

Neue redoxaktive Oligoguanidine:
Synthese und Anwendung in Koordinationschemie und
Protonengekoppeltem Elektronentransfer

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Lena Steuer
aus Heidelberg

2022

Neue redoxaktive Oligoguanidine:
Synthese und Anwendung in Koordinationschemie und
Protonengekoppeltem Elektronentransfer

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Lena Steuer
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 08.04.2022

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

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde von November 2017 bis Oktober 2021 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der vorgestellten Ergebnisse konnte im Rahmen von Forschungspraktika von meinen Praktikanten Kathleen Fuchs, Christopher Hüßler und Maximilian Schulz erhalten werden. Weite Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wie aus der Liste wissenschaftlicher Beiträge am Ende dieser Arbeit zu entnehmen sind.

Für Dina und Irma

*„Das Leben ist der Prozess, der die
unwahrscheinlichsten Zustände verwirklicht.“*

Antoine de St Exupéry

Kurzzusammenfassung

Redoxaktive Liganden sowie deren Komplexe spielen sowohl in der Natur in Enzymen als auch industriell in der Katalyse eine wichtige Rolle. In der Arbeitsgruppe *Himmel* wurden in diesem Kontext die guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) sowie deren Untergruppe die guanidino-funktionalisierten Dioxolene (GFD) entwickelt. Bei GFA-Liganden sind zumeist nur der neutrale und der dikationische Zustand stabil, für flexible Anwendungen sind allerdings zusätzliche stabile Oxidationsstufen von Bedeutung. In dieser Arbeit wird die erstmalige Synthese von GFA auf Dibenzo[1,4]dioxin-Basis vorgestellt. Die neuartigen Verbindungen sind die ersten GFA, die im Cyclovoltammogramm vier Ein-Elektronenoxidationen zeigen, und sich demnach, wie Hybride aus den GFA und GFD verhalten.

Besonders Kupferkomplexe haben in Kombination mit redoxaktiven Liganden interessante Eigenschaften und Anwendungen gezeigt, weshalb mit den neuen Liganden dinukleare Cu(II)-Komplexe synthetisiert wurden und eine intramolekulare Elektronenübertragung vom Liganden auf die Metallzentren untersucht wurde. Dabei konnte der Einfluss der Donorstärke der Liganden, der Härte der Coliganden, sowie des Lösungsmittels und der Temperatur gezeigt werden.

Zum besseren Verständnis der Cu-Guanidin-Bindung wurden mit zwei GFA eine Reihe an dinuklearen MCl_2 -Vergleichskomplexen synthetisiert. Neben Verbindungen mit den Übergangsmetallen Co, Ni, Cu und Zn, gelang erstmals die Synthese von GFA-Komplexen mit Mn und Fe. Anhand dieser Reihe wurden die Unterschiede in der Metall-Guanidin-Bindung, basierend auf den Festkörper- sowie den berechneten Strukturen, analysiert und die Sonderrolle der Cu-Guanidin-Bindung in dieser Serie gezeigt. Durch verschiedene strukturelle Besonderheiten wie Koordinationsmodus, Cu-Stickstoff-Bindung sowie Versatz aus der Aromatenebene wird für die Cu-Komplexe ein außergewöhnlich hoher π -Beitrag zur Metall-Guanidin-Bindung möglich. Bei den übrigen Metallen ist der π -Beitrag deutlich geringer ausgeprägt.

Als weitere Möglichkeit höher oxidierte Zustände zugänglich zu machen, wurde im letzten Teil der Arbeit die Erweiterung des Ligandensystems durch zusätzliche Guanidinofunktionen in Betracht gezogen. Dazu wurden dendrimerartige Oligoguanidine synthetisiert, in denen erstmals zwölf Guanidinogruppen – vier direkt und acht in der Peripherie – mit einem aromatischen Kern verknüpft wurden. Die Oligoguanidine sind starke Elektronendonoren mit Redoxpotentialen von bis zu $E_{1/2} = -0.85$ V und bilden sehr stabile dikationische Salze. Die Oxidation nimmt vor allem Einfluss auf den aromatischen Kern sowie die inneren Guanidinogruppen, die Funktionalisierungen in der Peripherie bleiben nahezu unberührt und behalten somit ihren stark Brønsted-basischen Charakter. Sie eignen Oligoguanidine sich daher in ihrer oxidierten Form sowohl als Protonen- als auch Elektronenakzeptoren und sind dementsprechend prädestiniert für protonengekoppelte Elektronentransferreaktionen (PCET), was in dieser Arbeit durch ihre Anwendung als Reagenzien in einer intramolekularen Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion gezeigt werden konnte.

Abstract

Redox-active ligands as well as their complexes play an important role both in nature in enzymes and industrially in catalysis. In this context, guanidino-functionalized aromatics (GFAs) and its particular the guanidino-functionalized dioxolenes (GFDs) were developed in the *Himmel* group. For GFA ligands, often only the neutral and dicationic redox states are stable, but for applications additional stable oxidation states are desirable. In this work, the first synthesis of dibenzo[1,4]dioxin-based GFAs is presented. The novel compounds are the first GFAs to exhibit four reversible one-electron oxidations in the cyclic voltammogram, and accordingly, behave like hybrids of the GFAs and GFDs.

Copper complexes in particular have shown interesting properties and applications in combination with redox-active ligands, therefore dinuclear Cu(II) complexes were synthesized with the new ligands and intramolecular electron transfer from the ligand to the metal centers was investigated. The influence of the donor strength of the ligands, the hardness of the coligands, and the solvent and temperature on the electronic structure were demonstrated.

To better understand Cu-guanidine bonding, a series of dinuclear MCl_2 complexes were synthesized using two representative GFAs. In addition to dinuclear Co, Ni, Cu, and Zn complexes, the synthesis of GFA complexes with Mn and Fe was achieved for the first time. Using this series, the differences in metal-guanidine bonding, based on the solid-state as well as the calculated structures, were analyzed and the special role of Cu-guanidine bonding in this series evidenced. Various structural features such as coordination geometry, Cu-nitrogen bonding as well as displacement of the metal from the aromatic plane, indicate an exceptionally high π -contribution to the metal-guanidine bond in the Cu complexes. For the other metals, the π -contribution is less pronounced.

In the last part of the work the extension of the ligand system by additional guanidino functions was considered as another possibility to access higher redox states. For this purpose, the first dendrimer-like oligoguanidines were synthesized in which twelve guanidino groups – four directly and eight in the periphery – were linked to an aromatic core. The oligoguanidines are strong electron donors with redox potentials up to $E_{1/2} = -0.85$ V and form very stable salts of the dicationic salts. The oxidation mainly affects the aromatic core as well as the inner guanidino groups; the guanidino functionalizations in the periphery remain almost unaffected and thus retain their strong Brønsted-basic character. Hence, in their oxidized form, oligoguanidines are suitable as both proton and electron acceptors and are therefore predestined for proton-coupled electron transfer (PCET) reactions, as demonstrated in this work by their use as reagents in an intramolecular aryl-aryl coupling reaction.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation.....	1
2. Kenntnisstand.....	3
2.1. Chemie der Guanidine	3
2.2. Guanidinofunktionalisierte Aromaten	5
2.2.1. Ligandendesign	6
2.2.2. Komplexchemie von GFA und GFD.....	10
2.2.3. Anwendung in PCET-Reaktionen.....	14
2.3. Dendrimere	20
3. Ergebnisse und Diskussion.....	26
3.1. Neuartige GFA auf Dibenzo[1,4]Dioxinbasis.....	26
3.1.1. Synthese	27
3.1.2. Eigenschaften der Liganden.....	29
3.2. Koordinationschemie der GFA auf Dibenzo[1,4]dioxinbasis	39
3.2.1. Binukleare Komplexe mit Kupfer(II)	39
3.2.2. Binukleare Komplexe mit Cobalt(II)	53
3.2.3. Binukleare Komplexe mit Nickel(II) und Zink(II)	58
3.2.4. Binukleare Komplexe mit Eisen(II)	63
3.2.5. Binukleare Komplexe mit Mangan(II)	70
3.2.6. Systematischer Vergleich der Chlorido-Komplexe.....	77
3.3. Dendrimerartige Liganden	86
3.3.1. Synthese und Eigenschaften von D12-GFA1, D12-GFA2 und D6-GFA1	86
3.3.2. Optische Eigenschaften, Redoxaktivität und Basizität der Dendrimere	92
3.3.3. Anwendung von D12-GFA1 in einer PCET-Reaktion	101
4. Zusammenfassung	106
5. Experimenteller Teil	112
5.1. Allgemeine Angaben	112
5.1.1. Arbeitsmethoden.....	112
5.1.2. Lösungsmittel und Reagenzien	112
5.1.3. Analytische Methoden	113
5.2. Synthesevorschriften	117

5.2.1. Synthese der Liganden.....	117
5.2.2. Synthese der Komplexe.....	144
Literaturverzeichnis.....	162
Anhang.....	171
A Abkürzungsverzeichnis.....	171
B Symbolverzeichnis.....	174
C Verbindungsverzeichnis.....	176
D Kristallstrukturdaten.....	180
Liste wissenschaftlicher Beiträge.....	192
Danksagung.....	194
Eidesstattliche Versicherung.....	198

1. Einleitung und Motivation

Redoxaktive Liganden sind in der aktuellen Chemie, sowohl in Grundlagenforschung als auch industriell von großer Bedeutung. Sie finden sehr breite Anwendung in synthetischen und katalytischen Prozessen,^[1] Materialwissenschaften,^[2-3] Redox-Flow-Batterien^[4-5] oder der Datenspeicherung.^[6] Auch in der Natur sind sie in zahlreichen Enzymen als Biokatalysatoren vertreten, wie beispielsweise in der Kupfer-Amin-Oxidase oder dem Photosystem II.

In ihren Anfängen wurden redoxaktive Liganden vor allem in der Komplexchemie eingesetzt, wo sie nach wie vor einen wichtigen Beitrag liefern. So können sie Komplexverbindungen mit Metallen, die nur eine vorherrschende Oxidationsstufe besitzen, Redoxaktivität verleihen. Vor allem aber in Komplexen mit Metallen mit mehreren stabilen Oxidationszuständen ergeben sich sehr spannende Verbindungen. Die Kombination eröffnet die Möglichkeit zu intramolekularem Elektronentransfer oder valenztautomeren Komplexen. Diese lassen je nach Anzahl der stabilen Oxidationsstufen des Liganden und des Metalls mehrere isomere Redoxzustände zu, zwischen denen sich im Optimalfall durch äußeren Stimulus ein bestimmtes Isomer einstellen lässt.^[7-10]

Auch außerhalb der Komplexchemie ist deren Anwendung redoxaktiver Liganden vielfältig. Durch die Bereitstellung mehrerer zugänglicher Oxidationsstufen können sie an den Elektronenübertragungsschritten katalytischer Zyklen teilnehmen^[11] oder als Schlüssel-komponenten in elektronisch funktionalen Materialien fungieren.^[3] Je vielfältiger dabei die möglichen Oxidationszustände sind, desto flexibler sind die redoxaktiven Liganden in ihrer Anwendung.

Sowohl für Valenztautomerie als auch für die Anwendung in Katalysen ist es besonders wichtig, die Redoxpotentiale und somit die Oxidationsstufen gezielt einstellen zu können. In der Arbeitsgruppe *Himmel* wurde auf diesem Gebiet die Ligandenklasse der *guanidinofunktionalisierten Aromaten* (GFA) und der *guanidinofunktionalisierten Dioxolene* (GFD) entwickelt.^[12-14] Diese zeichnen sich als starke Elektronendonoren und

bidentate Liganden mit hoher Lewis-Basizität aus. Sie können dabei sowohl σ - als auch π -Beiträge zur Ligand-Metall-Bindung liefern. Durch gezielte Modulationen der GFA mittels Wahl des aromatischen Kerns, zusätzliche Substituenten und Variationen in der Guanidinofunktion konnte schon viel Einfluss auf das Redoxverhalten und die Elektronendonorfähigkeit der GFA genommen werden. Die meisten GFA sind allerdings ausschließlich zu Zwei-Elektronen-oxidationen befähigt und auch höher als dikationisch geladene Zustände sind für GFA bisher selten.^[15-16] Die GFD zeigen jeweils zwei Ein-Elektronenoxidationen, höhere Redoxzustände sind nicht bekannt.^[14]

In dieser Arbeit sollten daher durch Modifikation der GFA zusätzliche Oxidationsstufen zugänglich gemacht werden. Dazu sollten zum einen neue Liganden auf Dibenzo[1,4]dioxin-Basis synthetisiert werden. Da dieser Grundkörper formal aus zwei miteinander verknüpften GFD besteht, sollte im Gegensatz zu den bei GFA sonst üblichen Zwei-Elektronenoxidationen auch Ein-Elektronenschritte ermöglicht werden. Der Einfluss dieser elektronischen Eigenschaften sollte in Koordinationsverbindungen untersucht werden, wozu eine Reihe an Komplexen mit verschiedenen Metallen der ersten Übergangsreihe synthetisiert und die Unterschiede in der Metall-Guanidin-Bindung betrachtet werden sollten.

Zum anderen sollte als weitere Möglichkeit höher oxidierte Zustände zugänglich zu machen, die Erweiterung der GFA-Systeme zu Oligoguanidinen untersucht werden. Dazu sollen dendrimerartige Ligandensysteme aufgebaut werden, deren Elektronenreichtum durch die Einführung zusätzlicher Guanidinofunktionen gesteigert werden sollte, um somit höhere Oxidationsstufen zu stabilisieren. Diese Oligoguanidine sollten schließlich in PCET-Reaktionen auf ihre Anwendung getestet werden.

2. Kenntnisstand

In diesem Kapitel soll über den Forschungsstand der hier bearbeiteten Thematik informiert werden. Es werden strukturell verwandte Liganden, vor allem bereits bekannte Vertreter der Guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) und der Guanidinofunktionalisierten Dioxolene (GFD) vorgestellt und eine Einführung in deren Redoxverhalten sowie die jeweilige Komplexchemie gegeben. Weiterhin wird deren Reaktivität und insbesondere ihre Anwendung in protonengekoppelten Elektronentransfer-Reaktionen dargelegt. Zusätzlich wird die Verbindungsklasse der Dendrimere vorgestellt.

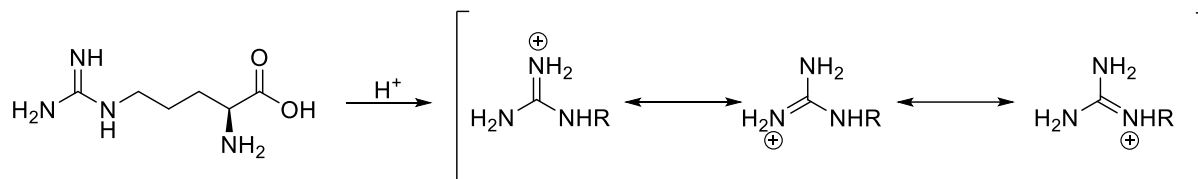
2.1. Chemie der Guanidine

Guanidine sind in der Natur häufig vorkommende Verbindungen. Als Strukturmotiv besitzen sie eine Y-förmige CN_3 -Einheit, in der ein zentrales Kohlenstoffatom über zwei Amin- und eine Iminbindung mit drei Stickstoffatomen verknüpft ist.

Die unsubstituierte Stammverbindung $\text{HNC}(\text{NH}_2)_2$ wurde bereits 1861 von Adolf Strecker durch den oxidativen Abbau von Guanin synthetisiert.^[17] Die erste röntgenkristallographische Aufklärung der Struktur gelang allerdings erst 2009 durch *Dronskowski et al.* und konnte zeigen, dass im unsubstituierten Guanidin intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Amin-Wasserstoffatomen und Imin-Stickstoffatomen der CN_3 -Einheit vorhanden sind.^[18]

Die CN_3 -Struktureinheit ist beispielsweise in der Aminosäure Arginin zu finden, welche den basischen Aminosäuren zuzuordnen ist; der $\text{p}K_s$ -Wert liegt bei 12.1.^[19] Die Basizität der Verbindung ist auf die Guanidinogruppe zurückzuführen, das protonierte Guanidiniumkation ist mesomeriestabilisiert (Schema 2-1). Die positive Ladung ist dabei über das die gesamte CN_3 -Einheit verteilt und es kommt zu einer Y-förmigen Delokalisierung der sechs beteiligten π -Elektronen. In diesem Zuge wurde der Begriff Y-Aromatizität diskutiert.^[20-22] Diese Delokalisierung erklärt die Stabilität des Guanidiniumkations sowie dessen Basenstärke. Der $\text{p}K_s$ -Wert des unsubstituierten

Guanidiniumkations liegt, in deprotonierter Form noch über dem von Arginin, bei 13.6.^[23] Die Basizität kann durch Alkylierung noch weiter gesteigert werden werden.^[24]



Schema 2-1 Die Aminosäure L-Arginin sowie die Mesomeriestabilisierung ihres Guanidiniumkations.

Die weiter Verbreitung der Guanidine in der Natur lässt sich darauf zurückführen, dass sie durch Biosynthese aus der Aminosäure Arginin leicht zugänglich sind,^[25] wie beispielsweise Kreatin oder dessen Abbauprodukt Kreatinin.^[26] Zum anderen liegen sie durch ihre hohe Basizität unter physiologischen Bedingungen stets protoniert vor und können somit auch in substituierter Form Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und somit tertiäre Strukturen stabilisieren.^[25] Die Protonierung begünstigt außerdem in direktem Einfluss die Löslichkeit der Naturstoffe.^[27-28]

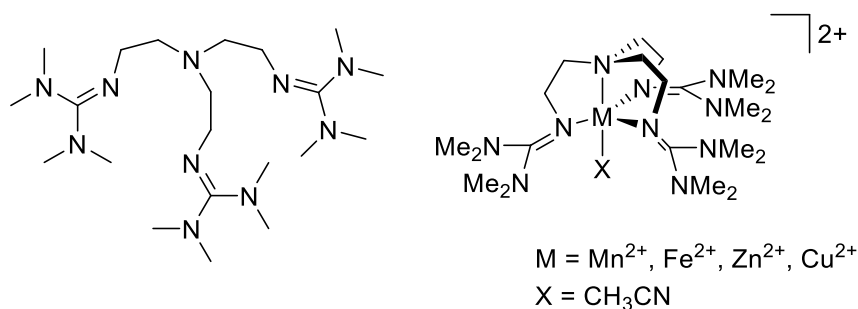


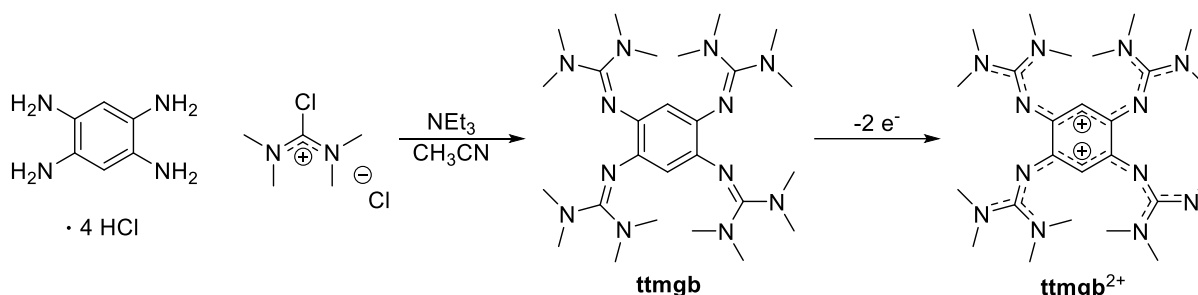
Abbildung 2-1 Trisguanidin von *Sundermeyer et al.* mit verschiedenen Metallen.^[29-30]

Eine weitere Eigenschaft, die Guanidine so interessant macht, ist deren starke Elektronendonorfähigkeit, wodurch sie breite Anwendung in der Koordinationschemie finden.^[13,24,31-33] Die Koordination erfolgt dabei beinahe ausschließlich über das Imin-Stickstoffatom.^[34-35] 1965 wurden von *Longhi* und *Drago* erstmals Guanidin-Komplexe mit dem Tetramethylguanidin (**tmg**) der Form $[M^{II}(\text{tmg})_4][\text{ClO}_4]_2$ mit M = Co, Ni, Cu, Zn und Pd beschrieben.^[36] Da Guanidine zu den weichen Lewisbasen zählen, gehen sie bevorzugt Komplexe mit späten Übergangsmetallen ein. Die Guanidinliganden wurden über die Jahre stets weiterentwickelt und vor allem Chelatliganden mit mehreren Guanidineinheiten rückten in den Vordergrund.^[37-39] Im Jahr 2001 wurde von *Sundermeyer et al.* das 1,1,1-Tris-2-[N²-(1,1,3,3-tetramethyl-guanidin)]ethylamin

dargestellt. Mit diesem Liganden gelang neben den späten Übergangsmetallen auch die Koordination weiterer Metalle wie Fe^{II} oder Mn^{II} (Abbildung 2-1).^[29-30] Weitere Anwendungen finden Guanidine als ionische Flüssigkeiten,^[40-41] Pestizide^[42] oder Flammschutzmittel.^[43] Aber auch in der Pharmazie sind Guanidine von Bedeutung, so enthält beispielsweise das Diabetesmedikament Metformin eine Guanidineinheit.^[44]

2.2. Guanidinofunktionalisierte Aromaten

Durch Substitution aromatischer Systeme mit zwei oder mehr Guanidinogruppen wurde in der Arbeitsgruppe *Himmel* die Verbindungsklasse der *guanidino-funktionalisierten Aromaten* (GFA) entwickelt.^[45] Der erste synthetisierte GFA, das 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N'*-tetramethyl)benzol, wurde 2008 vorgestellt und konnte durch die Umsetzung von Tetramethylformamidiniumchlorid und Tetraaminobenzol in Anwesenheit von Triethylamin synthetisiert werden (Schema 2-2a).^[46] Seitdem ist die Familie der GFA stetig gewachsen, sodass mittlerweile eine breite Bibliothek an GFA-Verbindungen vorhanden ist; einige Beispiele werden in Abschnitt 2.2.1 näher beleuchtet.



Schema 2-2 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N'*-tetramethyl)benzol (ttmgb) sowie dessen zweifache Oxidation.

Die Guanidinofunktionen sind über das Imin-Stickstoffatom an den aromatischen Ring gebunden und haben einen elektronenschiebenden Effekt, wodurch der Aromat sehr elektronenreich wird und als Elektronenreservoir dient. Demzufolge sind GFA leicht oxidierbar. CV-Messungen zeigen, dass GFA im unkomplexierten Zustand fast ausschließlich zwei Elektronen auf einmal abgeben.^[12] Die Oxidation führt zum Verlust der Aromatizität, allerdings entsteht dadurch ein erweitertes π -System (Schema 2-2),

sodass die Ladung über das gesamte Molekül verteilt wird. Diese Ladungsverteilung begünstigt zusätzlich die Oxidation von GFA wodurch bemerkenswert niedrige Redoxpotentiale, beispielsweise $E_{1/2} = -0.70$ V vs. Fc^+/Fc für **ttmgb**, erreicht werden können. GFA sind damit hervorragende Reduktionsmittel.

Die meisten redoxaktiven Liganden sind neutral bis negativ geladen, GFA hingegen neutral bis positiv. Die positive Ladung mindert zwar die Lewis-Basizität, allerdings sind GFA auch in ihrer oxidierten Form noch in der Lage Metalle zu komplexieren^[12] und erschließen somit neue Pfade der Komplex- und Synthesechemie. Für die Anwendung von GFA als Elektronendonoren ist es besonders interessant Einfluss auf deren HOMO bzw. LUMO Energien nehmen zu können. Durch verschiedene Variationsmöglichkeiten in der Synthese von GFA lassen sich die Energien dabei nach Belieben einstellen. Die Optionen dieses *fine tunings* werden im nächsten Abschnitt erläutert.

2.2.1. Ligandendesign

Die Eigenschaften von GFA lassen sich über verschiedene Möglichkeiten modifizieren. Die basalste Möglichkeit liegt in der Wahl des *aromatischen Grundgerüsts* als Elektronenreservoir. In diesem Zuge wurden bereits GFA auf Basis von Benzol,^[46] Pyridin,^[47] Naphthalin,^[48-49] Phenazin, Fluoren,^[50] Triphenylen,^[51] und Binaphtyl^[52] erfolgreich synthetisiert; drei Beispiele sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

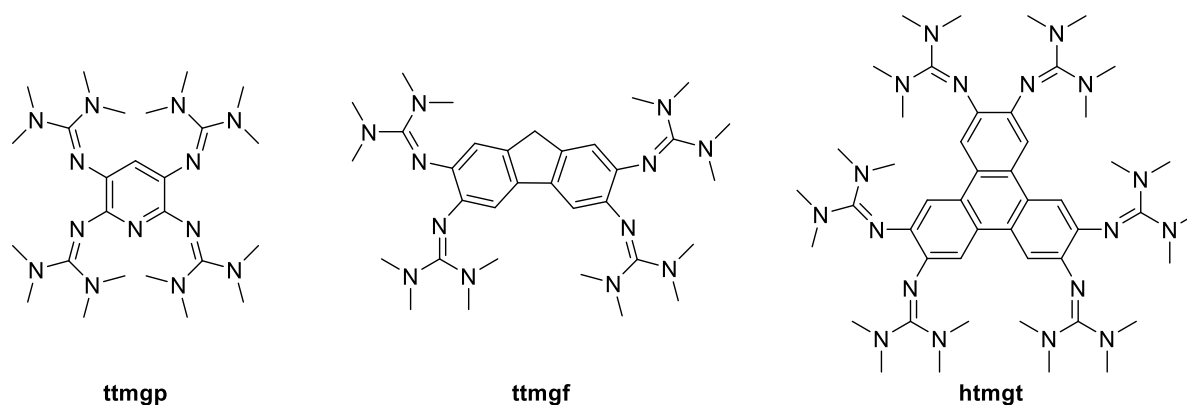


Abbildung 2-2 Beispiele für die Modifikation des aromatischen Grundgerüsts von GFA: 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (**ttmgp**), 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)fluoren (**ttmgf**) und 2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidino)triphenylen (**htmgf**).

Durch Variation des aromatischen Kerns wird Einfluss auf das Elektronenreservoir genommen und somit auch auf die Redox Eigenschaften. Beispielsweise liegt das Redoxpotential des tetramethylierten GFA auf Pyridinbasis (**ttmgp**) mit -0.76 V gegen Fc^+/Fc ^[47] niedriger als das Redoxpotential des elektronenärmeren GFA auf Fluorenbasis (**ttmgf**) ($E_{1/2} = -0.56$ V).^[50] Wird das aromatische System erweitert, können weitere Zwei-Elektronenschritte im CV-Spektrum beobachtet werden, so zeigen GFA auf Naphthalinbasis zwei Zwei-Elektronenoxidationen^[48-49] und GFA auf Triphenylenbasis drei voneinander getrennte Zwei-Elektronenschritte bei -0.39 V, $+0.02$ V und $+0.38$ V.^[51]

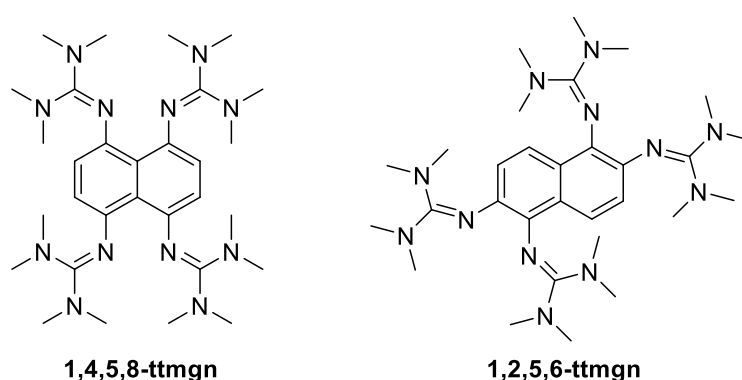


Abbildung 2-3 Beispiele für Variation im Substitutionsmuster von GFA: 1,4,5,8-Tetrakis(guanidino)naphthalin und 1,2,5,6-Tetrakis(guanidino)naphthalin.^[48-49]

Neben der Wahl des aromatischen Systems lässt sich auch durch das *Substitutionsmuster* am Aromaten Einfluss auf Eigenschaften und Reaktivität nehmen. Von den GFA auf Naphthalinbasis sind sowohl 1,2,5,6-Tetrakis-(guanidino)naphthalin (**1,2,5,6-ttmgn**) als auch das 1,4,5,8-Tetrakis-(guanidino)naphthalin (**1,4,5,8-ttmgn**) bekannt.^[48,53] Das an den Positionen 1, 4, 5 und 8 substituierte Derivat zeigt dabei das niedrigere Redoxpotential bei $E_{1/2} = -0.65$ V,^[53] das 1,2,5,6-substituierte Derivat bei -0.40 V.^[48] Sie unterscheiden sich weiterhin in ihrer Reaktivität. 1,4,5,8-ttmgn ist ein starker Doppel-Protonenschwamm mit einem geschätzten pK_s -Wert von 27.4 in CH_3CN ; die Protonen sind dabei in asymmetrischen $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Bindungen lokalisiert.^[49] Im protonierten 1,2,5,6-ttmgn sind keine asymmetrischen $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Bindungen zu beobachten, die Protonierung erfolgt lokal an einem Imin-Stickstoffatom.^[48]

Abgesehen vom Substitutionsmuster der Guanidino-Gruppen gibt weiterhin die *Einführung zusätzlicher Substituenten* eine Variationsmöglichkeit. Für **ttmgb** wurden

dazu bereits sowohl elektronenziehende Substituenten wie Br, Cl, I oder Nitrogruppen,^[54-55] als auch elektronenschiebenden wie zusätzliche Guanidino-
gruppen^[16] oder Alkin-Gruppen^[56] eingeführt, einige Beispiele sind in Abbildung 2-4
dargestellt. Die elektronenziehenden Substituenten sorgen dabei für eine Steigerung des
Redoxpotentials auf $E_{1/2} = -0.59$ V für X = I, -0.52 V für X = Br und Cl und -0.41 V
für X = NO₂.^[54-55] Zwei zusätzliche Guanidinofunktionen, wie es beim
Hexakisguanidinobenzol der Fall ist sorgen hingegen für eine Absenkung des
Redoxpotentials zu $E_{1/2} = -0.96$ V für die erste Abgabe von zwei Elektronen und eine
weitere bemerkenswert niedrige Zwei-Elektronenoxidation bei $E_{1/2} = -0.43$ V, jeweils
gegen Fc⁺/Fc.^[16]

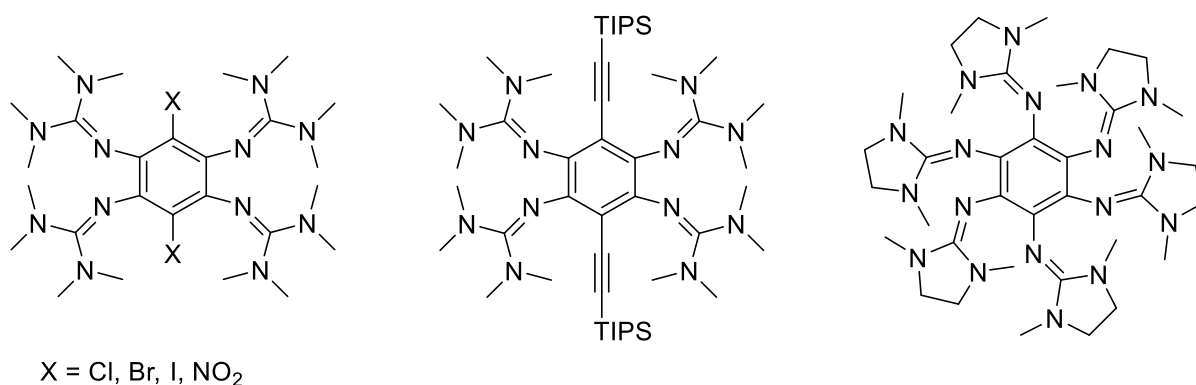


Abbildung 2-4 Beispiele für zusätzliche Substitution am Aromaten: **ttmgb** mit zusätzlichen Chlorido, Bromido, Iodo oder Nitrogruppen,^[54-55] **ttmgb** mit zusätzlichen TIPS-Acetylen-Gruppen^[56] und Hexakisguanidinobenzol (**hdmegb**).^[55]

Als letzte Modifikationsmöglichkeit sei hier die *Variation der Guanidinogruppen* genannt. Einige Beispiele dazu sind in Abbildung 2-5 dargestellt. Der Einfluss des Alkylierungsmusters in peralkylierten GFA zeigt sich vor allem in der Löslichkeit der Verbindungen, während **ttmgb** auch in Toluol oder Chlorbenzol noch gut löslich ist, ist der an der Guanidinofunktion ethylverbrückte Ligand **tdmegd** darin nahezu unlöslich.^[57] Der Einfluss auf das Redoxverhalten hingegen ist sehr gering, die Differenz zwischen den Halbwertspotentialen von **ttmgb** und **tdmegd** liegt unter 0.1 V und kann somit als *fine tuning* angesehen werden. Bei Hemialkylierten GFA, wie 1,2,4,5-Tetrakis-*N,N'*-diisopropylguanidinobenzol (**tdipgb**), konnte eine Bildung von wasserstoffverbrückten Aggregaten beobachtet werden. Diese Bildung findet nur nach

reversibler Oxidation von **tdipgb** statt, sodass die Verbindung als Redoxschalter genutzt werden kann.^[58]

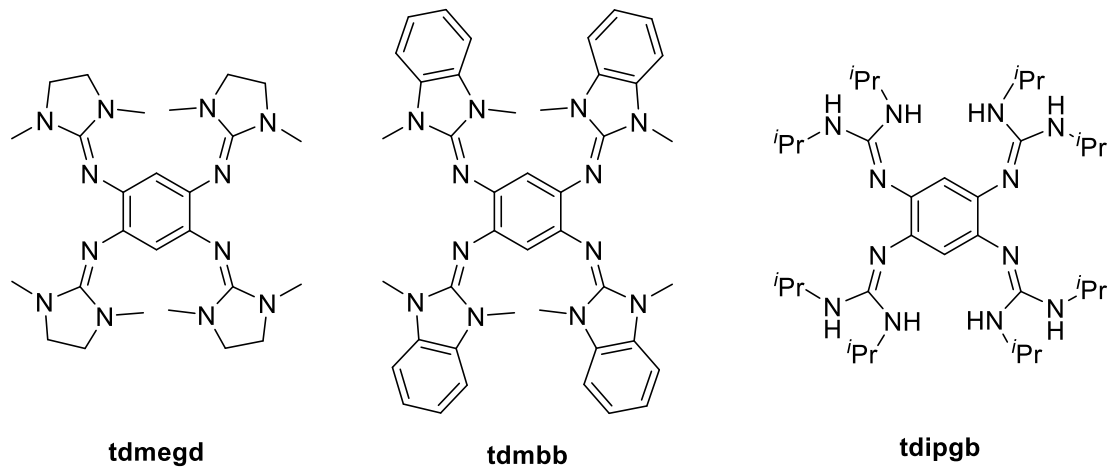


Abbildung 2-5 Beispiele für die Variation der Guanidino-Funktion: 1,2,4,5-Tetrakis(N,N'-dimethyl-N,N'-ethylguanidino)benzol (**tdmegg**),^[59] 1,2,4,5-Tetrakis-(1,3-Dimethyl-2-benzimidazolone)benzol (**tdmdbb**)^[60] und 1,2,4,5-Tetrakis-(N,N'-diisopropylguanidino)benzol (**tdipgb**).^[58]

Im Folgenden werden die *BisGuanidino-funktionalisierten Dioxolene* (**GFD**) vorgestellt. Diese stellen eine Untergruppe der GFA und bilden eine Hybridverbindung aus GFA und Tetraoxolenen.^[14,61]

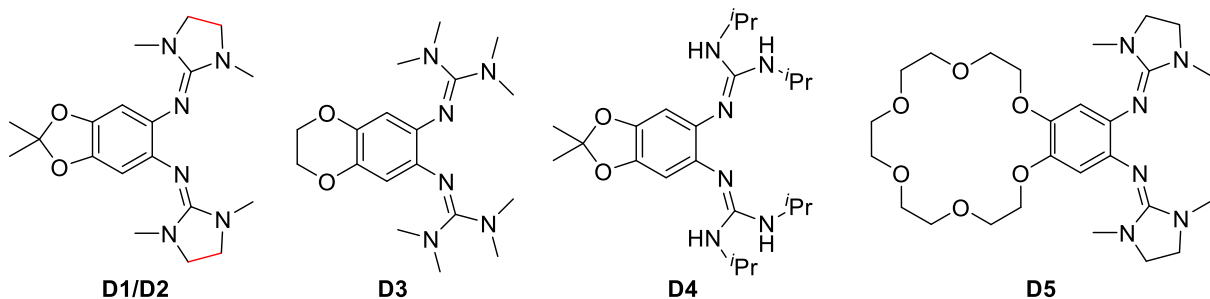


Abbildung 2-6 Beispiele für GFD: 5,6-Bis(tetramethylguanidino)-2,2,-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**D1**), 5,6-Bis(dimethylethylguanidino)-2,2,-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**D2**),^[14] 6,7-Bis(tetramethylguanidino)-[1,4]-benzodioxin (**D3**),^[62] 5,6-Bis(diisopropylguanidino)-2,2,-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**D4**)^[63] und 5,6-Bis-(dimethylethyl-guanidino)-benzo-18-Krone-6 (**D5**).^[64]

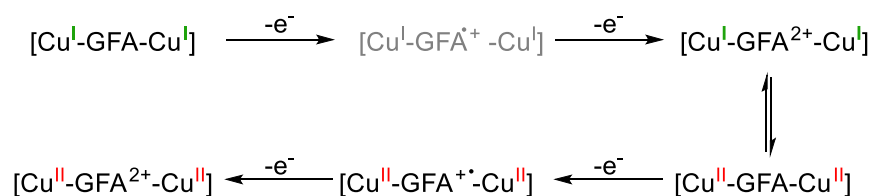
Im Gegensatz zu den meisten GFA sind bei den GFD im CV keine Zwei-Elektronenschritte zu beobachten, sondern zwei reversible Ein-Elektronenschritte. Für **D1** liegen diese in CH_2Cl_2 bei $E_{1/2} = -0.46 \text{ V}$ für die erste und $E_{1/2} = -0.33 \text{ V}$ für die zweite Ein-Elektronenoxidation und somit zwischen dem vom **ttmgb** (-0.70 V)^[55] und dem entsprechenden 1,2-Bisguanidin (**btmgb**) mit einer irreversiblen Oxidation bei

$E_{\text{Ox}} = -0.11 \text{ V}$.^[14] In ihrem Komplexierungsverhalten ähneln sie stark den GFA und werden daher im folgenden Kapitel ebenfalls betrachtet.

2.2.2. Komplexchemie von GFA und GFD

Neben der zuvor erwähnten Brønsted-Basizität sind GFA auch starke Lewis-Basen, was sie in Kombination mit der Anordnung von jeweils zwei Guanidinogruppen in ortho-Stellung zueinander zu besonders guten Chelatliganden macht.^[12-13] Die GFA zeichnen sich dabei sowohl als σ - als auch als π -Donoren aus^[65] und bilden sehr stabile Komplexe. Während die meisten redoxaktiven Liganden vor allem in ihrer neutralen oder anionischen Form Komplexverbindungen eingehen,^[66-67] sind GFA auch in ihrer (zweifach) kationischen Form noch in der Lage Metalle zu binden.^[12] Im Gegensatz zu Amin-Liganden zählen die Guanidinofunktionen zu den weichen Liganden und gehen damit präferiert Komplexe mit späten Übergangsmetallen ein. So konnte bereits ein breiter Katalog von GFA-Komplexen mit Metallen wie Ag^{I} ,^[68-70] $\text{Co}^{\text{II/III}}$,^[51,63,71-73] $\text{Cu}^{\text{I/II}}$,^[14,61-62,74-82] Ni^{II} ,^[15,65,71-72,83-84] Pd^{II} ,^[83,85] Pt^{II} ^[76,85] oder Zn^{II} ^[50,76,86] realisiert werden.

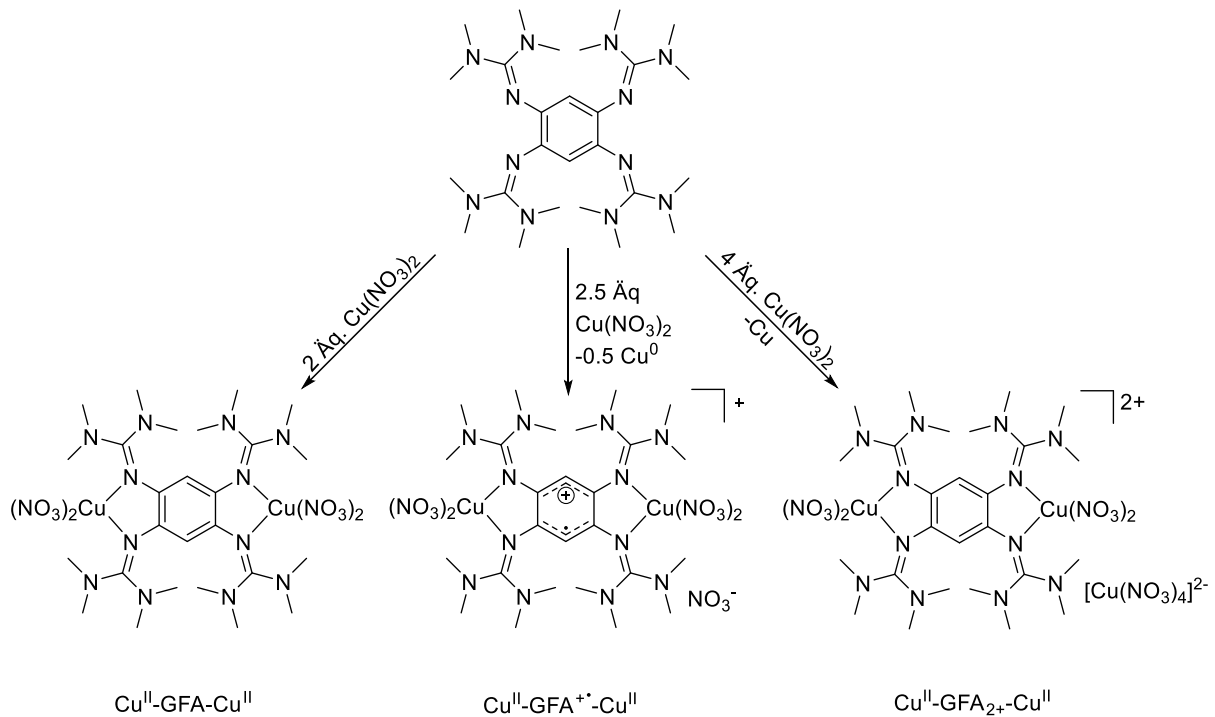
Die Kupferkomplexe zeigen dabei besonders interessante Eigenschaften. Da die GFA sowohl im oxidierten als auch im neutralen Zustand in der Lage sind Metalle zu koordinieren und deren Komplexe mit Cu^{I} als auch mit Cu^{II} äußerst stabil sind, ließ sich eine fast vollständige Reihe an Komplexen in verschiedenen Redoxzuständen synthetisieren (Schema 2-3).^[12] Lediglich für den Komplex aus Kupfer(I) und einfach oxidiertem Liganden konnte bisher kein Beispiel gefunden werden (in Schema 2-3 grau hinterlegt).



Schema 2-3 Reihe an Cu-GFA-Komplexen in verschiedenen Oxidationszuständen.

Ein Beispiel für die Reihe an Kupfer(II)-Komplexen mit einem GFA in allen drei Oxidationsstufen konnte mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und **ttmgb** realisiert werden.^[77] Unter Zugabe von zwei Äquivalenten des Salzes bildet sich der binukleare Kupfer(II)-Komplex, bei

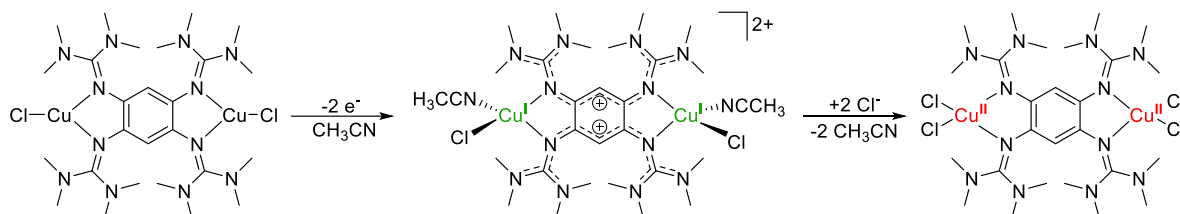
vier Äquivalenten der binukleare Komplex mit zweifach oxidiertem Liganden und einem Cuprat-Anion. Ein Äquivalent des Kupfersalzes fungiert dabei als Oxidationsmittel für den Liganden. Wird der Ligand mit 2.5 Äq. des Salzes umgesetzt kann der radikalische einfach oxidierte Komplex erhalten werden, auch hier wirkt Cu^{II} als Oxidationsmittel für den Liganden (Schema 2-4).



Schema 2-4 Synthese von $[(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2\text{ttmgb}]$, $[(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2\text{ttmgb}]^+$ und $[(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2\text{ttmgb}]^{2+}$.^[77]

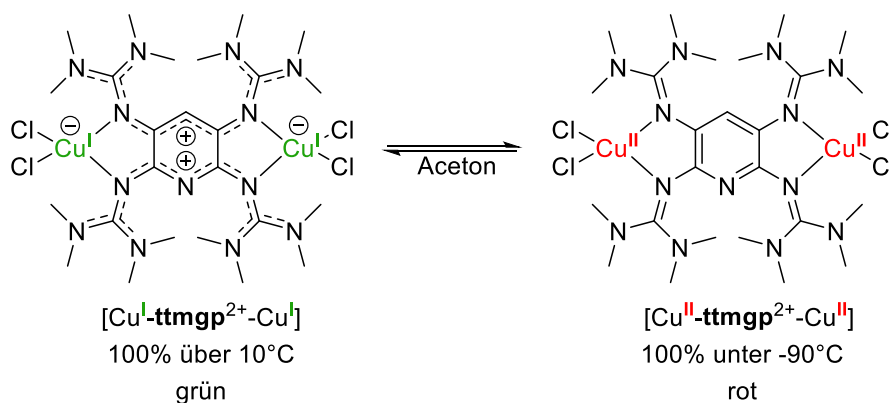
Als Beispiel für eine Reihe an Kupfer(I)-Komplexen sei hier der Komplex von **ttmgb** mit CuCl gezeigt. Wird dieser in CH_3CN oxidiert, so bildet sich ein Komplex aus zweifach oxidiertem Liganden und Cu^{I} (Schema 2-5). An die Kupferzentren koordiniert zusätzlich jeweils ein CH_3CN -Molekül. Dieses lässt sich leicht gegen ein weiteres Chlorid-Ion austauschen. Mit dem Wechsel des Coliganden ändert sich auch die Struktur des Komplexes; der Diederwinkel zwischen den Ebenen der Iminstickstoffatome und Kupfer und den Coliganden und Kupfer, der im Acetonitril-Komplex bei 89.9° liegt,^[75] vergrößert sich im Dichlorido-Komplex zu 51.3° .^[79] Auch die Bindungslängen innerhalb des Aromaten des Dichloridokomplexes indizieren neutralen Liganden, während im Acetonitril-Komplex eindeutig oxidiertes Ligand vorliegt. Mit einem Wechsel des Coliganden geht der Komplex von der Form $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ zu $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA-Cu}^{\text{II}}]$ über. Dieser Elektronentransfer von Metall zum

Liganden wurde in Kupferkomplexen bereits häufiger beobachtet und hängt, neben der Wahl der Coliganden, von verschiedenen weiteren Faktoren ab. Dabei gilt nach HSAB je härter der Coligand, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Cu^I-Form.^[87]



Schema 2-5 Stimulation des intramolekularen Elektronentransfers von Cu^I auf den Liganden durch Substitution des Coliganden.^[75]

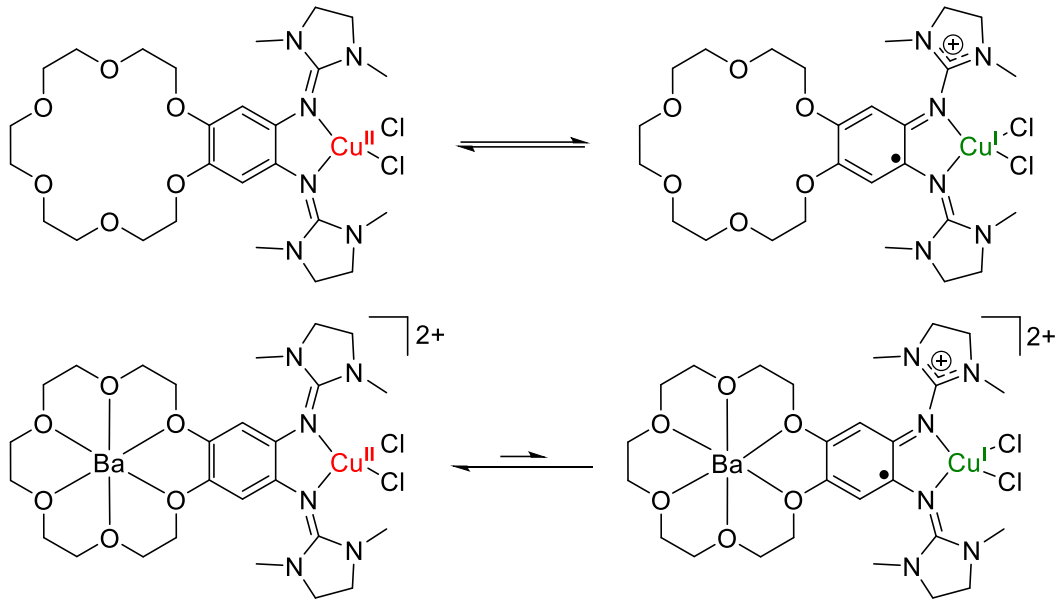
In Schema 2-6 ist der binukleare Komplex von **ttm_gp** und CuCl₂ dargestellt. Der Komplex zeigt eine lösungsmittel- sowie temperaturabhängige Valenztautomerie. In polaren Lösungsmitteln, wie CH₃CN oder DMSO liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Cu^I-Spezies, in unpolaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ auf der Seite von Cu^{II}. Bei Lösungsmitteln mittlerer Polarität, beispielsweise Aceton, ist es möglich das Gleichgewicht temperaturabhängig zu verschieben.^[79,81]



Schema 2-6 Lösungsmittel- und temperaturabhängige Valenztautomerie des Komplexes [(CuCl₂)₂ttm_gp].^[81]

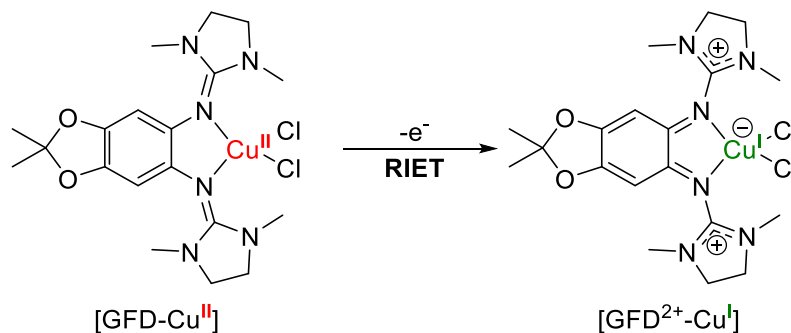
Valenztautomerie kann auch bei den GFD-Liganden in ähnlicher Manier beobachtet werden, mit dem Unterschied, dass diese nur mononukleare Komplexe ausbilden und dementsprechend der oxidierte Ligand in radikalischer Form vorliegt.^[14] Für GFD-Liganden mit einer Kronenether-Funktion konnte dieses Gleichgewicht zusätzlich durch die Koordination von Kalium bzw. Barium-Ionen beeinflusst werden.^[64] Im Komplex ohne zusätzliche Ionen in der [18]Krone-6-Funktion liegt bei Raumtemperatur ein

Gleichgewicht zwischen den beiden Formen vor, während nach Einlagerung von K^+ - oder Ba^{2+} -Ionen das Gleichgewicht sehr stark auf die Seite der Cu^{II} -Form verschoben wird (Schema 2-7).



