfügt auf der einen Seite über zwei Nitrogruppen und auf der anderen Seite über den Thiadiazolring. Durch eine schrittweise Vorgehensweise wären unter anderem Bisguanidine, GFA mit unterschiedlichen Guanidinogruppen oder allgemein Moleküle mit unterschiedlichen Funktionalitäten zugänglich. So kann durch Umsetzung mit Eisenpulver in Essigsäure selektiv 4,7-Bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1,2,5-benzothiadiazol-5,6-diamin (Schema 2-2, oben rechts) dargestellt werden.^[130] Bei dieser Reaktion werden ausschließlich die Nitrogruppen reduziert, während der Thiadiazolring intakt bleibt. Die Reaktion verläuft vollständig zu einem rot-braunen Feststoff, welcher in Lösung fluoresziert. Weitere Forschungsergebnisse lassen darauf schließen, dass ausgehend vom so gewonnenen Diaminobaustein die Synthese eines Bisguanidins möglich ist.^[137]

Die Öffnung des Thiadiazolrings unter Verdrängung des Schwefelatoms ist bei *Biegger et al.* beschrieben und stellt somit eine alternative Syntheseroute zu 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethynyl]benzol dar.^[134] Allerdings ist die Umsetzung mit Kupferiodid und Lithiumaluminiumhydrid mit größerem Aufwand verbunden. Vor allem ist es jedoch auf diesem Weg bisher nicht gelungen das Tetraamin zu isolieren bevor es zum Diimin oxidiert wird. Daher wurde dieser Ansatz im Rahmen der Arbeit nicht weiter verfolgt, da die zunächst vorgestellte Syntheseroute als zuverlässige Variante zur Verfügung steht. Für die Herstellung asymmetrisch funktionalisierter Liganden wäre die schrittweise Vorgehensweise jedoch ein vielversprechender Ansatz.

Nachdem die Darstellung des Tetraaminobausteins gelungen war, konnte die Synthese vierfach substituierter GFA in Angriff genommen werden. Hierzu wurde die Verbindung mit den aktivierten Harnstoffderivaten Chloro-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid bzw. Chloro-*N,N'*-dimethylimidazoliumchlorid umgesetzt (Schema 2-3).



Schema 2-3 Synthese der neuartigen GFA **1** und **2** ausgehend von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol. Das nach Reduktion und Ringöffnung erhaltene Tetraamin kann mit Chloro-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid bzw. Chloro-*N,N'*-dimethylimidazoliumchlorid umgesetzt werden.

Im Falle der Guanidinylierung mit dem aktivierten Tetramethylharnstoff kann es zur Bildung unerwünschter Ringschlussprodukte kommen. Dies wurde bereits bei zahlreichen GFA Synthesen beobachtet.^[13, 35, 83] Grund hierfür ist ein intramolekularer Angriff einer Aminogruppe auf das quartäre Kohlenstoffatom der Guanidinogruppe. Unter Eliminierung von Dimethylamin kommt es so zur Ausbildung eines heterozyklischen Fünfrings. Auch bei der Synthese von **1** ist die Bildung dieser Ringschlussprodukte zu beobachten. Das Auftreten der beiden möglichen Nebenprodukte (siehe Abb. 2-6) konnte mittels Massenspektrometrie festgestellt werden. Sie unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit nur geringfügig von **1**. Genau wie die Ringschlussprodukte anderer GFA zeigen sie

Fluoreszenz, welche im Vergleich zum Zielmolekül in einem ähnlichen Wellenlängenbereich auftritt. Um die Aufarbeitung des gewünschten Produktes zu erleichtern und die Ausbeuten zu maximieren muss die Bildung der Ringschlussprodukte möglichst unterdrückt werden. Dies kann durch eine Reihe von Maßnahmen sichergestellt werden. Bei den Synthesen wurden das Tetraamin und der aktivierte Tetramethylharnstoff, welcher als Lösung in Acetonitril aufbewahrt wird, zunächst vorgelegt und die Reaktion schließlich mit der Zugabe von Triethylamin gestartet. Außerdem wird die gewünschte, intermolekulare Reaktion gegenüber der intramolekularen Nebenreaktion durch einen großen Überschuss an aktiviertem Harnstoff (8 eq.) und Base (15 eq.) begünstigt. Aus demselben Grund wird die Reaktion bei möglichst hoher Konzentration durchgeführt. Neben dem Acetonitril der Harnstofflösung wird kein weiteres Lösungsmittel zugesetzt. Die Eliminierung der Dimethylaminogruppen bei der Ringschlussreaktion ist entropisch günstiger als die Bildung zweier Guanidinogruppen, daher wird die Reaktion bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt. Insgesamt kann damit der Anteil der Nebenprodukte deutlich reduziert werden. Die Ausbeute an **1** beträgt über zwei Stufen ca. 40 %. Da für den ersten Reaktionsschritt von einer recht hohen Ausbeute ausgegangen werden kann, ist die Ausbeute der Guanidinylierung nicht höher als 50 %.

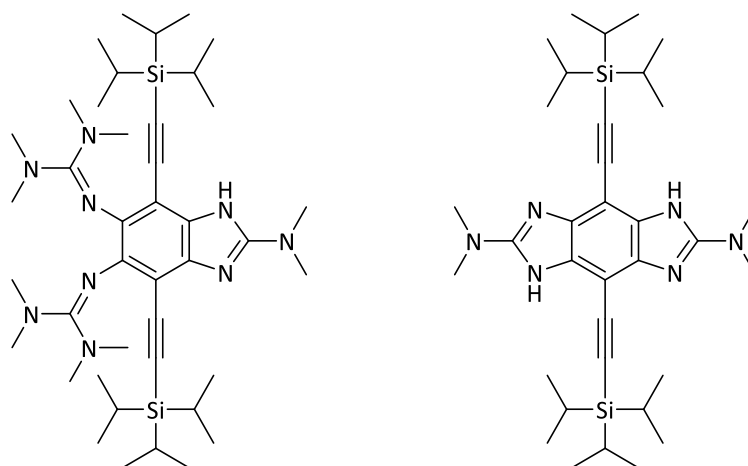


Abbildung 2-6 Mögliche Nebenprodukte bei der Guanidinylierung mit Chloro-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid.

1 ist ein leuchtend gelber Feststoff, welcher unter Schutzgas unbegrenzt stabil ist. Er ist in vielen organischen Lösungsmitteln, wie Diethylether, THF und Toluol löslich. In polaren Lösungsmitteln, wie Aceton und Acetonitril ist er unlöslich, genauso wie in sehr unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan. In Dichlormethan zersetzt sich **1** in einigen Stunden. Sowohl der Feststoff als auch Lösungen fluoreszieren.

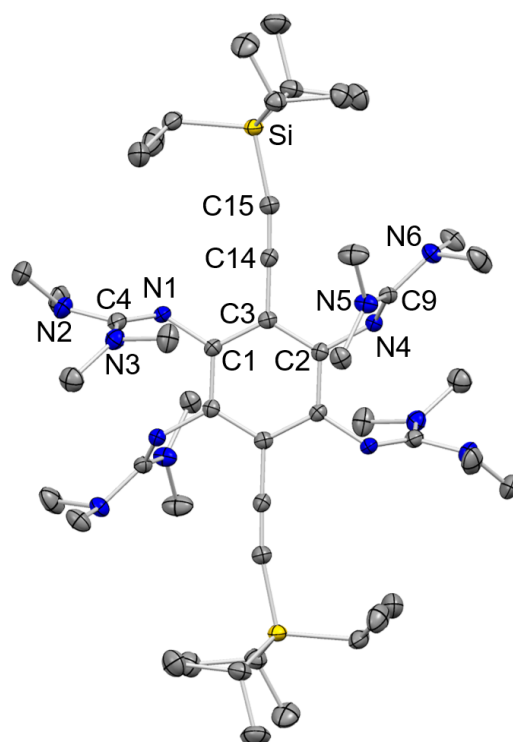


Abbildung 2-7 Festkörperstruktur von **1**. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1-C2' 1.408(4), C1-C3 1.408(4), C2-C3 1.415(4), C3-C14 1.436(4), C14-C15 1.208(5), N1-C1 1.409(4), N4-C2 1.411(4), N1-C4 1.294(4), N4-C9 1.284(4). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, Si gelb.

Bei der Umsetzung der Tetraamin-Spezies mit Chloro-*N,N'*-dimethylimidazoliniumchlorid zu **2** kann es aufgrund der Ethylenbrücke im Harnstoff zu keiner Ringschlussreaktion kommen. Dennoch ist die isolierte Ausbeute mit 14 % nicht höher als bei der Synthese von **1**. Allerdings wurde in dieser Arbeit der Fokus auf die Optimierung des anderen GFA gelegt, sodass davon auszugehen ist, dass die Ausbeute der Synthese im Falle von **2** deutlich verbessert werden kann. Ähnlich wie zwischen *ttmgb* und *tdmegb* bestehen auch bei **1** und **2** kleine Unterschiede. Letzteres ist in einem breiteren Spektrum an Lösungsmitteln löslich, z.B. auch in den polaren Lösungsmitteln Aceton und Acetonitril in denen **1** unlöslich ist.

Für beide Verbindungen konnten für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Im Falle von **1** (Abb. 2-7) wurde eine möglichst konzentrierte Diethylether-Lösung erwärmt, aus der nach dem Abkühlen geeignete Kristalle entnommen werden konnten. Bei **2** (Abb. 2-8) wurden sie nach Umkristallisation in Acetonitril erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und weisen allesamt sehr ähnliche Bindungslängen auf. Die C–C Bindungslängen im Sechsring variieren zwischen 1.406(3) Å und 1.415(3) Å und zeigen das intakte aromatische System an. Die Bindungslängen der C=N Imino-Doppelbindung (1.283(3) Å bis 1.294(4) Å) liegen im typischen Bereich (1.30 Å). Auch die C≡C Dreifachbindungen sind mit 1.208(5) Å bzw. 1.205(2) Å im erwarteten Bereich (1.20 Å).

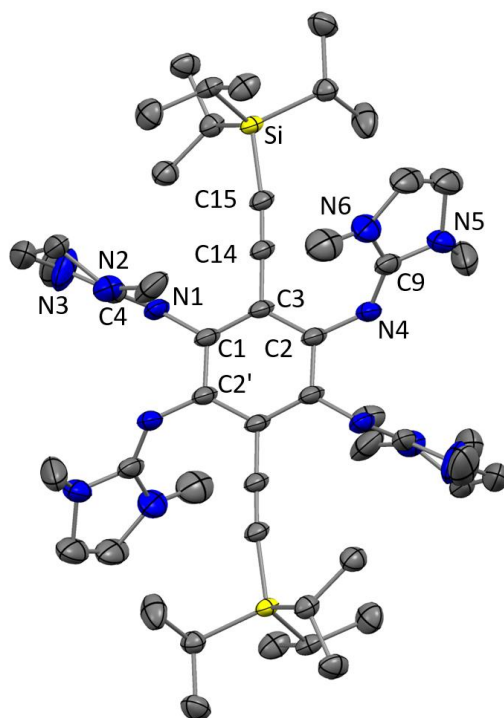


Abbildung 2-8 Festkörperstruktur von **2**. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1-C2' 1.408(2), C1-C3 1.406(3), C2-C3 1.415(3), C3-C14 1.441(2), C14-C15 1.205(2), N1-C1 1.413(2), N4-C2 1.401(3), N1-C4 1.283(3), N4-C9 1.286(3). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, Si gelb.

2.1.2 Redoxaktivität, Basizität und optische Eigenschaften

Entscheidend für die Eigenschaften eines GFA ist seine reversible Redoxaktivität. Um diese für die neu synthetisierten **1** und **2** zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 2-9) und die Ergebnisse mit den verwandten Verbindungen ttmgb und tdmegb verglichen (Tabelle 2-1).

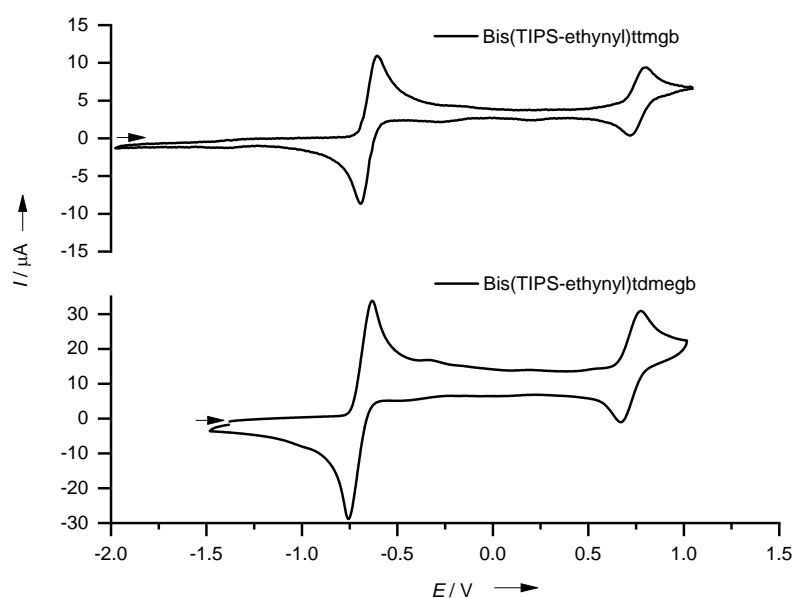


Abbildung 2-9 Cyclovoltammogramme für **1** und **2** in Dichlormethan. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV·s⁻¹, N(nBu)₄PF₆ als Leitsalz.

Die Messungen weisen für die neuen Verbindungen alle typischen Charakteristika der GFA auf. In beiden Fällen wird bei niedrigen Potentialen ein quasi-reversibler Zwei-Elektronen-Übergang beobachtet, der dem Redoxpaar GFA/GFA²⁺ zuzuordnen ist. Meist kann dieser bei CV-Messungen nicht in zwei Ein-Elektronenschritte aufgelöst werden, auch nicht durch Einstellen langsamer Vorschubgeschwindigkeiten. Ein weiterer Ein-Elektronen-Übergang erfolgt dann bei deutlich höheren Potentialen und gehört zum Redoxpaar GFA²⁺/GFA³⁺. Er kann bei den meisten GFA nicht durch chemische Oxidation isoliert werden und ist daher in der Betrachtung von untergeordneter Bedeutung. Für **1** liegt der erste E_{1/2}-Übergang bei -0.65 V, für **2** bei -0.69 V. Die Differenz von 0.04 V ist erwartbar, da die verbrückten Dimethyl-ethylen-Guanidinogruppen etwas elektronenreicher sind und damit die Elektronendonorfähigkeit steigt, sodass der Übergang des Redoxpaares GFA/GFA²⁺ bei niedrigeren Potentialen stattfindet. Auch bei ttmgb und tdmegb wird dieser Trend beobachtet. Vergleicht man die absoluten Werte (E_{1/2}-Werte ttmgb: -0.70 V, tdmegb: -0.79 V) sind die neuen Verbindungen etwas schwächere Elektronendonoren, im Falle der Tetramethylguanidino-Derivate beträgt die Differenz 0.05 V. Dies kann durch die elektronenziehende Eigenschaft der TIPS-Acetylen-Gruppen erklärt werden. Durch den großen s-Anteil der beteiligten Orbitale sind die Elektronen nah an den Atomen lokalisiert, sodass für den Aromaten ein negativer induktiver Effekt resultiert. Dieser Effekt ist jedoch sehr klein, sodass beide neusynthetisierten Verbindungen vom Gesichtspunkt der Elektronendonorfähigkeit die Kriterien eines redoxaktiven GFA erfüllen. Aufgrund der durch die cyclovoltammetrischen Messungen bestätigten Redoxaktivität handelt es sich bei ihnen um die ersten bekannten, im neutralen Zustand fluoreszierenden, redoxaktiven GFA.

Tabelle 2-1 Übersicht der Oxidationspotentiale E_{ox} und Halbstufenpotentiale E_{1/2} der GFA **1** und **2** sowie ihrer verwandten Verbindungen ttmgb und tdmegb in Dichlormethan (tdmegb: Acetonitril). Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV·s⁻¹, N(nBu)₄PF₆ als Leitsalz.

Redoxpaar	GFA/GFA ²⁺		GFA ²⁺ /GFA ³⁺	
	E _{ox}	E _{1/2}	E _{ox}	E _{1/2}
ttmgb	-0.62	-0.70	0.64	0.60
1	-0.60	-0.65	0.80	0.76
tdmegb	-0.74	-0.79	0.70	0.66
2	-0.63	-0.69	0.77	0.72

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der neu synthetisierten GFA diskutiert und der Einfluss des Oxidationszustands und der Protonierung auf diese untersucht. Beide GFA sind leuchtend gelbe Feststoffe und zeigen sowohl als Feststoff als auch in Lösung grüne Fluoreszenz. In den Absorptions- und Emissionsspektren (Abbildung 2-10) ist sofort ersichtlich, dass beide Moleküle sich darin kaum unterscheiden.

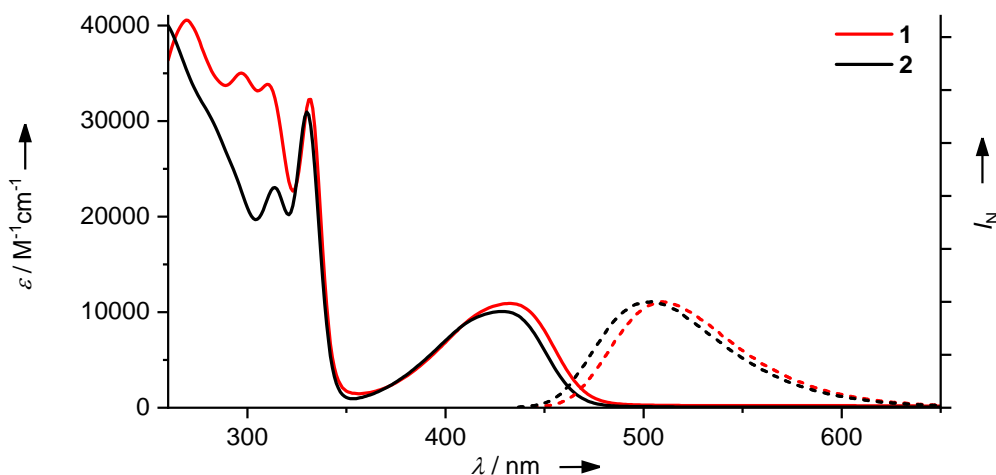


Abbildung 2-10 Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) und normierte Emissionsspektren (I_N , gestrichelt) der beiden neutralen GFA in THF. Als Anregungswellenlänge diente das Absorptionsmaximum der energieärmsten Absorptionsbande (433 nm für **1** und 429 nm für **2**).

Die größte Auffälligkeit im Absorptionsspektrum stellt eine breite Bande im sichtbaren Bereich dar, welche bei den Stammverbindungen ttmgb und tdmegb fehlt. Maximum und Intensität sind mit 433 nm und $10900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für **1** bzw. 429 nm und $10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für **2** fast identisch. Genauso verhält es sich bei der nächsten, schmalen Bande bei 332 bzw. 330 nm. Die Position dieser Absorptionsmaxima stimmt jedoch mit denen von ttmgb (ca. 334 nm) bzw. tdmegb (345 nm)^[67] überein. Im übrigen Bereich des Absorptionsspektrums unterscheiden sich die Spektren beider neusynthetisierten GFA etwas stärker voneinander, wobei die meisten Maxima auch hier zusammenfallen. Schließlich nähern sie sich bei etwa 260 nm wieder stark aneinander an. Im Vergleich zu den GFA ohne TIPS-ethinyl Gruppen unterscheiden sich die Absorptionsspektren also im Wesentlichen durch die zusätzliche Bande im sichtbaren Bereich.

Für die Emissionsspektren wurde jeweils das Maximum der energieärmsten Absorptionsbande als Anregungswellenlänge gewählt. Es ergeben sich breite Emissionsbanden von ca. 450 bis 600 nm, mit Maxima bei 508 nm für **1** und 504 nm für **2**. Diese sind erneut fast identisch und so ergibt sich bei den Stokes-Verschiebungen mit 3409 cm^{-1} (**1**) und 3469 cm^{-1} (**2**) ebenfalls ein beinahe übereinstimmender Wert. Zusammenfassend lässt sich der Unterschied der optischen Eigenschaften der neusynthetisierten GFA im Vergleich zu den bekannten Vertretern ttmgb und tdmegb zunächst qualitativ mit dem Auftreten der neuen Absorptionsbande bei ca. 430 nm erklären. Eine genauere Analyse wird bei der Vorstellung der quantenchemischen Rechnungen für **1** erfolgen.

Nachdem die reversible Redoxaktivität elektrochemisch bestätigt werden konnte sollte nun chemisch oxidiert werden um nähere Informationen über das Redoxverhalten zu gewinnen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit zwischen den fluoreszierenden GFA wurden die Untersuchungen in dieser Arbeit zunächst auf **1** beschränkt. Durch Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat (Schema 2-4) wird das zweifach oxidierte Molekül in 70 % Ausbeute erhalten. Es handelt sich um einen dunkelgrünen Feststoff, welcher weder als Feststoff noch in Lösung fluoresziert. Anders als die Ausgangsverbindung ist $\mathbf{1}^{2+}$ sehr gut in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril löslich, in Diethylether oder noch unpolaren Lösungsmitteln ist es dagegen völlig unlöslich. Grüne Kristalle konnten durch langsame Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitrillösung erhalten werden (Abbildung 2-11). Im Vergleich mit **1** zeigen sich die für

GFA typischen strukturellen Änderungen durch Oxidation des Moleküls. Durch die Entfernung zweier Elektronen aus dem System wird die Aromatizität aufgehoben und die resultierenden positiven Ladungen in zwei Allylsystemen und über die angrenzenden Guanidinogruppen mesomeriestabilisiert. Dadurch wächst der C1-C2 Abstand von 1.408(4) Å auf 1.490(2) Å an, während die Abstände N1-C1 und N4-C2' von 1.409(4) Å auf 1.341(2) Å bzw. von 1.411(4) Å auf 1.298(2) Å verkürzt werden. Gleichzeitig vergrößern sich die Abstände der C=N Imino-Doppelbindung durch die Oxidation. Sie nehmen für N1-C4 von 1.285(4) Å auf 1.334(2) Å zu, für N4-C9 von 1.284(4) Å auf 1.365(2) Å (siehe Übersicht in Tabelle 2-2).

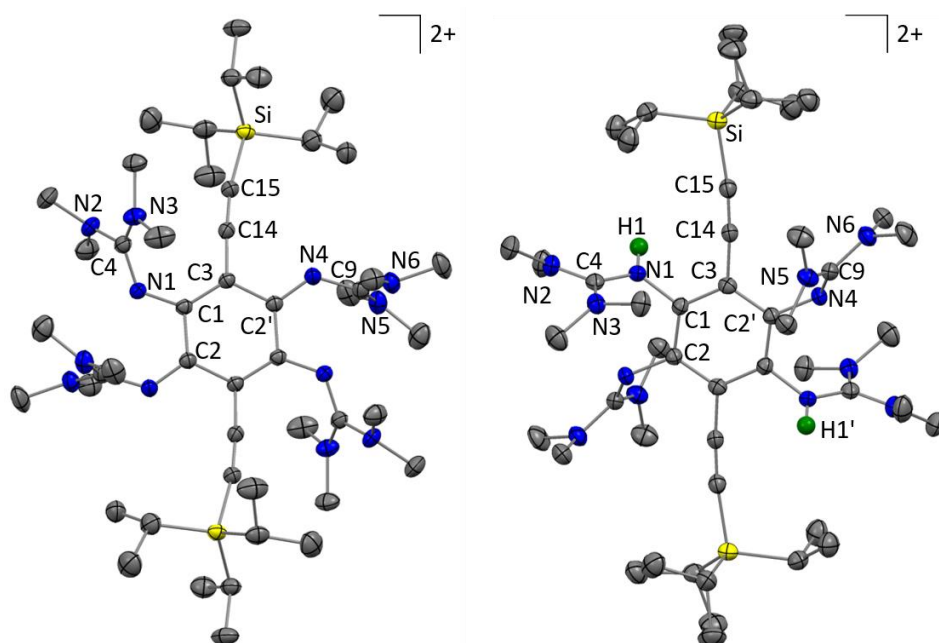
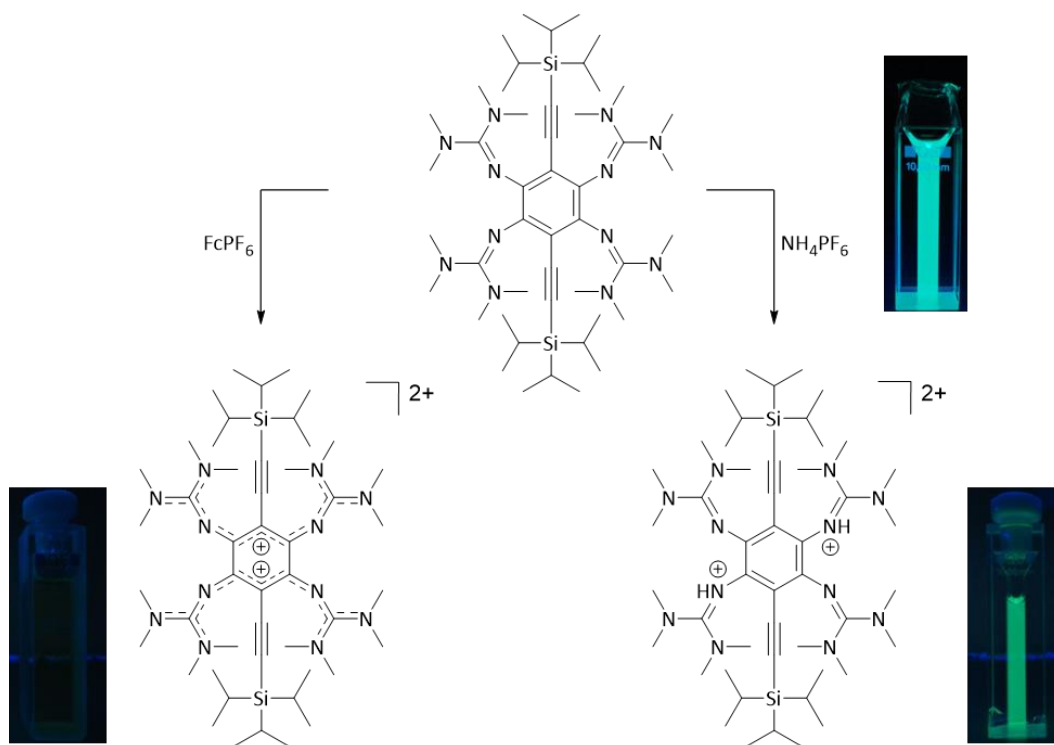


Abbildung 2-11 Festkörperstruktur von 1^{2+} und $H_2 1^{2+}$. Für Bindungsabstände siehe Tabelle 2-2. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Imino-H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, Si gelb, H grün.

Tabelle 2-2 Vergleich ausgewählter Bindungsabstände [Å] für **2**, **1**, dem zweifach oxidierten 1^{2+} , dem zweifach protonierten $H_2 1^{2+}$ sowie dem vierfach protonierten $H_4 1^{4+}$.

Bindung	2	1	1^{2+}	$H_2 1^{2+}$	$H_4 1^{4+}$
N1-C1	1.413(2)	1.409(4)	1.341(2)	1.446(3)	1.412(6)
N4-C2	1.401(3)	1.411(4)	1.298(2)	1.400(2)	1.414(6)
N1-C4	1.283(3)	1.294(4)	1.334(2)	1.356(3)	1.346(6)
N4-C9	1.286(3)	1.284(4)	1.365(2)	1.308(2)	1.345(6)
C1-C2	1.408(2)	1.408(4)	1.490(2)	1.396(3)	1.377(9) ^{C1-C1'}
C1-C3	1.406(3)	1.408(4)	1.385(2)	1.409(3)	1.413(6)
C2-C3	1.415(3)	1.415(4)	1.446(2)	1.424(3)	1.402(6)
C3-C14	1.441(2)	1.436(4)	1.431(2)	1.446(3)	1.438(7)
C14-C15	1.205(2)	1.208(5)	1.209(3)	1.209(3)	1.208(7)

Als nächstes wurde die Basizität von **1** untersucht. Von ttmgb ist bekannt, dass es auch verhältnismäßig schwache Säuren wie NH_4^+ deprotonieren kann. Allerdings ist auf diese Weise nur die zweifach protonierte Spezies zugänglich.^[45] Offenbar sinkt die Basenstärke der Systems durch die ersten beiden Protonierungsschritte soweit ab, dass es nicht mehr in der Lage ist Ammonium zu deprotonieren. Im Falle von **1** ist dies nicht anders. Die Umsetzung erfolgt mit 1.8 Äquivalenten NH_4PF_6 , da überschüssiges Ammoniumsalz aufgrund seiner guten Löslichkeit nicht mehr abgetrennt werden kann (Schema 2-4). Die Ausbeute ist mit 92 % sehr hoch. Das Produkt fluoresziert sowohl als Feststoff als auch in Lösung und ist in polaren organischen Lösungsmitteln löslich. Die Protonierung erfolgt an den Imino-Stickstoffatomen und in *para*-Position zueinander, was erneut durch charakteristische Änderungen der Strukturparameter gezeigt werden kann. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden (Abbildung 2-11). Am aussagekräftigsten sind die Änderungen der Bindungsabstände am Imino-Stickstoffatom. Während die Bindungsabstände an den unprotonierten Guanidinogruppen sich kaum von **1** unterscheiden lassen, sorgt die Protonierung der beiden übrigen Guanidinogruppen für eine deutliche Aufweitung der Bindungslängen. Die C1-N1 Bindung verlängert sich von 1.409(4) Å auf 1.446(3) Å, die N1-C4 Imino-Doppelbindung von 1.294(4) Å auf 1.356(3) Å. Die Abstände im aromatischen Ring bleiben dagegen alle fast unverändert.



Schema 2-4 Oxidation von **1** mit FcPF_6 führt zu vollständiger Fluoreszenzlösung des Moleküls. Protonierung mit NH_4PF_6 hingegen geht nur mit geringen Änderungen der optischen Eigenschaften einher.

Abbildung 2-12 zeigt die Übersicht der Absorptions- und Emissionsspektren der drei bisher betrachteten Spezies von **1**. Außerdem fasst Tabelle 2-3 die wichtigsten Daten der beteiligten Spezies zusammen. Im Vergleich zum neutralen GFA zeigt die zweifach protonierte Spezies nur geringe Unterschiede. Die Absorptionsbande niedrigster Energie ist leicht blauverschoben, von 433 nm auf 419 nm und besitzt einen etwas größeren Extinktionskoeffizienten (Erhöhung von $10900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf $13300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Auch bei der Emission sind die Unterschiede zwischen neutralem und zweifach protoniertem GFA sehr klein. Das Maximum verschiebt sich durch die Protonierung geringfügig von 508 nm auf 505 nm. Sehr viel deutlicher sind die Unterschiede bei der oxidierten Spezies. Die

2 Ergebnisse und Diskussion

niederenergetischste Bande verschiebt sich zwar nur geringfügig, von 433 nm auf 446 nm, allerdings steigt die Intensität auf etwa das dreifache an (von $10900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf $32100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), wodurch der optische Farbeindruck durch die Oxidation ein Übergang von gelb nach grün ist. Bei ttmgb geht die Oxidation mit dem Auftreten einer intensiven Bande bei etwa 425 nm einher, sodass für $\mathbf{1}^{2+}$ von einer Überlagerung der Banden auszugehen ist. Der entscheidende Effekt der Oxidation ist jedoch die völlige Fluoreszenzlöschung.

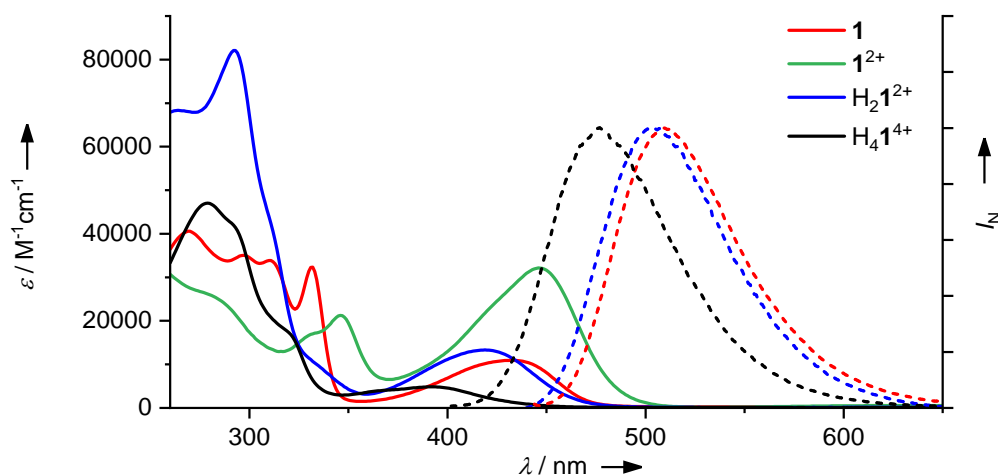


Abbildung 2-12 Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) und normierte Emissionsspektren (gestrichelt) von **1** (rot, $\lambda_{\text{ex}} = 433 \text{ nm}$), dem oxidierten $\mathbf{1}^{2+}$ (grün) sowie dem zweifach protonierten $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ (blau, $\lambda_{\text{ex}} = 419 \text{ nm}$), in THF. Spektren von $\text{H}_4\mathbf{1}^{4+}$ in Acetonitril (schwarz, $\lambda_{\text{ex}} = 392 \text{ nm}$).

Tabelle 2-3 Übersicht der wichtigsten optischen Kennzahlen. Maxima der Absorptions- und Emissionsbanden, Stokes-Verschiebungen sowie Fluoreszenzquantenausbeuten (Φ) und -lebensdauern (τ). Alle Werte wurden in Lösung ermittelt $\text{H}_4\mathbf{1}^{4+}$: Acetonitril, alle anderen: THF.

Verbindung	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\text{em.}}$ [nm]	Stokes-Versch. [cm^{-1}]	Φ	τ [ns]
1	332 (32200), 433 (10900)	508	3409	0.18	2.3
$\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$	293 (82100), 419 (13300)	505	4064	0.31	3.9
$\text{H}_4\mathbf{1}^{4+}(\text{Cl}^-)_4$	279 (47000), 392 (4800)	477	4546	0.33	5.3
$\mathbf{1}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$	346 (21200), 446 (32100)	-	-	-	-
2	330 (30000), 429 (10000)	504	3469	0.31	<i>a</i>

a nicht bestimmt

Die Isolierung der vierfach protonierten Spezies von **1** im Festkörper ist mit NH_4PF_6 nicht möglich. Allerdings könnte es in Lösung dennoch zur Bildung dieser Spezies kommen. Um daher die Basizität genauer zu untersuchen, wurden einerseits die Veränderungen bei Zugabe von NH_4PF_6 in Lösung mittels Cyclovoltammetrie betrachtet, andererseits wurde **1** mit einer stärkeren Säure als NH_4PF_6 versetzt um das vierfach protonierte Produkt zu erhalten.

Aufgrund der geringen Änderungen der optischen Eigenschaften zwischen **1** und $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ wurde die Zugabe von NH_4PF_6 im CV beobachtet (Abbildung 2-13). Der Einfluss der Protonierung auf die Redox Eigenschaften ist zudem eine wichtige Informationsquelle für die Abschätzung der Reaktivität, beispielsweise für PCET-Reaktionen (Kapitel 2.2). Der oberste Graph zeigt die neutrale Spezies vor Zugabe der Säure. Deutlich zu sehen ist der Zwei-Elektronen-Übergang bei -0.65 V. Bereits nach Zugabe von 0.5 eq. NH_4PF_6 sind deutliche Änderungen zu beobachten. So entsteht zunächst ein Gemisch aus neutralem und einfach protoniertem Liganden, letzterer mit einem Oxidationspotential von $E_{\text{ox}} = -0.13$ V. Die ursprüngliche Oxidationswelle bei -0.52 V verschwindet nach Zugabe von 1.0 eq. NH_4PF_6 , sodass nun ausschließlich die einfach protonierte Spezies vorliegt, welche nicht isoliert werden kann. Durch weitere Zugabe der Säure entsteht ein Gemisch aus einfach und zweifach protoniertem Liganden, letzterer nun mit $E_{\text{ox}} = +0.18$ V. Schließlich, nach Zugabe von 2.0 eq. NH_4PF_6 , liegt ausschließlich die zweifach protonierte Spezies vor. Dieses CV ist identisch mit dem einer Lösung von $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$. Zudem wird es durch weitere Zugabe von NH_4PF_6 nicht mehr beeinflusst (3.0 und 4.0 eq., nicht abgebildet). Somit konnte gezeigt werden, dass auch in Lösung keine weitere Protonierung von $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ durch eine schwache Säure wie NH_4PF_6 erfolgt.

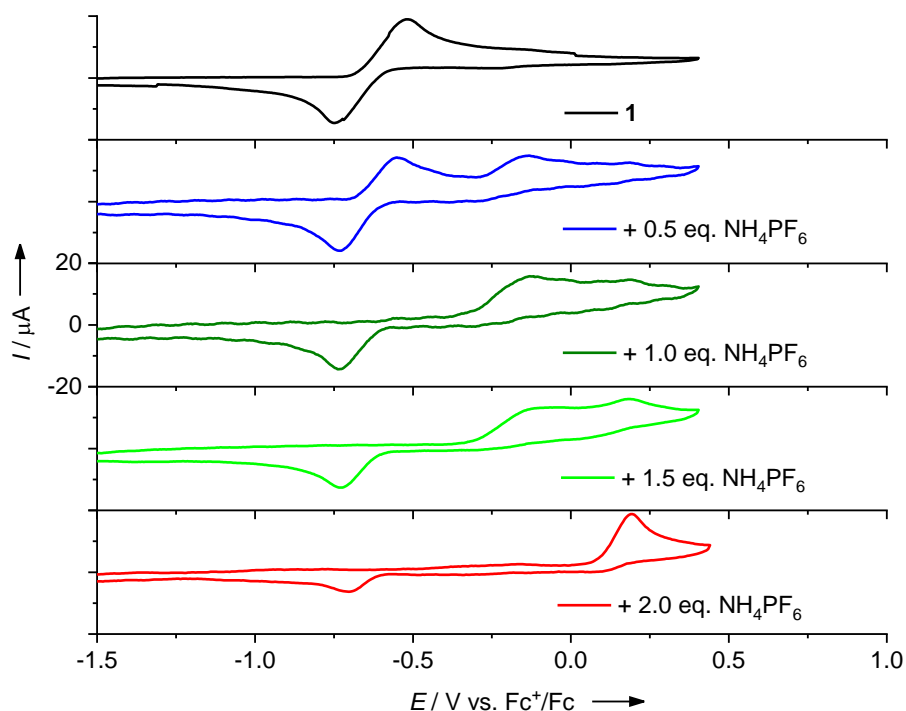


Abbildung 2-13 Cyclovoltammogramme für die Protonierung von **1** mit NH_4PF_6 in THF. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz.

Durch die Protonierung von **1** kann der Ligand leichter oxidiert werden, daher steigt der Wert von E_{ox} von -0.52 V über -0.13 V auf schließlich $+0.18$ V an. Allerdings handelt es sich bei der oxidierten und protonierten Spezies um starke Brønsted-Säuren, welche ihre Protonen auf nicht oxidierte Moleküle übertragen.^[138] Dies führt zur Irreversibilität des Redoxprozesses: die Reduktionswelle bleibt durch die Protonierung unverändert bei $E_{\text{red}} = -0.75$ V.

Um die vierfach protonierte Verbindung zu erhalten, wird **1** mit einer Lösung von HCl in Diethylether versetzt (Abbildung 2-14). Der Vergleich der pK_s -Werte in Acetonitril zeigt, dass es sich bei HCl um eine deutlich stärkere Säure handelt (10.43 ^[139] gegen ca. 16 ^[140] für NH_4^+). Das Produkt fällt in Diethylether

als farbloser Feststoff aus und kann durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung kristallisiert werden.

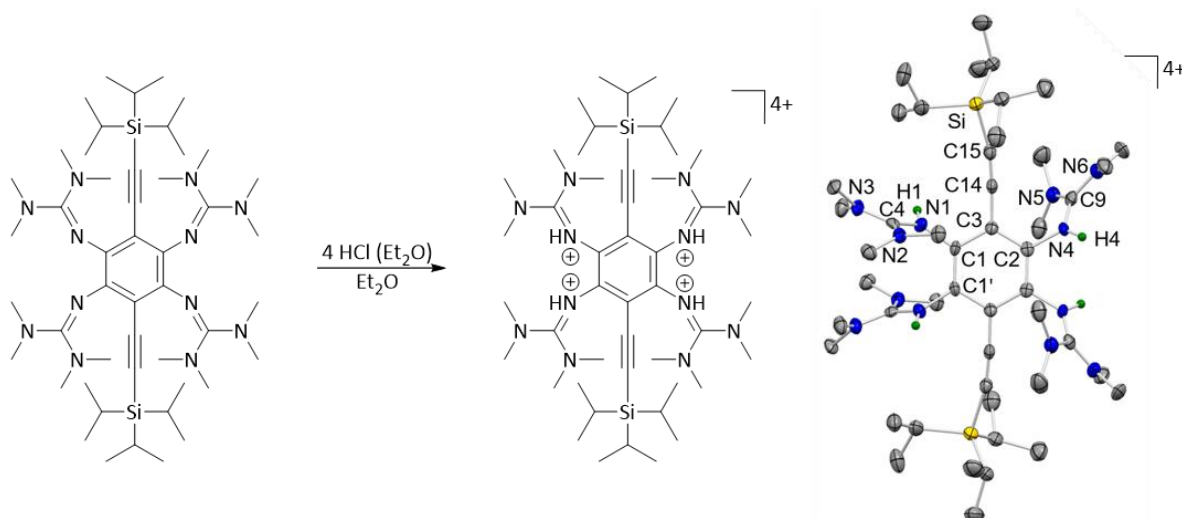


Abbildung 2-14 Synthese von H₄1⁴⁺ sowie die dazugehörige Kristallstruktur. Für Bindungsabstände siehe Tabelle 2-2. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Imino-H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcodierung: C grau, N blau, Si gelb, H grün.

Anders als durch die zweifachprotonierung mit NH₄PF₆ ergibt sich in diesem Fall eine signifikante Veränderung der optischen Eigenschaften. Im Absorptionsspektrum (Abbildung 2-12) erkennt man eine schwache Bande bei 392 nm, exakt am Rande des wahrnehmbaren Wellenlängenbereichs. Somit ist H₄1⁴⁺ das einzige der bisher untersuchten Derivate, welches nicht im sichtbaren Bereich absorbiert. Auch das Emissionsspektrum weist eine deutliche Blauverschiebung gegenüber der neutralen und zweifach protonierten Verbindung auf. Das Maximum liegt bei 477 nm, was einem intensiven Blau entspricht.

Emissionseigenschaften

Abschließend wurden die Emissionseigenschaften von allen neusynthetisierten Verbindungen untersucht. Dazu wurden Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung aufgenommen. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ ist gegeben durch:

$$\Phi = \frac{\text{Zahl emittierter Photonen}}{\text{Zahl absorbierter Photonen}} = \tau k_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}}$$

τ ist die Fluoreszenzlebensdauer, also die durchschnittliche Verweildauer des Moleküls im angeregten Zustand. k_F ist die Emissionsrate und k_{nr} die Rate der strahlungslosen Übergänge (beide können wiederum aus mehreren Faktoren zusammengesetzt sein).

Im Allgemeinen hängen die Quantenausbeuten stark von externen Faktoren ab, wie beispielsweise dem Lösungsmittel. So erleichtern polare Lösungsmittel Wechselwirkungen mit den Fluorophoren und sorgen für eine effizientere strahlungslose Deaktivierung und damit eine niedrigere Quantenausbeute. Daher wurden, soweit möglich, für eine bessere Vergleichbarkeit alle Messungen in THF durchgeführt. Für **1** wurde ein Wert von $\Phi = 0.18$ erhalten. Im Vergleich dazu erhält man für **2** einen deutlich höheren Wert mit $\Phi = 0.31$. Durch die Verwendung der verbrückten, Dimethylethylen-Guanidinogruppen besitzt **2** weniger Freiheitsgrade als **1** mit den Tetramethyl-Guanidinogruppen. Eine Zunahme an Rigidität im Molekül kann zu einer Erhöhung der Quantenausbeute führen. Durch die Einschränkung

der Freiheitsgrade wird eine strahlungslose Relaxation in den Grundzustand, beispielsweise durch Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen erschwert. Dies wurde bereits für ähnliche Verbindungen beobachtet.^[106] Als nächstes wurden die protonierten Spezies untersucht: bei $H_2\mathbf{1}^{2+}$ erhöht sich die Quantenausbeute von $\Phi = 0.18$ auf $\Phi = 0.31$. Aufgrund unzureichender Löslichkeit in THF wurde die Quantenausbeute von $H_4\mathbf{1}^{4+}$ in Acetonitril bestimmt, welches aufgrund seiner höheren Polarität niedrigere Quantenausbeuten erwarten ließe. Dennoch steigt die Quantenausbeute für die vierfach protonierte Spezies noch einmal an, auf $\Phi = 0.33$. Auch hier ist ein Zusammenhang zwischen Rigidität und Fluoreszenzquantenausbeute zu vermuten. Interessanterweise weisen die 1H -NMR-Spektren von $H_4\mathbf{1}^{4+}$ eine Besonderheit auf (Abbildung 2-15). Im Gegensatz zu den anderen beschriebenen Spezies weist $H_4\mathbf{1}^{4+}$ bei 298 K einen doppelten Satz an Signalen auf, was auf eine Einschränkung der Drehbarkeit der Guanidinogruppen hindeutet. Dies stützt die Vermutung, dass eine Zunahme der Rigidität die Quantenausbeute erhöht. 1H -NMR-Messungen bei erhöhter Temperatur (353 K) weisen nur einen einfachen Satz an Signalen auf.

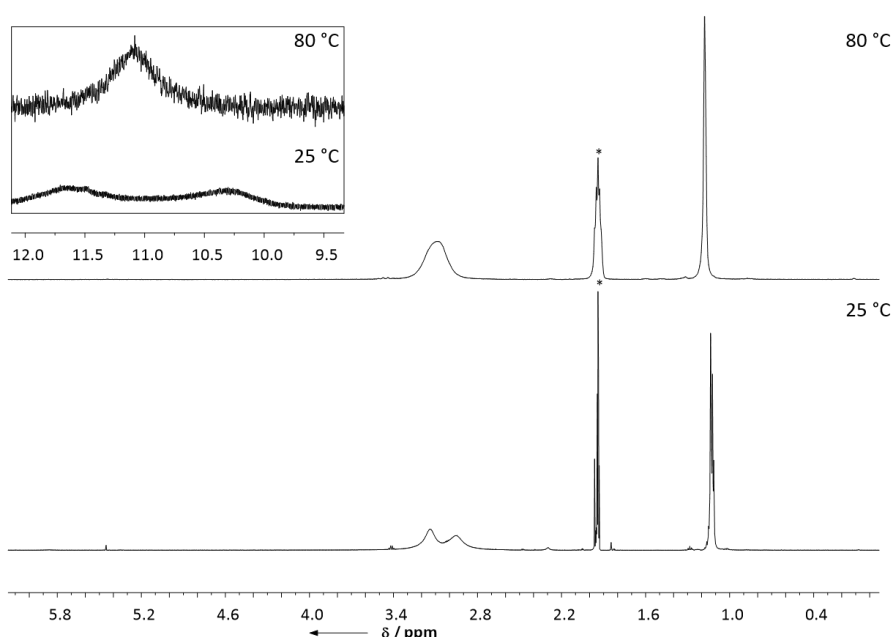


Abbildung 2-15 1H -NMR-Spektren von $H_4\mathbf{1}^{4+}$ in CD_3CN (mit * markiert) bei 25 °C (600.13 MHz) und 80 °C (199.87 MHz). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Region der Imino-Protonen.

Bei der Protonierung von **1** ist somit ein eindeutiger Trend erkennbar. Nach jedem Protonierungsschritt nimmt die Fluoreszenzquantenausbeute zu. Um diese drei Verbindungen noch genauer zu untersuchen wurden auch die Fluoreszenzlebensdauern bestimmt (Abbildung 2-16).

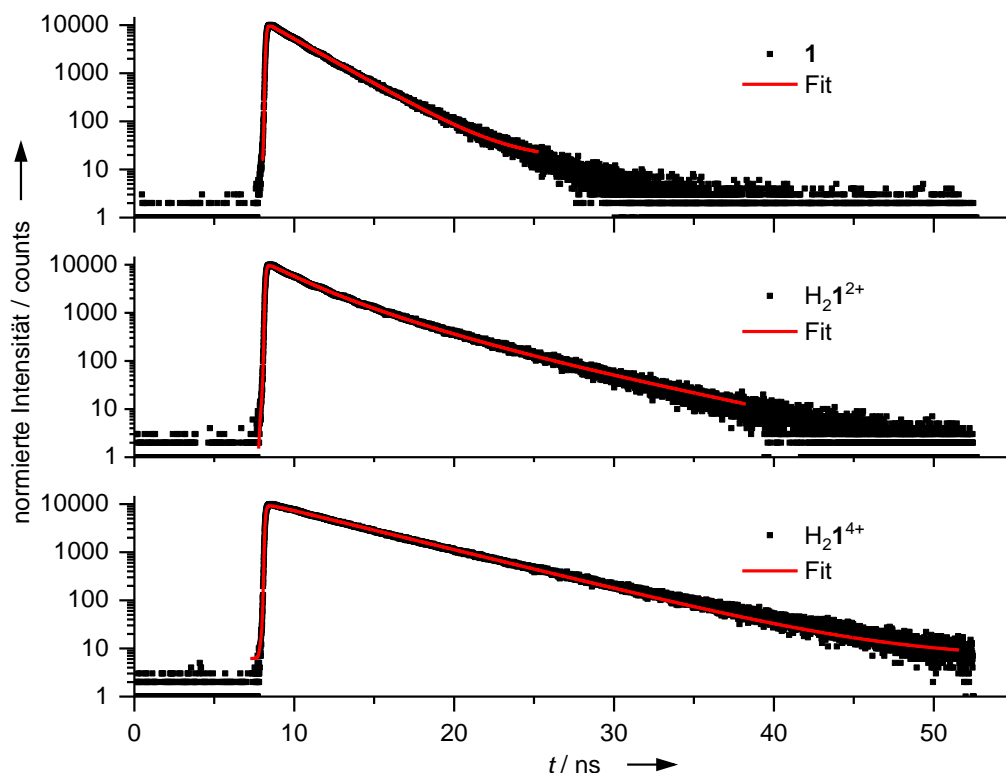


Abbildung 2-16 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern τ von **1**, der zweifach protonierten Spezies $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ und der vierfach protonierten Spezies $\text{H}_4\mathbf{1}^{4+}$. Dargestellt sind die Zerfallskurven (schwarz) zusammen mit den Fits (rot). Fluoreszenzanregung erfolgte mittels eines LED Lasers bei 376 nm.

Die Ergebnisse bestätigen die vorherigen Untersuchungen. So hat **1** mit $\tau = 2.3$ ns die kürzeste Lebensdauer, gefolgt von $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ mit $\tau = 3.5$ ns und $\text{H}_4\mathbf{1}^{4+}$ mit $\tau = 5.3$ ns. Bei den protonierten Spezies sind die strahlungslosen Übergänge (k_{nr}) weniger effizient, sodass Lebensdauern und Quantenausbeuten steigen. Insgesamt liegen die Werte in dem für Fluoreszenzprozesse typischen Bereich.

Ein weiterer externer Faktor, welcher das Emissionsverhalten von Fluorophoren beeinflusst ist die Temperatur. So zeigt jede der neusynthetisierten, fluoreszierenden Verbindungen für die Emission eine starke Temperaturabhängigkeit. Als Beispiel ist in Abbildung 2-17 der Temperatureinfluss auf die Emission von $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ in zwei verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt. Bei hohen Temperaturen sinken die Intensitäten der Emissionsbanden stark ab. In Acetonitril fällt die Intensität bei Erwärmen von 0 °C auf 80 °C auf etwa ein Zehntel des ursprünglichen Wertes ab. In DMSO, bei dem deutlich höhere Temperaturen erreicht werden können kommt es bei 175 °C zu einer fast vollständigen Fluoreszenzlöschung. Das beobachtete Verhalten ist reversibel. Nach erneutem abkühlen wächst die Intensität der Emission wieder auf den ursprünglichen Wert an.

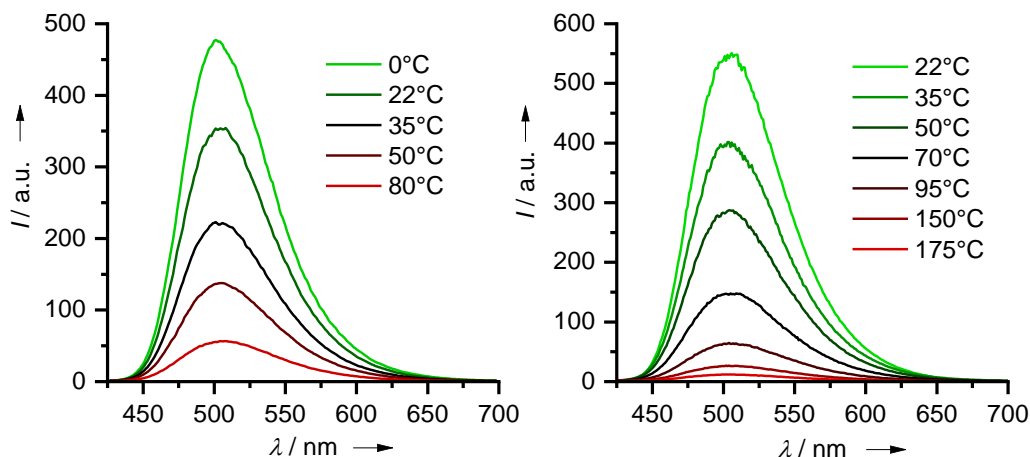


Abbildung 2-17 Unkorrigierte Emissionsspektren von H_21^{2+} ($c = 2.0 \cdot 10^{-5}$ M) bei verschiedenen Temperaturen in Acetonitril (links) und DMSO (rechts).

Häufig wird bei steigenden Temperaturen eine Verschiebung der Emissionsbande zu größeren Wellenlängen beobachtet. Dies kann meist auf die Abnahme der Viskosität des Lösungsmittels zurückgeführt werden, was eine Relaxation des angeregten Zustands des Fluorophors zur Folge haben kann. Dieser relaxierte Zustand ist etwas energieärmer als der ursprüngliche Frank-Condon Zustand. Erfolgt die Emission bevorzugt aus dem relaxierten Zustand ist auch die emittierte Strahlung energieärmer.^[105] Dies ist beim vorliegenden System jedoch nicht der Fall, da Lage und Form der Emissionsbanden unverändert bleiben. Der zugrunde liegende Mechanismus der temperaturabhängigen Fluoreszenzlöschung konnte in diesem Fall nicht aufgeklärt werden, allerdings sind in der Literatur zahlreiche ähnliche Beispiele bekannt. So wird bei Indol eine Abnahme der Quantenausbeuten bei höheren Temperaturen beobachtet, was auf einen Protonentransfer im angeregten Zustand zurückgeführt wird.^[141] Denkbar wäre neben einem Protonentransfer auch ein Elektronentransfer, allerdings gibt es dafür keine experimentellen Hinweise. Festzuhalten bleibt, dass bei erhöhten Temperaturen eine Bevorzugung des strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand bei **1** und den verwandten Spezies erfolgt. Daher muss bei Messungen darauf geachtet werden, dass die Temperatur über den Zeitraum der Messungen konstant gehalten wird.