Schema 2-7 Verschiebung des Valenztautomerie Gleichgewichts durch Einlagerung von Metallkationen in die Kronenetherfunktion von **D5** auf die Seite der Cu^{II} -Spezies.^[64]

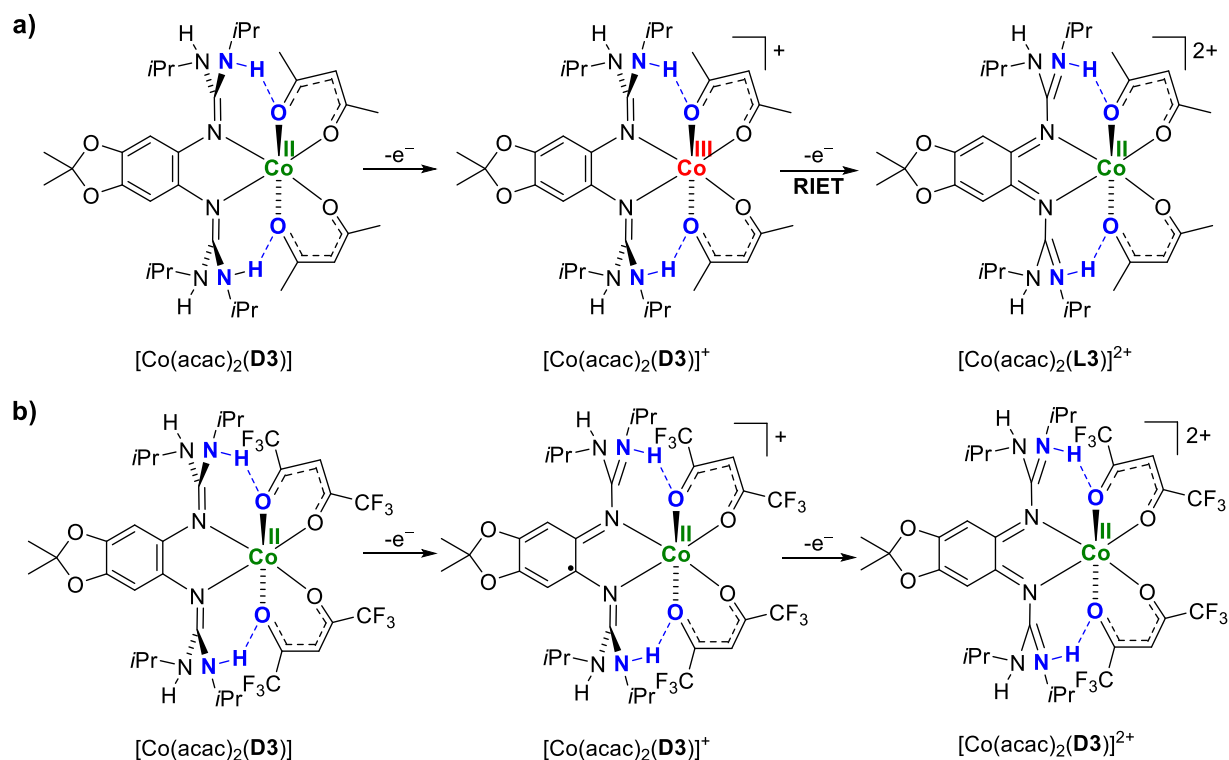
Bei den GFD-Komplexen konnte außerdem ein redox-induzierter Elektronen Transfer (RIET) beobachtet werden. Unter einfacher Oxidation des Komplexes $[D1Cu^{II}Cl_2]$ wird der Komplex $[D1^{2+}Cu^I Cl_2]$ erhalten und nicht wie erwartet der Komplex $[D1^+Cu^{II}Cl_2]$. Durch die Oxidation wird demnach ein Elektronentransfer von Liganden auf Metall induziert (Schema 2-8).^[14]



Schema 2-8 RIET vom Liganden **D1** auf das Cu^{II} -Zentrum.^[14]

Ein solcher Elektronentransfer konnte kürzlich auch in Cobalt-Komplexen gezeigt werden. Der Stimulus ist in diesem Fall jedoch ein anderer. Die Liganden **D1**, **D3** und **D4** wurden mit Co^{II} -Acetylacetonat umgesetzt und anschließend zweifach oxidiert. Bei

der ersten Oxidation wird dabei Co^{II} zu Co^{III} oxidiert, bei der zweiten Oxidation der Ligand. Für Ligand **D4** konnte dabei ein RIET beobachtet werden, der bei den peralkylierten Liganden nicht zu beobachten war.^[63] Dieser ist auf die Stärkung von Wasserstoffbrückbindungen innerhalb des Komplexes durch Oxidation des Liganden zurückzuführen (Schema 2-9a).



Schema 2-9 a) Lewis-Strukturen des Komplexes $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{D4}]$, $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{D4}]^+$ und $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{D4}]^{2+}$, im Zuge der zweiten Oxidation findet ein redoxinduzierter Elektronentransfer statt.^[63] b) Lewisstrukturen von $[\text{Co}(\text{hfacac})_2\text{D4}]$, $[\text{Co}(\text{hfacac})_2\text{D4}]^+$ und $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{D4}]^{2+}$. Durch die Verwendung von Hexafluoroacetylacetonat sind beide Oxidationen ligandenbasiert.^[73]

Interessanterweise konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Hexafluoroacetylacetonat als Coliganden, einer schwächeren Lewis-Base als Acetylacetonat, die erste Oxidation nicht metall- sondern ligandenzentriert stattfindet (Schema 2-9b).^[73]

2.2.3. Anwendung in PCET-Reaktionen

Protonengekoppelte Elektronentransfer-Reaktionen (PCET, *proton coupled electron transfer*) sind in der Natur häufig Schlüsselschritte in enzymatischen Redoxreaktionen.^[88-92] Der Begriff lässt dabei offen, ob der Elektronentransfer (ET) und der Protonentransfer (PT) gleichzeitig oder nacheinander stattfinden. Sowohl ET

als auch PT sind zwei der elementarsten Reaktionen; finden diese allein statt entstehen allerdings häufig energiereiche und somit ungünstige Intermediate, sodass es von Vorteil ist beide Reaktionen miteinander zu verbinden.^[93-94]

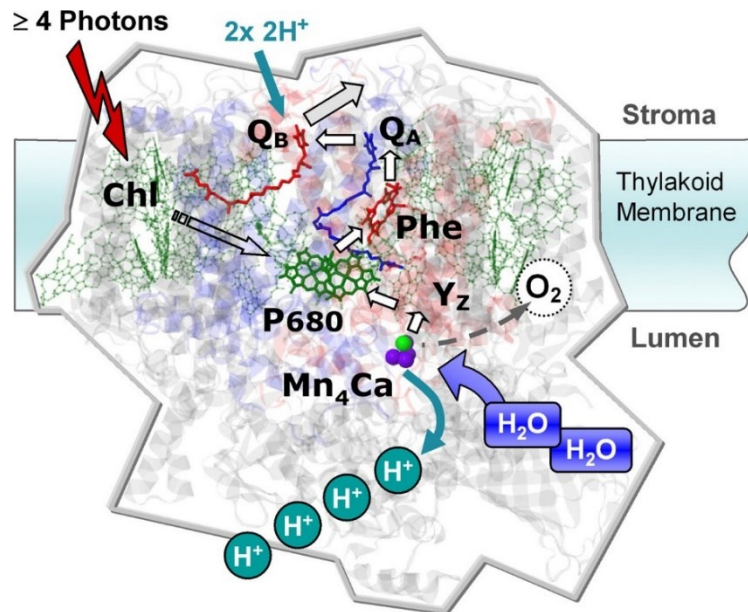
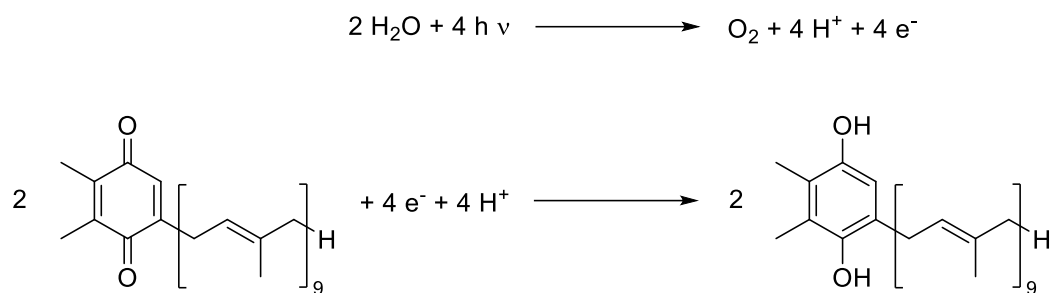


Abbildung 2-7 Räumliche Trennung der PCET-Reaktionen in der Thylakoid-Membran. Chl steht für Chlorophyll, das die Photonen aufnimmt in dessen Folge P680 oxidiert wird. Y_z steht für den redoxaktiven Tyrosinrest, Phe für das entsprechende Phenoxyl-Radikal, Q_A und Q_B entsprechen Chinonen. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis von Elsevier aus Quelle ^[95] übernommen.

Das prominenteste Beispiel einer solchen Reaktion in der Natur ist die Photosynthese, in deren Ablauf es zu gleich mehreren PCET-Reaktionen kommt; der Verlauf ist stark vereinfacht in Abbildung 2-7 dargestellt. Durch Lichtabsorption wird ein Elektronentransfer initiiert, bei dem P680 zu P680^+ oxidiert wird. P680^+ ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, sodass diesem Elektronentransfer eine ganze Reihe von PCET-Reaktionen folgen.^[96] Das P680^+ wird in einer PCET-Reaktion durch Tyrosin-Reste (Y_z) reduziert, die Oxidation des Tyrosin-Rests zu einem Phenoxyl-Radikal (Phe) wiederum hat die PCET-Reaktion am katalytischen Zentrum zur Folge. Dabei wird Wasser unter Abgabe von zwei Protonen und zwei Elektronen zu Sauerstoff oxidiert.^[97-99] Diese Reaktion findet direkt im *oxygen evolving complex*, katalysiert durch einen Mn_4Ca -Komplex im Photosystem II statt.^[100-102] Eine weitere PCET-Reaktion erfolgt an den Chinon-Spezies Q_A und Q_B . Die Oxidation von Wasser und die Reduktion der Chinon-Spezies (in Schema 2-10 vereinfacht dargestellt) finden getrennt voneinander in der Thylakoidmembran statt (siehe Abbildung 2-7).^[95,97]



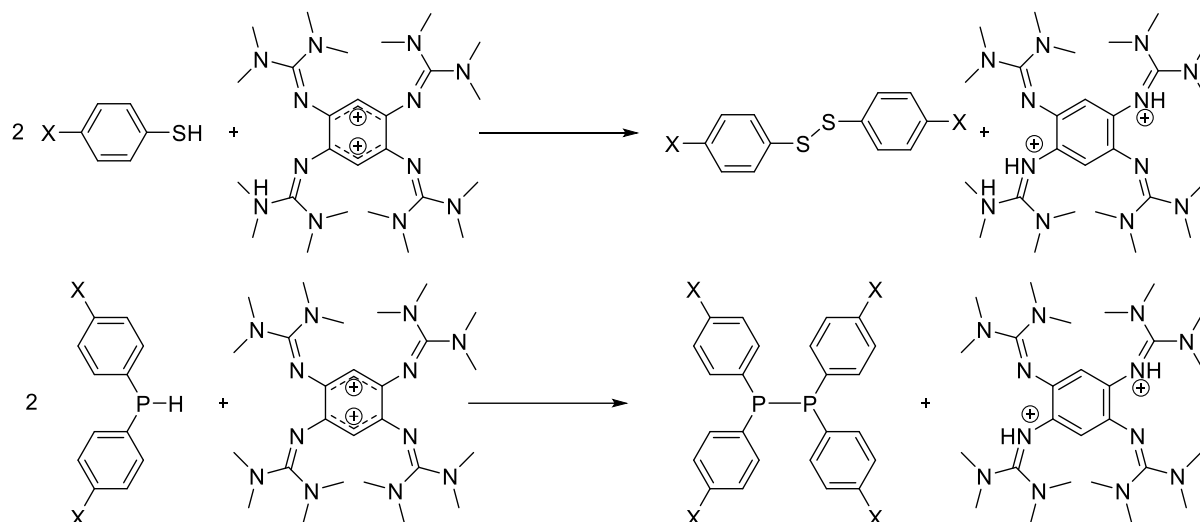
Schema 2-10 Halbreaktion der Oxidation von Wasser, sowie die damit verbundene Reduktion des Chinons.

Die Protonen, die für die Reduktion des Chinons von Nöten sind, werden dabei aus dem Stroma entnommen, die bei der Oxidation von Wasser freiwerdenden Protonen hingegen werden ins Lumen abgegeben, wodurch sich ein Protonengradient aufbaut. Dieser wird wiederum als treibende Kraft der ATP-Synthase genutzt, um ADP zu ATP zu phosphorylieren.^[97]

Wie gut sich ein Reagenz für PCET-Reaktionen eignet, hängt von mehreren Parametern ab. Zum einen von der Säure- bzw. Basenstärke der oxidierten und reduzierten Form des Reagenzes, zum anderen von dem Reduktionspotential der protonierten und deprotonierten Spezies und schließlich von der freien Bindungsdissoziationsenergie der X–H-Bindung.^[93] Wie bereits vorgestellt sind GFA starke Elektronendonoren, die somit sehr effizient als Reduktionsmittel eingesetzt werden können. Durch die Reversibilität dieser Reaktion können umgekehrt die oxidierten GFA aber auch als Oxidationsmittel verwendet werden. Gleichzeitig sind die GFA in ihrer reduzierten Form starke Brønsted-Basen, so dass sie in PCET-Reaktionen sowohl als Elektronen- als auch als Protonenakzeptor dienen können.

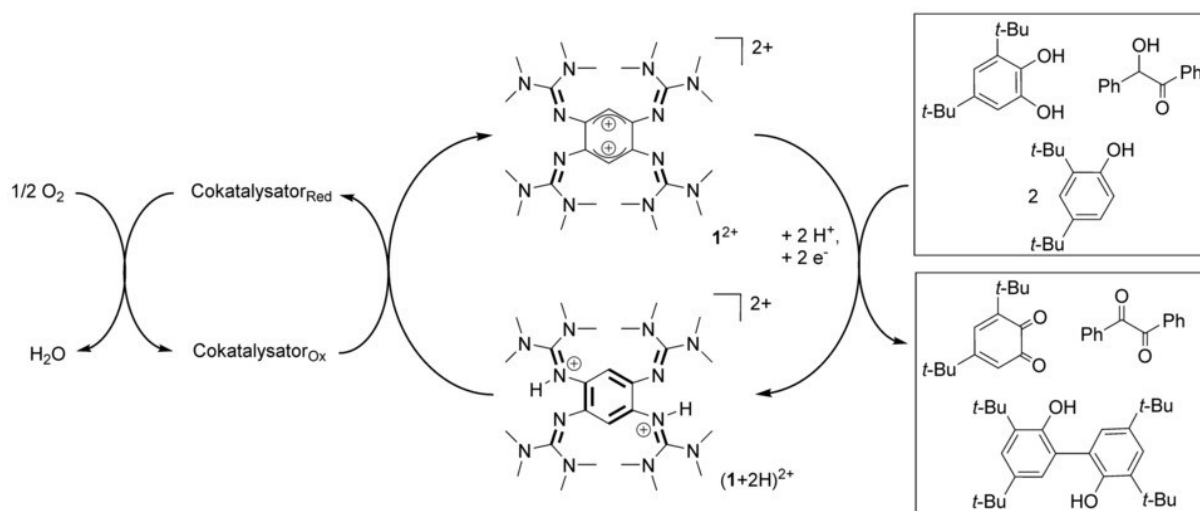
Zunächst wurden dazu Dehydrokupplungen von Thiolen zu Disulfiden und von Arylphosphinen zu Diphosphinen durchgeführt (siehe Schema 2-11).^[103] Als Reagenz wurde dazu das zweifach oxidierte **ttmgb**²⁺ verwendet. Im Zuge der Reaktion kann dieses sowohl die bei der Reaktion freiwerdenden Elektronen aufnehmen und zur neutralen Form reduziert werden als auch die Protonen akzeptieren, sodass neben Kupplungsprodukten das neutrale zweifach protonierte (**ttmgb–2H**)²⁺ erhalten wird. Die Reduktion durch protonengekoppelten Elektronentransfer wird durch die hohe

Brønsted-Basizität der neutralen Form begünstigt.^[104] Die Zugabe von **ttmgb** erfolgt in diesen Reaktionen stöchiometrisch.



Schema 2-11 Dehydrokupplung von zwei Thiolen zu einem Disulfid mit X = H, OMe, Cl bzw. zwei Phosphinen zu einem Diphosphin mit X = H, OMe. In beiden Reaktionen wurde **ttmgb**²⁺ als Reagenz verwendet.

2017 wurden in der Arbeitsgruppe *Himmel* die ersten katalytischen PCET-Reaktionen mit GFA durchgeführt.^[11] Unter der Verwendung von zweifach oxidiertem **ttmgb**²⁺ als PCET-Akzeptor konnten 3,5-Di-*tert*-butylcatechol zu Benzochinon, Benzoin zu Benzil und 2,4-Di-*tert*-Butylphenol zu Biphenol umgesetzt werden (Schema 2-12).

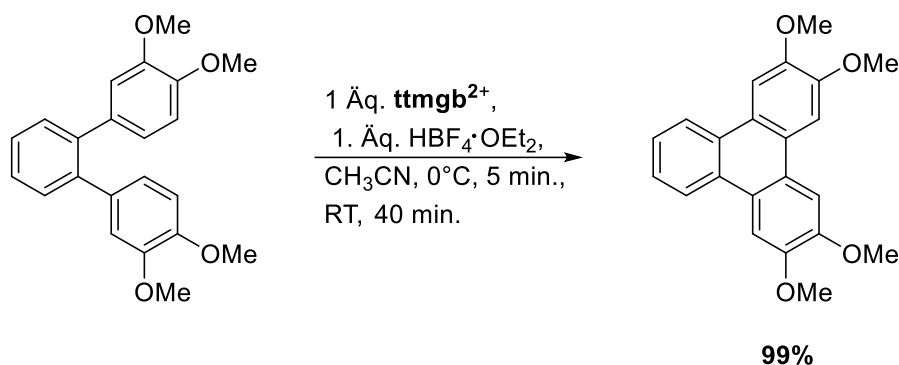


Schema 2-12 Katalysezyklus der PCET-Reaktionen der organischen Substrate mit **ttmgb**²⁺ als Katalysator und Rückgewinnung von diesem durch O₂ und einem Cokatalysator.^[11]

ttmgb wird dabei ebenso wie bei den Dehydrokupplungen reduziert und zweifach protoniert zu **[ttmgb+2H]²⁺**. Die oxidierte Spezies kann aus dem zweifach protonierten

ttmgb mittels O_2 und einem Cokatalysator aus verschiedenen Kupfersalzen zurückgewonnen werden. Die Kupfer-Salze dienen ausschließlich der Rückgewinnung und haben keinen Einfluss auf die PCET-Reaktion an sich.^[11]

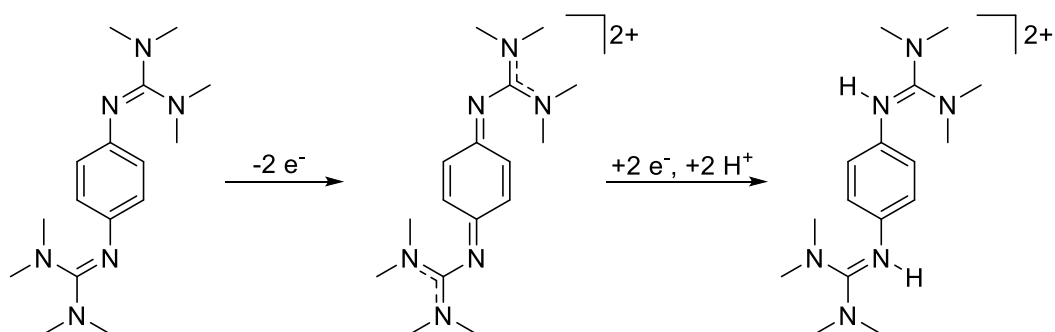
Die Anwendung von **ttmgb** in PCET-Reaktionen konnte durch Zugabe einer starken Säure auch auf Substrate mit höheren Oxidationspotentialen erweitert werden. Dabei konnte die oxidative Kupplung von Substraten mit einem Redoxpotential von bis zu 0.77 V gegen Fc^+/Fc ermöglicht werden.^[105] Das Redoxpotential von **ttmgb** liegt dabei bei -0.73 V gegen Fc^+/Fc in CH_3CN ,^[55] die Potentialdifferenz beträgt also 1.47 V. Normalerweise ist das Limit für eine solche Potentialdifferenz bei 1.0 V.^[106] Allerdings lässt sich das Redoxpotential von **ttmgb** durch zweifache Protonierung um ca. 0.7 V zu höheren Potentialen hin verschieben.^[107] Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist in Schema 2-13 dargestellt. Dort wird die intramolekulare oxidative Kupplung von 3,3',4,4'-Tetramethoxy-*o*-terphenyl zum entsprechenden Triphenylen durchgeführt. Das Redoxpotential des Substrats liegt bei 0.73 V gegen Fc^+/Fc .^[108] Mit 21 Äq. an Säure konnte hierbei eine nahezu quantitative Umsetzung in 40 min erreicht werden.^[105]



Schema 2-13 Oxidative intramolekulare Kupplung von 3,3',4,4'-Tetramethoxy-*o*-terphenyl zu 2,3',4,4'-Triphenylen.^[105]

Unter Zugabe der Säure bildet sich $[\text{ttmgb}-2H]^{4+}$, dessen Reduktionspotential immer noch deutlich unter dem Oxidationspotential des Terphenyls liegt. Der Säureüberschuss verstärkt das Oxidationsvermögen vom **ttmgb** somit weiter.^[105] Dieses Verhalten konnte auch für PCET-Reaktionen mit Chinon-Substraten, die in PCET-Reaktionen besonders etabliert sind, sowohl in wässriger Lösung,^[109-110] als auch in aprotischer Lösung beobachtet werden.^[111-114] Bei der Umsetzung von Dihydro-Benzochinon mit

ttmgb²⁺ konnte innerhalb von 35 min bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung zum Benzochinon beobachtet werden; **ttmgb** ist somit ein stärkeres PCET-Reagenz als Benzochinon.^[105] Weiterhin ist für die Protonierung von Benzochinon eine Supersäure wie HF/AsF₅ erforderlich und das einfache Protonierungsprodukt auch lediglich bei Temperaturen unterhalb von -60 °C stabil,^[115] während das Protonierungsprodukt von **ttmgb**²⁺ sowohl in Lösung als auch im Festkörper bei Raumtemperatur stabile Salze bildet.^[107] Die GFA bieten somit eine gute Alternative zu den traditionell verwendeten Benzochinon-Derivaten.^[105]

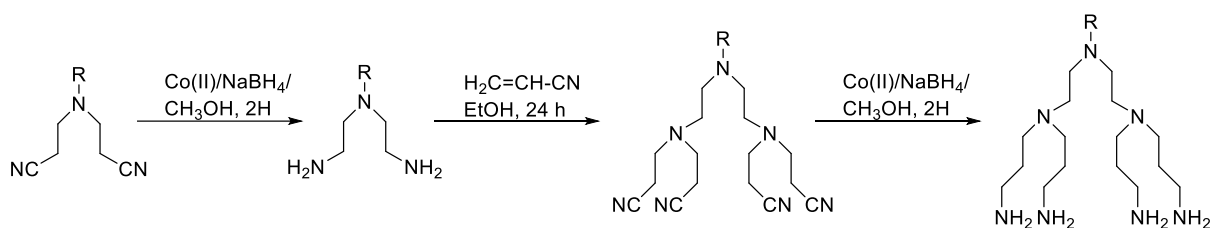


Schema 2-14 Oxidation von *p*-btmgb zu *p*-btmgb²⁺, sowie dessen PCET-Reaktion zu (*p*-btmgb-2H)²⁺.

Zuletzt wurde die Reaktivität von *p*-Bisguanidinofunktionalisierten Aromaten als PCET-Reagenzien getestet.^[116-117] Dazu wurde unter anderem ebenfalls die intramolekulare Kupplung des Terphenyls mit 1,4-Bis(tetramethylguanidin)benzol (*p*-btmgb) betrachtet. Diese ist in Schema 2-14 zusammen mit seinem Oxidations- und Protonierungsprodukt dargestellt. Der $E_{1/2}$ -Wert des verwendeten Bisguanidins liegt bei -0.23 V und somit höher als bei dem bisher verwendeten **ttmgb**.^[118] Die Umsetzung erfordert deutlich geringere Mengen an Säure, so sind 0.13 Äq. bereits ausreichend, um innerhalb von 6 h eine Umsetzung von 88% zu erwirken; bei der Zugabe von 1.3 Äq. kann bereits nach 10 min. eine Ausbeute von 96% erreicht werden.^[117]

2.3. Dendrimere

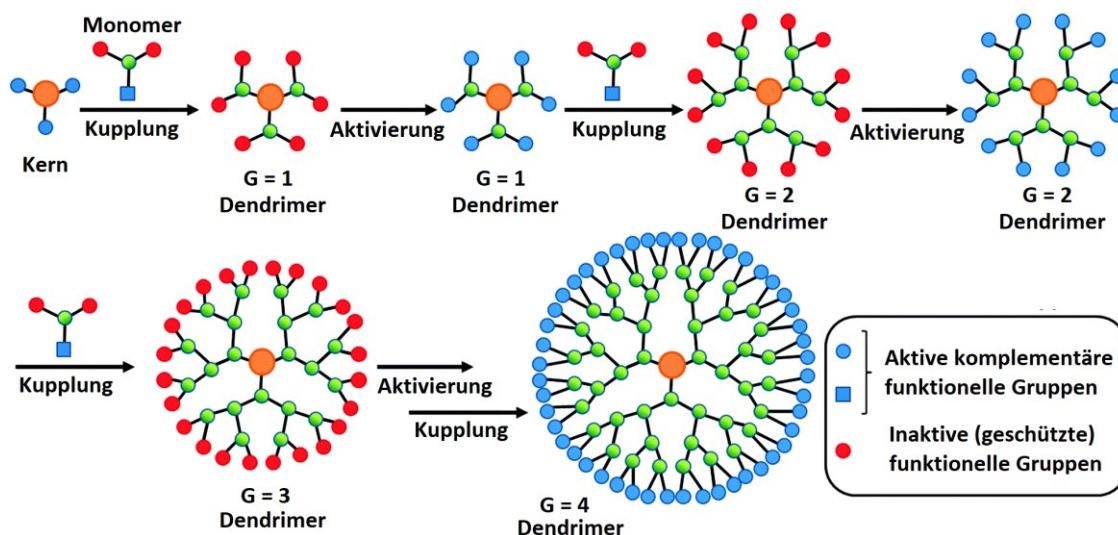
Unter Dendrimern versteht man eine Verbindungsklasse von verzweigt aufgebauten Makromolekülen. Der Name leitet sich vom griechischen *dendron* = *der Baum* und *meros* = *das Teil* ab, und spielt somit auf die baumartige Verästelung der Strukturen an. Erstmals verwendet wurde der Name 1985 von *Tomalia et al.*,^[119] die ersten dieser Klasse zuordnenbaren Vertreter wurden jedoch bereits 1978 von *Vögtle et al.* als *kaskadenartige Synthesen* veröffentlicht.^[120] Ein Beispiel dieser Synthesen von Vögtle sind in Schema 2-15 dargestellt. In dieser Synthese werden ausgehend von nitrilfunktionalisierten Monoaminen zuerst die Nitril-Gruppen zu Amino-Gruppen reduziert und anschließend mit Acrylnitril umgesetzt, sodass an jeder Aminogruppe zwei neue Nitrilfunktionen eingeführt werden.



Schema 2-15 Erste Dendrimersynthese nach Vögtle *et. al.*.^[120]

Durch erneutes Reduzieren gefolgt von erneuter Umsetzung mit Acrylnitril wird die für Dendrimere typische Verästelung erreicht. In den Folgejahren wurden weitere Beispiele dieser Verbindungsklasse synthetisiert,^[121-124] alle erfolgten nach einer *divergenten* Synthese.^[125] Diese ist in ihren Grundzügen in Schema 2-16 dargestellt. Die Synthese beginnt ausgehend von einem Kern mit mehreren funktionellen Gruppen. An diese Gruppen werden im Folgeschritt sogenannte Monomere des Typs AB_n mit $n \geq 2$, wobei A und B für unterschiedliche funktionelle Gruppen stehen, gekuppelt. Die funktionellen Gruppen A der Monomere sind kompatibel mit den funktionellen Gruppen des Kerns, sodass eine Kupplung erfolgen kann., während die funktionellen Gruppen B geschützt sind. Sie bleiben in der Kupplungsreaktion inaktiv. Nach der ersten Kupplung wird ein Dendrimer *erster Generation* erhalten, nach jeder weiteren Kupplung die entsprechend der Anzahl höhere Generation. Bevor weitere Kupplungen erfolgen können, müssen die inaktiven Gruppen zunächst entschützt werden. In den meisten Fällen werden Verbindungen des Typs AB_2 verwendet, sodass sich mit jeder Generation die Anzahl

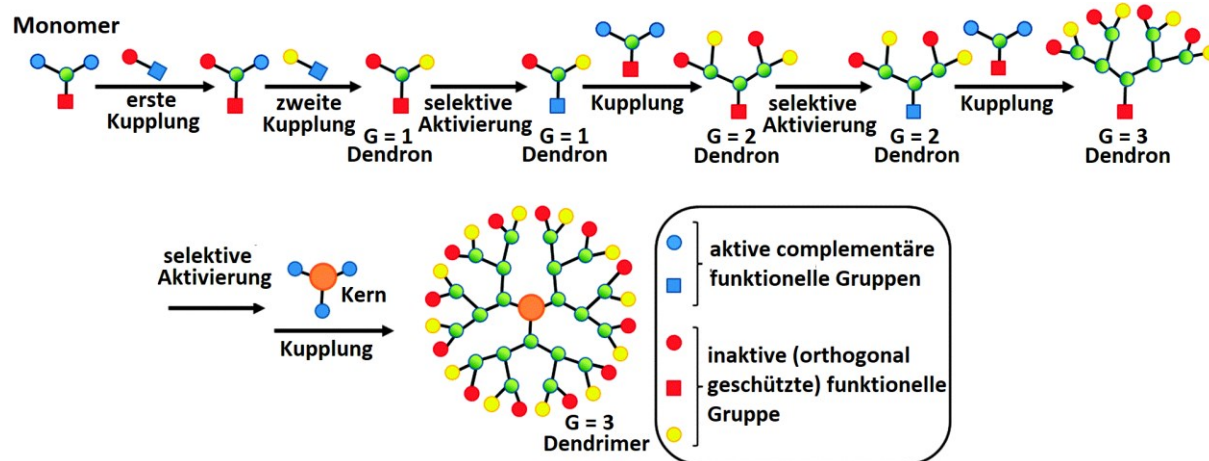
der funktionellen Gruppen verdoppelt.^[126-127] Die divergente Synthese ermöglicht es in kurzer Zeit viele verschiedene Generationen von Dendrimern zu erzeugen und kann bei jedem beliebigen Schritt gestoppt werden, allerdings ist die Aufreinigung von Dendrimern höherer Generationen auch sehr zeitaufwändig. Wird nicht bei jedem Schritt eine vollständige Umsetzung erreicht, schleichen sich Defekt-Stellen ein. Diese defekten Dendrimere sind strukturell so ähnlich, dass sie kaum durch Aufreinigungen entfernt werden können. Gerade bei höheren Generationen werden sehr viele funktionelle Gruppen gleichzeitig gekuppelt oder entschützt, wodurch sich auch bei langen Reaktionszeiten immer wieder statistische Defekte ergeben. So hat beispielsweise die Synthese eines Dendrimers der fünften Generation von Poly(Proylenimin) bei einer durchschnittlichen Selektivität von 99.5% pro Reaktion nur eine Ausbeute von 29.5% defektfreiem Dendrimer.^[128]



Schema 2-16 Schematische Darstellung der divergenten Synthese von Dendrimern. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Quelle ^[129] übernommen.

Die erste konvergente Synthese eines Dendrimers wurde 1990 von *Hawker* und *Frechet* vorgestellt.^[125] Auf diesem Syntheseweg werden zunächst die äußeren verzweigten Arme, die *Dendronen* synthetisiert (Schema 2-17). Die Synthese erfolgt von außen nach innen, es werden ebenfalls meist Monomere des Typs AB₂ verwendet und diese durch abwechselndes Entschützen und Kuppeln zu Dendronen höherer Generationen umgesetzt. Erst im letzten Schritt der konvergenten Synthese wird das eigentliche Dendrimer gebildet. Dazu werden die aktivierten Dendronen an einen Kern mit

mehreren funktionellen Gruppen gekuppelt. Dieser Syntheseweg bringt sowohl Vor- als auch Nachteile verglichen mit der divergenten Synthese mit sich. Da auf diesem Weg an einem Molekül pro Erhöhung der Generation zumeist nur zwei Reaktionen ablaufen ist es deutlich leichter, defektfreie Dendrimere zu erhalten. Die Nebenprodukte durch unvollständige Umsetzung sind deutlich geringer und unterscheiden sich chemisch auch stark genug, dass dies beispielsweise durch Säulenchromatographie abgetrennt werden können. Dadurch können hier ebenfalls Reaktionen in Betracht gezogen werden, deren Ausbeuten niedriger liegen als bei der divergenten Synthese. Der limitierende Punkt in dieser Synthese ist der letzte Schritt, die Kupplung an den Kern. Dabei spielen sowohl chemische als auch sterische Faktoren eine Rolle. Mit steigender Generation der Dendronen nimmt die Reaktivität der fokalen funktionellen Gruppe ab. Gleichzeitig nimmt die Sterik des Moleküls stark zu, wodurch die letzte Kupplung an den Kern ebenfalls gehindert wird und der multifunktionelle Kern gegebenenfalls nur teilweise substituiert werden kann. Die erreichbare Größe bzw. Generation von Dendrimeren ist bei der konvergenten Synthese dementsprechend begrenzt.



Schema 2-17 Schematische Darstellung der konvergenten Synthese von Dendrimeren. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Quelle ^[129] übernommen.

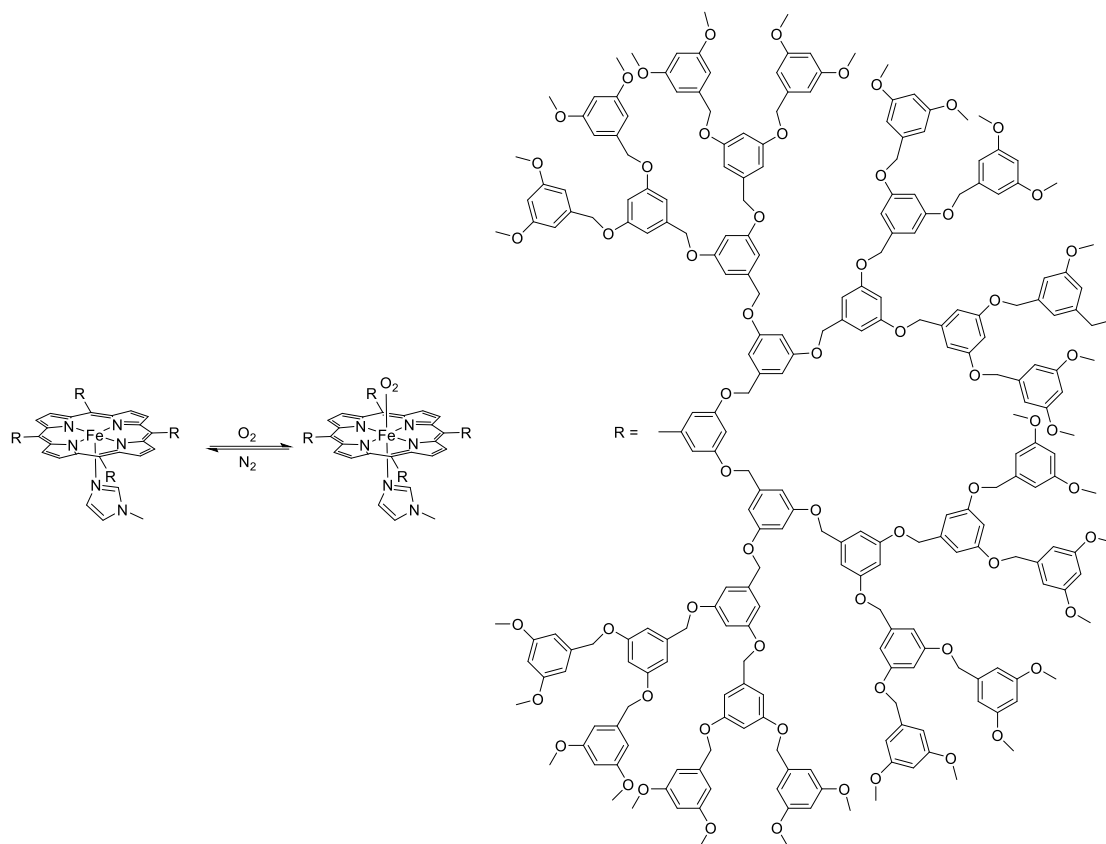
Während zu Beginn der Fokus der Dendrimerchemie vor allem die Größe der Moleküle war und gerade mit Polyamidoaminen,^[130] Polypropylenaminen^[131] und Silicon-Dendrimeren^[132-133] beachtliche Ergebnisse erzielt werden konnten, rückte nach und nach die Funktionalität und Anwendung von Dendrimeren in den Mittelpunkt. Die Funktionalität lässt sich dabei vielfältig variieren. So können zum einen in der

Peripherie, also im Außenbereich der Dendrimere, funktionielle Gruppen eingeführt werden, sodass dort beispielsweise Metalle komplexiert werden können.^[134] Die hohe Anzahl an funktionellen Gruppen in der Peripherie macht die Dendrimere weiterhin für die Pharmakochemie äußerst interessant, da es zu einer erhöhten Substratbindung führt.^[135]

Neben der Peripherie bietet auch der Kern eine große Vielfalt an Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung. Beispielsweise gibt es viele Dendrimere mit einer Porphyrin-Einheit als Basis, sodass auch diese als Liganden für Eisen oder Zink fungieren können.^[136-139] Diese porphyrinbasierten Dendrimere wurden mit dem Ziel Häm-Protein-ähnliche Moleküle zu synthetisieren entworfen.^[140] In den Hämproteinen sind die Zentren in Proteinmatrizen eingeschlossen und so in ihrer ganz eigenen Umgebung. Mit steigender Generation nehmen die Dendrimere immer mehr eine kugelförmige Gestalt an, sodass die Kerne schließlich ebenfalls sehr stark von außen abgeschirmt werden, ähnlich wie es bei Proteinen der Fall ist.^[141] *Diederich et. al.* konnten zeigen, dass die Reduktionspotentiale von Fe^{III} zu Fe^{II} bei dendritischen Eisen-Porphyrin-Komplexen zweiter Generation in Wasser um 420 mV höher liegen als bei der entsprechenden Verbindung erster Generation, in CH₂Cl₂ ist der Unterschied hingegen verschwindend gering.^[142] In CH₂Cl₂ ist in beiden Generationen die Konformation des Moleküls sehr offen, sodass sich kein Unterschied zwischen den beiden Generationen ergibt, während in wässrigem Medium der hydrophobe Eisen-Porphyrin-Kern bei höheren Generationen stärker abgeschirmt werden kann. Der Unterschied in den Generationen verhält sich demnach ähnlich wie Cytochrom c zu Cytochrom c-Häm-Octapeptid.^[143] *Aida et. al.* konnten schließlich ein Eisen-Porphyrin Dendrimer vierter Generation synthetisieren, das in der Gegenwart von 1-Methylimidazol reversibel Sauerstoff an das Fe^{II}-Zentrum binden kann (Schema 2-18).^[144]

Neben ihren Anwendungen in der Pharmakochemie oder als Modellsysteme für Proteine lassen sich Dendrimere auch in der Katalyse einsetzen. Durch ihre Größe weisen sie zumeist eine andere Löslichkeit als die Produkte auf, wodurch sie sich nach beendeter Reaktion gut abtrennen lassen, was sie sowohl für die homogene als auch die heterogene Katalyse sehr interessant macht.^[145-146] Die Löslichkeit lässt sich durch die

Generationenzahl modulieren, sodass diese an die entsprechenden Substrate und Produkte angepasst werden kann.^[147] Die Anzahl an katalytischen Reaktionen mit Dendrimern ist vielfältig, Beispiele können der Literatur entnommen werden.^[147-156]



Schema 2-18 Reversible O_2 -Bindung im Eisen-Porphyrin-Dendrimer vierter Generation.^[144]

Die Anwendungen von redoxaktiven Dendrimern ist breit gefächert, so konnte ein Dendrimer mit ca. 14000 Ferrocen-Gruppen synthetisiert werden, das unter Oxidation alle Elektronen konzertiert abgibt,^[157] und als molekulare Batterie betrachtet werden kann.^[158] Unter Oxidation steigt die Größe des Dendrimers stark an, da sich die positiven Ladungen der Ferrocenium-Gruppen abstoßen, wird das Molekül wieder reduziert, nimmt die Größe wieder deutlich ab. Ähnliche Dendrimere mit Sandwich-Komplexresten mit späteren Übergangsmetallen wurden ebenfalls synthetisiert, deren reduzierte Formen als sehr effiziente Elektronenreservoirs dienen können.^[159-161]

Zuletzt sei hier die Anwendung von redoxaktiven Dendrimern als Redoxsensoren genannt. Bei der Zugabe von Oxo-Anionen zu Dendrimern mit Amido-Ferrocen-Resten in der Peripherie konnte im CV eine starke Verschiebung des Potentials der Ferrocen-Welle beobachtet werden. Diese Verschiebung nimmt mit steigender

Generationenzahl zu. ^[162] Auch andere Übergangsmetall-Sandwich-Komplexe zeigen sich als gute Redoxsensoren für Oxoanionen, einschließlich ATP.^[163-165]

3. Ergebnisse und Diskussion

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die im Zuge dieser Arbeit erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden. Zunächst werden die neu synthetisierten Liganden, die guanidinofunktionalisierten Dibenzo-[1,4]-Dioxine, vorgestellt und diese anhand ihrer strukturellen Eigenschaften sowie ihrer Redoxaktivität in den Kontext bereits bekannter GFA eingeordnet.

Im zweiten Teil wird die Koordinationschemie der Dioxinliganden näher beleuchtet und eine systematische Analyse der strukturellen und optischen sowie der elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften von Komplexen mit Metallen der Reihe d^5 - d^{10} vorgenommen. Die Untersuchungen werden dabei durch quantenchemische Rechnungen unterstützt.

Im dritten Teil wird eine weitere Ligandenklasse, die der dendrimerartigen GFA eingeführt. Dazu werden drei anderweitige neue Verbindungen vorgestellt und deren Eigenschaften vorgestellt. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf Redoxaktivität, Basizität und die optischen Eigenschaften.

Im letzten Teil des Kapitels wird die Anwendung der dendrimerartigen GFA in einer PCET-Reaktion getestet. Hierbei werden verschiedene Faktoren variiert, um die Ausbeute zu erhöhen sowie die Reaktionszeit zu verkürzen.

3.1. Neuartige GFA auf Dibenzo[1,4]Dioxinbasis

Bereits lange bekannt im Bereich der GFA sind sowohl die Tetraguanidine, wie **ttmgb**^[46] oder **ttmgph**^[50], als auch die Bisguanidine mit Dioxoleneinheiten wie **D1** und **D2**^[14] (siehe Abbildung 3-1). Die Verbindungen ähneln sich alle insofern, als dass sie starke Elektronendonoren sind und eine sehr reiche Koordinationschemie aufweisen. Besonders spannend ist hierbei das Oxidationsverhalten der Liganden, welches durch

diverse strukturelle Variationen, wie Wahl des aromatischen Grundgerüsts, Substitution am aromatischen Grundgerüst und Alkylierungsmuster der Guanidinogruppen, gestaltet werden kann. Die Tetraguanidine zeigen vor allem eine Zwei-Elektronenoxidation, während die Dioxolen-Liganden im CV zwei Ein-Elektronenübergänge zeigen.

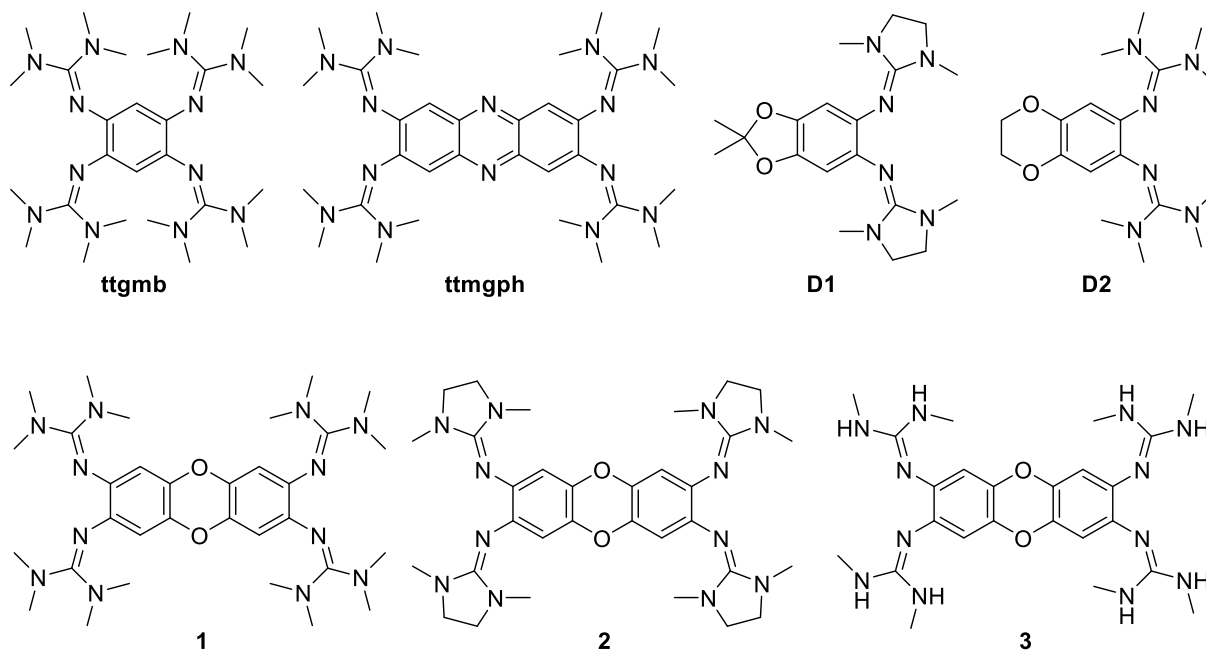


Abbildung 3-1 Lewisstrukturen von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**ttgmb**), 1,2,8,9-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (**ttmgph**), sowie der Dioxolenliganden **D1** und **D2**. Darunter sind die drei Zielmoleküle **1**, **2** und **3** abgebildet.

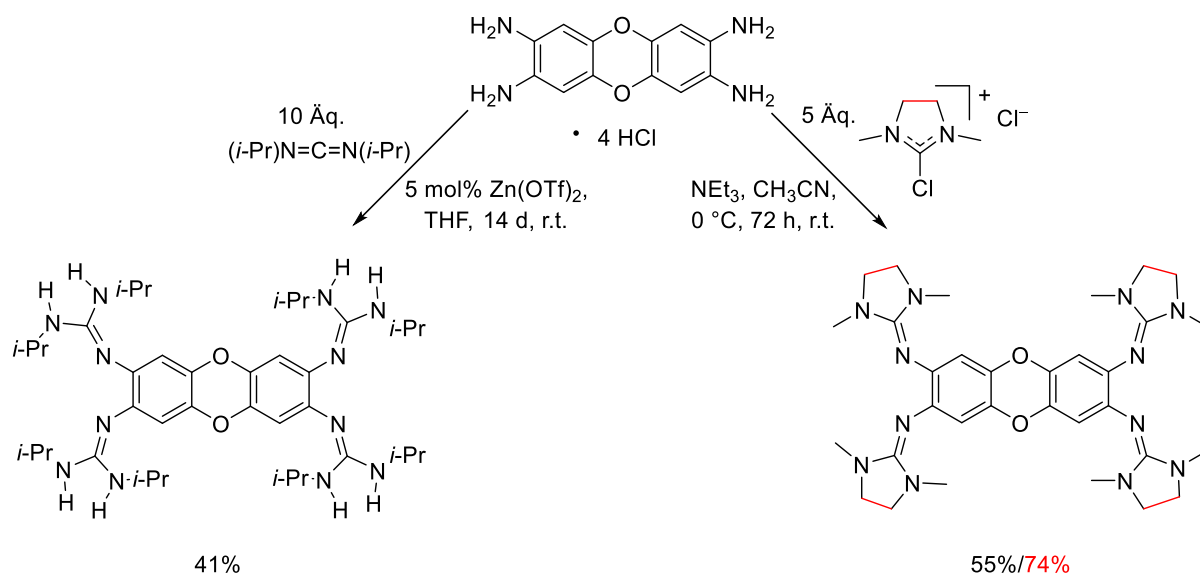
Als besonders interessanten, bisher nicht untersuchten Grundkörper, bietet sich das Dibenzo[1,4]-Dioxin an, welches aus zwei aromatischen Ringen besteht, die jeweils über Sauerstoffatome verbrückt sind. Im Gegensatz zu dem strukturell ähnlichen Phenazin, welches Stickstoff- anstelle der Sauerstoffatome aufweist, sind die drei anellierten Sechsringe im Dibenzo[1,4]-Dioxin nicht durchkonjugiert; der mittlere Ring ist nicht aromatisch. Es bildet strukturell gesehen eine Hybridverbindung aus den klassischen Tetraguanidinen und den Dioxolen-GFA und sollte somit sehr spannende elektronische Eigenschaften aufweisen.

3.1.1. Synthese

In diesem Abschnitt werden die Synthesen der Liganden **1-3** diskutiert. Bei allen drei Liganden beginnt die Synthese mit dem kommerziell erhältlichen Dibenzo[1,4]-dioxin.

3 Ergebnisse und Diskussion

Dieses wird zunächst nach literaturbekannter Vorschrift mittels Trifluoressigsäureanhydrid und rauchender Salpetersäure selektiv und in guten Ausbeuten (90%) an den Positionen 2, 3, 7 und 8 nitriert^[166]. Die Nitrogruppen können im Folgeschritt mit Zinn(II)chlorid in konzentrierter wässriger HCl-Lösung reduziert werden.^[167] Das Produkt fällt als Tetrahydrochlorid aus der Reaktionslösung aus und lässt sich mittels Filtration von der Mutterlauge abtrennen. Durch Waschen mit konzentrierter HCl-Lösung können Reste an Zinnsalzen entfernt werden. Auch hier konnten gute Ausbeuten von 87% erzielt werden. Die Verbindungen **1** und **2** werden im Folgeschritt durch Guanidinylierung von 2,3,7,8-Tetraaminodibenzo-[1,4]-dioxin Tetrahydrochlorid mit den entsprechenden Imidazolium-Salzen und der Hilfsbase Triethylamin synthetisiert (siehe Schema 3-1).



Schema 3-1 Synthese der Liganden **1-3** ausgehend von 2,3,7,8-Tetraaminodibenzo[1,4]-Dioxin.

Nach dreitägigem Rühren der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in 10%iger HCl gelöst, um verbliebenen aktivierten Harnstoff zu entfernen. Nach Alkalisierung mit 25%iger wässriger NaOH-Lösung wird das Produkt durch mehrfache Extraktion mit CH_2Cl_2 gewonnen. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels lassen sich mittels einmaligen Waschens mit CH_3CN alle verbliebenen Verunreinigungen entfernen. Die Liganden 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-dibenzo[1,4]-dioxin (**1**) und 2,3,7,8-

Tetrakis(*N,N*-dimethyl-*N',N'*-ethylen-guanidino)-dibenzo[1,4]-dioxin (**2**) können in guten Ausbeuten (55 % für **1** und 74 % für **2**) erhalten werden.

Die Synthese von 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N'*-diisopropyl)guanidino-dibenzo[1,4]-dioxin (**3**) erfolgt auf einem anderen Weg: Hierbei wird das Edukt hierbei mit dem Diisopropylcarbodiimid (DIC) und Zinktriflat als Katalysator umgesetzt. Trotz des Einsatzes eines Katalysators verläuft die Reaktion sehr langsam und benötigt eine Reaktionszeit von ca. 14 Tagen sowie einen deutlichen Überschuss an DIC (siehe Schema 3-1). Nach beendeter Reaktion wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mehrfach mit Diethylether gewaschen, um Reste des DICs zu entfernen. Durch weiteres Waschen mit MeOH und Wasser können schließlich alle Verunreinigungen beseitigt und **3** in einer Ausbeute von 41 % erhalten werden.

3.1.2. Eigenschaften der Liganden

Von Ligand **2** war es möglich zur Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle zu erhalten. Die entsprechende Struktur ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Von den anderen beiden Liganden konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden, doch sollten sich die Strukturen im aromatischen Grundgerüst und in den Guanidinofunktionen nur geringfügig unterscheiden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Die Guanidinogruppen sind bezogen auf die Aromatenebene stark verdrillt mit einem Diederwinkel von 59.1 - 65.3 °. Die C–C-Bindungslängen innerhalb der Benzolringe (C1 bis C6) alternieren und liegen bei Werten zwischen 1.421 Å und 1.376 Å und somit zwischen den Werten einer C–C-Einfachbindung (1.54 Å) und einer C=C-Doppelbindung (1.34 Å). Die C–O-Bindungslänge (C4–O1/C5–O1) beträgt im Durchschnitt 1.390 Å und ist damit etwas kürzer als typische C–O-Bindungslängen (1.43 Å). Die C=N-Bindungen (N1–C7 und N4–C12) befinden sich mit Werten von 1.283 Å bzw. 1.291 Å im typischen Bereich für Iminbindungen und sind verglichen mit den anderen C–N-Bindungen erwartungsgemäß deutlich kürzer. Die Struktur motive der Guanidinogruppen ordnen sich ohne besondere Auffälligkeiten in die Reihe der bereits

bekanntem GFA ein. Weitere Bindungslängen können der Tabelle 3-1 entnommen werden.

In den optischen Eigenschaften unterscheiden sich die drei Liganden ebenfalls nur geringfügig.

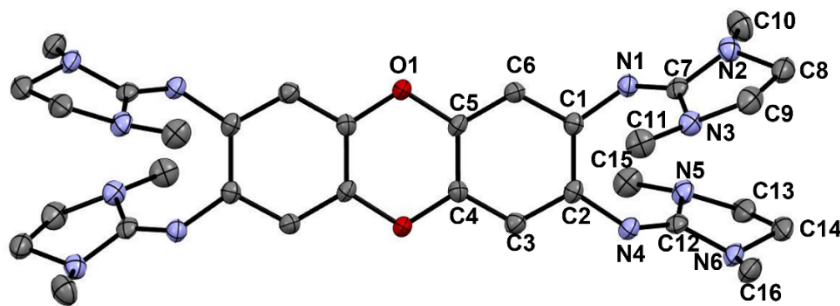


Abbildung 3-2 Kristallstruktur des Liganden **2**. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Ligand **1** zeigt zwei Banden bei 264 und 341 nm, Ligand **2** bei 252 und 343 nm und **3** bei 250 und 328 nm. Die energetisch niedrigste Bande bei **3** ist also stärker hypsochrom verschoben als bei den anderen beiden Liganden. Mittels TD-DFT-Rechnungen wurden für **1** die elektronischen Übergänge und das dazugehörige UV-Vis-Spektrum vorhergesagt. Dieses steht in sehr gutem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, es konnten zwei Übergänge bei 254 und 329 nm gefunden werden. Die an diesen Übergängen vor allem beteiligten Orbitale sind in Abbildung 3-3 dargestellt.

Tabelle 3-1 Ausgewählte Bindungslängen des Liganden **2**.

Parameter	Länge / Å	Parameter	Länge / Å
C1–N1	1.396(2)	C3–C4	1.377(2)
C2–N4	1.402(2)	C2–C3	1.396(3)
C1–C2	1.421(2)	N1–C7	1.283(3)
C1–C6	1.403(2)	N2–C7	1.387(3)
C5–C6	1.376(3)	N3–C7	1.378(3)
C4–C5	1.388(2)	N4–C12	1.291(2)
O1–C5	1.393(2)	N6–C12	1.375(3)
O1–C4	1.386(2)	N5–C12	1.384(2)

Beim energetisch niedrigsten Übergang ist der Beitrag vom HOMO ins LUMO+1 dominant, beim energetisch höheren Übergang bei 254 nm der Beitrag von HOMO-2

ins LUMO. Die Orbitalbeiträge befinden sich zum größten Teil an den anellierten Ringen und den zentralen Guanidinogruppen. Die Methylgruppen der Guanidinofunktionen haben keinen Orbitalbeitrag, was erklärt, warum das Alkylierungsmuster der GFA keinen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat.

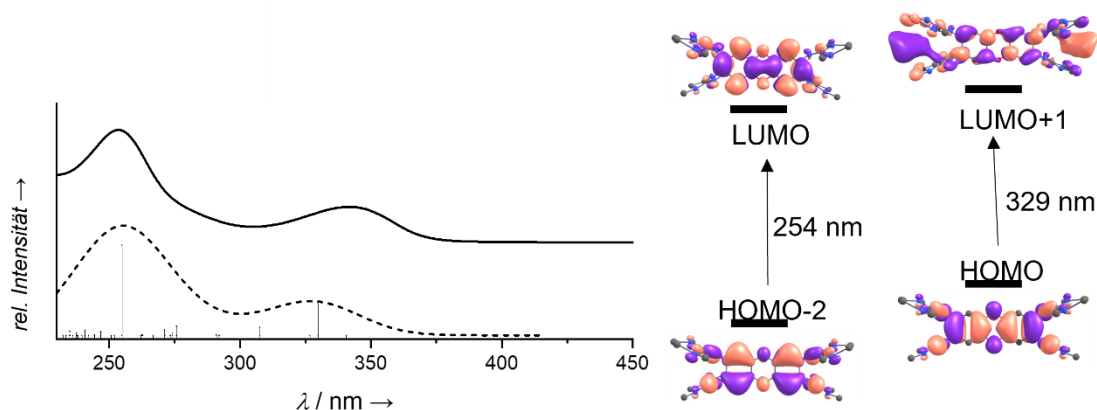


Abbildung 3-3 Vergleich zwischen experimentellem (durchgezogen) und dem mittels TD-DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechneten (gestrichelt) Spektrum von **1** und Darstellung der an den Übergängen beteiligten Orbitale.

Wie zu Beginn beschrieben, sind die Liganden **1-3** von besonderem Interesse, da sie aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu **ttmgb** und den Dioxolenliganden äußerst interessante Redox Eigenschaften aufweisen sollten. Um dies näher zu untersuchen, wurden CV-Kurven der jeweiligen Liganden aufgenommen (siehe Abbildung 3-4).

Tabelle 3-2 Redoxpotentiale ($E_{1/2}$ vs Fc^+/Fc) in CH_2Cl_2 .

	$E_{1/2}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{V}$			
	0/+	+ /2+	2+ /3+	3+ /4+
ttmgb	-0.70	-0.70		
1	-0.30	-0.14	0.09	0.30
2	-0.36	-0.24	0.05	0.09
D1	-0.33	-0.18	-	-
D2	-0.25	-0.11	-	-

Tatsächlich sind für **2** vier reversible Ein-Elektronenoxidationen zu beobachten bei $E_{1/2} = -0.36$ V für die erste Oxidation, -0.24 V für die zweite, 0.05 V für die dritte und 0.09 V für die vierte Oxidation. Der Ligand ist ergo ein schwächerer Elektronendonator als **ttmgb**, welches ein Redoxpotential von -0.70 V in CH_2Cl_2 besitzt.^[55] Die erste und

die zweite Oxidation sowie die dritte und vierte liegen sehr nahe beieinander und sind dadurch nicht eindeutig voneinander getrennt. Die erste und dritte Oxidationswelle zeigen sich lediglich als Schultern in den Oxidationen zu $\mathbf{2}^{2+}$ bzw $\mathbf{2}^{4+}$. Die ersten beiden Oxidationen liegen allerdings in einem sehr ähnlichen Bereich wie die Liganden **D1** und **D2** (siehe Tabelle 3-2).^[14]

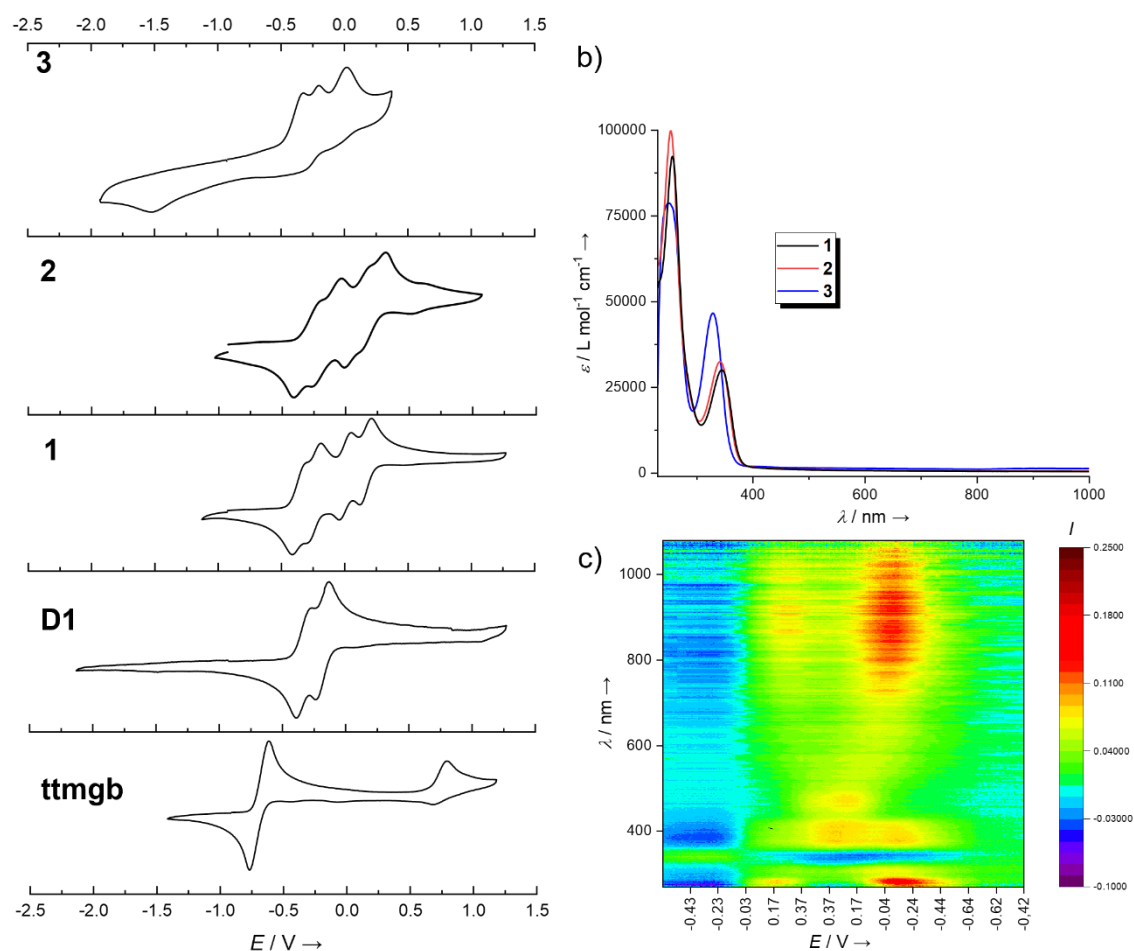
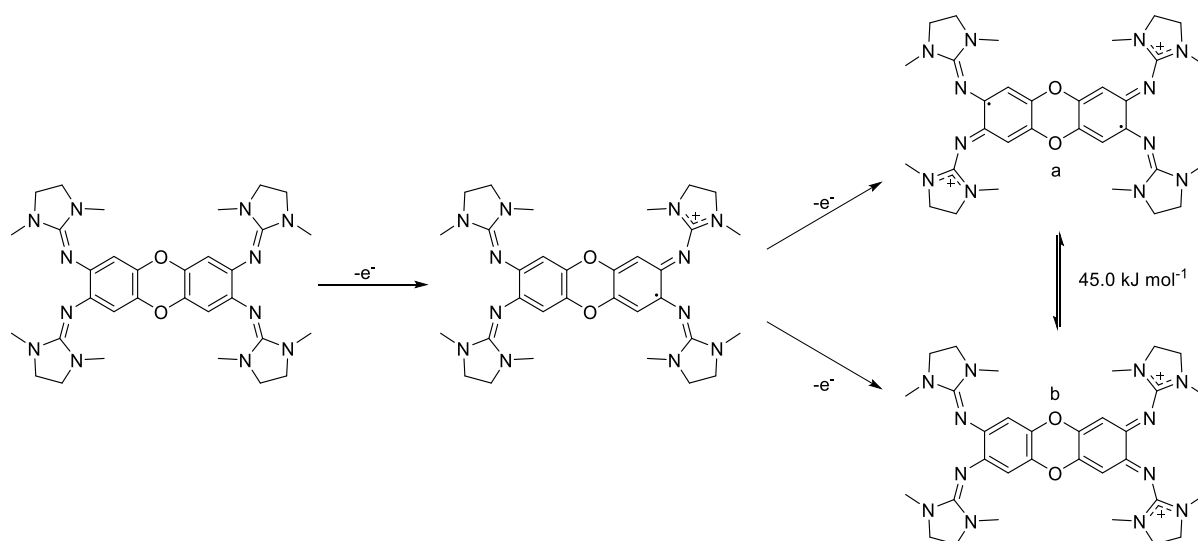


Abbildung 3-4 a) CV-Kurven der Liganden **1-3** im Vergleich mit **ttmgb** und **D1** in CH_2Cl_2 vs. Fc^+/Fc . b) UV-Vis Spektren der Liganden **1-3** in CH_2Cl_2 . c) Spektroelektrochemische Messung von **2** in CH_2Cl_2 .

Obzwar die CV-Kurve für **1** leicht zu höheren Potentialen hin verschoben ist, zeigt sie ansonsten einen recht ähnlichen Verlauf mit ebenfalls vier Ein-Elektronenschritten; das weitere Oxidationsverhalten wurde vor allem an **2** untersucht. Ligand **3** zeigt ein deutlich anderes Redoxverhalten. Es sind zwar auch hier zunächst zwei Ein-Elektronenoxidationswellen bei -0.32 V und -0.20 V , gefolgt von einer Zwei-Elektronenoxidation bei 0.02 V zu beobachten, keine davon ist jedoch reversibel.

Da die Oxidationswellen von $2^+/2^{2+}$ und $2^{3+}/2^{4+}$ sehr dicht beieinander liegen, ist anzunehmen, dass die einzelnen Oxidationsstufen nur schwer voneinander trennbar sind. Diese Vermutung bestätigt sich durch eine Spektroelektromessung, welche in Abbildung 3-4 gezeigt ist. Zunächst ist bei negativen Potentialen ein Spektrum mit lediglich einer Bande bei 342 nm zu beobachten, diese entspricht dem Spektrum des neutralen Liganden **2**. Ab einem Potential von -0.03 V nimmt die bestehende Bande bei 342 nm ab, dafür entstehen eine neue Bande bei 276 nm sowie eine breite Bande bei ca. 900 nm. Bei weiterer Potentialerhöhung hin zu positiven Werten nehmen beide Banden wieder ab und zwei neue Banden bei 400 und 480 nm entstehen, die Bande bei 900 nm verschwindet dabei nicht vollständig. Werden nun wieder negative Potentiale angelegt, bilden sich zunächst die Banden bei 900 und 276 nm zurück, und man gelangt schließlich wieder zum Ausgangsspektrum. Es lassen sich in der Spektroelektromessung also nur drei unterschiedliche Spezies erkennen, diese sind dem neutralen, dem zweifach oxidierten und dem vierfach oxidierten Liganden zuzuordnen, die radikalischen Zwischenstufen lassen sich demnach nicht isolieren.



Schema 3-2 Mögliche Lewisstrukturen der oxidierten Liganden 2^+ und 2^{2+} .

Zur weiteren Untersuchung sollten nun auf chemischem Wege die einzelnen Oxidationsprodukte synthetisiert und isoliert werden. Als Erstes wurde dazu **2** mit einem Überschuss an Antimonpentafluorid in CH_2Cl_2 -Lösung umgesetzt. Direkt nach Zugabe des Pentafluorids fällt ein dunkelblauer Feststoff aus. Nach Filtration und Waschen des Rohprodukts wird ein elementaranalysenreiner blauer Feststoff erhalten.

Dieser ist äußerst luftempfindlich und in Lösung nicht stabil. In unpolaren Lösungsmitteln ist die Verbindung stets unlöslich, wird auf polarere Lösungsmittel wie CH_3CN zurückgegriffen, löst sich der Feststoff unter Rotfärbung, was Folgereaktionen induziert. Aus der roten Lösung konnten später Kristalle verschiedener Protonierungsprodukte erhalten werden.

Für den zweifach oxidierten Liganden ergeben sich zwei vorstellbare Strukturen, die in Schema 3-2 aufgezeigt sind. Unter Entfernung eines Elektrons entsteht eine radikalische Verbindung. Wird ein weiteres Elektron entfernt, so können zwei mögliche Verbindungen entstehen. Entweder das Elektron wird aus dem anderen aromatischen Ring entfernt und es entsteht ein Biradikal (a) oder das Elektron wird aus dem gleichen aromatischen Ring entfernt, sodass quasi eine Hälfte des Moleküls zweifach oxidiert ist, während die andere Hälfte noch neutral vorliegt (b). Quantenchemische Rechnungen ergeben, dass der einseitig zweifach oxidierte Zustand um 45.0 kJ mol^{-1} günstiger ist als der biradikalische Zustand.

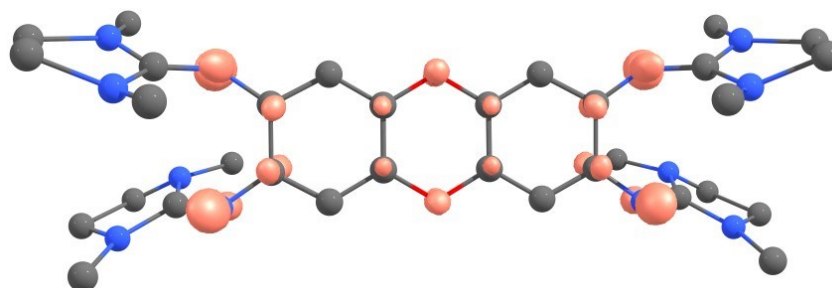


Abbildung 3-5 Mittels TD-DFT (B3LYP/def2-SVP) berechnete Spindichte des zweifach oxidierten Liganden 2^{2+} im Triplett-Zustand.

In Abbildung 3-5 ist die Spindichte des Triplett-Zustands (biradikalisch) des zweifach oxidierten Liganden dargestellt. Die Spindichte ist dabei vor allem auf die aromatischen Ringe und die Iminstickstoffatome zentriert, allerdings auch auf den Sauerstoffatomen. Es gibt also keine zwei räumlich voneinander getrennte Spindichtezentren, wodurch der biradikalische Zustand energetisch ungünstiger wird.

Der zweifach oxidierte Ligand konnte nicht sauber isoliert werden, da zu einem gewissen Teil immer der biradikalische Ligand entsteht, der stets direkt weiterreagiert. Es konnte allerdings eine Kristallstruktur des zweifach oxidierten und zweifach protonierten Liganden erhalten werden. Die Struktur ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Da die

Protonierung nur einen geringen Einfluss auf die Struktur des Liganden hat, und diesen auch nur auf die nicht oxidierte Hälfte, sind die Bindungsverhältnisse dennoch sehr gut aus der Struktur abzuleiten.

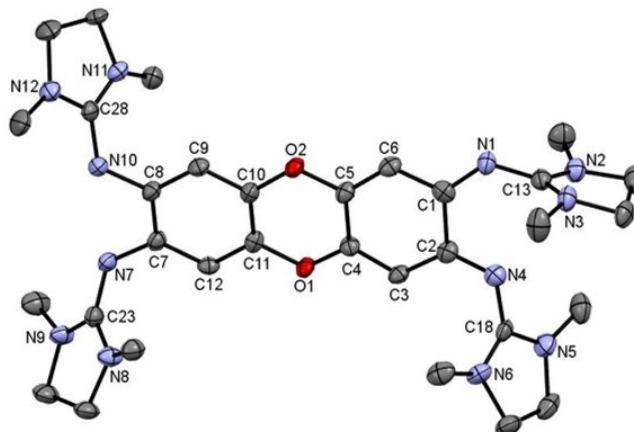


Abbildung 3-6 Kristallstruktur von 2H_2^{4+} . Zur besseren Übersicht wurden alle Protonen außer H7 und H10 nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Während in der neutralen Form des Liganden die beiden C_6 -Ringe gleiche Bindungslängen besitzen, unterscheiden sich die Ringe hier deutlich. So ist C1–C2 mit 1.531 Å deutlich länger als die äquivalente Bindung C7–C8 mit 1.410 Å und entspricht in etwa der Länge einer C–C-Einfachbindung. Die Bindungen C3–C4 und C5–C6 liegen im Bereich von typischen Doppelbindungen; die Bindungslängen innerhalb des Rings weichen somit sehr stark voneinander ab, es ist keine Aromatizität mehr vorhanden.

Tabelle 3-3 Ausgewählte Bindungslängen von 2H_2^{4+} .

Parameter	Länge / Å	Parameter	Länge / Å
C1–N1/C2–N4	1.282(9)/1.29(1)	C7–N7/C8–N10	1.434(9)/1.42(1)
C1–C6/C2–C3	1.43(1)/1.42(1)	C7–C12/C8–C9	1.39(1)/1.39(1)
C1–C2/C5–C4	1.53(1)/1.47(1)	C7–C8/C10–C11	1.41(1)/1.37(1)
C3–C4/C5–C6	1.36(1)/1.33(1)	C9–C10/C11–C12	1.38(1)/1.367(9)
C4–O1/C5–O2	1.334(8)/1.36(1)	C11–O1/C12–O2	1.38(1)/1.375(8)
N4–C18/N1–C13	1.38(1)/1.37(1)	N7–C23/N10–C28	1.345(9)/1.36(1)
C18–N5/C18–N6	1.30(1)/1.31(1)	C23–N8/C23–N9	1.33(1)/1.32(1)
C13–N2/C13–N3	1.31(1)/1.34(1)	C28–N11/C28–N12	1.31(1)/1.34(1)

Die Oxidation zeigt sich weiterhin in der deutlichen Verkürzung der C1–N1- sowie der C2–N4-Bindung. Diese liegen nun bei 1.282 Å bzw. 1.294 Å, beim neutralen Liganden liegen diese bei 1.396 bzw. 1.402 Å. Mit der Verkürzung dieser Bindungen geht auch

die entsprechende Verlängerung der ehemaligen Iminbindungen einher. Im neutralen Liganden lagen diese bei 1.283 Å bzw. 1.291 Å, während sie hier bei 1.385 Å bzw. 1.380 Å betragen. Der oxidierte Teil des Liganden zeigt also die zu erwartenden Bindungslängen.

Aus der zuvor gezeigten Kristallstruktur geht hervor, dass die Dioxinliganden selbst in der zweifach oxidierten Form noch starke Basen sind. Besonders durch die einseitige Oxidation behält die nicht oxidierte Hälfte ihre starke Brønsted-Basizität bei. Dies zeigt sich vor allem aus den Folgereaktionen des vierfach oxidierten Liganden. Nach Aufarbeitung der roten Reaktionslösung konnten sowohl der vierfach protonierte, der zweifach protonierte und der bereits angesprochene gleichzeitig zweifach oxidierte und zweifach protonierte Ligand erhalten werden.

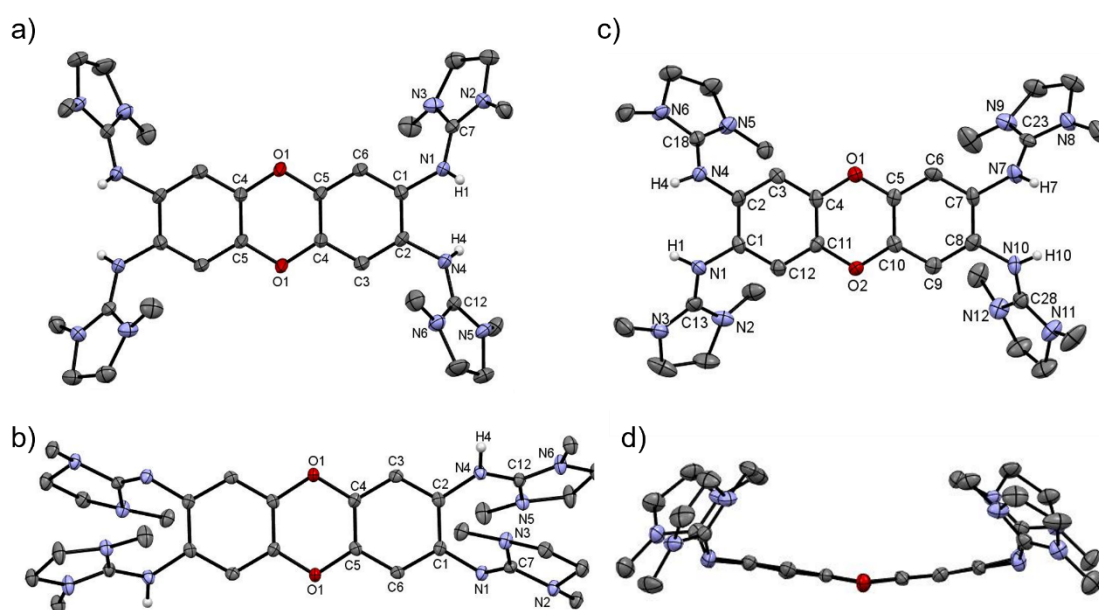


Abbildung 3-7 a) Festkörperstruktur von 2H_4^{4+} . b) Festkörperstruktur von 2H_2^{2+} . c) Festkörperstruktur von 2H_4^{4+} in gewinkelter Form. d) Seitenansicht von 2H_4^{4+} in gewinkelter Form. Zur besseren Übersicht wurden sowohl die Anionen als auch alle Protonen, abgesehen von den Protonen an den Iminstickstoffatomen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Zur gezielten Synthese des zweifach protonierten Liganden wurde **2** mit NH_4PF_6 umgesetzt. Aus Arbeiten mit anderen GFA ist bereits bekannt, dass mit NH_4PF_6 bewusst der zweifach protonierte Ligand erzeugt werden kann.^[46,56] Nach zweifacher Protonierung sinkt die Basizität der GFA so weit, dass NH_4PF_6 eine zu schwache Säure ist, um die GFA weiter zu protonieren. Das trifft auch für Versuche mit **2** zu. Aus einer

CH₃CN-Lösung konnten zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden; die Struktur ist in Abbildung 3-7 wiedergegeben. Die beiden Protonierungen erfolgen diagonal zueinander an den Iminstickstoffatomen N4 bzw. N4'. Die Bindungslängen rund um das protonierte Iminstickstoffatom ändern sich dabei deutlich. Die C–N-Bindung, die zuvor gemittelt bei 1.399 Å lag, verlängert sich durch Protonierung auf 1.433(3) Å (C2–N4), und die Iminbindung, vormals bei gemittelt 1.287 Å, auf 1.345(3) Å (N4–C12). Die Bindungslängen in den nicht protonierten Guanidinogruppen bleiben hingegen nahezu gleich. Für C1–N1 beträgt die Bindungslänge 1.398(3) Å und für N1–C7 1.296(3) Å. Der aromatische Ring wird durch die Protonierung ebenfalls nicht beeinflusst, die Bindungslängen ändern sich nicht. Weitere Bindungslängen sind Tabelle 3-3 zu entnehmen.

Um den vierfach protonierten Liganden gezielt zu synthetisieren, wurde **2** mit einem Überschuss 2 M HCl-Lösung in Diethylether umgesetzt. Der vierfach protonierte Ligand fällt dabei als farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung in CH₂Cl₂ aus. Aus einer gesättigten CH₃CN-Lösung konnten dabei zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, die Struktur ist in Abbildung 3-7 dargestellt.

Tabelle 3-4 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen der protonierten Liganden.

Verbindung	2H₂²⁺	2H₄⁴⁺ planar	2H₄⁴⁺ gewinkelt
Parameter	Länge / Å	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C17–C18	1.409(2)	1.388(5)	1.404(9)/1.390(10)
C2–C3/C18–C19	1.393(3)	1.387(5)	1.386(8)/1.390(9)
C3–C4/C19–C20	1.384(2)	1.376(5)	1.370(9)/1.360(9)
C4–C5/C20–C21	1.387(3)	1.385(5)	1.382(9)/1.408(8)
C5–C6/C21–C22	1.381(3)	1.373(5)	1.385(9)/1.378(8)
C1–C6/C17–C22	1.402(1)	1.380(5)	1.394(9)/1.384(9)
C1–N1/N7–C17	1.398(2)	1.423(5)	1.418(8)/1.440(8)
N1–C7/N7–C23	1.296(2)	1.347(5)	1.338(9)/1.339(9)
N2–C7/N8–C23	1.378(2)	1.320(4)	1.343(9)/1.345(8)
N3–C7/N9–C23	1.384(2)	1.328(5)	1.325(9)/1.326(9)
C2–N4/N10–C18	1.423(2)	1.428(5)	1.419(7)/1.433(8)
N4–C12/N10–C28	1.345(2)	1.341(5)	1.347(9)/1.342(9)
N5–C12/N11–C28	1.332(2)	1.337(5)	1.321(9)/1.332(8)
N6–C12/N12–C28	1.330(2)	1.325(5)	1.338(8)/1.336(9)

Vergleicht man die Struktur mit der darunter abgebildeten Struktur des zweifach protonierten Liganden (Abbildung 3-7), so fällt direkt die unterschiedliche Ausrichtung der Guanidinogruppen ins Auge. Beim zweifach protonierten Liganden ordnen sich diese ähnlich wie beim neutralen Liganden so, dass die Guanidinogruppen senkrecht über bzw. unterhalb der Aromatenebene herausragen. Im vierfach protonierten Liganden hingegen ordnen sich die Guanidinogruppen so an, dass sie beidseitig der anellierten Ringe herausstehen und die Kohlenstoffatome der CN_3 -Einheit nur geringfügig aus der Aromatenebene herausragen.

Durch Folgereaktionen des vierfach oxidierten Liganden konnte eine weitere Struktur des vierfach protonierten Liganden erhalten werden (siehe Abbildung 3-7). Die Struktur ist in den meisten Bindungslängen und der Anordnung der Guanidinogruppen sehr ähnlich zu der anderen Struktur, allerdings liegen die drei anellierten Ringe nicht mehr innerhalb einer Ebene. An der Verknüpfung der beiden aromatischen Ringe über die Sauerstoffatome knickt die Verbindung ab und es ergibt sich ein Winkel von 24.6° zwischen den beiden aromatischen Ebenen. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) ergeben, dass die planare Struktur um 13.9 kJ mol^{-1} günstiger ist als die gewinkelte. Die Abwinkelung des Liganden ist sehr wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

3.2. Koordinationschemie der GFA auf Dibenzo[1,4]-dioxinbasis

3.2.1. Binukleare Komplexe mit Kupfer(II)

Die Koordinationschemie mit GFA ist ein bereits viel untersuchtes Gebiet. So sind für verschiedene Liganden, beispielsweise **ttmgb**, bereits Komplexe mit Kobalt, Kupfer, Nickel, Mangan, Zink, Palladium, Platin und Silber bekannt.^[15,72,76,78] Besonders für die Kupfer-Komplexe gibt es einige bereits synthetisierten Verbindungen, die sehr interessante Eigenschaften, wie Valenztautomerie oder redoxinduzierten Elektronentransfer (RIET) aufweisen.^[14,81] Letztere waren vor allem bei den Dioxolensystemen, denen die Liganden **1-3** stark ähneln, zu beobachten. Der Einstieg in die Koordinations- über die Kupferchemie erscheint daher naheliegend. Dazu wurden die Liganden **1** und **2** mit je 2 Äquivalenten CuCl_2 in CH_2Cl_2 zu dem entsprechenden paramagnetischen binuklearen Komplex umgesetzt. Dieser wird in beiden Fällen als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Durch Überschichten einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung mit *n*-Pentan konnten von beiden Verbindungen zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, diese sind in Abbildung 3-8 dargestellt. Zunächst gilt es bei der Untersuchung, die Frage nach der elektronischen Struktur der Komplexe zu klären. Sowohl die Kupferhalogenid-Komplexe von **ttmgb** als auch mit **D1** und **D2** zeigen eine lösungsmittel- sowie temperaturabhängige Valenztautomerie.^[14] In polaren Lösungsmitteln wird dabei je ein Elektron vom Liganden auf das Kupferzentrum übertragen, sodass formal der ein- bzw. im Falle des **ttmgb** zweifach oxidierte Ligand mit Cu^{I} vorliegt. Da die Redoxpotentiale von **1** und **2** in einem ähnlichen Bereich liegen wie von **D1** und **D2**, sollte auch hier die Möglichkeit einer Valenztautomerie gegeben sein.

Es wird nun zunächst auf die elektronische Struktur im Festkörper eingegangen. Wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, ist der strukturelle Einfluss des Substitutionsmusters der Guanidinogruppen auf das restliche Molekül recht gering, er zeigt sich allerdings in einer Verschiebung des Redoxpotentials. Die aus Tabelle

3-5 ersichtlichen Bindungslängen spiegeln diese Beobachtung gut wider, die Unterschiede zwischen dem CuCl_2 -Komplex von **1** und **2** sind minimal.

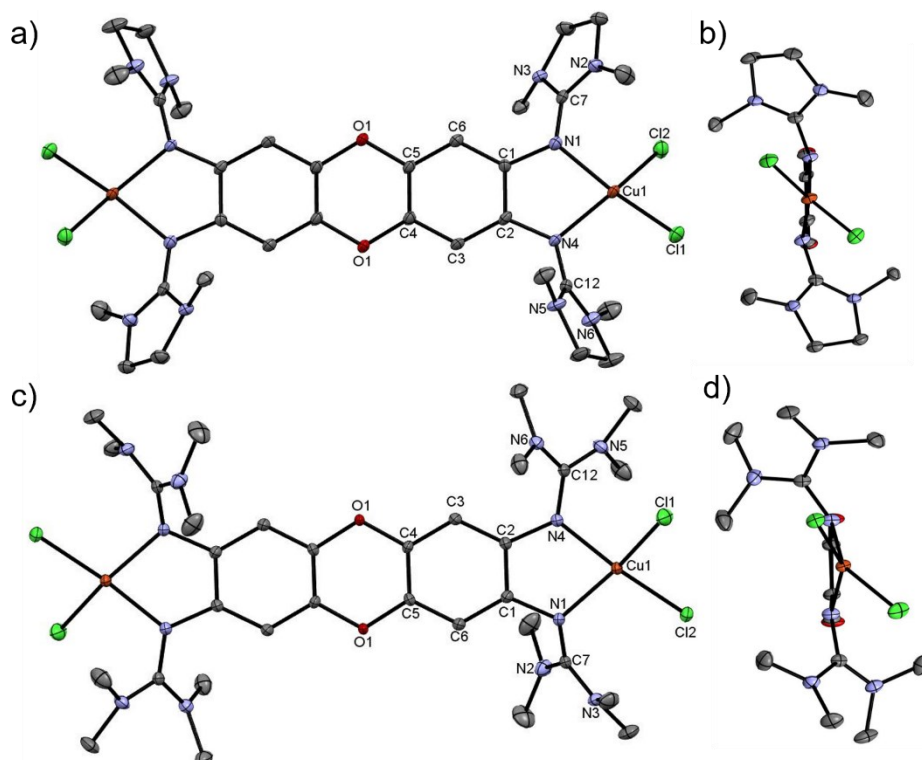


Abbildung 3-8 a) Festkörperstruktur von $[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{2}]$ mit Blick auf die Aromatenebene. b) Darstellung des Diederwinkels zwischen der Cl-Cu-Cl und der N-Cu-N Ebene, zur besseren Übersicht ist nur eine Hälfte des Moleküls gezeigt. c) Festkörperstruktur von $[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{1}]$ mit Blick auf die Aromatenebene. d) Darstellung des Diederwinkels zwischen der Cl-Cu-Cl und der N-Cu-N Ebene, zur besseren Übersicht ist nur eine Hälfte des Moleküls gezeigt. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Beide Komplexe weisen eine bemerkenswerte Verlängerung der C=N -Iminbindung von durchschnittlich 1.287 \AA zu $1.347(2) \text{ \AA}$ für **1** bzw. $1.348(2) \text{ \AA}$ für **2** auf. Die übrigen Bindungslängen weichen allerdings nur wenig von denen der neutralen unkomplexierten Liganden ab, sodass im Festkörper von Komplexen der Form $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{1}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ bzw. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ ausgegangen werden kann. Der Diederwinkel liegt bei 52.97° und somit im Bereich zwischen einer quadratisch planaren Struktur, die von Cu^{II} bevorzugt werden würde und einer tetraedrischen Struktur, die von Cu^{I} präferiert wird. Da von den beiden Liganden **2** das niedrigere Redoxpotential hat und somit die Wahrscheinlichkeit, Valenztautomerie zu beobachten, größer ist, wurde nur der Komplex $[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{2}]$ weiter untersucht. Dazu wurden ESR-Spektren des Komplexes in CH_2Cl_2 -Lösung und im Festkörper gemessen, wie in Abbildung 3-9 zu sehen ist. Für

den Festkörper ergibt sich dazu $g_{\parallel} = 2.24$ und $g_{\perp} = 2.06$, in CH_2Cl_2 -Lösung ist bei Raumtemperatur die Anisotropie nur noch sehr schwach zu erkennen, es kann nur noch ein g -Wert von 2.08 erhalten werden. Durch Abkühlen der Lösung auf 6.4 K wird die Anisotropie wieder sichtbar, allerdings weicht der g_{\parallel} -Wert leicht von dem im Festkörper ab und liegt nun bei 2.26, der g_{\perp} -Wert bleibt identisch zu dem im Festkörper mit 2.06. Die Signale liegen somit alle im Bereich mononuklearer Kupfer-Komplexe,^[84] die Kupferkerne besitzen nur eine sehr geringe magnetische Kopplung. Organische Radikale konnten in den Spektren nicht beobachtet werden.

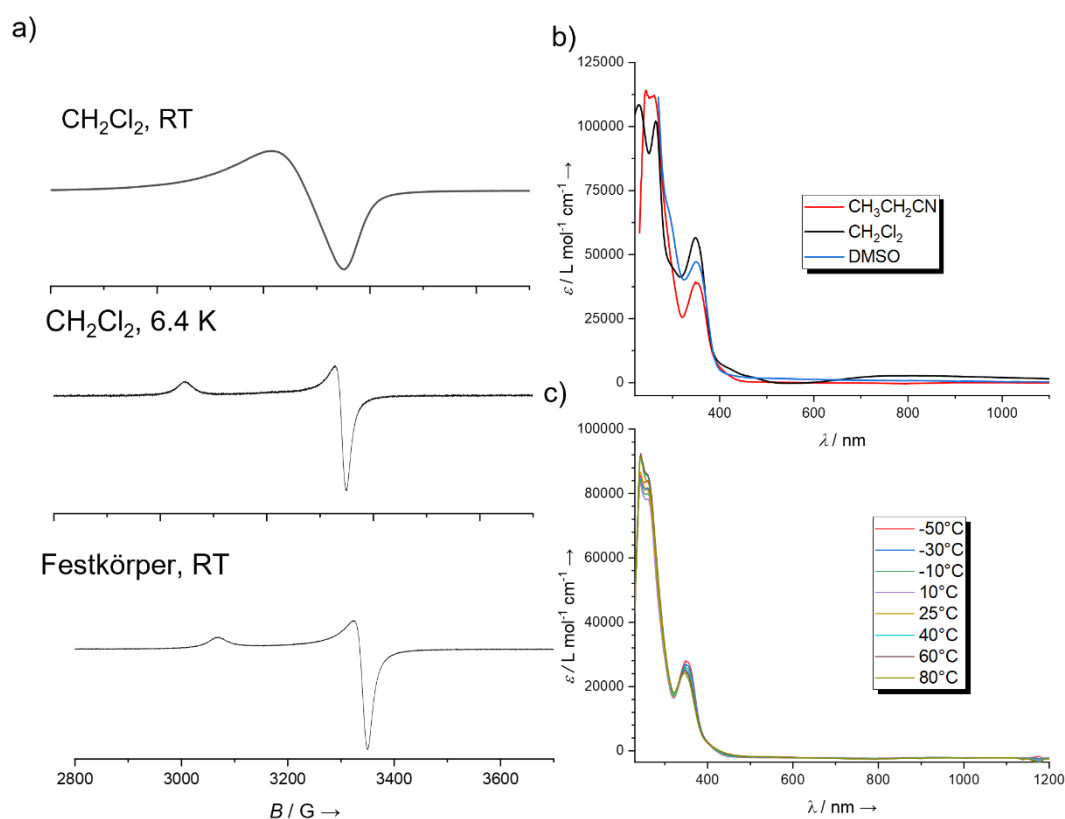


Abbildung 3-9 a) ESR-Spektren von $[(\text{CuCl}_2)_2]_2$ in CH_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur sowie 6.4 K und im Festkörper bei Raumtemperatur. b) UV-Vis Spektren von $[(\text{CuCl}_2)_2]_2$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (rot), CH_2Cl_2 (schwarz) und DMSO (blau). c) Temperaturabhängige UV-Vis Messung von $[(\text{CuCl}_2)_2]_2$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$.

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, muss der zweifach oxidierte Ligand nicht zwangsläufig in radikalischer Form vorliegen. Eine mögliche Valenztautomerie kann somit noch nicht ausgeschlossen werden. Zur weiteren Untersuchung wurden von dem Komplex UV-Vis Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln sowie bei verschiedenen Temperaturen gemessen (siehe Abbildung 3-9). Da der Komplex in CH_3CN nahezu unlöslich ist, wurde im Gegensatz zur Untersuchung anderer Kupfer-Komplexe auf die

Verwendung von DMSO und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ als polare Lösungsmittel zurückgegriffen. Die UV-Vis-Spektren in DMSO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ und CH_2Cl_2 zeigen nur leichte Unterschiede, lediglich in CH_2Cl_2 ist eine breite Bande bei 800 nm zu erkennen, die der spektroelektrochemischen Messung folgend zu dem oxidierten Liganden passen könnte, allerdings entsprechen die Banden im UV-Bereich dem des neutralen Liganden und unterscheiden sich auch nur geringfügig innerhalb der verschiedenen Lösungsmittel. Auch ist in der temperaturabhängigen UV-Vis-Messung in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ zwischen $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und $80\text{ }^\circ\text{C}$ keinerlei Veränderung zu beobachten, wonach der Komplex immer in der gleichen Form von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}$ vorliegt.

Um zu untersuchen, ob Valenztautomerie bei Kupfer-Komplexen mit **2** und anderen Coliganden möglich ist, wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) durchgeführt. Dazu wurden die Komplexe mit verschiedenen Coliganden sowohl in Triplett-, Singulett- und open-shell-Singulett-Zustand im Vakuum und in CH_3CN unter Verwendung von COSMO ($\epsilon_r = 37.5$) strukturoptimiert und deren relative Energien zueinander berechnet. Der Triplett-Zustand entspricht dabei dem Komplex der Form $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}$, der Singulett-Zustand der Form $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-}\mathbf{2}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}$. Da für die open-shell-Singulett-Energien stets nahezu identische Werte zu den Triplett-Energien erhalten wurden, werden diese in den nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt. In Abbildung 3-10 sind die Energiedifferenzen des Singulett- und Triplett-Zustands verschiedener Komplexe mit **2** aufgetragen. Der Singulett-Zustand ist jeweils das Referenzsystem. Als potentielle Komplexe wurden entweder Systeme gewählt, die bereits mit vielen verschiedenen Liganden untersucht wurden (CuBr_2 und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$), oder Systeme, die für eine potentielle Valenztautomerie sehr vielversprechend erschienen ($\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{CN})$ und $\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN})$). Die CH_3CN -Komplexe sind jeweils dikationisch, die anderen Komplexe sind ungeladen. Die Rechnungen zeigen, dass alle fünf untersuchten Komplexe den Triplett-, also den Cu^{II} -Zustand, präferieren. Je härter nach dem HSAB-Prinzip dabei der Coligand ist, desto energetisch günstiger ist dabei der Triplett-Zustand. Im Acetato-Komplex beträgt der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand 116 kJ mol^{-1} im Vakuum und 93.4 kJ mol^{-1} in CH_3CN , im Chlorido-Komplex -97.3 kJ mol^{-1} bzw. -76.0 kJ mol^{-1} . Insgesamt ist zu beobachten,

dass in CH_3CN -Lösung der Energieunterschied geringer wird. Dies ist damit zu erklären, dass im Singulett-Zustand eine Ladungstrennung innerhalb des Systems vorliegt.