2.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Um den Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz der neutralen Form und der Fluoreszenzlöschung durch Oxidation besser zu verstehen wurden quantenchemische Rechnungen zu **1** und dem zweifach oxidierten 1^{2+} durchgeführt. Für **1** zeigen die Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten optischen Übergängen (Abbildung 2-18). Aus den TD-DFT Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) ergibt sich, dass es sich bei der Absorptionsbande niedrigster Energie bei 433 nm (berechnet: 429 nm) um einen reinen HOMO→LUMO Übergang handelt. Das HOMO ist dabei auf den elektronenreichen Regionen des Moleküls lokalisiert, welche der aromatische Ring und die Guanidinogruppen sind. Das LUMO dagegen ist auf den elektronenarmen Regionen des Moleküls lokalisiert und kann als π^* -Orbital des aromatischen Kerns und der Ethinylgruppen beschrieben werden.

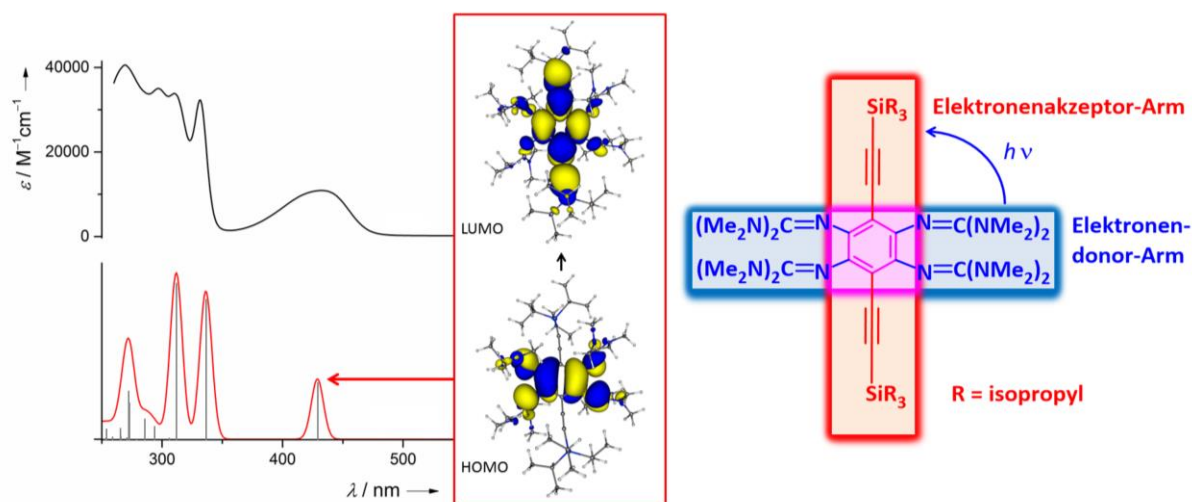


Abbildung 2-18 Linke Seite: Vergleich des Absorptionsspektrums von **1** in THF (schwarz) mit den durch TD-DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechneten elektronischen Übergängen (rot). Roter Kasten: Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 433 nm beteiligten Grenzorbitale. Rechte Seite: Darstellung des Fluorophors als *cruciform*. Durch Anregung erfolgt ein Ladungstransfer vom Elektronendonator- in den Elektronenakzeptorarm.

Interessanterweise ist dies die Definition einer bestimmten Klasse von Fluorophoren, die unter der Bezeichnung *cruciform* (im Deutschen manchmal als Kreuzförmchen bezeichnet) bekannt sind.^[107] Ihren Namen verdanken sie ihrer kreuzförmigen^[108] bzw. X-förmigen^[107] Grundstruktur. Sie bestehen aus zwei senkrecht aufeinander stehenden konjugierten π -Systemen, die über einen gemeinsamen aromatischen Kern miteinander verbunden sind. Entscheidend für die optischen Eigenschaften ist die Lokalisation der Grenzorbitale. Idealerweise sind die beiden π -Systeme so funktionalisiert, dass die Grenzorbitale sich jeweils auf einen der Arme beschränken. Einer der Arme ist elektronenreich und trägt das HOMO, während der andere elektronenarm ist und das LUMO lokalisiert. Durch die räumliche Abgrenzung von HOMO und LUMO kann eine optische Anregung des Moleküls zu Fluoreszenz führen, was diese Verbindungen für viele Anwendungen prädestiniert. Mithilfe dieses Konzepts können synthetisch eine große Zahl unterschiedlicher Fluorophore gewonnen werden, da meist beide Arme der Moleküle unabhängig voneinander modifiziert werden können. Da dies direkten Einfluss auf die Grenzorbitale und die HOMO-LUMO-Lücke hat können die optischen Eigenschaften dadurch eingestellt werden. Durch das Einführen funktioneller Gruppen am Elektronendonator bzw. Akzeptorarm ergeben sich weitreichende Möglichkeiten zur Schaffung von Fluoreszenzsonden. So können mithilfe von *cruciforms* auch miteinander nah verwandte Substanzen wie beispielsweise Carbonsäuren mit ähnlichen $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werten zuverlässig unterschieden werden.^[112]

Auch für **1** findet das Konzept der *cruciforms* eine Anwendung, wenngleich einige Anpassungen gemacht werden müssen. So setzt sich in diesem Fall der Elektronendonatorarm aus den vier elektronenreichen Guanidinogruppen zusammen anstatt eines einzigen konjugierten π -Systems (Abbildung 2-18, rechts). Durch optische Anregung kann ein Ladungstransfer auf den Elektronenakzeptorarm, welcher aus den senkrecht dazu stehenden Ethinylgruppen zusammengesetzt ist, erfolgen. Schließlich gelangt das angeregte Molekül unter Lichtemission wieder in den Grundzustand.

Durch zweifache Oxidation von **1** zu **1**²⁺ wird die Fluoreszenz vollständig gelöscht. Die Gründe hierfür können in den grundlegenden Änderungen der Orbitalstrukturen gefunden werden. So stellt sich die Situation der elektronischen Übergänge deutlich komplexer dar als im neutralen Molekül. Der Vergleich des Absorptionsspektrums mit dem berechneten TD-DFT-Spektrum (B3LYP/def2-TZVP,

Abbildung 2-19) zeigt, dass sich der relevante Bereich zwischen 350 und 500 nm stark von **1** unterscheidet (Abbildung 2-19). Im experimentellen Spektrum dominiert eine sehr breite Bande, welche aufgrund ihrer Form aus mindestens zwei Übergängen zusammengesetzt sein sollte. Das berechnete Spektrum (rot) bestätigt diese Vermutung. Die wichtigsten erlaubten Übergänge sind bei 491 und 413 nm. Es handelt sich dabei um den Übergang von HOMO–1→LUMO bzw. HOMO–5→LUMO. Der HOMO→LUMO Übergang spielt dagegen keine Rolle für die elektronischen Übergänge von 1^{2+} . Hinzu kommt, dass das LUMO der oxidierten Spezies in seiner Verteilung fast identisch mit dem HOMO der neutralen Spezies ist. Somit erfolgt die Anregung in einen elektronenreichen Bereich des Moleküls, im Gegensatz zur Situation in **1**, bei dem ein Ladungstransfer vom elektronenreichen HOMO ins elektronenarme LUMO erfolgt.

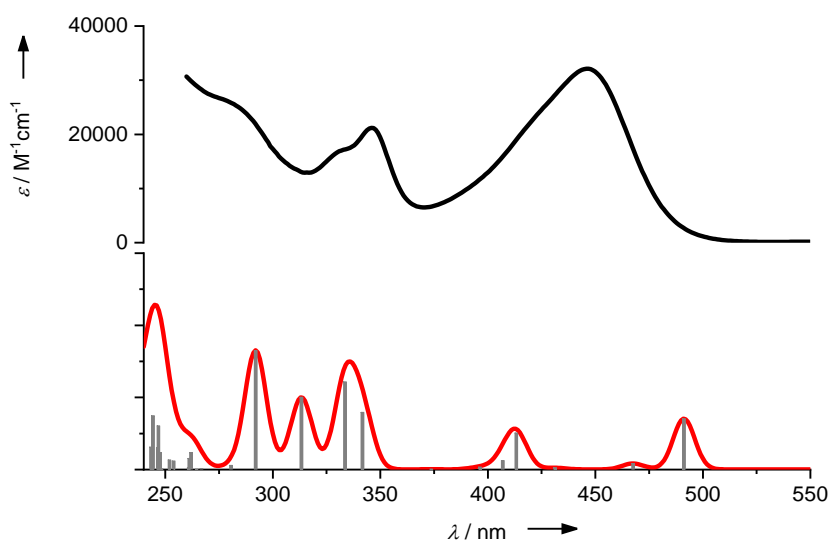


Abbildung 2-19 Vergleich des experimentellen Absorptionsspektrums von 1^{2+} in THF (schwarz) mit dem berechneten TD-DFT-Spektrum (B3LYP/def2-TZVP, rot).

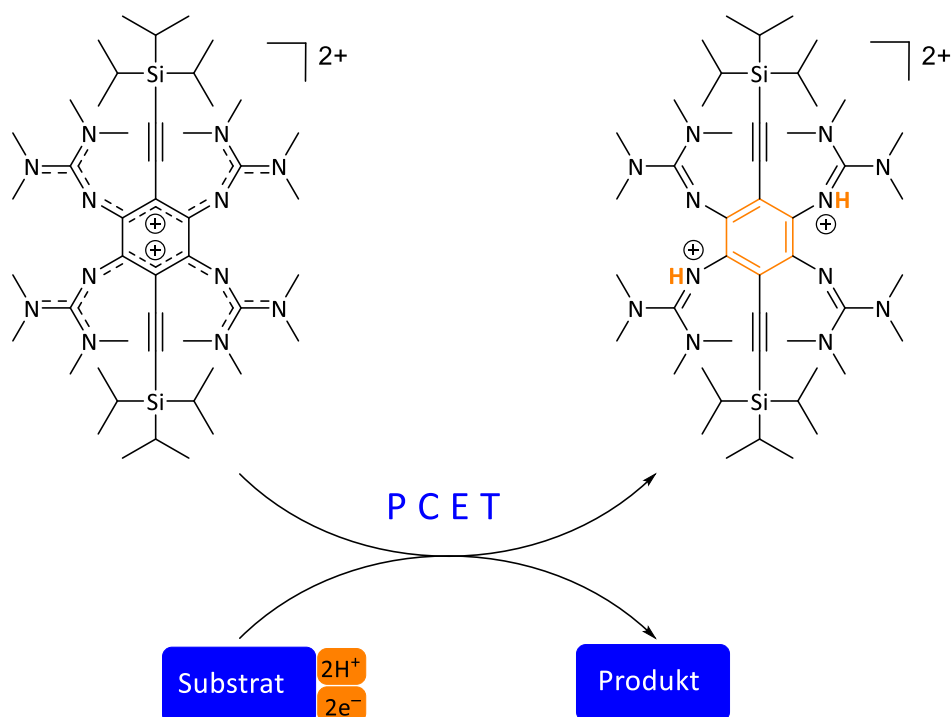
Ein weiterer Aspekt, um die grundlegend verschiedenen optischen Eigenschaften von **1** und dem zweifach oxidierten 1^{2+} zu erklären, besteht in der Beschreibung des oxidierten Moleküls als zwei, über zwei C–C Einfachbindungen verbundene, Bisguanidino-Allyl-Kationen.^[35] Durch die Oxidation wird der zentrale C_6 -Ring dearomatisiert. Dabei wird das π -System, welches die Ethinylgruppen verbindet, unterbrochen. Diese spielen jedoch eine entscheidende Rolle für das Auftreten der Fluoreszenz im Molekül. Die Änderungen der strukturellen Parameter, die mit der Oxidation einhergehen sind analog zu den Änderungen bei der Oxidation von ttmg**b**. In diesem Aspekt dominieren die GFA-Eigenschaften über die der *cruciforms* und erklären die Fluoreszenzlöschung bei 1^{2+} .

Durch die Zusammenführung zweier unterschiedlicher Konzepte, der Erzeugung redoxaktiver Moleküle durch das Einführen von starken, elektronendonierenden Guanidino-Gruppen einerseits (GFA-Konzept) und dem Prinzip der durch orthogonal angeordnete Elektronendonator/akzeptor-Gruppen erreichte Fluoreszenz (*cruciform*-Konzept) andererseits, ist die Synthese einer neuen Klasse von Fluorophoren gelungen. **1** und **2** zeigen eine vom Redox-Zustand abhängige Fluoreszenz. Durch Protonierung lassen sich die optischen Eigenschaften zwar beeinflussen, aber nicht löschen. Nur die Oxidation des Moleküls führt zur vollständigen Fluoreszenzlöschung. Damit steht ein neues Instrument zur Verfügung, welches das Konzept der Guanidino-funktionalisierten Aromaten erweitert.

2.2 Einsatz von **1** in PCET-Reaktionen

Durch die Darstellung der zweifach oxidierten (GFA^{2+}) und zweifach protonierten ($\text{H}_2\text{GFA}^{2+}$) Spezies sowie deren vollständiger Charakterisierung ist die Grundlage geschaffen worden **1** für Reaktionen einzusetzen, in denen es zu einem protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET, *proton coupled electron transfer*) kommt. Der Einsatz von GFA in PCET-Reaktionen ist in vielen Systemen erfolgreich und hat bereits ein großes Spektrum an Anwendungen gefunden.^[15, 22, 80, 142] Einerseits sind GFA starke Elektronendonoren und somit in der Lage als Reduktionsmittel zu fungieren. Aufgrund ihrer reversiblen Redoxaktivität sind oxidierte GFA andererseits sehr gut geeignet um andere Moleküle zu oxidieren. Am besten untersucht ist in diesem Zusammenhang ttmgb , welches im zweifach oxidierten Zustand (ttmgb^{2+}) stabile Salze bildet. Sie sind der Ausgangspunkt für anaerobe, stöchiometrische Oxidationen und oxidative Kupplungen. Aufgrund ihrer hohen Brønsted-Basizität sind sie hervorragend für PCET-Reaktionen geeignet, in denen es neben einem Elektronentransfer auch zur Übertragung von Protonen kommt.^[80] Das Konzept konnte später auch auf Oxidationen mit katalytischen Mengen an GFA ausgeweitet werden. In diesem Fall wird das GFA mithilfe von Sauerstoff und einem Cokatalysator wieder regeneriert (siehe Kap. 1.2).^[22]

Das Grundprinzip der stöchiometrischen Oxidation von Substraten mittels redoxaktiven Guanidinen und zugleich der entscheidende, produktbildende Schritt in der katalytischen Form ist in Schema 2-5 am Beispiel von **1** dargestellt. Ausgangspunkt ist der zweifach oxidierte Ligand, welcher mit dem Substrat reagiert. In der Folge werden zwei Elektronen und zwei Protonen vom Substratmolekül auf das GFA übertragen. Das GFA liegt nun in der zweifach protonierten und reduzierten Form vor, gleichzeitig wird das oxidierte Produkt gebildet.



Schema 2-5 PCET Reaktion ausgehend von 1^{2+} und einem oxidierbaren Substrat. Durch Transfer von zwei Elektronen und zwei Protonen bildet sich das reduzierte, zweifach protonierte GFA und das Produkt.

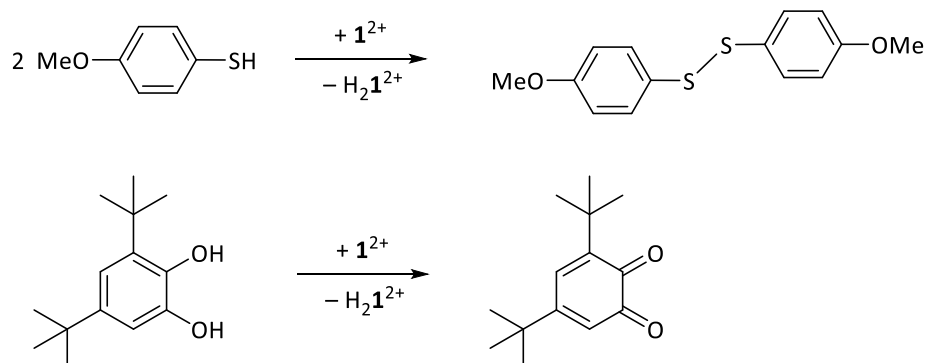
Die Mechanismen von PCET-Reaktionen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, da es sich dabei um einen der häufigsten chemischen Prozesse handelt.^[69] In der Photosynthese ist die Übertragung

von Elektronen und Protonen entscheidend für einen effizienten Mechanismus.^[3] Eine zentrale Frage im Zusammenhang mit PCET-Reaktionen ist, ob es sich dabei um konzertierte Prozesse handelt oder ob Elektronentransfer (ET) und Protonentransfer (PT) getrennt voneinander ablaufen. Während ET und PT als fundamentale Prozesse sehr gut untersucht sind, ist dies für PCET-Reaktionen noch nicht der Fall.^[3-4, 69] Daher sind neue Konzepte, um PCET-Prozesse besser zu untersuchen, wünschenswert und notwendig.^[103] Neben der Gewinnung thermodynamischer Daten zählt hierzu auch die Aufnahme von kinetischen Daten. Im Falle von ttmgb stehen als Analytik UV-Vis-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie zur Wahl.^[22, 80, 142] Mit **1** steht nun potentiell eine weitere Methode zur Verfügung: die Fluoreszenzspektroskopie. Mit Fortschreiten der Reaktion wird nicht fluoreszierendes **1**²⁺ in fluoreszierendes H₂**1**²⁺ umgewandelt. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass nur H₂**1**²⁺ zum Fluoreszenzsignal beiträgt, alle anderen Stoffe des Gemischs dagegen nicht. Die Messung gegen einen Nullhintergrund ist einer der entscheidenden Vorteile von Fluoreszenzmessungen gegenüber anderen Methoden und ist ein wichtiger Faktor, weshalb sich Fluoreszenzsonden als Indikatoren in so vielen Anwendungsgebieten durchgesetzt haben. Für die Untersuchung von PCET-Reaktionen mittels Fluoreszenzfarbstoffen sind bisher nur wenige Beispiele bekannt, eine interessante Umsetzung dieser Idee ist die Verwendung von redoxaktiven BODIPY-Fluoreszenzfarbstoffen.^[103] Im Folgenden wird der Einsatz von **1** in PCET-Reaktionen detailliert betrachtet.

2.2.1 NMR-Versuche

Ein erster Hinweis darauf, dass **1**²⁺ in der Lage ist als Oxidationsmittel zu agieren, ist die Reaktion mit Triethylamin. Wie bereits lange bekannt, ist Triethylamin als mildes Reduktionsmittel geeignet (Reduktionspotential ca. +0.47 V in Acetonitril), obgleich dessen Reaktionsprodukte unklar sind.^[143] Im NMR-Maßstab reicht ein geringer Überschuss von Triethylamin, um **1**²⁺ quantitativ zu reduzieren, sodass nach etwa einem Tag leuchtend gelbes **1** ausfällt. In diesem, wie auch in allen anderen Fällen wurde **1**²⁺ als Hexafluorophosphat-Salz eingesetzt.

Für die PCET-Reaktionen wurden zwei unterschiedliche Substrate ausgewählt. Die Verbindung *para*-Methoxythiophenol ist ein Vertreter der Thiole, bei denen es durch eine oxidative Kupplung zur Bildung eines Disulfids kommt. In der Biologie sind Disulfidbrücken, welche aus der oxidativen Kupplung der Aminosäure Cystein gebildet werden, ein essentielles Strukturmotiv, wie beispielsweise beim Hormon Insulin. Glutathion spielt in Zellen eine wichtige Aufgabe als Antioxidans, indem es durch HAT (*hydrogen atom transfer*) reaktive Sauerstoffspezies neutralisieren kann.^[144-145] Es wird dabei zum Glutathion-Disulfid-Dimer transformiert.^[69] Auch Chinone haben mit ihrer Redoxaktivität eine wichtige Rolle in biologischen Systemen und sind daher Objekt zahlreicher Untersuchungen. So verdanken Ubichinone ihren Namen der Tatsache, dass sie ubiquitär auftreten. Sie haben eine zentrale Rolle als Cofaktoren in der Übertragung von Protonen und Elektronen in der Atmungskette.^[146] Als Vertreter dieser für PCET-Reaktionen relevanten Klasse wurde 3,5-Di-*tert*-butylcatechol gewählt, da es, wie auch *para*-Methoxythiophenol, bereits sehr gute Ergebnisse mit ttmgb²⁺ erzielt hat. Die Reaktionen laufen schnell und ohne die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten ab.^[22] Für *para*-Methoxythiophenol kommt es zur oxidativen Kupplung unter Bildung eines Disulfids, während bei 3,5-Di-*tert*-butylcatechol das Catechol zum *ortho*-Chinon oxidiert wird (Schema 2-6).



Schema 2-6 PCET-Reaktionen, welche mit 1^{2+} erfolgreich durchgeführt wurden. Als Substrate dienten *para*-Methoxythiophenol sowie 3,5-Di-*tert*-butylcatechol. Sie sind ebenfalls mit ttmgb^{2+} oxidierbar.

Beide gewählten Substrate sind mit 1^{2+} in einer PCET-Reaktion oxidierbar, was in Einklang steht mit den für ttmgb^{2+} erhaltenen Ergebnissen. Beispielhaft ist in Abbildung 2-20 ein Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der PCET-Reaktion von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol mit 1^{2+} dargestellt. Eine wichtige Grundvoraussetzung für die Reaktionsverfolgung stellt die Löslichkeit aller in der Reaktion beteiligten Spezies dar, was durch die Verwendung von Acetonitril gewährleistet ist. Der gewählte Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt die Region der beiden verbleibenden Wasserstoffatome am C_6 -Ring. Durch die Oxidation und die dadurch einhergehende Aufhebung der Aromatizität zeigen sie sensitiv den Umsatz der Reaktion an. Während aromatischen Signale des Catechols sehr nah beieinander liegen, ist im *ortho*-Chinon das H-Atom zwischen den *tert*-Butylgruppen deutlich tieffeldverschoben, während das H-Atom in Nachbarschaft zum Chinon durch die Oxidation hochfeldverschoben ist. Entscheidend ist, dass außer dem Substrat und dem Edukt keine weiteren Spezies im NMR detektiert werden können. Die Abwesenheit von Zwischenprodukten spricht für eine gleichzeitige Übertragung von zwei Elektronen und Protonen, also einen konzertierten PCET-Mechanismus. Auch die weiteren $^1\text{H-NMR}$ -Signale, insbesondere von 1^{2+} zeigen keine Zwischenprodukte (siehe 4.2.12). Die Bildung von neutralem **1** kann ausgeschlossen werden, da es in Acetonitril unlöslich ist. Durch die Verwendung von Hexamethylbenzol als internen Standard konnte zudem überprüft werden, dass die Gesamtmenge an $1^{2+} / \text{H}_21^{2+}$ während des Reaktionsverlaufs konstant bleibt.

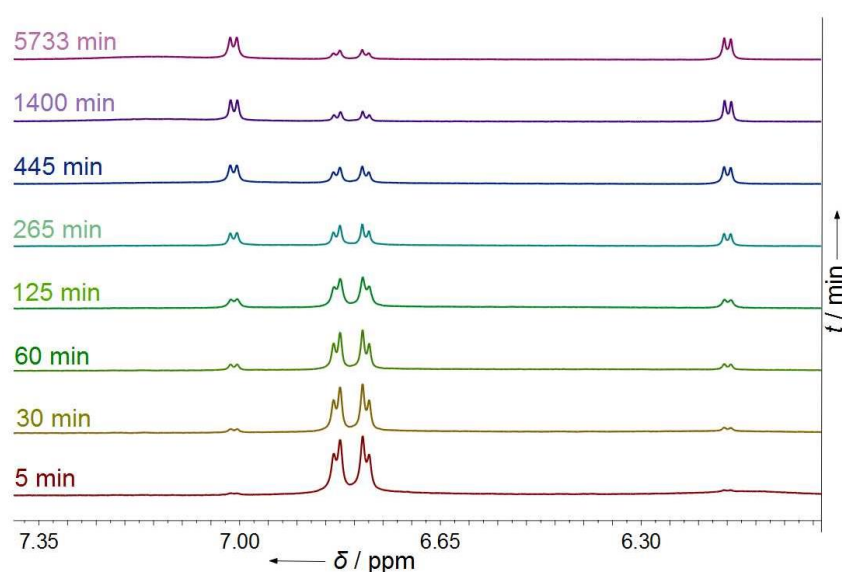


Abbildung 2-20 Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der PCET-Reaktion von 1^{2+} mit 1.2 eq. 3,5-Di-*tert*-butylcatechol in CD_3CN . Der Ausschnitt betrachtet die Signale, welche von den H-Atomen am C_6 -Ring herrühren. Jedes Spektrum steht für einen Messpunkt in Abb. 2-14.

Die zu Beginn dunkelgrünen Reaktionsmischungen werden mit Fortschreiten der Reaktion immer heller und werden schließlich zu gelben, fluoreszierenden Lösungen (siehe Abbildung 2-21). Für die Oxidation des Catechols wurde eine Startkonzentration an 1^{2+} von $17.8 \cdot 10^{-3}$ M gewählt, sowie 1.2 eq. an Substrat, was nach 1400 min (ca. 1 d) zu einem Umsatz von ca. 92 % führte. Danach war der Reaktionsfortschritt nur noch sehr langsam, ein Umsatz von 94 % wurde erst nach 5700 min (4 d) erreicht. Die Disulfid-Kupplung verläuft im Vergleich dazu wesentlich schneller. Um sie besser mittels NMR-Spektroskopie verfolgen zu können, wurde die Startkonzentration an 1^{2+} halbiert ($8.5 \cdot 10^{-3}$ M). Nach Zugabe von 2.0 eq. *para*-Methoxythiophenol wird bereits nach 2 min ein Umsatz von 39 % erreicht. Nach 180 min wird ein Umsatz von 93 % erreicht, dieser Wert kann auch durch längere Reaktionszeit nicht mehr erhöht werden. Insgesamt stehen die Ergebnisse der NMR-Versuche in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Daten bei den PCET-Reaktionen von ttmgb. Allerdings ist auffällig, dass die Reaktionen mit **1** deutlich langsamer ablaufen. So ist unter analogen Bedingungen die Oxidation von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol mit ttmgb^{2+} bereits nach ca. 90 min mit einem Umsatz von 94 % abgelaufen.^[22]

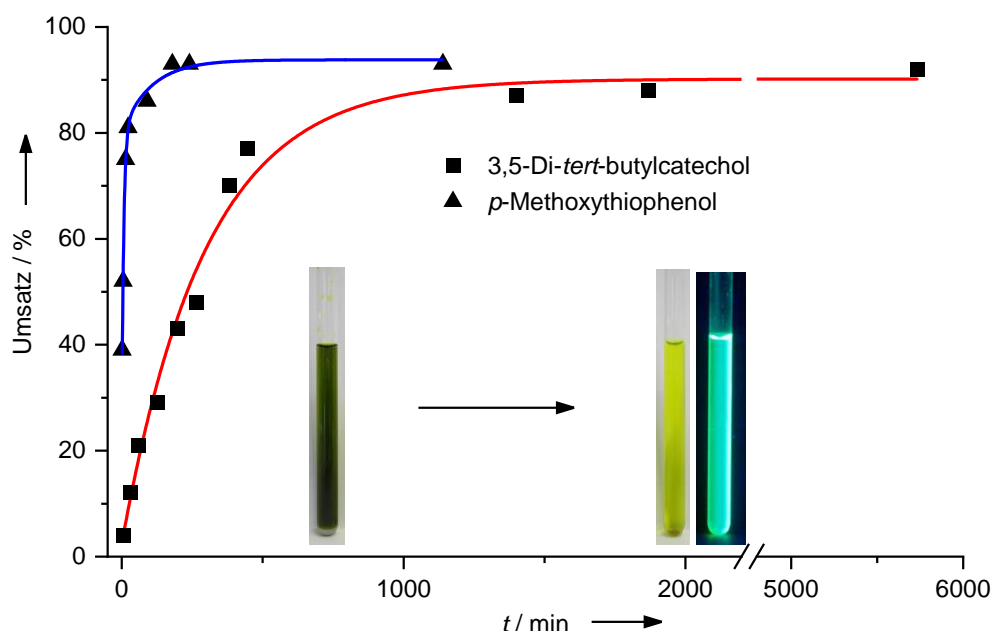
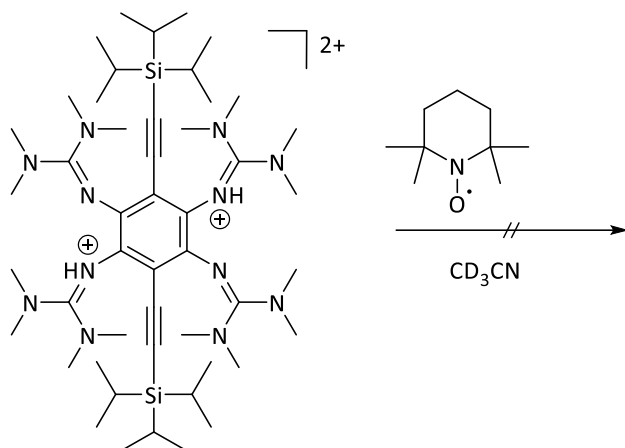


Abbildung 2-21 Reaktionsverläufe der PCET-Reaktionen von 1^{2+} und *para*-Methoxythiophenol (2.0 eq.) bzw. 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (1.2 eq.) in CD_3CN . Die Bilder zeigen ein NMR-Röhrchen kurz nach Start der Reaktion (dunkelgrün, links) und zum Zeitpunkt der letzten Messung (gelb bzw. grüne Fluoreszenz unter UV-Licht, rechts).

Um weitere Informationen über die Art und den Mechanismus der PCET-Reaktionen zu erhalten, wurde H_21^{2+} mit TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) versetzt (Schema 2-7). Dieses persistente Radikal kann in vielen Fällen als Oxidationsmittel eingesetzt werden. Im Zusammenspiel mit H_21^{2+} wäre eine Übertragung von Proton und Elektron in Form eines HAT möglich.^[147] Allerdings kommt es in diesem Fall zu keiner Reaktion, sowohl $^1\text{H-NMR}$ als auch ESR-Spektren zeigen selbst nach Tagen keinerlei Veränderungen. Damit ist eine HAT-Reaktivität in diesem Zusammenhang unwahrscheinlich, stattdessen ist ein konzertierter PCET, bei dem zwei Elektronen und zwei Protonen simultan übertragen werden am wahrscheinlichsten. Die Kopplung von ET und PT ermöglicht Reaktionswege in denen energetisch ungünstige Zwischenprodukte vermieden werden können, wie sie bei einer

sequenziellen Übertragung auftreten.^[3] Die experimentellen Ergebnisse legen dies auch für die PCET-Reaktionen von **1** nahe.



Schema 2-7 Testreaktion zur Abschätzung der HAT-Reaktivität von $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$. Zugabe von TEMPO führte zu keiner Veränderung der ESR und ^1H -NMR-Spektren.

2.2.2 Fluoreszenzkinetiken

Durch die NMR-Experimente wurden die Grundlagen gelegt, das neuentwickelte System von $\mathbf{1}^{2+} / \text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ als Fluoreszenzsonde in PCET-Reaktionen einzusetzen. Als Reagenz wird $\mathbf{1}^{2+}$ eingesetzt, welches in der Reaktion mit dem Substrat zu $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ umgesetzt und über das Fluoreszenzsignal detektiert wird. Dazu wird im Vergleich zu den NMR-Versuchen die Konzentration der Reaktionsgemische deutlich reduziert, von 10^{-3} M auf 10^{-5} M, welches für UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen in Lösung der übliche Konzentrationsbereich ist. Damit verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wie bereits in vorangegangenen Arbeiten mit ttmgb beobachtet wurde. Bei $\text{ttmgb}^{2+} / \text{ttmgb}$ konnte der Reaktionsfortschritt mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden.^[22] Dies ist im Falle von **1** nur sehr eingeschränkt möglich, da bei der Reaktion vom zweifach oxidierten Liganden zur reduzierten, zweifach protonierten Spezies keine isobestischen Punkte zu beobachten sind. Für die Fluoreszenzkinetiken wurde die PCET-Reaktion mit 3,5-Di-*tert*-butylcatechol ausgewählt, unter anderem weil ein einfacherer Reaktionsmechanismus vermutet werden kann als bei der oxidativen Thiolkupplung. Bei der Thiolkupplung sind mindestens drei Teilchen für eine vollständige Reaktion nötig während es bei der Catecholoxidation mindestens zwei sind. Allerdings könnten in beiden Fällen die Reaktionsmechanismen auch deutlich komplexer sein. Zunächst wurde das Substrat im zehnfachen Überschuss zu $\mathbf{1}^{2+}$ eingesetzt und die PCET-Reaktion, analog zu den NMR-Versuchen, in Acetonitril durchgeführt. Wie erwartet beginnt das Reaktionsgemisch zu fluoreszieren, sobald beide Lösungen miteinander vermischt werden. Das Fluoreszenzsignal, gemessen am Emissionsmaximum von $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ (505 nm), wächst im Verlauf der Reaktion immer weiter an und zeigt so den Fortschritt der Reaktion an (Abbildung 2-22). Die Konzentrationsabnahme der Reaktionsmischung führt zu einer enormen Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche auch durch den zehnfachen Überschuss an Substrat nicht ausgeglichen werden kann. So ist die PCET-Reaktion erst nach etwa 20 Tagen (30000 min) beendet.

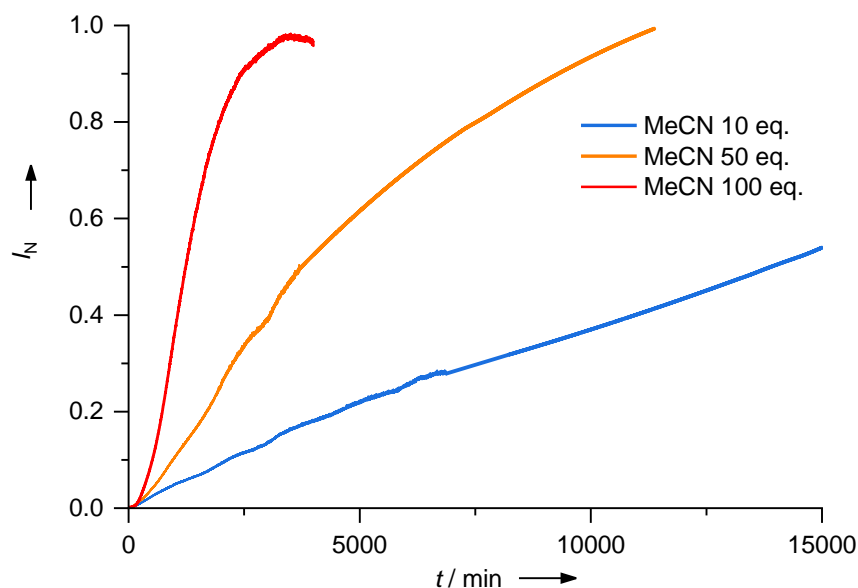


Abbildung 2-22 Fluoreszenzkinetiken für die PCET-Reaktionen von 1^{2+} mit 3,5-Di-*tert*-butylcatechol für verschiedene Substratüberschüsse. Aufgetragen ist die normierte Fluoreszenzintensität (I_N) gegen die Zeit.

Um eine Verkürzung der Reaktionszeit zu erreichen wurde im Folgenden der Substratüberschuss immer weiter erhöht, auf 50 eq. und 100 eq.. Im Bereich von 100 eq. Substrat sinkt die Reaktionszeit schließlich soweit ab (ca. 3000 min), dass der Abschluss der Reaktion leicht über den Plateaubereich des Fluoreszenzsignals bestimmt werden kann. Sobald das gesamte 1^{2+} umgesetzt ist bleibt die Intensität des Fluoreszenzsignals konstant und markiert somit das Reaktionsende, da kein neues H_21^{2+} gebildet wird. Im Konzentrationsbereich von ca 100 eq. Substratüberschuss ergibt sich nun die Möglichkeit Informationen über die Reaktionsordnung der PCET-Reaktion zu erhalten. Durch Anwendung der Isoliermethode, bei der alle Reaktanden bis auf einen im großen Überschuss eingesetzt werden, können Rückschlüsse auf das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion gezogen werden. Durch einen hohen Substratüberschuss, wodurch die Konzentration des Catechols im Verlauf der Reaktion nahezu konstant bleibt, kann daher festgestellt werden, welche Ordnung das Geschwindigkeitsgesetz der PCET-Reaktion bezüglich der GFA-Komponente besitzt.

Zuvor muss jedoch sichergestellt sein, dass der Einfluss solch hoher Substratüberschüsse keine weiteren Effekte auf die Reaktion besitzt, beispielsweise durch Veränderung der optischen Eigenschaften. Schließlich soll der Reaktionsverlauf weiterhin mithilfe des Fluoreszenzsignals verfolgt werden. Zunächst wurde der Einfluss des Substratüberschusses auf die optischen Eigenschaften von 1^{2+} mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht (Abbildung 2-23). Da 3,5-Di-*tert*-butylcatechol erst bei Wellenlängen unter 325 nm signifikant zum Gesamtspektrum beiträgt und nicht fluoresziert, kann diese Analyse problemlos durchgeführt werden. Dieses Szenario repräsentiert die Situation zum Start der PCET-Reaktion unmittelbar nachdem die Reaktanden zusammengeführt werden. Hier zeigt sich, dass auch hohe Substratüberschüsse nur geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des oxidierten GFA haben. Auch bei 400 eq. Substrat ist die Position und Extinktion der Absorptionsbande bei 446 nm nahezu unverändert.

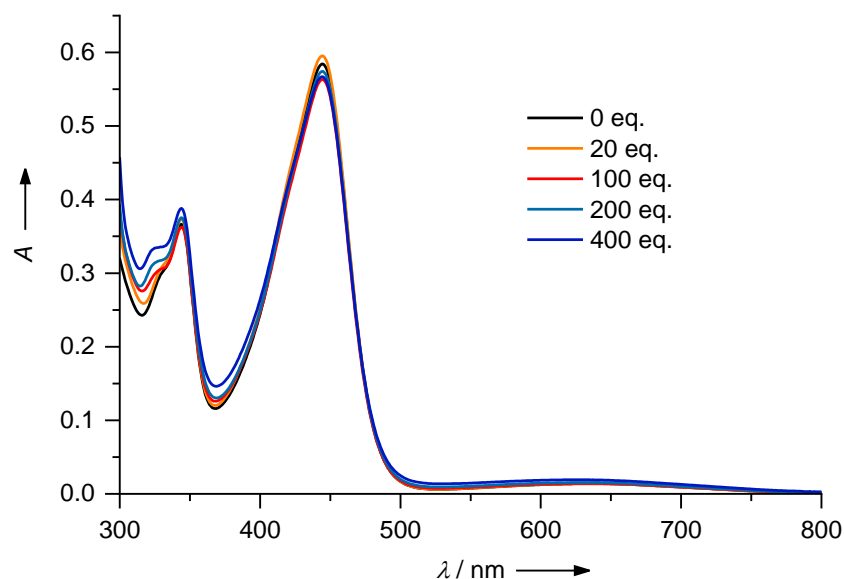


Abbildung 2-23 Einfluss von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol auf 1^{2+} ($1,88 \cdot 10^{-5}$ M) in Acetonitril, UV-Vis-Spektren aufgenommen unmittelbar nach Zugabe.

In weiteren Experimenten wurde die Situation, welche sich am Ende der PCET-Reaktion einstellt, mittels UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie betrachtet (Abbildung 2-25). Hier liegt das GFA ausschließlich als H_21^{2+} vor, zusammen mit nicht umgesetztem Edukt. Der Einfluss des Produkts der PCET-Reaktion, 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-chinon wird nicht berücksichtigt. Es zeigt sich ein deutlich anderes Bild als zuvor bei den Spektren der Catechol-GFA $^{2+}$ -Gemische. Bereits nach der Zugabe von 50 eq. Catechol kommt es zu einer Abnahme der Absorptionsbande bei 417 nm, wobei die Lage der Emissionsbande davon nicht beeinflusst wird. Dies ist erst ab einer Zugabe von 100 eq. der Fall, die zu einer Blauverschiebung des Maximums und einer deutlichen Verringerung der Extinktion führt. Auch die Lage der Emissionsbande wird dadurch beeinflusst und verschiebt sich leicht zu kleineren Wellenlängen. Wird der Substratüberschuss noch weiter erhöht, auf 200 bis 400 eq., führt dies zu einer dramatischen Veränderung der optischen Eigenschaften. Es bilden sich zwei Absorptionsbanden, eine intensivere bei 356 nm und eine schwächere bei 445 nm. Das Emissionsmaximum verschiebt sich immer weiter und liegt bei Zugabe von 400 eq. bei 405 nm ($\lambda_{ex.} = 356$ nm) und ist somit im Vergleich zur Ausgangsverbindung um etwa 100 nm blauverschoben. Die Veränderungen der optischen Eigenschaften könnten durch die Bildung eines durch Wasserstoffbrücken stabilisierten Komplexes erklärt werden, wie bereits für die PCET-Reaktion von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol mit $ttmgb^{2+}$ aufgrund von DFT-Rechnungen vermutet wurde.^[22] Die unprotonierten Imino-Stickstoffatome von H_21^{2+} wären in diesem Komplex Wasserstoffbrücken-Akzeptoren der Hydroxylgruppen des Catechols.

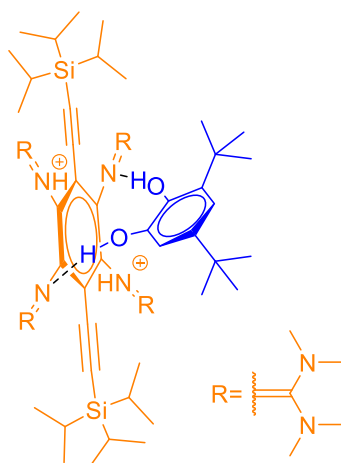


Abbildung 2-24 Postulierte Wechselwirkung zwischen H_21^{2+} und 3,5-Di-*tert*-butylcatechol über Wasserstoffbrücken, ähnlich zu Wild *et al.*.^[22]

Diese Ergebnisse bilden einen interessanten Ansatz für den Einsatz von fluoreszierenden GFA in Sensorsystemen, z.B. für die Unterscheidung kleiner Moleküle mittels Fluoreszenz. Dieses Konzept wurde für zahlreiche *cruciforms* bereits realisiert^[106, 108, 112], allerdings wurde dieser Weg in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt. Für die Untersuchungen der Reaktionskinetik der PCET-Reaktionen bedeuten diese Ergebnisse, dass eine einfache Vergleichbarkeit der Ergebnisse nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich möglich ist. Daher wurden die Experimente, zumindest in Acetonitril, nur bis zu einem Substratüberschuss von 100 eq. durchgeführt.

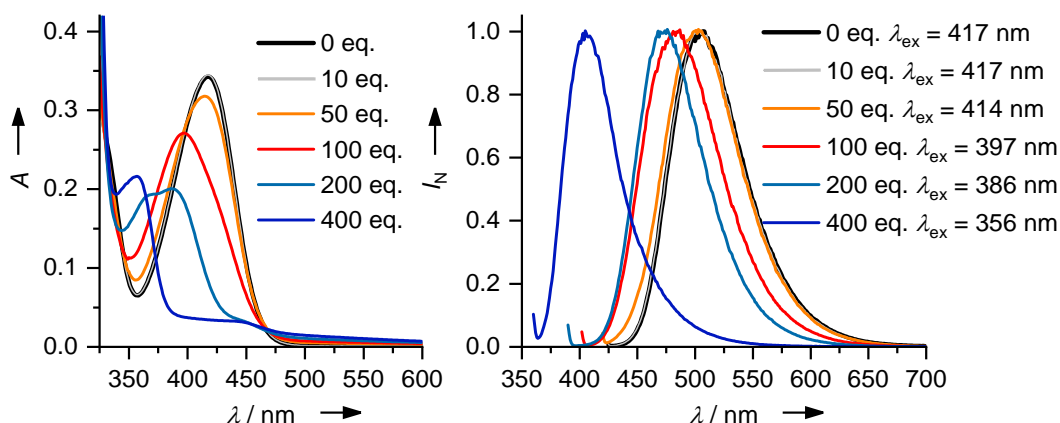


Abbildung 2-25 Änderung der Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts, normiert) von H_21^{2+} ($3.76 \cdot 10^{-5}$ M in Acetonitril) durch Zugabe von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol. Für die Emissionsspektren wurden die Anregungswellenlängen an die jeweiligen Absorptionsmaxima angepasst.

Nachdem diese Betrachtungen abgeschlossen waren, wurde die Reaktionskinetik der Umsetzung von 1^{2+} mit 100 eq. Catechol auf die Reaktionsordnung bezüglich des GFA-Reaktanden untersucht. Die graphische Auswertung ergab ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung (Abbildung 2-26). Hierzu wurde das Fluoreszenzsignal $\log(I_{max}-I)$ gegen die Zeit aufgetragen, sodass ein linearer Verlauf auf das Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung schließen lässt. In dieser Art der Auftragung ist deutlich erkennbar, dass der lineare Bereich des Graphen erst nach einer gewissen Induktionsphase des Reaktionsverlaufs auftritt. Zuvor läuft die Reaktion deutlich langsamer ab. Schließlich bricht die Reaktion ab, sobald 1^{2+} am Ende der Reaktion aufgebraucht ist, was durch den Plateaubereich

gekennzeichnet wird. Im mittleren Bereich, der einer Reaktion erster Ordnung folgt, entspricht die Steigung dem negativen Wert der Geschwindigkeitskonstante k . Sie wird im vorliegenden Fall als $k = 5.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ berechnet.

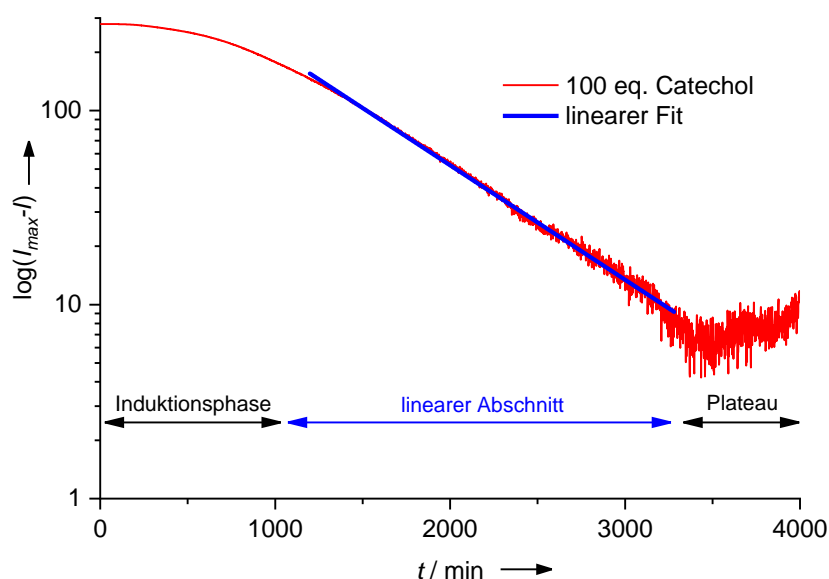


Abbildung 2-26 Graphische Auswertung der Fluoreszenzkinetik für die PCET-Reaktionen von 1^{2+} mit 100 eq. 3,5-Di-*tert*-butylcatechol in Acetonitril (rot). In dieser Auftragung entspricht die Steigung im linearen Abschnitt der Kurve dem negativen Wert der Geschwindigkeitskonstante k (linearer Fit, schwarz). Deutlich erkennbar ist die Induktionsphase zu Beginn der Reaktion, in der die Geschwindigkeit zunächst deutlich langsamer ist.

Um mehr Informationen über die Reaktionsordnung der PCET-Reaktion zu erhalten wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Unter Bedingungen eines Geschwindigkeitsgesetzes pseudo-erster Ordnung sollte die Halbwertszeit unabhängig sein von der Konzentration des Reaktanden, in diesem Fall 1^{2+} . Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erster Ordnung ist gegeben durch:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

Da die Halbwertszeit $t_{1/2}$ nicht von der Ausgangskonzentration abhängt, kann sie auch genutzt werden, um die Geschwindigkeitskonstante k zu bestimmen:

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

Daher wurden Reaktionskinetiken mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an 1^{2+} aufgezeichnet (Abbildung 2-27). Es wurden jeweils 100 eq. Catechol zugegeben, während die Guanidinkonzentration $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ bzw. $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ betrug. Interessanterweise ist bei beiden Reaktionen die Umsetzung nach ähnlicher Zeit abgeschlossen, dennoch unterscheiden sich die Verläufe der Fluoreszenzkinetiken geringfügig voneinander. Nimmt man die Halbwertszeiten als Grundlage für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten, so erhält man sehr ähnliche Werte. Für die höhere Konzentration ergibt sich ($t_{1/2} = 1240 \text{ min}$) $k = 5.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, für die niedrigere Konzentration ($t_{1/2} = 1320 \text{ min}$) $k = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Beide Werte sind nicht nur in guter Übereinstimmung miteinander, sondern auch mit dem Wert, der aus der graphischen Auswertung erfolgt ($k = 5.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Dennoch scheint die GFA-Konzentration einen gewissen Einfluss auf den Verlauf der Kinetik zu besitzen, vor allem was die erste Phase nach dem Start der Reaktion betrifft. Wie bereits

weiter oben diskutiert wurde und in der Auftragung in Abbildung 2-26 gut zu erkennen ist, ist zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein, steigt dann auf einen konstanten Wert an und fällt erst wieder ab, sobald die GFA-Komponente verbraucht ist. Diese langsamere Induktionsphase ist auch in Abbildung 2-27 zu sehen. Bei der höheren Ausgangskonzentration (rote Linie) ist dieses Verhalten stärker ausgeprägt als bei der niedrigeren Ausgangskonzentration (blaue Linie): so verläuft die rote Linie zunächst unterhalb der blauen, am Ende der Reaktion hingegen oberhalb. Somit ist diese langsamere Induktionsphase abhängig von der Startkonzentration an 1^{2+} , je geringer diese ist desto weniger ausgeprägt.

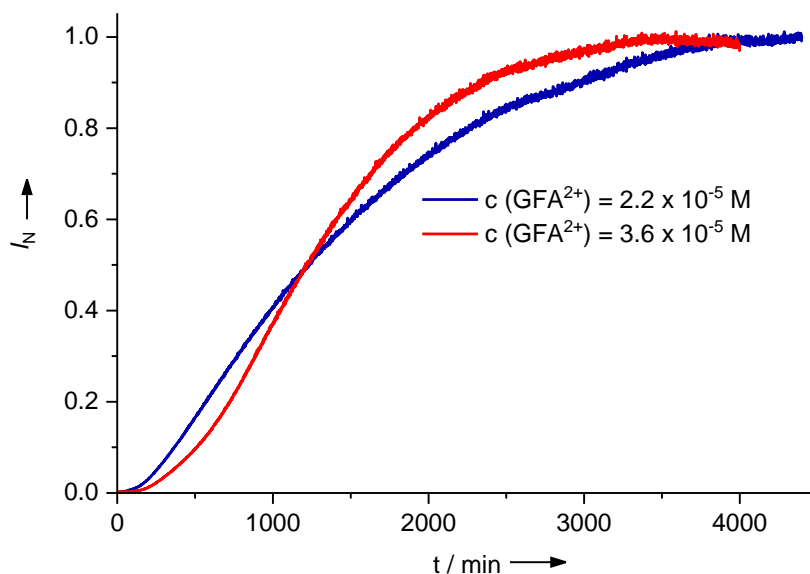


Abbildung 2-27 Einfluss der Ausgangskonzentration an 1^{2+} auf den Verlauf der Reaktion und auf die Geschwindigkeitskonstante k in Acetonitril. Die Substratmenge beträgt in jeweils 100 eq. Catechol.

Eine mögliche Erklärung ist die Bildung des bereits angesprochenen Wasserstoffbrückenkomplexes. Zu Beginn der Reaktion ist die Menge der detektierbaren fluoreszierenden Spezies H_21^{2+} noch sehr gering und damit der Einfluss des Substratüberschusses auf die optischen Eigenschaften der fluoreszierenden Spezies sehr groß (vgl. Abbildung 2-25). In dem Vergleichsexperiment in Abbildung 2-28 ist die Anregungswellenlänge bei allen Emissionsspektren konstant bei 417 nm, und damit identisch mit der Situation wie sie bei der Aufzeichnung der Fluoreszenzkinetiken vorliegt. Durch die, in diesem Fall, unkorrigierten Spektren ist leicht ersichtlich, dass das Fluoreszenzsignal bei sehr hohen Substratüberschüssen von mehr als 100 eq. extrem abnimmt und es bei noch höheren Überschüssen zu einer fast völligen Fluoreszenzlöschung kommt (allerdings nur bei dieser Anregungswellenlänge). Zu Beginn der Reaktion ist die Menge an gebildetem Fluorophor verschwindend gering, sodass der Einfluss des Substrates auf die optischen Eigenschaften maximal wird. Somit ist die Proportionalität zwischen der Konzentration an H_21^{2+} und dem Fluoreszenzsignal in der Startphase der PCET-Reaktion nicht gewährleistet und führt zu einer Verzerrung der Ergebnisse, was in der auffälligen Startphase sichtbar ist. Obgleich Produkt gebildet wird, wird es aufgrund der ungünstigen Bedingungen, die bei großen Substratüberschüssen vorliegen, nur unvollständig quantifiziert. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass die langsamere Induktionsphase bei geringeren Absolutkonzentrationen und kleineren Substratüberschüssen (10 eq. und 50 eq., siehe Abbildung 2-22) weniger stark ausgeprägt ist, da hier der Substrateinfluss geringer ist. Dies spricht dafür, dass 100 eq. Überschuss an Substrat in diesem Beispiel bereits an der Grenze des für kinetische Untersuchungen sinnvollen Konzentrationsbereiches ist.

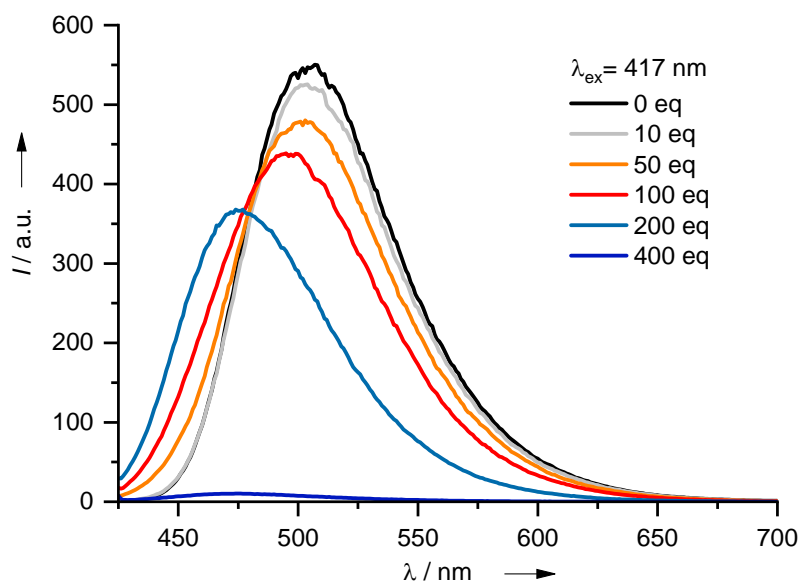


Abbildung 2-28 Unkorrigierte Emissionsspektren von $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ ($3.76 \cdot 10^{-5}$ M in Acetonitril) nach Zugabe von verschiedenen Menge an 3,5-Di-*tert*-butylcatechol. Im Gegensatz zu Abb. 2-17 beträgt hier die Anregungswellenlänge bei allen Spektren 417 nm.

Eine andere mögliche Erklärung ist das Vorliegen eines autokatalytischen Effekts durch eines der Produkte, was oftmals eine Erklärung für sich beschleunigende Reaktionsgeschwindigkeiten bietet.^[148] Allerdings konnten dafür keine Belege gefunden werden. Insgesamt ist der beobachtete Effekt so gering, dass an der Kernaussage festgehalten werden kann. Mithilfe der Isoliermethode konnte für die PCET-Reaktion zwischen $\mathbf{1}^{2+}$ und 3,5-Di-*tert*-butylcatechol ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung in Bezug auf die GFA-Komponente ermittelt werden.