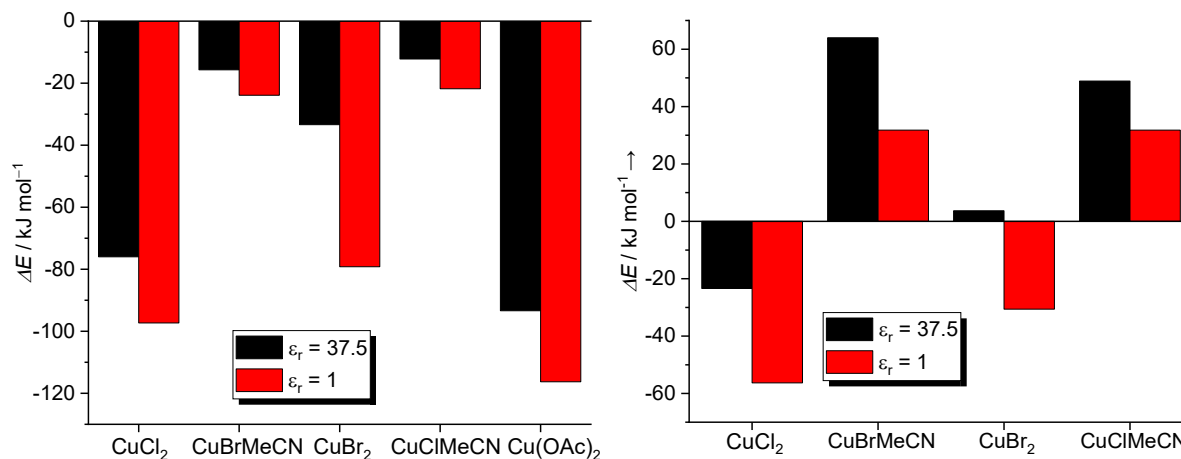


Abbildung 3-10 Energiedifferenzen zwischen closed-shell-Singulett und Triplett-Zustand der Kupfer-Komplexe a) mit **2** und verschiedenen Coliganden im Vakuum (schwarz) und in CH_3CN -Lösung (rot) und b) **ttmgb** mit verschiedenen Coliganden im Vakuum (schwarz) und in CH_3CN -Lösung (rot). Die Komplexe mit Acetonitril-Coliganden sind dikationisch, alle anderen neutral. Ein positiver ΔE -Wert bedeutet, dass der Singulett-Zustand energetisch günstiger ist.

Während der Ligand positiv geladen ist, tragen die Kupferzentren jeweils eine formal negative Ladung, da dies in polarerer Medien besser stabilisiert werden kann. Am besten lässt sich dieser Effekt im CuBr_2 -Komplex erkennen. Während im Vakuum eine Energiedifferenz von 79.2 kJ mol^{-1} vorliegt, schrumpft diese in CH_3CN auf 33.4 kJ mol^{-1} zusammen. Den niedrigsten Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand zeigen die kationischen Komplexe mit der sehr weichen Lewisbase CH_3CN . In CH_3CN -Lösung ergibt sich für den Bromido-Komplex ein Energieunterschied von 15.7 kJ mol^{-1} , für den Chlorido-Komplex sogar noch niedriger mit 12.2 kJ mol^{-1} . Für die analogen Komplexe mit **ttmgb** wurden ebenfalls Rechnungen angestellt. Auch hier zeigt sich der Effekt, dass in polarerer Medien der Singulett-Zustand günstiger wird als in unpolaren Medien. Obzwar beim Bromido-Komplex mit **ttmgb** im Vakuum der Triplett-Zustand um 30.6 kJ mol^{-1} energetisch niedriger ist, wird in CH_3CN der Singulett-Zustand der energetisch günstigere. Für die kationischen Komplexe ist sogar im Vakuum der Singulett-Zustand der günstigste, was auf das niedrigere Redoxpotential von **ttmgb**, verglichen mit **2**, zurückzuführen ist.

Die berechneten Komplexe wurden daraufhin synthetisiert. Die Synthese des Bromido- und des Acetato-Komplexes erfolgt analog zu dem Chlorido-Komplex. Durch Umsetzen der entsprechenden Kupfersalze mit **2** in CH₃CN bei Raumtemperatur konnten die Komplexe erhalten werden.

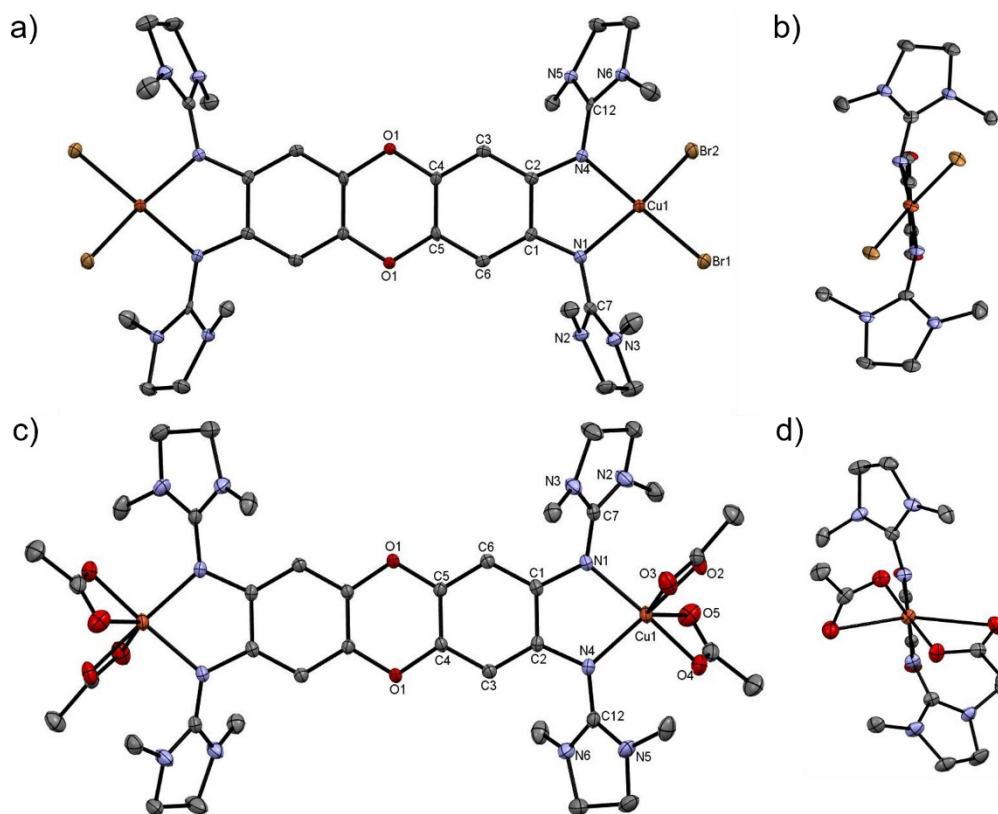


Abbildung 3-11 a) Festkörperstruktur von [(CuBr₂)₂·2]. b) Darstellung des Diederwinkels zwischen der Br–Cu–Br und der N–Cu–N Ebene, zur besseren Übersicht ist nur eine Hälfte des Moleküls gezeigt. c) Festkörperstruktur von [(Cu(OAc)₂)₂·2] mit Blick auf die Aromatenebene. d) Darstellung des Diederwinkels zwischen der Koordinationsgeometrie, zur besseren Übersicht ist nur eine Hälfte des Moleküls gezeigt. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Durch Überschichten einer CH₂Cl₂-Lösung mit *n*-Pentan konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Bromido-Komplexes erhalten werden, durch Überschichten einer DMF-Lösung mit Et₂O Kristalle des Acetato-Komplexes. Die Strukturen sind jeweils in Abbildung 3-11 dargestellt. Der Bromido-Komplex ähnelt strukturell stark dem Chlorido-Komplex. Die C=N-Iminbindung ist ebenso stark verlängert verglichen mit dem freien Liganden und der Diederwinkel zwischen der N–Cu–N- und der Br–Cu–Br-Ebene liegt bei 53.12 °.

Tabelle 3-5 Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe $[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{1}]$, $[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{2}]$, $[(\text{CuBr}_2)_2\mathbf{2}]$ und $[(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2\mathbf{2}]$ mit X=Cl, Br, O

Verbindung	$[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{1}]$	$[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{2}]$	$[(\text{CuBr}_2)_2\mathbf{2}]$	$[(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2\mathbf{2}]$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2	1.411(3)	1.417(6)	1.423(6)	1.415(2)
C2–C3	1.393(2)	1.392(5)	1.391(5)	1.397(2)
C3–C4	1.385(3)	1.392(5)	1.383(6)	1.387(2)
C4–C5	1.389(3)	1.389(6)	1.391(6)	1.384(2)
C5–C6	1.383(2)	1.388(5)	1.381(5)	1.386(2)
C6–C1	1.394(3)	1.394(5)	1.392(6)	1.396(2)
C4–O1	1.386(2)	1.384(5)	1.390(4)	1.389(2)
C5–O1	1.386(2)	1.394(4)	1.391(5)	1.390(2)
C1–N1	1.408(3)	1.408(5)	1.395(5)	1.410(2)
C2–N4	1.408(3)	1.401(5)	1.404(5)	1.411(2)
N1–Cu1	1.977(3)	1.973(4)	1.967(4)	1.995(1)
N1–C7	1.346(3)	1.348(4)	1.349(5)	1.334(2)
C7–N2	1.349(3)	1.348(5)	1.340(5)	1.345(2)
C7–N3	1.338(3)	1.325(4)	1.330(6)	1.351(2)
N4–C12	1.342(3)	1.347(5)	1.345(5)	1.336(2)
C12–N5	1.341(3)	1.338(5)	1.348(4)	1.345(2)
C12–N6	1.349(3)	1.336(6)	1.331(6)	1.342(2)
N4–Cu1	1.973(2)	1.970(3)	1.974(4)	1.971(1)
Cu1–X1	2.242(2)	2.249(1)	2.3797(5)	1.946(1)/2.771(1)
Cu1–X2	2.230(2)	2.238(1)	2.3799(6)	1.960(1)/2.715(2)

Wie beim Chlorido-Komplex weisen die übrigen Bindungslängen nicht auf eine Oxidation des Liganden hin. Im Vergleich dazu ist in der Festkörperstruktur des CuBr_2 -Komplexes mit **ttmgb** eindeutig zu erkennen, dass der Ligand in seiner oxidierten Form vorliegt, allerdings besitzt **ttmgb** auch ein niedrigeres Redoxpotential als **2**. Der Bromido-Komplex von **D1**, der ein ähnliches Redoxpotential hat, liegt im Festkörper ebenfalls als Cu^{II} -Komplex mit neutralem Liganden vor.^[14]

Die Festkörperstruktur des Acetato-Komplexes zeigt erwartungsgemäß ebenfalls nicht-oxidierten Liganden mit Cu^{II} . Die Bindungslängen innerhalb des aromatischen Systems unterscheiden sich nur geringfügig vom freien Liganden. Die C=N-Iminbindung ist auch hier auf 1.335 Å verlängert, verglichen mit dem freien Liganden, allerdings nicht so stark wie bei den Halogenid-Komplexen. Die Acetato-Liganden koordinieren η^2 an die Kupferatome und bilden somit eine verzerrt oktaedrische Struktur. Bei den O–Cu-Bindungen ist dabei pro Acetato-Ligand eine Bindung deutlich kürzer als die andere

(Cu1–O2 1.946(1) Å/Cu1–O3 1.960 Å(1) bzw. Cu1–O4 2.771(1) Å/Cu1–O5 2.715(2) Å). Da das Acetat-Ion eine härtere Base ist als das Chlorid und dort kein Elektronentransfer beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass im Acetato-Komplex auch keine Valenztautomerie festgestellt werden kann. Nachfolgend wurde daher nur der Bromido-Komplex weiter auf eine potenzielle Valenztautomerie hin untersucht. Dazu wurden ESR-Spektren von der Verbindung in CH_2Cl_2 und DMSO aufgenommen, diese sind in Abbildung 3-12 zu sehen. Auch hier ist die Löslichkeit des Komplexes in CH_3CN zu gering, sodass auf DMSO zurückgegriffen wurde.

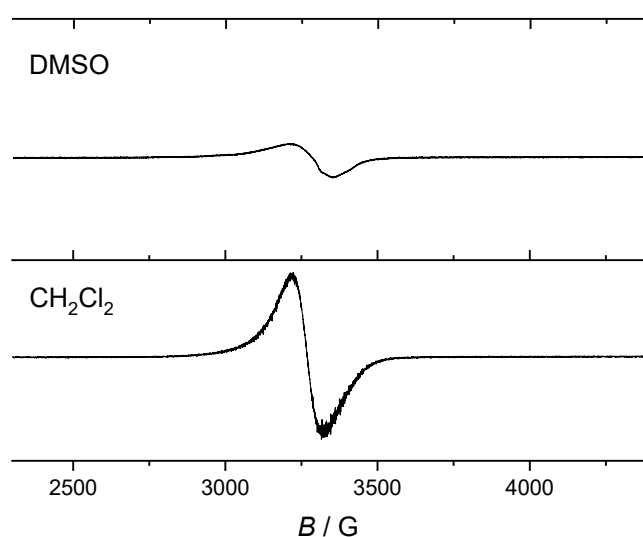


Abbildung 3-12 ESR-Spektren von $[(\text{CuBr}_2)_2]$ in CH_2Cl_2 (unten) und DMSO (oben).

Die Spektren in den Lösungsmitteln verschiedener Polarität sind nahezu identisch. Der g -Wert beträgt in beiden Spektren 2.08 K. Die Intensität des Signals ist in DMSO jedoch deutlich niedriger als in CH_2Cl_2 , was die Vermutung einer geringeren Konzentration an Cu^{II} nahelegt, allerdings kann dafür auch ein anderes Relaxationsverhalten innerhalb des Lösungsmittels verantwortlich sein. Da, wie zuvor bereits erörtert, der zweifach oxidierte Ligand auch nicht radikalisch vorliegen kann, liefern die ESR-Spektren kein eindeutiges Ergebnis. Nachfolgend wurde der Komplex noch mittels UV-Vis-Spektroskopie weiter untersucht. Dazu wurde der Komplex zum einen sowohl in CH_3CN als auch in CH_2Cl_2 gelöst. Die beiden Spektren sind in Abbildung 3-13 aufgezeigt.

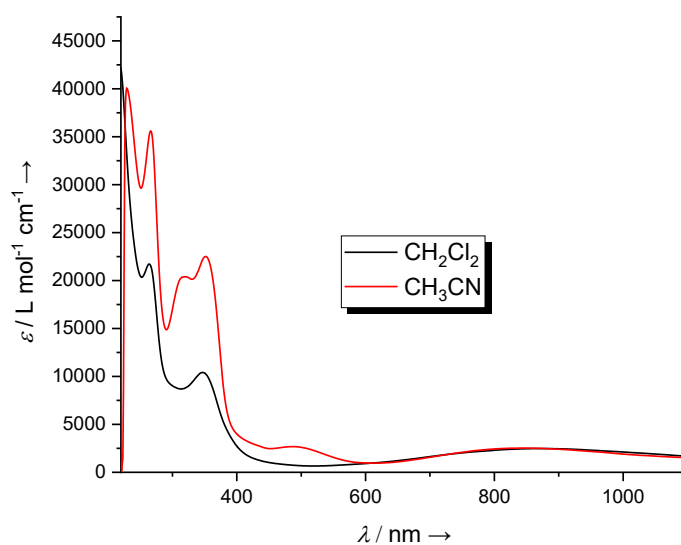


Abbildung 3-13 UV-Vis-Spektren von [(CuBr₂)₂2] in CH₂Cl₂ (schwarz) und CH₃CN (rot).

Während in CH₂Cl₂ zwei Banden bei 264 nm und 347 nm sowie eine breite Bande bei 870 nm zu beobachten sind, gibt es in CH₃CN fünf Banden. Zum einen bei 266 nm und 352 nm die Banden, die auch in CH₂Cl₂ zu beobachten waren, wenn auch deutlich weniger intensiv, sowie einer breiten Bande bei 845 nm, deren Maximum sich im Vergleich zum CH₂Cl₂-Spektrum verschoben hat. Zum anderen zwei zusätzliche Banden bei 319 nm und 489 nm. Der doch deutliche Unterschied der beiden UV-Vis-Spektren ist ein erstes Indiz für eine potenzielle lösungsmittelabhängige Valenztautomerie. Die zwei sich ausschließlich in ihrer Intensität unterscheidenden Banden weisen darauf hin, dass in CH₃CN bei Raumtemperatur möglicherweise beide Spezies nebeneinander vorliegen. Um dies weiter zu untersuchen, wurde eine temperaturabhängige UV-Vis-Messung durchgeführt. Da CH₃CN in seinem Schmelz- und Siedepunkt recht begrenzt ist, wurde auf Propionitril zurückgegriffen. Die temperaturabhängige Messung ist in Abbildung 3-14 dargestellt. In dem Spektrum sind zwei isosbestische Punkte bei 275 nm und 383 nm zu beobachten, die bestätigen, dass zwischen den beiden Valenztautomeren eine direkte temperaturabhängige Umwandlung stattfindet. Beim Abkühlen von -80 °C auf -90 °C ist keine weitere Veränderung mehr ersichtlich, der Komplex sollte dementsprechend vollständig in der Form Cu^{II}-**2**-Cu^{II} vorliegen.

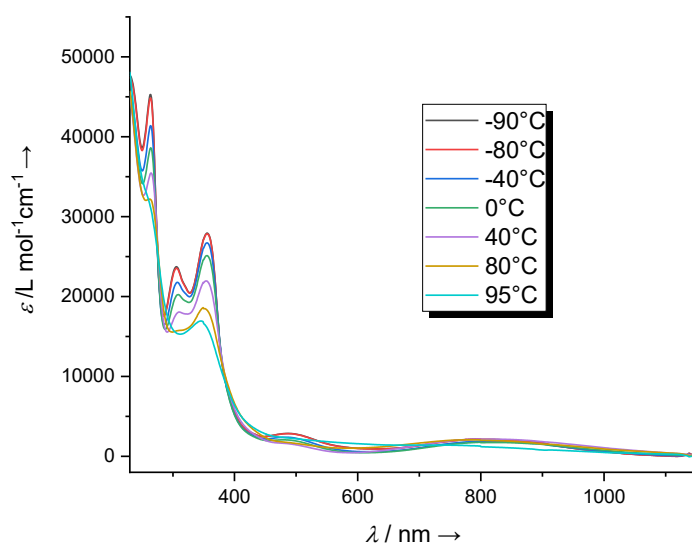


Abbildung 3-14 Temperaturabhängige UV-Vis Messung von $[(\text{CuBr}_2)_2]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ mit einer Temperaturspanne von 90°C bis 95°C .

Beim Erwärmen verringert sich die Intensität nahezu aller Banden. Die Banden bei 319 nm und 489 nm verschwinden vollständig, von der Bande bei 266 nm bleibt lediglich eine Schulter zurück und auch die breite Bande bei 845 nm verschwindet bei 95°C schließlich gänzlich. Die Abnahme der Bande bei 266 nm, kann auf die Oxidation des Liganden zurückgeführt werden, in der spektroelektrochemischen Messung war ebenfalls zu beobachten, dass unter Oxidation des Liganden die Bande bei 252 nm abnimmt. Da der zweifach oxidierte Ligand nicht isoliert werden konnte, kann die Valenztautomerie nicht mit vollkommener Sicherheit nachgewiesen werden, allerdings deuten sowohl die lösungsmittelabhängigen als auch die temperaturabhängigen UV-Vis-Spektren stark auf ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren hin. Bei -80°C liegt dabei nahezu nur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ vor, bei hohen Temperaturen (90°C) vor allem $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-}\mathbf{2}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Die weite Temperaturspanne spiegelt den berechneten Energie-Unterschied von 30.6 kJ mol^{-1} wider. Ein organisches Radikal konnte im ESR-Spektrum nicht beobachtet werden. Zwar wurde nicht bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur gemessen, dennoch sollte den UV-Vis-Spektren entsprechend auch bei diesen Temperaturen bereits oxidiertes Ligand mit Cu^{I} vorliegen, was darauf hinweist, dass der oxidierte Ligand innerhalb der Komplexe nur in seiner nichtradikalischen Form vorliegt.

Der CuBr_2 -Komplex wurde ebenfalls mit **1** synthetisiert. Es konnten zwar keine zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, jedoch mittels Elementaranalyse die Existenz und Sauberkeit des Komplexes nachgewiesen werden. Auch dieser Komplex wurde auf Valenztautomerie hin untersucht. Da die ESR-Spektren sich als wenig aussagekräftig erwiesen hatten, wurde hier direkt die UV-Vis-Spektroskopie als Analysemethode gewählt. In Abbildung 3-15 sind die lösungsmittel- und temperaturabhängigen Spektren dargestellt. Sowohl in CH_2Cl_2 als auch in CH_3CN sind die gleichen Banden bei 275, 319 und 360 nm zu beobachten. Diese Banden unterscheiden sich leicht in ihrer Intensität, doch bei Weitem nicht so sehr wie bei dem entsprechenden Komplex mit **2**.

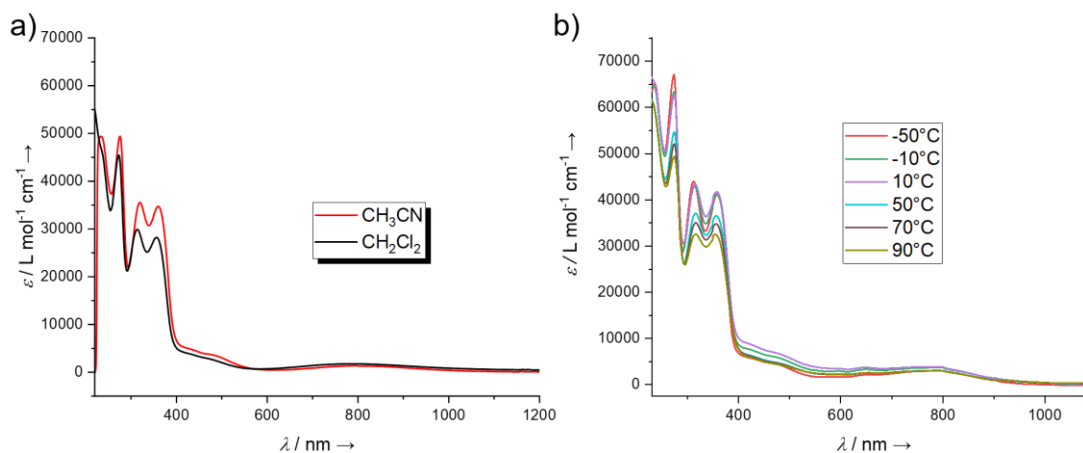
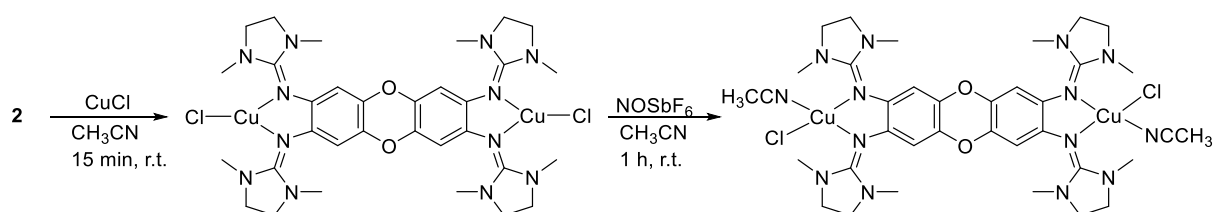


Abbildung 3-15 a) UV-Vis-Spektrum von $[(\text{CuBr}_2)_2\mathbf{1}]$ in CH_2Cl_2 (schwarz) und CH_3CN (rot). b) Temperaturabhängiges UV-Vis-Spektrum von $[(\text{CuBr}_2)_2\mathbf{1}]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$.

Im temperaturabhängigen Spektrum nehmen die Banden ebenso wie bei **2** mit steigender Temperatur ab und es sind ebenfalls zwei isosbestische Punkte bei 283 nm und 383 nm vorhanden. Bis zu 90°C lässt sich jedoch nicht so wie im analogen Komplex mit **2** eine vollständige Abnahme einzelner Banden beobachten, was darauf schließen lässt, dass bei **1** keine vollständige Umwandlung von einem Tautomer ins andere von statten geht. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren scheint sich temperaturabhängig verschieben zu lassen, allerdings sind selbst bei 90°C noch beide Spezies vorhanden. Da das Redoxpotential von **2** bei einem niedrigeren Wert als **1** liegt, lässt sich der Ligand leichter oxidieren und geht somit auch leichter in die Form

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-}\mathbf{2}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ über, sodass hier ab 80 °C nahezu nur noch der Singulett-Zustand vorliegt.

Zuletzt wurden im Zuge der Kupferkomplexe zwei kationische Verbindungen synthetisiert. Dazu wurde **2** mit CuCl in CH₃CN zum binuklearen Cu^I-Komplex umgesetzt, und dieser nachfolgend mit zwei Äquivalenten NOSbF₆ oxidiert (Schema 3-3). Durch die Oxidation koordiniert an jedes Kupferzentrum zusätzlich ein CH₃CN-Molekül. Der analoge Komplex wurde bereits mit **ttmgb** synthetisiert, dabei wurde im Festkörper die Struktur Cu^I-**ttmgb**²⁺-Cu^I gefunden. Leider konnten von dem Komplex mit **2** keine zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, allerdings konnte der Komplex mittels anderer Analytik nachgewiesen werden.



Schema 3-3 Synthese des Komplexes $[(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2\mathbf{2}]$.

So stimmt die Elementaranalyse mit C 32.10%, H 3.65% und N 13.78% (berechnet: C 31.32%, H 3.65%, N 14.21%) gut überein. Im IR-Spektrum sind die für GFA charakteristischen Banden zwischen 1540 und 1379 cm⁻¹ zu sehen. Für GFA in ihrer oxidierten Form waren zumeist auch Banden zwischen 1610 und 1620 cm⁻¹ zu erkennen,^[75] was hier nicht der Fall ist und somit ein erstes Indiz für eine Festkörperstruktur mit neutralem Liganden ist.

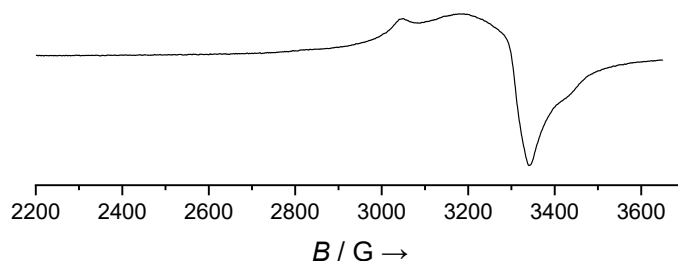


Abbildung 3-16 ESR-Spektrum von $[(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2\mathbf{2}]$ im Festkörper.

Dies wird durch eine ESR-Messung im Festkörper bestätigt (siehe Abbildung 3-16), das Spektrum zeigt ein anisotropes Kupfersignal mit $g_{\parallel} = 2.26$ und $g_{\perp} = 2.08$. Die Werte

liegen in gutem Einklang mit denen des bereits vorgestellten CuCl_2 -Komplexes, der keine Valenztautomerie gezeigt hat und stets im Zustand $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ vorliegt

Auch hier wurde die Verbindung mittels UV-Vis-Spektroskopie in Lösung untersucht. Zunächst wurden ebenfalls Spektren in CH_3CN und CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur aufgenommen, wie in Abbildung 3-17 gezeigt. Auf den ersten Blick scheinen in beiden Lösungsmitteln die Banden nahezu gleich zu sein, allerdings unterscheiden sich diese sehr deutlich in ihrer Intensität, weshalb ebenfalls ein UV-Vis-Spektrum in CH_3CN bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurde (dargestellt in Abbildung 3-17).

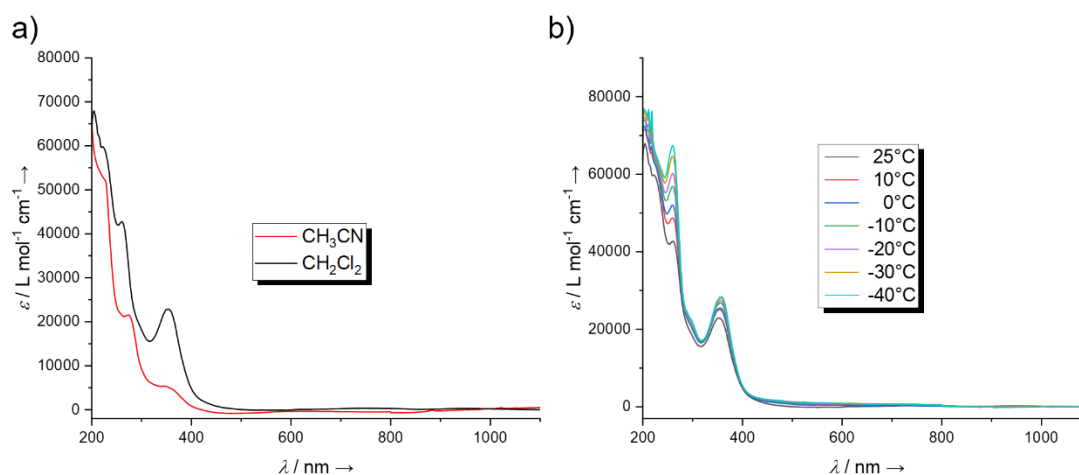


Abbildung 3-17 a) UV-Vis-Spektrum von $[(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2\mathbf{2}]$ in CH_3CN (rot) und CH_2Cl_2 (schwarz).

b) Temperaturabhängige UV-Vis-Messung von $[(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2\mathbf{2}]$ in CH_3CN .

Das Spektrum zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie der Komplex mit CuBr_2 . Bei tiefen Temperaturen ist bei 260 nm eine sehr intensive Bande auszumachen, die mit steigender Temperatur abnimmt. Auch entsteht bei tieferen Temperaturen eine Schulter bei 299 nm, die bei Raumtemperatur nicht sichtbar ist. Bei 280 nm und 391 nm sind isosbestische Punkte zu beobachten, die gleichfalls eine direkte Umwandlung induzieren. Der Komplex verhält sich also analog zu dem Komplex $[(\text{CuBr}_2)_2\mathbf{2}]$ und liegt bei niedrigen Temperaturen als $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}$ vor bei höheren Temperaturen zu $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-}\mathbf{2}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}$ übergeht. Ob sich das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Kupfer(I)-Komplexes verschieben lässt, wurde nicht weiter aufgeklärt.

Zuletzt wurde der entsprechende Komplex noch mit Bromido-Coliganden anstelle von Chlorido-Coliganden synthetisiert. Das weichere Bromid sollte hierbei die Kupfer(I)-Spezies weiter begünstigen. Die Synthese erfolgt analog zu dem im vorigen Abschnitt

diskutieren Chlorido-Komplex. Ligand **2** wird mit CuBr umgesetzt und anschließend in CH₃CN mit Nitrosylhexafluoroantimonat oxidiert. Auch hier konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden, allerdings lässt die durchgeführte Analytik auf die Entstehung des Komplexes schließen. Die erhaltene Elementaranalyse passt dabei zufriedenstellend zu den berechneten Werten (ber.: C 29.43, H 3.43, N 13.35; erhalten: C 30.03, H 3.56, N 13.53), und auch das IR-Spektrum zeigt die typischen Banden zwischen 1540 und 1295 cm⁻¹. Insgesamt ist das IR-Spektrum sehr ähnlich zu dem des analogen Chlorido-Komplexes, es sind keine Banden über 1600 cm⁻¹ zu beobachten. In Abbildung 3-18 ist das erhaltene ESR-Spektrum im Festkörper dargestellt. Im Gegensatz zum ESR-Spektrum des Komplexes [(CuCl(CH₃CN)₂]**2** ist hier keine Anisotropie zu beobachten.

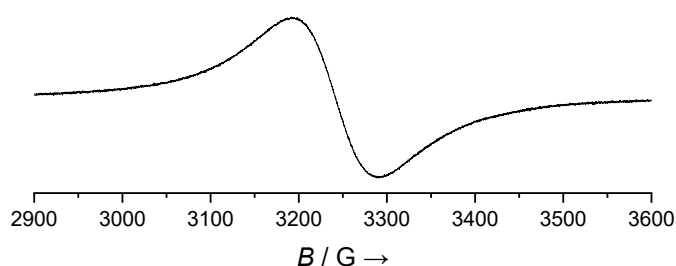


Abbildung 3-18 ESR-Spektrum von [(CuBr(CH₃CN)₂]**2** im Festkörper.

Zuletzt wurde auch dieser Komplex mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die lösungsmittel- sowie temperaturabhängigen Spektren sind in Abbildung 3-19 veranschaulicht. In CH₃CN sind dabei zwei Banden bei 217 nm und 361 nm zu sowie eine Schulter bei 261 nm, in CH₂Cl₂ hingegen ist zusätzlich zu der Bande bei 347 nm noch eine Schulter bei 330 nm zu beobachten. Die Bande von 217 nm in CH₃CN verschiebt sich bathochrom zu 235 nm und die Schulter bei 261 nm ist hier als eigenständige Bande zu beobachten. Im temperaturabhängigen Spektrum in CH₃CN ist ebenfalls zu beobachten, dass bei Raumtemperatur bei 361 nm eine Schulter erkennbar ist, während bei tiefen Temperaturen, wie in CH₂Cl₂, dort eine ausgeprägte Bande ist. Der Komplex schließt sich in seinem Verhalten also auch den beiden zuvor diskutierten Komplexen an. Die vorgestellten Komplexe liegen im Festkörper und in unpolaren

Lösungsmitteln alle in der Form $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ vor. Die Komplexe mit CuCl_2 und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ liegen auch in polaren Lösungsmitteln in diesem Zustand vor.

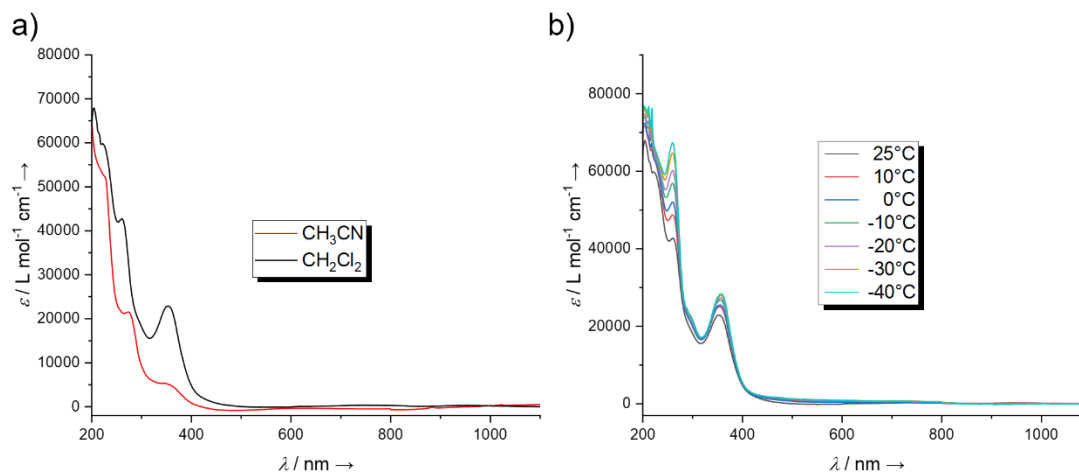


Abbildung 3-19 a) UV-Vis-Spektren von $[(\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{CN}))_2\mathbf{2}]$ in CH_3CN (schwarz) und CH_2Cl_2 (rot). b) Temperaturabhängige UV-Vis-Messung von $[(\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{CN}))_2\mathbf{2}]$ in CH_3CN .

Für die Komplexe mit CuBr_2 , $\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN})$ und $\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{CN})$ stellt sich in CH_3CN bzw. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ein Gleichgewicht zwischen der Kupfer(II)-Spezies mit neutralem Liganden und der Kupfer(I)-Spezies mit oxidiertem Liganden ein. Bei tiefen Temperaturen liegen die Komplexe in der Form $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ vor, bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht hin zu der Form $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-}\mathbf{2}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Die Ergebnisse passen demnach gut zu den mittels DFT berechneten Ergebnissen, die für alle Komplexe den Cu^{II} -Zustand als energetisch günstigeren vorhersagen.

3.2.2. Binukleare Komplexe mit Cobalt(II)

Neben den im Arbeitskreis bereits vielfach untersuchten Kupfer-Komplexen hat sich in den letzten Jahren der Fokus mehr und mehr hin zum Cobalt verschoben.^[63,73] So wurden in dieser Arbeit drei Cobalt-Komplexe synthetisiert und anhand dieser zum einen der Einfluss der Coliganden (Cl, Br) genauer betrachtet und zum anderen, durch die Verwendung von $\text{Co}(\text{acac})_2$, der Unterschied zwischen tetraedrischer und oktaedrischer Koordination untersucht. Die drei Komplexe wurden jeweils durch die Umsetzung von **1** mit dem jeweiligen Co(II)-Salz in CH_3CN hergestellt. Dabei fiel der Komplex $[(\text{CoCl}_2)_2\mathbf{1}]$ als blauer, der Komplex $[(\text{CoBr}_2)_2\mathbf{1}]$ als grüner und schließlich der

Komplex $[(\text{Co}(\text{acac})_2)\mathbf{1}]$ als rotvioletter Feststoff aus. Durch Lösen in CH_2Cl_2 und anschließendem Übersichten mit *n*-Pentan konnten von dem Bromido- und dem Chlorido-Komplex Kristalle erhalten werden.

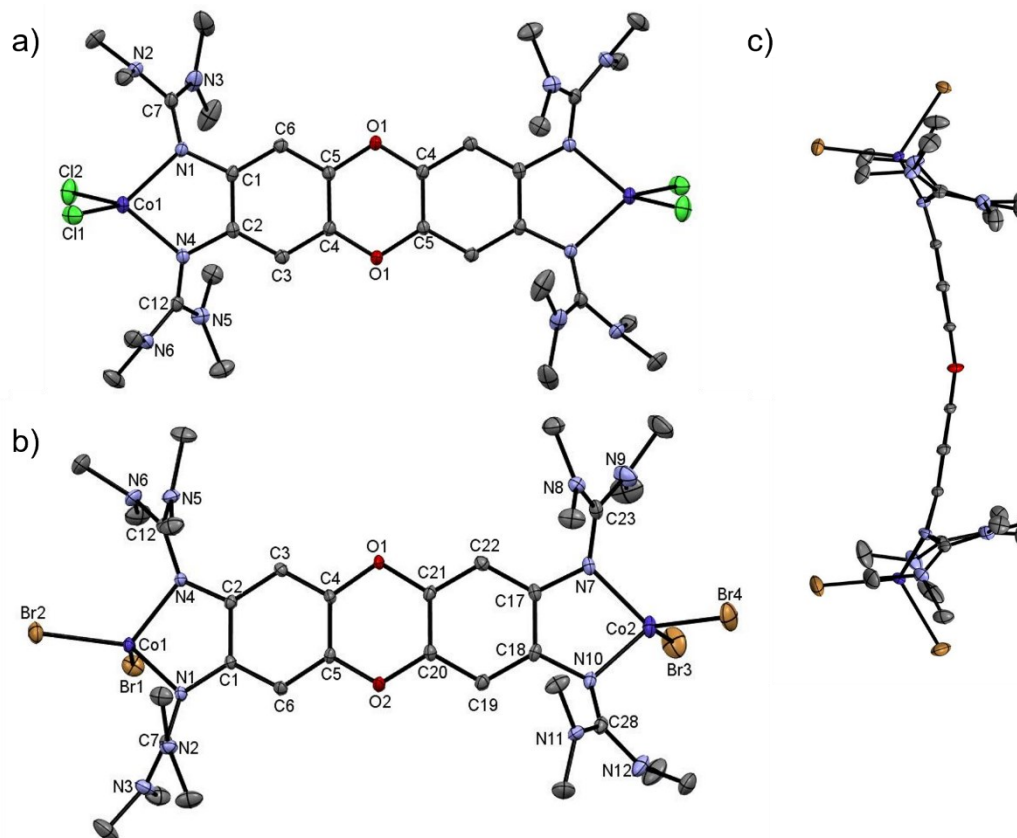


Abbildung 3-20 Festkörperstruktur von a) $[(\text{CoCl}_2)_2\mathbf{1}]$. b) $[(\text{CoBr}_2)_2\mathbf{1}]$. c) $[(\text{CoBr}_2)_2\mathbf{1}]$ mit Blick entlang der Aromatenebene. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Im Folgenden werden zunächst die beiden Komplexe miteinander verglichen, später wird dann auf den Acetylacetonato-Komplex eingegangen (siehe Abbildung 3-20). Zunächst fällt auf, dass das Dioxinrückgrat des Bromido-Komplexes um 18.5° gewinkelt ist, wodurch die C–O-Bindung im Durchschnitt um 0.002 \AA länger wird (siehe Tabelle 3-6). Weiterhin fällt auf, dass in beiden Komplexen die Cobaltzentren nicht in der aromatischen Ebene liegen. Während die Cobaltzentren im Chlorido-Komplex auf gegenläufigen Seiten um 0.396 \AA aus der Aromatenebene stehen, ragen sie im Bromido-Komplex auf derselben Seite um 0.687 \AA heraus.

Die Kobaltzentren sind in beiden Komplexen tetraedrisch koordiniert, die N–Co–N-Winkel sind sich mit 82.94° für den Chlorido-Komplex und 83.66° für den Bromido-Komplex sehr ähnlich. Die X–Co–X-Winkel unterscheiden sich etwas stärker mit

110.19 ° für X = Cl und 116.58 ° für X = Br, was auf die Sterik der deutlich größeren Bromido-Liganden zurückzuführen ist. Diese Beobachtung deckt sich auch damit, dass die Co–X-Bindungslängen für X = Br deutlich länger sind als die entsprechenden Co–Cl-Bindungen. Die Diederwinkel zwischen den N–Co–N- und X–Co–X-Ebenen liegen beide in ähnlichen Bereichen mit 85.03 ° für X = Cl und 87.76 ° für X = Br. Die Strukturen unterscheiden sich ansonsten nur sehr wenig in ihren Bindungslängen, vor allem innerhalb des aromatischen Systems sind keine Abweichungen erkennbar. In beiden Verbindungen wird durch Koordination die formale C=N-Iminbindung verlängert im Vergleich zum freien Liganden; die Verlängerung im Chlorido-Komplex ist dabei etwas stärker zu 1.336 Å, im Bromido-Komplex zu 1.333 Å. In Kombination mit der kürzeren N–Cl-Bindung im Chlorido-Komplex spricht das für eine stärkere Stickstoff-Metall-Bindung als im Bromido-Komplex.

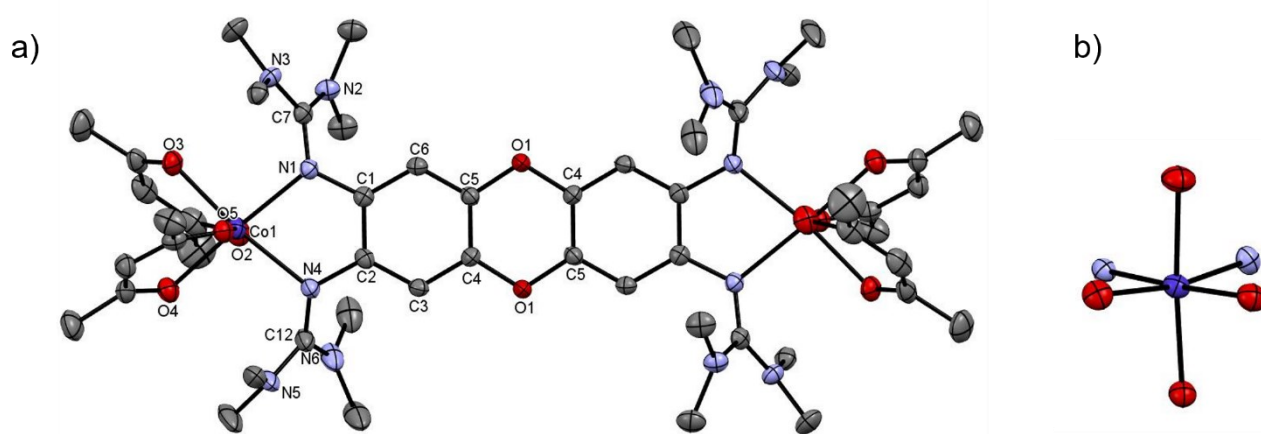


Abbildung 3-21 a) Festkörperstruktur von $[(Co(acac)_2)_2]$ mit Blick auf die Aromatenebene. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. b) Koordinationsmuster des Kobaltzentrums. Zur besseren Übersicht wurden alle Atome bis auf die direkten Nachbarn des Kobaltzentrums weggelassen.

Abbildung 3-21 zeigt den Acetylacetonato-Komplex dargestellt. Verglichen mit den beiden zuvor vorgestellten Komplexen ist das Kobaltzentrum hier verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der N–Co–N-Bindungswinkel ist dabei mit 78.13 ° der kleinste, die O–Co–O Winkel liegen bei durchschnittlich 86.17 ° und damit sehr nahe an dem perfekten Oktaeder-Winkel von 90 °. Während in den Halogenid-Komplexen die Co–X-Bindungen stets länger waren als die Co–N-Bindungslängen, ist es in diesem Fall

umgekehrt. Die Co–N-Bindungslängen sind im Acetylacetonato-Komplex um durchschnittlich 0.13 Å länger als im Chlorido Komplex, dafür sind die Co–O-Bindungen im Schnitt um 0.185 Å kürzer als die entsprechenden Co–Cl-Bindungen.

Tabelle 3-6 Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe [(CoCl₂)₂1], [(CoBr₂)₂1] und [(Co(acac)₂)₂1].

Verbindung	[(CoCl ₂) ₂ 1]	[(CoBr ₂) ₂ 1]	[(Co(acac) ₂) ₂ 1]
Parameter	Länge / Å	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C17–C18	1.407(2)	1.410(3)/1.411(3)	1.410(3)
C2–C3/C18–C19	1.397(2)	1.398(3)/1.399(3)	1.398(3)
C3–C4/C19–C20	1.383(2)	1.384(4)/1.385(3)	1.397(2)
C4–C5/C20–C21	1.389(2)	1.386(3)/1.391(3)	1.387(3)
C5–C6/C21–C22	1.382(2)	1.381(3)/1.388(3)	1.380(3)
C6–C1/C22–C17	1.396(2)	1.398(3)/1.396(3)	1.403(2)
C4–O1/C21–O1	1.384(2)	1.392(3)/1.384(3)	1.387(2)
C5–O2/C20–O2	1.389(2)	1.390(3)/1.389(3)	1.389(2)
C1–N1/C17–N17	1.414(2)	1.411(3)/1.414(3)	1.400(3)
C2–N4/C18–N10	1.412(2)	1.416(3)/1.415(3)	1.411(2)
N1–Co1/N7–Co2	2.024(1)	2.002(2)/2.005(2)	2.135(2)
N1–C7/N7–C23	1.335(2)	1.335(3)/1.342(3)	1.329(2)
C7–N2/C23–N8	1.350(2)	1.360(4)/1.345(3)	1.369(2)
C7–N3/C23–N9	1.351(2)	1.341(4)/1.341(4)	1.342(3)
N4–C12/N10–C28	1.337(2)	1.322(3)/1.331(3)	1.318(3)
C12–N5/C28–N11	1.355(2)	1.366(4)/1.354(3)	1.361(2)
C12–N6/C28–N12	1.337(2)	1.353(4)/1.358(3)	1.367(3)
N4–Co1/N10–Co2	2.016(1)	2.020(2)/2.032(2)	2.166(2)
Co1–X1/Co2–X3	2.2496(5)	2.3658(6)/2.3996(5)	2.058(1)/2.033(1)
Co1–X2/Co2–X4	2.2607(7)	2.3800(6)/2.3730(6)	2.092(2)/2.098(2)

Dies ist zum einen auf den kleineren Ionenradius von Sauerstoff zurückzuführen, zum anderen ist er auch ein Indikator dafür, dass nach dem HSAB-Prinzip Co^{II} stabilere Komplexe mit dem härteren Acetylacetonato-Liganden bildet als mit dem weicheren GFA-Liganden, was auch dadurch bestätigt wird, dass die Iminbindung im oktaedrischen Komplex deutlich weniger verlängert ist als bei den Chlorido-Komplexen: Dort beträgt sie 1.336 Å, im Acetylacetonato-Komplex 1.323 Å. Durch die Koordination des Acetylacetonato-Salzes ändert sich die Struktur des Liganden eindeutig weniger als durch die Koordination der Chlorido-Salze, der Ladungsübertrag ist merklich geringer, das Salz ist demnach schwächer gebunden.

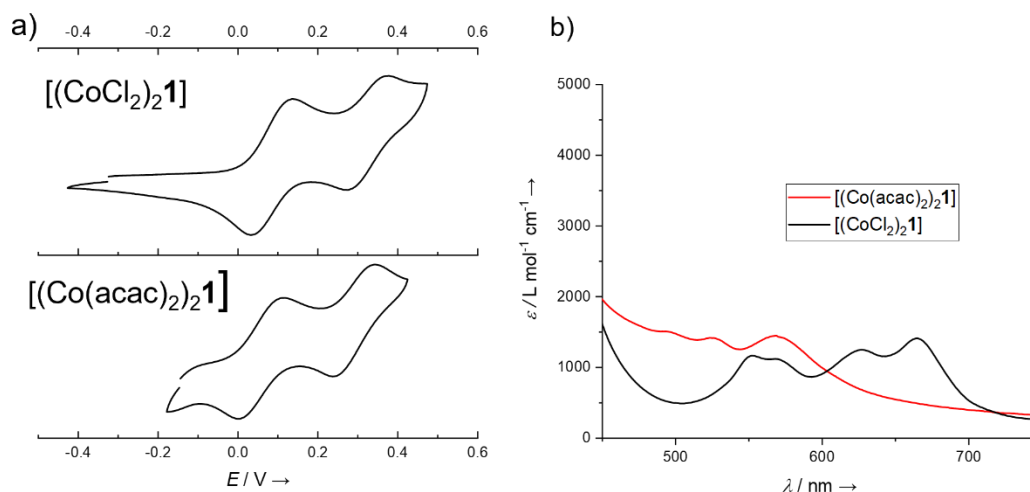


Abbildung 3-22 a) CV-Kurven der Cobaltkomplexe von $\mathbf{1}$ in CH_2Cl_2 vs Fc^+/Fc im Vergleich.
 b) Ausschnitt aus den UV-Vis Spektren der Cobaltkomplexe von $\mathbf{1}$ in CH_2Cl_2 .

Im Weiteren wurde der Einfluss der Koordination auf die Redoxpotentiale der Komplexe untersucht. In Abbildung 3-22 sind Ausschnitte aus den CV-Kurven der beiden Komplexe dargestellt. Die reversiblen Übergänge sind jeweils der ein- bzw. zweifachen Oxidation des Liganden zuzuordnen. Für den Chlorido-Komplex liegen die Redoxpotentiale bei $E_{1/2} = 0.08\text{ V}$ und $E_{1/2} = 0.32\text{ V}$; sie sind damit im Vergleich zum freien Liganden erkennbar zu höheren Potentialen hin verschoben. Der Acetylacetonato-Komplex zeigt ähnliche Redoxpotentiale bei $E_{1/2} = 0.06\text{ V}$ und $E_{1/2} = 0.29\text{ V}$. Die Oxidation in der oktaedrischen Koordination ist gegenüber der tetraedrischen also begünstigt, was sich auch mit der Beobachtung deckt, dass die Iminbindung im Acetylacetonato-Komplex weniger stark verlängert ist als beim Chlorido-Komplex. Bei der Koordination des Cobaltchlorids wird mehr Elektronendichte auf das Metall übertragen, wodurch die Iminbindung verlängert wird, durch den Verlust der Elektronendichte wird gleichzeitig das Oxidationspotential geschwächt und verschiebt sich daher zu höheren Werten. Das Acetylacetonato-Salz hingegen wird nur schwächer gebunden, dergestalt gibt es nur eine geringere Ladungsübertragung, das Redoxpotential wird daher weniger stark beeinflusst.

In den UV-Vis Spektren zeigt der Chlorido-Komplex vier schwache Banden bei 663, 625, 566 und 550 nm, welche d-d-Übergängen zuzuordnen sind. Im Acetylacetonato-Komplex sind diese nur als Schultern bei 499, 529 und 569 nm zu erkennen. Da die

Oktaederaufspaltung größer ist als die des Tetraeders, sind die d-d-Übergänge hier zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben.

3.2.3. Binukleare Komplexe mit Nickel(II) und Zink(II)

Nickel-Komplexe wurden mit verschiedenen GFA, wie **btmgb**^[72], **ttmgb**^[65] oder **ttmgph**^[84] bereits detailliert untersucht. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein weiterer Nickel-Komplex mit **1** synthetisiert. Dazu wurde NiCl₂·DME mit **1** in CH₃CN umgesetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird der dunkelgrün ausfallende Feststoff abfiltriert, in CH₂Cl₂ gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet, wobei rote, zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden konnten.

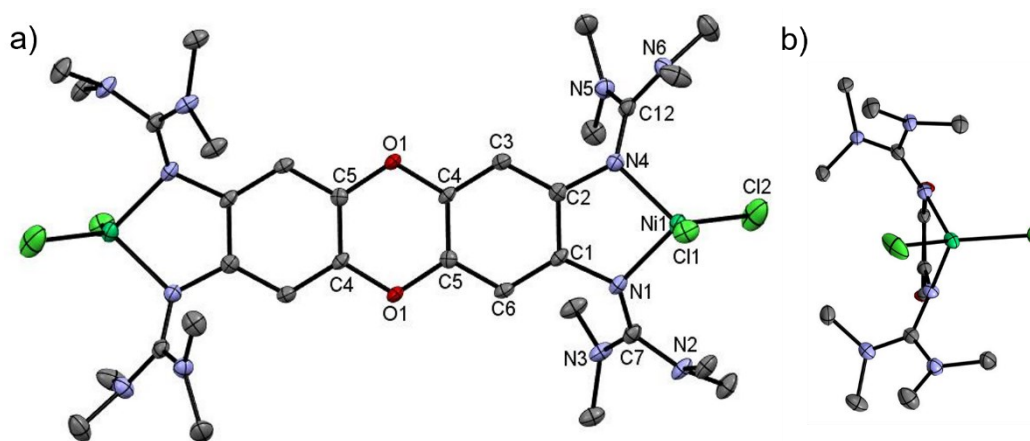


Abbildung 3-23 Festkörperstruktur von [(NiCl₂)₂1]. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 3-23 veranschaulicht. Durch die Koordination des Nickelchlorids entstehen zwei Fünfringe im *envelope-type*, die beiden Nickelatome stehen dabei jeweils auf der anderen Seite aus der Aromatenebene heraus. Die Nickelzentren sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, der N–M–N-Winkel beträgt 83.29 °, der Cl–Ni–Cl-Winkel liegt bei 126.92 °, der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen bei 88.97 °. Die C–C-Bindungen im aromatischen Ring liegen zwischen 1.383 Å und 1.411 Å und damit im Bereich zwischen typischen Einfach- und Doppelbindungen. Wie bereits bei den Kupfer- und Kobalt-Komplexen beobachtet, wird die formale C=N-

Iminbindung durch die Koordination der Nickelzentren länger und liegt nun durchschnittlich bei 1.327 Å.

Tabelle 3-7 Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes $[(\text{NiCl}_2)_2\mathbf{1}]$.

Parameter	Länge / Å	Parameter	Länge / Å
C1–C2	1.411(3)	C1–N1	1.415(2)
C2–C3	1.396(2)	N1–C7	1.324(3)
C3–C4	1.383(2)	C2–N4	1.409(2)
C4–C5	1.388(3)	N4–C12	1.330(3)
C5–C6	1.385(2)	C7–N2	1.361(3)
C6–C1	1.397(2)	C7–N3	1.357(3)
N1–Ni1	1.998(2)	C12–N5	1.350(3)
N4–Ni1	1.994(2)	C12–N6	1.353(3)
Ni1–Cl1	2.2419(8)	Ni1–Cl2	2.2352(8)

Für tetraedrische Nickel(II)-, dementsprechend d^8 -Komplexe, ergeben sich nach der Ligandenfeldaufspaltung jeweils zwei ungepaarte Elektronen pro Metallzentrum. Dies kann durch magnetische Messungen bestätigt werden. In Abbildung 3-24 ist χT gegen T aufgetragen. Bei 300 K beträgt der χT -Wert $2.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und liegt somit in einem ähnlichen Bereich wie bereits bekannte binukleare Nickel(II)-GFA-Komplexe.^[72] Mit abnehmender Temperatur nimmt auch der χT Wert ab, bis hin zu $0.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K.

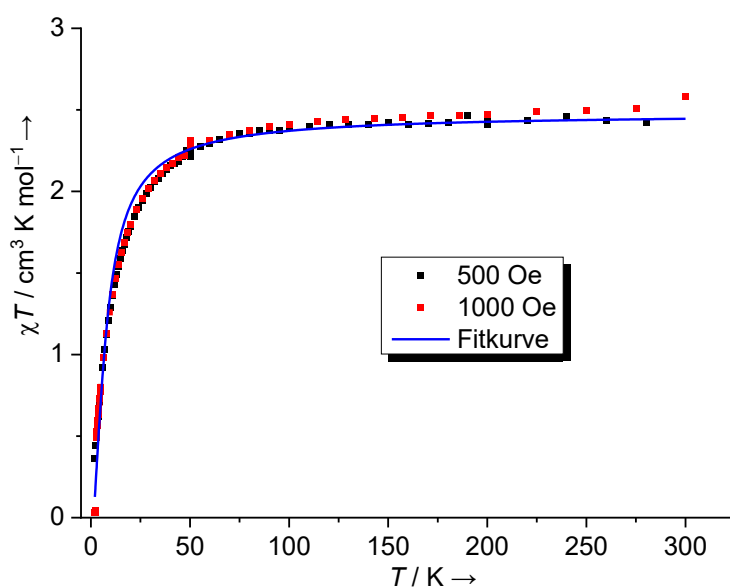


Abbildung 3-24 Temperaturabhängigkeit von χT von a) $[(\text{NiCl}_2)_2\mathbf{1}]$ bei 500 Oe (schwarz) und 1000 Oe (rot) und der dazu passenden Fitkurve (blau).

Die Abnahme deutet auf eine antiferromagnetische Kopplung hin, wobei die Kopplungskonstante J sowie der g -Wert über die Van-Vleck-Gleichung aus der Messung bestimmt werden können. Unter der Annahme von zwei lokalen Spins $S_A = S_B = 1$ ergibt sich aus der Van Vleck Gleichung folgende Fit-Formel:

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\beta^2}{k_B} \frac{e^{J/k_B T} + 5e^{3J/k_B T}}{1 + 3e^{J/k_B T} + 5e^{3J/k_B T}}$$

Daraus geht die Kopplungskonstante $J = -4.55 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.23$ hervor und bestätigt damit die schwache antiferromagnetische Kopplung.

Auch von diesem Komplex wurden die optischen Eigenschaften und das Redoxverhalten untersucht, das dazugehörige UV-Vis-Spektrum sowie die entsprechende CV-Kurve sind in Abbildung 3-25 gezeigt. Im UV-Vis-Spektrum sind zwei dicht beieinander liegende Banden bei 255 und 271 nm zu beobachten, die im Vergleich zum freien Liganden bathochrom verschoben sind. Entsprechend verhält sich die Bande bei 348 nm, auch diese ist im Vergleich zum freien Liganden (342 nm) bathochrom verschoben. Durch die Koordination entsteht eine neue Bande bei 301 nm sowie zwei schwache Banden bei 461 nm und 688 nm und zwei schwache Schultern bei 520 nm und 579 nm. Diese sind auf d-d Übergänge zurückzuführen.

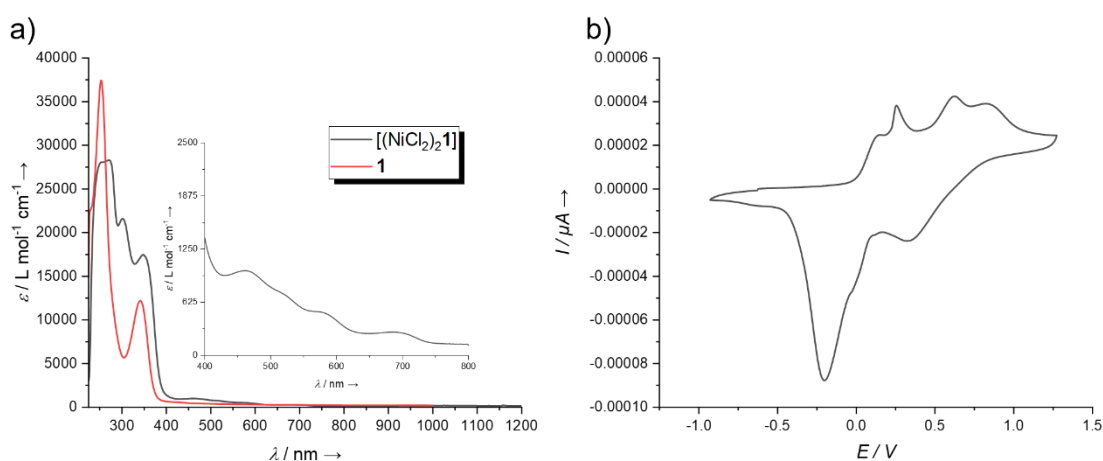


Abbildung 3-25 a) UV-Vis-Spektrum von $[(\text{NiCl}_2)_2\mathbf{1}]$ in CH_2Cl_2 im Vergleich zum Liganden $\mathbf{1}$. b) CV-Kurve von $[(\text{NiCl}_2)_2\mathbf{1}]$ in CH_2Cl_2 vs Fc^+/Fc .

In der CV-Messung sind keine reversiblen Banden zu sehen. Da Nickel in anderen Oxidationsstufen als (+II) recht instabil ist, können die Oxidationsbanden dem Liganden zugeordnet werden. Auch hier sind vier Ein-Elektronenoxidationen zu beobachten, diese sind allerdings zu deutlich höheren Werten verschoben.

Die erste Reduktionswelle kann ebenso einer ligandenzentrierten Reduktion zugeordnet werden, vermutlich zum zweifach oxidierten Liganden. Die danach folgende deutlich größere Reduktionswelle zeigt eine kleine Schulter, was dafürspricht, dass hier mehrere Redoxprozesse zusammenfallen: Zum einen eine weitere Reduktion des Liganden, zum anderen eine Reduktion der Nickel(II)-Zentren hin zu Nickel(0). Mit dieser Reaktion geht sehr wahrscheinlich eine Zersetzung des Liganden einher, weshalb diese ebenfalls nicht reversibel ist.

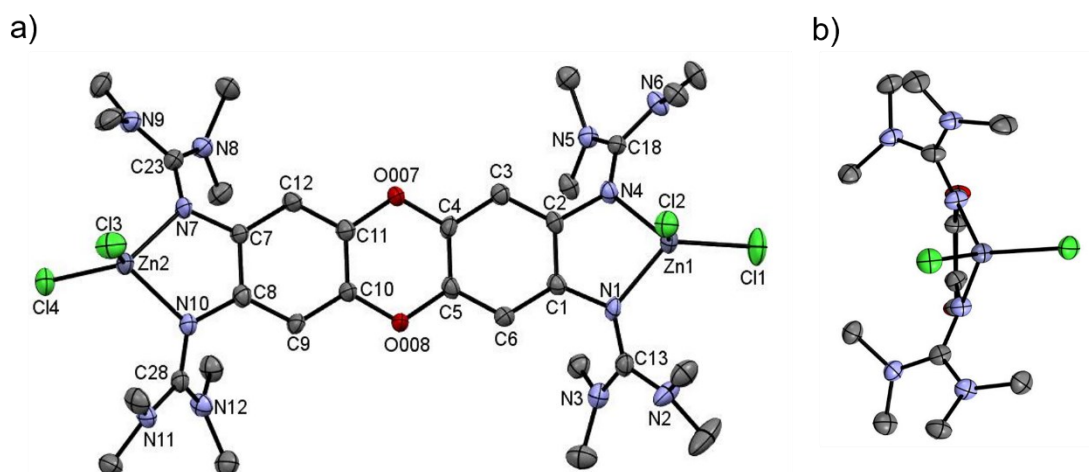


Abbildung 3-26 Festkörperstruktur von $[(\text{ZnCl}_2)_2]1$ mit a) Blick auf die Aromatenebene und b) Blick entlang der Aromatenebene. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Um die Reihe von Cobalt, Nickel und Kupfer zu vervollständigen wurde **1** mit ZnCl_2 in CH_3CN umgesetzt. Durch Überschichten einer DMF-Lösung mit Et_2O konnten farblose zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, welche in Abbildung 3-26 gezeigt sind. Das Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, der N–M–N-Winkel liegt bei 82.01° , der Cl–Zn–Cl-Winkel bei 117.40° und der Diederwinkel zwischen den zuvor genannten Ebenen bei 89.03° . Die Zinkzentren stehen beide jeweils auf der gleichen Seite aus der Aromatenebene heraus, der durch die Koordination des Zinks entstandene Fünfring ist ebenfalls nach dem *envelope-type*

gefaltet. Die Guanidinogruppen ordnen sich dabei auf der anderen Seite der Aromatenebene an. Wie bei den anderen Komplexen beobachtet, verlängert sich auch hier die Iminbindung durch Koordination und liegt im Durchschnitt bei 1.332 Å.

Tabelle 3-8 Ausgewählte Bindungslängen von [(ZnCl₂)₂1].

Parameter	Länge / Å	Parameter	Länge / Å
C1–C2/C7–C8	1.42(1)/1.42(1)	C1–N1/C7–N7	1.404(7)/1.400(7)
C2–C3/C8–C9	1.393(9)/1.384(8)	N1–C13/N7–C23	1.33(1)/1.33(1)
C3–C4/C9–C10	1.40(1)/1.39(1)	C2–N4/C8–N10	1.41(1)/1.41(1)
C4–C5/C10–C11	1.39(1)/1.40(1)	N4–C18/N10–C28	1.33(1)/1.34(1)
C5–C6/C11–C12	1.384(8)/1.373(9)	C13–N2/C23–N8	1.350(9)/1.36(1)
C6–C1/C12–C7	1.40(1)/1.41(1)	C13–N3/C23–N9	1.37(1)/1.35(1)
N1–Zn1/N7–Zn2	2.060(6)/2.041(8)	C18–N5/C28–N11	1.34(1)/1.36(1)
N4–Zn1/N10–Zn2	2.007(6)/2.037(5)	C18–N6/C28–N12	1.37(1)/1.36(1)

Der Einfluss der elektronenziehenden Wirkung des Zinkchlorids macht sich auch im ¹H-NMR-Spektrum bemerkbar. Im Gegensatz zu den anderen Komplexen ist es bei der Zinkverbindung aufgrund der d¹⁰-Konfiguration möglich, nicht paramagnetische ¹H-NMR Messungen zu betreiben. Das aromatische Signal wird durch Koordination von Zinkchlorid von 5.94 ppm zu 6.06 ppm tieffeldverschoben und genauso das Methylsignal von 2.66 ppm zu 2.93 ppm. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Tieffeldverschiebung zu beobachten. Das quartäre Kohlenstoffatom, das den Guanidinogruppen zugeordnet werden kann, wird von 158.71 ppm im freien Liganden zu 163.29 ppm im Komplex verschoben. Für die Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum ist nur ein breites Signal zu finden, was auf das Durchschwingen der Zinkchlorideinheit durch die aromatische Ebene in Lösung zurückzuführen ist und wurde in früheren Arbeiten bereits untersucht.^[168]

Der Zink-Komplex wurde weiterhin auf seine optischen Eigenschaften sowie sein Oxidationspotential hin untersucht. Die CV-Messungen zeigen zwei reversible Ein-Elektronenoxidationen bei $E_{1/2} = 0.118$ V und 0.293 V. Da die Oxidation des Zink(II)-Zentrums äußerst unwahrscheinlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Oxidation am Liganden stattfindet und diesen ein- bzw. zweifach oxidiert. Die nachfolgende Zweielektronen-Oxidation ist gleichfalls **1** zuzuschreiben. Die

Irreversibilität lässt sich auf eine schlechte Löslichkeit des potenziellen vierfach kationischen Komplexes in CH_2Cl_2 zurückführen, allerdings ist auch eine Zersetzung des Komplexes denkbar, da der vierfach oxidierte Ligand wie zuvor gezeigt sehr reaktiv ist.

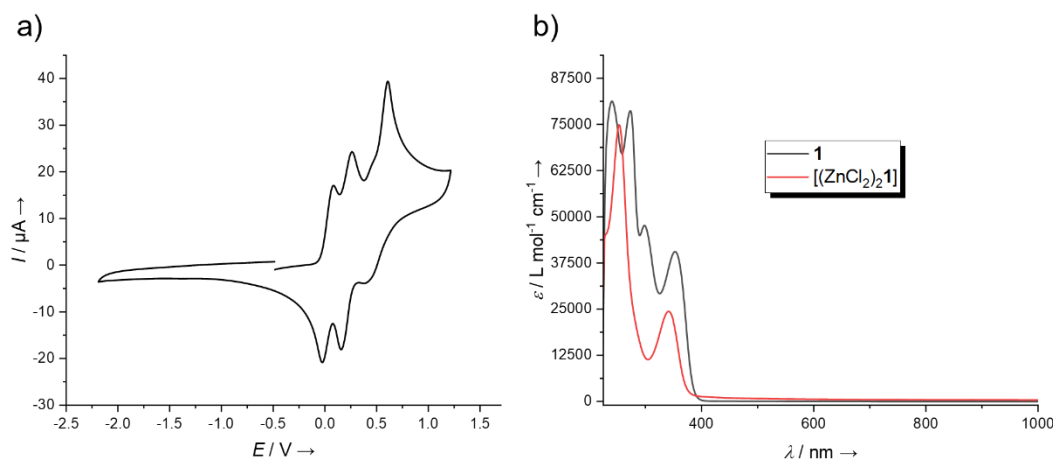


Abbildung 3-27 a) UV-Vis-Spektrum von $[(\text{ZnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ und $\mathbf{1}$ in CH_2Cl_2 im Vergleich. b) CV-Kurve von $[(\text{ZnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ in CH_2Cl_2 vs Fc^+/Fc .

Das UV-Vis-Spektrum (Abbildung 3-27) zeigt, wie für d^{10} -Komplexe zu erwarten, keine Banden im sichtbaren Bereich, sondern nur vier Banden im UV-Bereich, bei 240, 273, 298 und 353 nm. Der neutrale Ligand zeigt im Vergleich dazu zwei Banden bei 253 und 341 nm. Die energetisch niedrigste Bande wird also durch Koordination bathochrom verschoben.

3.2.4. Binukleare Komplexe mit Eisen(II)

Die Komplexchemie der GFA wurde bisher vor allem mit späten Übergangsmetallen verfolgt. Die GFA zählen nach dem HSAB-Prinzip zu den weichen Lewisbasen und bilden dementsprechend besonders stabile Komplexe mit ebenso weichen Lewissäuren. Während Komplexe der GFA mit den d^7 - d^{10} -Metallen schon vielfach untersucht wurden, werden in dieser Arbeit die ersten Komplexe mit den Metallen Fe^{II} und Mn^{II} synthetisiert. In diesem Abschnitt werden die Komplexe mit Eisen vorgestellt. Dazu wurde $\mathbf{1}$ in CH_3CN suspendiert, zwei Äquivalente FeCl_2 zugegeben und unter Luftausschluss 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein dunkelgrüner Feststoff ausfiel. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in CH_2Cl_2 gelöst

und mit *n*-Pentan überschichtet, wodurch dunkelgrüne Kristalle erhalten werden konnten. Die Eisen(II)-Zentren sind in dem Komplex verzerrt tetraedrisch koordiniert; die Bindungswinkel liegen bei 80.48 ° (N–Fe–N) und 120.51 ° (Cl–Fe–Cl) und weichen somit recht deutlich vom idealen Tetraederwinkel (109.47 °) ab.

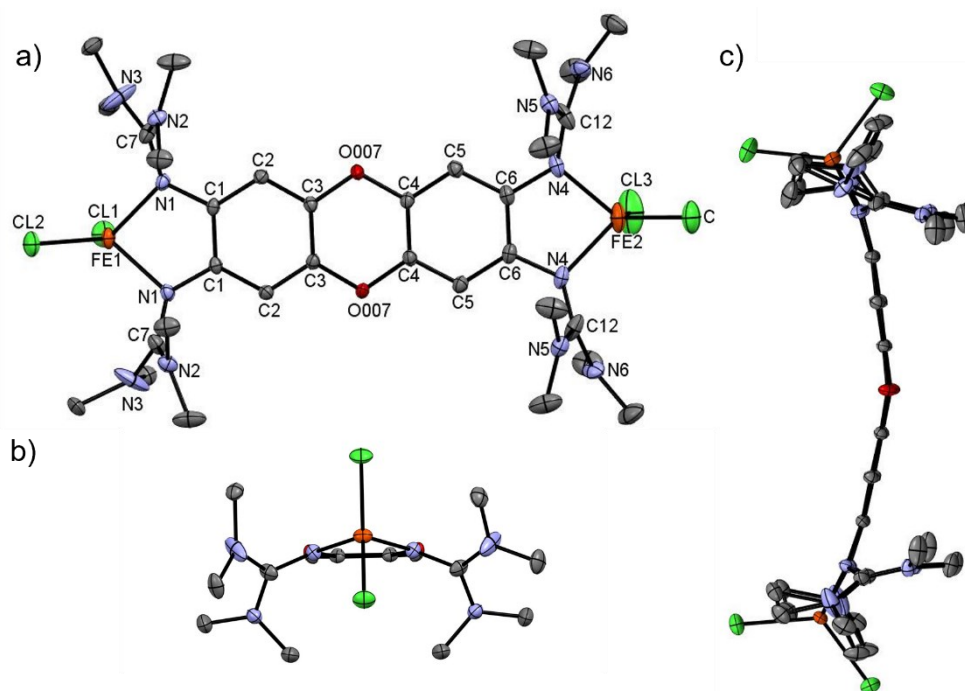


Abbildung 3-28 a) Festkörperstruktur von $[(\text{FeCl}_2)_2\mathbf{1}]$ kristallisiert aus CH_2Cl_2 mit Blick auf die Aromatenebene b) Ansicht des Diederwinkels zwischen N–Fe–N und Cl–Fe–Cl. c) Ansicht der Struktur mit parallelem Blick zur Aromatenebene. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 3-9 Ausgewählte Bindungslängen von $[(\text{FeCl}_2)_2\mathbf{1}]$ in Å.

Parameter	Länge / Å	Parameter	Länge / Å
C1–C1'	1.410(2)	C1–N1	1.411(2)
C1–C2	1.399(2)	N1–C7	1.331(2)
C2–C3	1.385(2)	C7–N2	1.361(2)
C3–C3'	1.383(2)	C7–N3	1.344(3)
C4–C4'	1.392(2)	C6–N4	1.412(2)
C4–C5	1.382(2)	N4–C12	1.332(3)
C5–C6	1.398(2)	C12–N5	1.354(2)
C6–C6'	1.406(2)	C12–N6	1.434(4)
C3–O1	1.392(3)	Fe1–Cl1	2.255(2)
C4–O1	1.387(2)	Fe1–Cl2	2.252(7)
N1–Fe1	2.066(2)	Fe2–Cl3	2.269(6)
N4–Fe2	2.079(2)	Fe2–Cl4	2.245(2)

Der Diederwinkel zwischen den Ebenen N–Fe–N und Cl–Fe–Cl liegt bei 90.0 °. Die Iminbindungen C1–N1 und N4–C12 liegen bei 1.331(2) Å bzw. 1.332(2) Å und sind somit etwas länger als im freien Liganden (1.283(3) Å für C1–N1 bzw. 1.291(2) für N4–C12). Die Bindungslängen innerhalb des Aromaten liegen zwischen 1.410(2) Å für C1–C1' und 1.383 Å für C3–C3'. Weitere Bindungslängen sind Tabelle 3-9 zu entnehmen. Ebenso wie im CoBr₂-Komplex ist auch hier das Dibenzo[1,4]-Dioxin um 24.3 ° gewinkelt (siehe Abbildung 3-28).

Da dies der erste bekannte Eisen-Komplex mit einem GFA ist, wurde als Vergleichsmedium ebenfalls **ttmgb** mit FeCl₂ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur in CH₃CN gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels durch Filtration konnten auch hier Kristalle durch Überschichten einer CH₂Cl₂-Lösung mit *n*-Pentan gewonnen werden, die Festkörperstruktur ist in Abbildung 3-29 aufgezeigt. Der Komplex ist sehr ähnlich aufgebaut wie der Komplex von **1**: Das Eisenzentrum ist ebenso verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Winkel liegen bei 80.41 ° für N–Fe–N und 113.74 ° für Cl–Fe–Cl, der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 85.54 ° (siehe Abbildung 3-29). Die Iminbindungen liegen zwischen 1.331(1) Å und 1.338(1) Å und die C–C-Bindungen im Aromaten schwanken zwischen 1.408(1) Å und 1.397(1) Å. Die Eisenzentren liegen auch hier nicht in der aromatischen Ebene, allerdings stehen die beiden Zentren beim **ttmgb**-Komplex jeweils auf der anderen Seite aus der aromatischen Ebene heraus.

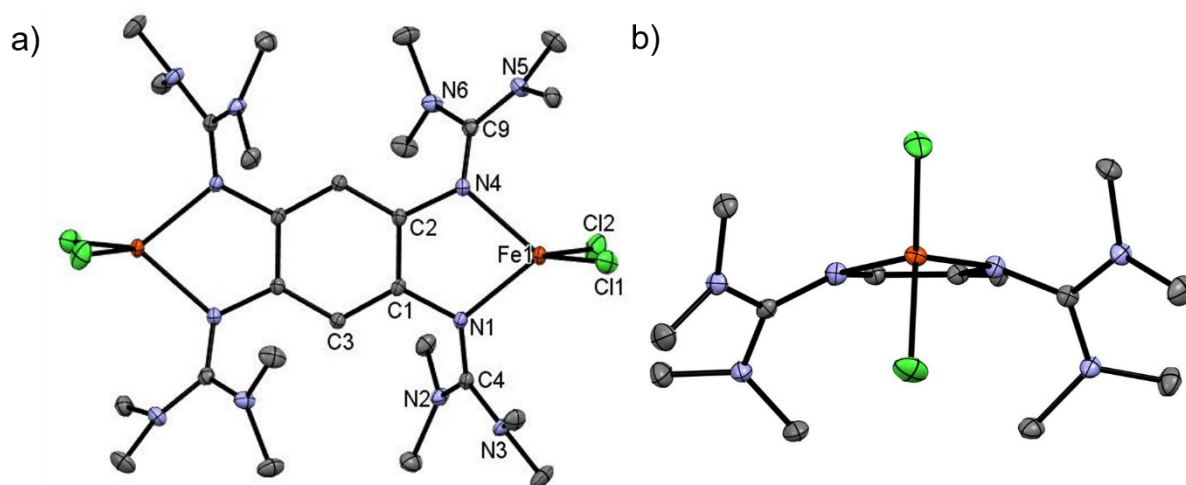


Abbildung 3-29 a) Festkörperstruktur von [(FeCl₂)₂ttmgb]. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Da sowohl Fe(II)- als auch Chlorid-Ionen nach der spektrochemischen Reihe für eine geringe Ligandenfeldaufspaltung sorgen, sollten die beiden tetraedrischen Komplexe als *high-spin* (HS) vorliegen. Als d^6 -Metall ergeben sich dabei für jedes Eisen-Zentrum vier ungepaarte Elektronen. Ob ein Austausch zwischen den beiden Metallzentren stattfindet, wurde mittels magnetometrischer Messungen (SQUID) untersucht (siehe Abbildung 3-30). Die Messungen bestätigen, dass die beiden Komplexe $[(\text{FeCl}_2)_2\mathbf{1}]$ und $[(\text{FeCl}_2)_2\mathbf{ttmgb}]$ dinukleare HS-Fe^{II}-Komplexe sind. Der χT Wert liegt bei 300 K bei $6.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Bei Temperaturen unter 50 K sinkt die magnetische Suszeptibilität ab und liegt bei 2 K bei $2.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Dieser Abfall ist auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Fe(II)-Zentren zurückzuführen.

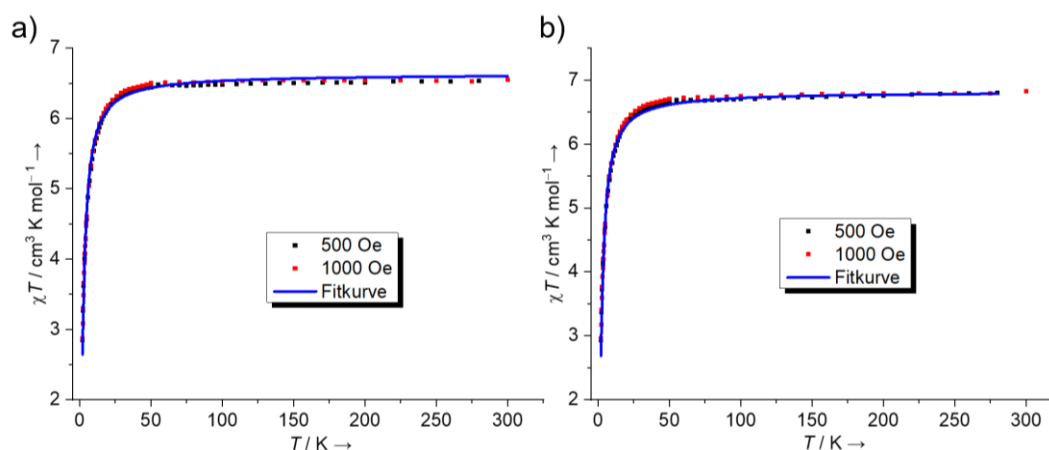


Abbildung 3-30 Temperaturabhängigkeit von χT von a) $[(\text{FeCl}_2)_2\mathbf{1}]$ bei 500 Oe (schwarz) und 1000 Oe (rot) und der dazu passenden Fitkurve (blau) b) $[(\text{FeCl}_2)_2\mathbf{ttmgb}]$ bei 500 Oe (schwarz) und 1000 Oe (rot) und der dazu passenden Fitkurve (blau).

Durch Regression an den gemessenen Daten, davon ausgehend, dass jedes der beiden Fe(II)-Zentren jeweils einen Spin $S_A = 2$ und $S_B = 2$ besitzt, wurden nach folgender Formel die Parameter g und J bestimmt:

$$\chi_M T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k_B} \frac{6e^{J/k_B T} + 30e^{3J/k_B T} + 84e^{6J/k_B T} + 180e^{10J/k_B T}}{1 + 3e^{J/k_B T} + 5e^{3J/k_B T} + 7e^{6J/k_B T} + 9e^{10J/k_B T}}$$

Daraus ergibt sich für $g = 2.10$ und für die Kopplungskonstante $J = -0.75 \text{ cm}^{-1}$. Demnach stehen die Werte in gutem Einklang mit den Erwartungen. Sowohl die Chlorido- als auch die Guanidinoliganden sorgen für ein schwaches Ligandenfeld, sodass es auch bei tieferen Temperaturen nicht zu einem Spincrossover kommt.

Für den Komplex mit **ttmgb** liegt bei 300 K ein etwas höherer Wert mit $\chi T = 6.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ vor, der unter 50 K ebenso stark abnimmt und bei 2 K bei $3.01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ liegt. Aus dem Fit der gemessenen Daten ergeben sich hier ein g -Wert von 2.13 und eine Kopplungskonstante $J = -0.76 \text{ cm}^{-1}$, das Verhalten ähnelt stark dem Komplex mit **1**, denn auch hier ist eine schwache antiferromagnetische Kopplung vorhanden.

Von $[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ wurden zusätzlich noch ESR-Spektren in CH_2Cl_2 -Lösung aufgenommen. Diese zeigen bei Raumtemperatur ein Signal mit einem g -Wert von 2.01, was im Bereich vergleichbarer Komplexe liegt. Bei tiefen Temperaturen (6.8 K) spaltet das Signal sehr stark auf. Da der Eisenkern selbst keinen Kernspin besitzt, liegt die Aufspaltung in Kopplungen mit den Stickstoffatomen begründet. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen ist ein schwaches Signal bei 1600 G erkennbar. Das Signal ist auf eine Eisen(III)-Komponente zurückzuführen und zeigt, dass der Komplex in Lösung äußerst oxidationsempfindlich ist.

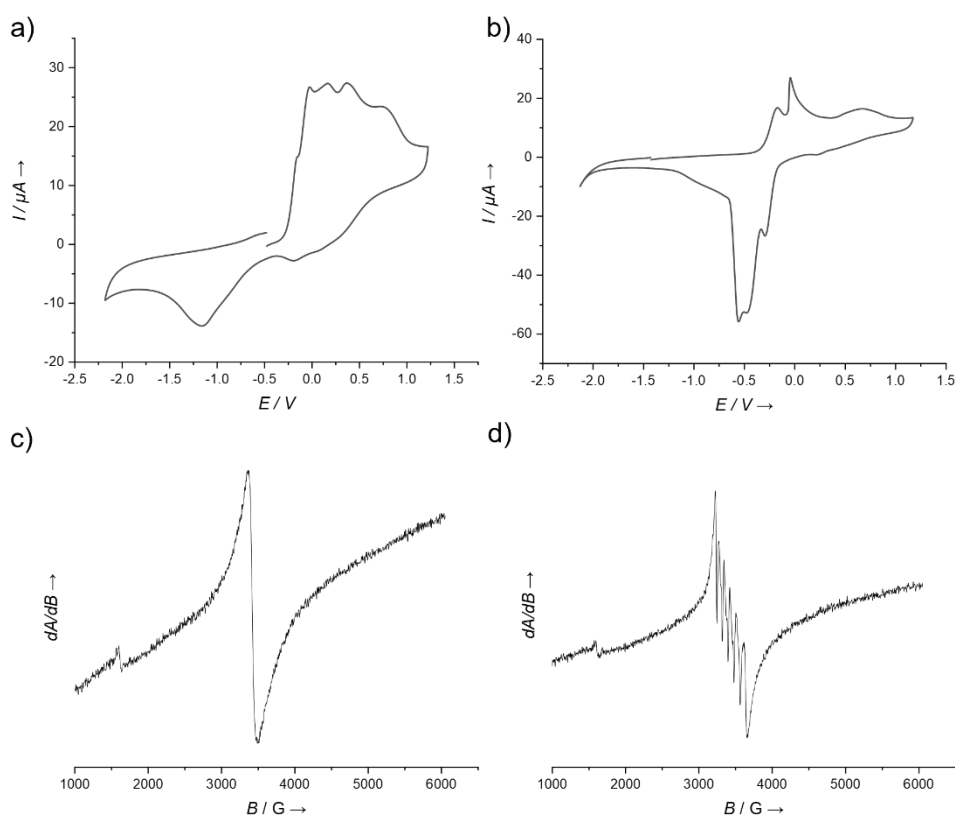


Abbildung 3-31 a) CV-Kurve von $[(\text{FeCl}_2)_2\text{1}]$ in CH_2Cl_2 vs Fc^+/Fc . b) CV-Kurve von $[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ in CH_2Cl_2 vs Fc^+/Fc . c) ESR-Spektrum von $[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ in CH_2Cl_2 bei RT mit $g = 2.01$. d) ESR-Spektrum von $[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ in CH_2Cl_2 bei 6.8 K mit $g = 2.01$.

Für weitere Informationen wurden dazu CV-Kurven aufgenommen, welche in Abbildung 3-31 dargestellt sind. Für den Komplex mit **1** lassen sich keine reversiblen Redoxprozesse beobachten. Die Oxidation führt sehr wahrscheinlich zu einer Zersetzung des Komplexes. Die CV-Kurve des **ttmgb**-Komplexes erscheint dagegen vielversprechender. Es ist eine reversible Oxidation bei -0.23 V zu sehen, sowie eine weitere irreversible Oxidation bei -0.04 V. Die reversible Oxidation ist der zweifachen Oxidation des Liganden zuzuordnen, die nachfolgende irreversible Oxidation entspricht der Oxidation der Eisen(II)-Zentren zu Eisen(III). Für die Irreversibilität ist sehr wahrscheinlich die Zersetzung des Komplexes verantwortlich. Da die GFA-Liganden nach dem HSAB-Prinzip zu den weichen Basen und Fe(III) zu den harten Säuren zählt, ist eine Zersetzung nach der Oxidation des Eisens schlüssig. Tatsächlich konnte bei der Umsetzung von FeCl₃ mit **ttmgb** keine Reaktion beobachtet werden, was auch ein Indiz dafür ist, dass sich der Komplex bei Oxidation des Eisens zersetzt.

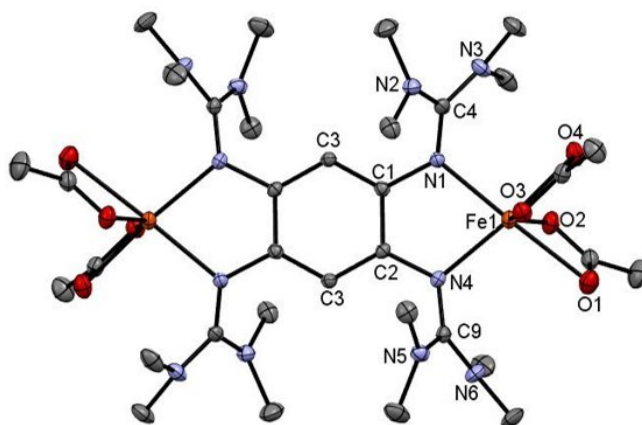


Abbildung 3-32 Kristallstruktur von [(Fe(OAc)₂)₂ttmgb]. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Zuletzt wurde im Zuge der Eisen-Komplexe **ttmgb** mit Fe(OAc)₂ in CH₃CN umgesetzt. Auch hier konnten aus CH₂Cl₂-Lösung durch Übersichten mit *n*-Pentan zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erzeugt werden (siehe Abbildung 3-32). Die Acetato-Liganden koordinieren η^2 an die Eisen(II)-Atome, die Struktur ist verzerrt oktaedrisch. Dabei ist eine Fe–O-Bindung der Acetato-Liganden immer kürzer als die andere (Fe–O_{1/2} 2.333(1)/2.081(1) Å und Fe–O_{3/4} 2.119(1)/2.267(1) Å). Die

Bindungslängen innerhalb des Aromaten sind nahezu identisch zu denen im analogen Chlorido-Komplex, die C=N-Iminbindung liegt gemittelt bei 1.335(1) Å und ist damit etwas länger als im entsprechenden Chlorido-Komplex (gemittelt bei 1.329 Å), was für einen höheren π -Beitrag zur Stickstoff-Metallbindung spricht. Das deckt sich mit der Beobachtung, dass die N–Fe-Bindung kürzer ist als im Chlorido-Komplex.

Tabelle 3-10 Ausgewählte Bindungslängen von $[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ und $[(\text{Fe}(\text{OAc})_2)_2\text{ttmgb}]$ im Vergleich.

Verbindung	$[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$	$[(\text{Fe}(\text{OAc})_2)_2\text{ttmgb}]$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2	1.408(1)	1.408(2)
C2–C3	1.397(1)	1.398(2)
C1–C3	1.398(1)	1.393(2)
C1–N1	1.416(1)	1.416(1)
C2–N4	1.418(1)	1.371(1)
N1–Fe1	2.0658(8)	2.127(1)
N4–Fe1	2.0835(8)	2.106(1)
N1–C4	1.338(1)	1.322(2)
N4–C9	1.331(1)	1.335(2)
C4–N2	1.356(1)	1.371(1)
C4–N3	1.354(1)	1.353(2)
C9–N5	1.351(1)	1.357(2)
C9–N6	1.368(1)	1.347(2)
Fe1–Cl1	2.2688(1)	–
Fe1–O1	–	2.333(1)
Fe1–C12	2.2724(4)	–
Fe1–O2	–	2.081(1)
Fe1–O3	–	2.119(1)
Fe1–O4	–	2.267(1)

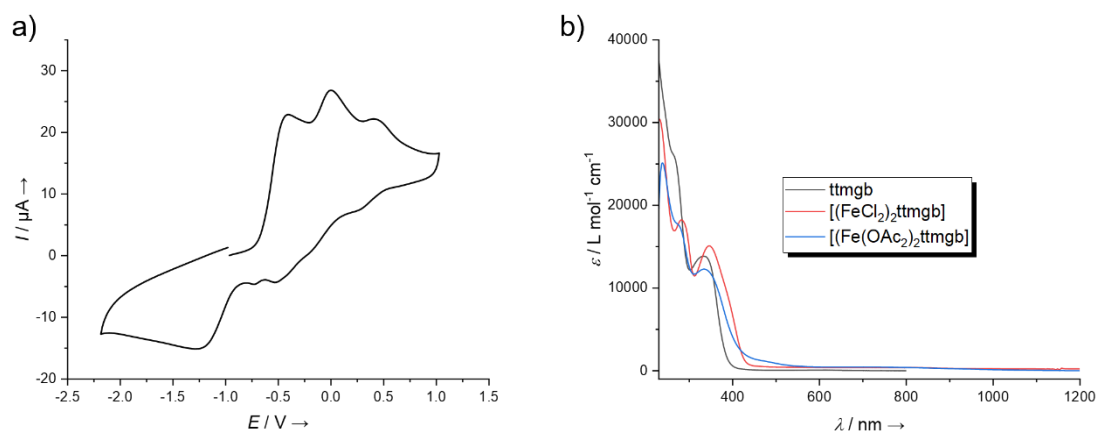


Abbildung 3-33 a) CV-Kurve von $[(\text{Fe}(\text{OAc})_2)_2\text{ttmgb}]$ in CH_2Cl_2 vs Fc^+/Fc . b) UV-Vis Spektren von ttmgb (schwarz), $[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ (rot) und $[(\text{Fe}(\text{OAc})_2)_2\text{ttmgb}]$ (blau) in CH_2Cl_2 im Vergleich.

Auch der Acetato-Komplex wurde hinsichtlich seiner Redoxeigenschaften untersucht. Die CV-Kurve ist der Abbildung 3-33 zu entnehmen. Während für die Komplexe von **ttmgb** mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ zwei reversible Ein-Elektronenoxidationen zu beobachten sind,^[15] sind für den $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ -Komplex, ebenso wie für den $\text{Co}(\text{OAc})_2$ - und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Komplex, zwei irreversible Oxidationen bei $E_{\text{Ox1}} = -0.40 \text{ V}$ und $E_{\text{Ox2}} = -0.01 \text{ V}$ sowie einer irreversiblen Reduktionswelle bei -1.28 V zu erkennen.

Abbildung 3-33 zeigt die UV-Vis-Spektren von **ttmgb** und seinen beiden Eisen-Komplexen im Vergleich. Durch die Koordination der Eisensalze werden die Banden bathochrom verschoben. So zeigt **ttmgb** eine Bande bei 334 nm und eine Schulter bei 267 nm. Für den Acetato-Komplex ergibt sich eine Bande bei 333 nm, eine deutlich bathochrom verschobene Bande bei 267 nm und eine Bande bei 238 nm sowie eine breite Bande bei 721 nm. Für den Chlorido-Komplex verschieben sich die Banden noch weiter zu 346 nm und 282 nm. Eine weitere Bande ist bei 232 nm und entsprechend dem Acetato-Komplex eine sehr breite Bande, allerdings bathochrom verschoben, bei 750 nm.

3.2.5. Binukleare Komplexe mit Mangan(II)

Nach der erfolgreichen Synthese von Eisen(II)-Komplexen war in der Reihe hin zu früheren Übergangsmetallen Mn(II) der nächste logische Schritt. Dazu wurde zunächst 1 mit MnCl_2 in CH_2Cl_2 umgesetzt und für 36 h bei RT gerührt, wobei ein bräunlicher Feststoff ausfiel. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Feststoff in DMF gelöst und mit Et_2O überschichtet, wodurch sich farblose, zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle ergaben. Auch wurden Kristalle durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit *n*-Pentan erhalten, beide Strukturen sind in Abbildung 3-34 dargestellt. Die beiden Strukturen variieren nur geringfügig in ihren Bindungslängen und Bindungswinkeln. Die stärksten Abweichungen sind um das Mn-Zentrum herum festzustellen. Ohne cokristallisierte DMF-Moleküle steht das Mn-Atom deutlich weiter aus der Aromatenebene heraus als in der Struktur mit DMF, was auch Einfluss auf den Diederwinkel zwischen den Ebenen Cl–Mn–Cl und N–Mn–N nimmt. Dieser beträgt in der Struktur ohne DMF 89.46° , mit DMF gemittelt 83.21° .

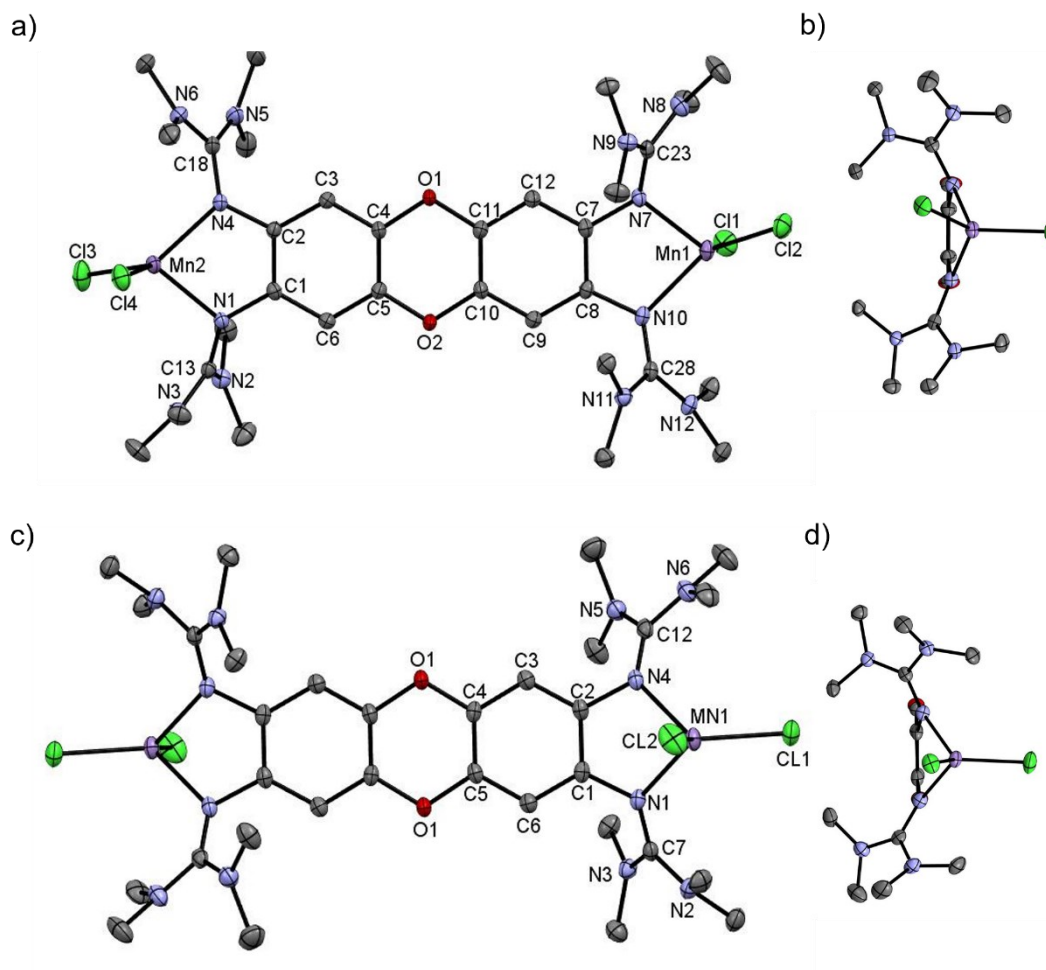


Abbildung 3-34 Festkörperstruktur von a) $[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ ohne auskristallisiertem DMF mit Blick auf die Aromatenebene. b) $[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ mit auskristallisiertem DMF mit Blick entlang der Aromatenebene und auf den Diederwinkel. c) $[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ ohne auskristallisiertes DMF mit Blick auf die Aromatenebene. d) $[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ ohne auskristallisiertes DMF mit Blick entlang der Aromatenebene und auf den Diederwinkel. Zur besseren Übersicht werden die Protonen und die Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Auch ist in der Struktur ohne Lösungsmittel das Grundgerüst leicht um 6.4° gewinkelt und bestätigt somit weiter, dass das Abknicken auf Packungseffekte zurückzuführen ist. Beide Strukturen zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordination. Der N–Mn–N-Winkel liegt zwischen 78.05° und 79.22° , der Cl–Mn–Cl-Winkel zwischen 115.26 und 119.67° und somit bei ähnlichen Werten wie bei den zuvor vorgestellten Eisen-Komplexen. Anders als im entsprechenden Eisen-Komplex stehen die beiden Mn-Zentren hier auf gegenüberliegenden Seiten aus der Aromatenebene heraus. Die C=N-Iminbindung ist zwar länger als im unkomplexierten Liganden, verglichen mit anderen bisher synthetisierten Komplexen aber recht kurz mit 1.325 \AA in der Struktur mit DMF

und 1.321 Å in der Struktur ohne DMF. Weitere Bindungslängen können Tabelle 3-11 entnommen werden.