Lösungsmiteleinfluss: Vergleich mit DMSO

Bei PCET-Reaktionen werden Protonen und Elektronen von einem Molekül auf ein anderes übertragen. Befinden sich diese Moleküle in Lösung, so müssen die Teilchen durch die Solvathülle der beteiligten Reaktanden transferiert werden, daher hat auch das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Reaktion. Bei einem konzentrierten PCET kommt es zur Übertragung eines elektrischen Dipols, wodurch auch im umgebenden Medium eine Reorganisationsenergie aufgebracht werden muss.^[3] Mithilfe des vorliegenden Systems soll daher auch der Lösungsmiteleinfluss untersucht werden. Neben Acetonitril gibt es noch weitere Lösungsmittel, in denen alle an der Reaktion beteiligten Spezies löslich sind. Genauer betrachtet wurden THF und DMSO, allerdings laufen die Reaktionen in THF noch deutlich langsamer ab als in Acetonitril, sodass der Fokus im Folgenden auf DMSO gelegt wird.

Zunächst wurde analog zu den Betrachtungen in Acetonitril im vorigen Abschnitt der Einfluss des Catechols auf die optischen Eigenschaften der GFA-Spezies betrachtet. Im Falle von $\mathbf{1}^{2+}$ ist der Einfluss von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol auch in sehr hohen Überschüssen vernachlässigbar gering (Abbildung 2-29). Dies ist in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Acetonitril (vgl. Abbildung 2-23).

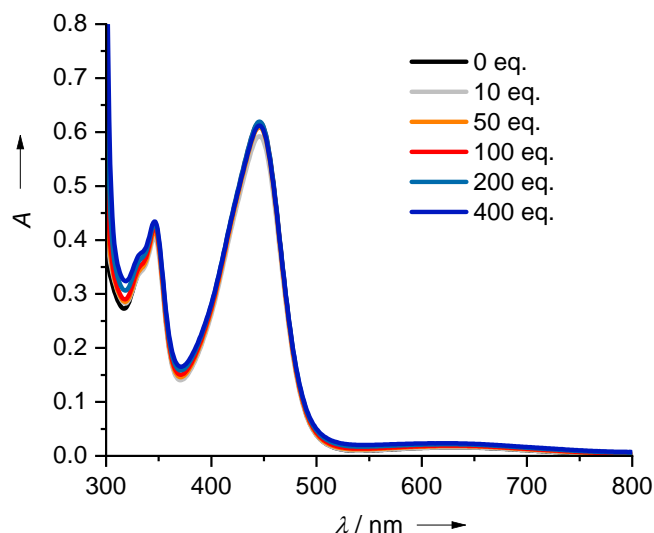


Abbildung 2-29 Einfluss von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol auf 1^{2+} ($2.00 \cdot 10^{-5}$ M) in DMSO, UV-Vis-Spektren aufgenommen unmittelbar nach der Zugabe.

Um die Situation zu simulieren, die sich am Ende der PCET-Reaktion einstellt wurde der Einfluss von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol auf die fluoreszierende Spezies H_21^{2+} in DMSO untersucht. Während in Acetonitril der Einfluss des Substrates auf die optischen Eigenschaften des Fluorophors in hohen Überschüssen sehr groß ist und für die Kinetikuntersuchungen ein Hindernis darstellt, ist dieser Einfluss in DMSO vernachlässigbar klein (Abbildung 2-30). In den UV-Vis Spektren bleiben sowohl Lage als auch Extinktion der Bande unverändert. Die unkorrigierten Emissionsspektren, die bei sämtlichen Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 417 nm aufgezeichnet wurden, verdeutlichen den Unterschied zu den Experimenten in Acetonitril. Lage und Form der Bande sind für alle Substratüberschüsse identisch. Lediglich die Intensitäten der Emissionsbanden variieren durch die Zugabe des Catechols. Allerdings ist hier kein Trend erkennbar, die Intensität steigt durch Zugabe von Catechol zunächst an um dann bei 400 eq. wieder auf das Anfangsniveau zu fallen. Verglichen mit den Spektren, die unter identischen Bedingungen in Acetonitril erhalten wurden (Abbildung 2-28) sind diese Abweichungen jedoch vernachlässigbar und dürften die Analytik kaum beeinflussen.

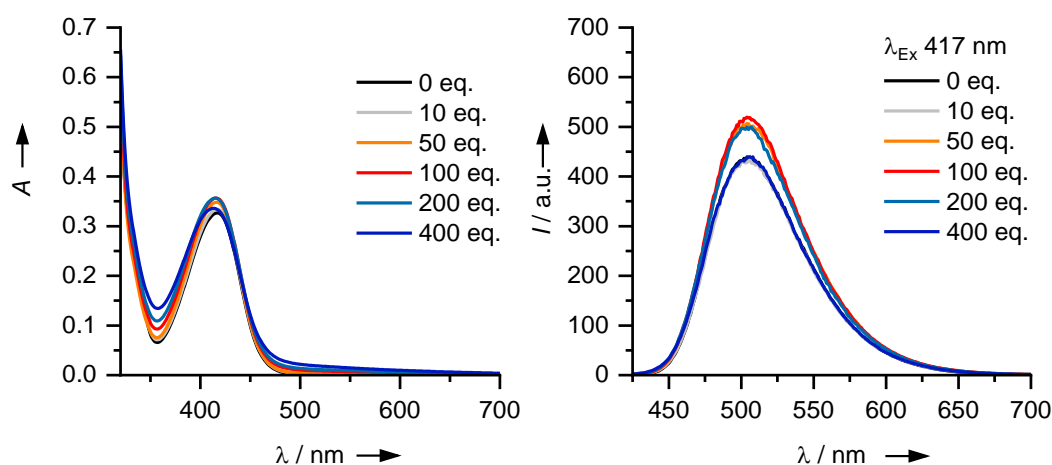


Abbildung 2-30 Änderung der Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts, unkorrigiert) von H_21^{2+} ($3.76 \cdot 10^{-5}$ M in DMSO) durch Zugabe von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol.

Daraufhin wurden die Fluoreszenzkinetiken in DMSO aufgezeichnet, mit Substratüberschüssen von 10 eq. und 100 eq. (Abbildung 2-31). Anhand des Vergleichsexperiments in Acetonitril (100 eq. Catechol) ist sofort ersichtlich, dass die Reaktion in DMSO deutlich schneller abläuft. Die Bestimmung des Endpunkts der Umsetzung anhand des Plateaubereichs ergibt für Acetonitril (100 eq.) eine Reaktionsdauer von ca. 3000 min, während die Reaktion in DMSO mit 100 eq. Catechol bereits nach 1000 min abgeschlossen ist. Damit kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Polarität des Lösungsmittels und der Geschwindigkeit von PCET-Reaktionen belegt werden. Die untersuchten Lösungsmittel können nach Polarität in der Reihe THF < Acetonitril < DMSO geordnet werden. Auch die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzung von 1^{2+} mit 3,5-Di-*tert*-butylcatechol folgen dieser Reihe. Während in THF die Reaktionsverfolgung aufgrund der geringen Geschwindigkeit in diesem Konzentrationsbereich nicht sinnvoll ist, können die PCET-Reaktionen in den beiden anderen Lösungsmitteln problemlos verfolgt werden.

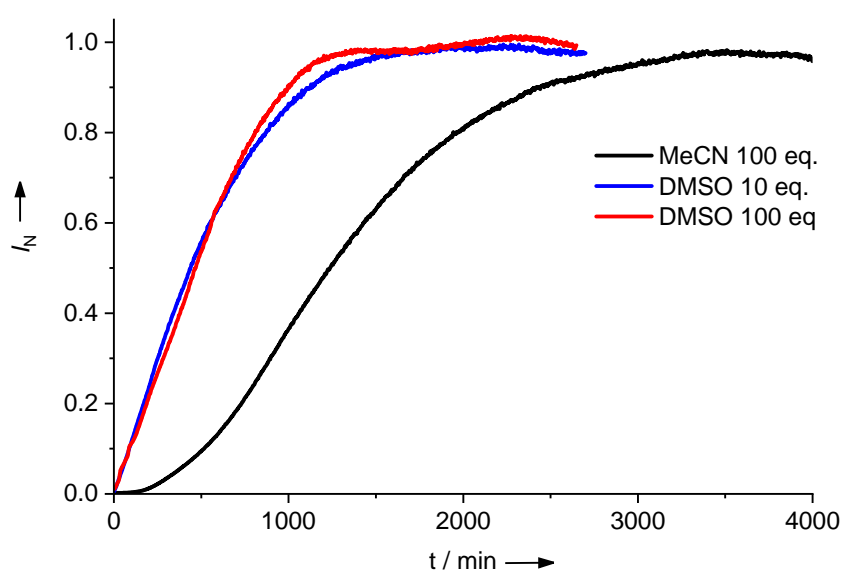


Abbildung 2-31 Fluoreszenzkinetiken für die PCET-Reaktionen von 1^{2+} mit 3,5-Di-*tert*-butylcatechol bei verschiedenen Lösungsmitteln und Substratüberschüssen (DMSO: 10 eq., $c(\text{GFA}^{2+}) = 3.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, blau; 100 eq., $c(\text{GFA}^{2+}) = 2.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, rot; im Vergleich dazu Acetonitril: 100 eq., $c(\text{GFA}^{2+}) = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, schwarz). Aufgetragen ist die normierte Fluoreszenzintensität gegen die Zeit.

Neben der signifikant höheren Reaktionsgeschwindigkeit in DMSO ist noch ein weiterer Aspekt sehr auffällig: die Anfangsphasen unterscheiden sich deutlich voneinander. Gerade bei hohen Substratüberschüssen zeigt sich in Acetonitril eine Phase, in der die Steigung nur sehr flach ist und erst langsam ansteigt. Dieses Verhalten kann, zumindest zum Teil, durch die Veränderung der optischen Eigenschaften bei sehr hohen Catecholüberschüssen erklärt werden. In Abbildung 2-31 ist deutlich erkennbar, dass in DMSO diese Induktionsphase in der linearen Auftragung nicht erkennbar ist, was im Einklang mit den Kontrollexperimenten ist, welche die lösungsmittelabhängigen optischen Eigenschaften belegen (vgl. Abbildung 2-29 und Abbildung 2-30). Vor diesem Hintergrund erscheint DMSO als das geeignetere Lösungsmittel für die Untersuchung der PCET-Kinetiken.

Die größte Auffälligkeit in den Fluoreszenzkinetiken ergeben sich jedoch aus dem direkten Vergleich zwischen der Reaktion mit 10 eq. Catechol und 100 eq. Substratüberschuss. Interessanterweise ist der Verlauf sehr ähnlich, im starken Kontrast zu den Umsetzungen in Acetonitril (vgl. Abbildung 2-22). Beide Reaktionen sind nach ca. 1200 min abgeschlossen, zudem unterscheiden sie sich kaum in ihrer Startphase. Um die Kinetiken in DMSO genauer zu untersuchen und Informationen über die

Reaktionsordnung unter diesen Bedingungen zu gewinnen, wurden beide Reaktionsverläufe auch in logarithmischer Auftragung betrachtet (Abbildung 2-32). In dieser Auftragung können Abweichungen vom Idealverhalten besser visualisiert werden. Durch den Substratüberschuss kann die Reaktionsordnung bezüglich der GFA-Komponente bestimmt werden, idealerweise erhält man für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung einen linearen Verlauf, bevor es durch den Verbrauch der GFA-Komponente zu einem Plateaubereich kommt. Tatsächlich werden in den Graphen einige Unterschiede deutlich. Für die Umsetzung mit 10 eq. Catechol wird ein annähernd idealer, linearer Verlauf erhalten. Daraus lässt sich schließen, dass in DMSO bereits bei 10 eq. Überschuss die Isoliermethode anwendbar ist. Aufgrund der enorm langen Reaktionszeiten war dies in den Experimenten in Acetonitril nicht abzuschätzen. Die Umsetzung mit 100 eq. Catechol zeigt dagegen eine größere Abweichung vom Idealverhalten. Ähnlich wie in Acetonitril, wenn auch deutlich abgeschwächt, erkennt man eine Induktionsphase beim Start der Reaktion, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst geringer ist. Der lineare Bereich beginnt erst nach ca. 500 min, weist dann allerdings eine größere Steigung auf als bei 10 eq.. Verglichen mit der Kinetik in Acetonitril und 100 eq. Substrat (Abbildung 2-26), bei der der lineare Abschnitt erst nach ca. 1000 min beginnt, ist dieser Effekt jedoch deutlich abgeschwächt.

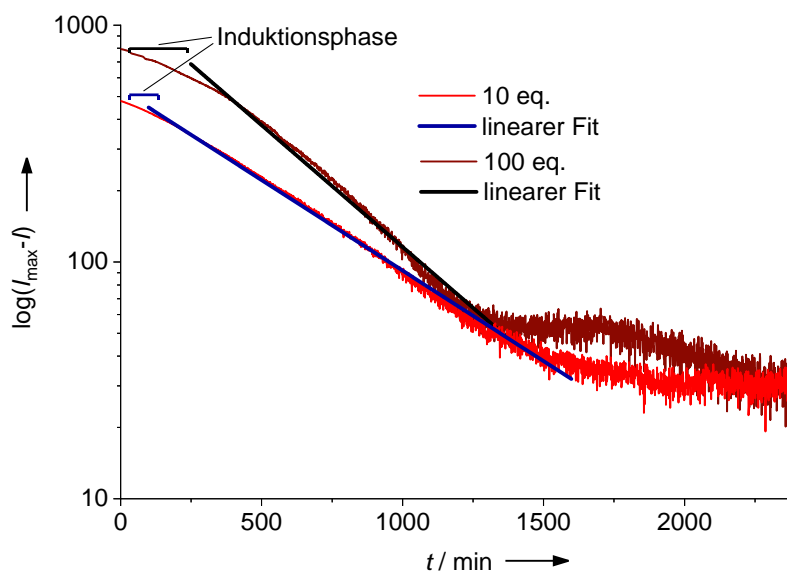


Abbildung 2-32 Graphische Auswertung der Fluoreszenzkinetiken in DMSO bei 10 eq. bzw. 100 eq. Catecholüberschuss. In dieser Auftragung entspricht die Steigung im linearen Abschnitt der Kurve dem negativen Wert der Geschwindigkeitskonstanten k . Deutlich erkennbar ist die unterschiedliche Induktionsphase zu Beginn der Reaktion sowie die abweichenden Geradensteigungen bzw. Geschwindigkeitskonstanten.

Aus den Geradensteigungen lassen sich direkt die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k ermitteln. Wie aus Abbildung 2-32 ersichtlich, hat die Umsetzung mit 100 eq. Catechol eine etwas höhere Geschwindigkeitskonstante mit $k = 10.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ während sie für die Reaktion mit 10 eq. mit $k = 7.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ etwas geringer ausfällt. Verglichen mit den Geschwindigkeitskonstanten, welche in Acetonitril ermittelt wurden, erhöht sich k etwa um den Faktor 2 durch den Wechsel zu DMSO. Der Unterschied zwischen den Kinetiken bei 10 eq. und 100 eq. ist vermutlich auf den Einfluss großer Substratüberschüsse auf die optischen Eigenschaften der fluoreszierenden Spezies $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ zurückzuführen. Dieser Effekt ist im Vergleich zu den Kinetiken in Acetonitril vernachlässigbar. In der Zusammenschau aller Ergebnisse zeigt sich, dass in DMSO und einem Substratüberschuss von etwa 10 eq. die besten Bedingungen vorliegen um die PCET-Reaktion zwischen $\mathbf{1}^{2+}$ und 3,5-Di-*tert*-

butylcatechol zu untersuchen. So sind die negativen Effekte auf die Detektion der fluoreszierenden Spezies minimal, gleichzeitig lassen sich bereits Aussagen über die Reaktionsordnung treffen.

Fazit

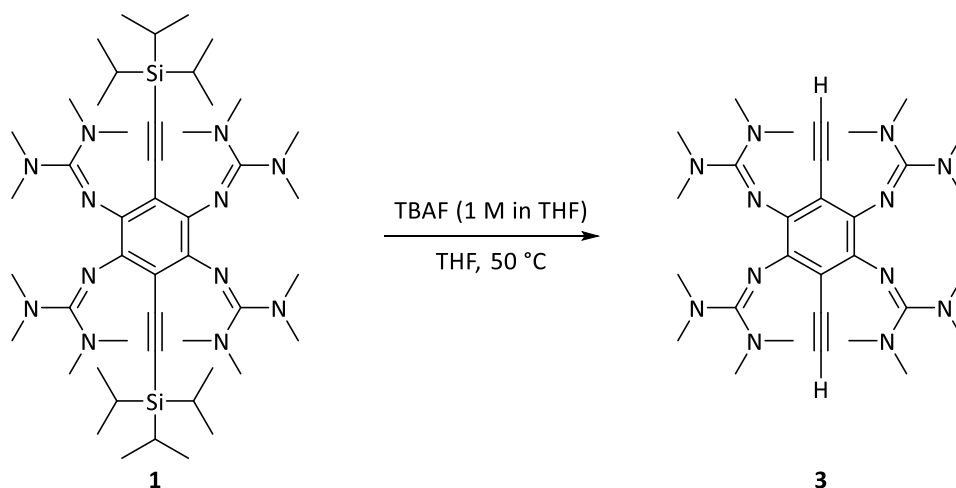
Das zweifach oxidierte 1^{2+} ist in der Lage verschiedene Substrate mittels PCET zu oxidieren. Dass die Reaktionen langsamer ablaufen als bei ttmgb^{2+} kann ausgenutzt werden, um die Reaktionen auch bei hohen Substratüberschüssen problemlos verfolgen zu können und so kinetische Informationen zu erhalten. Insgesamt ist die Analyse der PCET-Reaktionen mithilfe des Fluoreszenzsignals komplex, da viele Faktoren berücksichtigt werden müssen. Wie im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt werden konnte, sind die wichtigsten Faktoren im untersuchten System die absoluten Konzentrationen der Reaktanden, das Stoffmengenverhältnis der Reaktanden zueinander, die Temperatur, das Lösungsmittel sowie der Einfluss des Substrates auf die Eigenschaften des Fluorophors H_21^{2+} . Bei Variation einer dieser Faktoren ist es erforderlich auch die meisten der anderen Faktoren anzupassen um eine optimale Verwertung der erhaltenen Daten zu ermöglichen, wie beispielsweise bei der Verwendung von hohen Substratüberschüssen für die Isoliermethode oder beim Wechsel des Lösungsmittels demonstriert wurde. Trotz dieser Herausforderungen ist es gelungen, wertvolle Informationen über die Natur der PCET-Reaktionen zu erhalten. Die wichtigsten Ergebnisse sind die Ermittlung einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich der GFA-Komponente, der Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die quantitative Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante. Alle experimentellen Ergebnisse stützen einen konzertierten ET und PT. Bisher gibt es nur wenige Beispiele in denen ein Fluoreszenzfarbstoff zur Ermittlung kinetischer Daten einer Redoxreaktion verwendet wurde.^[103] Dieses Prinzip konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich erprobt werden.

2.3 Funktionalisierungen an den Ethinylgruppen

In diesem Kapitel werden die synthetischen Möglichkeiten, welche sich aus der Einführung der Ethinylgruppen an den GFA Grundkörper ergeben, in Angriff genommen. Zunächst sollten die Triisopropylsilyl-Schutzgruppen, die für die Ligandensynthese nötig waren, entfernt werden.

2.3.1 Desilylierung von **1**

Die Desilylierung von Bis(TIPS-ethinyl)ttmgb (**1**) zu Bis(ethinyl)ttmgb (**3**) (Schema 2-8) erfordert eine Fluoridquelle. Aufgrund der guten Löslichkeit von **1** in THF wird eine 1 M Lösung Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF eingesetzt. Die Reaktion verläuft unter leichtem Erwärmen in guter Ausbeute von 78 %. Die Zugabe einer zusätzlichen Protonenquelle während der Aufarbeitung zur Protonierung der terminalen Alkine ist nicht nötig. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **3** in THF können TBAF und Koppelprodukte problemlos abgetrennt werden.



Schema 2-8 Desilylierung von **1** mithilfe von TBAF zu **3**.

Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation in Toluol, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung fast unlöslich. Eine Ausnahme bildet Dichlormethan, allerdings ist **3** nur für eine begrenzte Zeit stabil und zerfällt, wie auch **1**, innerhalb von Stunden in unbekannte Zersetzungsprodukte. Es handelt sich bei der Verbindung um einen blassgelben Feststoff, der wie seine Ausgangsverbindung sowohl als Feststoff als auch in Lösung grüne Fluoreszenz zeigt.

Das Vorliegen der terminalen Alkinfunktionalitäten konnte zuerst durch IR-Spektroskopie zweifelsfrei festgestellt werden. Durch die stark basischen Guanidinogruppen wäre auch eine zwitterionische Form denkbar gewesen, bei der zwei protonierte Guanidinogruppen und deprotonierte Ethinylgruppen vorliegen. Die scharfen Banden bei 3260 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$ und 2084 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ können jedoch eindeutig den terminalen Alkingruppen zugeordnet werden. Auch das $^1\text{H-NMR}$ bestätigt das Vorhandensein der zwei Protonen des terminalen Alkins, mit einem Signal bei 3.05 ppm. Aus der Umkristallisation in Toluol konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abbildung 2-33). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bindungsparameter zeigen eine große Ähnlichkeit zu den Strukturen anderer GFA, wie den in Kapitel 2.1 untersuchten Verbindungen **1** und **2**, aber auch zu den verwandten Verbindungen ttmgb und tdmgb. In allen Molekülen sind die CN_3 -Ebenen der Guanidinogruppen gegenüber dem zentralen aromatischen Ring stark verdreht.

Diese für GFA typische Konformation führt dazu, dass das Molekül frei ist von Spannung.^[46] Desweiteren reagiert die C=N Imino-Doppelbindung sehr sensitiv auf Änderungen der elektronischen Struktur, wie beispielsweise Metallkoordination, Oxidation oder Protonierung, durch eine Aufweitung der Bindung. Vergleicht man die Bindungslängen von **3** (N1-C7/N10-C22, 1.290(2) / 1.292(2) Å, Tabelle 2-4) mit denen von **1** (N1-C4/N4-C9, 1.294(4) / 1.284(4) Å), so ist dies im für GFA typischen Bereich und schließt eine Protonierung der Imino-Stickstoffatome aus. Weitere Bindungsparameter können aus Tabelle 2-4 entnommen werden. Die Position der Wasserstoffatome der terminalen Alkylgruppen (grün) wurde unter Verwendung der Position des Partneratoms festgelegt. Geometrie einschränkungen und der isotrope Verschiebungsparameter wurden auf ein Vielfaches des äquivalenten Partneratoms beschränkt.

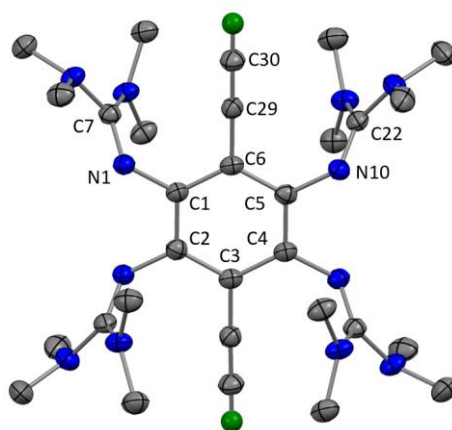


Abbildung 2-33 Festkörperstruktur von **3**. Für Bindungsabstände siehe Tabelle 2-4. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Alkin-H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, H grün.

Zunächst wurden die Redox Eigenschaften von **3** elektrochemisch untersucht. Trotz der Zersetzung der Verbindung in Dichlormethan wurden die CV-Messungen in diesem Lösungsmittel durchgeführt, da die Lebenszeit des Moleküls in Dichlormethan ausreichend lang ist und so eine bessere Vergleichbarkeit mit anderen GFA gewährleistet ist. Abbildung 2-34 zeigt das Cyclovoltammogramm von **3** im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **1**. Auch die desilylierte Verbindung weist einen quasireversiblen Zweielektronenübergang auf, der für alle GFA charakteristisch ist. Allerdings ist der Übergang zu etwas höheren Potentialen verschoben ($E_{1/2} = -0.61$ V im Vergleich zu -0.65 V bei **1**). Dies kann durch die elektronenziehenden Eigenschaften der Ethinylgruppen erklärt werden, die bei **1** noch zum Teil durch die TIPS-Gruppen kompensiert werden. Der direkte Vergleich der Halbstufenpotentiale von ttmg ($E_{1/2} = -0.70$ V) und **3** zeigt eine Differenz von knapp 0.10 V, was allein auf den Einfluss der Ethinylgruppen zurückzuführen ist. Damit ist **3** der schwächste Elektronendonator der in dieser Arbeit betrachteten Tetrakisguanidinobenzol-Liganden. Üblicherweise wird bei GFA ein weiterer Einelektronenübergang bei deutlich höheren Potentialen beobachtet (GFA^{2+}/GFA^{3+}), im Falle von **1** bei $E_{1/2} = +0.76$ V. Für **3** sind aufgrund der Verschiebung der Übergänge zu höheren Potentialen die Grenzen des Lösungsmittelfensters in Dichlormethan und der Einelektronenübergang in großer Nähe zueinander. Dadurch kommt es zu Artefakten im CV (nicht dargestellt) und erschwert die eindeutige Zuordnung dieses Redoxübergangs. Das Oxidationspotential kann grob mit $E_{ox} \sim +0.73$ V angegeben werden.

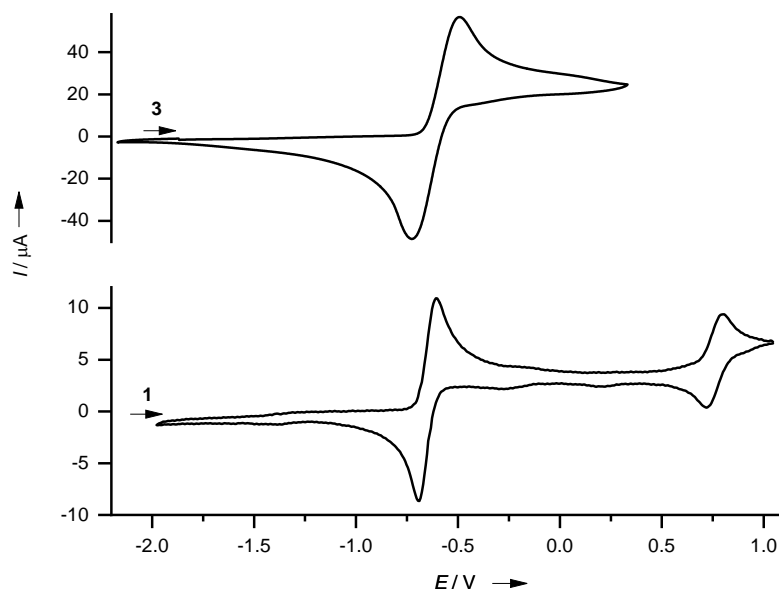
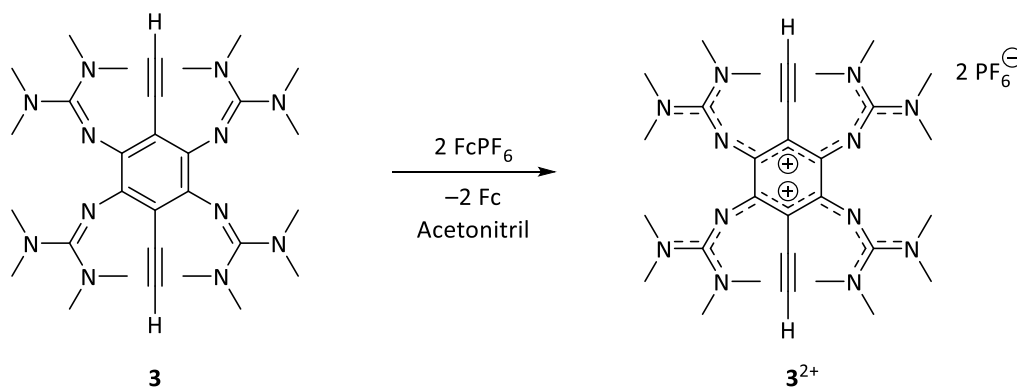


Abbildung 2-34 Cyclovoltammogramme für **1** und dem desilylierten **3** in Dichlormethan. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV·s⁻¹, N(nBu)₄PF₆ als Leitsalz.

Nach den elektrochemischen Untersuchungen sollte die chemische Oxidation von **3** durchgeführt werden. Dazu wurde die Verbindung mit 2 eq. Ferroceniumhexafluorophosphat unter identischen Bedingungen wie bei der Oxidation von **1** umgesetzt (Schema 2-9). Das zweifach oxidierte Produkt konnte in sehr guter Ausbeute isoliert werden (89 %). Es handelt sich um einen dunkelgrünen Feststoff, der keine Fluoreszenz aufweist.



Schema 2-9 Oxidation von **3** zu **3²⁺** mittels Ferroceniumhexafluorophosphat.

3²⁺ kristallisiert durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitrillösung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 2-35). In Tabelle 2-4 sind die wichtigsten Bindungsabstände von **3** und der Ausgangsverbindung **1** sowie der jeweils zweifach oxidierten Spezies gegenübergestellt. Es zeigen sich die für GFA typischen strukturellen Veränderungen, welche mit der zweifachen Oxidation einhergehen. Im zentralen C₆-Ring verlängert sich die C1-C2 Bindung von 1.402(2) Å auf 1.498(1) Å und zeigt daher die Dearomatisierung an. Dennoch bleibt der C₆-Ring planar und steht somit nicht unter Spannung. Gleichzeitig verkürzt sich der Abstand zwischen C₆-Ring und den Imino-Stickstoffatomen von 1.414(2)/ 1.408(2) Å auf 1.336(1)/ 1.296(1) Å während die C=N Imino-Doppelbindung von 1.290(2)/ 1.292(2) Å auf 1.342(1)/ 1.372(1) Å verlängert wird. Diese Ergebnisse sind in vollkommener Übereinstimmung mit den Strukturveränderungen durch Oxidation bei **1** und

allen weiteren Tetrakisguanidino-Liganden. Das zweifach oxidierte GFA kann somit als durch zwei, durch C–C Einfachbindungen verbundene Bisguanidino-Allylkationen betrachtet werden.

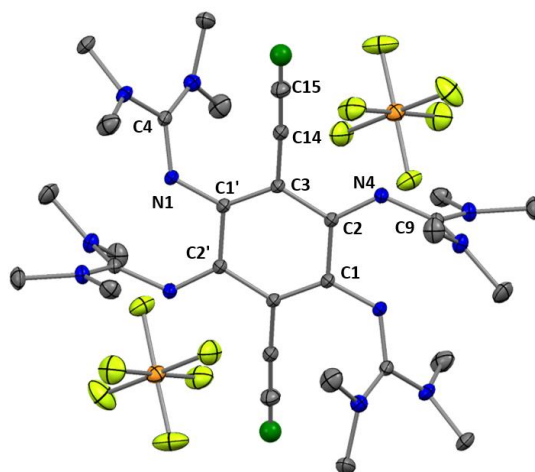


Abbildung 2-35 Festkörperstruktur von $3^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$. Für Bindungsabstände siehe Tabelle 2-4. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Alkin-H-Atome dargestellt, welche unter Verwendung der Position des Partneratoms festgelegt wurden. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, H grün, P orange, F gelb.

Tabelle 2-4 Vergleich ausgewählter Bindungsabstände [Å] der freien, neutralen Liganden **1** und **3**, sowie den zweifach oxidierten Spezies 1^{2+} und 3^{2+}

Bindung	1	1^{2+}	3	3^{2+}
N1-C1	1.409(4)	1.341(2)	1.414(2)	1.336(1)
N4-C2	1.411(4)	1.298(2)	1.408(2) ^{N10-C5}	1.296(1)
N1-C4	1.294(4)	1.334(2)	1.290(2) ^{N1-C7}	1.342(1)
N4-C9	1.284(4)	1.365(2)	1.292(2) ^{N10-C22}	1.372(1)
C1-C2	1.408(4)	1.490(2)	1.402(2)	1.498(1)
C1-C3	1.408(4)	1.385(2)	1.412(2) ^{C1-C6}	1.389(1)
C2-C3	1.415(4)	1.446(2)	1.412(2) ^{C6-C5}	1.443(1)
C3-C14	1.436(4)	1.431(2)	1.442(2) ^{C6-C29}	1.425(2)
C14-C15	1.208(5)	1.209(3)	1.195(2) ^{C29-C30}	1.199(1)

In der Folge wurden die optischen Eigenschaften von **3** in Lösung betrachtet und mit denen von **1** verglichen (Tabelle 2-5). Abbildung 2-36 zeigt zudem die Absorptionsspektren der zweifach oxidierten Spezies beider Moleküle, welche eine vollständige Fluoreszenzlöschung erfahren. Genau wie die übrigen Diethinyl-GFA besitzt auch **3** eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich. Im Vergleich zu **1** ist die Bande etwas blauverschoben (von 433 nm zu 420 nm) und deutlich schwächer ausgeprägt ($6200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ statt $10900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Beide GFA weisen ein ähnliches Emissionsverhalten auf. Die

Anregung erfolgt über die eben diskutierte niederenergetischste Bande im sichtbaren Bereich. Das Emissionsmaximum beträgt für **3** 500 nm, was im Vergleich zu **1** ebenfalls leicht blauverschoben ist, der optische Farbeindruck ändert sich dadurch allerdings nur minimal. Die Stokes-Verschiebung wächst durch die Entfernung der TIPS-Gruppen leicht von ca. 3400 cm⁻¹ auf ca. 3800 cm⁻¹ an.

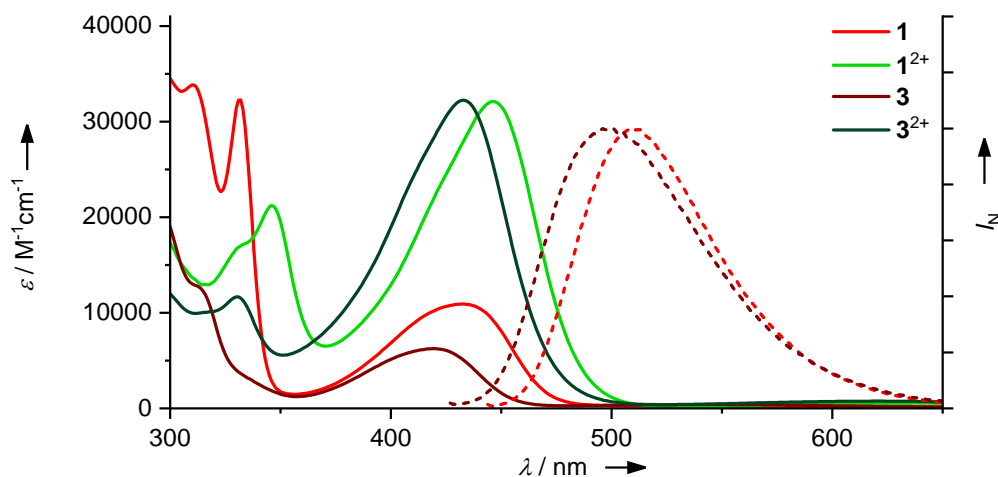


Abbildung 2-36 Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) und normierte Emissionsspektren (gestrichelt) von **1** (hellrot), dem zweifach oxidierten **1²⁺** (hellgrün), **3** (dunkelrot) sowie **3²⁺** (dunkelgrün).

Tabelle 2-5 Übersicht der wichtigsten optischen Kennzahlen von **3** (Toluol), **3²⁺** (Acetonitril) im Vergleich zu **1** und **1²⁺** (THF). Maxima der Absorptions- und Emissionsbanden, Stokes-Verschiebungen sowie Fluoreszenzquantenausbeuten Φ .

Verbindung	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{\text{em.}}$ [nm]	Stokes-Versch. [cm^{-1}]	Φ
1	332 (32200), 433 (10900)	508	3409	0.18
1²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂	346 (21200), 446 (32100)	-	-	-
3	313 (12500), 420 (6200)	500	3810	0.12
3²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂	330 (11600), 433 (32300)	-	-	-

Ein entscheidender Unterschied zeigt sich in der Fluoreszenzquantenausbeute. Sie fällt im Vergleich zu **1** ($\Phi = 0.18$) deutlich ab und liegt nur noch bei $\Phi = 0.12$. Da sich beide Verbindungen nur durch die TIPS-Gruppen voneinander unterscheiden und das Emissionsverhalten ansonsten sehr ähnlich ist, liegt die Erklärung vermutlich bei den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Fluorophor und Lösungsmittelmolekülen. Einen der häufigsten Mechanismen der Fluoreszenzlöschung stellt die Stoßlöschung (*collisional quenching*) dar.^[105] Es kommt dabei zur Energieübertragung zwischen angeregtem Fluorophor und dem Quencher, z.B. einem Lösungsmittelmolekül. Da sich sowohl Fluorophor als auch der Quencher in der Lösung bewegen spricht man auch von dynamischer Fluoreszenzlöschung. Bei **1** ist der zentrale Bereich des Moleküls, welcher entscheidend ist für die Fluoreszenz, durch die TIPS-Schutzgruppen deutlich besser vor Wechselwirkung mit dem umgebenden Lösungsmittel abgeschirmt als bei **3**. Es kann daher ohne die abschirmenden Gruppen vermehrt zu

Kollisionen kommen, die in der Folge zu einem strahlungslosen Übergang in den Grundzustand führen. Die etwas größere Stokes-Verschiebung kann auch ein Hinweis dafür sein, da solche geringen Änderungen als vermehrte Solvens-Relaxationen interpretiert werden. Hierbei werden kleine Energiemengen vom angeregten Fluorophor an die Lösungsmittelmoleküle abgegeben. So scheint es bei **3** vermehrt zu Wechselwirkungen mit dem Solvens zu kommen, was im Einklang mit der geringeren Fluoreszenzquantenausbeute steht.

Die optischen Eigenschaften der zweifach oxidierten Spezies **1**²⁺ und **3**²⁺ ähneln sich sehr wie in Tabelle 2-5 und Abbildung 2-36 gezeigt. Beide Moleküle zeichnen sich durch eine vollständige Fluoreszenzlöschung aus. Durch die Oxidation kommt es bei **3**²⁺ zu einer kleinen Blauverschiebung der niederenergetischsten Bande von 420 nm auf 433 nm, die jedoch mit einem starken Anstieg des Extinktionskoeffizienten einhergeht. Dieser steigt von 6200 M⁻¹cm⁻¹ auf 32300 M⁻¹cm⁻¹ um etwa Faktor 5 an. Somit zeigen die Änderungen der optischen Eigenschaften durch die zweifache Oxidation die gleichen Trends wie bei der Ausgangsverbindung **1**. So unterscheiden sich die Absorptionsspektren von **1**²⁺ und **3**²⁺ in ihrer Intensität und Bandenform nur geringfügig voneinander. Die Position der Banden weicht leicht voneinander ab, folgt allerdings ebenfalls dem Trend, den die Ausgangsverbindungen vorgeben.

Aufgrund der Analogien zwischen **1** und **3** liegt die Vermutung nahe, dass **3** ebenfalls zu den *cruciform molecules* zählt. Um diesen Aspekt zu vertiefen wurden auch für **3** und **3**²⁺ quantenchemische Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) durchgeführt. Für **3** (Abbildung 2-37) wurde der elektronische Übergang niedrigster Energie bei 403 nm berechnet, was in guter Übereinstimmung zum experimentellen Spektrum (420 nm) ist. Dieser Übergang kann eindeutig dem HOMO-LUMO Übergang zugeordnet werden (96 % Anteil). Die Visualisierungen der Grenzorbitale zeigen, dass der zentrale aromatische Ring sowie die elektronenreichen Guanidinogruppen zum HOMO beitragen, die Ethinylgruppen dagegen nicht. Auf der anderen Seite ist das LUMO am C₆-Ring sowie den elektronenarmen Ethinylgruppen lokalisiert, die Guanidinogruppen tragen nur in sehr geringem Maße dazu bei. Somit erfolgt die HOMO → LUMO Anregung vom elektronenreichen π-System in das orthogonal dazu liegende elektronenarme π-System, was typisch ist für einen *cruciform*-Fluorophor. Diese zeichnen sich durch die Existenz zweier orthogonal zueinander stehenden π-Systeme aus, welche meist über einen aromatischen Ring miteinander verbunden sind. Durch die räumliche Trennung zwischen den Grenzorbitalen kommt es bei der elektronischen Anregung zu einem Ladungstransfer vom elektronenreichen Arm des Moleküls in den elektronenarmen Teil.^[106, 108-109] Die Rückkehr in den Grundzustand geschieht bei dieser Substanzklasse oft durch Fluoreszenz. Im Falle der GFA-*cruciforms* besteht der elektronenreiche Arm aus den Guanidinogruppen, dennoch findet das Konzept auch hier Anwendung (vgl. 2.1). Die quantenchemischen Rechnungen konnten bestätigen, dass die Art des elektronischen Übergangs, welcher zur Fluoreszenz führt, für **1** und **3** identisch ist.

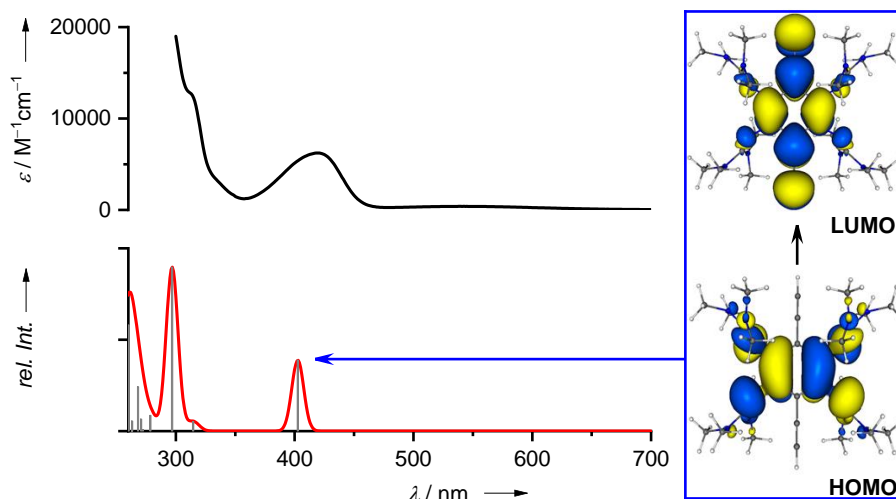


Abbildung 2-37 Vergleich des Absorptionsspektrums von **3** in Toluol (schwarz) mit den durch TD-DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechneten elektronischen Übergängen (rot). Rechts: Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 420 nm beteiligten Grenzorbitale.

Um den Zusammenhang zwischen Oxidation und Fluoreszenzlöschung für das vorliegende System zu untersuchen, wurden auch die elektronischen Übergänge von $\mathbf{3}^{2+}$ eingehend betrachtet. Der Vergleich zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung (Abbildung 2-38). Der intensive Übergang niedrigster Energie bei 433 nm setzt sich laut Rechnung im Wesentlichen aus zwei Übergängen zusammen, von denen jedoch der bei 439 nm deutlich dominiert. Dies stellt eine Abweichung zu $\mathbf{1}^{2+}$ dar, wo den Rechnungen zufolge zwei etwa gleich intensive Übergänge die Absorptionsbande zusammensetzen (Abbildung 2-19). Die Anregung kann im Falle von $\mathbf{3}^{2+}$ vor allem als ein HOMO–1 \rightarrow LUMO–Übergang beschrieben werden (78 % Anteil). Das HOMO–1 (a_u -Symmetrie) ist gleichmäßig auf allen Bereichen des Moleküls lokalisiert, das LUMO (a_g -Symmetrie) dagegen beschränkt sich auf den C_6 -Ring und die Guanidinogruppen und hat große Ähnlichkeit zum HOMO von **3**. Somit erfolgt die Anregung in den Elektronendonormer des Moleküls, was im Widerspruch zum *cruciform*-Konzept steht. Der HOMO \rightarrow LUMO Übergang, der bei einer Wellenlänge von 676 nm berechnet wurde und für die Fluoreszenz der neutralen Spezies **3** entscheidend ist, spielt dagegen keine Rolle. Er ist Symmetrieverboten, da beide Orbitale eine a_g -Symmetrie aufweisen. Somit lässt sich Fluoreszenzlöschung durch die Oxidation von **3** zu $\mathbf{3}^{2+}$ einerseits aus den fundamentalen Änderungen der Struktur der elektronischen Anregungen erklären. Andererseits ist die Unterbrechung des durchgehenden π -Systems durch die Oxidation, welche durch die Strukturparameter belegt wird ein weiterer Aspekt in dieser Fragestellung. Zusammengenommen lässt sich auf diese Weise die redoxabhängige Fluoreszenz dieser GFA erklären, welche eine Kerneigenschaft dieser neuen Klasse an Fluorophoren ist.

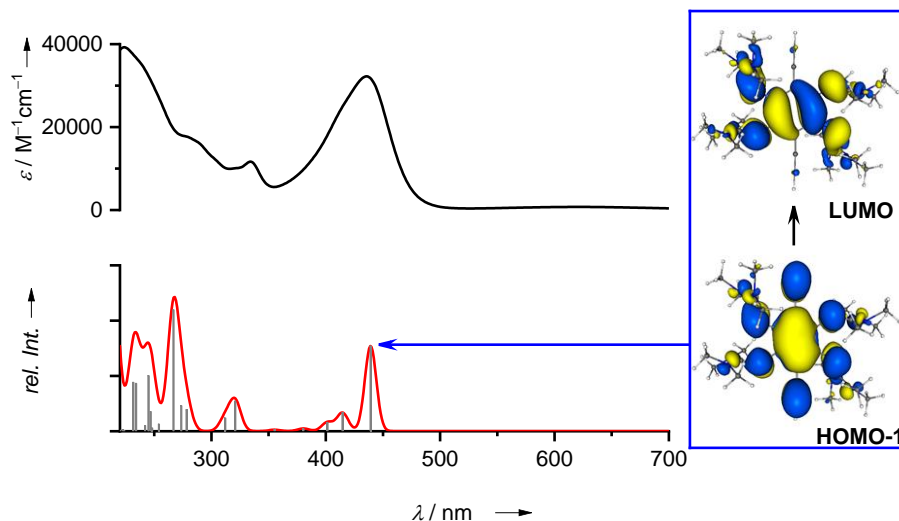
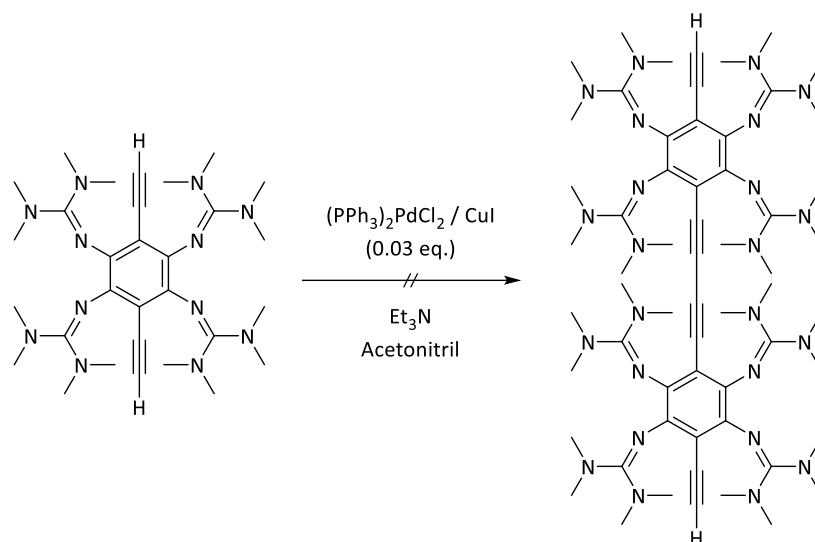


Abbildung 2-38 Vergleich des Absorptionsspektrums von 3^{2+} in Acetonitril (schwarz) mit den durch TD-DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechneten elektronischen Übergängen (rot). Rechts: Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 420 nm beteiligten Grenzorbitale.

3 ist neben **1** und **2** ein weiteres GFA mit redoxabhängiger Fluoreszenz, welches beispielsweise als Fluoreszenzprobe einsetzbar wäre. Die terminalen Alkine ermöglichen nun weitere Modifikationen des GFA, wofür ein breites Spektrum an Reaktionen zur Verfügung steht.

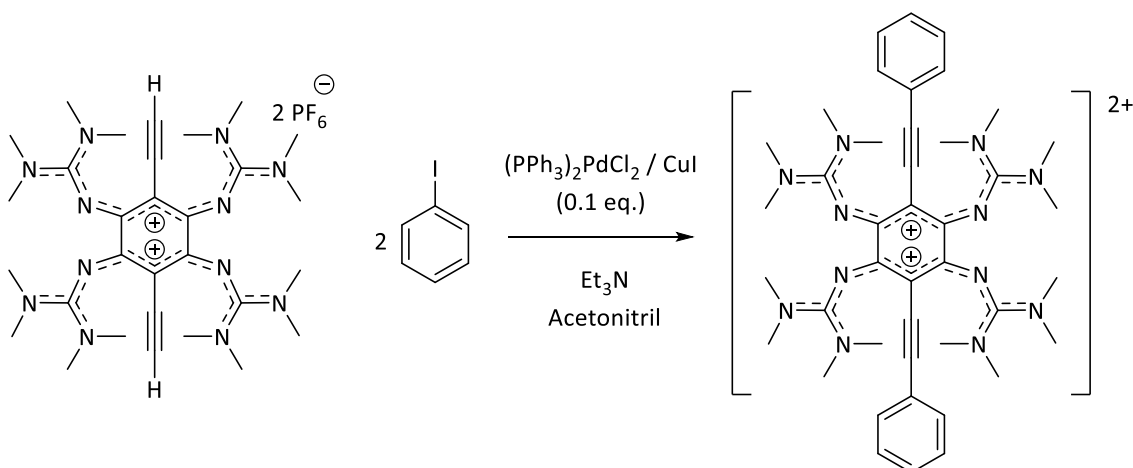
2.3.2 Versuche zur Pd-katalysierten C–C-Kupplung an **3**

Eine der wichtigsten Möglichkeiten terminale Alkine zu funktionalisieren und gleichzeitig eine der bedeutendsten C–C-Kupplungsreaktionen stellt die Sonogashira-Kupplung dar.^[149-150] In dieser Arbeit wurden einige Versuche unternommen **3** mithilfe von palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen zu modifizieren. Zunächst sollte das Homokupplungsprodukt von **3** unter leicht abgewandelten Bedingungen dargestellt werden.^[151-152] Die Umsetzung des Dialkins in Anwesenheit von $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ und CuI als Katalysatoren, Triethylamin als Base und Acetonitril als Lösungsmittel scheiterte jedoch (Schema 2-10). Zwar bildete sich rasch eine dunkle Reaktionslösung, allerdings konnten weder in NMR-Spektren noch massenspektrometrisch Hinweise auf eine Umsetzung gefunden werden. Potentiell wäre unter diesen Bedingungen auch eine Polymerisierung denkbar, die jedoch ausgeschlossen werden konnte. Stattdessen wurde das Edukt zum Teil reisoliert. Hauptgründe sind vermutlich die schlechte Löslichkeit des Edukts sowie eine mögliche Komplexbildung der Metallsalze durch den GFA, welche die Katalysatoren deaktivieren. Eine andere klassische Methode zur Homokupplung von terminalen Alkinen unter aeroben Bedingungen ist die Glaser-Kupplung.^[153] Erste Hinweise, die für die Realisierbarkeit dieser Methode mit **3** sprechen, werden im Zusammenhang des Cu^{I} -Iodidkomplexes von **3** besprochen (Kapitel 2.4).



Schema 2-10 Versuch der palladiumkatalysierten Homokupplung von **3**

Um eine bessere Löslichkeit aller beteiligten Reaktanden zu erzielen, wurde in einem weiteren Versuch das zweifach oxidierte Dialkin **3**²⁺ als Edukt mit 2 eq. Iodbenzol unter Sonogashira-Bedingungen eingesetzt (Schema 2-11). Neben der erhöhten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln ist bei oxidierten GFA die Tendenz zur Komplexbildung von Metallen deutlich geringer ausgeprägt. Tatsächlich konnten unter diesen Bedingungen Hinweise auf die Bildung des Kupplungsproduktes gefunden werden. Mittels Massenspektrometrie (HR-ESI) konnte neben dem einfach gekuppelten Produkt auch das gewünschte Produkt mit zwei Phenylgruppen identifiziert werden. Das ¹H-NMR unterstützt diese Ergebnisse, allerdings ist das Rohprodukt noch sehr stark verunreinigt. Versuche, das Kupplungsprodukt mittels Säulenchromatographie aufzureinigen scheiterten ebenso wie Kristallisation.



Schema 2-11 Sonogashira-Kupplung von **3**²⁺ mit Iodbenzol.

Die Funktionalisierung von **3** mithilfe der Sonogashira-Kupplung ist ein vielversprechender Ansatz, allerdings konnten in dieser Arbeit nicht mehr als Vorversuche zu diesem Thema geleistet werden. Für eine erfolgreiche Durchführung sollte zunächst eine umfassende Analyse der besten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Für zukünftige Synthesen müssen Lösungsmittel, Base und Katalysatoren auf die Eigenschaften der GFA abgestimmt werden. Auch für die Aufreinigung

müssen passende Strategien weiterentwickelt werden. Aufgrund der Problematiken wurde dieser Weg in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

2.3.3 Addition von Lewissäuren an **3**

Eine weitere Möglichkeit zur Transformation terminaler Alkine ist die Umsetzung mit frustrierten Lewis-Säure-Base-Paaren (*frustrated lewis pairs, FLP*).^[123, 125-126] Grundsätzlich gibt es verschiedene Wege, wie terminale Alkine mit FLP reagieren können (vgl. Kap. 1.4). Ein Reaktionsweg ist die Deprotonierung des Alkins durch die Base mit anschließender Adduktbildung zwischen Alkin und Lewis-Säure, was in der Regel durch den Einsatz starker Basen bevorzugt wird. Somit ist das Produkt ein Salz bestehend aus protonierter Base und negativ geladenem Säure-Alkin-Addukt. Schwächere Basen sind hingegen nicht in der Lage das Alkin zu deprotonieren, sodass es zur Addition von sowohl der Base als auch der Säure an das Alkin kommt, beide stehen im entstandenem Olefin transständig zueinander. Das Produkt besteht daher aus einem zwitterionischen Molekül. In den meisten untersuchten Fällen wurde Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) als Lewissäure eingesetzt, da es aufgrund seiner Eigenschaften eine „ideale Lewissäure“^[120] darstellt. Dank der hohen Lewisazidität gepaart mit einer Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser ist es die meistverwendete Lewissäure in FLPs.^[120]

3 besitzt neben den terminalen Alkinen auch basische Guanidinogruppen, sodass bei der Umsetzung mit BCF zunächst auf die Zugabe einer externen Base verzichtet wurde. Die Reaktion erfolgte in Toluol bei 60 °C, um die Löslichkeit der Edukte zu gewährleisten (Abbildung 2-39).

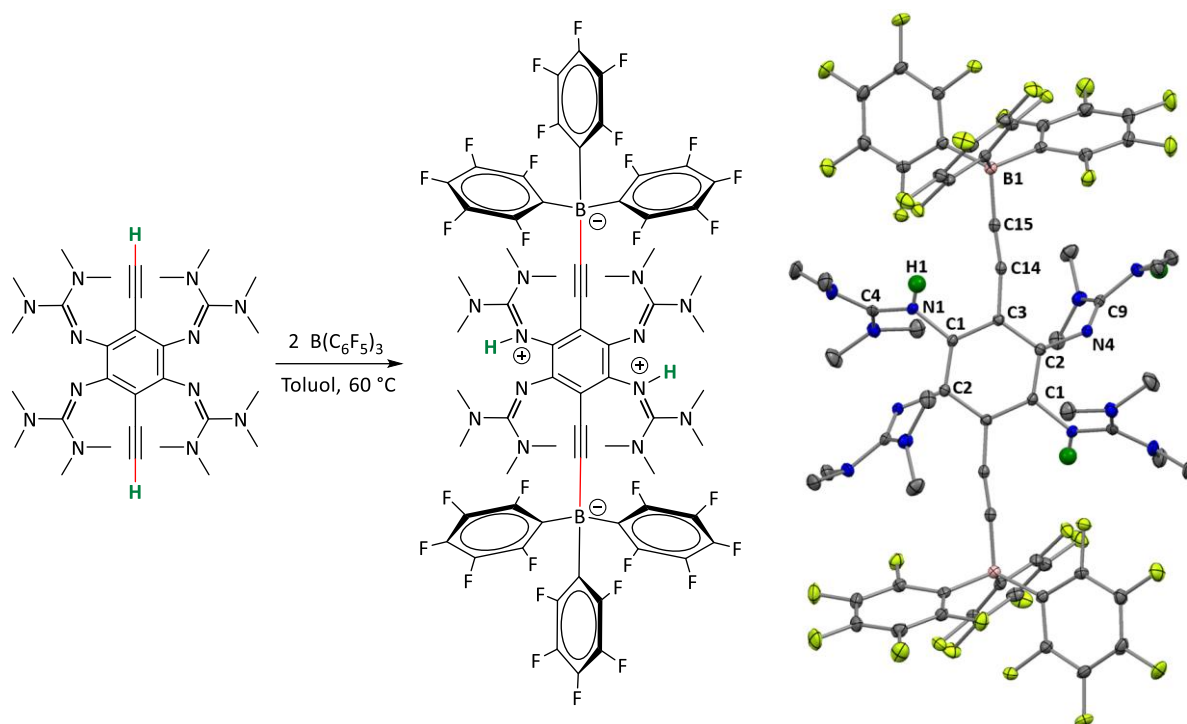


Abbildung 2-39 Synthese von $[H_2\mathbf{3}^{2+}(BCF)_2]^{2-}$ sowie die dazugehörige Kristallstruktur. Für Bindungsabstände siehe Tabelle 2-6. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der Kristallstruktur nur Imino-H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, B rosa, F gelb, H grün.

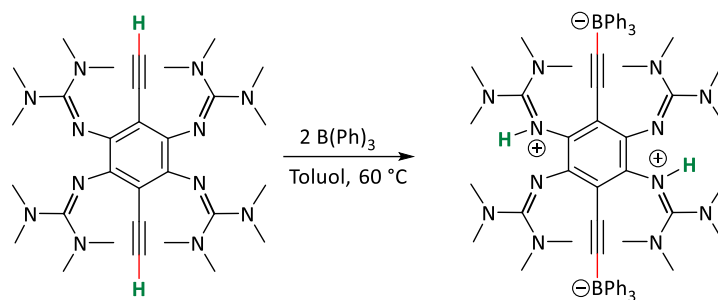
Es wurde ein orange-gelber Feststoff erhalten, welcher in den meisten gängigen Lösungsmitteln nur schlecht löslich ist und schwach fluoresziert. In Aceton, aber auch in Dichlormethan ist er soweit löslich, dass eine Analytik erfolgen kann. Anders als beim Edukt **3** zeigt das Produkt keine Anzeichen von

Zersetzung in Dichlormethan. Aus einer gesättigten Dichlormethanolösung konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Wie die Kristallstruktur zeigt, handelt es sich beim Produkt, welches in einer Ausbeute von 65 % erhalten wurde, um ein zwitterionisches Addukt aus **3** und BCF, bei dem die Protonen der terminalen Alkine jeweils durch eine BCF-Einheit ersetzt wurden. Diese Protonen sind an die Guanidinogruppen der GFA-Einheit gebunden, sodass $[H_2\mathbf{3}^{2+}(BCF)_2^{2-}]$ insgesamt neutral geladen ist. Die Wasserstoffatome an den Imino-Stickstoffatomen wurden in der Kristallstruktur mittels Differenz-Fouriersynthese bestimmt und isotrop verfeinert. Die Protonierung der Guanidinogruppen kann zudem auch infrarotspektroskopisch durch das Auftreten einer Bande bei 3353 cm^{-1} belegt werden, bei der es sich um die N-H-Valenzschwingung handelt. Für $H_2\mathbf{1}^{2+}$ wurde diese Bande bei 3351 cm^{-1} beobachtet.

Damit stellt die Reaktion einen interessanten Spezialfall einer FLP-Reaktion dar, bei der das terminale Alkin und die Lewis-Base im selben Molekül vorliegen. Da eine direkte Reaktion zwischen Säure und Base nicht möglich ist, kommt es zur Aktivierung der terminalen Alkingruppen. Vermutlich ist dies auf den großen sterischen Anspruch von BCF zurückzuführen. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass BCF nicht an die Guanidinogruppen eines GFA binden kann.^[154] Die Alkingruppen sind aufgrund des C-C-Linkers hingegen in der Lage an das Boran zu binden. Die Kristallstruktur zeigt zudem, dass die Guanidinogruppen durch die BCF-Reste nicht sterisch gehindert sind. Dies lässt sich durch die, für ein zweifach protoniertes GFA, typischen Bindungslängen belegen (Tabelle 2-6). Die strukturellen Änderungen zwischen $[H_2\mathbf{3}^{2+}(BCF)_2^{2-}]$ und $H_2\mathbf{1}^{2+}$ sind minimal. Somit scheint die Funktionalität der Guanidinogruppen weiterhin gewährleistet zu sein, was äußerst vielversprechend ist um beide Reaktivitäten des Moleküls, Alkingruppen und Guanidinogruppen für weitere Transformationen zu nutzen.

Das $^1\text{H-NMR}$ in Aceton- d_6 zeigt eine Aufspaltung der Methylgruppen der Guanidinofunktionalitäten, wie sie beispielsweise auch bei der vierfach protonierten Spezies $H_4\mathbf{1}^{4+}$ auftritt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $[H_2\mathbf{3}^{2+}(BCF)_2^{2-}]$ konnten keine $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten erhalten werden. Die $^{11}\text{B-}$ und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren weisen die erwarteten Signale der literaturbekannten BCF-Alkin Addukte auf. Das $^{11}\text{B-Signal}$ von $[H_2\mathbf{3}^{2+}(BCF)_2^{2-}]$ befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von -20.75 ppm , was genau in dem Bereich liegt, den Voss *et al.* in verschiedenen Beispielen beobachtet haben (zwischen -20.9 ppm und -20.3 ppm).^[123]

Um den Einfluss der Lewis-Azidität auf die Adduktbildung zu untersuchen, wurde **3** auch mit der wesentlich schwächeren Lewissäure Triphenylboran umgesetzt (Schema 2-12).^[155-156] Es bildet sich ein fast farbloses Produkt, das allerdings in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Daher ist die Analytik sehr eingeschränkt und es konnte bisher keine Kristallstruktur ermittelt werden. Das Produkt $[H_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BPh}_3)_2^{2-}]$ wurde dennoch mittels Massenspektrometrie und $^1\text{H-}$ sowie $^{11}\text{B-NMR}$ in CD_2Cl_2 nachgewiesen. Das $^{11}\text{B-Signal}$ liegt bei -11.62 ppm , ein Wert, der mit dem von Ishida *et al.* für Triphenylboranaddukte mit Acetylen und Propin beobachteten (-12.4 bzw. -12.3 ppm) übereinstimmt.^[157] Damit kann von einer Bindung des Triphenylborans an das terminale Alkin ausgegangen werden und eine zu BCF analoge Reaktivität zwischen **3** und Triphenylboran belegt werden. Diese ist vermutlich in erster Linie auf den sterischen Anspruch des Triphenylborans zurückzuführen, da sich die Lewisaziditäten beider Borane sehr stark unterscheiden. Die Fluoreszenz, die bereits bei $[H_2\mathbf{3}^{2+}(BCF)_2^{2-}]$ sehr schwach ist, ist bei $[H_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BPh}_3)_2^{2-}]$ kaum noch wahrnehmbar, sodass, auch aufgrund der schlechten Löslichkeit auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde.



Schema 2-12 Synthese von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BPh}_3)_2]^{2-}$ durch Umsetzung von **3** mit Triphenylboran.

Stattdessen wurden die Eigenschaften von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ eingehend betrachtet. Da es als Zwitterion in seiner zweifach protonierten Form nach außen elektrisch neutral vorliegt, würde eine Deprotonierung zu einem dianionischen, extrem elektronenreichen GFA führen. Dazu wurden als Basen Triethylamin, *n*-Butyllithium und Natriumamid getestet, jedoch konnten in allen Fällen lediglich ein Teil des eingesetzten zweifach protonierten Edukts isoliert werden, welches auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Es ist somit bisher nicht gelungen $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ zu deprotonieren, Hinweise auf die deprotonierte Spezies $[\mathbf{3}(\text{BCF})_2]^{2-}$ konnten auf diesem Weg nicht gewonnen werden. Vermutlich handelt es sich dabei dank der zweifach negativen Ladung um eine so starke Base, dass eine Protonierung auch unter den oben gewählten Bedingungen nicht verhindert werden kann. Um dennoch Informationen über die Elektronendonorstärke des Moleküls sowie dessen Reaktivität zu erhalten wurde eine andere Strategie gewählt.

Es konnte für zweifach protoniertes ttmg**3** gezeigt werden, dass es durch Sauerstoff mithilfe eines Kupferkatalysators in das zweifach oxidierte ttmg**3**²⁺ überführt werden kann.^[22] Zwei Elektronen und Protonen werden dabei auf Sauerstoff unter Bildung von H₂O übertragen. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Gemisch aus CuCl₂ und [Cu(OH₂)₆][BF₄]₂ als Katalysator erhalten. Für $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ wurden die Bedingungen leicht angepasst, was vor allem der unterschiedlichen Löslichkeit geschuldet ist. Es kommt daher ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Dichlormethan zum Einsatz, sowie die Acetonitrillösungen der Kupfersalze. Sobald alle Komponenten gelöst und zusammengegeben sind, wird die Reaktionslösung mit Sauerstoff gesättigt, die daraufhin von gelb zu dunkelgrün umschlägt. Auch in diesem Fall ist die Oxidation mit Sauerstoff erfolgreich und die zweifach oxidierte, deprotonierte Form kann in einer Ausbeute von 44 % isoliert werden (Abbildung 2-40). Das ebenfalls zwitterionische $[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ ist ein grüner Feststoff, welcher in Aceton und THF gut löslich ist, in Dichlormethan dagegen kaum.

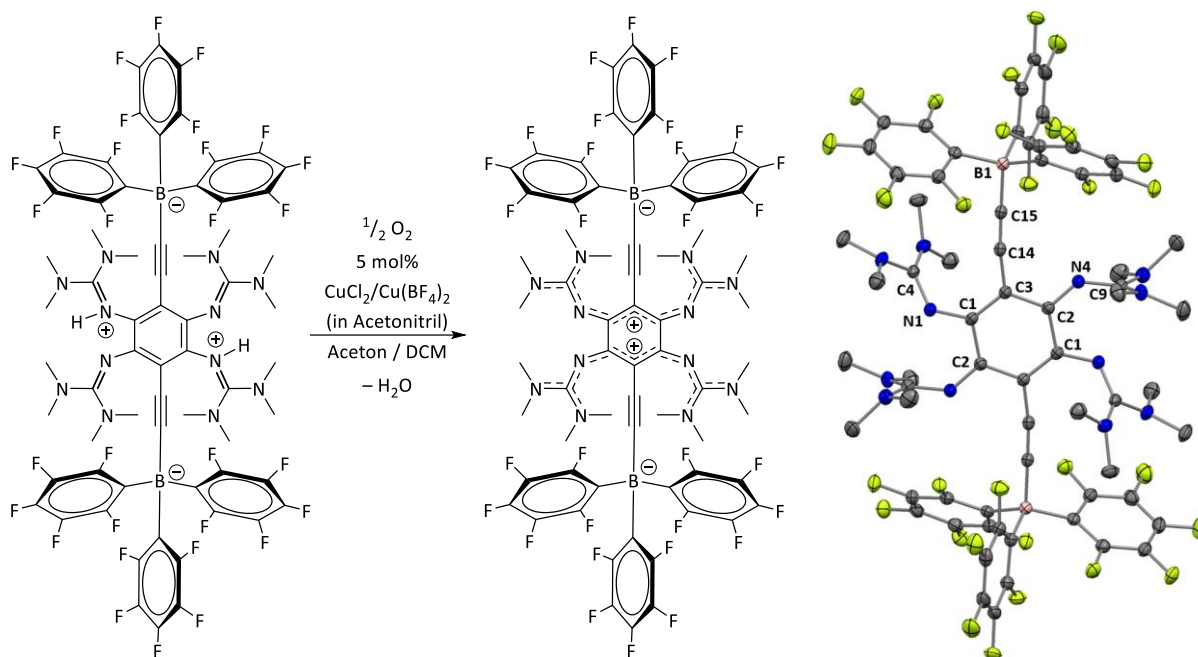


Abbildung 2-40 Synthese von $[3^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ sowie die dazugehörige Kristallstruktur. Für Bindungsabstände siehe Tabelle 2-6. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der Kristallstruktur keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, B rosa, F gelb.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonlösung der Verbindung erhalten werden. $[3^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ kristallisiert, genau wie die Ausgangsverbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Analyse der Bindungsparameter zwischen den beiden BCF-Addukten zeigt einige deutliche Unterschiede (Tabelle 2-6). Während die C–C-Bindungsabstände im C₆-Ring bei $[\text{H}_23^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ kaum variieren (zwischen 1.402(3) Å für C1–C2 und 1.415(3) Å für C2–C3) und damit Aromatizität anzeigen ist dies bei $[3^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ nicht der Fall. Die C1–C2 Bindung ist mit 1.497(2) Å deutlich aufgeweitet, im Gegensatz zu 1.382(3) Å für C1–C3 bzw. 1.449(3) Å für C2–C3. Damit kann von einer Dearomatisierung ausgegangen werden. Zudem sind die N1–C1 bzw. N4–C2 Bindungslängen für $[3^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ deutlich kürzer (1.344(3) Å / 1.290(3) Å) als bei der zweifach protonierten Spezies (1.421(3) Å / 1.399(3) Å). Der direkte Vergleich mit den Strukturparametern von H_21^{2+} und 1^{2+} mit einer ähnlichen elektronischen Struktur wie die BCF-Addukte (zweifach protoniert bzw. zweifach oxidiert) weist die gleichen Trends auf. Die Gegenüberstellung von $[3^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ mit dem ebenfalls neutralen, aber nicht protonierten **1** zeigt hingegen deutliche Unterschiede im Bereich der Imino-Stickstoffatome. So sind die Bindungsabstände der C=N Imino-Doppelbindungen bei $[3^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ deutlich verlängert, von 1.294(4) Å und 1.284(4) Å für N1–C4 bzw. N4–C9 auf 1.347(2) Å und 1.307(2) Å, was auf eine Schwächung der Bindung durch die Protonierung zurückzuführen ist. Insgesamt ist eine deutlich größere Übereinstimmung zwischen $[3^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ und H_21^{2+} als zum neutralen **1** festzustellen. Somit verhalten sich beide BCF-Addukte in ihrem Redoxverhalten wie GFA, trotz des unterschiedlichen Ladungszustandes (neutral statt zweifach positiv geladen). Ein weiterer Faktor sind die Bindungslängen der Dreifachbindungen und der Abstand vom Alkin zum Boratom. Diese Abstände werden durch die Oxidation nicht beeinflusst. Somit steht fest, dass die in Abbildung 2-39 und Abbildung 2-40 dargestellten Strukturformeln die elektronischen Verhältnisse in den Molekülen korrekt wiedergeben.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2-6 Zusammenstellung ausgewählter Bindungsabstände [Å] der BCF-Addukte $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ und $[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ im Vergleich zum zweifach protonierten $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$, dem zweifach oxidierten $\mathbf{1}^{2+}$ sowie dem neutralen **1**.

Bindung	$\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$	$[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$	$[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$	$\mathbf{1}^{2+}$	1
N1-C1	1.446(3)	1.421(3)	1.344(3)	1.341(2)	1.409(4)
N4-C2	1.400(2)	1.399(3)	1.290(3)	1.298(2)	1.411(4)
N1-C4	1.356(3)	1.347(2)	1.334(2)	1.334(2)	1.294(4)
N4-C9	1.308(2)	1.307(3)	1.349(3)	1.365(2)	1.284(4)
C1-C2	1.396(3)	1.402(3)	1.497(2)	1.490(2)	1.408(4)
C1-C3	1.409(3)	1.407(3)	1.382(3)	1.385(2)	1.408(4)
C2-C3	1.424(3)	1.415(3)	1.449(3)	1.446(2)	1.415(4)
C3-C14	1.446(3)	1.437(2)	1.429(2)	1.431(2)	1.436(4)
C14-C15	1.209(3)	1.208(3)	1.204(3)	1.209(3)	1.208(5)
C15-B1	-	1.595(3)	1.592(2)	-	-

Bei der Betrachtung der optischen Eigenschaften der BCF-Addukte war zunächst die Fluoreszenz von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ auffällig. Sie ist deutlich schwächer ausgeprägt als bei allen anderen bisher in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen. Um brauchbare Emissionsspektren zu erhalten, wurde in diesem Fall nicht die Absorptionsbande niedrigster Energie im sichtbaren Bereich angeregt (401 nm), sondern im Bereich der Bande höchster Intensität bei 315 nm (Abbildung 2-41). Die sehr breite und intensive Bande zwischen 230 und 330 nm ist auf die aromatischen Pentafluorophenylgruppen zurückzuführen. Dank des höheren Absorptionsvermögens ist die Intensität bzw. das Signal-Rausch Verhältnis der resultierenden Emissionsbande deutlich günstiger als bei der Anregung bei 401 nm. Position und Form der Emissionsbande sind unabhängig von der Anregungswellenlänge und folgen somit der Kasha-Regel. Mit einem Maximum bei 401 nm ist die Absorptionsbande niedrigster Energie von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ verglichen mit **3** (420 nm) und dem zweifach protonierten $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ (419 nm) im Übrigen deutlich blauverschoben.

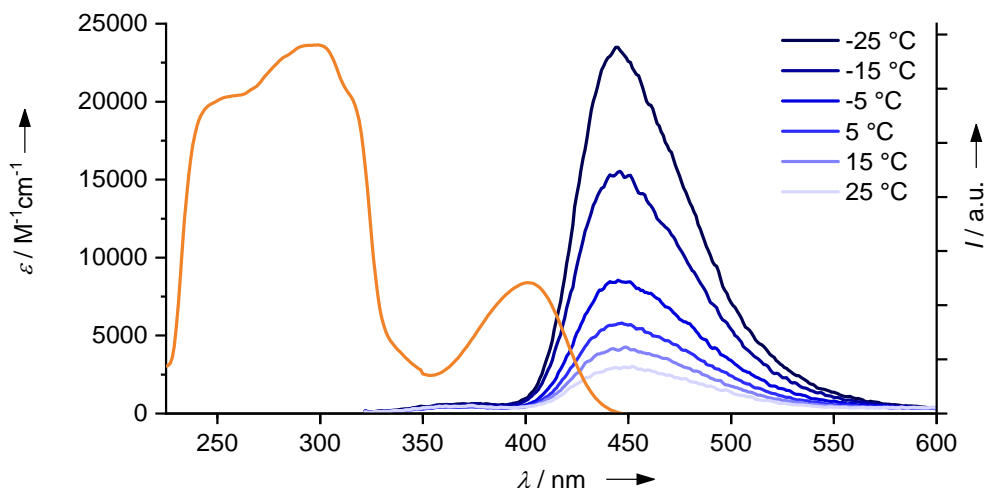


Abbildung 2-41 Absorptionsspektrum (orange) und unkorrigierte Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (blautöne) von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ ($\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$).

Wie schon für die fluoreszierenden Verbindungen **1** und **3** sowie deren protonierte Spezies beobachtet, zeigt auch $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz (vgl. dazu Abbildung 2-17). Da bei Raumtemperatur das Fluoreszenzsignal bereits sehr gering ist, wurde die Küvette auf bis zu $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt, was einen Anstieg der Intensität um etwa Faktor sieben zur Folge hat. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, kann ein solches temperaturabhängiges Verhalten auf einen Protonen- oder Elektronentransfer im angeregten Zustand zurückzuführen sein.^[141] Der strahlungslose Übergang in den Grundzustand scheint bei dem BCF-Addukt schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen aufzutreten. Die Tatsache, dass $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ als Zwitterion vorliegt könnte in der Fragestellung eine Rolle spielen. So ist der Einfluss elektrischer Ladungen auf die Fluoreszenzlöschung von Fluorophoren in einigen Beispielen belegt.^[105, 158] Form und Position der Emissionsbande bleiben wie bei $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ von der Temperatur unbeeinflusst. Das Emissionsmaximum von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ liegt bei 445 nm. Um die optischen Eigenschaften des zweifach protonierten BCF-Adduktes sowie der oxidierten Spezies einzuordnen sind in Abbildung 2-42 die Absorptions- und Emissionsspektren mit denen von $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ und $\mathbf{1}^{2+}$ dargestellt. Wie bereits erwähnt ist die Absorptionsbande niedrigster Energie bei $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ im Vergleich zum ebenfalls zweifach protonierten $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ um etwa 20 nm blauverschoben. Die Intensität der Bande ist zudem deutlich geringer ($8300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ statt $13300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Tabelle 2-8). Noch deutlicher sind die Unterschiede bei den Emissionsbanden. Das Maximum ist bei $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ um 50 nm auf 445 nm blauverschoben. Damit beträgt die Stokes-Verschiebung nur 2466 cm^{-1} und hat damit den kleinsten Wert aller in dieser Arbeit synthetisierten Fluorophore. Bei bisher allen untersuchten Diethinylbenzol-GFA kommt es durch Oxidation zu einem starken Anwachsen der Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, $[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ bildet dabei keine Ausnahme. Auffälliger ist jedoch die Verschiebung der Bande. Während die Absorptionsbande im oxidierten $\mathbf{1}^{2+}$ gegenüber der zweifach protonierten Spezies um etwa 27 nm verschoben ist (von 419 auf 446 nm), ist der Shift bei $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}] / [\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ mit 54 nm deutlich größer. Dies führt dazu, dass die Spektren der oxidierten Spezies $\mathbf{1}^{2+}$ und $[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ einander sehr ähnlich sind in Position und Intensität.

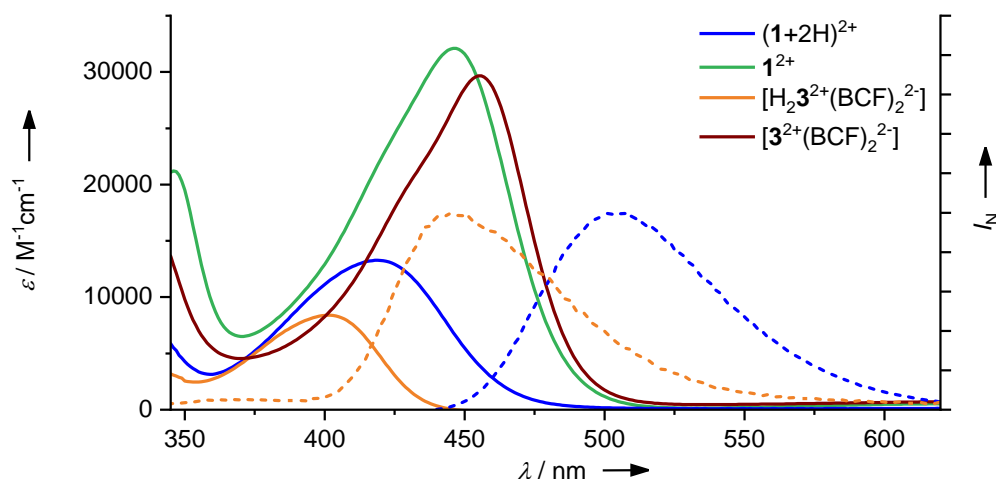


Abbildung 2-42 Ausschnitt aus den Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) und normierte Emissionsspektren (gestrichelt) der zweifach protonierten $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ (orange, $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$, $-5 \text{ }^\circ\text{C}$, in Dichlormethan) und $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ (blau, $\lambda_{\text{ex}} = 419 \text{ nm}$, in THF), sowie die zweifach oxidierten $[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ (rotbraun, in Acetonitril) und $\mathbf{1}^{2+}$ (grün, in THF), bei denen es zur vollständigen Fluoreszenzlöschung kommt.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die FLP Adduktbildung einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Diethinylbenzol-GFA hat. Durch die Synthese des zweifach oxidierten $[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ können nun auch Rückschlüsse auf die Elektronendonorfähigkeiten dieser Verbindungen gezogen werden. Da die Deprotonierung von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ zu $[\mathbf{3}(\text{BCF})_2]^{2-}$ nicht erfolgreich war, wurde die zweifach oxidierte Spezies $[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ cyclovoltammetrisch untersucht (Abbildung 2-43). Dabei konnte in DMF-Lösung ein reversibler Zweielektronenübergang beobachtet werden, welcher dem Redoxpaar $[\mathbf{3}(\text{BCF})_2]^{2-} / [\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ zugeordnet wird. Das Halbstufenpotential beträgt $E_{1/2} = -0.83 \text{ V}$, das Oxidationspotential $E_{\text{ox}} = -0.75 \text{ V}$. Zudem gibt es bei höheren Potentialen zwei weitere Einelektronenübergänge bei $E_{\text{ox}} = +0.44 \text{ V}$ und $E_{\text{ox}} = +0.75 \text{ V}$, von denen der erste möglicherweise irreversibel, letzterer jedoch eindeutig irreversibel ist. Diese Einelektronenoxidationen führen mutmaßlich zur Zersetzung der Probe, in weiteren CV-Zyklen treten neue Übergänge auf, die dies vermuten lassen (nicht abgebildet). In der Nähe des Zweielektronenüberganges gibt es zudem noch kleinere Wellen bei ca. -1.4 V in Reduktionsrichtung und -0.33 V in Oxidationsrichtung. Vermutlich sind sie auf die Bildung des extrem reaktiven $[\mathbf{3}(\text{BCF})_2]^{2-}$ zurückzuführen. Das Molekül ist aufgrund des großen Elektronenreichtums, kombiniert mit einer hohen Brønsted-Basizität sehr reaktiv und kann rasch durch Spuren von Sauerstoff oder anderen Verunreinigungen irreversibel oxidiert werden. Das Redoxpotential der reduzierten dianionischen Spezies $[\mathbf{3}(\text{BCF})_2]^{2-}$ ist deutlich niedriger als die aller in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen und auch niedriger als das von ttmgb und tdmegb (vgl. Tabelle 2-7). Damit wäre $[\mathbf{3}(\text{BCF})_2]^{2-}$ der stärkste Elektronendonator aller Tetrakisguanidino-funktionalisierter Aromaten und wird nur von Hexakis(dimethylethylen-guanidino)Benzol übertroffen ($E_{1/2} = -0.96 \text{ V}$), dem stärksten bekannten Elektronendonator auf Guanidinbasis.^[13]

Tabelle 2-7 Übersicht der Oxidationspotentiale E_{ox} und Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ verschiedener GFA. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV·s⁻¹, N(nBu)₄PF₆ als Leitsalz.

Redoxpaar	GFA/GFA ²⁺		GFA ²⁺ /GFA ³⁺		Lösungsmittel
	E_{ox}	$E_{1/2}$	E_{ox}	$E_{1/2}$	
ttmgb	-0.62	-0.70	0.64	0.60	Dichlormethan
1	-0.60	-0.65	0.80	0.76	Dichlormethan
tdmegb	-0.74	-0.79	0.70	0.66	Acetonitril
2	-0.63	-0.69	0.77	0.72	Dichlormethan
3	-0.49	-0.61	~ 0.73	†	Dichlormethan
[3 (BCF) ₂] ²⁻ / [3 ²⁺ (BCF) ₂] ²⁻	-0.75	-0.83	0.45*	0.39*	DMF
Hexakis(guanidino)benzol	-0.93	-0.96	-0.39**	-0.43**	Acetonitril

† nicht bestimmbar, * eventuell irreversibel, **Zweielektronenübergang

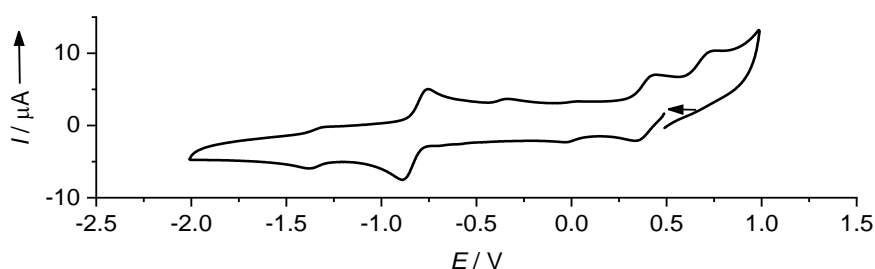
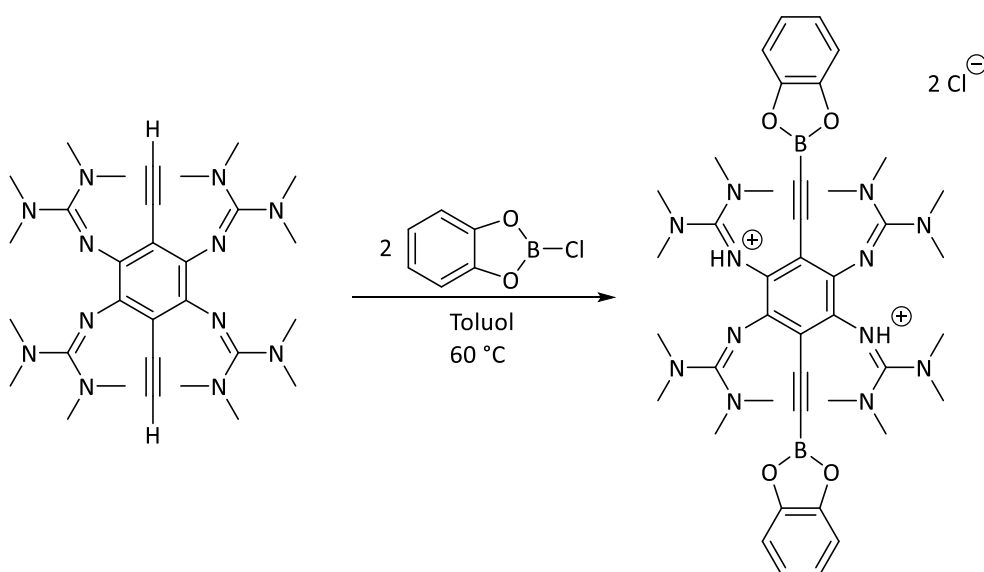


Abbildung 2-43 Cyclovoltammogramm für [**3**²⁺(BCF)₂]²⁻ in DMF. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV·s⁻¹, N(nBu)₄PF₆ als Leitsalz.

Aus **3**, einem der schwächsten Elektronendonoren unter den GFA, wird nach Zugabe der Lewisäure BCF durch die Bildung des Säure-Base-Adduktes ein redoxaktiver GFA mit einer sehr hohen Elektronendonorfähigkeit. Zudem ist es der erste GFA welcher in seiner oxidierten Form neutral ist statt zweifach positiv geladen. Die reduzierte, deprotonierte Form konnte bisher nicht synthetisiert werden, vermutlich ist sie sehr reaktiv. Allerdings konnte [**3**(BCF)₂]²⁻ elektrochemisch untersucht werden und somit das Redoxpotential bestimmt werden. Insgesamt stellt dies eine bedeutende Erweiterung des GFA-Konzeptes dar.

Um abzuschätzen, ob auch andere Borane in der Lage sind Addukte mit **3** zu bilden wurde der Dialkin-Baustein mit Chlor-catecholboran (Cl-catB) umgesetzt (Schema 2-13). Es wurden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt wie bei der Synthese von [H₂**3**²⁺(BCF)₂]²⁻. Auch in diesem Fall fällt ein gelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Im Vergleich zu [H₂**3**²⁺(BCF)₂]²⁻ ist er in vielen organischen Lösungsmitteln, wie Acetonitril und Dichlormethan gut löslich und zeigt in Lösung Fluoreszenz, als Feststoff dagegen kaum. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den aromatischen Signalen der Catecholreste auch zwei Signale für die Guanidinogruppen sichtbar, wie dies auch für [H₂**3**²⁺(BCF)₂]²⁻ beobachtet wurde. Zudem gibt es auch ein Signal bei 5.20 ppm, welches den an die Imino-Stickstoffatome gebundenen Protonen zugeordnet werden kann. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass die Catecholborane tatsächlich an die terminalen Alkine gebunden sind und es sich bei dem

Produkt um $[\text{H}_2\mathbf{3}(\text{catB})_2]^{2+}$ handelt (Schema 2-13). Die terminalen Alkinprotonen von **3** liegen im Vergleich dazu bei 3.05 ppm. Zudem ist im $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HSQC-NMR keine Kopplung zu diesem Signal bei 5.20 ppm sichtbar, was für eine Bindung dieser Protonen an einem Heterokern, in diesem Fall Stickstoff, spricht. Die Kopplungen der Methylgruppen und der aromatischen Protonen sind hingegen sichtbar. Das Signal im ^{11}B -NMR liegt bei 11.16 ppm und ist damit relativ stark hochfeldverschoben. Vergleichbare Catecholboranacetylene haben eine chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR von etwa 24 ppm.^[159] Allerdings könnte die Anwesenheit der Chloridionen am Catecholboran das Signal zu kleineren Werten hin verschieben. Bisher konnte keine Kristallstruktur der Verbindung erhalten werden, sodass die genauen Bindungsverhältnisse am Boran nicht geklärt sind. Dennoch kann von einer Bindung der Catecholborangruppen an die Ethinylfunktionalitäten ausgegangen werden.



Schema 2-13 Synthese von $[\text{H}_2\mathbf{3}(\text{catB})_2]^{2+}$ durch Umsetzung von **3** mit Chlor-catecholboran.

Außerdem wurden die optischen Eigenschaften von $[\text{H}_2\mathbf{3}(\text{catB})_2]^{2+}$ untersucht (Abbildung 2-44). Es zeigen sich große Ähnlichkeiten zu $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$. Im Absorptionsspektrum ist im UV-Bereich eine intensive, breite Bande zu beobachten, die auf die aromatischen Catecholreste zurückzuführen ist. Im sichtbaren Bereich ist die Bande niedrigster Energie im Vergleich zum BCF-Addukt rotverschoben und hat ihr Maximum bei 429 nm ($[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$: 401 nm). Die Intensitäten dieser Banden sind mit $6900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für $[\text{H}_2\mathbf{3}(\text{catB})_2]^{2+}$ und $8300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ ähnlich hoch. (vgl. Tabelle 2-8). Gegenüber der niederenergetischsten Bande des zweifach protonierten $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ bei 419 nm ist die Bande für das BCF-Addukt blauverschoben, während sie für das Catecholboranaddukt leicht rotverschoben ist. Die Fluoreszenz von $[\text{H}_2\mathbf{3}(\text{catB})_2]^{2+}$ ist deutlich stärker als die des BCF-Addukts, sodass in diesem Fall als Anregungswellenlänge wieder das Maximum der energieärmsten Absorptionsbande bei 429 nm gewählt werden konnte. Die Zunahme der Fluoreszenz ist ein Hinweis darauf, dass die elektrische Ladung einen Einfluss auf das Emissionsverhalten hat, da $[\text{H}_2\mathbf{3}(\text{catB})_2]^{2+}$ im Gegensatz zu $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ als Dikation vorliegt. Das Emissionsmaximum von $[\text{H}_2\mathbf{3}(\text{catB})_2]^{2+}$ liegt bei 484 nm und liegt somit zwischen dem BCF-Addukt (445 nm) und zweifach protonierten $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ (505 nm). Auffällig ist, dass die Stokes-Verschiebung bei beiden Boranaddukten sehr klein ist im Vergleich zu den übrigen Verbindungen. Mit 2649 cm^{-1} ist er beim Catecholboranaddukt nur geringfügig größer als für $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2]^{2-}$ mit 2466 cm^{-1} . $\text{H}_2\mathbf{1}^{2+}$ hingegen weist einen signifikant größeren Shift von 4064 cm^{-1} auf.

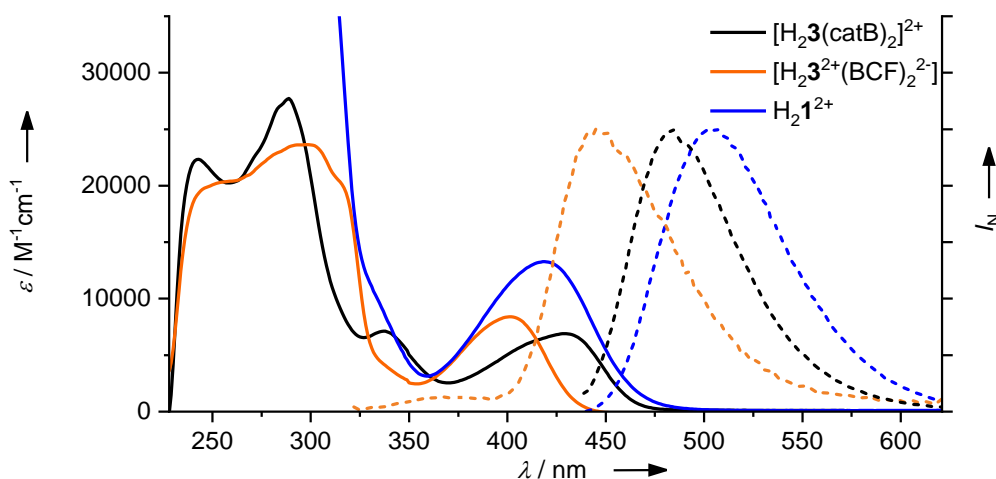


Abbildung 2-44 Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) und normierte Emissionsspektren (gestrichelt) von [H₂3(catB)₂]²⁺ (schwarz, λ_{ex} = 429 nm, Acetonitril), [H₂3²⁺(BCF)₂]²⁻ (orange, λ_{ex} = 315 nm) sowie H₂1²⁺ (blau, λ_{ex} = 419 nm, THF).

Tabelle 2-8 Maxima der Absorptions- und Emissionsbanden sowie Stokes-Verschiebungen von H₂1²⁺ (THF), 1²⁺ (THF) **3** (Toluol), 3²⁺ (Acetonitril) im Vergleich zu den Boranaddukten [H₂3²⁺(BCF)₂]²⁻ (Dichlormethan), [3²⁺(BCF)₂]²⁻ (Acetonitril) sowie [H₂3(catB)₂]²⁺ (Acetonitril).

Verbindung	λ _{abs.} [nm] (ε [M ⁻¹ cm ⁻¹])	λ _{em.} [nm]	Stokes-Versch. [cm ⁻¹]
H ₂ 1 ²⁺	293 (82100), 419 (13300)	505	4064
1 ²⁺	346 (21200), 446 (32100)	-	-
3	313 (12500), 420 (6200)	500	3810
3 ²⁺	330 (11600), 433 (32300)	-	-
[H ₂ 3 ²⁺ (BCF) ₂] ²⁻	299 (23600), 401 (8300)	445	2466
[3 ²⁺ (BCF) ₂] ²⁻	323 (23800), 455 (29600)	-	-
[H ₂ 3(catB) ₂] ²⁺	289 (27700), 429 (6900)	484	2649

Die Addition von Lewissäuren an die terminalen Alkylgruppen von **3** sind ein vielversprechender Ansatz um das Konzept der GFA zu erweitern. So können die optischen Eigenschaften, die Elektronendonorstärke, sowie die elektrische Ladung der GFA verändert werden. Dies ist ein wichtiger Aspekt in der Betrachtung redoxaktiver Liganden. In Abbildung 2-45 werden Dioxolen- und Tetraoxolenliganden, die eine wichtige Klasse redoxaktiver Liganden darstellen, den GFA gegenübergestellt. Während Tetraoxolenliganden als tetra-, tri- oder dianionische Liganden vorliegen und Dioxolene als Di- oder Monoanionen bzw. in der neutralen Chinon-Form vorkommen, decken die GFA einen anderen Ladungsbereich ab. Sie sind neutral, mono- oder dikationisch und ermöglichen somit einen anderen Zugang zur Koordinationschemie. Durch die Addition von Lewissäuren sind potentiell auch GFA realisierbar, bei denen es sich um dianionische Liganden handelt. Die Synthese solcher modifizierter GFA, wie das bisher nicht isolierte [3(BCF)₂]²⁻ stellt somit ein interessantes Ziel

2 Ergebnisse und Diskussion

dar, weil sich für solche Liganden neue Möglichkeiten im Zusammenspiel von Liganden, Metallzentren und Coliganden ergeben können (vgl. 1.2 und Abbildung 1-6).

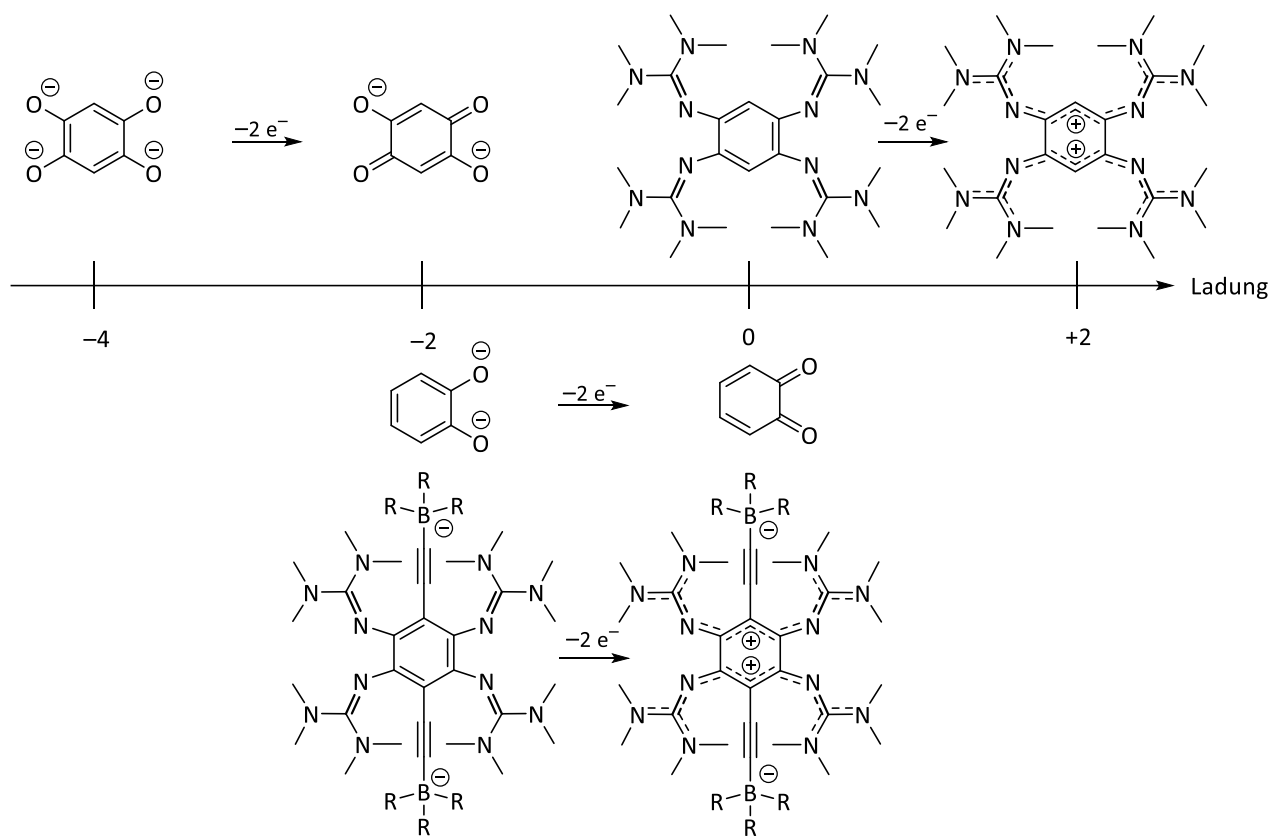


Abbildung 2-45 Vergleich des abgedeckten Ladungsbereichs verschiedener redoxaktiver Ligandensysteme. Einerseits die etablierten Sauerstoffliganden der Tetra- und Dioxolene, andererseits die GFA. Durch die Addition von Lewisäuren kann der Ladungsbereich der GFA auch auf den anionischen Bereich ausgedehnt werden.

Des Weiteren ist es durch die Addition von Lewisäuren möglich, eine Reihe von Fluorophoren mit unterschiedlichen Emissionseigenschaften darzustellen. Dieses Prinzip kann noch weiter ausgebaut werden, nicht zuletzt um zu untersuchen, ob es auch möglich ist Lewisäuren an die Guanidinogruppen zu binden und somit beide Funktionalitäten des GFA zu nutzen. Möglicherweise sind sterisch weniger anspruchsvolle Lewisäuren in der Lage, an Ethinyl- und Guanidinogruppen zu binden. Interessanterweise konnte in den bisher synthetisierten Beispielen demonstriert werden, dass die Kerneigenschaften der GFA, reversible Redoxaktivität und Brønsted-Basizität im Allgemeinen, sowie die redoxabhängige Fluoreszenz im Speziellen, in allen Fällen erhalten bleiben.

2.4 Koordinationschemie

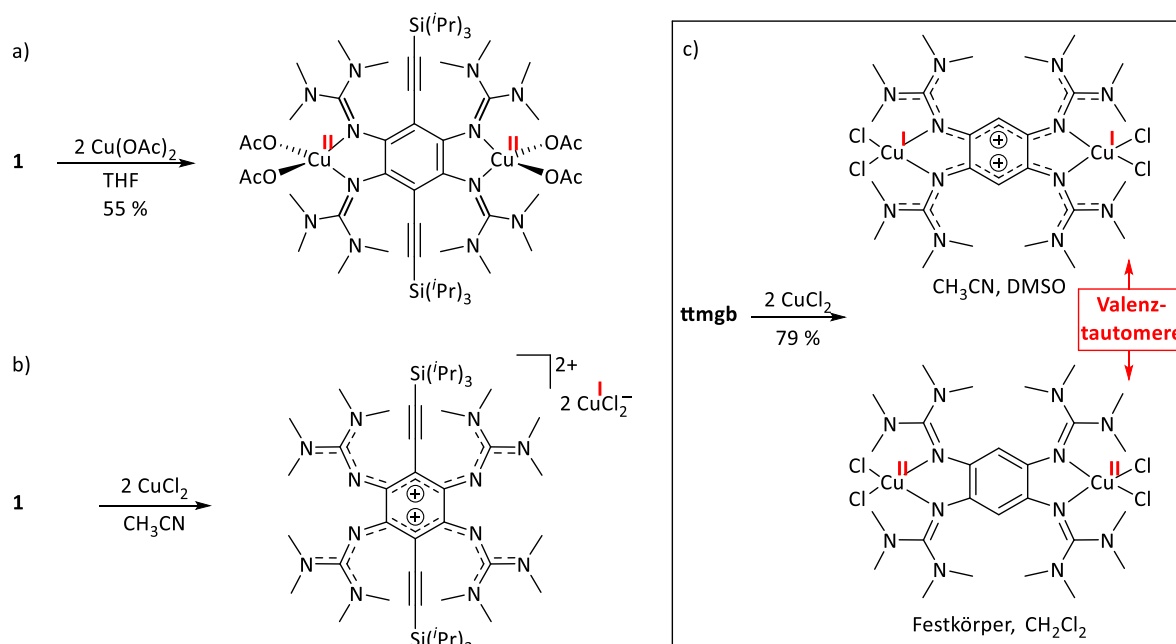
Von GFA sind eine große Zahl an Koordinationsverbindungen bekannt. Für ttmgb sind unter anderem Komplexe mit den Übergangsmetallen Cobalt^[82], Nickel^[82, 160], Kupfer^[16, 81], Zink^[81], Palladium^[18], Silber^[161] und Platin^[81] dargestellt worden. In diesem Kapitel wird die Koordinationschemie von **1** und dem desilylierten **3** untersucht. Es wurden zunächst die Reaktionen dieser Liganden mit Kupfersalzen der Oxidationsstufen +I und +II betrachtet, da bei diesen Komplexverbindungen häufig ein Elektronentransfer beobachtet werden kann.^[19-20, 90] Da beide Liganden strukturell ttmgb nahestehen und über ähnliche Redoxpotentiale verfügen, werden die Ergebnisse von **1** und **3** mit denen für ttmgb erzielten verglichen. Wo es angebracht ist werden auch die Ergebnisse anderer Ligandensysteme miteinbezogen. Bei der Umsetzung von GFA mit Cu^{II}-Verbindungen kann es zu verschiedenen Reaktionstypen kommen. Einerseits ist ein intermolekularer Elektronentransfer vom Liganden auf das Metallatom möglich, andererseits die Bildung eines zweikernigen Komplexes vom Typ [GFA(CuX₂)₂] (Kapitel 1.2). Die zweikernigen Komplexe wiederum können entweder die elektronische Struktur [GFA(Cu^{II}X₂)₂] besitzen oder es kommt zu einem intramolekularen Elektronentransfer vom GFA auf die Kupferzentren, woraus die elektronische Struktur [GFA²⁺(Cu^IX₂)₂] resultiert. Welche elektronische Struktur in den Komplexen vorliegt, hängt maßgeblich von den Coliganden X ab. Allgemein bevorzugen harte Liganden wie Acetat die [GFA(Cu^{II}X₂)₂] Struktur, während weichere Liganden, wie beispielsweise Bromid, einen Elektronentransfer zulassen, sodass der diamagnetische [GFA²⁺(Cu^IX₂)₂] Typ vorliegt. Bei Coliganden, deren Härte dazwischen eingeordnet werden kann, wird in manchen Fällen auch das Phänomen der Valenztautomerie beobachtet. Dies ist beispielsweise für bestimmte Komplexe von ttmgb und ttmgb der Fall.^[20, 88] Welche elektronische Struktur vorliegt, hängt für diese valenztautomeren Verbindungen von externen Faktoren ab, wie Temperatur oder Polarität der Umgebung.

2.4.1 Koordinationschemie von **1**

Bei der Reaktion von **1** mit 2 eq. Cu^{II}(OAc)₂ in THF bildet sich der paramagnetische, zweikernige Komplex des Typs [GFA(Cu^{II}X₂)₂] als gelbbrauner Feststoff (Schema 2-14 a)). Durch die Koordination des paramagnetischen Kupfers kommt es zur vollständigen Fluoreszenzlöschung. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung gewonnen werden (Abbildung 2-46). Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Jedes Kupferzentrum bindet an zwei Imino-Stickstoffatome des GFA sowie an zwei Sauerstoffatome der Acetat-Coliganden (Cu1-O1/Cu1-O3 mit 1.946(1) Å bzw. 1.971(1) Å, siehe Tabelle 2-9). Zusätzlich dazu gibt es zwei schwache Wechselwirkungen zu den übrigen Sauerstoffatomen (Cu1-O2/Cu1-O4 mit 2.684(1) Å bzw. 2.657(1) Å). Durch die Koordination kommt es wie erwartet zu einer deutlichen Verlängerung der C=N Imino-Doppelbindung^[160], von 1.294(4)/1.284(4) Å in **1** auf 1.344(1)/1.345(1) Å für N1-C4 bzw. N4-C9. Somit ist die elektronische Struktur des erhaltenen Kupferacetatkomplexes identisch mit der von [ttmgb(Cu^{II}(OAc)₂)₂] und entspricht dem für harte Coliganden erwarteten Typ. Die Untersuchung von [**1**(Cu^{II}(OAc)₂)₂] im CV ergab das Vorliegen mehrerer Oxidationsprozesse, sowie eines ausgeprägten Reduktionsprozesses (Abbildung 2-47). Diese Prozesse sind eindeutig irreversibel und vermutlich mit der Zersetzung des Komplexes verbunden. War bisher die Reaktivität von **1** ähnlich zu der von ttmgb, ist diese Beobachtung eine starke Abweichung von diesem Verhalten. Die Komplexe vom Typ [ttmgb(M(OAc)₂)₂] können für M = Cu, Ni und Pd in zwei reversiblen Eielektronenschritten oxidiert werden. Während das Radikalkation GFA⁺ weder elektrochemisch erzeugt noch chemisch

2 Ergebnisse und Diskussion

isoliert werden kann, sind die Salze der Komplexe $[\text{ttmgb}(\text{M}(\text{OAc})_2)_2]^+$, bei dem das Radikalkation $\text{GFA}^{\bullet+}$ durch die Metallzentren stabilisiert wird, sowie $[\text{ttmgb}(\text{M}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ darstellbar.^[16-17, 162] Für $[\mathbf{1}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ kann diese radikalische Zwischenstufe nicht beobachtet werden.



Schema 2-14 a) Umsetzung von **1** mit unterschiedlichen Kupfer(II)-Salzen. a) Harte Coliganden (Acetat) führen zur Bildung des zweikernigen Komplexes $[\mathbf{1}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$. b) Bei weicheren Coliganden (Chlorid) kommt es zur Oxidation des Liganden und zur Bildung des Salzes $(\mathbf{1}^{2+})(\text{CuCl}_2^-)_2$. c) Reaktivität von **ttmgb** mit CuCl_2 im Vergleich: Bildung des valenztautomeren Komplexes $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$.^[20]

Anschließend wurde die Synthese von Cu^{II} -Komplexen mit weicheren Coliganden als Acetat in Angriff genommen. Die Umsetzung von **1** mit CuCl_2 führt jedoch nicht zur Bildung eines Komplexes, stattdessen findet eine Redoxreaktion statt, die zur zweifachen Oxidation des Liganden führt (Schema 2-14 b)). Das Produkt besteht aus dem diamagnetischen Salz $(\mathbf{1}^{2+})(\text{CuCl}_2^-)_2$, wie mittels Kristallstrukturanalyse bewiesen werden konnte (Abbildung 2-46). Weder in Lösung noch als Feststoff konnten Hinweise auf die Bildung eines dinuklearen Komplexes gewonnen werden. Diese Ergebnisse sind erneut eine Abweichung zur Koordinationschemie anderer GFA, wie beispielsweise **ttmgb** und **ttmgb**. Für **ttmgb** resultiert die Umsetzung mit CuCl_2 im dinuklearen Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$, der seine elektronische Struktur in Abhängigkeit seiner Umgebung verändern kann (Schema 2-14 c))^[20]. Als Feststoff und in unpolaren Lösungsmitteln liegt er als paramagnetischer Komplex des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA-Cu}^{\text{II}}]$ vor. In polaren Lösungsmitteln führt ein intramolekularer Elektronentransfer vom GFA auf die Kupferzentren zur elektronischen Struktur des diamagnetischen $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Da diese Struktur zu einer Ladungstrennung im Molekül führt, ist sie durch eine polare Umgebung begünstigt. Bei weicheren Coliganden (Br, I) liegt wiederum ausschließlich die diamagnetische Form vor.

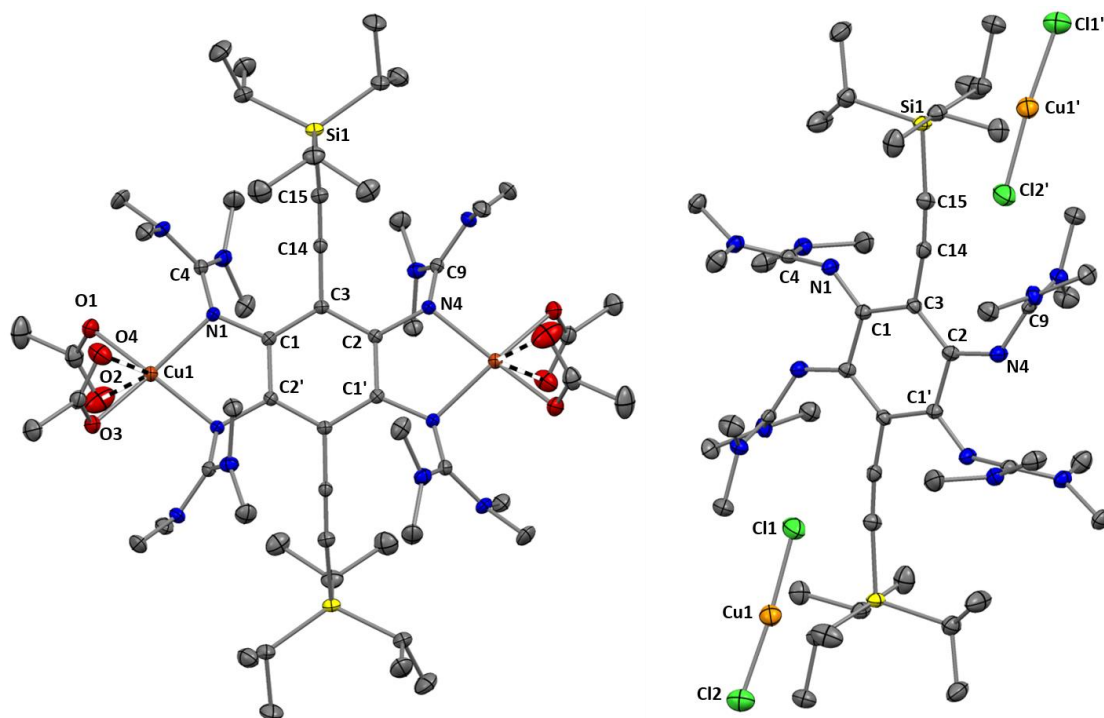


Abbildung 2-46 Festkörperstruktur von $[1(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ und $(1^{2+})(\text{CuCl}_2^-)_2$. Für Bindungsabstände von $[1(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ siehe Tabelle 2-9. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, Si gelb, Cu orange, O rot, Cl grün.