Tabelle 3-11 Ausgewählte Bindungslängen der beiden Festkörperstrukturen von $[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$.

Verbindung	$[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ mit DMF	$[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C17–C18	1.412(3)/1.408(3)	1.410(3)
C2–C3/C18–C19	1.395(4)/1.402(4)	1.395(3)
C3–C4/C19–C20	1.381(4)/1.389(4)	1.379(2)
C4–C5/C20–C21	1.391(3)/1.394(3)	1.388(3)
C5–C6/C21–C22	1.381(4)/1.379(4)	1.378(3)
C6–C1/C22–C7	1.399(4)/1.399(4)	1.399(2)
C1–N1/C17–N7	1.413(4)/2.416(3)	1.415(2)
N1–Mn1/N7–Mn2	2.131(2)/2.141(2)	2.147(1)
N1–C7/N7–C23	1.329(3)/1.317(3)	1.327(2)
C7–N2/C23–N8	1.355(2)/1.363(3)	1.362(3)
C7–N3/C23–N9	1.352(3)/1.361(3)	1.353(2)
C2–N4/C18–N10	1.418(3)/1.420(4)	1.418(2)
N4–Mn1/N10–Mn2	2.140(29)/2.143(2)	2.140(2)
N4–C12/N10–C28	1.329(3)/1.325(3)	1.316(3)
C12–N5/C28–N11	1.353(3)/1.374(3)	1.369(3)
C12–N6/C28–N12	1.357(3)/1.344(3)	1.354(2)
Mn1–Cl1/Mn2–Cl3	2.330(2)/2.325(1)	2.3195(5)
Mn1–Cl2/Mn2–Cl4	2.334(1)/2.323(2)	2.3294(6)

Entsprechend wurde auch hier der analoge Komplex mit **ttmgb** synthetisiert. Dafür wurde **ttmgb** mit MnCl_2 in CH_3CN umgesetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von CH_2Cl_2 erhalten werden, deren Struktur in Abbildung 3-35 veranschaulicht ist. Der Komplex kristallisiert als Polymer mit zwei verbrückenden und einem terminalen Chlorido-Liganden, die Manganzentren sind verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert. Da das Mn(II) -Ion als harte Lewisäure gilt und die GFA wie bereits diskutiert weiche Basen sind, ist der daraus resultierende binukleare Komplex instabil und wird durch die Verbrückung der Chlorido-Coliganden stabilisiert.

Die Iminbindung ist mit 1.335 Å länger als im entsprechenden Komplex mit **1**, verglichen mit den bereits bekannten Chlorido-Komplexen mit **ttmgb**, jedoch die kürzeste Iminbindung.

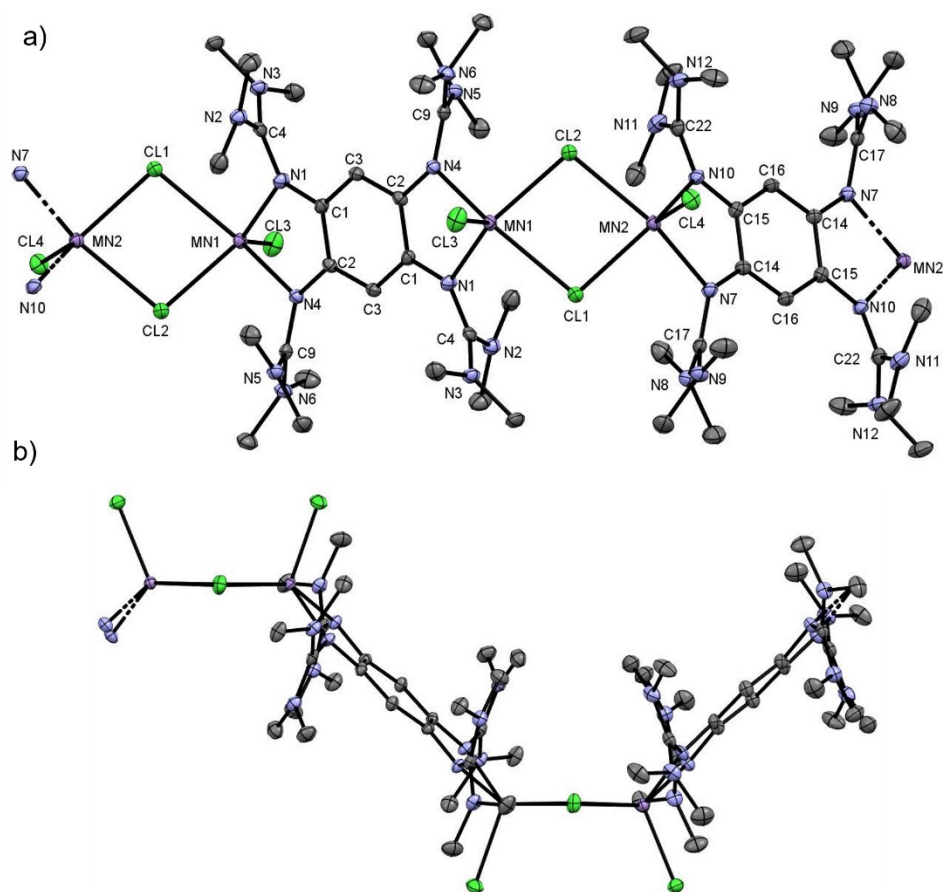


Abbildung 3-35 Festkörperstruktur von a) $[(\text{MnCl}_2)_2\text{ttmgb}]_n$ mit Blick auf die Mn-Cl-Mn Ebene. b) $[(\text{MnCl}_2)_2\text{ttmgb}]_n$ mit Blick entlang der Mn-Cl-Mn Ebene. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 3-12 Ausgewählte Bindungslängen von $[(\text{MnCl}_2)_2\text{ttmgb}]_n$

Parameter	Länge / Å	Parameter	Länge / Å
C1–C2	1.395(3)	C1–N1	1.420(3)
C2–C3	1.396(4)	N1–C4	1.337(4)
C1–C3	1.401(4)	C4–N2	1.364(4)
C14–C15	1.397(4)	C4–N3	1.341(3)
C15–C16	1.392(4)	C3–N4	1.417(3)
C14–C16	1.405(4)	N4–C9	1.336(3)
Mn1–Cl1	1.398(2)	C9–N5	1.363(3)
Mn1–Cl2	1.406(2)	C9–N6	1.349(3)
Mn1–Cl3	1.392(3)	C16–N7	1.421(4)
Mn2–Cl1	1.387(2)	C14–N10	1.409(4)
Mn2–Cl2	2.066(2)	N7–C17	1.329(3)
Mn2–Cl4	2.079(2)	C17–N8	1.366(3)
N1–Mn1	2.169(2)	C17–N9	1.352(3)
N4–Mn1	2.220(2)	N10–C24	1.336(4)
N10–Mn2	2.159(2)	C24–N11	1.358(3)
N7–Mn2	2.242(3)	C24–N12	1.341(3)

Die Struktur des Polymers ist zickzackförmig aufgebaut. Dabei bilden die Aromaten jeweils eine Ebene und die Mn-Zentren mit den jeweiligen verbrückenden Chlorido-Liganden eine weitere. Die Aromatenebenen stehen jeweils auf der gleichen Seite aus den Mn-Chlorido-Ebenen mit einem Winkel von 43.05° bzw. 43.32° heraus. Die terminalen Chlorido-Liganden stehen jeweils auf der anderen Seite heraus und bilden die Spitze der quadratischen Pyramide.

Da die Mangan-Komplexe die ersten ihrer Art mit d^5 -Metallen sind, wurden auch hier die magnetischen Eigenschaften mittels SQUID-Messungen untersucht, dargestellt in Abbildung 3-36. Der Komplex mit **1** ist tetraedrisch aufgebaut und sollte als d^5 -HS-Komplex somit für jedes Mangan-Zentrum fünf ungepaarte Elektronen besitzen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen in der SQUID-Messung, die einen μ_{eff} -Wert von $9.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ aufweist. Der Wert bleibt bis zu 10 K nahezu konstant, danach sinkt dieser leicht ab, was auf eine schwache Kopplung zwischen den Mangan-Zentren hinweist. Aus der Messung wurde mittels Regression mit der Van-Fleck-Gleichung die Kopplungskonstante J sowie der g -Wert bestimmt. Für die beiden Mangan-Zentren ergibt sich jeweils ein Spin von $S_A = S_B = \frac{5}{2}$, daraus leitet sich die Gleichung ab:

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\beta^2}{k_B} \frac{e^{J/k_B T} + 5e^{3J/k_B T} + 14e^{6J/k_B T} + 30e^{10J/k_B T} + 55e^{15J/k_B T}}{1 + 3e^{J/k_B T} + 5e^{3J/k_B T} + 7e^{6J/k_B T} + 9e^{10J/k_B T} + 11e^{15J/k_B T}}$$

Aus der Gleichung ergibt sich wie erwartet eine sehr schwache Kopplung zwischen den beiden Mangan-Kernen $J = -0.02 \text{ cm}^{-1}$ mit $g = 2.06$.

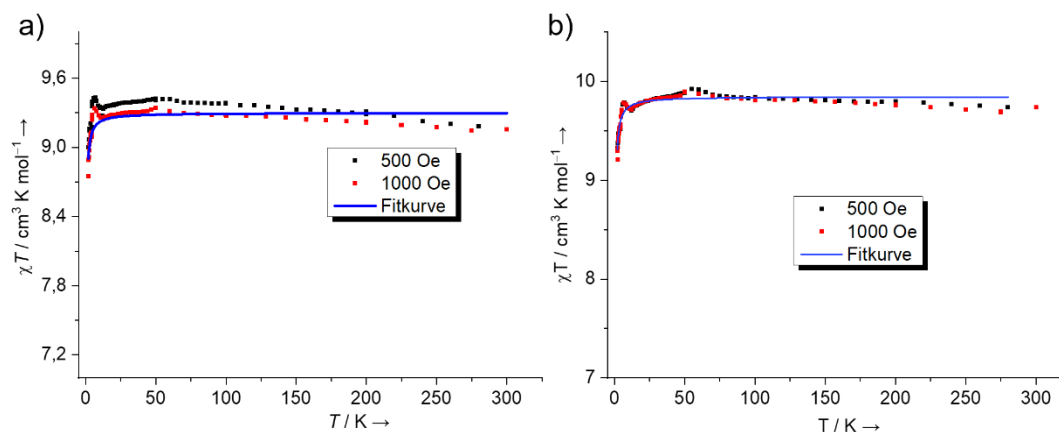


Abbildung 3-36 Temperaturabhängigkeit von χT bei 500 Oe (schwarz) und 1000 Oe (rot) und der dazu passenden Fitkurve (blau) von a) $[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]_n$ b) $[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{ttmgb}]$.

Analoge Messungen wurden für den Komplex mit **ttmgb** durchgeführt. Hier konnte bei 300 K ein χT -Wert von $9.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ gemessen werden, was ebenfalls jeweils fünf ungepaarte Elektronen pro Mn-Kern und somit einen HS-Komplex bestätigt. Eine schwache antiferromagnetische Kopplung lässt sich daraus erkennen, dass der Wert unterhalb von 10 K ebenfalls leicht absinkt. Auch hier wurde mittels oben beschriebener Formel die Kopplungskonstante bestimmt, und es konnte $J = -0.03 \text{ cm}^{-1}$ mit $g = 2.12$ erhalten werden.

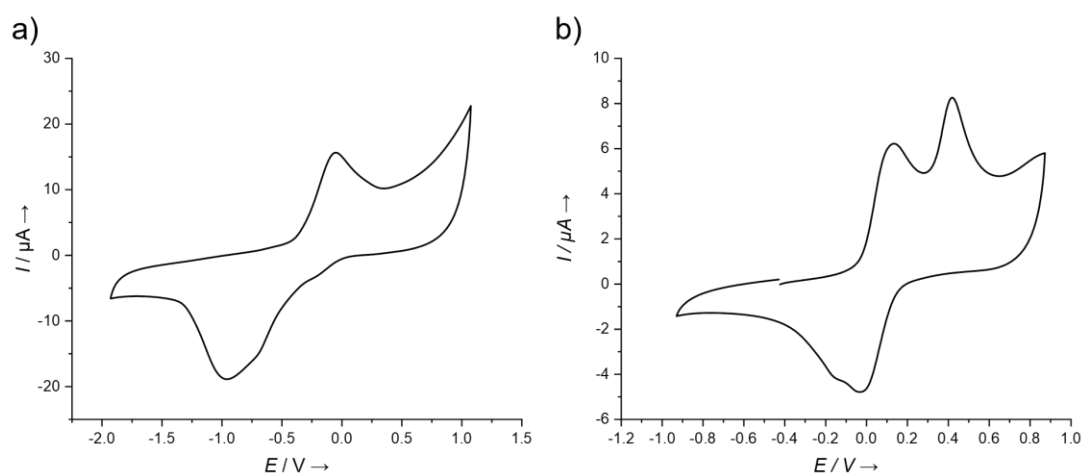


Abbildung 3-37 a) CV-Kurve von $[(\text{MnCl}_2)_2\text{ttmgb}]_n$ in DMF vs. Fc^+/Fc . b) CV-Kurve von $[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ in CH_2Cl_2 vs. Fc^+/Fc .

Als Nächstes wurde auf die Redoxaktivität der Komplexe eingegangen. Da Mangan in vielen Oxidationsstufen stabile Salze bildet, sollten diese besonders interessant sein. Die Spektren sind der Abbildung 3-37 zu entnehmen. Für die Verbindung mit **ttmgb** sind keine reversiblen Redoxprozesse zu beobachten, was mit der polymeren Struktur des Komplexes zusammenhängt. Durch Oxidation wird das Polymer zersetzt.

Der Komplex von **1** hingegen zeigt eine reversible Oxidation bei $E_{1/2} = -0.02 \text{ V}$, diese liegt verglichen mit den anderen Komplexen von **1** in einem ähnlichen Bereich und ist dementsprechend auf eine Oxidation des Liganden zurückzuführen. Da die Reduktion angedeutet in zwei Ein-Elektronenschritten aufgespalten ist, handelt es sich um eine zweifache Oxidation des Liganden. Eine weitere Oxidation bei $E_{\text{Ox}} = 0.37 \text{ V}$ ist der Oxidation der Mangan-Zentren zuzuschreiben.

Zuletzt werden die optischen Eigenschaften der Komplexe näher betrachtet. Die UV-Vis-Spektren der beiden Mangan-Komplexe sind in Abbildung 3-38 dargestellt. Wie für d^5 -Komplexe zu erwarten, sind beide Komplexe nahezu farblos, was in Einklang mit den gemessenen UV-Vis Spektren steht; dort sind für den Komplex mit **ttmgb** zwei Schultern bei 366 nm und 324 nm sowie zwei Banden bei 280 nm und 229 nm zu erkennen. Im Vergleich dazu zeigt der Ligand zwei Banden bei 334 und 266 nm, beide Banden sind also leicht bathochrom verschoben.

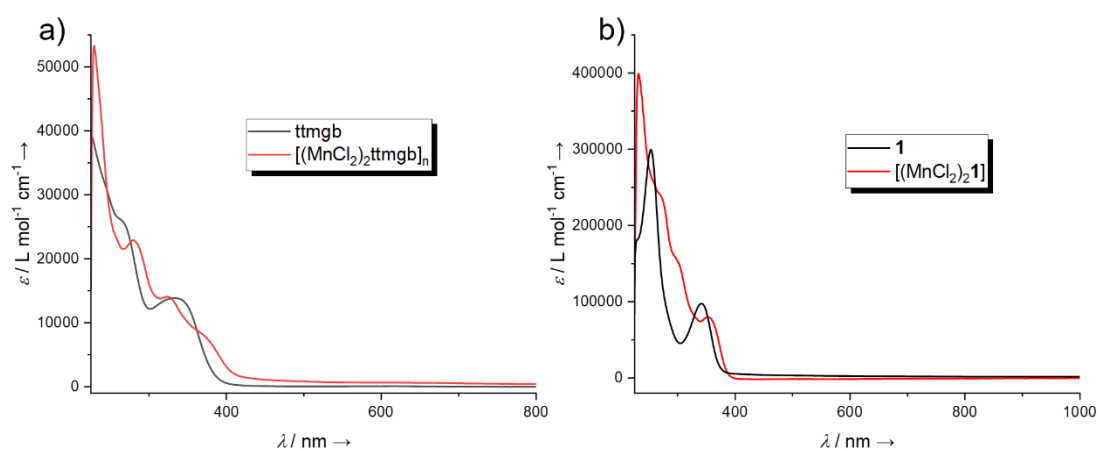


Abbildung 3-38 UV-Vis Spektren von a) **ttmgb** und $[(MnCl_2)_2ttmgb]_n$ in CH_2Cl_2 im Vergleich. b) **1** und $[(MnCl_2)_21]$ in CH_2Cl_2 im Vergleich.

Das UV-Vis-Spektrum des Komplexes mit **1** besitzt eine Bande bei 353 nm, zwei Schultern bei 300 nm und 272 nm sowie eine weitere Bande bei 232 nm und somit auch keine Banden im sichtbaren Bereich. Beide Banden des Liganden (341 nm und 253 nm) sind hier bathochrom verschoben.

3.2.6. Systematischer Vergleich der Chlorido-Komplexe

Die in den vorherigen Abschnitten synthetisierten Komplexe bilden die Grundlage für die folgenden Untersuchungen. Die Chlorido-Komplexe des Liganden **1** mit Metallen der Reihe d^5 - d^{10} sollen hier systematisch miteinander verglichen werden. Zusätzlich zu den Komplexen von **1** werden analog dazu die Chlorido-Komplexe mit **ttmgb** als Ligand untersucht. Die Komplexe mit Nickel^[72], Kupfer^[79] und Zink^[169] sind bereits literaturbekannt, die Komplexe mit Cobalt, Eisen und Mangan wurden im Zuge dieser Arbeit synthetisiert und vollständig charakterisiert. Zu allen Komplexen wurden quantenchemische Rechnungen vorgenommen, die ebenfalls in diesem Abschnitt diskutiert werden. Vorab ist anzumerken, dass für den Komplex $[(MnCl_2)_2\mathbf{1}]$ zwei unterschiedliche Kristallstrukturen erhalten werden konnten. Die Unterschiede sind auf die Cokristallisation von DMF-Molekülen in einer der beiden Kristallstrukturen zurückzuführen. Dies zeigt den starken Einfluss äußerer Faktoren auf die Festkörperstruktur und erklärt somit auch, weshalb die in Gasphase berechneten Strukturen teils deutliche Abweichungen von den Kristallstrukturen aufweisen. Zusätzlich wurde für den Komplex $[(MnCl_2)_2\mathbf{ttmgb}]$ eine polymere Struktur erhalten, bei der die Mangan-Zentren quadratisch pyramidal und nicht wie die anderen Komplexe tetraedrisch koordiniert sind. Durch die unterschiedliche Koordinationsgeometrie ist der Komplex nur bedingt mit den anderen vergleichbar.

Der erste zu untersuchende Parameter ist der Abstand der Metalle zur aromatischen Ebene, die Werte für die verschiedenen Komplexe sind in Abbildung 3-39 dargestellt. Der Abstand weist weder in den Festkörperstrukturen noch in den entsprechenden quantenchemischen Rechnungen einen Trend auf. Eine mögliche Korrelation mit dem jeweiligen Ionenradius ist nicht zu erkennen. Den größten Abstand von der Aromatenebene weist der Mangan-Komplex ohne cokristallisiertes DMF mit 1.082 Å auf. An diesem Beispiel ist auch stark der äußere Einfluss zu sehen, mit auskristallisierten DMF-Molekülen ist der Abstand um fast 0.45 Å geringer.

Laut quantenchemischer Rechnungen ist der Abstand sogar um 0.8 Å kleiner. Die Rechnungen ergeben, abgesehen von dem Nickel-Komplex, stets niedrigere Abstände als in den Festkörperstrukturen für die Komplexe mit **1**. Beim Nickel-Komplex ist die

Abweichung von Rechnung und Experiment aber vergleichsweise gering. Besonders auffällig ist, dass der Wert für den Nickel- als auch der Wert für den Zink-Komplex recht hoch ist. Der Wert für den dazwischenliegenden Kupfer-Komplex ist deutlich niedriger und stellt insgesamt den kleinsten Wert der Reihe dar. Diese Beobachtung wird für die Komplexe mit **ttmgb** noch deutlicher, denn hier liegt das Kupfer-Atom direkt in der Aromatenebene. Auffällig für **ttmgb** ist auch, dass für die Rechnungen ein umgekehrter Trend als bei 1 zu sehen ist, die Rechnungen ergeben hier stets größere Abstände, als experimentell beobachtet.

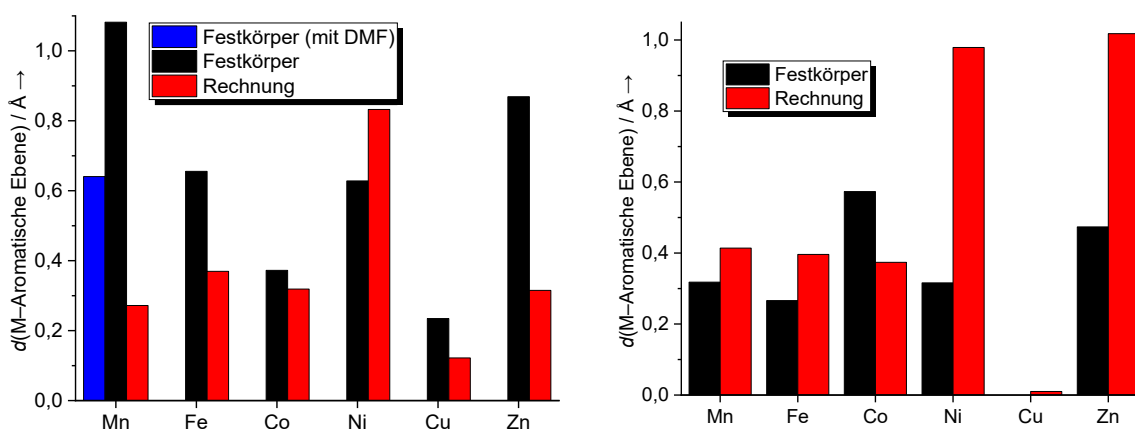


Abbildung 3-39 Abstand des Metalls von der Aromatenebene der Liganden in den Komplexen [(MCl₂)₂1] (links) und [(MCl₂)₂ttmgb] (rechts) im Festkörper (schwarz) und in den berechneten (B3LYP/def2-TZVP) Strukturen (rot). Abbildung angepasst aus Referenz [170] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Der nächste untersuchte Parameter ist der gemittelte Abstand der koordinierenden Stickstoffatome zum Metall, wie in Abbildung 3-40 dargestellt. Sowohl für die experimentellen als auch für die berechneten Ergebnisse ist derselbe Trend erkennbar, die Rechnungen überschätzen den experimentellen Wert allerdings konsequent. Es wird auch hier zunächst auf die Komplexe von 1 eingegangen. Der Unterschied zwischen den beiden Mangan-Komplexen ist hier nur gering und beide Strukturen geben den beobachteten Trend wieder. Die N–M-Bindungslänge nimmt von M = Mn mit einem experimentellen Wert von 2.144 Å und einem berechneten Wert von 2.131 Å bis M = Cu mit exp. 1.975 Å und ger. 2.025 Å kontinuierlich ab und steigt für M = Zn wieder an. Der Verlauf der Bindungslängen spiegelt den Trend der High-Spin-Ionen-

Radii wider, auch diese nehmen von Mn bis Cu ab und für Zn wieder zu. In diesem Trend sticht das Kupfer als das Element mit dem niedrigsten Wert erneut heraus.

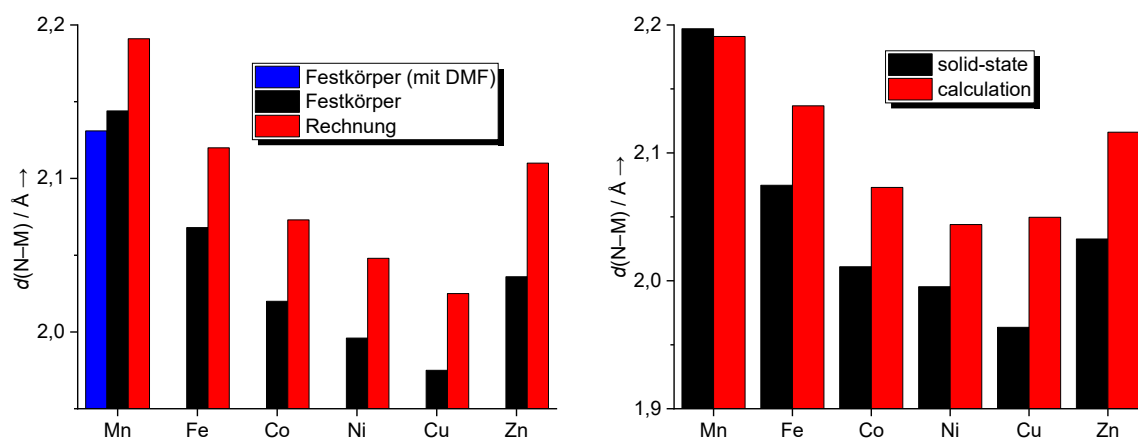


Abbildung 3-40 Vergleich der experimentell bestimmten (schwarz) sowie gerechneten (B3LYP/def2-TZVP) (rot) N-M-Bindungslängen für die Komplexe $[(\text{MCl}_2)_2]1$ (links) und $[(\text{MCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ (rechts). Abbildung angepasst aus Referenz [170] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Für die analogen Komplexe mit **ttmgb** ist derselbe Trend zu vermerken: In den Festkörperstrukturen nehmen die Bindungslängen ebenfalls von Mangan bis Kupfer stetig ab und für den Zink-Komplex wieder zu. Nur in den Rechnungen ist der niedrigste Wert bei Nickel zu finden, allerdings auch nur unwesentlich geringer als für den Kupfer-Komplex. Wie bei den Komplexen für **1** überschätzen auch bei **ttmgb** die Rechnungen zumeist die experimentell bestimmten Werte.

Auch bei der M-Cl-Bindung ist für **1** der Trend der Ionenradii der Metallzentren festzustellen (Abbildung 3-41). Der Mangan-Komplex hat den größten Wert, der Lösungsmiteinfluss ist hier gering, die Strukturen unterscheiden sich in diesem Parameter nur minimal. Der Kupferwert ist mit 2.236 Å der niedrigste. Der Wert für den Eisen-Komplex fällt aus der Reihe, da der experimentell bestimmte M-Cl-Abstand niedriger ist als der der Kobalt-Verbindung, beide Werte liegen jedoch sehr dicht beieinander. Die Rechnungen geben den erwarteten Trend besser wieder, alle Bindungslängen entsprechen dem Trend der Ionenradii.

Für die Komplexe mit **ttmgb** hingegen ist dieser Trend nicht ersichtlich. Der Mangan-Komplex weist zwar auch hier den höchsten Wert auf (es wurden nur die terminalen Mn-Cl-Bindungen betrachtet, die verbrückenden Bindungen sind deutlich länger) und

der Eisenkomplex den zweithöchsten Wert, die M–Cl Bindungslängen der Komplexe Co, Ni, Cu und Zn liegen jedoch alle sehr dicht beieinander, sodass kein wirklicher Trend zu verzeichnen.

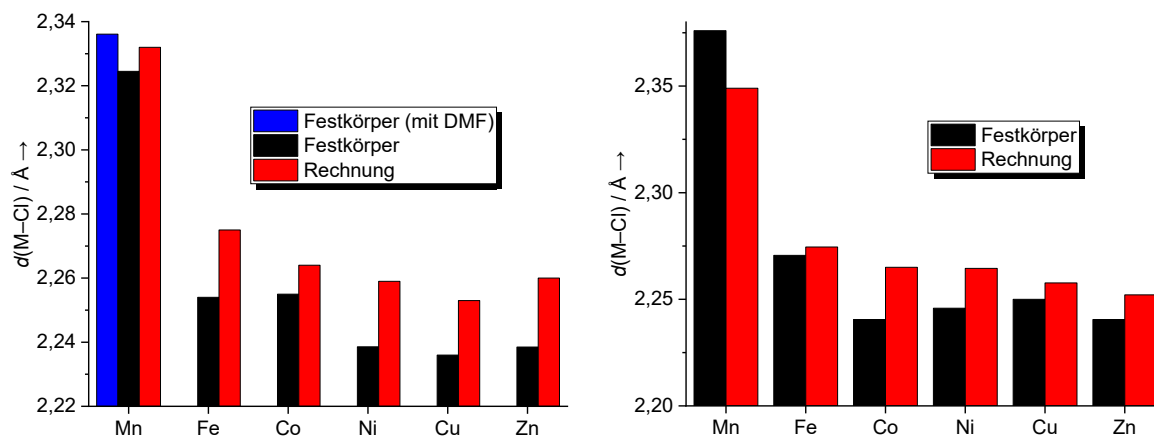


Abbildung 3-41 Vergleich zwischen durchschnittlichen berechneten (B3LYP/def2-TZVP) und experimentellen M–Cl Bindungslängen für die Komplexe $[(\text{MCl}_2)_2\mathbf{1}]$ (links) und $[(\text{MCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ (rechts). Abbildung angepasst aus Referenz [170] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die nächsten beiden Parameter, der Diederwinkel und die C=N-Bindungslänge, sind von besonderem Interesse, da sie die meisten Rückschlüsse auf die elektronische Struktur zulassen. Bereits in mehreren Arbeiten konnte festgestellt werden, dass bei der Koordination von Metallen die C=N-Iminbindung deutlich verlängert wird im Vergleich zum freien Liganden. Für die Komplexe mit $\mathbf{1}$ und ttmgb sind diese in Abbildung 3-42 dargestellt. Die C=N-Bindungslängen weichen deutlich weniger voneinander ab, als dies bei den bisherigen Parametern der Fall war. Sowohl für die Komplexe von $\mathbf{1}$ als auch von ttmgb sagen die Rechnungen jeweils einen niedrigeren Wert vorher, als experimentell dokumentiert. Die Abweichungen zwischen Rechnungen und Experimenten erscheinen aufgrund der gewählten Skalierung größer, als sie tatsächlich sind. Beispielsweise ergibt sich für den Kupfer-Komplex ein experimenteller Wert von 1,326 Å, während der gerechnete Wert 1,344 Å beträgt, die Abweichung zwischen den beiden liegt also lediglich bei 1,4 %.

Für beide Liganden lässt sich der zu den N–M-Bindungen gegenläufige Trend beobachten. Je kleiner der Ionenradius des Metallkations ist, desto länger ist auch die C=N-Bindung. Der Kupfer-Komplex erreicht für beide Liganden den höchsten Wert

mit experimentellen Werten von 1.344 Å für **1** und 1.342 Å für **ttmgb** und jeweils einem berechneten Wert von 1.326 Å. Auffällig ist, dass in beiden Verbindungen der Nickel-Komplex aus dem Trend herausfällt und sowohl experimentell als auch gerechnet einen niedrigeren Wert als die Eisen-, Kobalt- und Zink-Komplexe zeigt. Für diese Beobachtung konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.

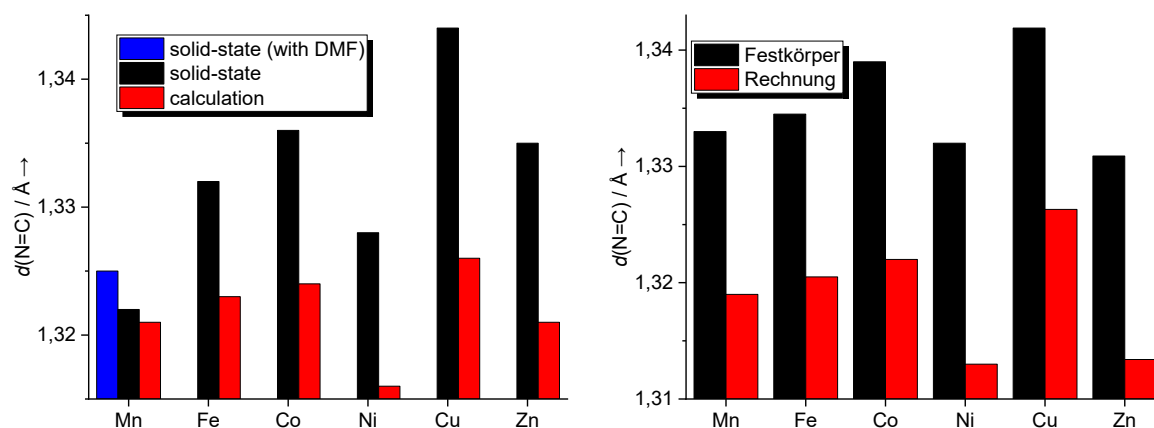


Abbildung 3-42 Vergleich zwischen den gemittelten berechneten (B3LYP/def2TZVP) und aus der Festkörperstruktur entnommenen C=N-Bindungslängen in den Komplexen [(MCl₂)₂1] (links) und [(MCl₂)₂ttmgb] (rechts). Abbildung angepasst aus Referenz [170] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Als letzter Parameter werden die in Abbildung 3-43 dargestellten Diederwinkel zwischen der MCl₂ und der MN₂ Ebene verglichen. Auch hier fällt der Kupfer-Komplex mit **1** direkt ins Auge, da dessen Winkel als einziger deutlich von 90 ° abweicht. Während die anderen Komplexe alle Diederwinkel von 85° - 90 ° (experimentell) und 88° - 90 ° (berechnet) aufweisen, liegt der experimentelle Kupfer-Wert bei 41.8 °, der gerechnete bei 54.4 ° und somit zwischen den Werten für eine tetraedrische Koordination (90 °) und einer quadratisch planaren Koordination (0 °).

Für die Komplexreihe mit **ttmgb** ist dasselbe Verhalten zu beobachten, Kupfer weicht mit einem Wert von 51.3 ° im Festkörper wieder deutlich von einem tetraedrisch koordinierten Diederwinkel ab. Die anderen Metallkomplexe zeigen mit Ausnahme von Mangan alle einen Diederwinkel von nahezu 90°. Der Mangan-Komplex kann in dieser Betrachtung vernachlässigt werden, da das Mangan durch die polymerartige Struktur des Komplexes fünffach koordiniert ist und damit quadratisch pyramidal aufgebaut ist.

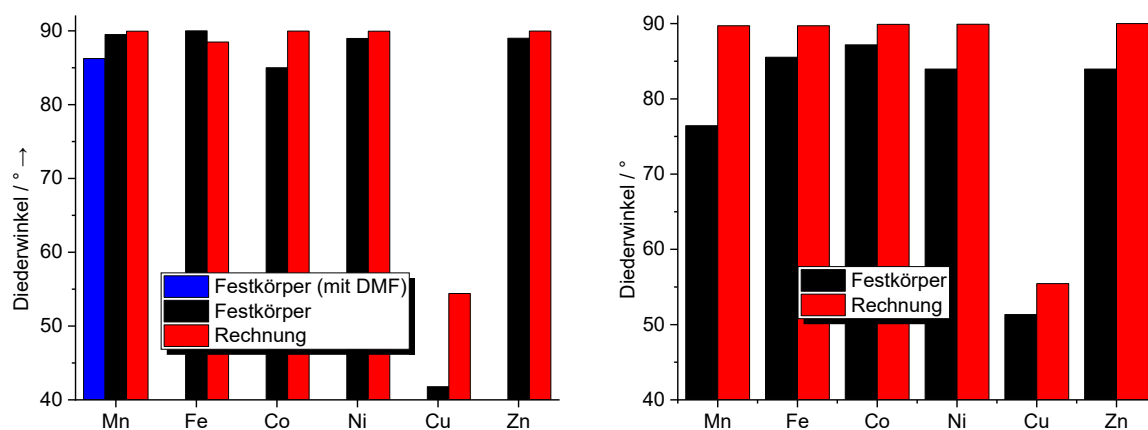


Abbildung 3-43 Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und berechneten (B3LYP/def2-TZVP) Diederwinkeln zwischen MCl_2 und MN_2 in den Komplexen $[(MCl_2)_2\mathbf{1}]$ (links) und $[(MCl_2)_2\mathbf{ttmgb}]$ (rechts). Abbildung angepasst aus Referenz [170] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Bei allen Strukturparametern zeigt sich der Kupfer-Komplex als auffällig. Für die C=N-Bindungslänge stellt der Kupfer-Komplex das Maximum der Reihe dar, bei allen anderen Parametern das Minimum. Zur weiteren Untersuchung dieses Phänomens wurden die Redoxpotentiale mittels CV bestimmt. Da GFA starke Elektronendonoren sind, sollte sich das Redoxpotential durch Koordination zu höheren Werten hin verschieben. Wie weit das Potential dabei verschoben wird, sollte in direktem Zusammenhang mit der Menge an Ladungsübertragung auf das Metall stehen. Je mehr Ladung bei der Metallkoordination übertragen wird, desto weiter wird das Redoxpotential zu höheren Werten verschoben. Aus Tabelle 3-13 sind die Redoxpotentiale der verschiedenen Komplexe mit **1** zu entnehmen. Nur für die Komplexe mit $M = Co, Cu, Zn$ konnten dabei reversible Redoxprozesse beobachtet werden, für die anderen Komplexe nur irreversible Oxidationen.

Zum besseren Vergleich wurden daher lediglich die E_{Ox} -Werte miteinbezogen. Die CV-Kurven für die Komplexe mit Kobalt-, Kupfer- und Zinkchlorid sind in Abbildung 3-44 aufgezeigt. Zunächst wird deutlich, dass durch Koordination die einzelnen Oxidationsschritte, verglichen mit den Redoxpotentialen des freien Liganden, weiter auseinanderliegen. Der Zink-Komplex hat hier das höchste Oxidationspotential mit $E_{Ox} = 0.14$ V, das Redoxpotential des ersten Oxidationsschrittes wurde also durch die Koordination von Zinkchlorid um $\Delta E = 0.44$ V zu höheren Potentialen verschoben. Da

es unwahrscheinlich ist, dass Zn^{II} weiter oxidiert wird, ist anzunehmen, dass die beiden Oxidationswellen ligandenzentriert sind. Dasselbe gilt für den Kupfer-Komplex, auch hier ist eine Oxidation von Cu^{II} unwahrscheinlich. Die Oxidationen entsprechen also den zwei Ein-Elektronenoxidationen des Liganden zunächst zu $\mathbf{1}^+$ und schließlich zu $\mathbf{1}^{2+}$.

Tabelle 3-13 Redoxpotentiale (in V, gegen Fc^+/Fc) der ersten beiden Ein-Elektronenoxidationen des Liganden $\mathbf{1}$ und der Komplexe $[(\text{MCl}_2)_2\mathbf{1}]$ mit $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ im Vergleich.

Verbindung	$E_{1/2} (1)/E_{\text{ox}}(1)$	$E_{1/2} (2)/E_{\text{ox}}(2)$
$\mathbf{1}$	-0.30/-0.21	-0.14/-0.03
$[(\text{MnCl}_2)_2\mathbf{1}]$	0.06/0.14	- /0.37
$[(\text{FeCl}_2)_2\mathbf{1}]$	- /0.03	- /0.22
$[(\text{CoCl}_2)_2\mathbf{1}]$	0.06/0.12	0.29/0.34
$[(\text{NiCl}_2)_2\mathbf{1}]$	- /0.14	- /0.26
$[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{1}]$	-0.02/0.04	0.24/0.28
$[(\text{ZnCl}_2)_2\mathbf{1}]$	0.14/0.20	0.31/0.36

Die Ergebnisse werden durch DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) gestützt. In diesen kann anhand des Zink-Komplexes gezeigt werden, dass das HOMO ligandenzentriert ist und somit eine Oxidation zunächst am Liganden erfolgt. Da die Redoxpotentiale alle in einem ähnlichen Bereich liegen, ist davon auszugehen, dass die Oxidationen aller anderen Komplexe ebenfalls ligandenzentriert sind. Die Oxidationswellen des Kobalt-Komplexes sind nicht ganz so weit verschoben wie die des Zink-Komplexes. Der E_{Ox} -Wert der ersten Oxidation liegt bei $E_{\text{Ox}} = 0.06$ V, er ist also um $\Delta E = 0.36$ V verschoben. Den geringsten Shift im Redoxpotential zeigt der Ligand bei der Koordination von Kupfer; der Wert liegt bei $E_{\text{Ox}} = -0.02$ V und ist damit nur um 0.28 V verschoben. Die E_{Ox} -Werte der anderen Komplexe liegen alle über dem Wert des Kupfer-Komplexes. Dieser sticht also auch in diesem Parameter heraus. Neben dem niedrigsten Redoxpotential ist im Kupfer-Komplex auch die längste C=N-Iminbindung und die kürzeste N-M-Bindung zu verzeichnen.

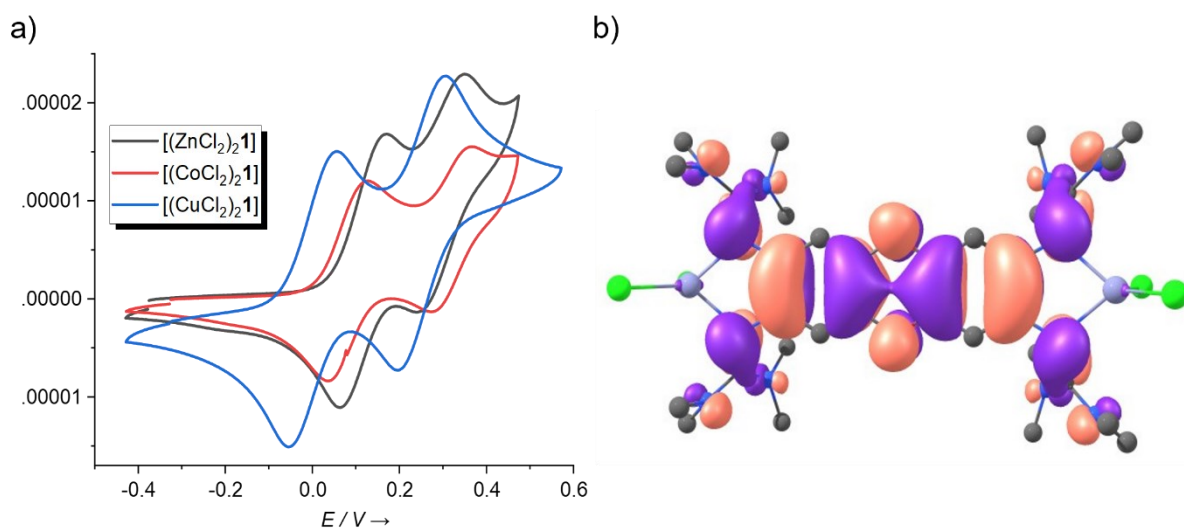


Abbildung 3-44 a) CV-Kurven der Komplexe $[(MCl_2)_2\mathbf{1}]$ mit $M = \text{Cu}$ (blau), Co (rot) und Zn (schwarz). b) Isodichte des HOMO von $[(\text{ZnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ mit einem Isowert von 0.2. Abbildung angepasst aus Referenz [170] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Zum besseren Verständnis dieses Phänomens ist die Unterscheidung zwischen σ - und π -Beiträgen zur Metall-Guanidinbindung wichtig.^[65] Die vergleichsweise starke Verlängerung der C=N-Iminbindung spricht für einen hohen Anteil an π -Beiträgen zur Ligand-Metall-Bindung. Da die Guanidinogruppen, verglichen mit der Aromatenebene, stark verdreht sind, stehen die π -Orbitale des aromatischen Systems beinahe senkrecht zu den π -Orbitalen der Iminbindung. Dadurch sind Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen hier nur in sehr geringem Maße möglich. Der hohe Anteil an π -Beiträgen aus der Iminbindung lässt das aromatische System als Elektronenreservoir demnach unberührt. Die Guanidinogruppen haben lediglich einen induktiven Effekt auf die Redoxpotentiale, ein mesomerer Effekt bleibt aus. Der Anteil an π -Beiträgen hat damit nur einen geringen Einfluss auf die Oxidation des Liganden. Für die anderen Komplexe ist das Gegenteil zu beobachten: Die C=N-Bindung ist kürzer, das Metall steht deutlich aus der aromatischen Ebene heraus und das Redoxpotential ist höher. Alles spricht für einen geringeren π -Beitrag zur Ligand-Metallbindung und einen dementsprechend höheren σ -Anteil, der auch das höhere Redoxpotential erklärt. Daraus ergibt sich, dass für die N–M-Bindung im Kupfer-Komplex ein deutlich höherer π -Beitrag vorhanden ist als in den anderen Komplexen. Dies wird auch durch den geringen Abstand von der aromatischen Ebene sowie dem kurzen N–M Abstand begünstigt.

Tabelle 3-14 Redoxpotentiale (in V, gegen Fc^+/Fc) der Zwei-Elektronenoxidation von **ttmgb** und der Komplexe $[(\text{MCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ im Vergleich.

Verbindung	$E_{1/2}$ E_{ox}
ttmgb	-0.70/-0.62
$[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$	-0.23/-0.17
$[(\text{CoCl}_2)_2\text{ttmgb}]$	-0.17/-0.03
$[(\text{CuCl}_2)_2\text{ttmgb}]$	-0.28/-0.22
$[(\text{ZnCl}_2)_2\text{ttmgb}]$	-0.12/-0.03

Bei der Betrachtung der Redoxpotentiale von **ttmgb** und den entsprechenden Komplexen ist anders als bei **1** jeweils nur ein Zwei-Elektronenschritt erkennbar. Auch hier werden die Redoxpotentiale bei Komplexbildung zu höheren Werten verschoben. Der Zink-Komplex besitzt das höchste Redoxpotential, das um 0.58 V im Vergleich zum freien Liganden verschoben ist und 0.26 V niedriger liegt als der entsprechende Komplex mit **1**. Der Unterschied bei den Komplexen anderer Metalle liegt in einem ähnlichen Bereich, was bezeichnend dafür ist, dass die Oxidationen auch hier alle ligandenzentriert sind. Der Kupfer-Komplex von **ttmgb** zeigt eine lösungsmittelabhängige Valenztautomerie, in CH_3CN wird je ein Elektron vom Liganden auf das entsprechende Kupferzentrum übertragen, sodass Cu^{I} mit ttmgb^{2+} vorliegt. Die CV-Messungen für diese Arbeit wurden alle in CH_2Cl_2 durchgeführt, in dem das Metall als Cu^{II} vorliegt.^[79] Wie auch bei **1** beobachtet, zeigt der Kupfer-Komplex für **ttmgb** ebenfalls das niedrigste Redoxpotential in Kombination mit der längsten C=N Iminbindung, der π -Beitrag zur Ligand-Metallbindung ist dementsprechend auch hier sehr hoch im Vergleich zu den anderen Metallen. Die Besonderheit des Kupfers zeigt sich also auch für die Komplexe mit **ttmgb**.

3.3. Dendrimerartige Liganden

3.3.1. Synthese und Eigenschaften von D12-GFA1, D12-GFA2 und D6-GFA1

Wie bereits gezeigt, lassen sich GFA auf unterschiedlichen Wegen modifizieren. So sollte im Zuge dieser Arbeit neben der Untersuchung verschiedener Metallkomplexe auch die Synthese einer neuen GFA-Klasse, die der *dendrimerartigen* GFA, durchgeführt werden. Die drei Zielverbindungen **D6-GFA1**, **D12-GFA1** und **D12-GFA2** sind in Abbildung 3-45 veranschaulicht. Die dendrimerartigen GFA sind im Vergleich zu den klassischen GFA deutlich größer und es kann zwischen zwei unterschiedlichen Guanidinofunktionen, den *Inneren* (in Abbildung 3-45 blau markiert) und den *Äußeren* in der Peripherie (in rot) differenziert werden.