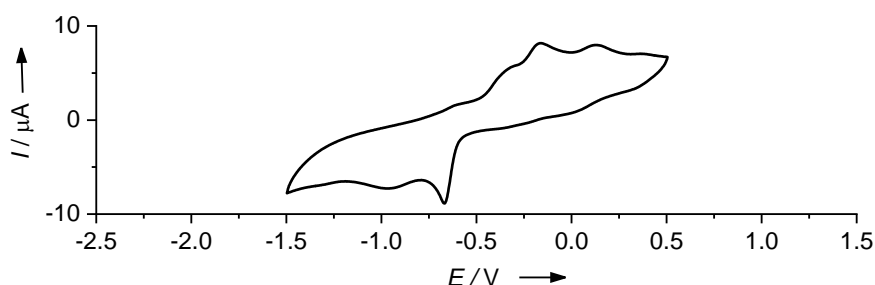
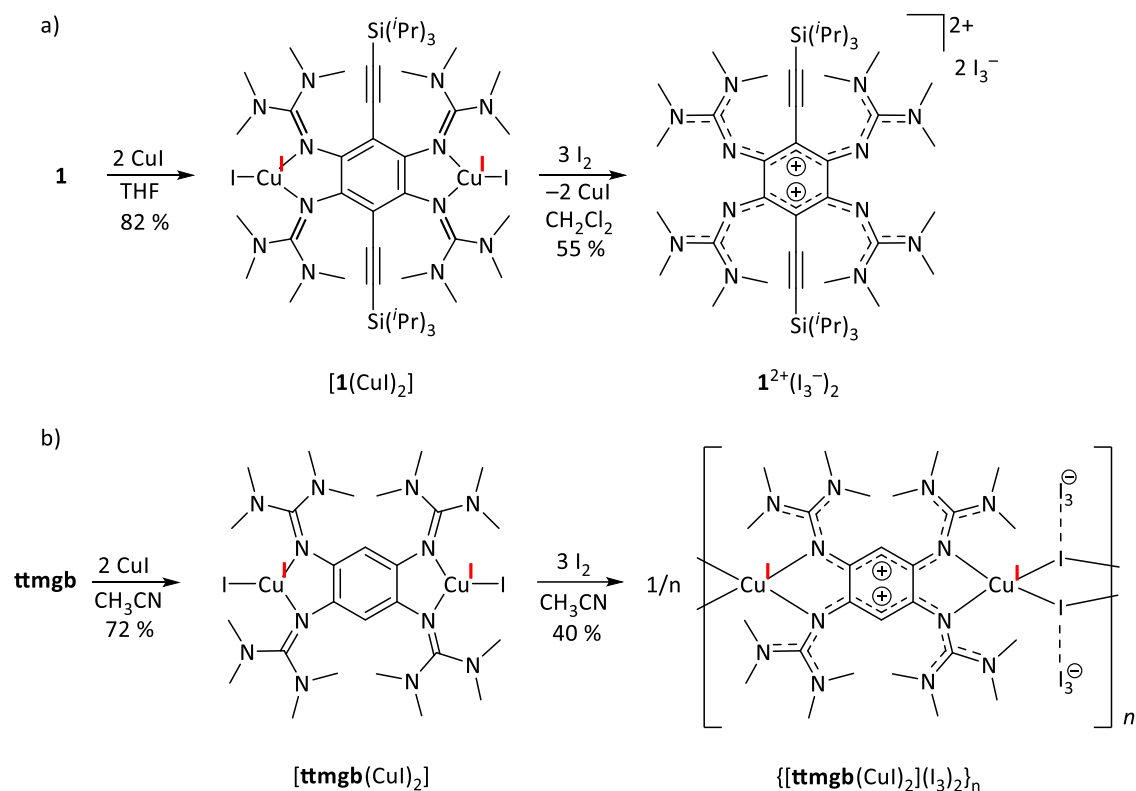


Abbildung 2-47 Cyclovoltammogramm für $[1(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ in Dichlormethan. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz.

Um die Kupfer-Koordinationschemie weiter zu untersuchen, wurde **1** mit 2 eq. CuI in THF umgesetzt (Schema 2-15 a)). Es wird ein gelber Feststoff erhalten, der weder in Lösung noch als Feststoff fluoresziert. Kristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine konzentrierte Lösung des Feststoffs in THF erhalten. Die Komplexbildung konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden, die isolierte Ausbeute ist mit 82 % sehr gut. Es bildet sich der diamagnetische dinukleare Komplex $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$, der in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert (Abbildung 2-49). Auch bei der Koordination von Kupfer in der Oxidationsstufe +I kommt es zu sehr ähnlichen strukturellen Änderungen wie beim Komplex $[1(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OAc}_2)_2]$, bei dem das Kupfer in der Oxidationsstufe +II vorliegt. So verlängert sich bei $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ die C=N Imino-Doppelbindung (N1-C4/ N4-C9) von 1.294(4)/ 1.284(4) Å im freien Liganden auf 1.326(3)/ 1.327(3) Å. Diese ist etwas kürzer als beim Komplex $[1(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OAc}_2)_2]$ mit 1.344(1)/ 1.345(1) Å und damit konsistent mit der Zunahme der Lewis-Azidität beim Übergang von Kupfer in der Oxidationsstufe +I zu +II. Außerdem ist dieser Wert in sehr guter Übereinstimmung mit

den Abständen der C=N Imino-Doppelbindung von $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$, welche 1.325(2) Å bzw. 1.322(2) Å betragen.^[19]



Schema 2-15 a) Synthese von $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$ sowie der Oxidation des Komplexes mit Iod zu $(\mathbf{1}^{2+})(\text{I}_3^-)_2$. b) Reaktivität von ttmgb unter vergleichbaren Bedingungen.^[19] Zunächst bildet sich der analoge Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$. Oxidation mit Iod führt jedoch zu einem Koordinationspolymer. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten wurden für a) andere Lösungsmittel gewählt als in b).

Durch die Komplexbildung kommt es zur vollständigen Fluoreszenzlöschung des Systems. Obgleich eine große Zahl an fluoreszierenden Cu^I-Komplexen bekannt ist,^[101-102] deckt sich diese Beobachtung mit anderen Cu^I-Guanidinkomplexen. So führt eine Komplexbildung von Kupfer(I)-Salzen beim vierfach guanidino-funktionalisierten Phenazin, welcher als freier Ligand ein Fluorophor ist, ebenfalls zu einer vollständigen Fluoreszenzlöschung.^[98] Um die Umstände der Fluoreszenzlöschung im Fall von $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$ genauer zu untersuchen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt (B3LYP/def2-TZVP). Das experimentelle Absorptionsspektrum von $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$ weist im Vergleich zum freien Liganden eine leichte Rotverschiebung des Übergangs niedrigster Energie, von 433 nm für $\mathbf{1}$ (THF) auf 447 nm für $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$ (Dichlormethan) auf, siehe Abbildung 2-48. Die Rechnungen zeigen jedoch, dass anders als bei freien Liganden, dieser Übergang für den Komplex nicht auf eine HOMO → LUMO Anregung zurückzuführen ist. Stattdessen handelt es sich bei dieser Bande zu 96 % um einen HOMO-2 → LUMO Übergang. Sie liegt laut Rechnungen bei 454 nm, was in sehr guter Übereinstimmung zum experimentellen Wert von 447 nm steht. Die Visualisierungen der an diesem Übergang beteiligten Orbitale zeigen zwar ähnlich wie bei $\mathbf{1}$ eine räumliche Abgrenzung zueinander. So ist das HOMO-2 vor allem auf die Guanidinogruppen, den C₆-Ring und die CuI Einheiten beschränkt, während das LUMO vor allem auf dem aromatischen Ring und den Ethinylgruppen lokalisiert ist. Dennoch ändert sich durch die Koordination die elektronische Situation im Molekül. Der HOMO → LUMO Übergang spielt den Rechnungen zufolge nur eine untergeordnete Rolle und liegt bei 486 nm. Im experimentellen Spektrum ist an dieser Stelle keine Bande erkennbar. Damit sind an der elektronischen Anregung von

$[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ andere Orbitale beteiligt als beim freien Liganden **1**, obwohl in beiden Molekülen der GFA in seiner reduzierten Form vorliegt. Die Veränderungen der Grenzorbitale infolge der Koordination sind daher die Erklärung für die Fluoreszenzlöschung des Komplexes.

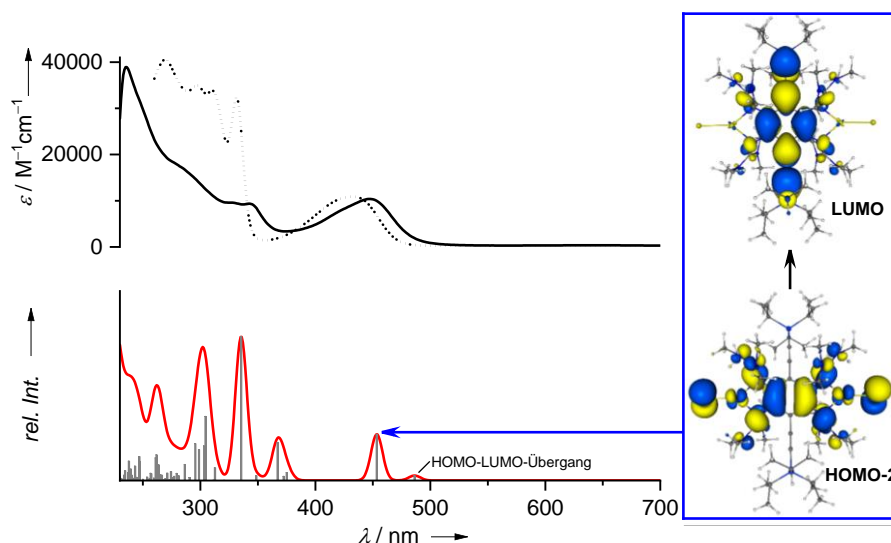


Abbildung 2-48 Vergleich des Absorptionsspektrums von $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ in Dichlormethan (schwarz) und **1** in THF (gepunktet) mit den durch TD-DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechneten elektronischen Übergängen für $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ (rot). Rechts: Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 447 nm (berechnet: 454 nm) beteiligten Grenzorbitale.

In einem weiteren Experiment wurde der Komplex $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ mit Iod oxidiert, um auf diesem Weg eine Koordinationsverbindung mit oxidiertem Liganden zu erhalten. Die Umsetzung mit 3 eq. I_2 in Dichlormethan führte zu einem Farbumschlag von gelb zu tiefgrün, was eine Oxidation des Liganden anzeigt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Komplex $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ im Gegensatz zum freien Liganden **1** in diesem Lösungsmittel keinerlei Anzeichen von Zersetzung zeigt. Das Rohprodukt konnte durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitrillösung zur Kristallisation gebracht werden. Es bildeten sich dunkle Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es handelt sich bei dem Produkt jedoch nicht um eine Koordinationsverbindung, sondern um das metallfreie Salz $(\mathbf{1}^{2+})(\text{I}_3^-)_2$, bestehend aus dem zweifach oxidierten Liganden und zwei Triiodid-Einheiten als Gegenionen (Abbildung 2-49). Damit führt auch in diesem Fall die Oxidation des Liganden zur Dekomplexierung. Dieses Verhalten zeigt erneut einen entscheidenden Unterschied in der Reaktivität zwischen dem GFA **1** und ttmg. Die Umsetzung mit Iod erfolgte in Anlehnung an die Oxidation des analogen Komplexes $[\text{ttmgb}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ mit Iod im Überschuss (Schema 2-15 b)). In diesem Fall bildet sich ein diamagnetisches Koordinationspolymer, bestehend aus zweifach oxidiertem Liganden, welcher über CuI -Einheiten verbrückt ist. Als Gegenionen sind Triiodid-Anionen vorhanden, sodass das eindimensionale Polymer die Summenformel $([\text{ttmgb}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]^{2+}(\text{I}_3^-)_2)_n$ besitzt.^[19] Es handelt sich dabei um einen elektrischen Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.05 V. Bei der Oxidation von $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ konnten hingegen keine Hinweise auf eine Koordination gefunden werden. Es ist daher nicht gelungen eine Komplexverbindung darzustellen, in der der Ligand in seiner zweifach oxidierten Form $\mathbf{1}^{2+}$ vorliegt. Die Komplexe, in denen der Ligand in seiner reduzierten Form vorliegt, sind im Gegensatz dazu zugänglich.

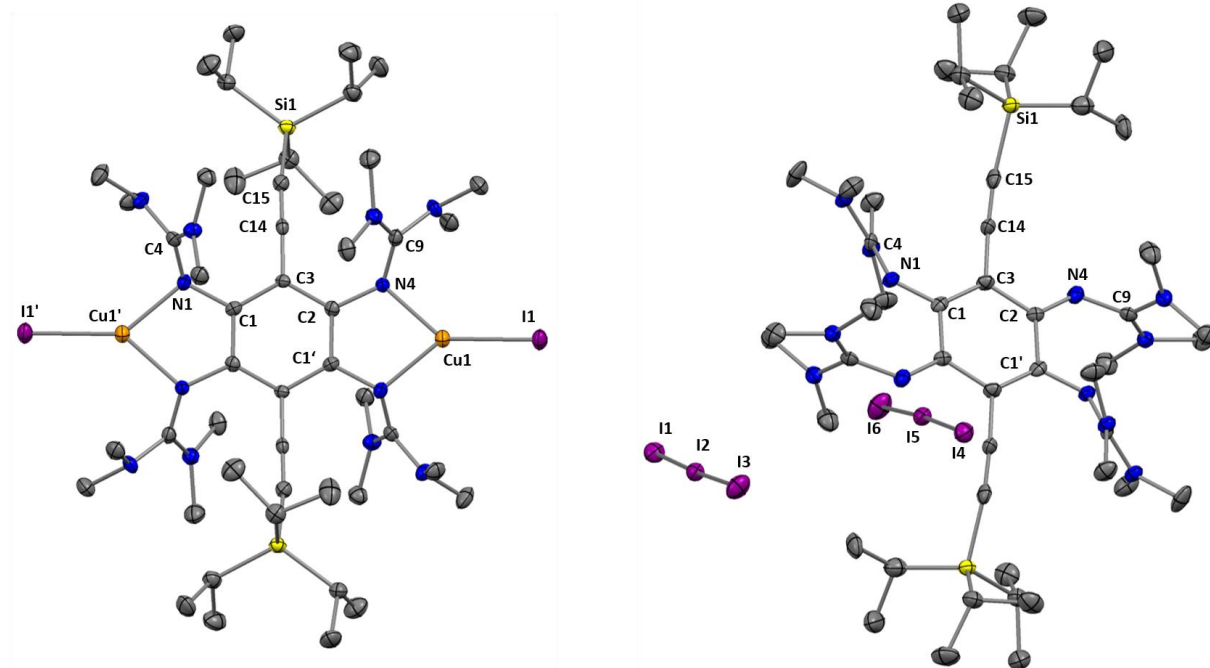
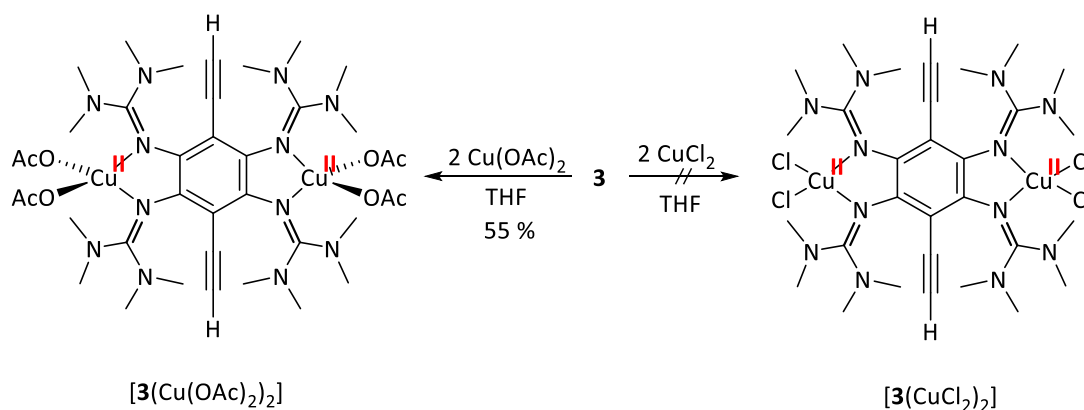


Abbildung 2-49 Festkörperstruktur von $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ und $(1^{2+})(\text{I}_3^-)_2$. Für Bindungsabstände von $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ siehe Tabelle 2-9. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, Si gelb, Cu orange, I violett.

Der Ligand **3** weist neben den Guanidinogruppen auch zwei terminale Alkine auf, die potentiell mit Metallsalzen reagieren können. Bei der Untersuchung der Koordinationschemie sollte daher analysiert werden, inwieweit Komplexe dieses Liganden zugänglich sind und wie sich die Reaktivität im Vergleich zu **1** und *ttmgb* verändert.

2.4.2 Koordinationschemie von **3**

Die Umsetzung von **3** mit 2 eq. $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in THF ergab den zweikernigen Komplex $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ in 55 % Ausbeute (Schema 2-16). Es handelt sich dabei um einen gelbbraunen Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Reaktionslösung entnommen, nachdem diese bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gelagert worden war. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 2-50). Die Analyse der Bindungsparameter zeigt eine hohe Übereinstimmung für alle Bindungslängen in den Kupferacetatkomplexen von **1** und **3** (Tabelle 2-9). So findet sich auch für $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ der identische Koordinationsmodus für die Acetat-Coliganden, bei dem jeweils ein Sauerstoffatom eine kurze Bindung zum Kupfer besitzt und das andere nur eine schwache Wechselwirkung aufweist.



Schema 2-16 Unterschiedliche Reaktivitäten bei der Umsetzung von **3** mit Kupfer(II)-salzen. Im Fall von harten Coliganden (Acetat) bildet sich der zweikernige Komplex $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$. Bei weicheren Coliganden (Chlorid) konnte kein Komplex erhalten werden, es wird eine ähnliche Reaktivität vermutet wie im Fall von **1**, bei dem es zur Oxidation des Liganden kommt.

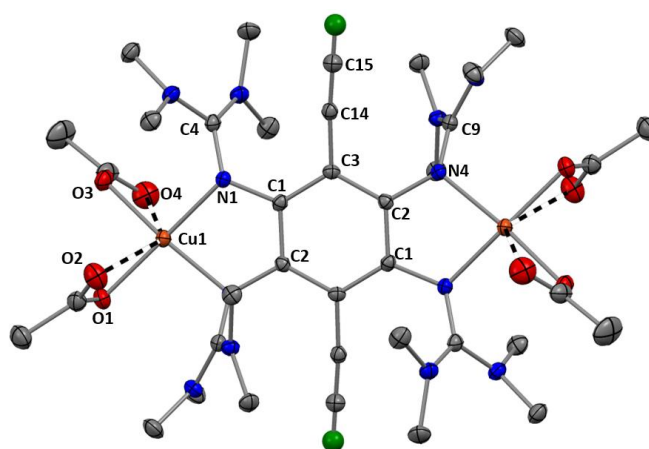


Abbildung 2-50 Festkörperstruktur von $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$. Für Bindungsabstände siehe Tabelle 2-9. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Alkin-H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, H grün, Cu orange, O rot.

Um die Möglichkeit der Oxidation des Komplexes zu untersuchen, wurden wie für den Kupferacetatkomplex von **1** auch für $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ elektrochemische Messungen durchgeführt (Abbildung 2-51). Das CV weist zwei Oxidationsprozesse bei -0.30 V und -0.06 V auf, sowie einen Reduktionsprozess bei -0.45 V . Damit zeigt das CV von $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ eine deutlich günstigere Situation für eine mögliche Eielektronenoxidation an als der analoge Komplex $[\mathbf{1}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$, da der Oxidationspeak bei -0.30 V und der Reduktionspeak bei -0.45 V einen quasireversiblen Prozess vermuten lassen. Allerdings ist der zweite Oxidationsprozess bei -0.06 V eindeutig irreversibel und in großer Nähe zu der ersten Oxidationswelle, sodass insgesamt von einem irreversiblen Redoxprozess auszugehen ist. Zudem läuft bereits im Bereich unmittelbar vor der Oxidationswelle bei -0.30 V ein irreversibler Prozess ab, was an einer breiten Schulter bei -0.45 V abzulesen ist. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Probe während der CV-Messungen Anzeichen von Zersetzung zeigt. Insgesamt erscheint eine definierte Oxidation des Komplexes $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ sehr unwahrscheinlich, sodass auch bei diesem Kupferacetat-Komplex von einer Dekomplexierung bei Oxidation des Liganden auszugehen ist.

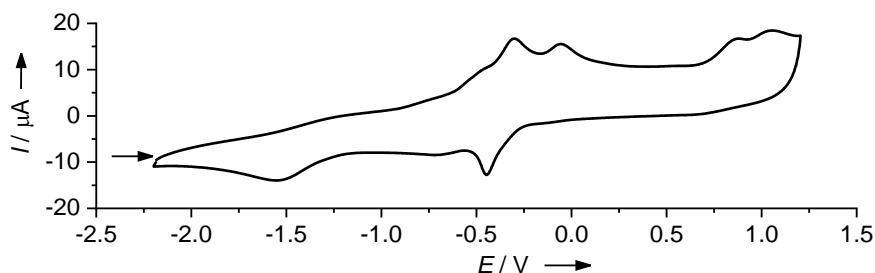


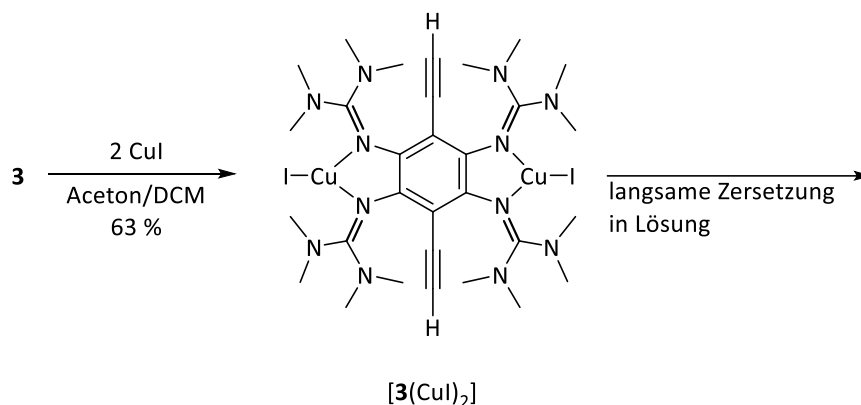
Abbildung 2-51 Cyclovoltammogramm für $[3(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ in Dichlormethan. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz.

Trotz dieser Ergebnisse wurde der Versuch unternommen **3** mit 2 eq. CuCl_2 zum Komplex $[3(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ umzusetzen (Schema 2-16). Es konnte jedoch kein Komplex isoliert werden. Die Reaktionsmischung färbt sich rasch tiefgrün, was auf eine Oxidation des Liganden hindeutet. Somit ist von einer analogen Reaktivität zu **1** auszugehen, für den ebenfalls kein Komplex mit CuCl_2 isoliert werden konnte. Des Weiteren kommt es bei Kontakt mit Sauerstoff zu weiteren Prozessen, die durch eine Farbänderung von dunkelgrün zu schwarz angezeigt werden. Der ausfallende schwarze Feststoff ist nahezu unlöslich in den gängigen Lösungsmitteln. Im Gegensatz dazu bildet sich der Komplex $[\text{ttmgb}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ unter diesen Reaktionsbedingungen.

Für die Reaktion von **3** mit Kupfer(I)-Salzen sind verschiedene Reaktionsprodukte denkbar. Neben der Koordination durch die Guanidinogruppen ist auch eine Reaktion mit den terminalen Alkingruppen denkbar. Terminale Alkine reagieren mit $\text{Cu}(\text{I})$ -Salzen unter der Bildung von Kupferacetylenen, was die Grundlage der Reaktivität für acetylenische Kupplungsreaktionen bildet, wie beispielsweise die Glaser-Kupplung.^[153] Auch bei der klassischen Sonogashira-Kupplung ist die Bildung eines Kupferacetylids von großer Bedeutung.^[149-150] Somit spielt der Einsatz von Kupfer(I)-Salzen als Reagenz oder Katalysator eine wichtige Rolle in der Transformation terminaler Alkine. Bei der Glaser-Kupplung kommt es nach der Bildung des Kupferacetylids, wofür meist CuCl verwendet wird, anschließend zur Oxidation und zur Kupplung der terminalen Alkine. Aufgrund der potentiellen Explosivität der Kupferacetylide werden diese meist nicht isoliert, sondern bevorzugt *in situ* gebildet. Die Bedingungen dafür hängen von verschiedenen Faktoren ab, wie dem stöchiometrischen Verhältnis, eingesetzter Base, Lösungsmittel sowie den Eigenschaften des Alkins.^[153, 163]

Vor diesem Hintergrund sollte die Umsetzung von **3** mit CuI untersucht werden. Die ersten Versuche $[3(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ zu erhalten, verliefen erfolglos. Zwar konnten Hinweise auf eine erfolgreiche Komplexbildung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie gewonnen werden, allerdings gelang es nicht den Komplex rein zu isolieren. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **3** in den meisten organischen Lösungsmitteln wurden zunächst lange Reaktionszeiten gewählt, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Allerdings schien der sich in Toluol bildende gelbe Feststoff nach kurzer Zeit zu einem dunklen schwerlöslichen Feststoff zu zersetzen. Dies kann als erster Hinweis auf eine Reaktivität der terminalen Alkingruppen mit dem Kupfersalz gesehen werden, auf das später noch weiter eingegangen wird. Es wurde schließlich ein anderer Ansatz gewählt. Um die Reaktionszeit möglichst kurz zu halten und dennoch eine hohe Löslichkeit zu gewährleisten, wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Dichlormethan eingesetzt (Schema 2-17). Obwohl die Liganden **1** und **3** in Dichlormethan nicht stabil sind, war bereits bekannt, dass die Komplexe dieser Verbindungen in diesem Lösungsmittel nicht degradieren. Auf diese Weise konnte die Reaktionszeit auf ein Minimum reduziert werden. Das Reaktionsgemisch wird nach 2 Stunden Rühren bei

Raumtemperatur über Nacht bei -20 °C gelagert. Es fällt ein feiner, gelber kristalliner Feststoff aus, aus dem kleine, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle entnommen werden konnten. Der Komplex $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* (Abbildung 2-52). Die isolierte Ausbeute an kristallinem $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ von 63 % ist ein wichtiges Indiz, dass der Komplex das einzige Produkt der Synthese ist. Eine Bindung des Kupfersalzes an die terminalen Alkylgruppen scheint zunächst keine Rolle zu spielen.



Schema 2-17 Synthese des zweikernigen Kupferkomplexes $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$. In Lösung erfolgt ein langsamer Zersetzungsprozess, der in Anwesenheit von Sauerstoff deutlich beschleunigt wird.

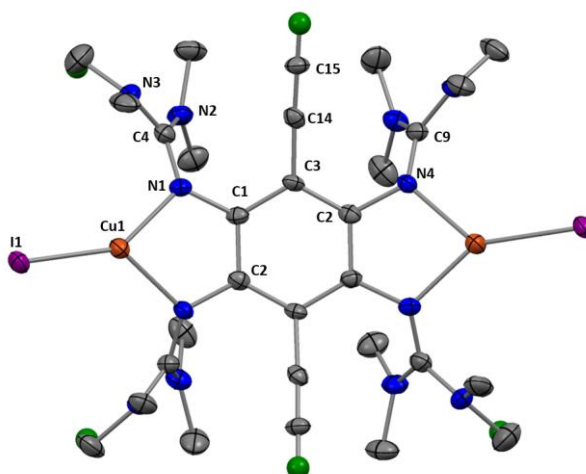


Abbildung 2-52 Festkörperstruktur von $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$. Für Bindungsabstände siehe Tabelle 2-9. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Alkin-H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, H grün, Cu orange, I violett.

Der Vergleich der Bindungsabstände von $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ mit denen des analogen Komplexes $[\mathbf{1}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ weist nur geringe Unterschiede auf (vgl. Tabelle 2-9). Die in etwa gleich großen Abstände im C_6 -Ring zeigen an, dass der GFA in seiner reduzierten Form vorliegt. Durch die Koordination kommt es zur Aufweitung der $\text{C}=\text{N}$ Imino-Doppelbindung ($\text{N1}-\text{C4}/ \text{N4}-\text{C9}$) von $1.290(2)/ 1.292(2)\text{ Å}$ in $\mathbf{3}$ auf $1.335(7)/ 1.350(3)\text{ Å}$ in $[\mathbf{3}(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2-9 Vergleich ausgewählter Bindungsabstände [Å] der Kupferkomplexe [1(Cu^I)₂], [1(Cu^{II}(OAc)₂)₂], [3(Cu^I)₂] und [3(Cu^{II}(OAc)₂)₂] sowie der freien Liganden **1** und **3**.

Bindung	[1(Cu ^I) ₂]	[1(Cu ^{II} (OAc) ₂) ₂]	1	[3(Cu ^I) ₂]	[3(Cu ^{II} (OAc) ₂) ₂]	3
C1-C2	1.399(3)	1.403(1)	1.408(4)	1.414(7)	1.402(3)	1.402(2)
C1-C3	1.418(3)	1.417(1)	1.408(4)	1.413(7)	1.411(3)	1.412(2) ^{C1-C6}
C2-C3	1.420(3)	1.418(1)	1.415(4)	1.406(7)	1.414(3)	1.412(2) ^{C6-C5}
N1-C1	1.411(3)	1.407(1)	1.409(4)	1.410(7)	1.403(2)	1.414(2)
N4-C2	1.405(3)	1.407(1)	1.411(4)	1.414(7)	1.409(2)	1.408(2) ^{N10-C5}
N1-C4	1.326(3)	1.344(1)	1.294(4)	1.335(7)	1.340(3)	1.290(2) ^{N1-C7}
N4-C9	1.327(3)	1.345(1)	1.284(4)	1.328(7)	1.350(3)	1.292(2) ^{N10-C22}
N1-Cu1	2.028(2)	2.000(1)	-	2.022(4)	1.997(2)	-
N4-Cu1	2.039(2)	1.988(1)	-	2.026(4)	1.984(2)	-
Cu1-I1	2.431(1)	-	-	2.450(1)	-	-
Cu1-O1	-	1.946(1)	-	-	1.976(2)	-
Cu1-O2	-	2.684(1)	-	-	2.601(2)	-
Cu1-O3	-	1.971(1)	-	-	1.962(2)	-
Cu1-O4	-	2.657(1)	-	-	2.685(2)	-

Der Komplex [3(Cu^I)₂] ist wie [1(Cu^I)₂] nicht fluoreszierend, weder in Lösung noch als Feststoff. Die UV-Vis-Spektren der beiden Kupfer(I)-Komplexe ähneln sich stark (vgl. Abbildung 2-48 und Abbildung 2-53). Im Vergleich zum freien Liganden **3** (in Toluol) ist das Maximum der Absorptionsbande niedrigster Energie für [3(Cu^I)₂] (in Dichlormethan), rotverschoben, von 420 nm auf 451 nm und folgt damit dem Trend, der für **1** und [1(Cu^I)₂] beobachtet wird (von 433 nm auf 447 nm). Quantenchemischen Rechnungen zufolge (B3LYP/def2-TZVP), handelt es sich bei dieser Bande, die bei 471 nm berechnet wurde, zu 98 % um einen HOMO-2 → LUMO Übergang. Insgesamt besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment (Abbildung 2-53). Damit sind für den Übergang niedrigster Energie die gleichen Orbitale beteiligt wie bei [1(Cu^I)₂], wodurch sich die Fluoreszenzlöschung erklären lässt. Der HOMO → LUMO Übergang spielt auch bei [3(Cu^I)₂] keine Rolle. Damit weisen die optischen Eigenschaften der beiden Kupfer(I)-Komplexe im Wesentlichen keine Unterschiede auf.

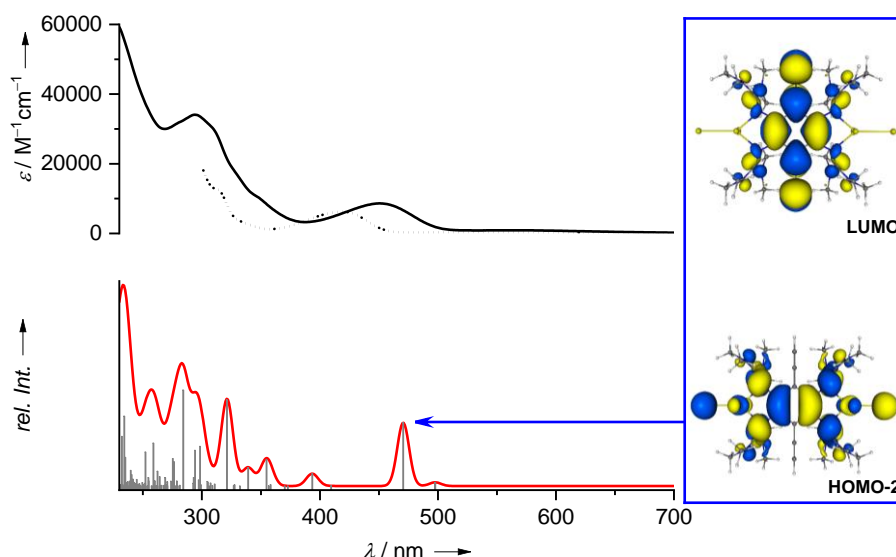


Abbildung 2-53 Vergleich des Absorptionsspektrums von $[3(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ (Dichlormethan, schwarz) und **3** (Toluol, gepunktet) mit den durch TD-DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechneten elektronischen Übergängen für $[3(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ (rot). Rechts: Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 451 nm (berechnet: 471 nm) beteiligten Grenzorbitale.

Während die Kristallstrukturen sowie die optischen Eigenschaften der synthetisierten Kupfer(I)-Komplexe $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ und $[3(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ kaum Unterschiede aufweisen, ist das chemische Verhalten dieser Koordinationsverbindungen sehr verschieden. Die Oxidationsempfindlichkeit von Kupfer(I)-GFA-Komplexen ist bekannt, unter Schutzgasbedingungen sind sie jedoch über längere Zeiträume stabil. Dies wird auch für $[1(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ beobachtet. Der Komplex $[3(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$, welcher über zwei terminalen Alkine verfügt, ist hingegen nur als Feststoff lagerbar. In Lösung degradiert er langsam zu einem dunklen Feststoff. In Anwesenheit von Sauerstoff wird dieser Prozess deutlich beschleunigt. Innerhalb von Minuten bildet sich ein schwarzer, unlöslicher Feststoff. Aufgrund der geringen Löslichkeit ist die Aufklärung der chemischen Prozesse schwierig und kann beispielsweise nicht durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden. Bei großer Verdünnung lassen sich diese Veränderungen mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgen (Abbildung 2-54 links). Bereits nach 15 min ist die Bande im sichtbaren Bereich bei 451 nm verschwunden, stattdessen absorbiert die Probe in einem breiten Bereich ab 700 nm. Auch im ultravioletten Bereich steigt die Absorption deutlich an. Nach 4 Stunden ist dieser Prozess abgeschlossen, die Absorption ist über den gesamten sichtbaren Bereich bis in den nahen infraroten Bereich bei 800 nm konstant. Im Bereich um 230 nm steigt zudem die Extinktion sehr stark an.

Diese Beobachtungen sprechen angesichts der Anwesenheit von Sauerstoff, Kupfer in der Oxidationsstufe +I, sowie terminaler Alkine für eine Polymerisierung unter den Bedingungen einer Glaser-Kupplung (Abbildung 2-54, rechts). Ohne die Anwesenheit von Sauerstoff ist der Komplex zunächst stabil, die Reaktion wird erst durch ein Oxidationsmittel ausgelöst. Durch die C–C-Kupplung kommt es zur Ausbildung langer Ketten mit konjugiertem π -System, die im gesamten Spektrum Licht absorbieren und zudem unlöslich sind. Vermutlich genügen bereits kleinste Verunreinigungen durch Sauerstoff, um diesen Prozess in Lösung zu ermöglichen, was die geringe Stabilität der Verbindung erklärt.

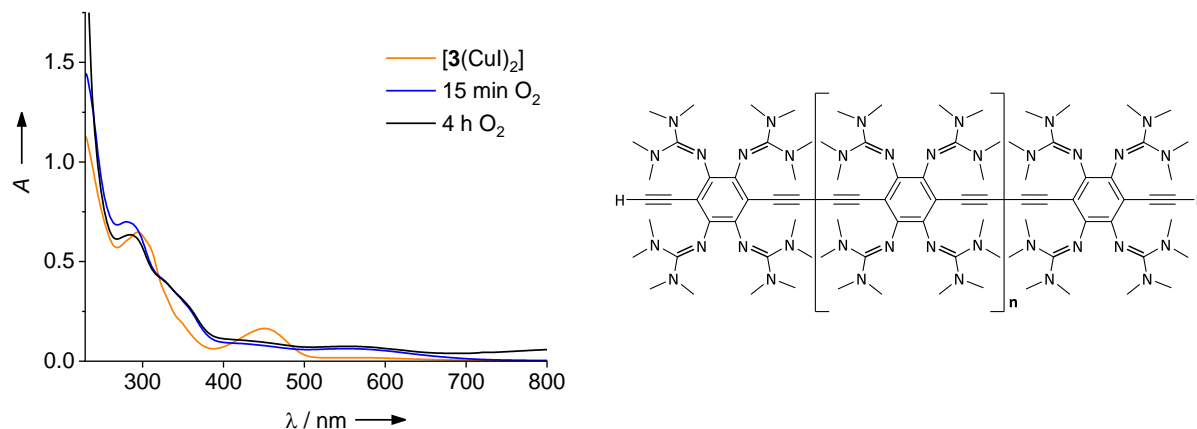


Abbildung 2-54 links: UV-Vis-Spektren von $[3(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ in Dichlormethan ($1.90 \cdot 10^{-5}$ M) vor und nach der Reaktion mit Sauerstoff. Die charakteristische Bande bei 451 nm verschwindet, stattdessen ist eine Absorption im gesamten sichtbaren Bereich erkennbar. Rechts: Mögliche polymere Struktur durch C-C-Kupplungen unter Glaser-Bedingungen.

Die gezielte Synthese solcher Kupplungsprodukte stellt einen interessanten Ansatz dar, schließlich könnten auf diese Weise elektrisch leitende Polymere dargestellt werden, die darüber hinaus redoxaktiv sind oder in der Lage sein könnten Metalle zu binden. Allerdings wurde die Synthese makromolekularer Strukturen in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Insgesamt konnten für die beiden untersuchten GFA **1** und **3** zweikernige Komplexe mit Kupfer in den Oxidationsstufen +I und +II dargestellt werden. Allerdings geht bei diesen Komplexen die Oxidation des Liganden mit der Bindungsspaltung zwischen Metall und Ligand einher, sodass keine Komplexe mit GFA^+ oder GFA^{2+} synthetisiert werden konnten. Aufgrund der Möglichkeit des intramolekularen Elektronentransferreaktionen zwischen Metall und Ligand bei GFA-Kupfer(II)-Komplexen, sind für **1** und **3** nur Koordinationsverbindungen mit harten Coliganden, wie Acetat, zugänglich, bei denen dieser Elektronentransfer unterdrückt wird. Dies ist ein wichtiger Unterschied in der Reaktivität verglichen mit anderen redoxaktiven GFA, wie *ttmgb* und *ttmgp*, von denen zahlreiche Komplexe diesen Typs bekannt sind. Auch die elektrochemische Oxidation der Komplexe $[1(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ und $[3(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ ist nicht möglich. Die Gründe dieses unterschiedlichen Verhaltens sind unklar. Die wahrscheinlichste Erklärung liegt in den etwas höheren Redoxpotentialen von **1** und **3**. Die Halbstufenpotentiale sind mit $E_{1/2} = -0.65$ V für **1** und -0.61 V für **3** bei etwas höheren Werten als für *ttmgb* ($E_{1/2} = -0.70$ V). Es ist von einem Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Redoxpotential bzw. Elektronendonorstärke auszugehen. Die geringere Elektronendonorstärke der ethinylsubstituierten GFA und die daraus folgende geringere Reaktionsgeschwindigkeit, die unter anderem auch für die PCET-Reaktionen beobachtet wird, könnte die Koordinationsbindungen destabilisieren und eine Zersetzung der Komplexe begünstigen. Möglicherweise sind Komplexe des Liganden **2** in der Lage in oxidierter Form vorzuliegen ($E_{1/2} = -0.69$ V). Eine andere Erklärung liegt in den Löslichkeiten der Liganden **1** und **3** bzw. der eingesetzten Kupfersalze. Bereits geringe Löslichkeitsunterschiede können die Lage der Gleichgewichte der Reaktionen verschieben und zur Folge haben, dass intermolekulare Elektronentransferreaktionen gegenüber einer Komplexbildung bevorzugt werden. Die Bildung der Komplexe geht mit einer vollständigen Fluoreszenzlöschung des Systems einher, was auf eine Änderung der beteiligten Grenzorbitale zurückzuführen ist. Auffällig ist, dass die Komplexe $[3(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ und $[3(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2)_2]$ deutlich empfindlicher sind als die entsprechenden Komplexe mit Ligand **1**. Dies ist auf die zusätzliche Reaktivität der terminalen Alkine zurückzuführen. Für $[3(\text{Cu}^{\text{I}})_2]$ konnten Hinweise auf C-C-Kupplungsreaktion unter Bedingungen einer Glaser-Kupplung gefunden werden. Zusammen mit den Ergebnissen der palladiumkatalysierten C-C-Knüpfungen (Kapitel 2.3.2) ist dies ein vielversprechender Ansatz zur weiteren Funktionalisierung der in dieser Arbeit synthetisierten GFA.

3 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation stellt die Entwicklung eines neuen fluoreszierenden Ligandensystems vor. Ausgehend von den Guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA), wird das Konzept durch Vergrößerung des π -Systems um die Eigenschaft der redoxabhängigen Fluoreszenz erweitert sowie weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten geschaffen. Dazu werden an den aromatischen Grundkörper neben den vier elektronenschiebenden Guanidinogruppen zwei Ethinylgruppen in *para*-Stellung eingeführt (Abbildung 3-1). Das Ergebnis sind Moleküle wie **1** und **3**, die neben den charakteristischen GFA-Eigenschaften Brønstedbasizität, Elektronendonorfähigkeit und reversible Redoxaktivität auch eine redoxabhängige Fluoreszenz aufweisen.

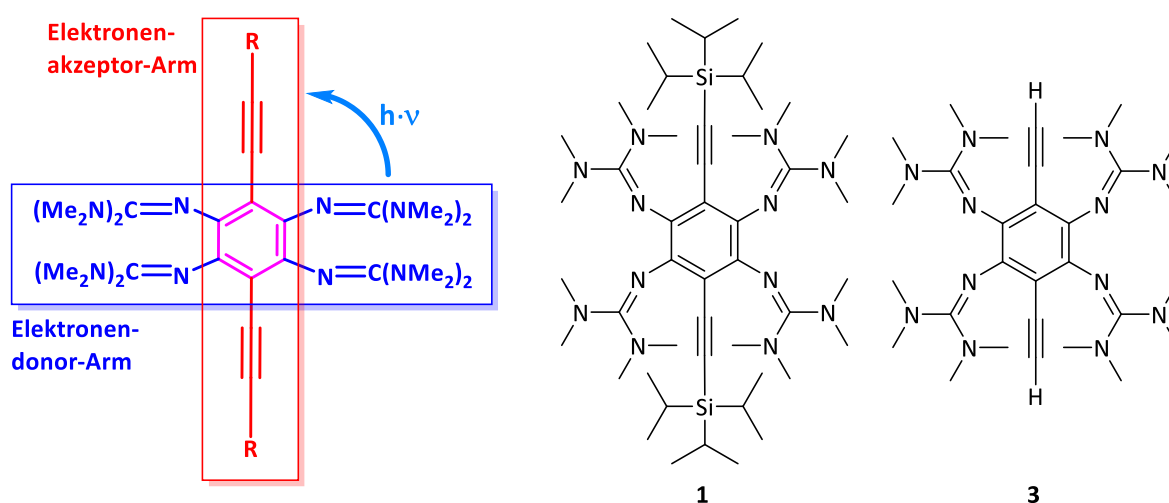


Abbildung 3-1 Strukturen der neusynthetisierten fluoreszierenden GFA **1** und **3**, sowie Lokalisierung der elektronenreichen Molekülteile, auf denen das HOMO lokalisiert ist (blau), sowie der elektronenarmen Regionen, die das LUMO tragen (rot).

Die mit der Zweielektronenoxidation einhergehende Dearomatisierung führt zu einer vollständigen Fluoreszenzlöschung. In der reduzierten Form sind hingegen alle Protonierungsstufen fluoreszenzaktiv. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) belegen, dass es sich bei der zur Fluoreszenzanregung entscheidenden Absorptionsbande niedrigster Energie um einen reinen HOMO \rightarrow LUMO Übergang handelt. Das HOMO ist auf dem elektronenreichen Teil des Moleküls lokalisiert, welches aus den Guanidinogruppen und dem zentralen aromatischen Ring besteht. Das LUMO hingegen ist auf den elektronenarmen Ethinylgruppen und dem Aromaten lokalisiert. Durch diese Anordnung der Grenzorbitale führt eine optische Anregung zu einem Ladungstransfer vom Donor- in den Akzepterteil des Moleküls und ermöglicht die Fluoreszenz. Für die neusynthetisierten Fluorophore findet neben dem Prinzip der GFA somit auch noch ein weiteres Konzept Anwendung, das der *cruciform molecules*. Hierbei sind der Elektronendonorteil (HOMO) und Elektronenakzepterteil (LUMO) über einen gemeinsamen aromatischen Kern miteinander verbunden. Auf diese Weise kann die Fluoreszenz der neusynthetisierten GFA im reduzierten Zustand erklärt werden. Durch Oxidation wird die Aromatizität des gemeinsamen Benzolrings aufgehoben, was zu einer vollständigen Fluoreszenzlöschung des Systems führt. Zudem ergeben die quantenchemischen Rechnungen, dass für die zweifach oxidierten Spezies der HOMO \rightarrow LUMO Übergang keine Rolle spielt, da er symmetrieverboten ist.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die unterschiedlichen Reaktivitäten der neusynthetisierten fluoreszierenden GFA auf verschiedenen Gebieten eingesetzt. Die reversible Redoxaktivität in Verbindung mit der vom Oxidationszustand abhängigen Fluoreszenz konnte in der Untersuchung von Oxidationsreaktionen ausgenutzt werden, in denen es zu einem protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET) kommt. PCET-Reaktionen gehören zu den fundamentalen chemischen Prozessen, da durch die gemeinsame Übertragung von Protonen und Elektronen energetisch ungünstige Intermediate vermieden werden. Der genaue Mechanismus einer PCET-Reaktion, beispielsweise ob ein konzertierter oder schrittweiser PCET vorliegt, hängt von zahlreichen Faktoren ab, sodass in vielen Fällen die Aufklärung aufwendig ist. Die Entwicklung neuer Methoden zur Ermittlung thermodynamischer und kinetischer Daten solcher Reaktionen ist daher ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet. Ausgehend von 1^{2+} können verschiedene Substrate oxidiert werden, dabei werden zwei Elektronen und zwei Protonen vom Substrat auf den GFA übertragen und das Substrat in das Produkt überführt (Abbildung 3-2). Hierbei wird nicht fluoreszierende 1^{2+} in das fluoreszenzaktive, reduzierte und zweifach protonierte H_21^{2+} umgewandelt, sodass der Reaktionsfortschritt über das Fluoreszenzsignal verfolgt werden kann. Der GFA dient somit als Fluoreszenzsonde zur Erhebung kinetischer Daten der PCET-Reaktionen. Im Rahmen der Untersuchungen konnte die Rolle einiger wichtiger Faktoren der PCET-Reaktionen aufgeklärt werden, wie beispielsweise der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels. Für die untersuchten Lösungsmittel THF, Acetonitril und DMSO nehmen Polarität und Reaktionsgeschwindigkeit in der genannten Reihenfolge zu. Das entwickelte System erlaubt auch die Verwendung von hohen Substratüberschüssen und ermöglicht daher Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung der PCET-Reaktionen. Durch Anwendung der Isoliermethode und Analyse der kinetischen Daten kann eine Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich der GFA-Komponente angenommen werden. Zusammen mit den übrigen experimentellen Daten wird in den untersuchten Beispielen von einem konzertierten PCET ausgegangen. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für den Einsatz von Fluoreszenzsonden in der Untersuchung von PCET-Reaktionen, sodass auf diesem Gebiet ein wichtiger Beitrag geleistet werden konnte.

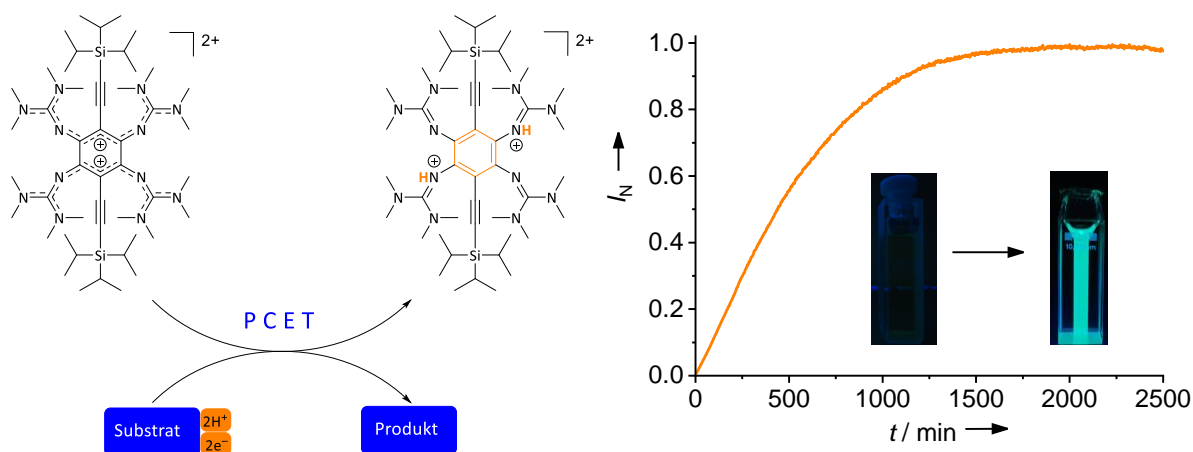


Abbildung 3-2 Schematische Darstellung einer PCET-Reaktion sowie Beispiele für die Verfolgung des Reaktionsfortschritts über das Fluoreszenzsignal.

Neben der Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wurden die GFA **1** und **3** auch hinsichtlich ihrer Eignung als Liganden in der Koordinationschemie untersucht. Es konnten mehrere dinukleare Komplexe mit Cu^I und Cu^{II} Verbindungen synthetisiert werden, in denen der GFA in reduzierter Form vorliegt. Durch die Komplexbildung kommt es zur vollständigen Fluoreszenzlöschung, was in Einklang

mit den Ergebnissen steht, die für Kupfer-Koordinationsverbindungen mit fluoreszierenden Guanidinliganden auf Phenazinbasis erzielt wurden. Komplexe des Typs $[X_2Cu^I\text{-GFA-Cu}^IX_2]$ sind nur zugänglich, wenn es sich bei X um harte Coliganden, wie beispielsweise Acetat handelt (Abbildung 3-3). Diese Komplexe sind auch elektrochemisch nicht reversibel oxidierbar. Weichere Coliganden (z.B. Chlorid) begünstigen einen intramolekularen Elektronentransfer vom Liganden auf das Metallzentrum, was im Falle von **1** und **3** zur Oxidation des GFA und zur Dekomplexierung führt. Auch die Oxidation der Komplexe des Typs $[XCu^I\text{-GFA-Cu}^IX]$ resultiert in der Spaltung der Metall-Ligand-Bindung. Somit sind Koordinationsverbindungen des Typs $[X_nCu^I\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^IX_n]$, in denen der GFA in seiner zweifach oxidierten Form vorliegt, für die Liganden **1** und **3** bisher nicht zugänglich. Dies stellt einen markanten Unterschied zum GFA ttmgb dar, von dem zahlreiche Komplexe mit oxidierten Liganden bekannt sind. Die Ursache für die unterschiedlichen Reaktivitäten könnten in der etwas schwächeren Elektronendonorstärke von **1** und **3** begründet sein. Der Komplex $[ICu^I\text{-3-Cu}^I]$, welcher unter Schutzgasbedingungen stabil ist, erfährt unter Sauerstoffeinfluss eine schnelle Zersetzung zu einem unlöslichen Feststoff. Da aufgrund der Anwesenheit terminaler Alkine, Cu^I und Sauerstoff Bedingungen für eine Glaser-Kupplung vorliegen, ist dies ein wichtiger Hinweis für die Möglichkeit der Realisierung von C–C-Kupplungsreaktionen mit diesem Ligandensystem. Zudem waren die ersten Versuche zu palladiumkatalysierten C–C-Kupplungen vielversprechend und eröffnen weitere synthetische Möglichkeiten.

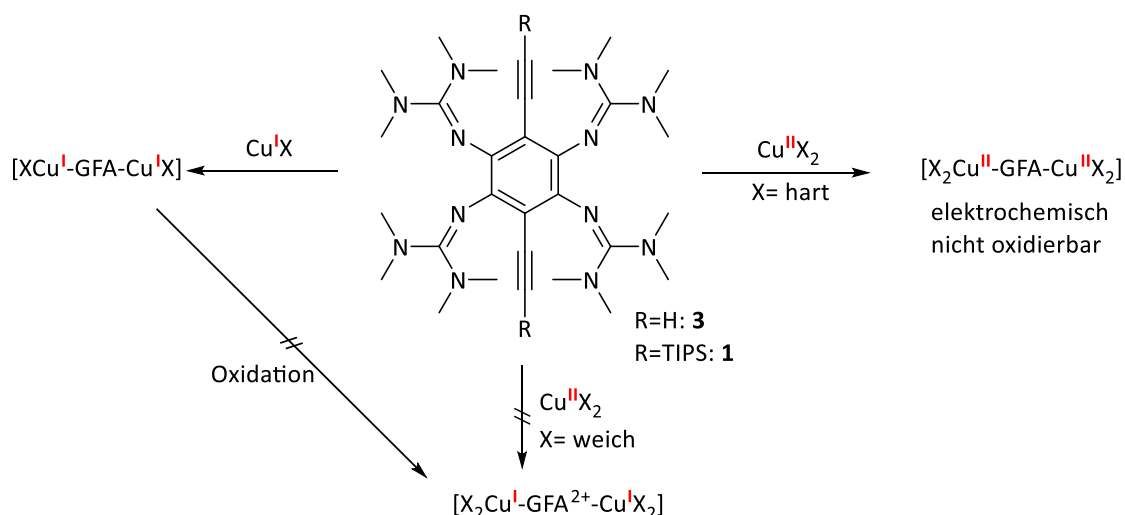


Abbildung 3-3 Koordinationchemie der Liganden **1** und **3** mit Kupfer.

Durch die Einführung der Ethinylgruppen wurde somit nicht nur die Fluoreszenz ermöglicht, sondern auch die Voraussetzungen für neue Reaktivitäten geschaffen. Eine weitere Möglichkeit die terminalen Alkine zu modifizieren ist die Umsetzung mit Lewis-Säuren. Die Reaktion von **3** mit sterisch anspruchsvollen Boranen wie Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) führen zur Bildung eines zwitterionischen Addukts, bei dem die Lewis-Säure an das terminale Alkin bindet, während die Alkin-Protonen auf die stark basischen Guanidinogruppen übertragen werden (Abbildung 3-4). Es handelt sich hierbei um die Aktivierung eines terminalen Alkins durch ein frustriertes Lewis-Paar (FLP), bei dem die Lewis-Base und das Alkin im selben Molekül vorliegen. Der sterische Anspruch der eingesetzten Borane verhindert eine direkte Reaktion zwischen Lewis-Säure und den Guanidinogruppen und ermöglicht so die Aktivierung des Alkins. Die Addition der Lewis-Säuren hat großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des GFA-Systems, wie beispielsweise die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden. Es ist somit möglich, diese Eigenschaften durch die Wahl verschiedener Lewis-

3 Zusammenfassung

Säuren zu steuern. Im Fall von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ konnte zudem die Redoxaktivität eingehend untersucht werden. Da es in seiner zweifach protonierten Form als Zwitterion vorliegt, würde eine Deprotonierung zu dem dianionischen, extrem elektronenreichen GFA $[\mathbf{3}(\text{BCF})_2^{2-}]$ führen. Zwar konnte diese Verbindung nicht dargestellt werden, allerdings gelang die Oxidation zu dem ebenfalls neutralen, zwitterionischen $[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$. Die Oxidation führt auch in diesem Fall zu einer vollständigen Fluoreszenzlöschung. Durch elektrochemische Reduktion konnte das Redoxpotential der reduzierten Spezies bestimmt werden. Das Halbstufenpotential (vs. Ferrocen) von $[\mathbf{3}(\text{BCF})_2^{2-}]$ ist mit $E_{1/2} = -0.83 \text{ V}$ deutlich niedriger als das der Ausgangsverbindung $\mathbf{3}$ ($E_{1/2} = -0.61 \text{ V}$) oder ttmgb ($E_{1/2} = -0.70 \text{ V}$) und sogar das niedrigste aller Tetrakisguanidino-funktionalisierten Aromaten.

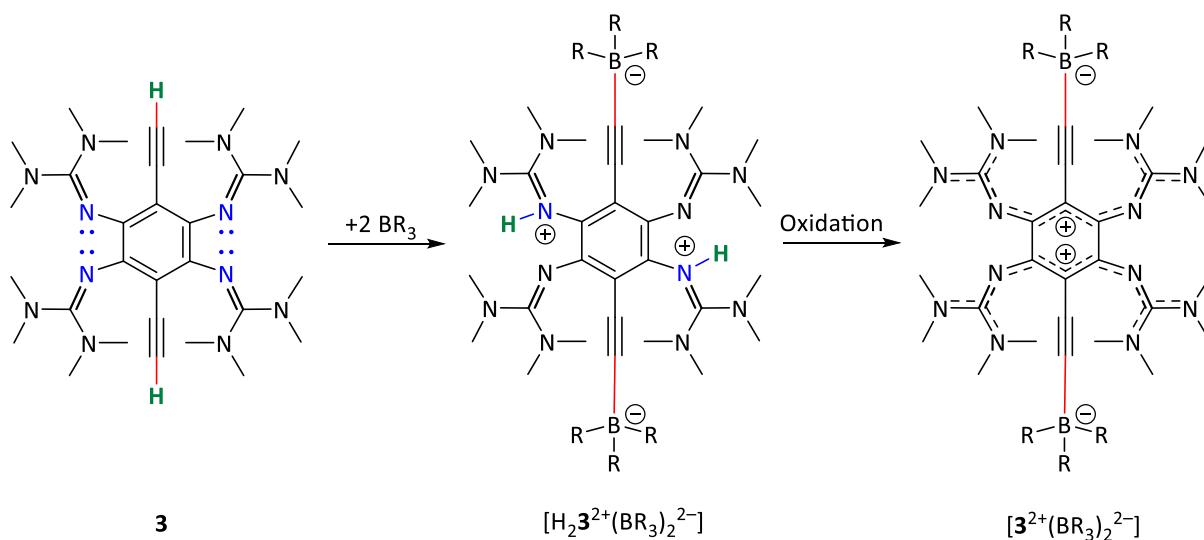


Abbildung 3-4 Adduktbildung zwischen GFA **3** und einer sterisch anspruchsvollen Bor-haltigen Lewis-Säure. Dies ist ein Beispiel für die Aktivierung eines terminalen Alkins mithilfe eines frustrierten Lewis-Paars.

Die auf diese Weise synthetisierten Lewis-Säure-GFA Produkte sind eine vielversprechende Erweiterung des GFA-Konzeptes, da über die Lewis-Säuren eine Steuerung der wichtigsten Eigenschaften der GFA möglich ist. So können optische Eigenschaften, Elektronendonorstärke und auch die elektrische Ladung der GFA kontrolliert werden. Gleichzeitig bleiben die Kerneigenschaften der Verbindungen erhalten, wie reversible Redoxaktivität und Brønsted-Basizität, sowie die redoxabhängige Fluoreszenz. Für weitere Untersuchungen sollten auch sterisch weniger anspruchsvolle Lewis-Säuren getestet werden, möglicherweise sind sie in der Lage auch an die Guanidinogruppen zu binden.

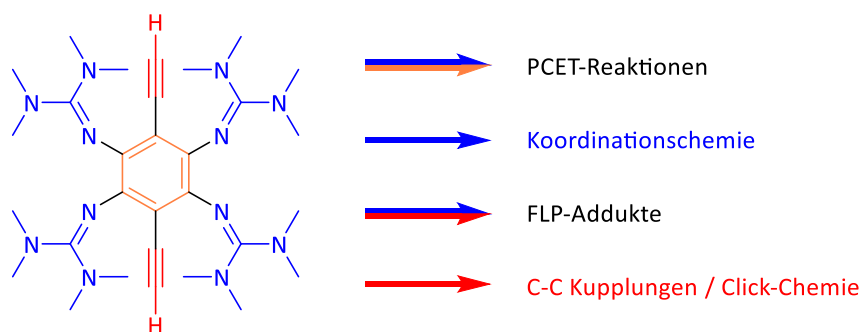


Abbildung 3-5 Übersicht der unterschiedlichen funktionellen Gruppen des GFA **3** und deren mögliche Nutzung.

Durch die Vereinigung der Konzepte der GFA mit dem Prinzip der *cruciform molecules* wurde in dieser Dissertation eine neue Klasse an redoxaktiven, fluoreszierenden Liganden entwickelt. In PCET-Reaktionen konnten sie als redoxabhängige Fluoreszenzsonden eingesetzt werden, um so kinetische Daten über diesen Reaktionstyp zu erhalten. In der GFA-Kupfer-Koordinationschemie konnten einige Unterschiede in den Reaktivitäten aufgezeigt werden. Schließlich konnte durch die Addition von Lewis-Säuren an die terminalen Alkinfunktionalitäten die Eigenschaften der neuentwickelten GFA gesteuert werden

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

4.1.1 Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, nach Standard-Schlenktechnik unter Argon-Atmosphäre oder in einer *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das an der Schlenk-Line verwendete Argon wurde zunächst zum Trocknen über eine Säule mit Molekularsieb (Porengröße 4 Å) geleitet, danach mit Hilfe eines beheizten Kupferkatalysators^[164] von Sauerstoffspuren befreit und letztlich mittels einer Phosphorpentoxid-Säule abschließend getrocknet. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden entweder unter Argon-Atmosphäre in einem Schlenkrohr gelagert oder in einer *MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G)* bzw. *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox aufbewahrt und in die jeweiligen Reaktionsgefäße direkt eingewogen.

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell von den Herstellerfirmen (Sigma-Aldrich, Tokyo Chemical Industry, Acros Organics, Alfa Aesar und abcr GmbH) erworben.

Lösungsmittel wurden aus einer *MBRAUN MB-SPS-800* Lösungsmitteltrockenanlage entnommen oder bereits trocken und über Molekularsieb gelagert vom Hersteller bezogen. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top erworben. Vor der Verwendung wurden alle Lösungsmittel durch drei bis vier Freeze-Pump-Thaw-Zyklen oder, im Falle von Acetonitril, mittels Ultraschallbad und Vakuum entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) in *J. Young-* bzw. *Normag-* Kolben aufbewahrt.^[165]

4.1.2 Analysemethoden

Elementaranalyse

Elementaranalysen zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts wurden am mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an einem *vario EL* und *vario MICRO cube* Gerät der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden an den Spektrometern *BRUKER Avance DPX 200*, *BRUKER Avance II 400* oder *BRUKER Avance III 600* des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Die Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt (25 °C). Für ¹H- und ¹³C-NMR-Experimente wurden die Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel als Sekundärreferenzen genutzt.^[166] Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Zur Signalzuordnung wurden außerdem 2D-Korrelationsexperimente (¹H-¹H-COSY, ¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹³C-HSQC) und DEPT-135-NMR-Spektren gemessen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und die Kopplungskonstante ${}^nJ_{(AB)}$ in

4 Experimenteller Teil

Hz (n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen A und B). Die Multiplizitäten der NMR-Signale werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett), m (Multiplett) und Kombinationen daraus abgekürzt.

Massenspektrometrie

Hochaufgelöste ESI-Massenspektren wurde im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an einem *BRUKER ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR* durchgeführt.

Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren von Feststoffen wurden an einem *BioRad Merlin Excalibur FT 3000* FTIR-Gerät als KBr-Pressling aufgenommen oder als Feststoff an einem ATR Kristall mit einem *Agilent Cary 630* FTIR Spektrometer gemessen. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird in cm^{-1} angegeben. Die Signalstärken werden in vs = very strong/sehr stark s = strong/stark, m = medium/mittel und w = weak/schwach relativ zur Bande größter Intensität eingeteilt.

UV-Vis-Spektren

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *Varian Cary 5000* UV-Vis-Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden als verdünnte Lösungen (ca. 10^{-5} mol/l) in Quarzglas-Küvetten vermessen.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzemissionsspektren wurden an einem *Varian Cary Eclipse* Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden als Lösung im angegebenen Lösungsmittel in einer Quarzglas-Küvette vermessen, wobei die mittels UV-Vis-Spektroskopie ermittelten Absorptionsmaxima als Anregungswellenlängen dienten.

Quantenausbeute

Die Quantenausbeuten wurden an einem *Quantum Master 40* mit Ulbricht Kugel der Firma *PTI* der Arbeitsgruppe Bunz am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg bestimmt. Die Substanzen wurden als verdünnte Lösungen im angegebenen Lösungsmittel in Quarzglas-Küvetten gemessen. Dabei wurde die Konzentration so angepasst, dass die Absorptionsbande niedrigster Energie eine Absorption von 0.1 nicht übersteigt. Für jede Substanz wurde die Messung für jede Substanz dreimal im jeweiligen Lösungsmittel wiederholt und der Mittelwert aus den erhaltenen Werten berechnet.

Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauern wurden mit einem *Fluorocube* Fluoreszenzlebensdauer-Spektrometer der Firma Horiba Yvon der Arbeitsgruppe Bunz am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg bestimmt. Die Fluoreszenzanregung wurde mit einem LED-Laser bei 376 nm durchgeführt. Als IRF Standard wurde LUDOX[®] verwendet. Die Abklingkurven der Substanzen wurden als Lösungen des angegebenen Lösungsmittels gemessen und die Lebensdauern mithilfe einer exponentiellen Fitfunktion bestimmt. Setzen sich die erhaltenen Abklingkurven aus mehreren Zerfallsprozessen zusammen wurde die mittlere Lebensdauer τ_{av} mit folgender Gleichung berechnet:

$$\tau_{av} = \frac{\sum \tau_n f_n}{\sum f_n}$$

Dabei ist τ_n die Lebensdauer eines Zerfallsprozesses und f_n dessen Gewichtung.

Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Messungen wurden mit einem *EG&G Princeton 273* Potentiostat oder einem Metrohm Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat aufgenommen. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode ein Platinblech eingesetzt. Als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchlorid-Elektrode wobei anschließend extern gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) referenziert wurde. Die Substanzen wurden zusammen mit *n*Bu₄N(PF₆) (elektrochemical grade, ≥99.0 %, Fluka) als Leitsalz (c = 0.1 mol/l) im angegebenen Lösungsmittel gelöst (c = 10⁻³ mol/l) und die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden zur Strukturbestimmung direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschleife fixiert. Die Messungen wurden an einem *AXS Kappa CCD* Einkristalldiffraktometer der Firma *NONIUS* mittels monochromatischer Mo-K_α Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å) oder an einem *Bruker D8 Venture* (Cu-K_α bzw. Mo-K_α Strahlung) im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 100-120 K durchgeführt. Die Daten wurden mit dem Standard-Softwarepaket von Nonius bzw. Bruker (SAINT, APEX3) verarbeitet.^[167-168] Die Multiscan-Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS durchgeführt.^[169-170] Aus den Datensätzen wurden die Strukturen von Dr. Elisabeth Kaifer und Johanna Osterbrink mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung von Atomkoordinaten und thermischen Parametern erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Berechnungen wurden mit den Programmen SHELXT und SHELXL aus dem SHELXT-PLUS Softwarepaket ausgeführt.^[171-173] Die grafische Bearbeitung der Strukturdaten während der Lösung und Verfeinerung wurde mit OLEX2 durchgeführt.^[174] Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, während die Wasserstoffatome, sofern nicht anders angegeben, an berechnete Positionen gesetzt wurden. Die Struktur von 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis[[triisopropylsilyl]ethynyl]-benzol wurde im Strukturanalytischen Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg von Prof. Dr. Hubert Wadepohl an einem *Agilent Technologies Supernova-E CCD* (Cu-K_α Strahlung) Einkristalldiffraktometer vermessen. Zur endgültigen Auswertung und graphischen Darstellung aller Kristallstrukturen wurde das Programm *Mercury*^[175] vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)^[175] eingesetzt. Dabei wurden alle anisotropen Schwingungsellipsoide mit einem Wahrscheinlichkeitslevel von 50 % dargestellt. Die wichtigsten kristallographischen Daten werden bei der Synthese- bzw. Kristallisationsvorschrift der jeweiligen Verbindung aufgeführt. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim CCDC^[175] unter der angegebenen CCDC-Nr. abgerufen werden.

4.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Die in dieser Arbeit aufgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden mit dem Softwarepaket *TURBOMOLE* (bis zur aktuellen Version 7.3) durchgeführt.^[176-178] Strukturoptimierungen fanden auf einem RI-DFT-Niveau statt, mit dem Funktional B3-LYP^[179-181] in Kombination mit der Dispersionskorrektur DFT-D3.^[182] Als Basissätze wurden def2-SV(P) und def2-TZVP verwendet.^[183-185] Die durch Strukturoptimierung erhaltenen Strukturen wurden einer Frequenzanalyse unterzogen um das Vorliegen eines globalen Energieminimums der Potentialenergiehyperfläche zu bestätigen. Alle adiabatischen Ionisationsenergien wurden aus der Differenz der elektronischen Energie mit Nullpunktsenergiekorrektur der DFT-optimierten Strukturen vor und nach Ionisierung errechnet. TD-DFT-Rechnungen zur Simulation und Interpretation von

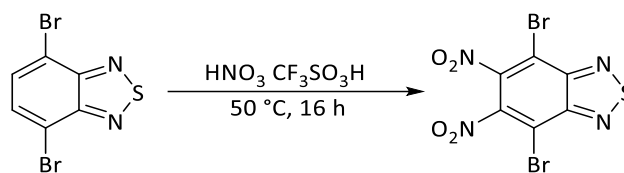
elektronischen Anregungsspektren wurden auf def2-TZVP-Niveau berechnet.^[186-188] Hierfür wurden die Orbitale ohne RI-Näherung berechnet.

4.2 Synthesevorschriften

Inhalt dieses Kapitels

4.2.1	Synthese von 4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol	104
4.2.2	Synthese von Triisopropylsilyl(trimethylstannyl)ethin.....	105
4.2.3	Synthese von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethinyl]-2,1,3-benzothiadiazol .	106
4.2.4	Synthese von polyzyklischem Reduktionsprodukt mit Zinnchlorid.....	107
4.2.5	Synthese von 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-benzol	108
4.2.6	Synthese von Chloro-N,N,N',N'tetramethylformamidiniumchlorid.....	109
4.2.7	Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethinyl]-benzol (Bis(TIPS-ethinyl)ttmgb), 1	110
4.2.8	Synthese von 1 (PF ₆) ₂	112
4.2.9	Synthese von [H ₂ 1](PF ₆) ₂	114
4.2.10	Synthese von [H ₄ 1]Cl ₄	116
4.2.11	Synthese von Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid.....	118
4.2.12	Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethinyl]-benzol (Bis(TIPS-ethinyl)tdmegb), 2	119
4.2.13	PCET-Reaktion zwischen <i>para</i> -Methoxythiophenol und 1 (PF ₆)	121
4.2.14	PCET-Reaktion zwischen 3,5-Ditertbutylcatechol und 1 (PF ₆)	123
4.2.15	Zugabe von TEMPO zu [H ₂ 1](PF ₆) ₂	126
4.2.16	Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bis-(ethinyl)-benzol (Bis(ethinyl)ttmgb), 3	127
4.2.17	Synthese von 3 (PF ₆) ₂	129
4.2.18	Sonogashira-Kupplung von 3 (PF ₆) ₂ mit Iodbenzol	131
4.2.19	Synthese von [H ₂ 3 ²⁺ (BCF) ₂ ²⁻]	132
4.2.20	Synthese von [3 ²⁺ (BCF) ₂ ²⁻].....	134
4.2.21	Synthese von [H ₂ 3 ²⁺ (BPh ₃) ₂ ²⁻].....	136
4.2.22	Synthese von [H ₂ 3 (catB) ₂]Cl ₂	137
4.2.23	Synthese von [1 (Cu(OAc) ₂) ₂].....	139
4.2.24	Kristallisation von 1 (CuCl ₂) ₂	140
4.2.25	Synthese von [1 (CuI) ₂]	141
4.2.26	Synthese von 1 (I ₃) ₂	143
4.2.27	Synthese von [3 (CuI) ₂]	144
4.2.28	Synthese von [3 (Cu(OAc) ₂) ₂].....	145

4.2.1 Synthese von 4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol

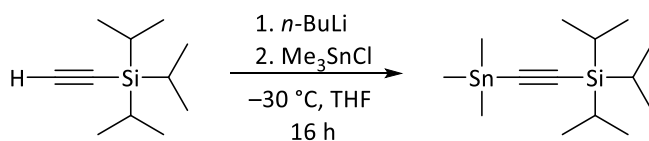


Trifluormethansulfonsäure (10.6 ml, 120 mmol, 11.8 eq.) wird vorgelegt und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren Salpetersäure (1.3 ml, 28.6 mmol, 2.8 eq.) zugetropft. Es bildet sich eine viskose Masse, zu der über einen Zeitraum von 30 min 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol (3.00 g, 10.2 mmol, 1.0 eq.) zugegeben wird. Die gelb gefärbte Lösung wird auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und 16 h gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird auf Eiswasser (20 ml) gegeben, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Es wird mit 25%iger Natronlauge neutralisiert, wodurch die Lösung von gelb nach rot umschlägt und der Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird mit wenig Eiswasser gewaschen und anschließend in Ethanol (ca. 150 ml) umkristallisiert. Das gelbe, kristalline Produkt wird mit 25 ml kaltem Ethanol gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 2.66 g, (6.88 mmol, 67 %)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz):

δ (DMSO- d_6) = 152.0, 144.2, 111.9 ppm.

4.2.2 Synthese von Triisopropylsilyl(trimethylstannyl)ethin



Triisopropylsilyl-acetylen (4.50 g, 5.5 ml, 25 mmol, 1.0 eq.) und THF (50 ml) werden vorgelegt und in einem Trockeneis/Aceton Kältebad auf -30 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 15 min wird *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 10 ml, 25 mmol, 1.0 eq.) zugetropft. Nach 15 min wird Trimethylzinnchlorid (1 M Lösung in THF, 25 ml, 25 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und das gelbliche Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührt anschließend weitere 60 min. Es werden 100 ml *n*-Hexan zugegeben, wodurch sich eine leichte Trübung einstellt. Es wird mit Wasser (25 ml) gewaschen, die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das gelbliche Rohprodukt mittels Vakuumdestillation aufgereinigt (2. Fraktion, Kopftemperatur ca. 110 °C bei $4 \cdot 10^{-2}$ mbar). Man erhält eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 7.01 g (20.3 mmol, 81 %).

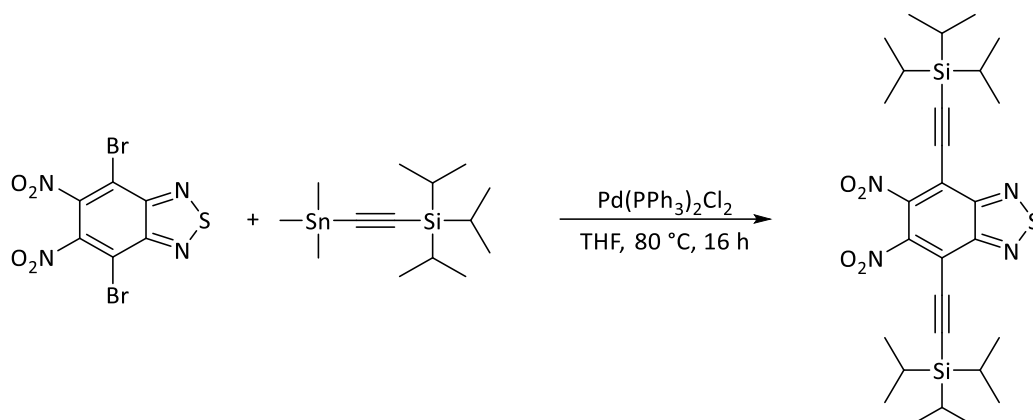
$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz):

δ (Chloroform- d_1) = 1.07 (s, 21 H), 0.28 (s, 9 H) ppm.

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

δ (Chloroform- d_1) = 115.3, 113.7, 18.8, 11.3, -7.4 ppm.

4.2.3 Synthese von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol



4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol (2.46 g, 6.40 mmol, 1.0 eq.), Triisopropylsilyl-(trimethylstannyl)ethin (5.10 g, 14.80 mmol, 2.3 eq.) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0.46 g, 0.64 mmol, 0.1 eq.) werden vorgelegt und mit 80 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h unter Rückfluss gerührt, wodurch man eine dunkle Reaktionslösung erhält. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , PE:DCM = 8:1 \rightarrow 4:1). Man erhält einen braunen Feststoff. Ausbeute: 3.46 g (5.9 mmol, 92 %). Kristalle können aus einer gesättigten Dichlormethanolösung gewonnen werden.

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

δ (Dichlormethan- d_2) = 1.18 (m, 42 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz):

δ (Dichlormethan- d_2) = 153.7, 146.2, 115.6, 113.2, 95.5, 18.9, 11.7 ppm

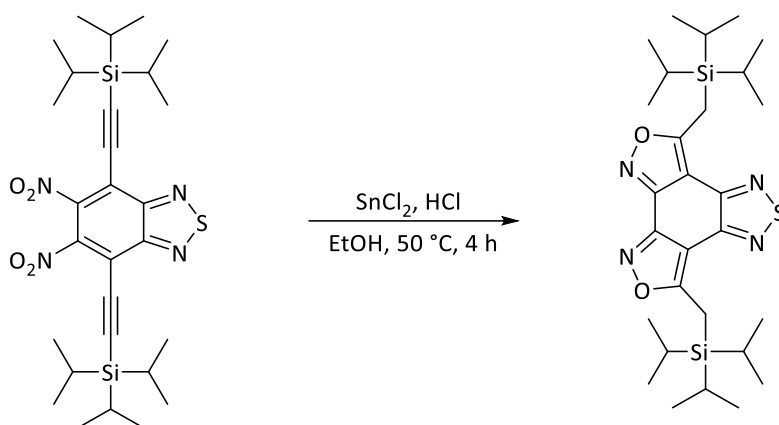
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2944 (m), 2866 (m), 2161 (w), 1566 (s), 1465 (m) cm^{-1} .

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_2\text{S}$: $M_r = 588.91$, $0.60 \times 0.40 \times 0.35 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.411(3) \text{ \AA}$, $b = 22.340(5) \text{ \AA}$, $c = 18.063(4) \text{ \AA}$, $\beta = 93.59(3)^\circ$, $V = 6609.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.184 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 3.1$ bis 60.1° , gemessene Reflexe: 133067, unabh: 19356, $R_{\text{int}} = 0.1015$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.061$, $wR_2 = 0.169$. CCDC Nr.: 1858720.

4.2.4 Synthese von polyzyklischem Reduktionsprodukt mit Zinnchlorid



5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol (100 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq.) wird zusammen mit Zinnchlorid (662 mg, 3.5 mmol, 20.5 eq.) vorgelegt und mit Ethanol (6 ml) versetzt. Anschließend wird langsam konzentrierte Salzsäure (3.5 ml, 0.1 mol) zugetropft, was zur Abscheidung eines farblosen Niederschlages aus der orange-roten Lösung führt. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit 10 ml eiskaltem Ethanol gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck erhält man ein blassgelbes Pulver.

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (CD₂Cl₂) = 3.03 (s, 4 H), 1.20 (sept, 6 H), 1.06 (m, 36 H) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Dichlormethan-d₂) = 174.5, 150.1, 149.3, 108.3, 18.7, 12.0, 11.8 ppm.

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 559.2953 [M+H]⁺, gef. 559.2961 (74 %); ber. 576.3218 [M+NH₄]⁺, gef. 576.3226 (80 %); ber. 1117.5833 [2M+H]⁺, gef. 1117.5867 (17 %); ber. 1134.6098 [2M+NH₄]⁺, gef. 1134.6102 (100 %).

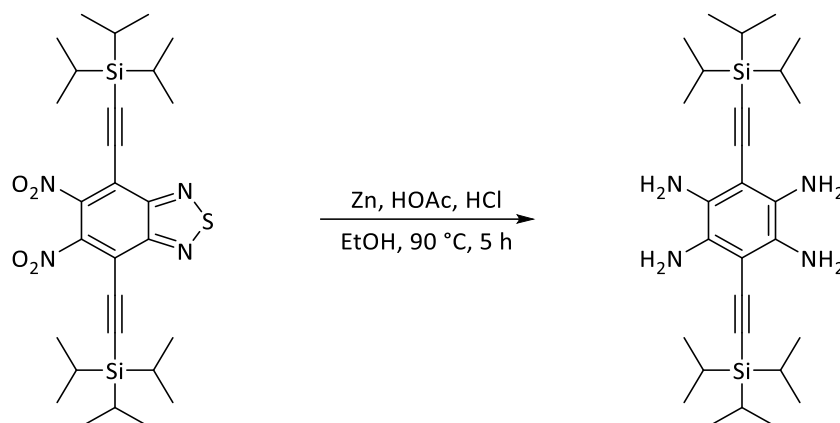
IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2942 (m) 2866 (m), 1632 (s), 1484 (m), 1453 (m) cm⁻¹.

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

C₂₈H₄₆N₄O₂Si₂S: Mr = 558.94, 0.60 × 0.35 × 0.30 mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 8.2500(16) Å, b = 17.631(4) Å, c = 21.697(4) Å, α = 89.10(3)°, β = 80.05(3)°, γ = 86.53(3)°, V = 3102.7(11) Å³, Z = 4, d_{calc} = 1.197 Mg m⁻³, Mo K α Strahlung (λ = 0.71073 Å), T = 120 K, θ_{range} 1.0 bis 26.0°, gemessene Reflexe: 11948, unabh.: 9210, R_{int} = 0.1063, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: R_1 = 0.0819, wR_2 = 0.1935.

4.2.5 Synthese von 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-benzol



5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethinyl]-2,1,3-benzothiadiazol (650 mg, 1.11 mmol, 1 eq.) wird zusammen mit Zinkpulver (1420 mg, 22.2 mmol, 20.0 eq.) vorgelegt und mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol (50 ml), Eisessig (12 ml) und Salzsäure (1 M, 6 ml) versetzt. Alle Lösungsmittel wurden vorher im Ultraschallbad entgast. Die grüne Suspension wird für 5 h bei 90°C unter Rückfluss gerührt, wodurch sich eine deutliche Gelbfärbung einstellt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch unter Schutzgasbedingungen in einen Kolben mit 200 ml 5%iger NaOH überführt. Der pH wird mit 10%iger NaOH auf einen Wert von 6-7 eingestellt. Ein zu niedriger pH-Wert führt dazu, dass Essigsäure in der organischen Phase zurückbleibt, bei zu hohem pH-Wert (8-9) ist das Tetraamin extrem oxidationsempfindlich. Zudem kann es vorkommen, dass sich die Phasen bei der anschließenden Extraktion nur sehr langsam trennen. Die Lösung wird mit Diethylether (entgast, 6 × 20 ml) extrahiert und die organische Phase anschließend unter Schutzgasbedingungen in einen mit MgSO₄ als Trocknungsmittel befüllten Schlenkkolben überführt. Via Filterkanüle wird die getrocknete Etherphase in einen weiteren Kolben transferiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-benzol als gelb-braunen Feststoff, der aufgrund seiner Empfindlichkeit ohne weitere Aufreinigung in der anschließenden Guanidinylierung umgesetzt wird. Kristalle können aus der getrockneten Etherphase nach Abkühlen auf -20 °C erhalten werden. Ausbeute wird nicht standardmäßig bestimmt. Reinheit der entnommenen Proben für NMR und Kristallstrukturanalyse legen Ausbeuten von 80 % oder höher nahe.

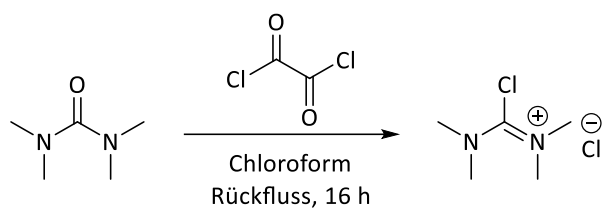
¹H-NMR (399.89 MHz):

δ (THF-d₈) = 6.06 (bs, 8 H, NH₂), 1.19 (m, 42 H) ppm.

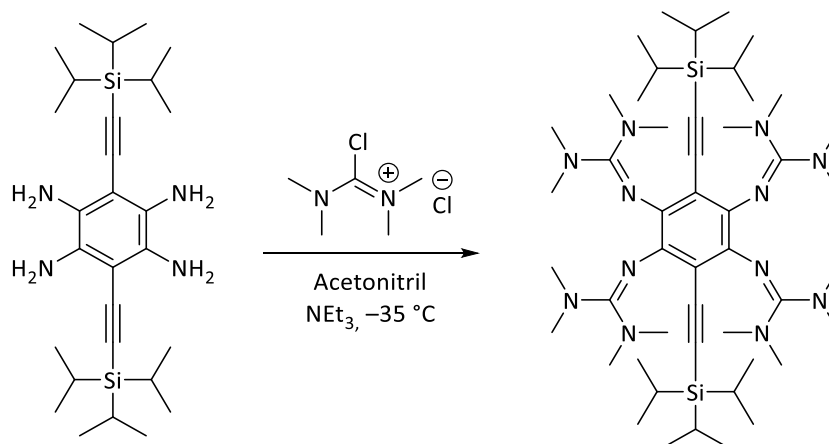
Kristallstrukturdaten (Agilent Technologies Supernova-E CCD):

C₂₈H₅₀N₄Si₂: Mr = 498.90, 0.125 × 0.94 × 0.075 mm³, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, a = 7.51648(7) Å, b = 14.73796(11) Å, c = 13.91804(12) Å, β = 102.7361(9)°, V = 1503.87(2) Å³, Z = 2, *d*_{calc} = 1.102 Mg m⁻³, Cu K_α Strahlung (λ = 1.54184 Å), T = 120(1) K, θrange 4.4 bis 70.9°, gemessene Reflexe: 39167, unabh. 2873, *R*_{int} = 0.0244, beob. [I > 2σ(I)] 2771; finale *R* Indizes [F > 4σ(F)]: *R*(F) = 0.0324, *wR*(F₂) = 0.0843, GooF = 1.074. CCDC Nr.: 1890384.

4.2.6 Synthese von Chloro-N,N,N',N'tetramethylformamidiniumchlorid



Tetramethylharnstoff (3.3 ml, 27.5 mmol, 1.0 eq.) wird in Chloroform (20 ml) vorgelegt. Zu der Lösung wird langsam Oxalylchlorid (12 ml, 141.8 mmol, 5.0 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3·20 ml) gewaschen. Das Produkt Chloro-N,N,N',N'tetramethylformamidiniumchlorid wird unter vermindertem Druck getrocknet und als farbloser Feststoff erhalten. Es wird in Acetonitril (27 ml) gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

4.2.7 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethynyl]-benzol (Bis(TIPS-ethynyl)ttmgb), **1**

Eine gekühlte Lösung Chloro-N,N',N''-tetramethylformamidiniumchlorid (1.0 M Lösung in Acetonitril, 8.8 ml, 8.8 mmol, 8 eq.) wird bei -35 °C langsam zu 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethynyl]benzol (550 mg, 1.10 mmol, 1 eq.) gegeben und 30 min gerührt. Dann wird Triethylamin (2.3 ml, 16.5 mmol, 15 eq.) tropfenweise zugegeben, was eine sofortige Farbänderung der Suspension bewirkt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei einer Temperatur von -35 °C gerührt, bevor es über Nacht langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt wird. Aus der dunkelbraunen Lösung fällt ein leuchtend gelber Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C abgekühlt und die Lösung mittels Filterkanüle entfernt. Der gelbe Feststoff wird mit Acetonitril (2 x 5 ml) gewaschen und anschließend mit wässriger HCl (10 %, 8 ml) versetzt, was zu einer fast farblosen Lösung führt. Die Lösung wird filtriert und dem Filtrat NaOH (25 %) zugegeben, bis der pH-Wert 14 erreicht ist. Es fällt ein leuchtend gelber Feststoff aus, der unter Schutzgasbedingungen mit THF (ca. $8 \times 20\text{ ml}$) extrahiert wird, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird durch Waschen mit eiskaltem Acetonitril weiter gereinigt. Ausbeute: 396 mg (0.44 mmol, 40 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer erwärmten Diethylether Lösung erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Si}_2$, $M = 891.50\text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 64.67 %	H: 10.18 %	N: 18.85 %	Si: 6.30 %
gef.:	C: 64.58 %	H: 9.80 %	N: 18.49 %	

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

δ (Toluol- d_8) = 2.71 (s, 48H), 1.22 (s, 36H), 1.11 (sept, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz):

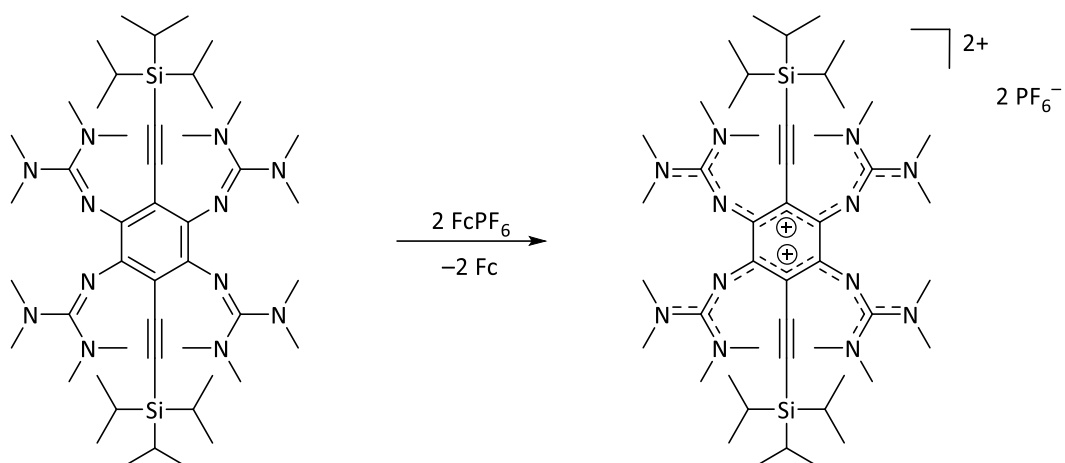
δ (Toluol- d_8) = 158.0, 140.2, 109.5, 109.1, 94.5, 39.5, 19.2, 12.3 ppm.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 891.7023 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 891.7025 (100 %); ber. 446.3548 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, gef. 446.3548 (81 %).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 2938$ (m), 2864 (m), 2133 (w), 1589 (s), 1369 (m), 1136 (m), 673 (w) cm^{-1} .**UV-Vis:**THF ($c = 2.0 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 433 (10900), 331 (32200), 310 (33900), 297 (35000), 269 (40500) nm.**Fluoreszenz:** $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 433$ nm) = 502 nm.**Quantenausbeute:** Φ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 433$ nm) = 0.18**Fluoreszenzlebensdauer:** τ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 433$ nm) = 2.3 ns**CV** (Dichlormethan, Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc/Fc⁺ referenziert): $E_{1/2} = -0.65$ V ($\mathbf{1}/\mathbf{1}^{2+}$), $E_{1/2} = +0.76$ V ($\mathbf{1}^{2+}/\mathbf{1}^{3+}$).**Kristallstrukturdaten:** (Nonius Kappa):

$\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Si}_2$: $M_r = 891.50$, $0.30 \times 0.22 \times 0.20$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 7.896(2)$ Å, $b = 16.614(3)$ Å, $c = 20.574(4)$ Å, $\beta = 97.50(3)^\circ$, $V = 2675.9(9)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.106$ Mg m⁻³, Mo K α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 120$ K, θ_{range} 4.0 bis 55.0°, gemessene Reflexe 48448, unabh.: 6148, $R_{\text{int}} = 0.0555$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0777$, $wR_2 = 0.2103$. CCDC Nr.: 1858719.

4.2.8 Synthese von $1(\text{PF}_6)_2$ 

1 (40 mg, 0.045 mmol, 1.0 eq.) und Ferroceniumhexafluorophosphat (30 mg, 0.090 mmol, 2.0 eq.) werden in Acetonitril (4 ml) gelöst. Das tiefgrüne Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Et_2O (4×5 ml) gewaschen. Anschließend wird der grüne Feststoff in Acetonitril gelöst und filtriert, um unlösliche Verunreinigungen zu entfernen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wird $1(\text{PF}_6)_2$, als tiefgrüner Feststoff erhalten. Ausbeute: 37 mg (0.032 mmol, 70 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch langsame Gasphasendiffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitrillösung erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Si}_2\text{F}_{12}\text{P}_2$, $M = 1181.43 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 48.80 %	H: 7.68 %	N: 14.23 %	Si: 4.75 %	F: 19.30 %	P: 5.24 %
gef.:	C: 49.10 %	H: 7.59 %	N: 13.84 %			

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

δ (Acetonitril- d_3) = 2.87 (bs, 48 H), 1.07 (m, 42 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 102.1, 101.4, 98.7, 40.7, 18.9, 12.2 ppm. Zwei quartäre Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

$^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$:

δ (Acetonitril- d_3) = 1.07/-2.17 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = -72.89 (d, $^1J_{\text{F-P}} = 706 \text{ Hz}$) ppm

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 1035.6586 [M-PF_6] $^+$, gef. 1035.6566 (100 %); ber. 445.3469 [$\text{M-(PF}_6)_2$] $^+$, gef. 445.3466 (28 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2945 (w), 2865 (w), 2137 (w), 1510 (s), 1401 (m), 1335 (m), 1063 (m), 964 (m), 840 (s), 558 (s) cm^{-1} .

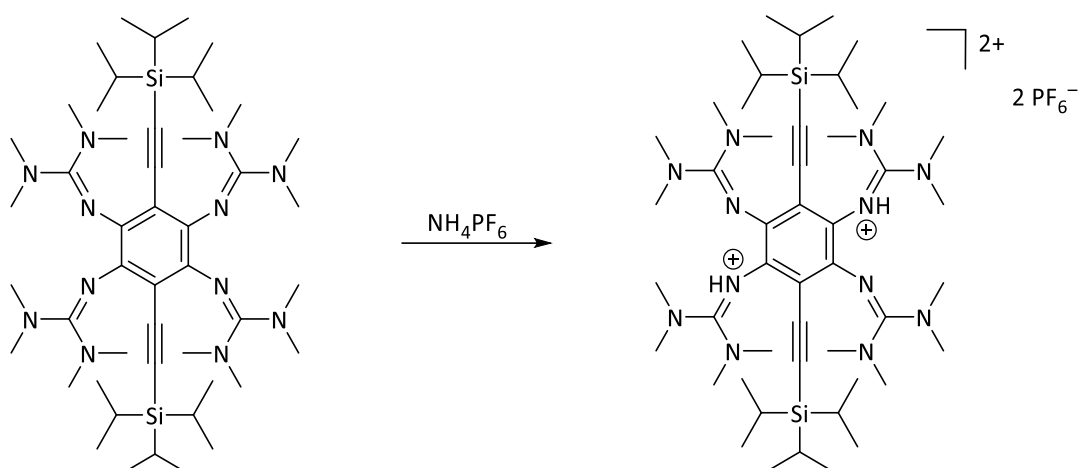
UV-Vis:

Acetonitril ($c = 2.00 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\max} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 446 (32100), 346 (21200), 333 (17100), 275(26700)$ nm.

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

$\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Si}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$: $M_r = 1181.43$, $0.60 \times 0.40 \times 0.35$ mm³, triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 11.416(2)$ Å, $b = 11.589(2)$ Å, $c = 13.965(3)$ Å, $\alpha = 67.75(3)^\circ$, $\beta = 77.15(3)^\circ$, $\gamma = 81.79(3)^\circ$, $V = 1663.7(7)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.179$ Mg m⁻³, Mo $\text{K}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 120$ K, θ_{range} 1.834 bis 28.497°. gemessene Reflexe: 26215, unabh.: 8433, $R_{\text{int}} = 0.0410$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0550$, $wR_2 = 0.1676$.
CCDC Nr.: 1858721.

4.2.9 Synthese von $[H_2\mathbf{1}](PF_6)_2$ 

1 (40 mg, 0.045 mmol, 1.0 eq.) und Ammoniumhexafluorophosphat (13 mg, 0.081 mmol, 1.8 eq.) werden mit Acetonitril (10 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch rührt bei 50 °C für 3 h. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Et₂O (3 x 5 ml) gewaschen. Das Produkt $[H_2\mathbf{1}](PF_6)_2$ wird als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 44 mg (0.037 mmol, 92 %). Kristalle werden aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten.

Elementaranalyse (C₄₈H₉₂N₁₂Si₂F₁₂P₂, $M = 1183.45 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 48.72 %	H: 7.84 %	N: 14.20 %	Si: 4.75 %	F: 19.26 %	P: 5.23 %
gef.:	C: 48.47 %	H: 7.70 %	N: 14.34 %			

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 7.32 (bs, 2 H), 2.74 (s, 48 H), 1.09 (m, 42 H) ppm.

¹³C-NMR (150.90 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 115.4, 103.2, 101.4, 40.7, 18.8, 12.2 ppm. Zwei quartäre Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 1037.6743 $[M-PF_6]^+$, gef. 1037.6744 (33 %); ber. 446.3548 $[M-(PF_6)_2]^{2+}$, gef. 446.3549 (100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3352 (w), 2944 (m), 2867 (m), 2139 (w), 1625 (m), 1560 (s), 1425 (m), 1386 (m), 1151 (m), 841 (s), 558 (m) cm⁻¹.

UV-Vis:

Acetonitril ($c = 2.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 417 (9100), 292 (50400) nm.

THF ($c = 2.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 417 (13300), 292 (82100) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 417 \text{ nm}$) = 508 nm.

Quantenausbeute:

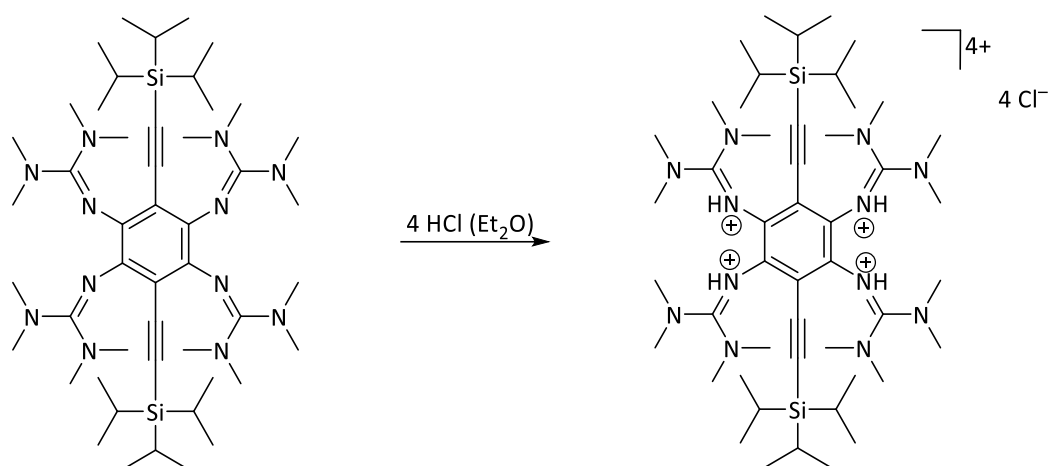
Φ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 417 \text{ nm}$) = 0.31

Fluoreszenzlebensdauer:

τ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 417 \text{ nm}$) = 3.9 ns

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

$\text{C}_{48}\text{H}_{92}\text{N}_{12}\text{Si}_2, 2(\text{PF}_6), 4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$: $M_r = 1471.86$, $0.60 \times 0.45 \times 0.25 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 11.212(2)$, $b = 14.292(3)$, $c = 14.997(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.79(3)$, $\beta = 95.47(3)$, $\gamma = 112.03(3)^\circ$, $V = 2009.1(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.216 \text{ Mg m}^3$, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.697$ bis 30.152° , gemessene Reflexe: 33858, unabh.: 11632, $R_{\text{int}} = 0.0727$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0618$, $wR_2 = 0.1774$. CCDC Nr.: 1858722

4.2.10 Synthese von $[H_4\mathbf{1}]Cl_4$ 

1 (40 mg, 0.045 mmol, 1.0 eq.) wird in Diethylether (20 ml) gelöst und HCl (90 μ l, 0.180 mmol, 4.0 eq., 2 M Lösung in Diethylether) wird tropfenweise zugegeben. Zunächst bildet sich eine gelbe Suspension, woraus nach wenigen Minuten ein feiner, farbloser Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit THF (2 \times 5 ml) gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man das Produkt $[H_4\mathbf{1}]Cl_4$ als blass orangenen Feststoff. Ausbeute: 41 mg (0.04 mmol, 89 % Ausbeute). Farblose Nadeln, zur Kristallstrukturanalyse geeignet, konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung erhalten werden.

Elementaranalyse ($C_{48}H_{94}N_{12}Si_2Cl_4$, $M = 1037.33 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 55.58 %	H: 9.13 %	N: 16.20 %	Si: 5.41 %	Cl: 13.67 %
gef.:	C: 55.28 %	H: 9.38 %	N: 16.49 %		

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, 298 K):

δ (Acetonitril- d_3) = 11.65-10.32 (bs, 4 H, zwei Signale), 3.14-2.95 (s, 48 H, zwei Signale), 1.14-1.11 (m, 42 H) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (199.87 MHz, 353 K):

δ (Acetonitril- d_3) = 11.08 (bs, 4 H), 3.09 (bs, 48 H), 1.18 (m, 42 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 121.0, 108.2, 100.0, 41.7, 19.0, 12.5 ppm. Zwei quartäre Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 891.7023 $[M-H_3Cl_4]^+$, gef. 891.7031 (100 %); ber. 446.3548 $[M-H_2Cl_4]^{2+}$, gef. 446.3553 (16 %), ber. 297.9056 $[M-HCl_4]^{3+}$, gef. 297.3631 (1%).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2943 (m), 2865 (m), 2142 (w), 1617 (s), 1550 (s), 1466 (m), 1390 (s), 1306 (m), 1171 (m), 1022 (m), 898 (m), 680 (m) cm^{-1} .

UV-Vis:

Acetonitril ($c = 2.00 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm):

λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 392 (4800), 371 (4000, Schulter), 317 (18300, Schulter), 289 (43000, Schulter), 279 (47000), 220 (32000, Schulter) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 397$ nm) = 477 nm.

Quantenausbeute:

Φ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 392$ nm) = 0.33

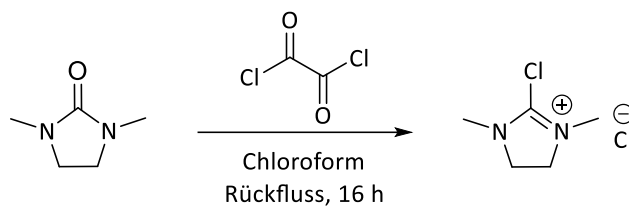
Fluoreszenzlebensdauer:

τ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 397$ nm) = 3.5 ns

Kristallstrukturdaten: (Nonius Kappa):

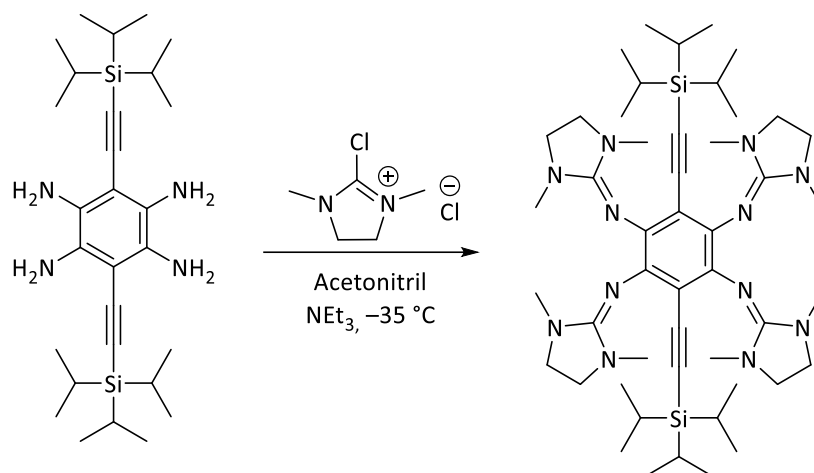
$\text{C}_{48}\text{H}_{94}\text{N}_{12}\text{Si}_2$, 4(Cl), ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) : $M_r = 1078.39$, $0.30 \times 0.30 \times 0.20$ mm³, monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 30.434(6)$ Å, $b = 12.731(3)$ Å, $c = 19.586(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 126.07(3)^\circ$, $V = 6134(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.168$ Mg m³, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 120$ K, θ_{range} 1.656 bis 28.999°, gemessene Reflexe: 16268, unabh.: 8480, $R_{\text{int}} = 0.1075$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0669$, $wR_2 = 0.1302$.
CCDC Nr.: 1874011.

4.2.11 Synthese von Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid



1,3-Dimethylimidazolin-2-on (2.7 ml, 25 mmol, 1.0 eq.) wird in Chloroform (20 ml) vorgelegt. Zu der Lösung wird langsam Oxalylchlorid (10.5 ml, 123 mmol, 4.9 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3·20 ml) gewaschen. Das Produkt Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid wird unter vermindertem Druck getrocknet und als farbloser Feststoff erhalten. Es wird in Acetonitril (16 ml) gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

4.2.12 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethinyl]-benzol (Bis(TIPS-ethinyl)tdmegb), 2



Eine gekühlte Lösung Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid (9 ml, 1.5 mmol/ml in Acetonitril, 13.6 mmol, 8 eq.) wird langsam zu 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethinyl]benzol (848 mg, 1.70 mmol, 1 eq.) bei -35 °C gegeben und 30 min gerührt. Dann wird Triethylamin (2.0 ml, 14.1 mmol, 15 eq.) tropfenweise zugegeben, was eine sofortige Verdunkelung der Suspension bewirkt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei einer Temperatur von -35 °C gerührt, bevor es über Nacht langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Daraufhin wird wässrige HCl (10%ig, 15 ml) zugegeben, was zu einer fast farblosen Lösung führt. Die Lösung wird filtriert und dem Filtrat NaOH (25%ig, ca. 15 ml) zugegeben, bis der pH-Wert 14 erreicht ist. Es fällt ein hellgelber Feststoff aus, der unter Schutzgasbedingungen mit Diethylether (ca. $3 \times 50\text{ ml}$) extrahiert wird, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Umkristallisation aus Acetonitril kann das Produkt elementaranalysenrein gewonnen werden, auf diese Weise konnten auch Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Ausbeute: 203 mg (0.23 mmol, 14 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{N}_{12}\text{Si}_2$, $M = 883.44\text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 65.26 %	H: 9.36 %	N: 19.03 %	Si: 6.36 %
gef.:	C: 64.97 %	H: 9.32 %	N: 19.16 %	

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

δ (THF- d_8) = 3.08 (s, 16 H), 2.63 (s, 24 H), 1.10 (m, 42 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz):

δ (THF- d_8) = 152.0, 138.7, 94.5, 49.4, 34.6, 19.6, 12.8 ppm. Drei Signale für quartäre Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 883.6387 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 883.6404 (100%).

4 Experimenteller Teil

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2938$ (m), 2861 (m), 2140 (w), 1654 (s), 946 (m) cm^{-1} .

UV-Vis:

THF ($c = 2.3 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 429$ (10000), 330 (30000), 314 (23000) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 429$ nm) = 504 nm.

Quantenausbeute:

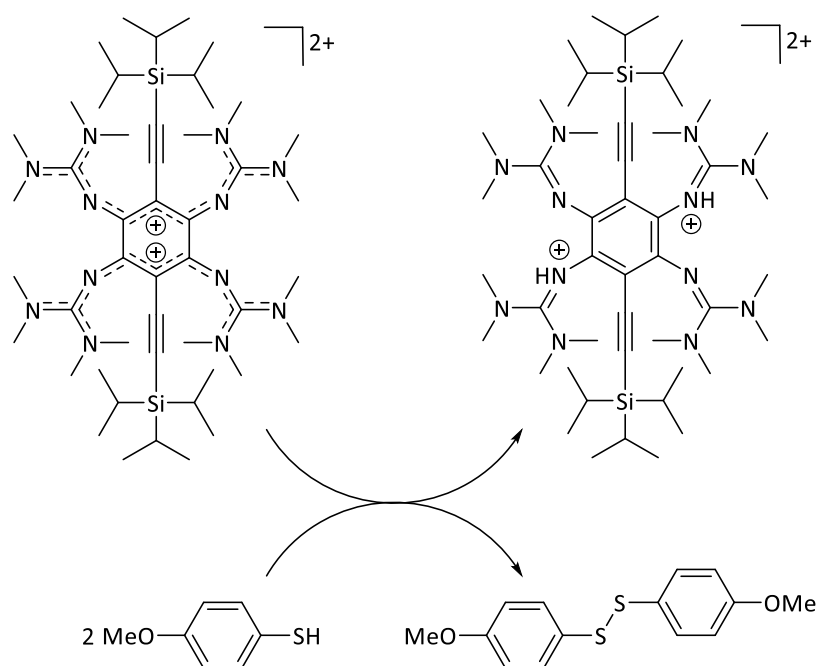
Φ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 429$ nm) = 0.31

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc/Fc⁺ referenziert):

$E_{1/2} = -0.69$ V (**2/2⁺**), $E_{1/2} = +0.72$ V (**2²⁺/2³⁺**).