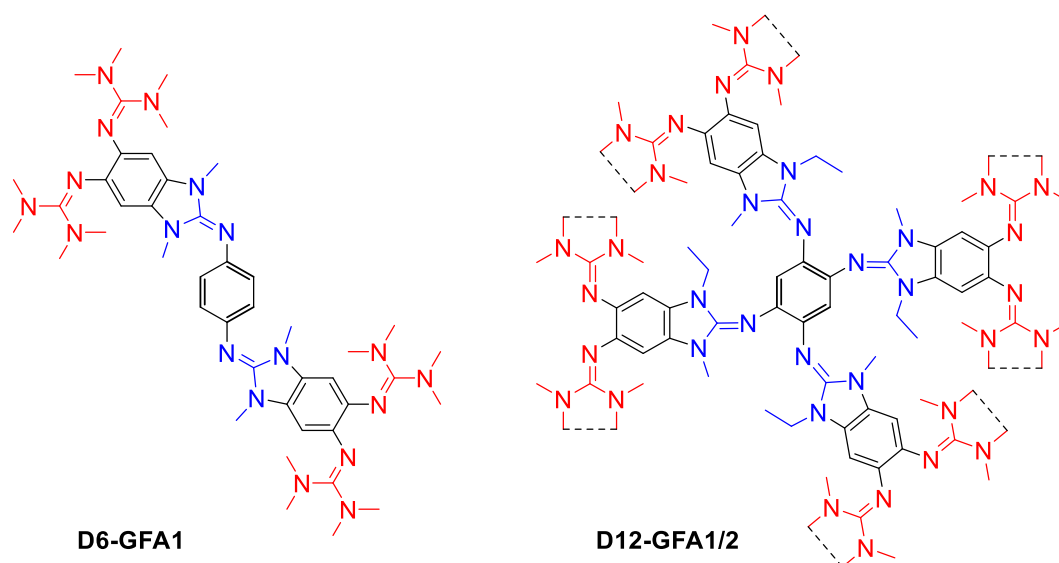
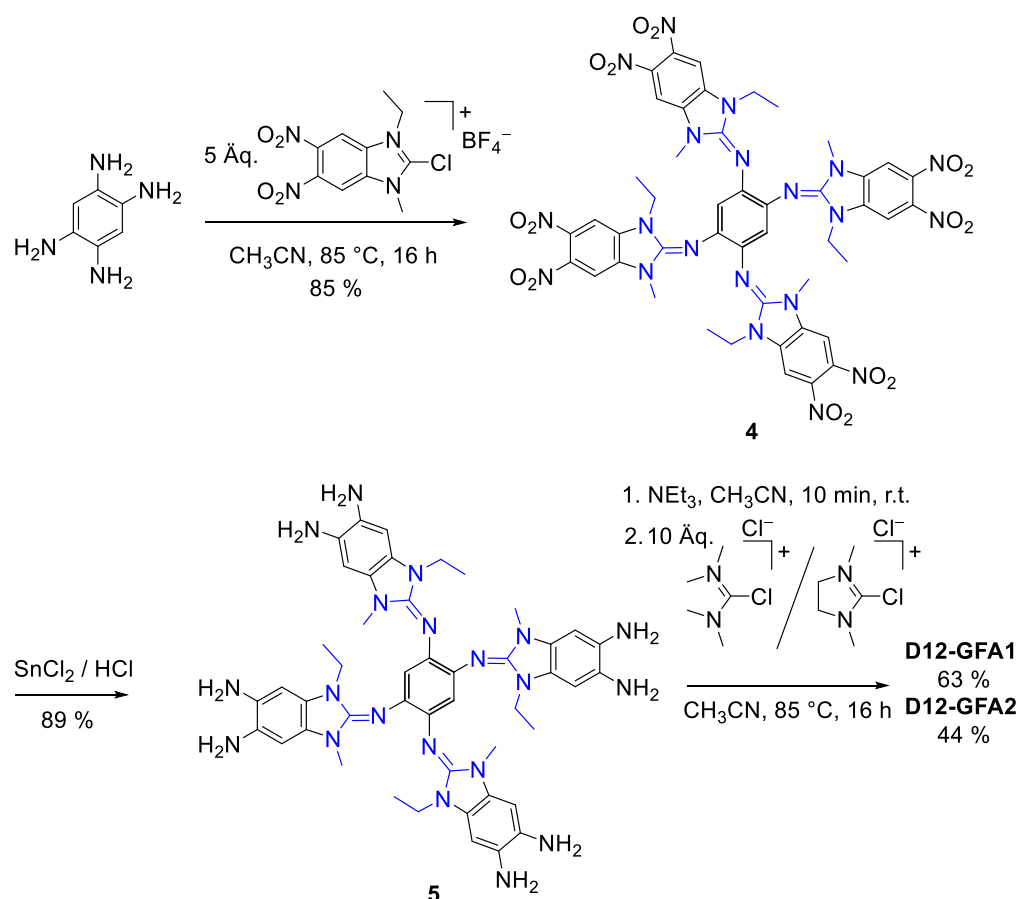


Abbildung 3-45 Die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten dendrimerartigen GFA **D6-GFA1**, **D12-GFA1** und **D12-GFA2**. In blau sind die *inneren* Guanidinogruppen dargestellt in rot die *äußeren*.

Zur Synthese von Dendrimeren gibt es zwei Herangehensweisen. Bei der konvergenten Synthese wird das Dendrimer „von außen nach innen“ synthetisiert. Zuerst werden die äußeren „Ketten“ dargestellt und diese dann am Ende verknüpft; wohingegen bei der divergenten Synthese das Zentrum des Dendrimeres zu Beginn vorliegt und dieses von innen nach außen erweitert wird. Für die dendrimerartigen GFA wurde eine divergente Synthese ausgehend von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol bzw. 1,4-Diaminobenzol gewählt. In

einer mehrstufigen Synthese wird zunächst der aktivierte Harnstoff ausgehend von 2-Chlorobenzimidazol hergestellt. Im ersten Syntheseschritt wurde dieses in den Positionen 6 und 7 nach Literatur bekannter Synthese nitriert. Die Nitrierung ist wichtig, um nach der ersten Guanidinylierung eine weitere Funktionalisierung zu ermöglichen. Im Nachhinein ist dies nicht mehr möglich, da die harschen Bedingungen einer Nitrierung die Iminbindung aufbrechen würden. Das nitrierte 2-Chlorobenzimidazol wurde anschließend mittels Natriumhydrid deprotoniert und mit Methyljodid methyliert. Der dritte Syntheseschritt ist die Ethylierung des zweiten Imidazolstickstoffs. Diese erfolgte mit dem Meerweinsalz Triethylxoniumtetrafluorborat. Die asymmetrische Alkylierung ist für das Zielmolekül **D12-GFA1** bzw. **D12-GFA2** von Bedeutung.



Schema 3-4 Synthese von **D12-GFA1** und **D12-GFA2** ausgehend von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid.

In ersten Syntheseversuchen wurde das Dendrimer sowohl nur mit Methyl- als auch nur mit Ethylgruppen synthetisiert. Beide Produkte konnten allerdings aufgrund ihrer

sehr schlechten Löslichkeit lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Weitere Analytik und Folgechemie waren nicht möglich. Erst durch die asymmetrische Alkylierung konnte eine zufriedenstellende Löslichkeit erreicht werden.

Nach der Synthese des aktivierten Benzimidazols findet im nächsten Schritt die erste Guanidinylierung statt (Schema 3-4). Es wird nun als Erstes auf die **D12**-Dendrimere eingegangen. Hierbei wird 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Hydrochlorid mit einem leichten Überschuss an „aktiviertem Harnstoff“ (siehe Schema 3-4) und Triethylamin in CH_3CN über Nacht unter Rückfluss erhitzt, anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und zuletzt mehrmals mit abs. MeOH gewaschen. Durch die elektronenziehenden Nitrogruppen ist das Benzimidazoliumsalz deutlich unreaktiver als beispielsweise der aktivierte Tetramethylharnstoff, weshalb die Reaktion bei höheren Temperaturen erfolgen muss. Die Ausbeute bei Raumtemperatur ist um ein Vielfaches geringer. Nach dem Trocknen wird **4** als ein dunkler orangebrauner Feststoff in 85% Ausbeute erhalten.

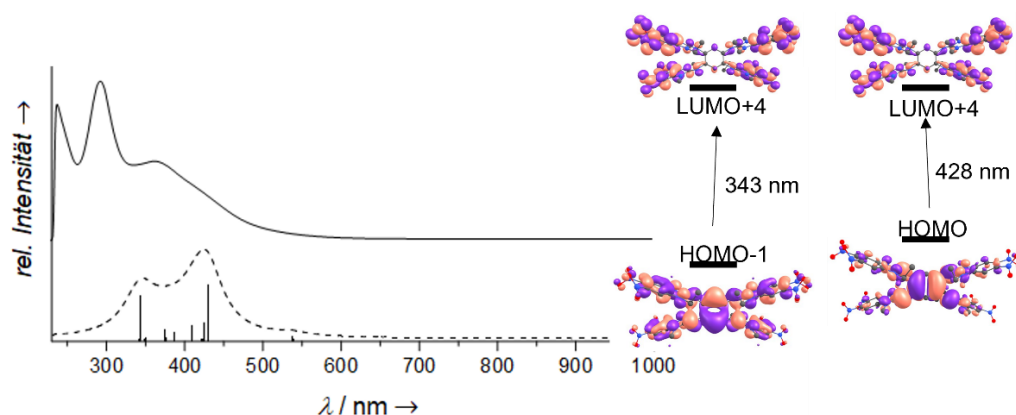


Abbildung 3-46 UV-Vis-Spektrum von **4** in CH_2Cl_2 , sowie mittels TD-DFT berechneter Elektronischer Übergänge und die daran beteiligten Orbitale.

4 ist stark gefärbt und weist sehr interessante optische Eigenschaften auf. Abbildung 3-46 zeigt das UV-Vis-Spektrum von **4**. Es sind drei Absorptionsmaxima zu beobachten, bei 229, 284 und 355 nm. Die Bande bei 355 nm zeigt beim Abflachen in Richtung höherer Wellenlängen einen nach außen gewölbten Verlauf und zieht sich bis zu Wellenlängen von 600 nm hin, was auf eine weitere darunterliegende Bande bei ca. 450 nm hinweist. Tatsächlich zeigen TD-DFT-Rechnungen zwei Übergänge bei 342 und

428 nm. Am energetisch niedrigeren Übergang sind vor allem die Orbitale HOMO und LUMO+4 beteiligt. Während das HOMO größtenteils am inneren Ring und der Guanidinogruppe liegt, ist das LUMO+4-Orbital überwiegend auf den äußeren Aromaten sowie den Nitrogruppen lokalisiert. Auch beim energetisch höher liegenden Übergang bei 342 nm kommt der Hauptbeitrag von einem Übergang des HOMO-1 ins LUMO+4.

Im nächsten Syntheseschritt werden die Nitrogruppen mit Zinn(II)chlorid in konzentrierter HCl reduziert. Dazu wird **4** in konzentrierter HCl gelöst, portionsweise Zinn(II)chlorid zugegeben und das Gemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Durch Waschen mit konz. HCl werden Reste der Zinnsalze entfernt, sodass das Octaamin-Hydrochlorid **5** als farbloser Feststoff erhalten werden kann. Im letzten Reaktionsschritt wird **5** mit einem Überschuss an Triethylamin und dem entsprechenden Vilsmeiersalz, also *N,N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid für **D12-GFA1** und 2-Chloro-1,3-Dimethylimidazoliumchlorid für **D12-GFA2**, umgesetzt. Da die zweite Guanidinylierung stark deaktiviert ist, ist es auch hier notwendig, das Reaktionsgemisch auf 85 °C zu erhitzen.

Die erhaltenen Produkte **D12-GFA1** und **D12-GFA2** sind stark oxidationsempfindlich, daher muss die Aufarbeitung der Dendrimere unter Luftausschluss erfolgen, weshalb alle nachfolgenden Lösungsmittel und Lösungen vor ihrem Einsatz entgast wurden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Wasser gelöst und mit 25%-iger NaOH-Lösung auf pH = 14 eingestellt, das Rohprodukt fällt dabei aus. Die braune Suspension wird mit abs. CH₂Cl₂ extrahiert und das Lösungsmittel erneut entfernt, um Reste an Triethylamin zu beseitigen.

Das Rohprodukt wird nun erneut in CH₂Cl₂ gelöst und mit einer 2 M HCl-Lösung in Et₂O versetzt. Das ausfallende Hydrochloridsalz wird filtriert und der verbleibende Feststoff erneut in Wasser gelöst, mit 25%-iger NaOH-Lösung alkalisiert und noch einmal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die Dendrimere **D12-GFA1** und **D12-GFA2** werden als bräunlich, ockerfarbene Feststoffe erhalten, sie sind äußerst luftempfindlich, gut löslich in CH₂Cl₂ und THF und nur schwach löslich in CH₃CN. Für die

Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Liganden **D12-GFA2** konnten aus Acetonitril erhalten werden (Abbildung 3-47).

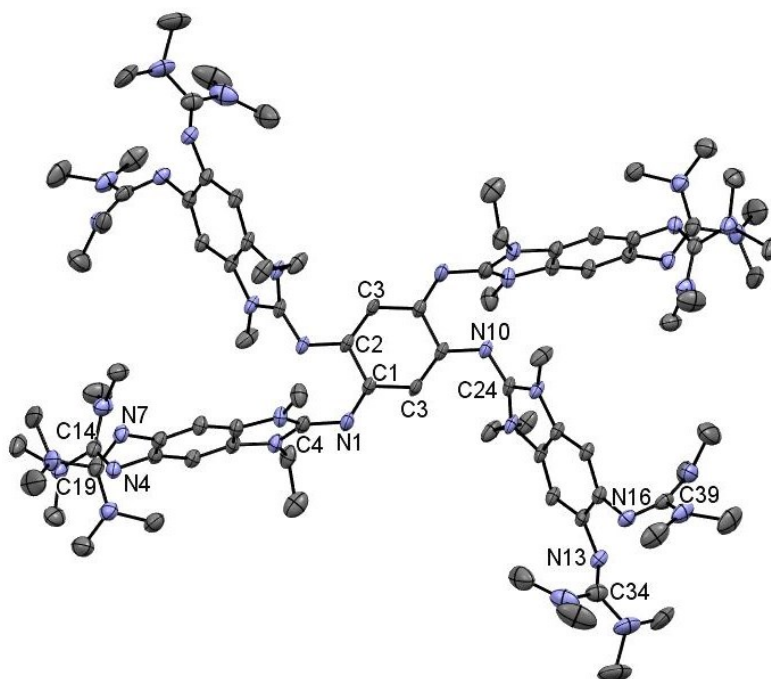
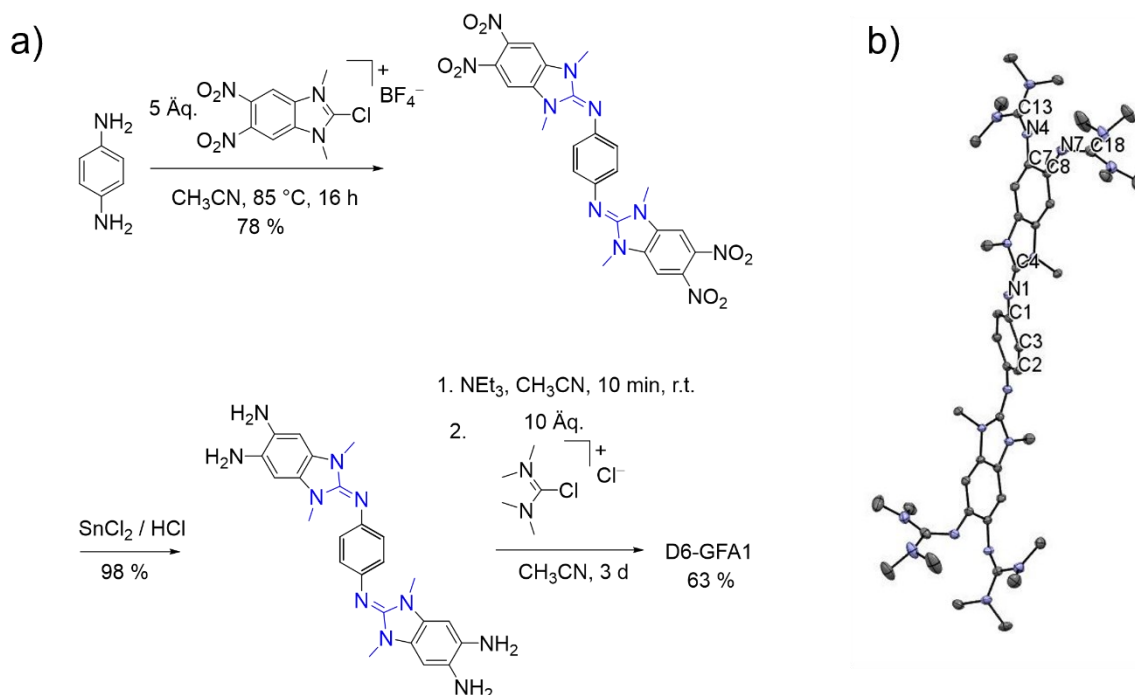


Abbildung 3-47 Festkörperstruktur von **D12-GFA2**. Zur besseren Übersicht wurden bei der Darstellung alle Protonen weggelassen, die Ellipsoide sind bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P-1. Die Bindungslängen innerhalb des inneren Sechsrings (Atome C1-C3) liegen im typischen Bereich für aromatische Verbindungen (1.406(4) – 1.411(4) Å) und weichen nur geringfügig voneinander ab. Die Bindungslängen in den äußeren Sechsringen (C5–C10 und C25–C30) variieren etwas stärker zwischen 1.389(4) und 1.423(4) Å. Sowohl die inneren als auch die äußeren Guanidinogruppen sind im Vergleich zur jeweilig angeknüpften Aromatenebene stark verdrillt, was auch schon bei einigen anderen GFA beobachtet werden konnte.^[13,118] Die C=N-Iminobindungen der Guanidinogruppen weisen typische Werte für GFA mit 1.297(3) Å für die inneren und 1.293(3) Å für die äußeren Guanidinogruppen auf, der Unterschied zwischen den beiden ist demnach nur sehr gering. Die inneren Iminobindungen sind geringfügig länger, was auf die Sterik des Dendrimers zurückzuführen ist. Weitere Bindungslängen sind Tabelle 3-15 zu entnehmen.

Die Synthese von D6-GFA1 erfolgt auf analogem Weg zu dem größeren Vertreter D12-GFA1 und ist in Schema 3-5 abgebildet. Auch hier wird zunächst guanidinyliert, anschließend die Nitrogruppen reduziert und im letzten Schritt erneut guanidinyliert. D6-GFA1 wird als dunkelroter Feststoff in 63% Ausbeute erhalten. Im Vergleich zu dem D12-Analogon erweist es sich als deutlich weniger oxidationsempfindlich und kann unter Luft extrahiert werden. Durch Diffusion einer gesättigten Lösung in Diethylether konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von D6-GFA1 erhalten werden.



Schema 3-5 a) Synthese von **D6-GFA1** ausgehend von 1,4-Diaminobenzol. b) Kristallstruktur von **D6-GFA1**. Zur besseren Übersicht werden die Protonen nicht dargestellt, die Ellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 3-15 Ausgewählte Bindungslängen von D6-GFA1 und D12-GFA2 im Vergleich.

Bindung	D6-GFA1	D12-GFA2
N1–C1/N10–C2	1.4129(17)	1.425(3)/1.421(3)
N1–C4/N10–C24	1.2918(17)	1.297(3)/1.297(3)
N4–C13/14/N13–C34	1.2963(18)	1.285(4)/1.279(3)
N7–C18/19/N13–C34	1.287(2)	1.279(4)/ 1.293(3)
C1–C2	1.399(2)	1.411(4)
C2–C3	1.3888(19)	1.406(3)
C1–C3'	1.3993(18)	1.406(4)

Auch hier zeigt sich die deutliche Verdrillung der Guanidinogruppen im Vergleich zur inneren Aromatenebene. Die Iminbindung N1–C4 ist mit 1.2918(17) Å kürzer als die entsprechende Bindung im **D12**-Analogon (1.297(3) Å), was ebenfalls dafürspricht, dass die Bindung bei **D12-GFA2** aus sterischen Gründen verlängert ist.

Derselbe Trend ist auch für die N–C-Bindung festzustellen, die den inneren Aromaten mit den Guanidinogruppen verknüpft (N1–C1 und N4–C2), sowie für den inneren aromatischen Ring selbst. Dabei sind ebenso die Bindungen bei **D12-GFA2** länger als bei **D6-GFA1**. Die äußeren Iminbindungen liegen zwischen 1.2963(18) und 1.287(2) Å und damit im selben Bereich wie bei **D12-GFA2**. Weitere Bindungslängen sind auch hier in Tabelle 3-15 aufgeführt.

3.3.2. Optische Eigenschaften, Redoxaktivität und Basizität der Dendrimere

Zunächst soll auf die optischen Eigenschaften der Verbindungen eingegangen werden. Die Dendrimere **D12-GFA1** und **D12-GFA2** sind ockerbräunlich gefärbt, die UV-Vis-Spektren der beiden Liganden in CH₂Cl₂ sind in Abbildung 3-48 ersichtlich. **D12-GFA1** zeigt zwei Banden bei 250 und 376 nm, **D12-GFA2** bei 248 und 374 nm, **D12-GFA2** ist somit sehr schwach hypsochrom verschoben. Der Einfluss des Alkylierungsmusters der äußeren Guanidinofunktion ist insgesamt jedoch sehr gering

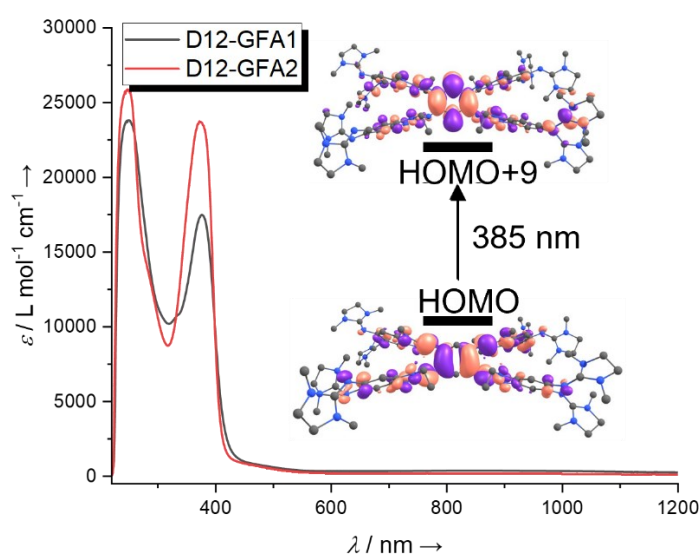


Abbildung 3-48 UV-Vis-Spektren von **D12-GFA1** (schwarz) und **D12-GFA2** (rot). in CH₂Cl₂ sowie die Darstellung der am energieärmsten Übergang beteiligten Orbitale.

Anhand von TD-DFT-Rechnungen (BP86/def2-SVP) wurden die elektronischen Anregungen und die an diesen Anregungen beteiligten Orbitale vorhergesagt. In Abbildung 3-48 sind die am energieärmsten Übergang bei 385 nm beteiligten Orbitale (41% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Hier ist zu sehen, dass der größte Beitrag von dem inneren Ring sowie den inneren Guanidinofunktionen stammt. Die äußeren Guanidinogruppen sind nur sehr wenig beteiligt, ihr Einfluss auf die Farbigkeit der Liganden ist dementsprechend gering.

Der kleinere Vertreter der dendrimerartigen GFA, **D6-GFA1**, ist nochmals deutlich farbiger, als die beiden größeren und ist dunkelrotbraun gefärbt. Im UV-Vis-Spektrum sind zwei intensive Banden bei 236 und 358 nm, sowie zwei Schultern bei 286 und 468 nm zu beobachten. TD-DFT-Rechnungen stimmen damit überein und ergeben den energetisch niedrigsten Übergang bei 364 nm. Die an diesem Übergang vor allem beteiligten Orbitale sind in Abbildung 3-49 zusammen mit dem UV-Vis-Spektrum gezeigt. Ähnlich wie bei den Rechnungen zu **D12-GFA2**, spielen auch hier die äußeren Guanidinofunktionen nur eine untergeordnete Rolle und sind an dem Übergang nur geringfügig beteiligt.

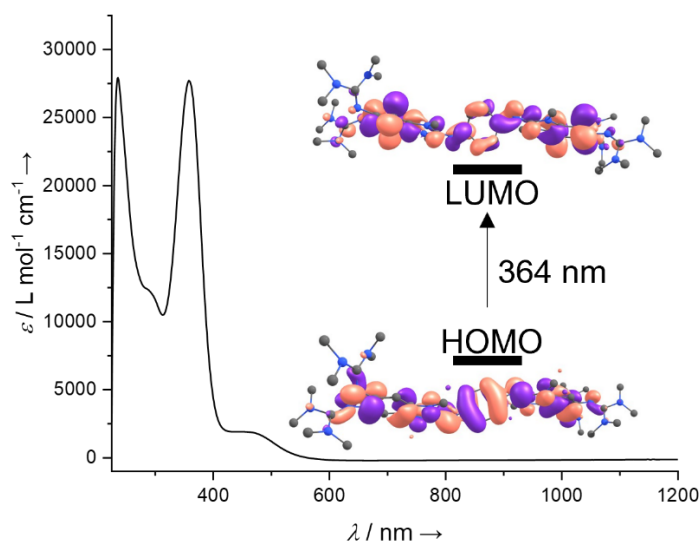


Abbildung 3-49 UV-Vis-Spektrum von **D6-GFA1** in CH_2Cl_2 .

Die Dendrimere **D12-GFA1** und **D12-GFA2** zeigen bereits bei der Aufarbeitung, dass sie sehr leicht oxidierbar sind und nach Kontakt mit Luft sehr schnell eine grüne Farbe annehmen. Zur weiteren Untersuchung dieser Beobachtung wurden cyclo-

voltammetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 3-50). Für **D12-GFA1** konnte eine reversible Zwei-Elektronen-Oxidation bei $E_{1/2} = -0.81$ V gefunden werden, für **D12-GFA2** eine reversible Zwei-Elektronen-Oxidation bei $E_{1/2} = -0.85$ V. Die beiden Dendrimere sind damit stärkere Reduktionsmittel als ttmgf mit einem Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.70$ V in CH_2Cl_2 .^[55]

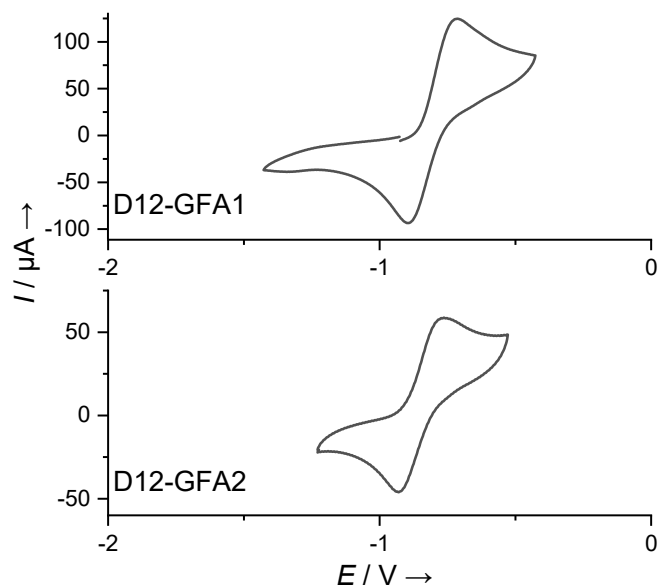


Abbildung 3-50 Cyclovoltammogramm von **D12-GFA1** (oben) und **D12-GFA2** (unten) in CH_2Cl_2 Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} , ${}^n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ als Leitsalz und auf das Redoxpaar Fc^+/Fc referenziert.

Wie bereits bei anderen GFA beobachtet, zeigt das ethylenverbrückte Derivat ein geringfügig niedrigeres Redoxpotential als das tetra-methylierte Derivat. Die Verbindungen **D12-GFA1/2** weisen in ihren Redox Eigenschaften ansonsten ein nahezu identisches Verhalten auf, weshalb nachfolgend nur noch auf **D12-GFA1** eingegangen wird. Zur Kristallisation ist es von Vorteil, große Anionen zu haben, weshalb die **D12**-Dendrimere mit Silberhexafluoroantimonat in CH_2Cl_2 umgesetzt wurden. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $(\text{D12-GFA1})(\text{SbF}_6)_2$ konnten durch Überschichten einer Lösung in *o*-Difluorbenzol mit *n*-Pentan erhalten werden. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 3-51 zu sehen. Der Struktur ist zu entnehmen, dass die positive Ladung vor allem auf dem inneren C_6 -Ring und den inneren vier Guanidinogruppen zentriert ist. Die C–C Bindungen im zentralen C_6 -Ring alternieren

mit 1.503(3) Å für C1–C3, 1.377(3) Å für C2–C3 und 1.406(3) Å für C1–C3, was eine Aufhebung der Aromatizität innerhalb des Rings indiziert.

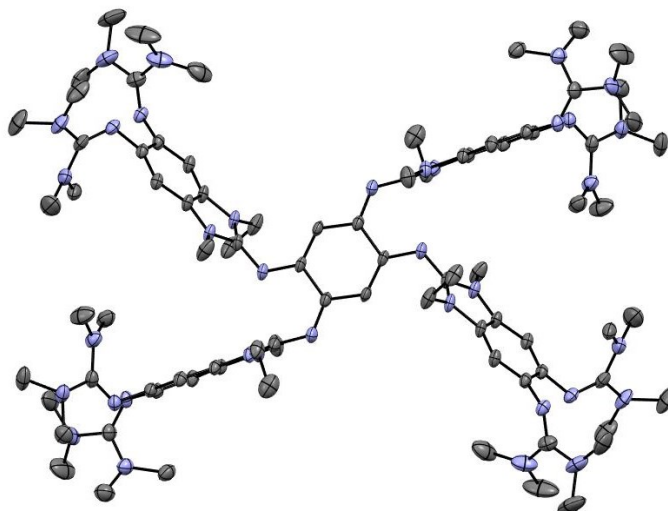


Abbildung 3-51 Kristallstruktur von **D12-GFA1**²⁺ zur besseren Übersicht wurden sowohl Wasserstoffatome als auch Anionen weggelassen, die Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit.

Die C=N-Iminobindungen des Neutralliganden werden durch die Oxidation deutlich verlängert zu 1.348(3) Å (N1–C4) und 1.344(3) Å (N10–C24), während die äußeren C=N Doppelbindungen keine signifikanten Änderungen im Vergleich zum Neutralliganden aufweisen. Die Beobachtungen spiegeln sich auch in den ¹H-NMR Spektren so wie in DFT Rechnungen wider.

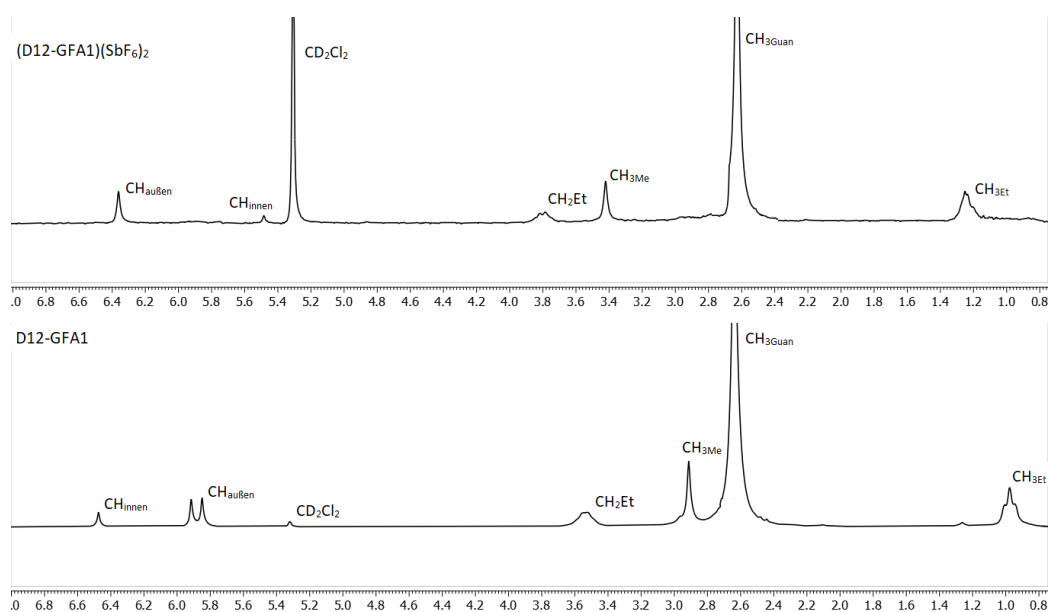


Abbildung 3-52 ¹H-NMR-Spektren von **D12-GFA1** (unten) und **(D12-GFA1)(SbF₆)₂** (oben) in CD₂Cl₂ im Vergleich.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3-52) ist das Signal des inneren C_6 -Rings sehr viel deutlicher verschoben (von 6.47 zu 5.50 ppm) als die Signale der äußeren C_6 -Ringe (von 5.89 zu 6.36 ppm). Auch die Methyl-/Ethyl-Gruppen der inneren Guanidinogruppen sind stärker verschoben als die der Äußeren, welche lediglich eine Verschiebung von 0.02 ppm erfahren.

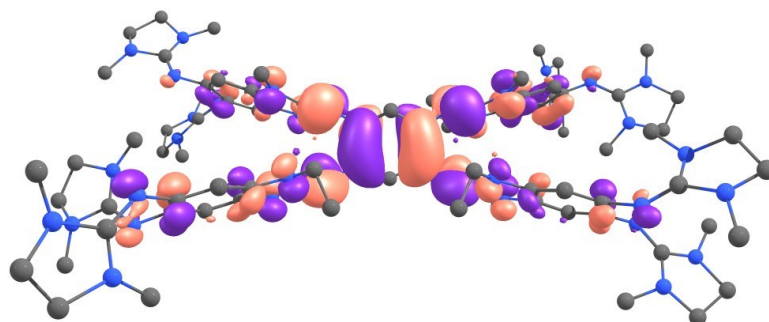


Abbildung 3-53 Isodensityplot des HOMOs von **D12-GFA2** aus DFT Rechnungen (BP86/def2-SVP) mit einem Isowert von 0.02 e-Bohr^{-3} .

Diese Erkenntnisse stehen in Einklang mit den vorgenommenen DFT-Rechnungen (def2-SVP, BP86), welche zeigen, dass die meisten Orbitalbeiträge des HOMOs des Neutralliganden auf dem inneren C_6 -Ring und den inneren Guanidinofunktionen liegen und somit Elektronen bei einer Oxidation vor allem von dort entfernt werden (siehe Abbildung 3-53).

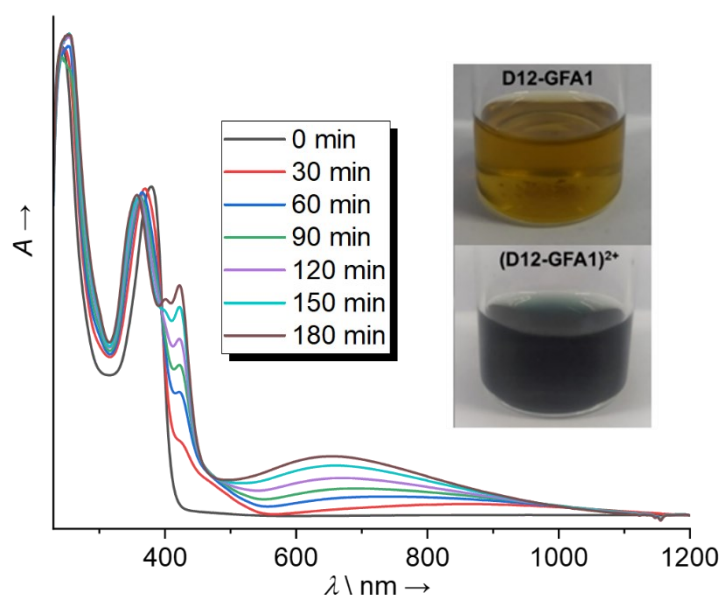


Abbildung 3-54 UV-Vis-Spektrum von **D12-GFA1** in CH_2Cl_2 an Luft.

Dass sich die D12-Dendrimere sehr leicht an Luft oxidieren lassen, lässt sich mittels UV-Vis-Spektroskopie in CH_2Cl_2 verfolgen und ist für **D12-GFA1** in Abbildung 3-54 gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass sich im Laufe der Zeit eine neue breite Bande bei 629 nm sowie zwei Banden bei 420 und 410 nm bilden. Die Bande bei 398 nm, die für die Farbigkeit des neutralen Liganden sorgt, wird hypsochrom zu 355 nm verschoben. Bei 400 nm ist ein isosbestischer Punkt zu beobachten, der für eine saubere Oxidation ohne weitere Nebenreaktionen bezeichnend ist. Nach etwa 3 h ist der Ligand vollständig oxidiert und hat eine tiefgrüne Farbe angenommen.

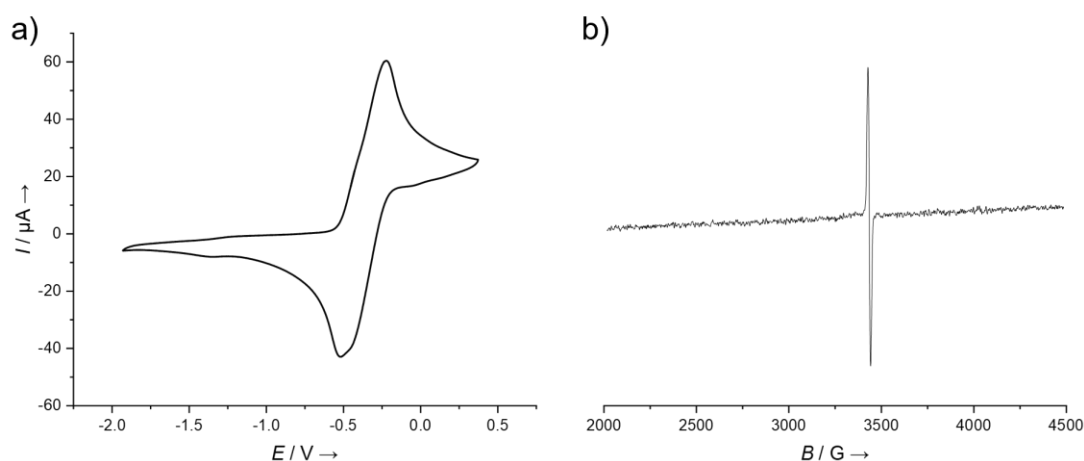


Abbildung 3-55 a) CV-Kurve von D6-GFA1 in CH_2Cl_2 Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} , ${}^t\text{Bu}_4\text{PF}_6$ als Leitsalz und auf das Redoxpaar Fc^+/Fc referenziert. b) ESR-Spektrum von **D6-GFA1** $^{2+}$ in CH_3CN bei RT.

Auch der Ligand D6-GFA1 zeigt im CV einen reversiblen Zwei-Elektronenoxidation (Abbildung 3-55). Dieser ist verglichen mit den **D12-GFA** allerdings breiter und deutet daraufhin, dass es sich um zwei sehr nahe beieinander liegende Ein-Elektronenoxidationen handelt. Wird der Ligand mit zwei Äquivalenten eines Oxidationsmittels oxidiert, lassen sich im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur sehr breite nicht auswertbare Signale beobachten, was auf das Vorhandensein einer paramagnetischen Spezies hindeutet. Diese These wird durch die Messung eines ESR-Spektrums bestätigt, in dem ein schwaches Signal für ein organisches Radikal mit einem g-Wert von 2.004 zu beobachten ist. DFT-Rechnungen des zweifach oxidierten D6-GFA1 ergeben, dass der Triplett- und somit biradikalische Zustand des Liganden nur 26 kJ mol^{-1} höher liegt

als der des closed-shell-Singulett-Zustands (gerechnet mit B3LYP/def2-TZVP). Dieser geringe Energieunterschied spricht ebenfalls für ein Gleichgewicht zwischen dem biradikalischen und nichtradikalischen Zustand für den oxidierten Liganden bei Raumtemperatur.

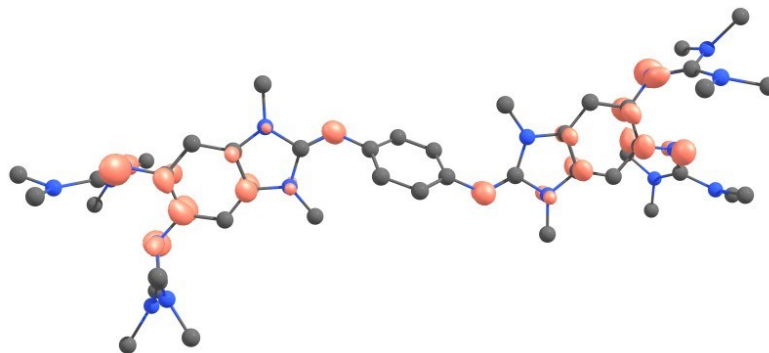
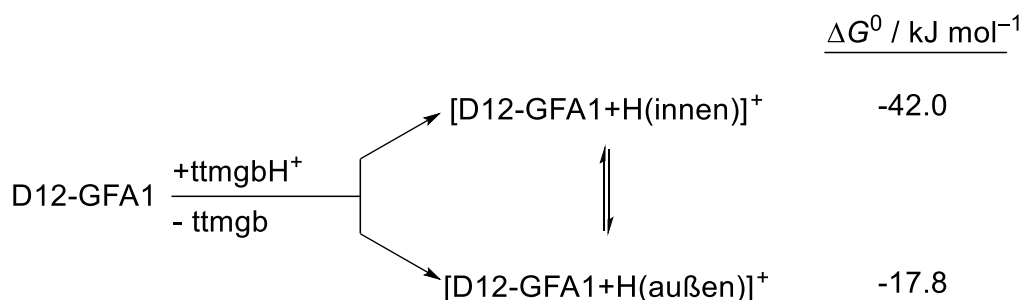


Abbildung 3-56 Spindichte Plot des Triplett-Zustands von **D6-GFA1**²⁺.

Abbildung 3-56 zeigt die Spindichte des gerechneten Triplett-Zustands. Diese ist vor allem über die äußeren Guanidinogruppen verteilt und es ist keine Spindichte am inneren Ring vorhanden. Es gibt somit zwei räumlich voneinander getrennte Spindichtezentren, was die Bildung eines Biradikals erklärt.

Wie alle GFA sollten auch die Liganden **D12-GFA1** und **D12-GFA2** starke Brønstedbasen sein. Die Protonierung erfolgt auch hier an den Iminostickstoffatomen, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen den inneren und äußeren protonierten Iminostickstoffatomen einstellt (siehe Schema 3-6), was eine mögliche Kristallisation erschwert. Zur weiteren Untersuchung wurden DFT-Rechnungen zu Hilfe genommen, um die Enthalpieänderung des Protonentransfers der inneren auf die äußeren Guanidinogruppen von **D12-GFA1** zu ermitteln.



Schema 3-6. Freie Enthalpieänderung für den Protonentransfer von **ttmgbH**⁺ auf **D12-GFA1**.

Dabei zeigt sich, dass die Protonierung der inneren Gruppen um 24.2 kJ mol^{-1} günstiger ist, und dass diese somit auch die basischeren Gruppen sind. Um die Basizität der Liganden im Vergleich zu anderen Verbindungen besser einordnen zu können, wurde der Protonentransfer von protoniertem **ttmgb** auf **D12-GFA1** berechnet. Aus den Rechnungen ergibt sich eine negative Enthalpieänderung von $-42.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Protonierung an der inneren Stelle bzw. $-17.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die äußere. Dies zeigt, dass **D12-GFA1** noch basischer ist als **ttmgb**, welches einen geschätzten pK_s -Wert von 25.3 hat.^[46] Die Protonierung des Liganden hat einen starken Einfluss auf die Redox Eigenschaften. In einem CV-Experiment wurde schrittweise je ein Äquivalent an HCl in Diethylether zu einer Lösung von **D12-GFA1** in CH_3CN gegeben. Vor Zugabe der Säure liegt das Redoxpotential bei $E_{1/2} = -0.83 \text{ V}$ und die Oxidationswelle bei $E_{\text{Ox}} = -0.78 \text{ V}$. Die Messreihe ist in Abbildung 3-57 dargestellt. Mit steigendem Protonierungsgrad werden die Oxidationswellen dabei immer weiter zu höheren Potentialen verschoben und gleichzeitig immer breiter.

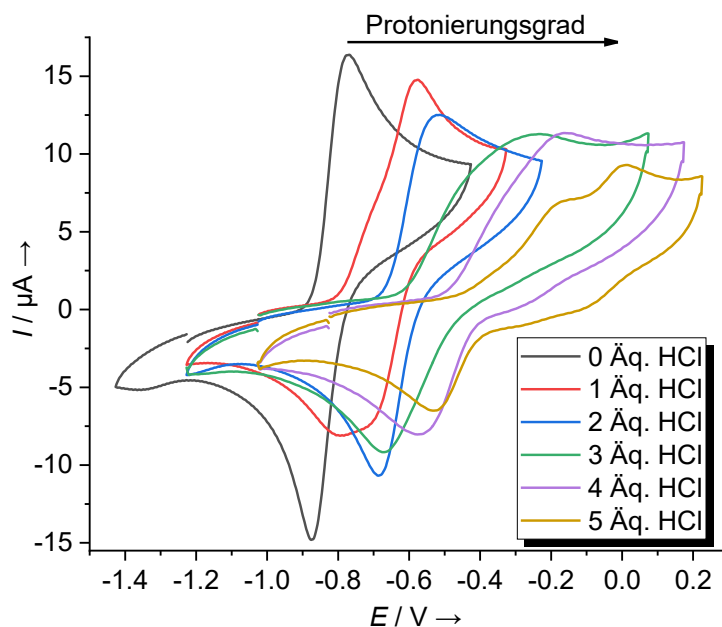


Abbildung 3-57 CV-Kurven von **D12-GFA1** in CH_3CN nach der Zugabe von verschiedenen Äquivalenten an HCl in Et_2O , mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} , ${}^n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ als Leitsalz und auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert.

Für die ersten zwei Protonierungen sind im CV noch eindeutig reversible Oxidationen erkennbar, wobei bei der ersten Protonierung die Reduktionswelle bereits zwei Ein-

Elektronenschritte andeutet. Ab der dritten Protonierung werden die Oxidationswellen sehr breit und im Falle der fünften Protonierung ist die Oxidationswelle klar in zwei Ein-Elektronenoxidationen mit Potentialen bei $E_{Ox} = -0.17$ V und $E_{Ox} = 0.01$ V aufgespalten. Der Potentialwert für die Oxidation steigt somit um $\Delta E_{Ox} = 0.61$ V und ist bezeichnend für den Einfluss der Protonierung auf das Redoxpotential. Besonders interessant ist die zweifache Protonierung, da es die letzte Protonierungsstufe ist, die noch eindeutig eine reversible Oxidation zeigt und sich sehr gut mit **ttmgb** vergleichen lässt. Für die zweifache Protonierung ergibt sich $E_{1/2} = -0.60$ V und ist damit um 0.23 V zu höheren Potentialen verschoben. Im Vergleich dazu erhöht die zweifache Protonierung von **ttmgb** dessen Redoxpotential..^[107]

Der schwächere Einfluss auf die Oxidation des Dendrimers, verglichen mit **ttmgb**, lässt sich dadurch erklären, dass die Protonierung der inneren und der äußeren Gruppen im Gleichgewicht zueinanderstehen. Dieses Gleichgewicht ist bei **ttmgb** nicht vorhanden, sodass die Protonierung ausschließlich direkt am redoxaktiven Zentrum stattfindet^[107] und dementsprechend einen größeren Einfluss hat.

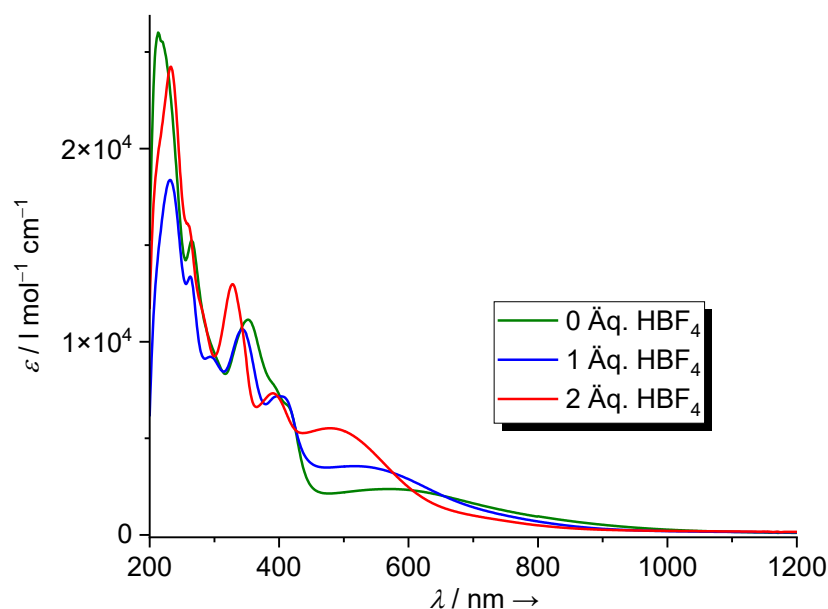


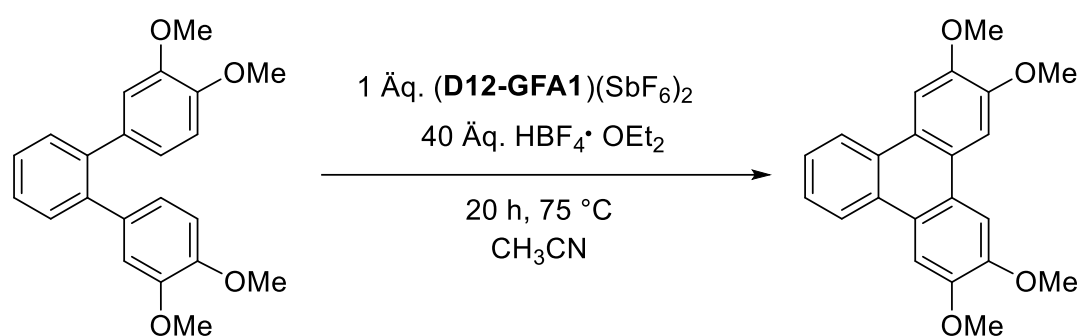
Abbildung 3-58 UV-Vis Spektren von (D12-GFA1)(SbF₆)₂ (grün) nach Zugabe von einem Äquivalenten HBF₄Et₂O (blau) bzw. zwei Äquivalenten (rot).