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

$\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{N}_{12}\text{Si}_2$: $M_r = 883.43$, $0.50 \times 0.50 \times 0.50$ mm^3 , monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.669(3)$ Å, $b = 12.601(3)$ Å, $c = 12.887(3)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 110.29(3)$, $V = 2538.9(10)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.156$ Mg m^{-3} , Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 120$ K, θ_{range} 2.076 bis 30.096°, gemessene Reflexe 7433, unabh. 4806, $R_{\text{int}} = 0.1042$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0604$, $wR_2 = 0.1747$. CCDC Nr.: 1991507.

4.2.13 PCET-Reaktion zwischen *para*-Methoxythiophenol und **1**²⁺

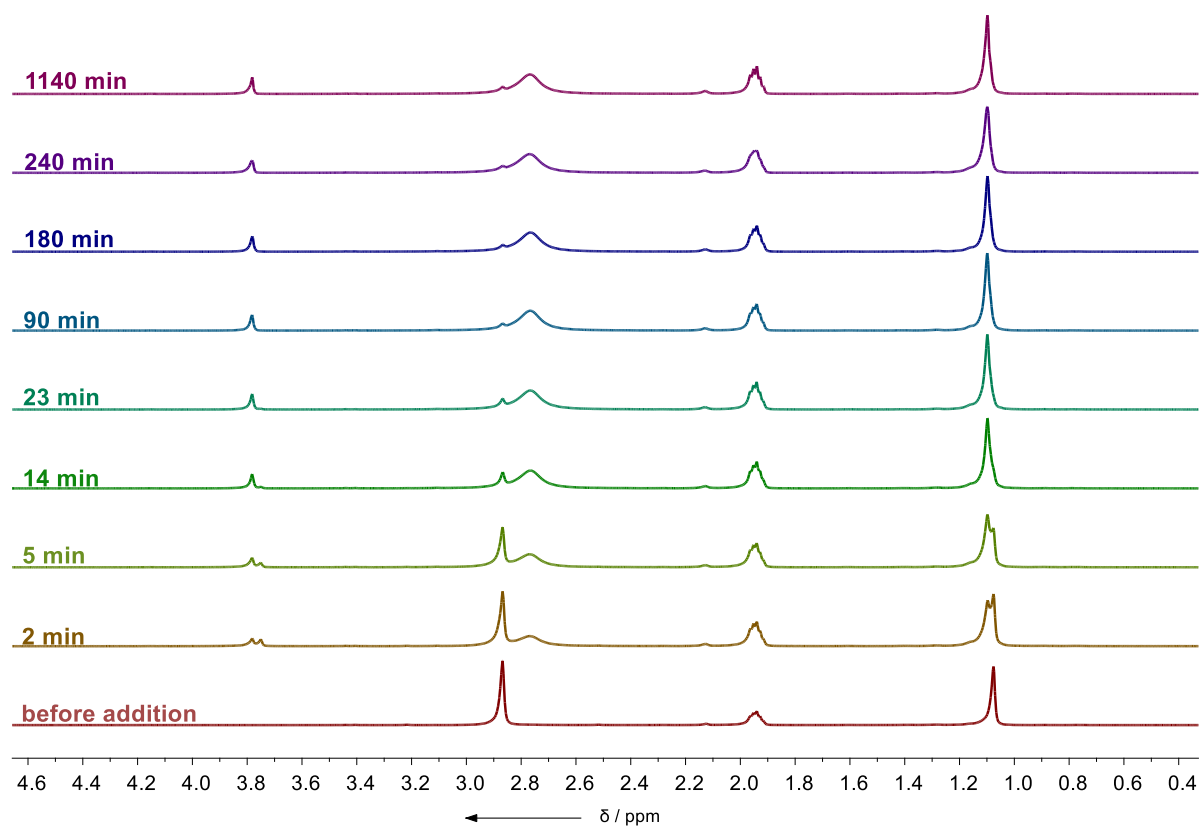
Die ¹H-NMR-Experimente werden unter Argonatmosphäre in Young-NMR-Röhrchen durchgeführt. Zunächst wird **1**(PF₆)₂ in 500 µl CD₃CN gelöst bevor 25 µl einer *p*-Methoxythiophenol-Lösung (42 µl, 0.0170 mmol in 1000 µl CD₃CN) zugegeben werden. Der Reaktionsumsatz wird über das Verhältnis der ¹H-NMR-Integrale bestimmt.

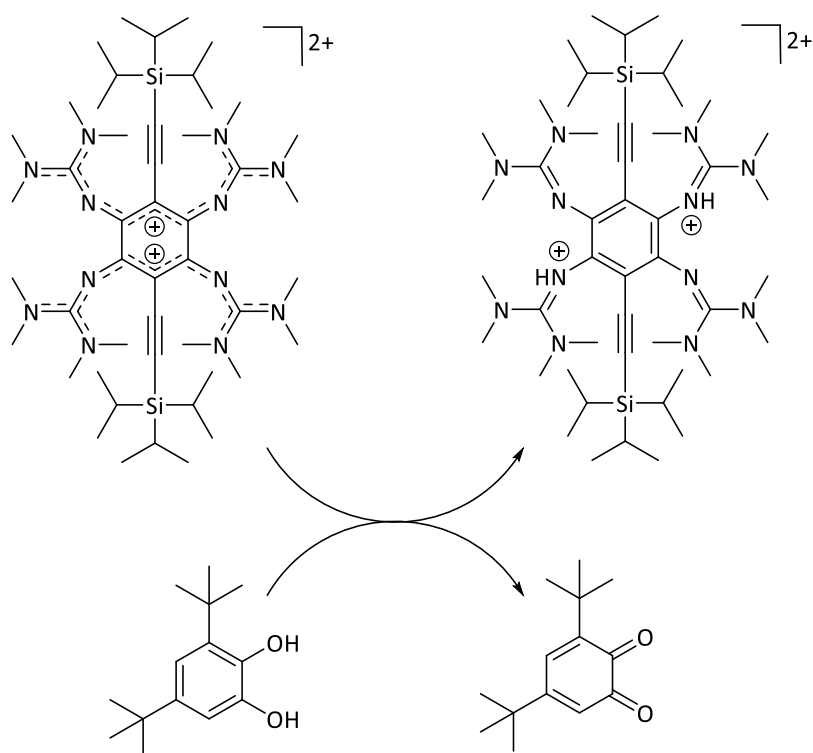
Stoffmengenverhältnis 1 (PF ₆) ₂ : <i>p</i> -Methoxythiophenol	1 : 2
<i>p</i> -Methoxythiophenol	1.200 mg / 0.0085 mmol
1 (PF ₆) ₂	5.008 mg / 0.00423 mmol
CD ₃ CN	500 µl

4 Experimenteller Teil

Zeit (min)	Umsatz $\mathbf{1}(\text{PF}_6)_2$ (%)
2	39
5	52
14	75
23	81
90	86
180	93
240	93
1140	93

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (199.87 MHz, CD_3CN) von der Umsetzung von $\mathbf{1}(\text{PF}_6)_2$ und *p*-Methoxythiophenol



4.2.14 PCET-Reaktion zwischen 3,5-Ditertbutylcatechol und **1**²⁺

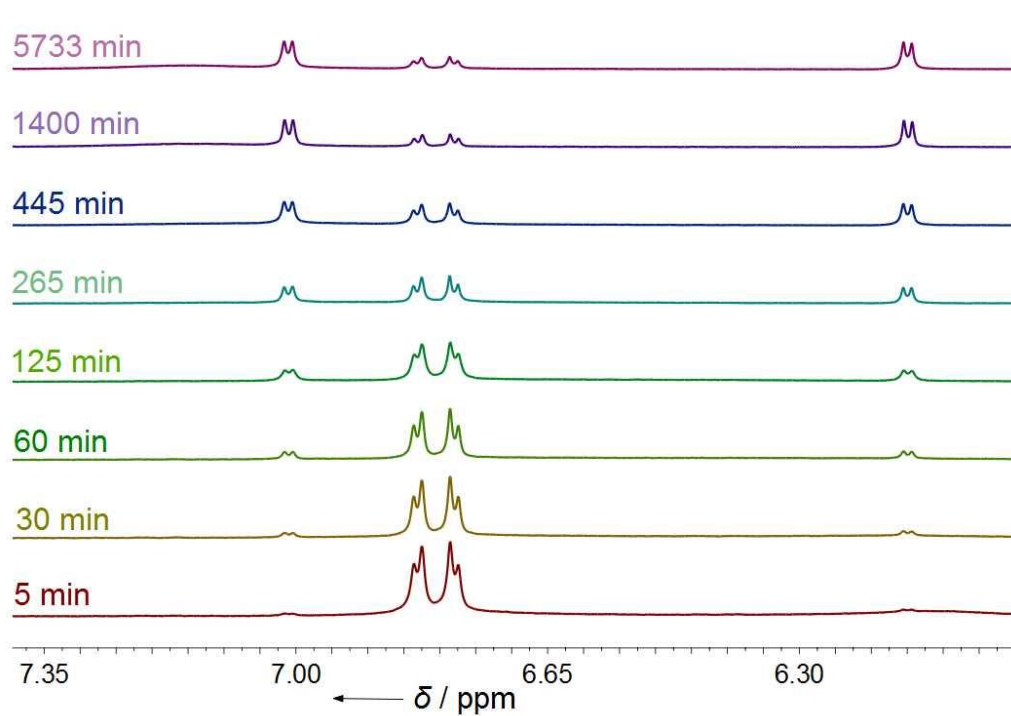
Die ¹H-NMR-Experimente werden unter Argonatmosphäre in Young-NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Feststoffe **1**(PF₆)₂, 3,5-Ditertbutylcatechol und Hexamethylbenzol als interner Standard werden in 500 µl CD₃CN gelöst. Der Reaktionsumsatz wird über das Verhältnis der ¹H-NMR-Integrale bestimmt.

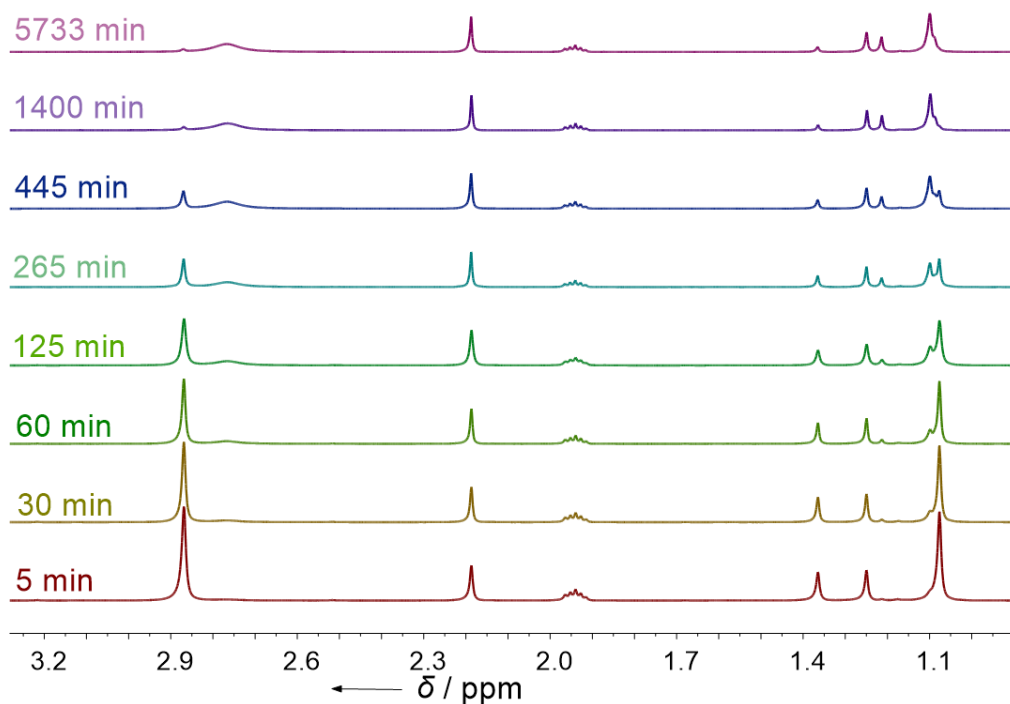
Stoffmengenverhältnis 1 (PF ₆) ₂ : 3,5-Ditertbutylcatechol	1 : 1.21
Hexamethylbenzol	1.65 mg
3,5-Ditertbutylcatechol	2.406 mg / 0.0108 mmol
1 (PF ₆) ₂	10.51 mg / 0.0089 mmol
CD ₃ CN	500 µl

4 Experimenteller Teil

Zeit (min)	Umsatz 3,5-Ditertbutylcatechol (%) (NMR-Signal um Faktor 1.21 korrigiert)	Umsatz 1 (PF ₆) ₂ (%)
5	4	4
30	12	10
60	21	19
125	29	31
198	43	42
265	48	48
384	70	68
445	77	72
1400	87	92
1868	88	93
5733	92	94

¹H NMR-Spektren (199.87 MHz, CD₃CN) von der Umsetzung von **1**(PF₆)₂ und 3,5-Ditertbutylcatechol

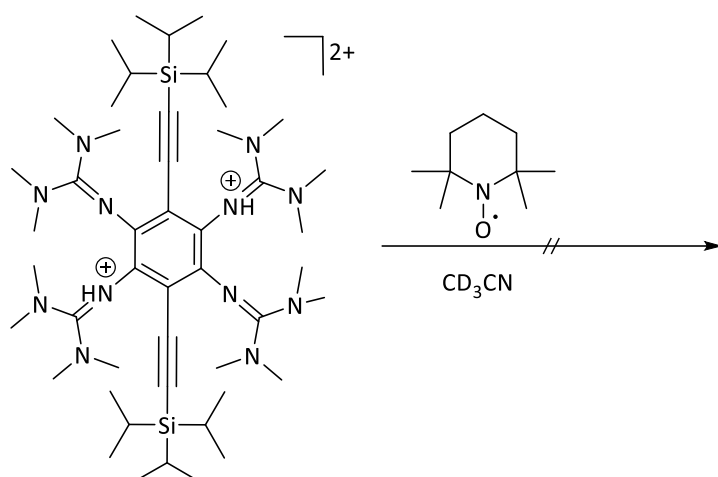




Fluoreszenzkinetiken der PCET-Reaktion zwischen **1**(PF₆) und 3,5-Ditertbutylcatechol

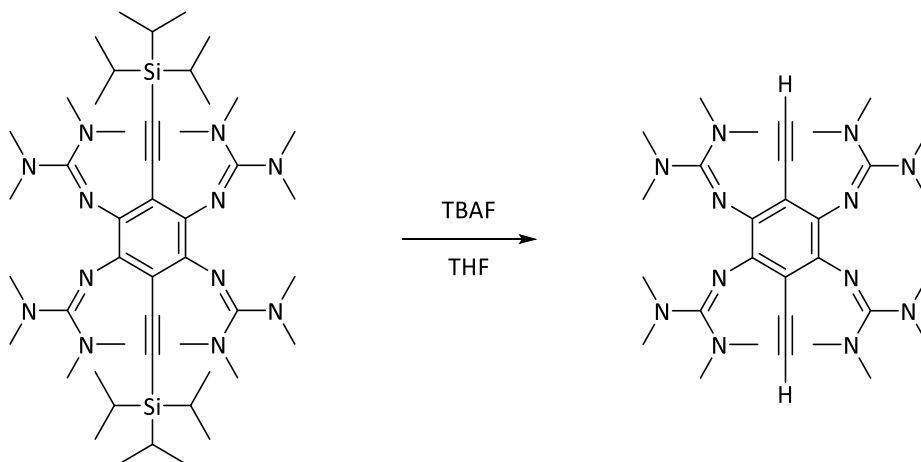
Die Experimente werden in einer verschließbaren Fluoreszenzküvette ($d = 10$ mm) unter Argonatmosphäre durchgeführt. Das Zeitintervall zwischen den einzelnen Messpunkten beträgt 1 min. Es wird die Fluoreszenzintensität bei 505 nm (Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 417$ nm) aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität wird auf den Plateaubereich am Ende der Reaktion normiert.

Reaktion	Lösungsmittel	Catecholüberschuss	$c(\text{GFA}^{2+})$ (M)	$c(\text{Catechol})$ (M)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Detektorspannung (V)
1	CH ₃ CN	90 eq.	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.97 \cdot 10^{-3}$	417	505	600
2	CH ₃ CN	105 eq.	$3.59 \cdot 10^{-5}$	$3.76 \cdot 10^{-3}$	417	505	550
3	CH ₃ CN	50 eq.	$3.93 \cdot 10^{-5}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	417	505	550
4	CH ₃ CN	10 eq.	$3.59 \cdot 10^{-5}$	$3.76 \cdot 10^{-4}$	417	505	550
5	DMSO	10 eq.	$3.66 \cdot 10^{-5}$	$3.76 \cdot 10^{-4}$	417	505	500
6	DMSO	100 eq.	$2.00 \cdot 10^{-5}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	417	505	550

4.2.15 Zugabe von TEMPO zu $[\text{H}_2\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$ 

Stoffmengenverhältnis	1 : 2
$[\text{H}_2\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO)	
TEMPO	1.42 mg / 0.0085 mmol
$[\text{H}_2\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$	5.37 mg / 0.0042 mmol

Die Zugabe von 2.0 eq TEMPO (Argonatmosphäre, Young-NMR-Röhrchen) zu $[\text{H}_2\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$ führte auch nach Tagen zu keinen messbaren Änderungen in den NMR- und ESR-Spektren.

4.2.16 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bis-(ethinyl)-benzol (Bis(ethinyl)ttmgb), **3**

1 (400 mg, 0.448 mmol, 1.0 eq.) und THF (15 ml) werden unter Rühren auf 50 °C erwärmt, bis sich eine gelbe Lösung bildet. Daraufhin wird Tetrabutylammoniumfluorid (1.0 ml, 1.0 mmol, 1 M in THF, 2.2 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei 50 °C gerührt, wodurch eine gelbe Suspension entsteht. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet. Nach Umkristallisation in Toluol (ca. 18 ml) wird **3** in Form gelber Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 203 mg (0.35 mmol, 78 %).

Elementaranalyse ($C_{30}H_{50}N_{12}$, $M = 578.81 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 62.25%	H: 8.71 %	N: 29.04 %
gef.:	C: 62.33 %	H: 8.59 %	N: 29.12 %

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

δ (Dichlormethan- d_2) = 3.05 (s, 2H), 2.74 (s, 48H) ppm.

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

δ (Toluol- d_8) = 39.2 ppm. Quartäre Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 579.4354 $[M+H]^+$, gef. 579.4357 (100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3260 (w), 2928 (w), 2084 (w), 1592 (s), 1374 (m), 1139 (m) cm^{-1} .

UV-Vis:

Toluol ($c = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 313 (12500), 420 (6200) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$) = 500 nm.

Quantenausbeute:

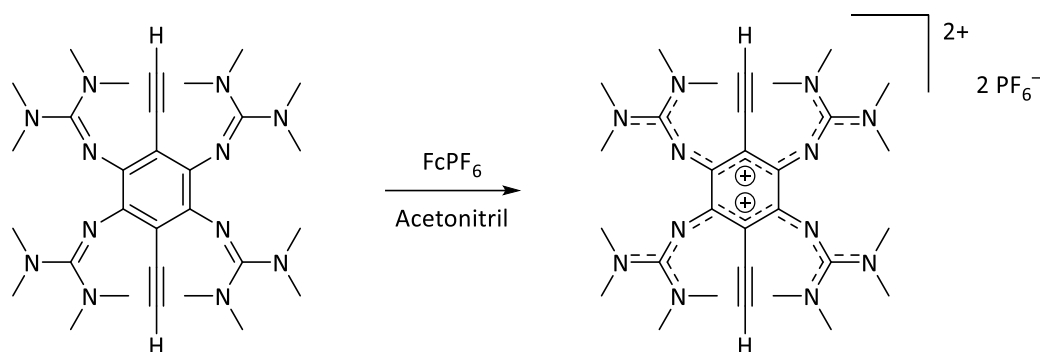
Φ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$) = 0.12

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc/Fc⁺ referenziert):

$E_{1/2} = -0.61 \text{ V (3/3}^{2+})$.

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{12}$: $M_r = 578.82$, $0.40 \times 0.40 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.042(2) \text{ \AA}$, $b = 13.544(3) \text{ \AA}$, $c = 21.997(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96.36(3)^\circ$, $V = 3269.5(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.176 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.769$ bis 30.085° , gemessene Reflexe: 64616, unabh.: 9576, $R_{\text{int}} = 0.0758$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0575$, $wR_2 = 0.1551$. CCDC Nr.: 1991508.

4.2.17 Synthese von **3**(PF₆)₂

3 (20 mg, 0.035 mmol, 1.00 eq.) und Ferroceniumhexafluorophosphat (23 mg, 0.069 mmol, 1.97 eq.) werden mit Acetonitril (3 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt, wodurch ein tiefgrünes Gemisch entsteht. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether (4 × 3 ml) gewaschen. Der grüne Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 27 mg (0.031 mmol, 89 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung erhalten werden.

Elementaranalyse (C₃₀H₅₀N₁₂P₂F₁₂, *M* = 868.74 g mol⁻¹):

ber.:	C: 41.48 %	H: 5.50 %	N: 19.35 %	P: 7.13 %	F: 26.24 %
gef.:	C: 42.22 %	H: 6.19 %	N: 19.61 %		

¹H-NMR (399.89 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 3.60 (s, 2 H), 2.88 (s, 48 H) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 167.7, 157.1, 95.5, 86.2, 78.3, 40.7 ppm.

¹⁹F-NMR (376.27 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = -72.89 (d, *J* = 706 Hz) ppm.

³¹P-NMR (161.88 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = -144.62 (sept, *J* = 706 Hz) ppm.

¹³C/¹H-HSQC-NMR:

δ (Acetonitril-d₃) = 3.60/86.2, 2.88/40.7 ppm.

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 723.3918 [M-PF₆]⁺, gef. 723.3927 (100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3284 (w), 2959 (w), 1508 (m), 841 (s), 558 (s) cm⁻¹.

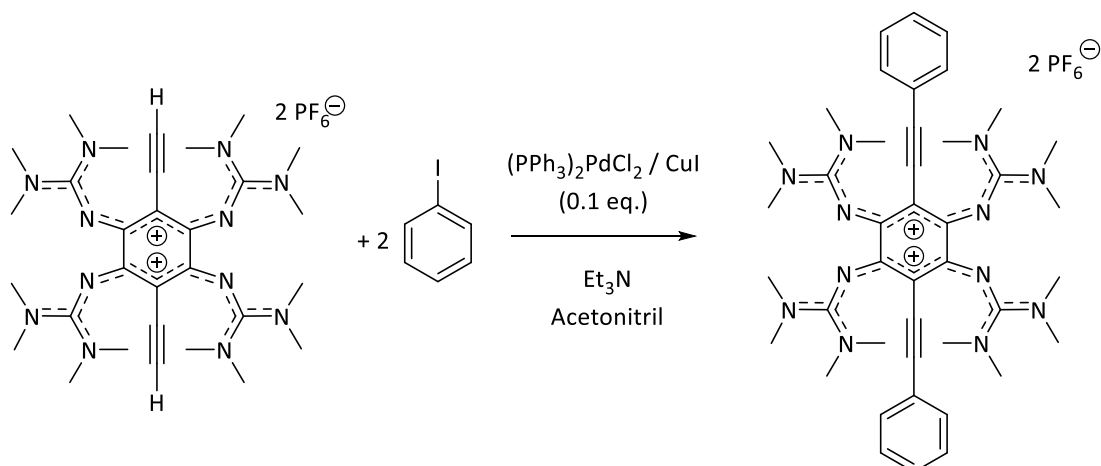
UV-Vis:

Acetonitril ($c = 2.0 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\max} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 219 (39200), 274 (17700, \text{Schulter}), 330 (11600), 433 (32300)$ nm.

Kristallstrukturdaten (Bruker D8 Venture):

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{F}_{12}$: $M_r = 868.76$, $0.37 \times 0.16 \times 0.03$ mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.1867(3)$ Å, $b = 9.6449(4)$ Å, $c = 12.7910(5)$ Å, $\alpha = 98.638(2)^\circ$, $\beta = 93.595(2)^\circ$, $\gamma = 93.039(2)^\circ$, $V = 994.56(7)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.450$ Mg m⁻³, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 120$ K, θ_{range} 2.140 bis 35.070°, gemessene Reflexe: 56442, unabh.: 8752, $R_{\text{int}} = 0.0457$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0394$, $wR_2 = 0.1158$.
CCDC Nr.: 1991528.

4.2.18 Sonogashira-Kupplung von $3(\text{PF}_6)_2$ mit Iodbenzol

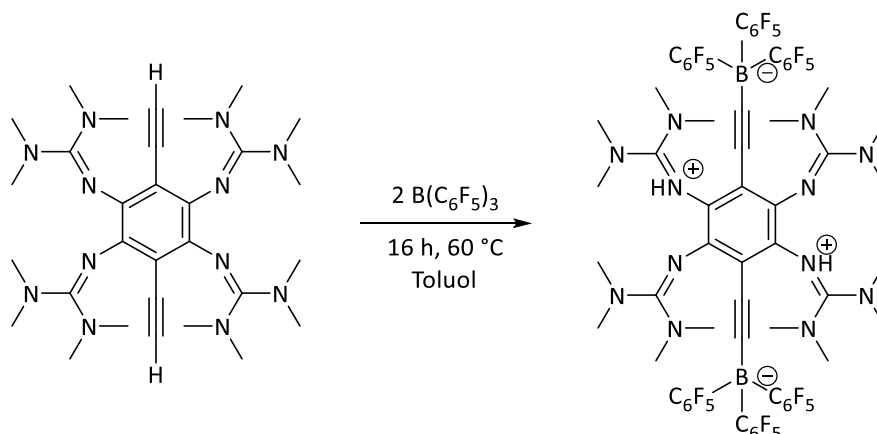
$3(\text{PF}_6)_2$ (27 mg, 0.031 mmol, 1 eq.), CuI (0.6 mg, 0.003 mmol, 0.1 eq.) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (2.1 mg, 0.003 mmol, 0.1 eq.) werden vorgelegt und mit Iodbenzol (12.6 mg, 7 μl , 0.062 mmol, 2 eq.), Acetonitril (4 ml) und Triethylamin (6 ml) versetzt. Die dunkle, grünbraune Lösung wird für 64 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und mit Diethylether (2·3 ml) gewaschen. Aufreinigung erfolgt durch Ausfällen mittels Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung (3 ml) des Rohproduktes. Die Lösung über dem dunklen Niederschlag wird abfiltriert und verworfen und der dunkelgrüne Feststoff getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

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

δ (Acetonitril- d_3) = 7.66-7.59 (m, Aryl-H), 2.94 (s, Guanidin-H) ppm. Stark verunreinigt.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 801.4387 $[\text{M}-\text{PF}_6-\text{C}_6\text{H}_5+2\text{H}]^+$, gef. 801.4409 (100 %), ber. 877.4700 $[\text{M}-\text{PF}_6+2\text{H}]^+$, gef. 877.4726 (71 %), ber. 731.4980 $[\text{M}-2\text{PF}_6+\text{H}]^+$ gef. 731.4997 (13 %).

4.2.19 Synthese von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ 

3 (30 mg, 0.052 mmol, 1.0 eq.) und Tris(pentafluorophenyl)boran (53 mg, 0.104 mmol, 2.0 eq.) werden mit Toluol (5 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag in gelber Lösung. Die Lösung wird abfiltriert und verworfen und der Rückstand mit Toluol (2 × 5 ml) und Diethylether (2 × 4 ml) gewaschen. Der gelbe Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 54 mg (0.034 mmol, 65 %) Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei Raumtemperatur gewonnen.

Elementaranalyse ($\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}_{12}$, $M = 1602.78 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 49.46 %	H: 3.14 %	N: 10.49 %	B: 1.35 %	F: 35.56 %
gef.:	C: 48.55 %	H: 3.60 %	N: 10.43 %		

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

δ (Aceton- d_6) = 5.62 (s, 2 H), 3.02 (s, 24 H), 2.45 (s, 24 H) ppm.

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

δ (Aceton- d_6) = -20.75 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz):

δ (Aceton- d_6) = -132.4, -164.3, -167.8 ppm.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 1603.4061 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 1603.4059 (100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3353 (w), 2927 (w), 1559 (s), 1457 (s), 1086 (m), 977 (m) cm^{-1} .

UV-Vis:

Dichlormethan ($c = 4.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

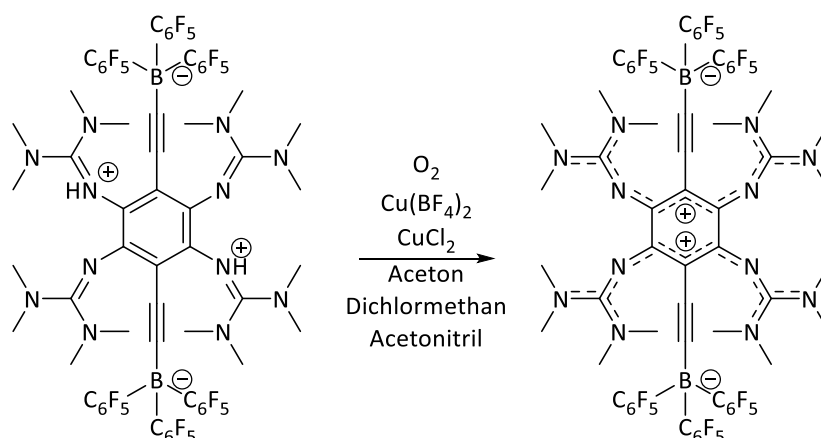
λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 260 (20400, Schulter), 299 (23600), 315 (20300, Schulter), 401 (8300) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Dichlormethan, $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$) = 445 nm.

Kristallstrukturdaten (Bruker D8 Venture):

$\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}_{12} \cdot 4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $M_r = 1942.50$, $0.23 \times 0.19 \times 0.13 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.1206(8) \text{ \AA}$, $b = 13.7496(8) \text{ \AA}$, $c = 14.4682(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.328(2)^\circ$, $\beta = 90.630(3)^\circ$, $\gamma = 113.604(2)^\circ$, $V = 2040.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.581 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, θ_{range} 2.191 bis 29.584° , gemessene Reflexe: 68628, unabh.: 11429, $R_{\text{int}} = 0.0395$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0486$, $wR_2 = 0.1471$. CCDC Nr.: 1991515.

4.2.20 Synthese von $[3^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ 

$[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]$ (54 mg, 34 μmol , 1.0 eq.) wird mit Dichlormethan (5 ml) und Aceton (8 ml) versetzt, was zu einer gelben Suspension führt. Dann werden 0.4 ml einer Lösung von $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril (18 mg in 10 ml) und 0.4 ml einer Lösung von CuCl_2 in Acetonitril (7 mg in 10 ml) zugegeben, entsprechend einer Zugabe von 1.7 μmol (0.05 eq.) der Kupfersalze. Das Reaktionsgemisch wird mit O_2 -Gas gesättigt, wodurch eine grüne Lösung entsteht und für 3 h bei 50 °C gerührt. Daraufhin wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit Diethylether (3×5 ml) und Dichlormethan (2×1 ml) gewaschen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonlösung erhalten werden. Ausbeute: 24 mg (15 μmol , 44 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}_{12}$, $MW = 1600.77 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 49.42 %	H: 3.02 %	N: 10.50 %	B: 1.35 %	F: 35.60 %
gef.:	C: 49.94 %	H: 3.28 %	N: 10.68 %		

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

δ (THF- d_8) = 2.77 (s, 48 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz):

δ (THF- d_8) = 150.2, 148.6, 140.1, 138.4, 136.7, 105.7, 40.1 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz):

δ (THF- d_8) = -131.7, -164.7, -168.3 ppm.

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

δ (THF- d_8) = -20.71 ppm.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 1601.3905 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 1601.3891 (12 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2928$ (w), 1642 (m), 1512 (s), 1462 (s), 1382 (m), 1092 (m), 973 (m) cm^{-1} .

UV-Vis:

THF ($c = 1.4 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm):

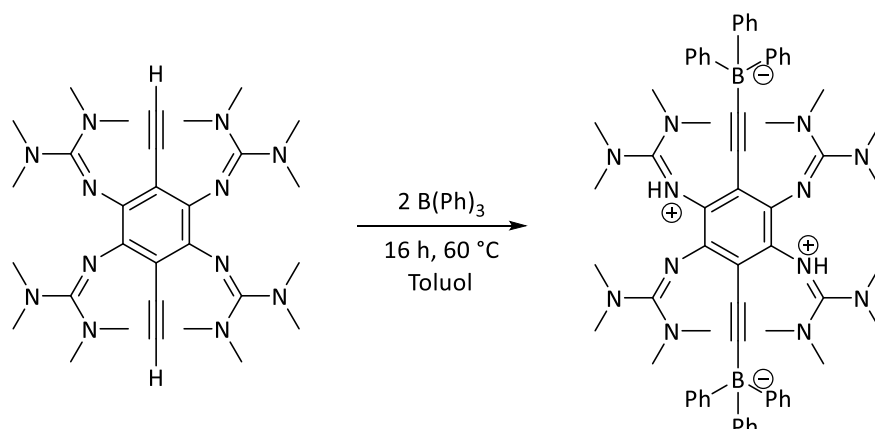
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 299$ (43700), 323 (23800, Schulter), 455 (296000) nm.

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc/Fc⁺ referenziert):

$E_{1/2} = -0.83$ V ($[\mathbf{3}^{2+}(\text{BCF})_2^{2-}]/[\mathbf{3}(\text{BCF})_2^{2-}]$).

Kristallstrukturdaten (Bruker D8 Venture):

$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{F}_{30} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$: $M_r = 1600.78$, $0.37 \times 0.268 \times 0.257$ mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.5320(10)$ Å, $b = 16.2347(12)$ Å, $c = 16.3380(11)$ Å, $\alpha = 68.479(2)^\circ$, $\beta = 89.404(3)^\circ$, $\gamma = 87.235(3)^\circ$, $V = 3335.0(4)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.594$ Mg m⁻³, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 100$ K, θ_{range} 2.54 bis 27.39°, gemessene Reflexe: 129445, unabh.: 15394, $R_{\text{int}} = 0.0579$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0457$, $wR_2 = 0.1225$. CCDC Nr.: 1991511.

4.2.21 Synthese von $[\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}(\text{BPh}_3)_2^{2-}]$ 

3 (20 mg, 0.035 mmol, 1.0 eq.) und Triphenylboran (16.7 mg, 0.069 mmol, 2.0 eq.) werden mit Toluol (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Es bildet sich ein beigefarbener Niederschlag in gelber Lösung. Die Lösung wird abfiltriert und verworfen und der Rückstand mit Toluol (2 × 3 ml) und Diethylether (2 × 4 ml) gewaschen. Der Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet.

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

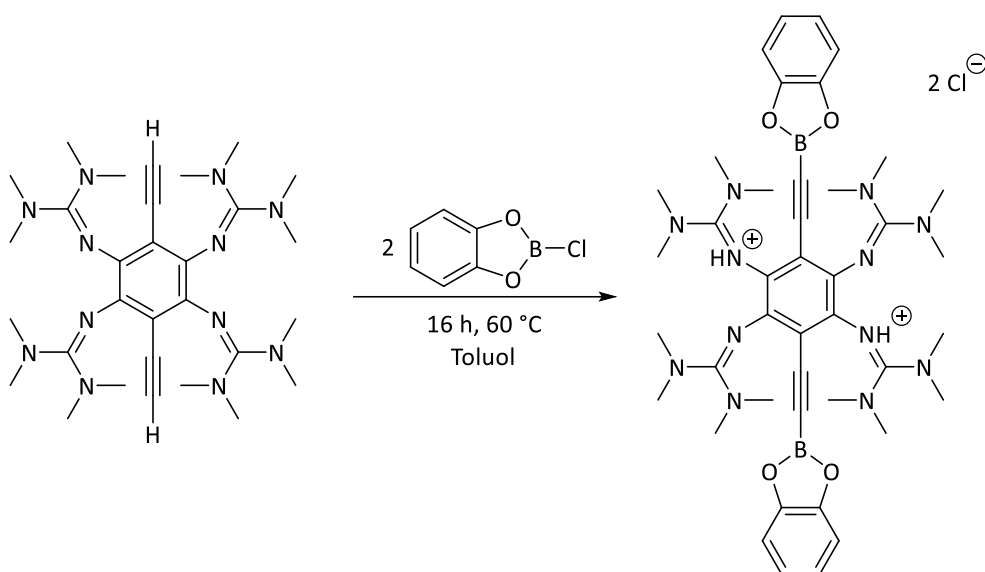
δ (CD_2Cl_2) = 7.47-7.29 (m, 12 H), 7.07-7.03 (m, 12 H), 6.96-6.91 (m, 6 H), 2.71 (s, 48 H) ppm.

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

δ (CD_2Cl_2) = -11.62 ppm.

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 1063.6877 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gef. 1063.6945 (70 %), ber. 821.5615 $[\text{M}-\text{BPh}_3]^+$, gef. 821.5651 (100 %),

4.2.22 Synthese von $[\text{H}_2\mathbf{3}(\text{catB})_2]\text{Cl}_2$ 

3 (20 mg, 0.035 mmol, 1.0 eq.) und B-Chlorocatecholboran (10.7 mg, 0.069 mmol, 2.0 eq.) werden mit Toluol (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag in schwach gelber Lösung. Die Lösung wird abfiltriert und verworfen und der Rückstand mit Toluol (2 × 3 ml) und Diethylether (2 × 4 ml) gewaschen. Der gelbe Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 22 mg (0.023 mmol, 65 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl}$, $M = 960.44 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 52.52 %	H: 6.30 %	N: 17.50 %	B: 2.25 %	O: 6.66 %
gef.:	C: 52.49 %	H: 6.64 %	N: 17.04 %		

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

δ (CD_2Cl_2) = 6.71 (s, 8 H), 5.20 (s, 2 H), 2.98 (s, 24 H), 2.91 (s, 24 H) ppm.

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

δ (CD_2Cl_2) = 161.8, 150.5, 132.6, 120.1, 109.6, 99.1, 92.3, 74.3, 41.2, 41.1 ppm.

$^{13}\text{C}/^1\text{H-HSQC-NMR}$:

δ (Acetonitril- d_3) = 2.98/41.2, 2.91/41.2 ppm.

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

δ (CD_2Cl_2) = 11.16 ppm.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 402.2440 $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$, gef. 402.2438 (100 %).

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3252 (w), 2938 (m), 1614 (s), 1526 (s), 1487 (s), 1404 (s), 1352 (s), 1293 (s), 1232 (s), 1172 (s), 1050 (vs), 725 (s) cm^{-1} .

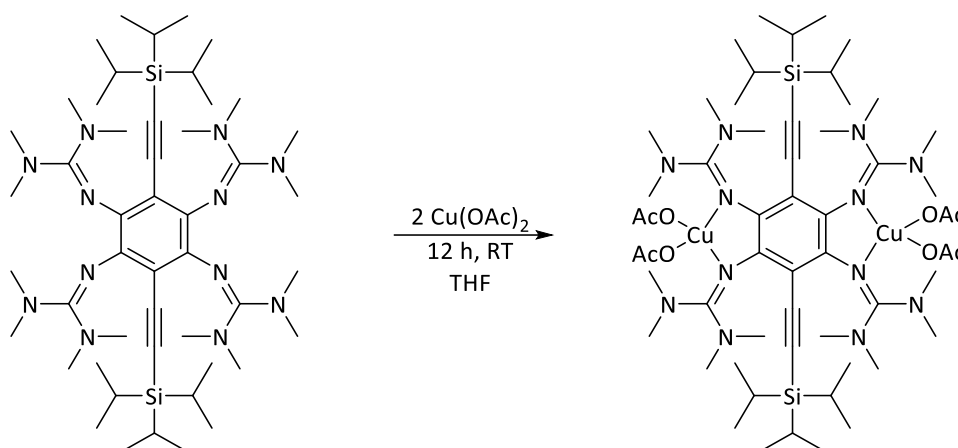
UV-Vis:

Dichlormethan ($c = 2.7 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\max} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 243 (22300), 289 (27700), 337 (7100), 429 (6900)$ nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (Dichlormethan, $\lambda_{\text{exc}} = 429$ nm) = 484 nm.

4.2.23 Synthese von $[1(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ 

Zu **1** (40 mg, 0.045 mmol, 1.0 eq.) und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (16 mg, 0.090 mmol, 2.0 eq.) wird THF (5 ml) zugegeben. Es bildet sich eine grüne Lösung, welche anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan (3×3 ml) extrahiert. Die Dichlormethan-Phase wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt, bevor das Produkt mit Pentan (3×2 ml) gewaschen wird. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung gewonnen. Ausbeute: 42 mg (25.4 μmol , 55 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{56}\text{H}_{102}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{O}_8\text{Si}_2$, $M = 1254.77 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 53.60 %	H: 8.19 %	N: 13.40 %	Si: 4.48 %	Cu: 10.20 %	O: 10.20 %
gef.:	C: 53.61 %	H: 8.69 %	N: 13.31 %			

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 1012.6379 $[\text{M}-\text{Cu}(\text{OAc})_3]^+$, gef. 1012.6410 (100 %).

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2935$ (m), 2864 (m), 2110 (w), 1507 (s), 1373 (s), 1258 (s), 996 (s), 797 (s), 673 (s) cm^{-1} .

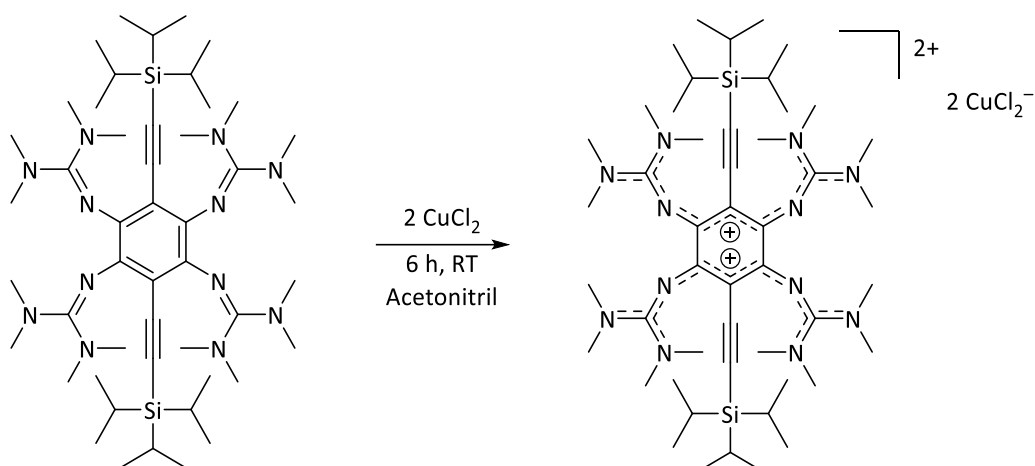
UV-Vis:

THF ($c = 1.13 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 277$ (67600), 313 (47000), 331 (33300), 438 (15600) nm.

Kristallstrukturdaten (Bruker D8 Venture):

$\text{C}_{56}\text{H}_{102}\text{N}_{12}\text{Si}_2\text{Cu}_2\text{O}_8 \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$: $M_r = 1418.97$, $0.29 \times 0.28 \times 0.18 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.7704(10) \text{ \AA}$, $b = 14.1329(12) \text{ \AA}$, $c = 14.6383(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.953(3)^\circ$, $\beta = 97.771(3)^\circ$, $\gamma = 111.910(3)^\circ$, $V = 1929.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.221 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 102 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.54$ bis 29.13° , gemessene Reflexe: 117076, unabh.: 10370, $R_{\text{int}} = 0.0306$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0747$. CCDC Nr.: 1991509.

4.2.24 Synthese von $1(\text{CuCl}_2)_2$ 

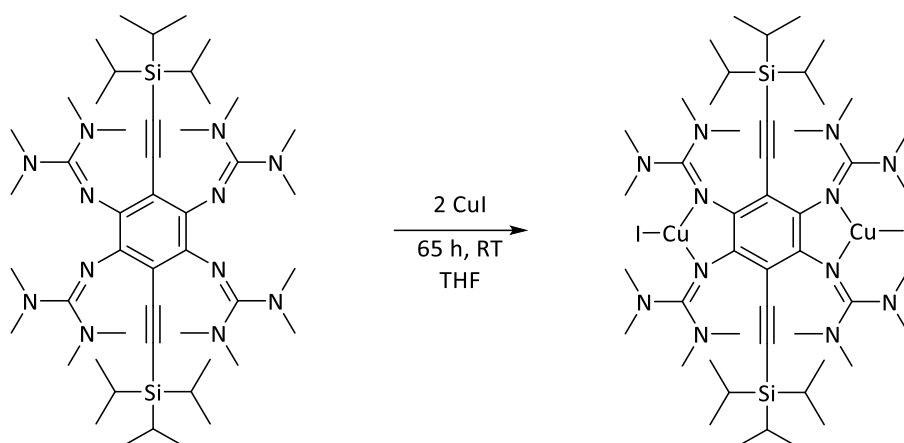
Zu einer Lösung von CuCl_2 (14.3 mg, 0.107 mmol, 1.9 eq.) in Acetonitril (10 ml) wird **1** (50 mg, 0.056 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort grün. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird die tiefgrüne Lösung mit Diethylether (40 ml) überschichtet und 6 Tage bei -20°C gelagert, was zur Bildung von grünen Nadeln führt, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Das Lösungsmittel wird abfiltriert und die grünen Nadeln mit Diethylether ($2 \times 10 \text{ ml}$) gewaschen.

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{Si}_2$, $M = 1160.37 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 49.68%	H: 7.82 %	N: 14.49 %	Si: 4.84 %	Cu: 10.95	Cl: 12.22 %
gef.:	C: 47.55 %	H: 7.32 %	N: 14.23 %			

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

$[\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Si}_2]^{2+} [\text{CuCl}_2]^{-2}$: $M_r = 1160.37$, $0.25 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.077(2) \text{ \AA}$, $b = 12.699(3) \text{ \AA}$, $c = 13.607(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 115.31(3)^\circ$, $\beta = 107.04(3)^\circ$, $\gamma = 92.61(3)^\circ$, $V = 1475.3(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.306 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.765 \text{ bis } 30.078^\circ$, gemessene Reflexe: 25134, indep: 8616, $R_{\text{int}} = 0.0983$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0452$, $wR_2 = 0.1095$. CCDC Nr.: 1991507.

4.2.25 Synthese von [1(CuI)₂]

1 (50.0 mg, 56 μmol , 1.0 eq.) und CuI (21.4 mg, 112 μmol , 2.0 eq.) werden mit THF (7 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 65 h bei Raumtemperatur gerührt, wodurch eine grüne Suspension entsteht. Das Lösungsmittel wird abfiltriert und der Niederschlag mit Acetonitril (3×5 ml) gewaschen. Das Produkt wird unter vermindertem Druck getrocknet und [1(CuI)₂] wird als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 58.4 mg (46 μmol , 82 %). Gelbe Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine Lösung des Komplexes in THF erhalten.

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{Si}_2$, $M = 1272.40 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 45.31 %	H: 7.13 %	N: 13.21 %	Si: 4.41 %	Cu: 9.99 %	I: 19.95 %
gef.:	C: 45.52 %	H: 7.31 %	N: 12.91 %			

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Dichlormethan-d₂) = 2.84 (s, 48 H), 1.10 (m, 42 H) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 40.4, 19.2, 12.7 ppm. Quartäre Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 1271.3704 [M+H]⁺, gef. 1271.3805 (1 %); ber. 1081.5363 [M-CuI+H]⁺, gef. 1081.5381 (100 %); ber. 891.7023 [M-(CuI)₂+H]⁺, gef. 891.7039 (47 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2939 (m), 2866 (m), 2119 (m), 1520 (s), 1464 (m), 1418 (s), 1405 (s), 1387 (s), 1154 (m) cm^{-1} .

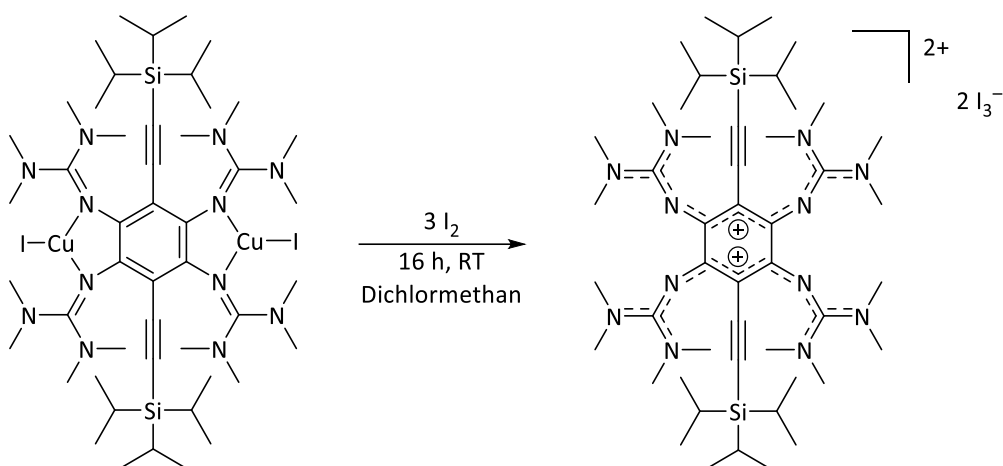
UV-Vis:

Dichlormethan ($c = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 235 (37000), 331 (8000), 343 (8000), 447 (11000) nm.

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

$C_{48}H_{90}N_{12}Si_2Cu_2I_2$: $M_r = 1272.37$, $0.50 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.3390(19) \text{ \AA}$, $b = 11.092(2) \text{ \AA}$, $c = 15.089(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.77(3)^\circ$, $\beta = 72.18(3)^\circ$, $\gamma = 88.47(3)^\circ$, $V = 1485.6(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.422 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.266$ bis 30.122° , gemessene Reflexe: 25190, unabh.: 8691, $R_{\text{int}} = 0.0684$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0386$, $wR_2 = 0.0835$.
CCDC Nr.: 1991513.

4.2.26 Synthese von $1(I_3)_2$ 

$[1(CuI)_2]$ (58.4 mg, 45.9 μmol , 1.0 eq.), Iod (36.9 mg, 137.7 μmol , 3.0 eq.) und Dichlormethan (5 ml) werden für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, was zu einer tiefgrünen Lösung führt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird ein dunkles Öl erhalten, das in Acetonitril löslich ist. Dunkle Kristalle von 1^{2+} mit I_3^- als Gegenionen können durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung erhalten werden. Ausbeute: 42 mg (25.4 μmol , 55 %).

Elementaranalyse ($C_{48}H_{90}N_{12}Si_2I_6$, $M = 1652.89 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 34.88%	H: 5.49%	N: 10.17%	Si: 3.40%	I: 46.07%
gef.:	C: 34.59%	H: 5.35%	N: 10.18%		

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2942 \text{ (m)}, 2863 \text{ (m)}, 2129 \text{ (m)}, 1506 \text{ (s)}, 1329 \text{ (s)}, 961 \text{ (s)}, 777 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

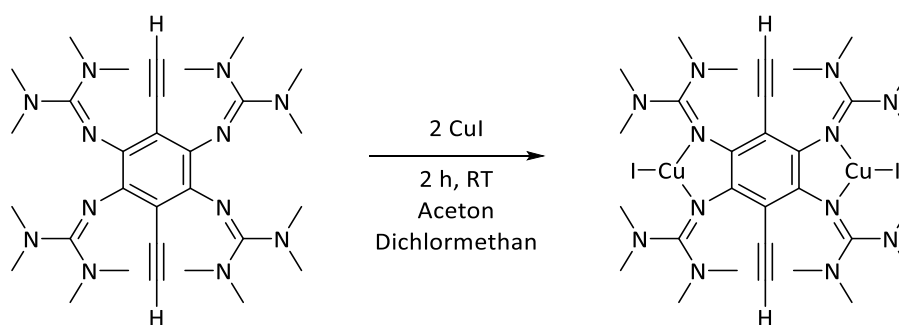
UV-Vis:

Dichlormethan ($c = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 211 (71000), 254 (62000), 290 (110000), 348 (56600), 443 (40500) \text{ nm}$.

Kristallstrukturdaten (Nonius Kappa):

$C_{48}H_{90}N_{12}Si_2I_6$: $M_r = 1652.89$, $0.50 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.901(3) \text{ \AA}$, $b = 15.182(3) \text{ \AA}$, $c = 16.818(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.40(3)^\circ$, $\beta = 90.45(3)^\circ$, $\gamma = 101.66(3)^\circ$, $V = 3222.7(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.702 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.212 \text{ bis } 28.999^\circ$, gemessene Reflexe: 51687, unabh.: 8578, $R_{\text{int}} = 0.1177$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0433$, $wR_2 = 0.1158$.
CCDC Nr.: 1991514.

4.2.27 Synthese von $[3(\text{CuI})_2]$ 

Zu **3** (20 mg, 0.035 mmol, 1.0 eq.) und CuI (13 mg, 0.070 mmol, 2.0 eq.) werden Aceton (4 ml) und Dichlormethan (1.5 ml) zugegeben. Die gelbe Lösung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden daraufhin direkt aus der Reaktionsmischung entnommen. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit Diethylether ($3 \times 3\text{ ml}$) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet, um $[3(\text{CuI})_2]$ als gelben Feststoff zu erhalten. Ausbeute: 21 mg (0.022 mmol, 63 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 959.71\text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 35.64 %	H: 5.02 %	N: 16.09 %	Cu: 12.17 %	I: 24.30 %	Cl: 6.79 %
gef.:	C: 35.22 %	H: 5.02 %	N: 16.74 %			

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

δ (Dichlormethan- d_2) = 3.09 (s, 2 H), 2.85 (s, 48 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz):

δ (Dichlormethan- d_2) = 164.8, 139.5, 105.9, 81.7, 80.7, 40.0 ppm.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z = ber. 769.2695 $[\text{M-CuI}+\text{H}]^+$, gef. 769.2697 (13 %), ber. 831.1918 $[\text{M-Cu}]^+$, gef. 831.2287 (46 %), 578.4281 $[\text{M}-(\text{CuI})_2]^+$, gef. 578.4275 (100%).

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3228 (m), 2933 (w), 2872 (w), 1515 (s), 1386 (s), 1152 (s) cm^{-1} .

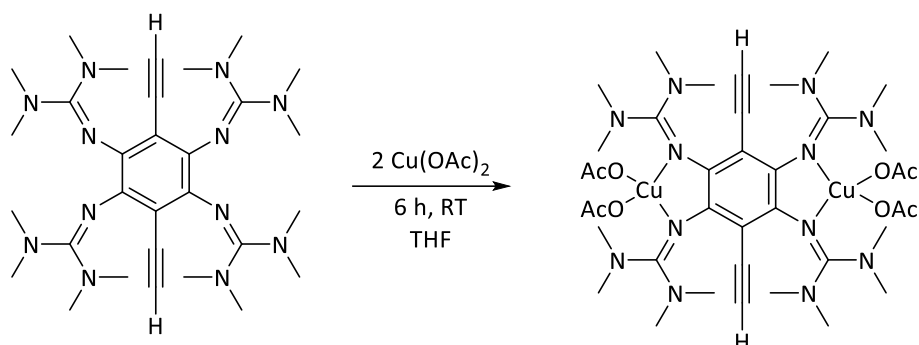
UV-Vis:

Dichlormethan ($c = 1.9 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $d = 1\text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 229 (59500), 294 (34000), 451 (8600) nm.

Kristallstrukturdaten (Bruker D8 Venture):

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $M_r = 1044.62$, $0.104 \times 0.77 \times 0.71\text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pccn*, $a = 14.841(3)\text{ \AA}$, $b = 19.992(4)\text{ \AA}$, $c = 13.952(3)\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4139.6(15)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.676\text{ Mg m}^{-3}$, Mo $\text{K}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$), $T = 100\text{ K}$, θ_{range} 2.037 bis 24.998° , gemessene Reflexe: 137851, unabh.: 3653, $R_{\text{int}} = 0.1216$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.1158$. CCDC Nr.: 1991512.

4.2.28 Synthese von $[3(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ 

Zu **3** (20 mg, 0.035 mmol, 1 eq.) und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (12.5 mg, 0.070 mmol, 2 eq.) wird THF (5 ml) zugegeben. Die Lösung färbt sich braun und wird 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Lagerung bei -20°C über Nacht konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wird mit Pentan (2×2 ml) und Diethylether (3×2 ml) gewaschen. Ausbeute: 18 mg (0.019 mmol, 55 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{O}_8$, $M = 942.08 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 48.45 %	H: 6.63 %	N: 17.84 %	Cu: 13.49 %	O: 13.59 %
gef.:	C: 48.58 %	H: 6.57 %	N: 17.91 %		

MS (HR-ESI⁺):

$m/z = \text{ber. } 700.3710 [\text{M}-\text{Cu}(\text{OAc})_3]^+$, gef. 700.3713 (100 %).

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3304$ (w), 2927 (m), 2088 (w), 1508 (s), 1379 (s), 1327 (s), 1160 (s), 994 (s), 673 (s) cm^{-1} .

UV-Vis:

THF ($c = 1.85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 290$ (33800), 350 (9600), 452 (8300) nm.

Kristallstrukturdaten (Bruker D8 Venture):

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{O}_8 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$: $M_r = 1086.28$, $0.18 \times 0.17 \times 0.12 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 17.0480(18) \text{ \AA}$, $b = 16.536(17) \text{ \AA}$, $c = 18.512(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.629(4)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 5211.2(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.385 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.74$ bis 28.26° , gemessene Reflexe: 287303, unabh.: 12956, $R_{\text{int}} = 0.0505$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0402$, $wR_2 = 0.1028$.
CCDC Nr.: 1991510.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Herrero, B. Lassalle-Kaiser, W. Leibl, A. W. Rutherford, A. Aukauloo, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 456-468. DOI: 10.1016/j.ccr.2007.09.002
- [2] R. I. Cukier, D. G. Nocera, *Annual Review of Physical Chemistry* **1998**, *49*, 337-369. DOI: 10.1146/annurev.physchem.49.1.337
- [3] M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004-5064. DOI: 10.1021/cr0500030
- [4] D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016-4093. DOI: 10.1021/cr200177j
- [5] A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3381-3465. DOI: 10.1021/cr4006654
- [6] J. Piera, J.-E. Bäckvall, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3506-3523. DOI: 10.1002/anie.200700604
- [7] S. Lerch, L.-N. Unkel, M. Brasholz, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 6558-6562. DOI: 10.1002/anie.201402920
- [8] A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 14638-14658. DOI: 10.1002/anie.201505017
- [9] M. T. Huynh, C. W. Anson, A. C. Cavell, S. S. Stahl, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15903-15910. DOI: 10.1021/jacs.6b05797
- [10] *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, **2014**.
- [11] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440-1459. DOI: 10.1039/C2CS35228A
- [12] W. Kaim, B. Schwederski, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1580-1588. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.01.009
- [13] B. Eberle, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 3360-3363. DOI:10.1002/anie.201611189
- [14] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 8578-8590. DOI: 10.1002/chem.201406597
- [15] H.-J. Himmel, *Synlett* **2018**, *29*, 1957-1977. DOI: 10.1055/s-0037-1610156
- [16] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, B. Eberle, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 6039-6050. DOI: 10.1002/ejic.201402840
- [17] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 3102-3108. DOI: 10.1002/ejic.201000118

- [18] B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1683-1696. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02614
- [19] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 1839-1846. DOI: 10.1002/ejic.201000007
- [20] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15828-15839. DOI: 10.1039/C6DT02128J
- [21] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 5288-5297. DOI: 10.1002/chem.201304987
- [22] U. Wild, F. Schön, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 16410-16413. DOI: 10.1002/anie.201709809
- [23] F. Schön, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 8279-8288. DOI: 10.1002/chem.201900583
- [24] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 1620-1631. DOI: 10.1002/ejic.201101366
- [25] S. Angyal, W. Warburton, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1951**, 2492-2494.
- [26] B. Unger, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1846**, *59*, 58-68. DOI: 10.1002/jlac.18460590108
- [27] B. Unger, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1846**, *58*, 18-20. DOI: 10.1002/jlac.18460580104
- [28] A. Strecker, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1861**, *118*, 151-177. DOI: 10.1002/jlac.18611180203
- [29] B. Rott, *HiN - Alexander von Humboldt im Netz. Internationale Zeitschrift für Humboldt-Studien* **2016**, *17*, 82-109. DOI: 10.18443/234
- [30] J. T. Brosnan, M. E. Brosnan, *Molecular Genetics and Metabolism* **2010**, *100*, S49-S52. DOI: 10.1016/j.ymgme.2010.02.020
- [31] G. Wu, S. M. Morris, Jr., *Biochemical Journal* **1998**, *336*, 1-17. DOI: 10.1042/bj3360001
- [32] *The Lancet* **1998**, *352*, 854-865. DOI: 10.1016/S0140-6736(98)07037-8
- [33] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985-1001.
- [34] P. J. Bailey, S. Pace, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *214*, 91-141. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00389-1
- [35] H.-J. Himmel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 1940-1952. DOI: 10.1002/zaac.201200496
- [36] S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 1089-1095. DOI:10.1016/j.ica.2004.10.009
- [37] K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727-735. DOI: 10.1021/cr00027a009

- [38] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Morooka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277-1291. DOI: 10.1021/ja00030a025
- [39] H. Decker, N. Hellmann, E. Jaenicke, B. Lieb, U. Meissner, J. Markl, *Integrative and Comparative Biology* **2007**, *47*, 631-644. DOI: 10.1093/icb/icm063
- [40] M. A. Thorseth, C. S. Letko, T. B. Rauchfuss, A. A. Gewirth, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6158-6162. DOI: 10.1021/ic200386d
- [41] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 1937-1948. DOI: 10.1002/1099-0682(200108)2001:8<1937::aid-ejic1937>3.0.co;2-i
- [42] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3867-3869. DOI: 10.1002/anie.200600351
- [43] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, *2005*, 4879-4890. DOI: 10.1002/ejoc.200500340
- [44] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 1302-1314. DOI: 10.1002/ejic.201000981
- [45] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008*, 5907-5914. DOI: 10.1002/ejoc.200800900
- [46] J. Hornung, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *RSC Advances* **2016**, *6*, 39323-39329. DOI: 10.1039/C6RA04494H
- [47] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1986**, *25*, 1023-1024. DOI: 10.1002/anie.198610231
- [48] T. A. Taton, P. Chen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 1011-1013. DOI: 10.1002/anie.199610111
- [49] J. Broggi, T. Terme, P. Vanelle, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 384-413. DOI: 10.1002/anie.201209060
- [50] E. Doni, J. A. Murphy, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 6073-6087.
- [51] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U. S. Schubert, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438-9484.
- [52] M. Miroshnikov, K. P. Divya, G. Babu, A. Meiyazhagan, L. M. R. Arava, P. M. Ajayan, G. John, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 12370-12386.
- [53] J. A. Kowalski, M. D. Casselman, A. P. Kaur, J. D. Milshtein, C. F. Elliott, S. Modekrutti, N. H. Attanayake, N. Zhang, S. R. Parkin, C. Risko, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 24371-24379.
- [54] F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670-672.
- [55] M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5085-5114. DOI: 10.1021/cr030651o

- [56] J. Ferraris, D. Cowan, V. t. Walatka, J. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948-949.
- [57] J. R. Ames, M. A. Houghtaling, D. L. Terrian, T. P. Mitchell, *Canadian journal of chemistry* **1997**, *75*, 28-36.
- [58] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 115-126. DOI: 10.1002/ejic.200900724
- [59] A. Ziesak, Dissertation thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2017**.
- [60] O. Siri, P. Braunstein, *Chem. Comm.* **2000**, 2223-2224. DOI: 10.1039/B005952H
- [61] T. Wenderski, K. M. Light, D. Ogrin, S. G. Bott, C. J. Harlan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6851-6853. DOI: 10.1016/j.tetlet.2004.07.116
- [62] S. Stang, Dissertation thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2014**.
- [63] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 4833-4845. DOI: 10.1002/ejic.201200679
- [64] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chemische Berichte* **1964**, *97*, 1232-1245. DOI: 10.1002/cber.19640970504
- [65] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillissen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1927-1930. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)99616-3
- [66] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1729-1735. DOI: 10.1016/S0957-4166(98)00152-9
- [67] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 4783-4789. DOI: 10.1002/ejic.201000691
- [68] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111-19125. DOI: 10.1039/C5DT03270A
- [69] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961-7001. DOI: 10.1021/cr100085k
- [70] I. Siewert, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 15078-15091. DOI: 10.1002/chem.201501684
- [71] M. Sjödin, S. Styring, B. Åkermark, L. Sun, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3932-3936.
- [72] H. Kühne, G. W. Brudvig, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 8189-8196.
- [73] D. L. Jenson, A. Evans, B. A. Barry, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 12599-12604.
- [74] S. Y. Reece, D. G. Nocera, *Annual Review of Biochemistry* **2009**, *78*, 673-699. DOI: 10.1146/annurev.biochem.78.080207.092132
- [75] T. F. Markle, J. W. Darcy, J. M. Mayer, *Science Advances* **2018**, *4*, eaat5776. DOI: 10.1126/sciadv.aat5776

- [76] E. C. Gentry, R. R. Knowles, *Accounts Chem. Res.* **2016**, *49*, 1546-1556. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00272
- [77] G. J. Choi, Q. Zhu, D. C. Miller, C. J. Gu, R. R. Knowles, *Nature* **2016**, *539*, 268-271. DOI: 10.1038/nature19811
- [78] X.-Q. Zhu, C.-H. Wang, H. Liang, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 7240-7257. DOI: 10.1021/jo101455m
- [79] D. Lehnherr, Y.-h. Lam, M. C. Nicasri, J. Liu, J. A. Newman, E. L. Regalado, D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 468-478. DOI: 10.1021/jacs.9b10870
- [80] U. Wild, S. Federle, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 11971-11976. DOI: 10.1002/chem.201602236
- [81] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 3791-3800. DOI: 10.1002/ejic.200900399
- [82] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 4770-4782. DOI: 10.1002/ejic.201000315
- [83] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 1620-1631. DOI: 10.1002/ejic.201101366
- [84] T. Hirao, *Coordination chemistry reviews* **2002**, *226*, 81-91.
- [85] V. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10228-10234.
- [86] P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737-9740.
- [87] W. Kaim, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 343-348.
- [88] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2016**, n/a-n/a. DOI: 10.1002/chem.201601169
- [89] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 9430-9441. DOI: 10.1039/c8dt01234b
- [90] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9430-9441. DOI: 10.1039/C8DT01234B
- [91] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chemistry–A European Journal* **1999**, *5*, 2802-2809.
- [92] W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Záliš, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *337*, 163-172. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)01081-2
- [93] S. Ye, B. Sarkar, F. Lissner, T. Schleid, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2103-2106. DOI: 10.1002/anie.200462339
- [94] W. Matheis, W. Kaim, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1990**, *86*, 3337-3339.

- [95] N. Kundu, M. Maity, P. B. Chatterjee, S. J. Teat, A. Endo, M. Chaudhury, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20104-20107. DOI: 10.1021/ja2088986
- [96] S. Wiesner, P. Walter, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, *2016*, 5045-5054. DOI: 10.1002/ejoc.201600978
- [97] C. Krämer, S. Leingang, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16966-16983.
- [98] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D. P. Herten, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 3467-3485. DOI: 10.1039/c4dt03572k
- [99] R. Lorenz, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11016-11029. DOI: 10.1039/C8DT02176G
- [100] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Herten, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3467-3485. DOI: 10.1039/C4DT03572K
- [101] L. Bergmann, G. J. Hedley, T. Baumann, S. Bräse, I. D. W. Samuel, *Science Advances* **2016**, *2*, e1500889. DOI: 10.1126/sciadv.1500889
- [102] T. Gneuß, M. J. Leitzl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8506-8520.
- [103] I. A. Kieffer, R. J. Allen, J. L. Fernandez, J. L. Deobald, B. L. Thompson, J. D. Wimpenny, Z. M. Heiden, *Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 3435-3438. DOI:10.1002/ange.201713174
- [104] A. B. Nepomnyashchii, A. J. Bard, *Accounts Chem. Res.* **2012**, *45*, 1844-1853. DOI: 10.1021/ar200278b
- [105] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, **2006**.
- [106] V. Martínez-Martínez, J. Lim, J. Bañuelos, I. López-Arbeloa, O. Š. Miljanić, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 18023-18029. DOI: 10.1039/C3CP53527D
- [107] A. J. Zuccherro, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Accounts Chem. Res.* **2010**, *43*, 397-408. DOI: 10.1021/ar900218d
- [108] H. T. M. Le, N. S. El-Hamdi, O. Š. Miljanić, *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 5210-5217. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00616
- [109] R. C. Lirag, H. T. M. Le, O. S. Miljanic, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 4304-4306. DOI: 10.1039/C2CC37120K
- [110] A. J. Zuccherro, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11872-11881. DOI: 10.1021/ja061112e
- [111] C. Patze, K. Broedner, F. Rominger, O. Trapp, U. H. F. Bunz, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 13720-13725. DOI: 10.1002/chem.201101871
- [112] E. A. Davey, A. J. Zuccherro, O. Trapp, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7716-7718. DOI: 10.1021/ja202654r
- [113] T. Schwaebel, O. Trapp, U. H. Bunz, *Chemical Science* **2013**, *4*, 273-281.

- [114] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124. DOI: 10.1126/science.1134230
- [115] D. W. Stephan, *Accounts Chem. Res.* **2015**, *48*, 306-316. DOI: 10.1021/ar500375j
- [116] D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229. DOI: 10.1126/science.aaf7229
- [117] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 4968-4971. DOI: 10.1002/anie.200701215
- [118] D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032. DOI: 10.1021/jacs.5b06794
- [119] D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 46-76. DOI: 10.1002/anie.200903708
- [120] L. A. Körte, J. Schwabedissen, M. Soffner, S. Blomeyer, C. G. Reuter, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 8578-8582. DOI: 10.1002/anie.201704097
- [121] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6643-6646. DOI: 10.1002/anie.200901636
- [122] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7751-7760.
- [123] T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367-2378. DOI: 10.1021/om300017u
- [124] M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594-6607. DOI: 10.1021/om1009044
- [125] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396-8397. DOI: 10.1021/ja903650w
- [126] C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2010**, *29*, 125-133. DOI: 10.1021/om9008636
- [127] C. Chen, T. Voss, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Organic Letters* **2011**, *13*, 62-65. DOI: 10.1021/ol102544x
- [128] O. Ekkert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4610-4616. DOI: 10.1021/ja1110283
- [129] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 3360-3363. DOI: 10.1002/anie.201611189
- [130] C. An, X. Guo, M. Baumgarten, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 5240-5245. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00701
- [131] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellström, W. Mammo, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Organic Letters* **2010**, *12*, 4470-4473. DOI: 10.1021/ol1020724
- [132] T. Dallos, M. Hamburger, M. Baumgarten, *Organic Letters* **2011**, *13*, 1936-1939. DOI: 10.1021/ol200250e

- [133] R. C. DeCicco, A. Black, L. Li, N. S. Goroff, *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, 2012, 4699-4704. DOI: 10.1002/ejoc.201200442
- [134] P. Biegger, M. Schaffroth, K. Brodner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Comm.* **2015**, 51, 14844-14847. DOI: 10.1039/C5CC05427C
- [135] A. B. Marco, D. Cortizo-Lacalle, I. Perez-Miqueo, G. Valenti, A. Boni, J. Plas, K. Strutyński, S. De Feyter, F. Paolucci, M. Montes, A. N. Khlobystov, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 6946-6951. DOI: 10.1002/anie.201700271
- [136] H. Zhang, X. Jiang, W. Wu, Y. Mo, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18, 11821-11828. DOI: 10.1039/C6CP00471G
- [137] K. Hohl, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2018**.
- [138] U. Wild, O. Hübner, L. Greb, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Organic Chemistry* **2018**, 2018, 5910-5915. DOI: 10.1002/ejoc.201801378
- [139] I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1999**, 44, 124-129. DOI: 10.1021/je9801922
- [140] H. s. Kim, T. D. Chung, H. Kim, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 498, 209-215. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00413-7
- [141] H. T. Yu, W. J. Colucci, M. L. McLaughlin, M. D. Barkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8449-8454. DOI: 10.1021/ja00048a015
- [142] U. Wild, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 15988-15992. DOI: 10.1002/chem.201903438
- [143] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910. DOI: 10.1021/cr940053x
- [144] J. D. Hayes, L. I. McLellan, *Free Radical Research* **1999**, 31, 273-300. DOI: 10.1080/10715769900300851
- [145] H. Sies, *Free Radical Biology and Medicine* **1999**, 27, 916-921. DOI: 10.1016/S0891-5849(99)00177-X
- [146] Y. Wang, S. Hekimi, *Trends in Cell Biology* **2016**, 26, 367-378. DOI: 10.1016/j.tcb.2015.12.007
- [147] H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 5520-5528. DOI: 10.1002/chem.201605971
- [148] A. J. Bissette, S. P. Fletcher, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 12800-12826. DOI: 10.1002/anie.201303822
- [149] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4470. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)91094-3
- [150] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084-5121. DOI: 10.1039/C1CS15071E

- [151] L.-J. Chen, J. Zhang, J. He, X.-D. Xu, N.-W. Wu, D.-X. Wang, Z. Abliz, H.-B. Yang, *Organometallics* **2011**, *30*, 5590-5594. DOI: 10.1021/om2003317
- [152] J.-H. Li, Y. Liang, Y.-X. Xie, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 4393-4396. DOI: 10.1021/jo0503310
- [153] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2632-2657. DOI: 10.1002/1521-3773(20000804)39:15<2632::Aid-anie2632>3.0.Co;2-f
- [154] V. Vitske, Dissertation thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2012**.
- [155] M. Marcinek, G. Z. Żukowska, W. Wieczorek, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3934-3941. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.045
- [156] D. Mukherjee, S. Shirase, K. Mashima, J. Okuda, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 13326-13329. DOI: 10.1002/anie.201605236
- [157] N. Ishida, W. Ikemoto, M. Narumi, M. Murakami, *Organic Letters* **2011**, *13*, 3008-3011. DOI: 10.1021/ol2008439
- [158] T. Ando, H. Asai, *The Journal of Biochemistry* **1980**, *88*, 255-264. DOI: 10.1093/oxfordjournals.jbchem.a132956
- [159] Y. Gu, H. Pritzkow, W. Siebert, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 373-379. DOI: 10.1002/1099-0682(200102)2001:2<373::Aid-ejic373>3.0.Co;2-6
- [160] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 1336-1350. DOI: 10.1002/chem.200901479
- [161] C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 3156-3167. DOI: 10.1002/ejic.201101325
- [162] B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 1683-1696. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02614
- [163] K. S. Sindhu, G. Anilkumar, *RSC Advances* **2014**, *4*, 27867-27887. DOI: 10.1039/C4RA02416H
- [164] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697-699. DOI: 10.1002/ange.19580702206
- [165] D. B. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351-8354. DOI: 10.1021/jo101589h
- [166] 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. DOI: 10.1021/om100106e
- [167] Nonius, **1998**, p. Data processing software.
- [168] Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**.
- [169] G. Sheldrick, B. A. SADABS, *J. Appl. Crystallogr* **2015**, *48*.
- [170] G. Sheldrick, *Bruker AXS Inc., Madison, WI* **2014**.

- [171] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **1997**, p. Program for Crystal Structure Refinement.
- [172] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122. DOI: 10.1107/S0108767307043930
- [173] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **2017**, p. Program for Chrystal Structure Refinement.
- [174] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. Howard, H. Puschmann, *Journal of applied crystallography* **2009**, *42*, 339-341.
- [175] F. H. Allen, *Acta Cryst. B* **2002**, *58*, 380-388. DOI: 10.1107/s0108768102003890
- [176] V7.3 ed., TURBOMOLE GmbH, since 2007, **2018**, pp. a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007.
- [177] O. Treutler, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 346-354.
- [178] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165-169.
- [179] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [180] A. D. Becke, *J. Chem. Phys* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [181] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of physical chemistry* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [182] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
DOI: 10.1063/1.3382344
- [183] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. DOI: 10.1063/1.463096
- [184] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152.
DOI: 10.1016/s0009-2614(98)00862-8
- [185] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [186] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.
DOI: 10.1016/0009-2614(96)00440-x
- [187] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997-1000.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.997
- [188] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1997**, *264*, 573-578.

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

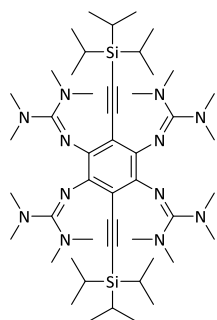
ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
BODIPY	Klasse an Fluoreszenzfarbstoffen (aus engl. <i>boron-dipyrromethene</i>), abgeleitet von 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen.
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
CPET	Konzertierter Protonengekoppelter Elektronentransfer (engl. <i>proton-coupled electron-transfer</i>)
CT	Wechsel in einen ladungsseparierten Zustand (engl.: <i>Charge Transfer</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl.: <i>density functional theory</i>)
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (engl.: <i>deoxyribonucleic acid</i>)
EPT	Elementarreaktion des Elektronen-Protonen-Transfers (engl. <i>electron-proton transfer</i>), gleichzeitige Übertragung von Elektron und Proton.
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
ET	Elektronentransfer
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocen
FLP	frustriertes Lewis-Paar (engl. <i>frustrated Lewis pair</i>)
FT	Fourier Transformation
GFA	Guanidino-funktionalisierte Aromaten
HAT	Wasserstoffatomtransfer (engl. <i>hydrogen atom transfer</i>)
HMBC	<i>Heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	höchstes besetztes MO (engl.: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HSAB	Harte und weiche (Lewis)-Säuren und Basen (engl. <i>hard and soft (Lewis) acids and bases</i>).
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence</i>
IET	Intramolekularer Elektronentransfer (engl. <i>intramolecular electron transfer</i>)
IR	Infrarotstrahlung (ca. 780 nm bis 1 mm)
LUMO	niedrigstes unbesetztes MO (engl.: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MeCN	Acetonitril
MS	Massenspektrometrie

NMR	Kernresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
PCET	Protonengekoppelter Elektronentransfer (engl. <i>proton-coupled electron-transfer</i>)
PT	Protonentransfer
RT	Raumtemperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TD-DFT	zeitabhängige DFT (engl.: <i>Time-dependent density functional theory</i>)
tdmegb	1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol (tdmegb)
THF	Tetrahydrofuran
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgn	1,4,5,8- oder 1,2,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
UV	Ultraviolettstrahlung (ca. 10 bis 380 nm)
Vis	sichtbarer Bereich des Lichts (ca. 380 bis 780 nm, engl.: <i>visible</i>)

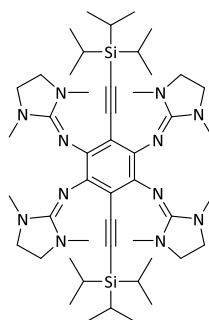
B Symbolverzeichnis

°C	Grad Celsius – Einheit der Temperatur
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) – Einheit der Länge
cm^{-1}	Wellenzahl
ε	Extinktionskoeffizient
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential eines Redoxprozesses in V
E_{ox}	Potential eines Oxidationsprozesses in V
E_{red}	Potential eines Reduktionsprozesses in V
eV	Elektronenvolt ($1 \text{ eV} = 1.6021766208(98) \cdot 10^{-19} \text{ J}$) – Einheit der Energie
J_{A-B}	Magnetische Kopplungskonstante zwischen den Kernen A und B
K	Kelvin – SI-Basiseinheit der Temperatur
M	Molar, Konzentration in mol/l
$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Einheit des Extinktionskoeffizienten, entspricht $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis in der Massenspektroskopie
mg	Milligramm – Einheit der Masse
mol	Mol – SI-Basiseinheit der Stoffmenge
${}^nJ_{A,B}$	Kopplungskonstante (NMR) in Hz zwischen den Kernen A und B
nm	Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) – Einheit der Länge
$\text{p}K_s$	Säurekonstante
ppm	Teile von einer Millionen, Millionstel (engl.: <i>parts per million</i>)
T	Temperatur in °C oder Kelvin
V	Volt – Einheit der Spannung
δ	Chemische Verschiebung in ppm
ε	Molarer Extinktionskoeffizient in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
λ	Wellenlänge in nm
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1} – Energie
τ	Fluoreszenzlebensdauer in ns
Φ	Fluoreszenz-Quantenausbeute

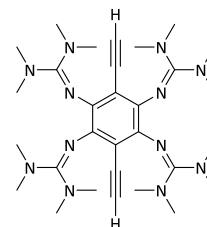
C Verbindungsverzeichnis



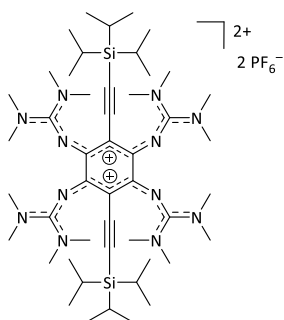
Bis(TIPS-ethynyl)ttmgb, 1
 $C_{48}H_{90}N_{12}Si_2$
 891.50 g/mol



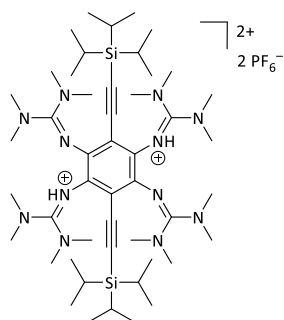
Bis(TIPS-ethynyl)tdmgb, 2
 $C_{48}H_{82}N_{12}Si_2$
 883.44 g/mol



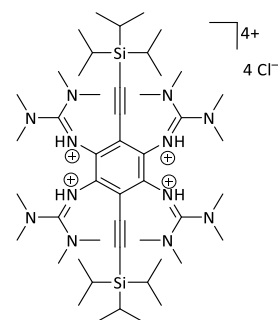
Bis(ethynyl)ttmgb, 3
 $C_{30}H_{50}N_{12}$
 578.81 g/mol



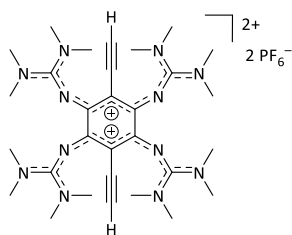
1(PF₆)₂
 $C_{48}H_{90}N_{12}Si_2F_{12}P_2$
 1181.43 g/mol



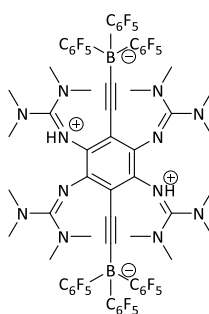
H₂1(PF₆)₂
 $C_{48}H_{92}N_{12}Si_2F_{12}P_2$
 1183.45 g/mol



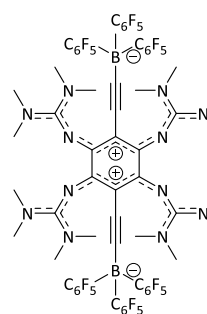
H₄1Cl₄
 $C_{48}H_{94}N_{12}Si_2Cl_4$
 1037.33 g/mol



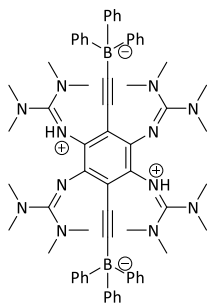
3(PF₆)₂
 $C_{30}H_{50}N_{12}P_2F_{12}$
 868.74 g/mol



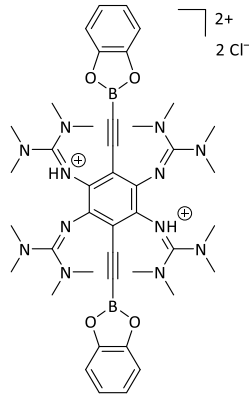
[H₂3²⁺(BCF)₂²⁻
 $C_{66}H_{50}B_2F_{30}N_{12}$
 1602.78 g/mol



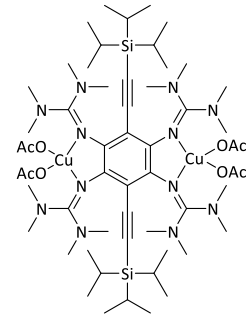
[3²⁺(BCF)₂²⁻
 $C_{66}H_{48}B_2F_{30}N_{12}$
 1600.77 g/mol



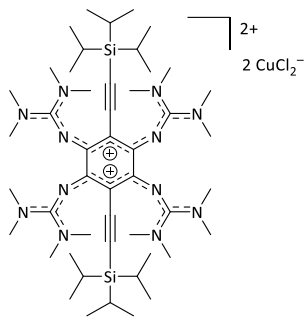
[H₂3²⁺(BPh₃)₂²⁻]
 C₆₆H₈₀B₂N₁₂
 1063.07 g/mol



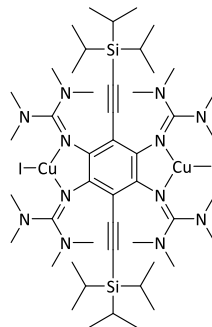
[H₂3²⁺(catB)₂²⁻]
 C₄₅H₆₆B₂N₁₄O₄
 931.62 g/mol



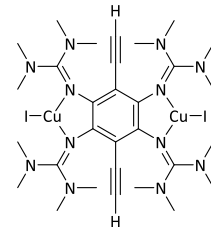
[1(Cu(OAc)₂)₂]
 C₅₆H₁₀₂N₁₂Cu₂O₈Si₂
 1254.77 g/mol



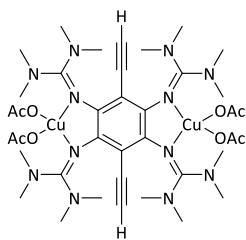
1(CuCl₂)₂
 C₄₈H₉₀N₁₂Cu₂Cl₄Si₂
 1160.37 g/mol



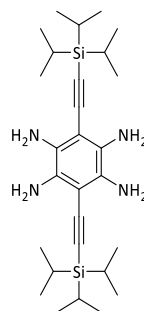
[1(CuI)₂]
 C₄₈H₉₀N₁₂Cu₂I₂Si₂
 1272.40 g/mol



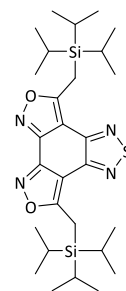
[3(CuI)₂]
 C₃₀H₅₀F₁₂N₁₂Cu₂I₂·CH₂Cl₂
 959.71 g/mol



[3(Cu(OAc)₂)₂]
 C₃₈H₆₂N₁₂Cu₂O₈
 942.08 g/mol



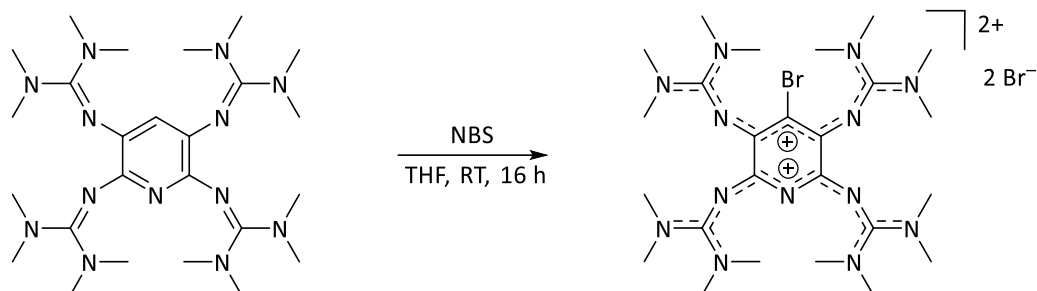
**1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-
 bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]-
 benzol**
 C₂₈H₅₀N₄Si₂
 498.61 g/mol



Ringschlussprodukt
 C₂₈H₄₆N₄O₂SSi₂
 558.93 g/mol

D Weitere Synthesen

Synthese von $(\text{ttmgp-Br})^{2+}\text{Br}_2$



ttmgp (500 mg, 0.94 mmol, 1.0 eq.) wird in THF (40 mL) gelöst, anschließend wird N-Bromsuccinimid (502 mg, 2.82 mmol, 3.0 eq.) zugegeben. Sofort nach der Zugabe färbt sich die anfangs gelbe Lösung dunkelrot und es fällt ein roter Feststoff aus. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird das Lösungsmittel über eine Filterkanüle abfiltriert und der rote Feststoff bei 50 °C mit THF (5 x 120 ml) extrahiert, bis das Filtrat fast farblos war (Entfernen von Succinimid). Anschließend wurde der Rückstand noch einmal mit Et₂O (20 ml) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. $(\text{ttmgpBr})\text{Br}_2$ wird in 86 % Ausbeute (621 mg, 0.81 mmol) als rotviolettes Pulver erhalten.

Elementaranalyse ($\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_{13}\text{Br}_3$, $M = 770.46 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 38.97 % H: 6.28 % N: 23.63 % Br: 31.11 %
 gef.: C: 38.82 % H: 5.91 % N: 23.04 %

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 2.93 (s, 24 H), 2.91 (s, 24 H) ppm.

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 690.25037 $[\text{M-Br}]^+$, gef. 690.25089 (100 %); ber. 305.66610 $[\text{M-Br}_2]^{2+}$, gef. 305.66577 (97 %).

UV-Vis:

Acetonitril ($c = 2.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$):

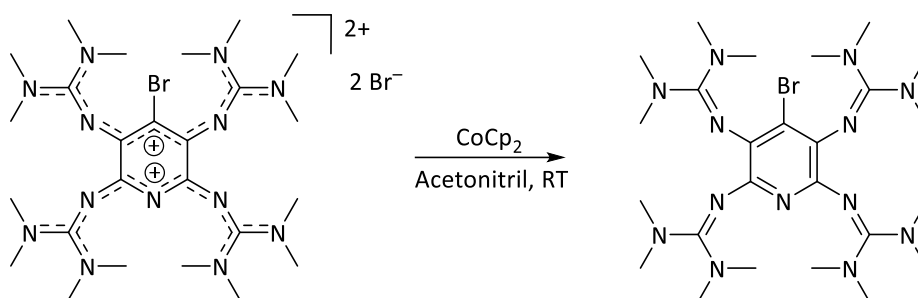
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 219, 370, 520 \text{ nm}$.

Kristallstrukturdaten:

Verbindung	cw37 in P-1
Summenformel	'C ₂₆ H ₅₀ Br ₃ Cl ₂ N ₁₃ '
Molmasse	855.420
Kristalldimension	0.35 x 0.30 x 0.20 mm
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a =1511.2(3) b =1671.1(3) c =1809.4(4) pm alph=108.93(3) beth =112.50(3) gamm =93.41(3) Grad
Zellvolumen	3903.90 x 10**6 pm**3
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte(berechnet)	1.455 g/cm**3
Messgerät	NONIUS KAPPA CCD

Strahlung	MoKa, Graphit-Monochromator
Messtemperatur	100 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	
Messbereich	4.4_ < 2T _ < 60.2 Grad
Messverfahren	O-Scan delta o=1.0 Grad
Scan Geschwindigkeit	80 second/frame
Zahl der	
gemessenen Reflexe	67412
unabhängigen Reflexe	22896 (alle)
beobachteten Reflexe(l.gt.2. sigma)	14145
Zahl der verfeinerten Parameter	825
Maximale Restelektronendichte	1.93 x 10** -6 e/pm**3
Korrekturen	Lorentz und Polarisationsfaktor Exp. Absorptionskorrektur;
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen
Übereinstimmungsfaktoren	R1 = 0.065 Rw = 0.176 F**2 Verf.!!

Synthese von ttmgp-Br



(ttmgpBr)Br₂ (621 mg, 0.81 mmol, 1.0 eq.) wird vorgelegt und anschließend Cobaltocen (CoCp₂) (297 mg, 1.57 mmol, 1.95 eq.) und Acetonitril (50 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird langsam eine Lösung von CoCp₂ in Acetonitril (62 mg CoCp₂ in 8 mL Acetonitril) zugetropft, bis im Gegenlicht keine rötliche Färbung der Reaktionslösung mehr zu erkennen ist. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelbraune Suspension wird unter vermindertem Druck eingeeengt und anschließend mit Et₂O (100 ml) versetzt. Die überstehende Lösung wird von dem ausgefallenen Feststoff (Cobaltocenium-Salz) mit einer Filterkanüle abfiltriert und der Rückstand mit Et₂O (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und der Feststoff mit Hexan (40 ml) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. (ttmgpBr) wird in 88 % Ausbeute (432 mg, 0.71 mmol) als beiges Pulver erhalten.

Elementaranalyse (C₂₅H₄₈N₁₃Br, *M* = 610.65 g mol⁻¹):

ber.:	C: 49.17 %	H: 7.92 %	N: 29.82 %	Br: 13.08 %
gef.:	C: 48.70 %	H: 7.75 %	N: 28.77 %	

¹H-NMR (199.87 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 2.68 (s, 24 H), 2.62 (s, 24 H) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 160.5, 160.1, 148.2, 122.1, 39.9, 39.4 ppm.

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 610.34118 [M+H]⁺, gef. 610.34142 (100 %); ber. 305.67423 [M-2H]²⁺, gef. 305.67327 (91 %).

UV-Vis:

Acetonitril (*c* = 1.00 · 10⁻⁵ M, *d* = 1 cm):

λ_{max} (ε) = 220, 320, 360 nm.

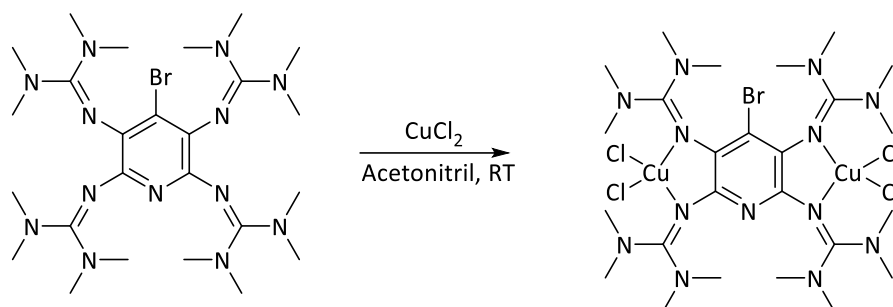
CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, *n*Bu₄NPF₆, auf Fc/Fc⁺ referenziert):

*E*_{1/2} = -0.70 V (GFA/GFA²⁺).

Kristallstrukturdaten:

Verbindung	cwpw04 in Pn
Summenformel	'C25 H48 Br N13'
Molmasse	610.670
Kristalldimension	0.30 x 0.30 x 0.15 mm
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	Pn
Gitterkonstanten	a =1009.0(2) b =1541.5(3) c =1064.4(2) pm alpha=90.000(0) beta=114.07(3) gamma =90.00(0) Grad
Zellvolumen	1511.60 x 10**6 pm**3
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Dichte(berechnet)	1.342 g/cm**3
Messgerät	NONIUS KAPPA CCD
Strahlung	MoKa, Graphit-Monochromator
Messtemperatur	100 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	
Messbereich	4.7_ < 2T _ <61.9 Grad
Messverfahren	O-Scan delta o=1.0 Grad
Scan Geschwindigkeit	40 second/frame
Zahl der	
gemessenen Reflexe	26402
unabhängigen Reflexe	8988 (alle)
beobachteten Reflexe(l.gt.2. sigma)	7584
Zahl der verfeinerten Parameter	379
Maximale Restelektronendichte	2.32 x 10** -6 e/pm**3
Korrekturen	Lorentz und Polarisationsfaktor Exp. Absorptionskorrektur;
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen
Übereinstimmungsfaktoren	R1 = 0.061 Rw = 0.162 F**2 Verf.!!

Kristallisation von [ttmgrp-Br(CuCl₂)₂]

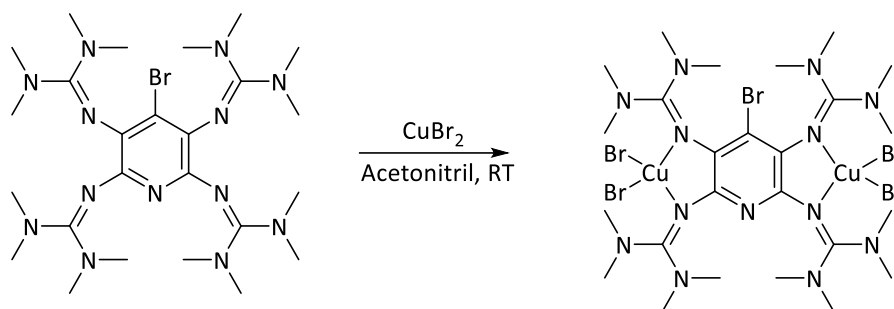


ttmgrpBr (50 mg, 0.082 mmol, 1.0 eq.) und CuCl₂ (21 mg, 0.156 mmol, 1.9 eq.) werden vorgelegt und mit CH₃CN (10 ml) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Et₂O (50ml) überschichtet und über Nacht bei -20 °C aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird über eine Filterkanüle entfernt und der ausgefallene rote Feststoff wurde mit wenig Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dieser Feststoff wird in DCM gelöst. Durch langsame Gasphasendiffusion mit Et₂O im Kühlschrank erhält man einen öligen roten Niederschlag und eine grasgrüne Lösung. Die Lösung wird abgenommen und bei RT gelagert. Über Nacht bilden sich Kristalle, bei denen es sich um den Komplex [ttmgrp-Br(CuCl₂)₂] handelt.

Kristallstrukturdaten:

Verbindung	cwpw10g in P-1
Summenformel	'C ₂₈ H ₅₄ Br Cl ₁₀ Cu ₂ N ₁₃ '
Molmasse	1134.330
Kristalldimension	0.50 x 0.45 x 0.40 mm
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a =1181.8(2) b =1204.8(2) c =1720.7(3) pm α =100.36(3) β =97.27(3) γ =92.62(3) Grad
Zellvolumen	2384.80 x 10 ^{**6} pm ^{**3}
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Dichte(berechnet)	1.580 g/cm ^{**3}
Messgerät	NONIUS KAPPA CCD
Strahlung	MoKa, Graphit-Monochromator
Messtemperatur	120 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	
Messbereich	4.5 < 2 θ < 60.2 Grad
Messverfahren	O-Scan $\Delta\theta$ =1.0 Grad
Scan Geschwindigkeit	20 second/frame
Zahl der gemessenen Reflexe	39702
unabhängigen Reflexe	13922 (alle)
beobachteten Reflexe(I.gt.2. sigma)	10272
Zahl der verfeinerten Parameter	503
Maximale Restelektronendichte	0.89 x 10 ^{**6} e/pm ^{**3}
Korrekturen	Lorentz und Polarisationsfaktor Exp. Absorptionskorrektur;
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen
Übereinstimmungsfaktoren	R1 = 0.039 Rw = 0.091 F ^{**2} Verf.!!

Synthese von [ttmgp-Br(CuBr₂)₂]



ttmgpBr (30 mg, 0.049 mmol, 1.0 eq.) und CuCl₂ (22 mg, 0.098 mmol, 2.0 eq.) werden vorgelegt und mit CH₃CN (2 ml) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Et₂O (10ml) überschichtet und über Nacht bei - 20 °C aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird über eine Filterkanüle entfernt und der ausgefallene rote Feststoff wurde mit wenig Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Durch Gasphasendiffusion von Et₂O in eine Acetonitrillösung konnten Kristalle erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die Konnektivität der Zielstruktur, allerdings ist die Qualität zu schlecht um Bindungslängen und Winkel zu diskutieren.

Der Komplex [ttmgp-Br(CuBr₂)₂] liegt in THF in einem valenztautomerem Gleichgewicht vor. Bei tiefen Temperaturen liegt die paramagnetische Form vor, bei hohen Temperaturen die diamagnetische. Durch VT-UV-Vis Messungen konnten die thermodynamischen Größen des Gleichgewichts bestimmt werden: $\Delta H^0 = 41 \text{ kJ/mol}$ sowie $\Delta S^0 = 151 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

Elementaranalyse (C₂₅H₄₈N₁₃Br₅Cu₂, $M = 1057.36 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 28.40 %	H: 4.58 %	N: 17.22 %	Br: 37.78 %	Cu: 10.08 %
gef.:	C: 27.83 %	H: 4.92 %	N: 16.53 %		

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 3.02 (s, 24 H), 3.00 (s, 24 H) ppm.

MS (HR-ESI⁺):

m/z = ber. 997.9414 [M-Br]⁺, gef. 997.9407; ber. 830.0996 [M-CuBr]⁺, gef. 830.0989.

Liste wissenschaftlicher Beiträge

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf nationalen und internationalen Konferenzen vorgestellt.

Publikationen:

- I. *„Probing the Proton-Coupled Electron-Transfer (PCET) Reactivity of a Cross-Conjugated Cruciform Chromophore by Redox-State-Dependent Fluorescence“*
C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry, A European Journal* **2019**, 25, 3781-3785.
Doi: [10.1002/chem.201900268](https://doi.org/10.1002/chem.201900268)
Die Rechte zur Adaption der oben genannten Publikation wurden über RightsLink® eingeholt.
- II. *„1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-diethynyl-benzenes: Fluorescent Probes, Redox-Active Ligands and Strong Organic Electron Donors“*
C. Wagner, F. Kreis, D. Popp, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry, A European Journal* **2020**, 26, 10336-10347.
Doi: [10.1002/chem.202001557](https://doi.org/10.1002/chem.202001557)

Beiträge auf Konferenzen und Workshops:

- I. *„Synthese eines redoxaktiven, fluoreszierenden guanidino-funktionalisierten Aromaten“*
Vortrag, Skilizium, Andermatt, Schweiz, **2017**
- II. *„Guanidino-funktionalisierte Aromaten als redoxaktive, fluoreszierende Liganden“*
Posterpräsentation, 14. Koordinationschemietreffen, Heidelberg, **2018**
- III. *„Guanidino-funktionalisierte Aromaten als redoxaktive, fluoreszierende Liganden“*
Vortrag, Skilizium, Les Crosets, Schweiz, **2018**
- IV. *„Cruciform Guanidino-Functionalized Aromatics as Chromophores in Proton-Coupled Electron-Transfer Reactions“*
Poster with flash oral presentation, 7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands, Lisbon, Portugal, **2018**
- V. *„Guanidino-funktionalisierte Aromaten als redoxaktive, fluoreszierende Liganden“*
Tandemvortrag, Skilizium, Lenzerheide, Schweiz, **2019**

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich allen Menschen danken, die mich in der langen Zeit der Promotion unterstützt haben. Ohne sie wäre das Ergebnis nicht so gut ausgefallen.

An erster Stelle gilt mein Dank *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel*. Vielen Dank für die Anregungen, Ideen und Hilfestellungen, durch die meine Forschungsarbeit so manche Wendung erfahren hat. Das alles hat die Zeit im Arbeitskreis zu einer spannenden gemacht.

Bei *Prof. Peter Comba* möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Der Arbeitsgruppe von *Prof. Bunz* danke ich für die unkomplizierte Nutzung der Messinstrumente für die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten und -lebensdauern.

Bei *Dr. Dumitrou Arian* bedanke ich mich für die Hilfe mit dem Fluoreszenzspektrometer.

Ich danke von tiefstem Herzen allen Mitgliedern und Mitarbeitern des AK Himmel und Greb für die schöne Zeit im und außerhalb des Labors, sei es im Kaffeezimmer, im Café Botanik, auf der Skipiste, am oder im Neckar. Bei *Karin Gissmann* möchte ich mich für die aufbauenden Worte und lustigen Geschichten bedanken und natürlich für die Hilfe mit den Verwaltungsangelegenheiten, von denen die Abrechnung für das Skiseminar der größte Brocken war.

Das X-Ray Team mit *Jana Elias, Anna Widera, Ute Wild, Johanna Osterbrink* und *Lizzy Kaifer* verdient großen Respekt für die Sorgfalt und Präzision bei den Kristallmessungen. Vielen Dank dafür. *Olaf Hübner, Arne Wagner, Julian Horn* und *Jean Thusek* gehören oder gehörten dem IT-Team an, bei denen ich mich auch bedanken möchte. Da im Zweifel fast jedes Geräteproblem ein potentiell IT-Problem ist, trifft man sich häufiger.

Und nun zu meinen Laborkollegen:

Stefanie Federle danke ich für die Gesellschaft als ich noch ganz alleine in meiner Box im Großraumlabor gelebt habe: Es war ein sehr schönes halbes Jahr in dem ich dein „Betreuer“ sein durfte. Mein lieber Laborkollege *Florian Schön* soll nicht unerwähnt bleiben: *Flo*, vielen Dank für die unkomplizierte und lustige Zeit! Diesen Dank kann ich für die anderen Laborkollegen, *Lena Steuer* und *Marco Werr* nur wiederholen! *Lena* für die Entwicklung einer Weltneuheit (und hohen Kunst): Das Schlepperbier. Außerdem sind wir unverbrüchliche Mitstreiter was das Voranbringen von Randsportarten ist. *Simone Leingang* möchte ich ein großes Dankeschön aussprechen. Nicht nur, weil es mit uns jungen wilden Menschen im Labor sicherlich nicht immer einfach ist. Sondern vor allem für die Synthese des widerspenstigen Liganden, mit zu vielen Stufen und einer stark schwankenden Ausbeute. Ohne diese Hilfe hätte ich wahrscheinlich die meiste Zeit nur Ligand nachgezogen, daher wollte ich an dieser Stelle deine Arbeit ausdrücklich würdigen. Bei der Aufzählung der Laborkollegen fehlt natürlich noch *Christoph Krämer*, dem ich nicht nur für die Einführung in die obskuren Rituale des SQUID danke, sondern auch für seine Unterstützung im Laboralltag.

Damit ist der Übergang gemacht zum SQUID-Team, namentlich *Christoph, Lena, Sebastian Haaf* und natürlich *Rudi Eitel*. Hier fehlen mir die Worte und ich mache es kurz: Es tut mir leid! Außerdem durfte ich noch Teil des NMR-Teams sein, das im Laufe der Jahre mit wechselnder Besetzung die Antiquität zu pflegen hatte. Dank *Benjamin Eberle, Roxi, Sebastian Litters, Ute, Lukas Lohmeyer* und vielen

anderen haben wir es weiter geschafft als es sich die Macher von XWinNMR jemals erträumt hatten zu hoffen.

Roxi danke ich für die schöne Zeit, wovon ein Höhepunkt die Reise nach Lissabon war. Ohne dich hätte ich mit Sicherheit, genau wie *Thomas Kothe*, einige der Top-Attraktionen der Stadt übersehen. *Hendrik Herrmann*, der Mann, der alle Hockeysportarten beherrscht! An dem einen Tag noch gegen Dauerrivalen VfB Stuttgart auf dem Platz, am nächsten mit Phosgen Azine synthetisiert, abends ein Käsebrot (ca. 1 kg) verputzt, nur um dann im Wasser wieder der Terrier zu sein. Auf der Rückfahrt teilen wir uns dann Nudeln mit selbstgemachtem Pesto aus der Mülltüte. Du siehst meine Bewunderung ist riesengroß! Danke für alles. *Alexandra Ziesak* danke ich für unbeschwerte Stunden mit interessanten musikalischen Darbietungen aus sehr unterschiedlichen Genres...West Side Story, Frozen, Die Hüte, um nur wenige zu nennen. Auch bei den anderen Ehemaligen möchte ich mich bedanken, dass ich so herzlich im Arbeitskreis aufgenommen wurde, vor allem bei *Arne*, *Sven Wiesner*, *David Schrempp* und *Simone Stang*, mit der ich meine erste Praktikumsgruppe betreut habe. *Olaf Hübner* danke ich für die großartige Unterstützung bei den quantenchemischen Rechnungen, die in dieser Arbeit Eingang gefunden haben, vor allem aber für den einzigartigen Humor. Meine Bewunderung ist allerdings am größten was deine Skitechnik angeht! An dir ist ein großer Skispringer verloren gegangen. Dank *Markus Frick* weiß ich, dass man an heißen Tagen am besten eine heiße Kartoffel dabei hat und wenn es kalt ist der Schnee am besten im Bademantel geschippt wird. Ansonsten ist Schnee auch für ein Gesichtsiglu nicht schlecht.

Ich danke natürlich sehr meinen Forschungspraktikanten *Philippe Wagner* (und seiner charmanten Nutzung von *igrec* im Deutschen), *Sebastian Grieger* (mit einem großen Talent mir schlechte Nachrichten beizubringen, für die du meist nichts konntest), *Constanze Sydow* (die mir interessante Einblicke in den Leistungssport gewährte) und *Dennis Popp* (ich kann keine Lasagne essen ohne wenigstens zu schmunzeln), sowie meinen Bachelorstudenten *Felix Zeller* (mit den besten Filterkanülen der Welt) und *Franka Kreis*. Alle waren stets sehr fleißig und motiviert und es war ohne Ausnahme eine gute Zeit, in der ich interessante junge Menschen kennenlernen durfte. Und so habe ich gewiss von ihnen ähnlich viel gelernt wie sie von mir. Im Falle von *Franka* hätte ich es nicht besser treffen können. Erst Studentin im Grundpraktikum in meiner Gruppe und dann meine Bachelorstudentin. Und nicht nur deswegen schließt sich damit ein *Kreis*.

Das Unterwasserhockeyteam des TCO Weinheim war für mich in all dieser Zeit ein Mittelpunkt meines Lebens und ich habe allen sehr viel zu verdanken. Neben all der Freundschaft, dem Spaß und den Glücksgefühlen im und außerhalb des Wassers war es vor allem ein großartiger Ausgleich. Von den vielen sportlichen Erfolgen waren die Höhepunkte gewiss der Gewinn der Deutschen Meisterschaft in den Jahren 2017 und 2018.

Bei *Johanna* stehe ich tief in der Schuld. Neben der großen Hilfe bei dem Korrekturlesen dieser Arbeit auch für das Auflegen und das Lösen fast all meiner Kristallstrukturen seitdem sie im Arbeitskreis ist. Vielen Dank für deine großen Mühen! Und für die lebenserhaltende Versorgung während der Corona-Monate. Dafür und für deine Freundschaft danke ich dir sehr.

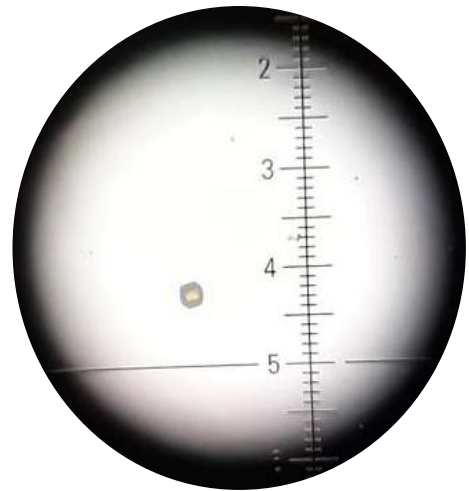
Für meine effizienten Korrekturleser ein großes Dankeschön! Diese waren *Johanna*, *Lena*, *Flo*, *Sebastian H.*, *Marco*, *Lukas L.*, *Hendrik* und *Sabina*. Dank euch ist es ein gelungenes Ergebnis.

Schließlich möchte ich mich noch bei einigen Menschen bedanken, die ich schon aus meiner Zeit vor der Uni kenne. Der wissenschaftlich Erkenntnisgewinn ist ein schwieriges und dennoch lohnendes Ziel. Unter anderen haben mich darauf aufmerksam gemacht *Prof.^a Gisele Daltrini Felice* und *Jonga*. Geht

man in der Zeit noch weiter zurück kommt man zu *Dona Neuma* und *Seu Sebastião*, denen ich sehr viel zu verdanken habe.

Und natürlich meinen Eltern, die mich mehr als nur eine Welt kennenlernen ließen. Euch danke ich für die Unterstützung während der langen Uni-Zeit, genau wie *Sabina Hillebrandt* und ihren Eltern. Liebe *Sabina*, ich bin sehr gespannt was noch alles kommt! Es ist wunderbar jemanden wie dich an meiner Seite zu haben, der so energiegeladen alle Facetten des Lebens umarmt. Mit dir ans Ende der Welt zu gehen ist nicht nur so ein Spruch, sondern das Beste was passieren kann.

Und das ist der Schlusspunkt



Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Guanidino-funktionalisierte Aromaten mit Redoxabhängiger Fluoreszenz“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. 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.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. 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 (Conrad Wagner)