Wie zuvor gezeigt, sind bei der Oxidation von **D12-GFA1** und **D12-GFA2** nur der innere Kern sowie die inneren Guanidinofunktionen beteiligt, sodass eine Protonierung der äußeren Guanidinogruppen einen schwächeren Einfluss auf Oxidationen haben sollte. Durch die Oxidation nimmt die Basizität der inneren Guanidinogruppen ab, während die der äußeren zunimmt, das Protonierungsgleichgewicht wird entsprechend auf die Seite der äußeren Guanidinogruppen verschoben. Weiterhin wurde der Einfluss der Protonierung auf die optischen Eigenschaften des oxidierten **D12-GFA1** betrachtet. Dazu wurde in einem UV-Vis-Experiment (Abbildung 3-58) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu einer Lösung von $(\text{D12-GFA1})(\text{SbF}_6)_2$ titriert. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten der Säure verschwindet die für den oxidierten Liganden charakteristische Bande bei 629 nm und eine neue Bande bei 480 nm entsteht. Ebenso wird die Bande bei 355 nm hypsochrom verschoben auf 328 nm. Bei weiterer Säurezugabe werden die Banden weiter blauverschoben, sodass die Banden im sichtbaren Bereich stetig abnehmen und die Verbindung letztendlich farblos wird. Es zeigt sich also sowohl für den neutralen als auch für den oxidierten Liganden ein deutlicher Einfluss sowohl auf die Reaktivität und Redoxeigenschaften, als auch auf die elektronischen und optischen Eigenschaften durch eine Protonierung.

3.3.3. Anwendung von **D12-GFA1** in einer PCET-Reaktion

Zuletzt wurde für das Dendrimer **D12-GFA1** die Anwendung in PCET-Reaktionen getestet. Mit seinem sehr niedrigen Redoxpotential bildet **D12-GFA1** in seiner oxidierten Form sehr stabile Salze, was für dieses Einsatzgebiet von großem Vorteil ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass **D12-GFA1** eine sehr starke Brønstedbase ist, was für PCET-Reaktionen ebenfalls von enormer Wichtigkeit ist. Das besondere im Vergleich zu anderen GFA ist hier die räumliche Trennung zwischen Redoxaktivität und Protonierung. Durch quantenchemische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass durch die Oxidation die Basizität der inneren Guanidinogruppen herabgesetzt wird und es somit energetisch günstiger ist, die äußeren Guanidinogruppen zu protonieren. Damit findet die Elektronenübertragung am inneren Kern statt, während die Protonenübertragung an den äußeren Guanidinogruppen erfolgt. Durch die

Protonierung des Liganden wird das Redoxpotential zu höheren Werten verschoben, die Oxidationsfähigkeit wird verstärkt. Für eine mögliche PCET-Reaktion wurde die intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion von 3,3',4,4'-Tetramethoxy-*o*-terphenyl zu 2,3,10,11-Tetramethoxytriphenylen gewählt (siehe Schma 3-7). Bei der Reaktion kommt es zu einer oxidativen Kupplung zwischen zwei Aromaten. Diese Reaktion wurde bereits mit verschiedenen anderen GFA wie beispielsweise **ttmgb** untersucht. Das Redoxpotential dieses Substrats liegt bei +0.74 V (gegen Fc^+/Fc) und damit relativ hoch.



Schema 3-7 Intramolekulare oxidative Kupplung von 3,3',4,4'-tetramethoxy-*o*-terphenyl mit **D12-GFA1** und einem Überschuss an Säure.

Klassischerweise wird für Elektronentransferreaktionen bei Standardbedingungen eine Differenz von nicht mehr als 1.0 V angesetzt.^[106] Das Reduktionspotential von (D12-GFA1)²⁺ liegt im Vergleich dazu mit -0.81 V eigentlich in einem zu niedrigen Bereich, die Potentialdifferenz beträgt 1.55 V. Den Erwartungen entsprechend ist keine Reaktion zu beobachten, wenn man die beiden Komponenten zusammengibt. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, kann das Redoxpotential durch Protonierung mit fünf Äquivalenten Säure signifikant zu einem Potential von -0.17 V verschoben werden, womit das Limit einer Potentialdifferenz von 1.0 V unterschritten wird und eine PCET-Reaktion möglich sein sollte. Die Reaktion wurde unter Argonatmosphäre durchgeführt. Dabei wurden jeweils die Substrate **D12-GFA1**(SbF₆)₂ und 3,3',4,4'-Tetramethoxy-*o*-terphenyl vorgelegt und eine 5%-ige Lösung HBF₄·OEt₂ in Acetonitril zugegeben. Die Mengenverhältnisse der Reaktanden und Äquivalente an HBF₄·OEt₂ können ebenso wie die Reaktionszeiten und Temperaturen Tabelle 3-16 entnommen werden. Durch Zugabe von entgaster, wässriger NaHCO₃-Lösung wurde die Reaktion

beendet und anschließend die Reste an Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Lösung wurde daraufhin mit 8%-iger wässriger NaOH-Lösung alkalisiert, sodass das neutrale Dendrimer gebildet wurde. Dieses wurde mit CH₂Cl₂ aus der wässrigen Phase extrahiert und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Die Ausbeute wurde nach der Aufarbeitung aus dem Integralverhältnis der Edukte und Produkte im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Die Reaktion lässt sich optisch gut verfolgen, da der oxidierte protonierte Ligand violett gefärbt ist, während der neutrale protonierte Ligand leicht gelb bis farblos ist. Bei einer vollständigen Entfärbung ist zu erwarten, dass die Reaktion weitestgehend abgeschlossen ist. Zunächst wurde die Reaktion bei Raumtemperatur mit 20 Äquivalenten Säure getestet. Dieser Wert orientiert sich an der gleichen Reaktion mit **ttmgb**. Auch hier wurden 20 Äquivalente Säure also deutlich mehr als bei den Bisguanidinoaromaten eingesetzt, was damit in Einklang steht, dass das Redoxpotential von **ttmgb** bei einem niedrigeren Wert liegt als bei den Bisguanidinen. Da **D12-GFA1** ein noch niedrigeres Redoxpotential als **ttmgb** besitzt, muss dementsprechend hier mindestens genauso viel Säure verwendet werden. Bei Raumtemperatur konnte nach 18 h keinerlei Produkt festgestellt werden, weshalb der Versuch mit 40 Äquivalenten Säure (Ansatz **A**) wiederholt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nach drei Tagen aufgearbeitet und es konnte eine Ausbeute von 23% Triphenylen erhalten werden. Diese Ausbeute ist trotz der langen Reaktionszeit sehr gering im Vergleich zu anderen GFA-Substraten unter gleichen Bedingungen.^[116] Daher wurde für nachfolgende Reaktionen zunächst eine Temperatur von 60 °C gewählt. Es zeigt sich, dass die nach 20 h Reaktionszeit, verglichen mit der Reaktion bei Raumtemperatur, eine höhere Ausbeute von 57% erhalten werden konnte (Ansatz **B**), diese aber immer noch unterhalb der mit anderen GFA erzielten Ausbeuten liegt. Die Temperatur wurde daher weiter auf 75 °C erhöht. Hier konnte nun nach 20 h eine quantitative Umsetzung beobachtet werden (Ansatz **C**). Im Folgenden wurde der Einfluss der Säure weiter untersucht und dazu die Menge wieder auf 20 Äquivalente reduziert. Mit der Reduktion der Säure sinkt auch die Ausbeute nach 20 h auf 54% (Ansatz **D**). Das hängt zum einen damit zusammen, dass

die Säure das Oxidationspotential von **D12-GFA1**(SbF₆)₂ hochsetzt, indem die äußeren Guanidinogruppen protoniert werden, wodurch die Reaktion exergonisch wird.

Tabelle 3-16 Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der getesteten PCET-Reaktionen im Überblick.

	A	B	C	D	E
D12-GFA1(SbF ₆) ₂ [mg/μmol]	14.7/6.84	13.5/6.29	14.6/6.80	15.9/6.98	15.3/7.77
3,3',4,4'- Tetramethoxy- <i>o</i> - terphenyl [mg/μmol]	2.43/6.93	2.21/6.31	2.36/6.73	2.41/6.88	1.27/3.62
Verhältnis (Substrat/Dendrimer)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:2
HBF ₄ ·OEt ₂ (5% in CH ₃ CN) [μL/μmol/Äq. relativ zu D12-GFA1]	740/274/ 40	680/252/ 40	735/272/ 40	378/140/ 20	840/312/ 40
CH ₃ CN [mL]	-	-	-	0.5	-
Reaktionszeit (Temperatur)	36 h (r.t.)	20 h (60 °C)	20 h (75 °C)	20 h (75 °C)	6 h (75 °C)
Umsatz zu 2,3,10,11- Tetramethoxytripheny- len nach Aufarbeitung [%]	23	57	>99	54	>99

Zum anderen spielt die Konzentration der Säure auch eine Rolle in der Geschwindigkeitsgleichung, wobei ein Überschuss an Säure die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Nach welchem Mechanismus die PCET-Reaktion abläuft, ist noch nicht vollständig geklärt, es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass sich zunächst ein Elektronentransfergleichgewicht einstellt, dem die Protonierung der inneren Guanidinogruppen nachgestellt ist.^[105] Für die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion ergibt sich demnach folgende Gleichung:

$$k = \frac{(k_p \cdot k_{ET})}{k_{-ET} + k_p}$$

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante hängt somit von der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion des Elektronentransfers k_{ET} sowie der der Rückreaktion k_{-ET} und der Geschwindigkeitskonstante k_p für den Protonentransfer auf die inneren Guanidinogruppen ab.

Zuletzt wurde ein Überschuss an D12-GFA1(SbF₆)₂ eingesetzt (Ansatz **E**). Hierbei konnte die Reaktionszeit signifikant auf 6 h verkürzt werden. Die verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3-16 aufgelistet, die ¹H-NMR Produktspektren für die unterschiedlichen Ansätze sind Abbildung 3-59 zu entnehmen.

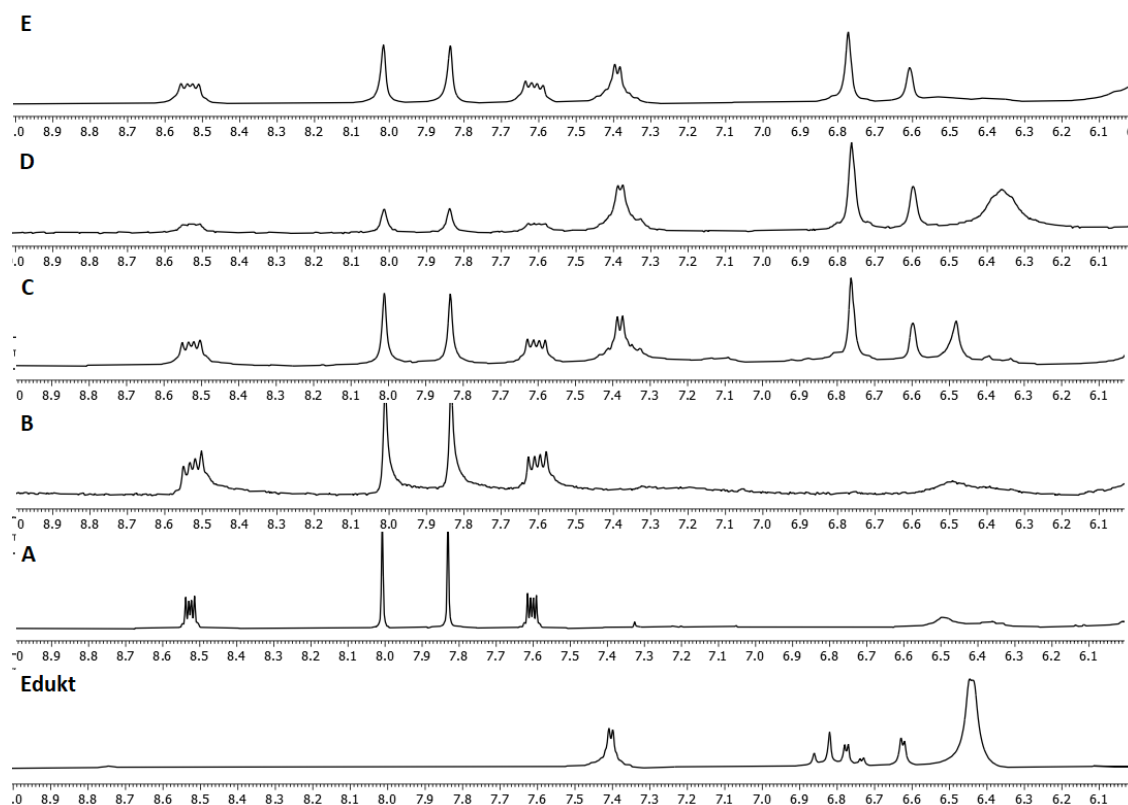


Abbildung 3-59 Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren der jeweiligen Ansätze nach der Aufarbeitung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass D12-GFA1 für PCET-Reaktionen geeignet ist. Die oxidative Kupplung des Terphenyls konnte erfolgreich mit dem verwendeten Substrat in guten Ausbeuten und moderaten Reaktionszeiten durchgeführt werden

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entwicklung von zwei neuen redoxaktiven Ligandensystemen vorgestellt. Beide Systeme basieren auf den guanidinfunktionalisierten Aromaten und wurden mit dem Ziel die Redox-eigenschaften der GFA zu modifizieren und zu erweitern synthetisiert.

Die erste neue Ligandenklasse, beruht auf einer Kombination der guanidinfunktionalisierten Aromaten (GFA) und deren Unterklasse den guanidinfunktionalisierten Dioxolene (GFD). Durch die erstmalige Verwendung des Dibenzol[1,4]-Dioxins als aromatischen Grundkörper werden formal zwei direkt miteinander verknüpfte GFD erhalten. Dazu wurden drei Liganden, mit unterschiedlichen Guanidinofunktionen, 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-dibenzol[1,4]dioxin (**1**), 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N*-dimethyl-*N',N'*-ethylenguanidino)-dibenzol[1,4]dioxin (**2**), und 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N'*-diisopropyl)-guanidino-dibenzol[1,4]dioxin (**3**) synthetisiert (Abbildung 4-1).

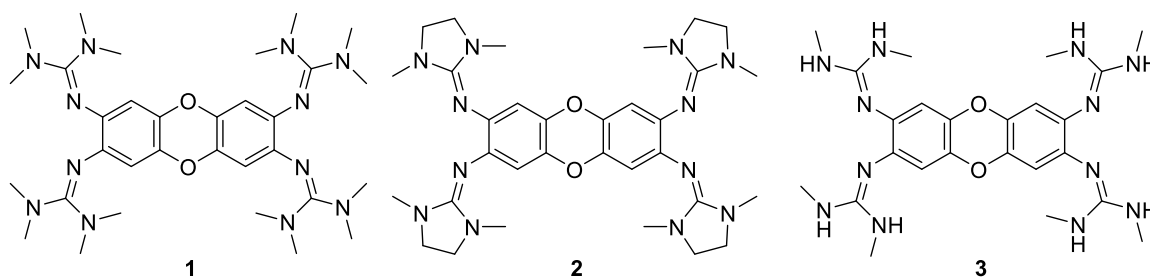


Abbildung 4-1 Die im Rahmen der Arbeit synthetisierten Liganden auf Dibenzol[1,4]-Dioxinbasis: 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)dibenzol[1,4]dioxin, 2,3,7,8-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)-dibenzol[1,4]dioxin und 2,3,7,8-Tetrakis(diisopropylguanidino)dibenzol[1,4]dioxin.

Die Kombination aus GFA und GFD spiegelt sich im Redoxverhalten der Liganden wider. Während für GFA zumeist nur Zwei-Elektronenoxidationen beobachtet werden und für die GFD zwei Ein-Elektronenoxidationen, zeigen die Liganden **1** und **2** vier reversible Ein-Elektronenoxidationen in einem mit den GFD vergleichbaren Bereich zwischen $E_{1/2} = -0.302$ V für $\mathbf{1}/\mathbf{1}^{+}$ und $E_{1/2} = 0.302$ V für $\mathbf{1}^{3+}/\mathbf{1}^{4+}$ und $E_{1/2} = -0.363$ V $\mathbf{2}/\mathbf{2}^{+}$ und $E_{1/2} = 0.085$ V für $\mathbf{2}^{3+}/\mathbf{2}^{4+}$.

Die Redoxeigenschaften der Liganden wurden in binuklearen Kupfer(II)-Komplexen weiter untersucht und der Einfluss äußerer Faktoren auf die elektronische Struktur der Komplexe analysiert. Dazu wurden sowohl mit **1** als auch mit **2** Komplexe der Form $[(\text{CuX}_2)_2\text{L}]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und OAc und $\text{L} = \mathbf{1}, \mathbf{2}$, sowie die Komplexe $[(\text{CuX}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]^{2+}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ synthetisiert und auf einen potentiellen Elektronenübertrag vom Liganden auf die Metallzentren hin untersucht. So konnte mit CuBr_2 und **2** ein *temperaturabhängiges Gleichgewicht* einer Valenztautomerie beobachtet werden zwischen den Formen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mathbf{2}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-}\mathbf{2}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Bei hohen Temperaturen verschiebt sich dieses Gleichgewicht auf die Seite des zweifach oxidierten Liganden mit Kupfer(I), während es bei tiefen Temperaturen auf der Seite von neutralem Liganden und Kupfer(II) liegt. Für Ligand **1**, der ein schwächerer Elektronendonator ist, konnte dieses Gleichgewicht nicht beobachtet werden.

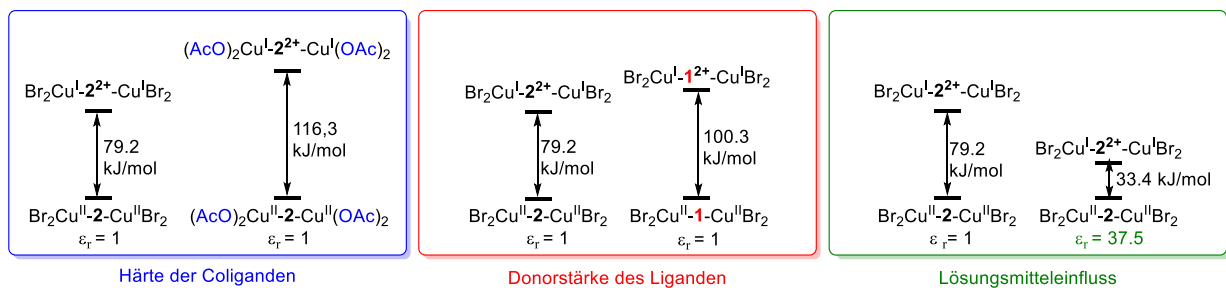


Abbildung 4-2 Einfluss verschiedener Faktoren auf die mittels DFT (B3LYP/def2-TZVP) berechneter Energiedifferenzen zwischen den Zuständen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$.

Weiterhin konnte mit härteren Coliganden wie Chlorid oder Acetat ebenfalls keine Valenztautomerie beobachtet werden, sondern nur mit dem weicheren Bromid bzw. den kationischen Komplexen mit CH_3CN -Coliganden. Auch hier liegt das Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen stark auf der Seite der Kupfer(II)-Spezies. Bei Raumtemperatur in polaren Lösungsmitteln liegt ein Gemisch aus beiden Verbindungen vor und erst durch weiteres Erhitzen lässt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Kupfer(I)-Spezies schieben. Diese Beobachtung deckt sich mit den vorgenommenen DFT-Rechnungen, die für alle mit **2** synthetisierten Kupfer-Komplexe den Kupfer(II)-Zustand als energetisch günstigeren vorhersehen (siehe Abbildung 4-2).

Der Elektronentransfer zwischen Metall und Guanidinoliganden ist ein Phänomen, dass vor allem bei Kupfer-Komplexen bereits mehrfach beobachtet wurde. Um dieser

Beobachtung nachzugehen, wurde eine Serie an Vergleichskomplexen mit dem Liganden **1** bzw. **ttmgb** und Übergangsmetallen der ersten Reihe synthetisiert. Dabei konnten die ersten GFA Komplexe mit Mn^{II} bzw. Fe^{II} synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Mit Mn^{II} wurden die Komplexe $[(MnCl_2)_2\mathbf{1}]$ sowie das Koordinationspolymer $[(MnCl_2)_n\mathbf{ttmgb}]_n$ hergestellt. Magnetometrische Messungen zeigen, dass es sich in beiden Verbindungen um die Komplexe in der *high-spin*-Form mit jeweils fünf ungepaarten Elektronen pro Mn-Zentrum, also insgesamt zehn ungepaarten Elektronen, handelt. Die in dieser Arbeit synthetisierten Eisen-Komplexe $[(FeCl_2)_2\mathbf{1}]$, $[(FeCl_2)_2\mathbf{ttmgb}]$ und $[(Fe(OAc)_2\mathbf{ttmgb})]$ liegen ebenfalls als *high-spin* Komplexe mit jeweils acht ungepaarten Elektronen vor, womit ein schwaches Ligandenfeld für GFA-Liganden bestätigt werden konnte.

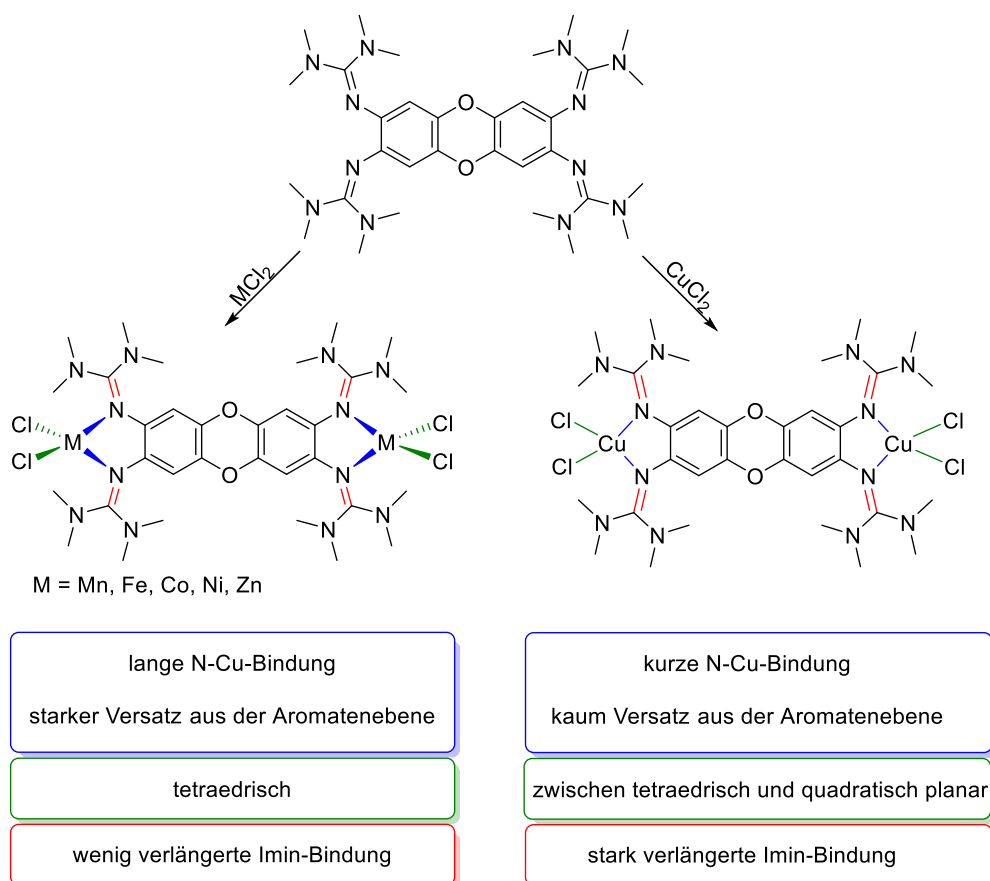


Abbildung 4-3 Besonderheiten der Kupfer-Guanidin-Bindung verglichen mit anderen Übergangsmetallen (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) der ersten Reihe.

Auch mit den Metallen Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} und Zn^{II} gelang es die tetraedrisch koordinierten binuklearen Chlorido-Komplexe sowohl mit dem Liganden **1** als auch mit **ttmgb** zu synthetisieren, sodass die Metall-Guanidin-Bindung innerhalb der Reihe analysiert

werden konnte. Dabei konnte die *Sonderrolle des Kupfers* herausgearbeitet werden. Verglichen mit den anderen Komplexen der beiden Serien zeigen die Kupferverbindungen jeweils die *kürzeste Cu-N-Bindung* und als einzige Komplexe aus der Reihe nur einen *vernachlässigbaren Versatz des Metallzentrums aus der aromatischen Ebene*. Diese beiden Faktoren begünstigen einen *hohen π -Anteil* zur Metall-Guanidin-Bindung, was wiederum zu einer bemerkenswerten *Verlängerung der C=N-Iminbindung* innerhalb der Guanidinogruppen führt, sowie der außergewöhnlichen Koordinationsgeometrie mit einem Diederwinkel am Kupfer, der *zwischen dem typischen Wert einer quadratisch planaren (0°) und einer tetraedrischen (90°) Koordination* liegt. Diese Konformation der Guanidinogruppen in Kupferkomplexen ermöglicht es, dass das Redoxpotential des Liganden durch Koordination nur minimal erhöht wird, verglichen mit dem freien Liganden, während es in den anderen Metallkomplexen stärker zu positiven Werten hin verschoben wird. All diese Faktoren begünstigen einen intramolekularen Elektronentransfer in Kupfer-GFA-Komplexen und erklären somit, weshalb vor allem in Kupfer-Komplexen dieses Phänomen sehr häufig beobachtet wird.

Zur Erweiterung des π -Systems und in diesem Zuge möglicher weiterer Oxidationsschritte wurden in der vorliegenden Arbeit außerdem die ersten *dendrimerartigen Oligoguanidine* synthetisiert, **D6-GFA1** – mit *zwei inneren und vier Guanidinogruppen in der Peripherie* – und **D12-GFA1** bzw. **D12-GFA2** – mit jeweils *vier inneren und acht peripheren Guanidinogruppen*. Die neuen Verbindungen sind sehr gute Brønstedbasen und starke Elektronendonoren. Für beide Verbindungen findet bei relativ niedrigen Potentialen ($E_{1/2} = -0.81$ V für D12-GFA1 bzw. -0.85 V für **D12-GFA2**) eine Zwei-Elektronenoxidation statt und führt zu stabilen Salzen der oxidierten dikationischen Redoxzustände. Die Oxidation geht mit einer starken Farbänderung einher, die Liganden **D12-GFA1** und **D12-GFA2** sind in neutralem Zustand ockerfarben, im dikationischen Zustand dunkelgrün. Eine genaue Analyse der Festkörperstruktur der zweifach oxidierten Verbindung, gepaart mit NMR-spektroskopischen Daten und quantenchemischen Rechnungen konnte zeigen, *dass sich die Ladung des Dikations vor allem auf den Kern der Verbindung konzentriert*, was zu

einem Verlust der Aromatizität im zentralen C₆-Ring führt, *der Einfluss auf die Peripherie ist gering*. Durch den Erhalt der hohen Brønstedbasizität der peripheren Gruppen ist es leicht möglich, die oxidierte Form zu protonieren, wodurch das Redoxpotential über einen großen Bereich variiert werden kann. In ihrem oxidierten Zustand können die Oligoguanidine sowohl als Elektronen- als auch als Protonenakzeptoren fungieren, wodurch sie sehr interessante Reagenzien für protonengekoppelte Elektronentransferreaktionen (PCET) sind.

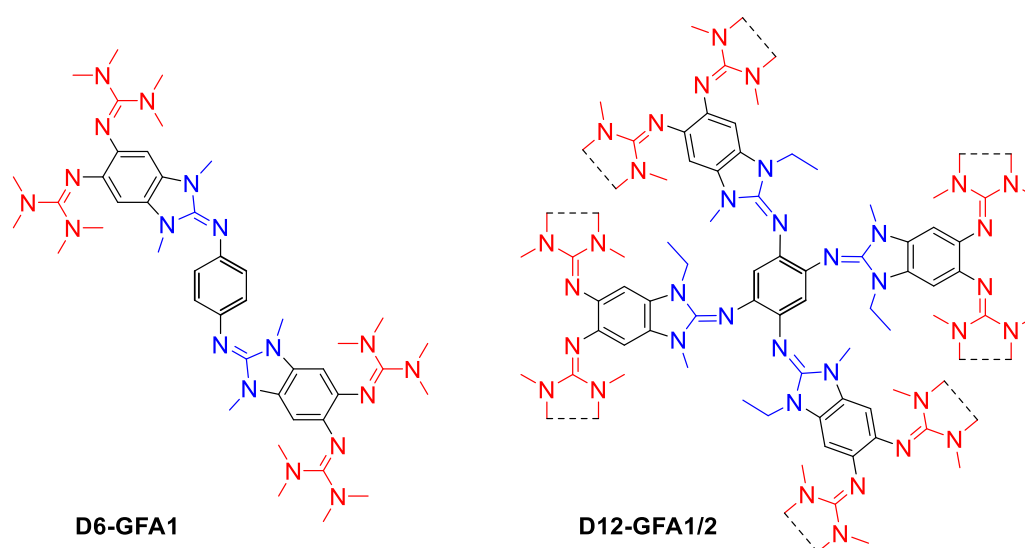


Abbildung 4-4 Die in dieser Arbeit synthetisierten Oligoguanidine **D6-GFA1** mit sechs Guanidinogruppen – zwei innen (blau) und vier in der Peripherie (rot) – sowie **D12-GFA1** und **D12-GFA2** mit zwölf Guanidinogruppen – vier innen (blau) und acht in der Peripherie (rot).

In dieser Arbeit wurde ihre Anwendung in einer repräsentativen protonengekoppelten Elektronentransferreaktion (PCET) gezeigt, der intramolekularen Aryl-Aryl-Kopplungsreaktion von 3,3',4,4'-Tetramethoxy-o-terphenyl zum entsprechenden Triphenylen mit **D12-GFA1**²⁺ als PCET-Reagenz. Dabei konnte eine Differenz der Redoxpotentiale von über 1.0 V überwunden werden ($E_{1/2} = +0.74$ V für das Substrat und $E_{1/2} = -0.81$ V), was typischerweise das Limit für solche Reaktionen ist. Durch Säurezugabe und damit einhergehende Protonierung des Reagenzes konnte die Überwindung der Potentialdifferenz ermöglicht werden. Durch Protonierung des dendrimerartigen PCET-Reagenzes wird das Redoxpotential so weit erhöht, dass sich ein Elektronentransfergleichgewicht einstellen kann, in dessen Zuge der innere Kern

reduziert und nachfolgend auch protoniert wird. Nach beendeter Reaktion kann das Reagenz durch Oxidation mit Luftsauerstoff bei Umgebungsbedingungen zurückgewonnen werden.

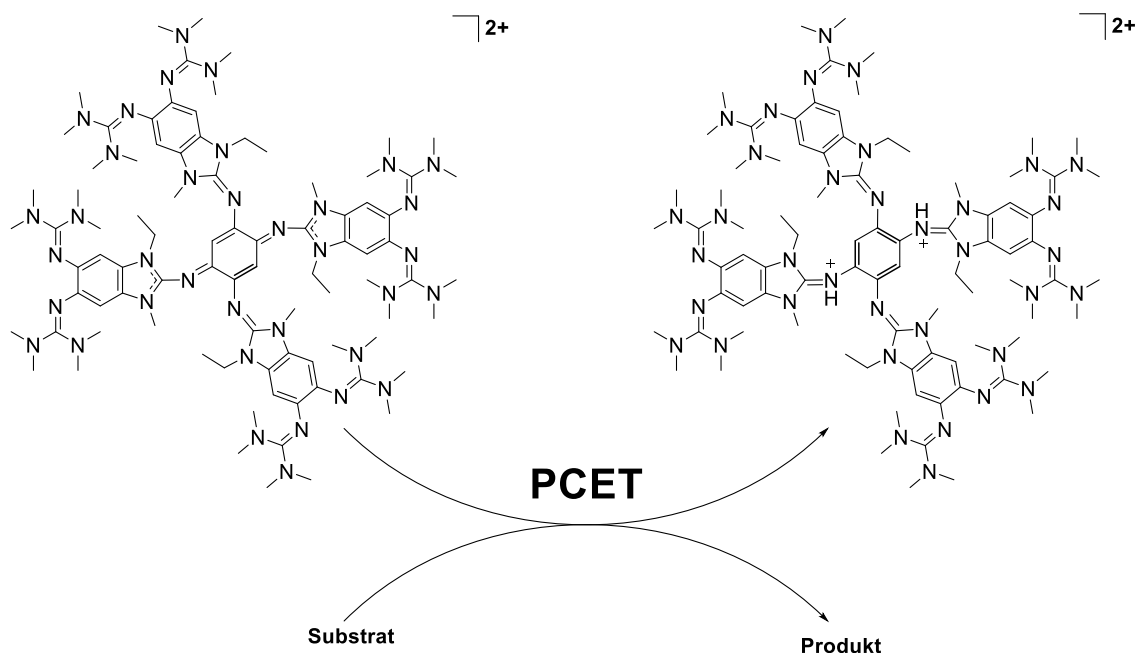


Abbildung 4-5 Schematische Darstellung einer PCET-Reaktion mit **D12-GFA1²⁺** als Reagenz, das im Zuge der Reaktion zu **D12-GFA1-2H²⁺** reduziert und protoniert wird.

Durch das von sich aus niedrige Redoxpotential sowie die Möglichkeit dieses durch Säurezugabe zu höheren Werten hin zu verschieben, kombiniert mit der leichten Rückgewinnung durch Oxidation mit Luftsauerstoff, sollten die redoxaktiven Oligoguanidine zukünftig vielfältig in PCET-Reaktionen eingesetzt werden können. Weiterhin könnten durch zusätzliche Modifikation der dendrimerartigen GFA höher oxidierte Redoxzustände zugänglich gemacht werden, sodass die zweifach oxidierte Form sowohl als Elektronendonator als auch als Elektronenakzeptor fungieren kann.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Angaben

5.1.1. Arbeitsmethoden

Wenn nicht anders angegeben wurden alle hier beschriebenen Reaktionen, Aufarbeitungen sowie Analytik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Argon-Atmosphäre mittels Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon-Gas wurde zum Entfernen von H₂O-Resten über eine Phosphorpentoxid-Säule geleitet und zum Entfernen von O₂-Resten über einen beheizten Kupfer-Katalysator.^[172] Lösungsmittel wurde mittels Spritzentechnik transferiert. Alle erhaltenen Substanzen wurden ebenfalls unter Argon-Atmosphäre in Schlenkkolben oder in Gloveboxen (LABmaster DP MB206 bzw. LABstar MB106, beide von der Firma MBraun) gelagert.

5.1.2. Lösungsmittel und Reagenzien

Die hier verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden entweder von der Chemikalien-Ausgabe der chemischen Institute der Universität Heidelberg oder von den Firmen ABCR, Sigma Aldrich, Acros, TCI oder Fluorochem direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Lösungsmittel CH₂Cl₂, CH₃CN, Et₂O, THF und Toluol wurden direkt aus der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB SPS 800 von MBraun entnommen, die Lösungsmittel DMSO, DMF, *n*-Pentan, *n*-Hexan, CH₃OH wurden bereits trocken erworben. Alle Lösungsmittel bis auf CH₃CN, DMSO, DMF und H₂O wurden mittels pump-freeze-thaw entgast, die restlichen Lösungsmittel mittels Durchleiten von Argon-Gas im Ultraschallbad. Alle Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert.^[173] Deuterierte Lösungsmittel wurde von Deutero GmbH oder Euriso Top bezogen und ebenfalls entgast und über Molekularsieb getrocknet.

5.1.3. Analytische Methoden

Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Messungen wurden an dem Metrohm Autolab PG STAT 204 Potentiostat/Galvanostat unter Argon-Atmosphäre aufgenommen. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode verwendet, als Gegenelektrode ein Platinblech und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl (3.0 M in KCl) Elektrode. Als Leitsalz wurde $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ in einer Konzentration von $\sim c = 0.1$ M verwendet, der Analyt wurde mit einer Konzentration von $\sim c = 10^{-3}$ M im angegebenen Lösungsmittel gelöst. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm Origin.^[174]

ESR-Spektroskopie

Die X-Band ESR-Spektren (≈ 9.6 GHz) wurden an einem *ELEXSYS E500* ESR-Spektrometer der Firma Bruker mit einem Continuous Wave Dual-Mode-Resonator *ER 4116DM* aufgenommen. Die Regulation der Temperatur bei Tieftemperaturmessungen erfolgte mittels des kryogenfreien Helium-Fluss VT-Systems *ER4112HV-CF42*. Die Proben wurden wie in den Spektren angegeben als Lösung oder Feststoff aufgenommen, die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten dabei in einer Kapillare $\varnothing \approx 1$ mm. Tieftemperaturmessungen wurden direkt im ESR-Quarzglasröhrchen aus gefrorener Lösung durchgeführt. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm Origin.^[174]

Elementaranalysen

Die Elementaranalytische Messungen zur Bestimmung der C-,H-,N-Anteile wurden von den Mitarbeiter*innen des Mikroanalytischen Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an den Geräten *vario EL* und *vario MICRO cube* der Firma *Elementar Analysensysteme* durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

^1H -NMR Spektren wurden an den Geräten *Avance DPX* (200.13 MHz, 4.7 Tesla), *Avance II* (399.89 MHz, 9.4 Tesla) und *Avance III* (600.13 MHz, 14.1 Tesla), alle drei Spektrometer sind von der Firma Bruker, aufgenommen. Die ^{13}C -Spektren wurden an den Geräten *Avance II* (100.55 MHz) und BRUKER *Avance III* (150.92 MHz), ebenfalls von Bruker, gemessen. Alle Messungen fanden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur statt. Die Messungen wurden entweder selbst oder von Mitarbeiter*innen des Anorganisch-Chemischen Instituts unter der Leitung von Prof. Markus Enders aufgenommen. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und die Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel als Sekundärreferenzen genutzt ($\delta = 2.50$ (DMSO- d_6), 1.94 (CD $_3$ CN), 5.32 (CD $_2$ Cl $_2$), 2.75 (DMF- d_6) ppm.^[175]

Kopplungskonstanten

Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Informationen über die Zuordnung der ^{13}C -Signale wurden aus 135° -DEPT-Spektren gewonnen sowie 2D-Korrelationsexperimenten ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-, $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC- und $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC). Die Multiplizitäten der NMR-Signale wurde mit folgenden Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett).

Die Spektren wurden mit dem Programm MestReNova abgebildet.^[176]

Kristallstrukturen

Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschlaufe fixiert. Die Messungen erfolgten mit einem *Bruker D8 Venture, dual source* (Mo- oder Cu- K_α , Photon III Detektor). Die Messungen wurden im Stickstoffstrom bei Temperaturen von 100 bis 300 K durchgeführt. Die gemessenen Daten wurden mit der Standard Nonius und Bruker Software (*SAINT*, APEX 3) verarbeitet.^[177-178] Multiscan Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt.^[179] Die Strukturen konnten durch direkte Methoden mit Hilfe des SHELXS-97 Programms gelöst^[180] sowie nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 mittels SHELXL und SHELXS aus dem SHELXT-PLUS-

Softwarepaket verfeinert werden.^[181-182] Die graphische Bearbeitung der Daten während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde mit *OLEX2* durchgeführt.^[183] Die Auswertung und graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Mercury 2020 3.0^[184] die dargestellten thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen dabei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. In Anhang D sind die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten sind ebenso im Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)^[185] aufgeführt und können unter den entsprechender CCDC-Nr. abgerufen werden.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der Substanzen wurden mit einem *Quantum Design MPMS-XL-5 (5T)* SQUID-Magnetometer untersucht. Dabei wurde die Abhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ_m sowohl von der Temperatur als auch der Feldstärke in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5 T gemessen. Die gepulverten Proben wurden in eine Polycarbonatkapsel eingepresst, um eine feldinduzierte Ausrichtung der Probe während der Messung zu vermeiden. Als Probenhalter für die Kapseln diente ein Kunststoffstrohhalm. Die aus den Messungen erhaltenen Daten wurden nachträglich um den diamagnetischen Beitrag der Kapsel und des Probenhalters korrigiert. Eine Korrektur des diamagnetischen Anteils der Probe erfolgte mit Hilfe der Pascal-Konstanten.^[186] Die graphische Auswertung der Daten erfolgte nach dem Bleaney-Bower-Fit^[187] mit dem Programm Origin.^[174]

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Messungen wurden in den MS-Abteilungen der anorganischen und organischen Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Messung der MALDI- und ESI⁺-Spektren erfolgte an den Geräten *BRUKER ApexQe hybrid 9.4T FT-ICR* sowie *FINNIGAN LCQ quadrupole ion trap*. Die EI⁺- Messungen wurden auf einem *FINNIGAN MAT 8400* Spektrometer durchgeführt.

Schwingungsspektroskopie

Die IR-Messungen erfolgten mit einem *Merlin Excalibur FT3000 FT-IR-Spektrometer* der Firma *BioRad*. Die Proben wurden als KBr-Presslinge in fester Phase vermessen. Die Angabe der Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der Absorptionsbanden erfolgt in cm^{-1} . Folgende Abkürzungen wurden verwendet, um die Signalstärken relativ zur Bande größter Intensität zu unterscheiden: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem *VARIAN Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer* erhalten. Die Messungen erfolgten in verdünnter Lösung ($c \approx 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) der jeweils angegebenen Lösungsmittel unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Young-Quarzglasküvette. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm *Origin*.^[174]

Quantenchemische Untersuchungen

Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Programm *Turbomole 7.5* bzw. dessen Vorgängerversionen durchgeführt.^[188-192] Es wurden die Basissätze *def2-SVP*^[193] sowie *def2-TZVP*^[194] in Kombination mit den Funktionalen *BP86*^[195] und *B3LYP*^[196] verwendet. Ausgangspunkte für die Geometrieoptimierungen stellen jeweils die experimentell erhaltenen Kristallstrukturen oder die mittels *GaussView*^[197] manuell erstellten Strukturen dar. Für die optimierten Strukturen wurde im Anschluss eine Frequenzanalyse auf dem Niveau der Geometrieoptimierung durchgeführt, um die entsprechenden Strukturen als Minima auf ihrer Energiepotentialhyperfläche charakterisieren zu können. Alle erhaltenen optimierten Strukturen stellen Energieminima dar und zeigen keine imaginären Frequenzen. In allen Untersuchungen wurden soweit möglich, RI-Näherungen^[198-199] (engl. *resolution of identity*) in Verbindung mit den entsprechenden Hilfsbasissätzen verwendet.^[200-201]

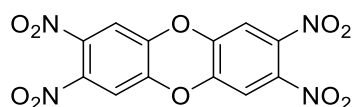
Zur Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten wurde das *conductor-like screening model* (COSMO) verwendet.^[202-203] Die Visualisierung der Orbitalgrenzflächen erfolgte mit Hilfe des Programms *Chemcraft*.^[204]

5.2. Synthesevorschriften

5.2.1. Synthese der Liganden

1.1.1.1. Synthese der Dioxinvorstufen

Synthese von 2,3,7,8-Tetranitrodibenzo[1,4]dioxin



5.00 mL Rauchende Salpetersäure werden unter Eiskühlung zu 4.00 mL Trifluor-essigsäureanhydrid gegeben. Dibenzo[1,4]dioxin (1.00 g, 5.43 mmol) wird portionsweise zugegeben, sodass die Temperatur unter 10°C bleibt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktion 1.5 h bei 70°C gerührt und anschließend in Eiswasser gegeben, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (3 × 20 mL) gewaschen. Ausbeute: 1.77 g (4.87 mmol, 90 %).

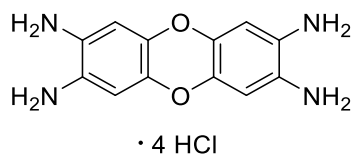
¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ = 8.01 (s, 4H) ppm.

Elementaranalyse:

ber.:	39.58 %	1.11 %	15.38 %
gef.:	39.87 %	1.02 %	15.27 %

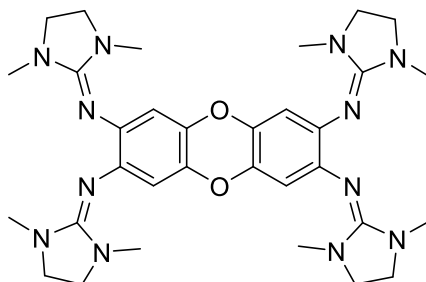
Synthese von 2,3,7,8-Tetraaminobenzo[1,4]dioxin·Tetrahydrochlorid



Zu einer Suspension von 2,3,7,8-Tetranitrodibenzo[1,4]dioxin (1.7 g, 4.7 mmol) in 100 mL konzentrierter Salzsäure wird portionsweise 14 g Zinn gegeben. Die Reaktionsmischung wird 8 h unter Rückfluss erhitzt, bis das Zinn vollständig gelöst hat und die Suspension sich entfärbt hat. Nach Filtration wird ein farbloser Feststoff erhalten. Dieser wird mit konzentrierter HCl, Ethanol und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.65 g, (87 %).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

$\delta = 6.71$ (s, 4H) ppm.

1.1.1.2. Synthese von 2

Zu einer Lösung von 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on (0.6 mL, 645 mg, 5.65 mmol) in abs. Chloroform (5 mL) wird langsam Oxalylchlorid (2.4 mL, 3.6 g, 28.36 mmol) zugetropft und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit abs. Et₂O gewaschen. Der aktivierte Harnstoff wird unter vermindertem Druck getrocknet und ohne weitere Analytik weiter umgesetzt.

2,3,7,8-Tetraaminodibenzo[1,4]dioxin Tetrahydrochlorid (0.80 g, 2.51 mmol) wird in 20 mL CH₃CN vorgelegt. Zu der Suspension wird unter Eiskühlung eine Lösung von 1.75 g (10.3 mmol) 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid in weiteren 10 mL CH₃CN zugegeben und anschließend Triethylamin (8.00 mL, 53.2 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff in dest. Wasser gelöst und mit 25 %-iger NaOH-Lösung ein pH-Wert von 14 eingestellt, wobei ein hellbrauner Feststoff ausfällt. Dieser wird mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 50 mL), über Na₂SO₄ getrocknet und schließlich das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit CH₃CN gewaschen (3 × 10 mL). Es wird ein hellbrauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.15 g (1.83 mmol, 74 %).

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 6.24 (s, 4H, H_{Ar}), 3.22 (s, 16H, H_{Et}), 22.67 (s, 24H, H_{Me}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 153.87$ ($\text{C}_{\text{Guanidin}}$), 137.42 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 135.39 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 109.07 (C_{Ar}), 48.45 (C_{Et}), 34.47 (C_{Me}) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$, 632.85):

ber.: C:61.13 % H:7.05 % N:26.73 %

gef.: C:60.85 % H:7.11 % N:26.98 %

MS (ESI⁺):

$m/z = 629.37$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100.0%), 630.38 ($[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 17.5%).

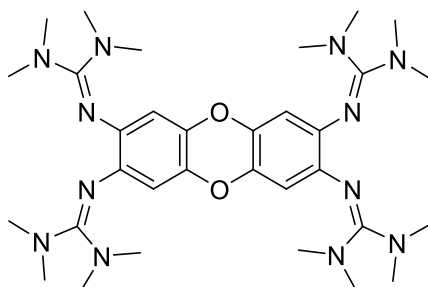
UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 3.42 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 252 (5.8362×10^4), 343 ($.8971 \times 10^4$) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = -0.363 \text{ V}$, $E_{1/2,2} = -0.242 \text{ V}$, $E_{1/2,3} = 0.045 \text{ V}$, $E_{1/2,4} = 0.085 \text{ V}$.

1.1.1.3. Synthese von 1



Zu einer Suspension von 2,3,7,8-Tetraaminodibenzo[1,4]dioxin Tetrahydrochlorid (1.4 g, 3.59 mmol) in 20 mL CH₃CN wird eine Lösung von 2-Chloro-1,1',3,3'-Tetramethylformamidiniumchlorid (3.38 g, 19.7 mmol in 20 mL CH₃CN) unter Eiskühlung zugetropft. Anschließend wird Triethylamin (10 mL, 71.8 mmol) unter Eiskühlung zugetropft und nach beendeter Zugabe das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der hellbraune Feststoff in wässriger HCl (10 %, ca. 50 mL) gelöst und mit wässriger NaOH (25 %) auf pH = 14 eingestellt. Anschließend wird die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel des Filtrats bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird schließlich mit abs. CH₃CN (3 x 10 mL) gewaschen. Es wird ein ockerfarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.25 g (1.96 mmol, 55 %).

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 5.94 (s, 4H, H_{Ar}), 2.66 (s, 48H, H_{Me}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 158.71 (C_{Guanidin}), 139.18 (C_{Ar,q}), 135.50 (C_{Ar,q}), 108,36 (C_{Ar}), 39.26 (C_{Me}) ppm.

Elementaranalyse (C₃₂H₅₂N₁₂O₂, 636.85):

ber.: C:60.35 % H:8.23 % N:26.39 %

gef.: C:60.26 % H:7.94 % N:26.03 %

MS (ESI⁺):

$m/z = 638.44$ ([M+H]⁺, 100.0%), 638.44 ([M+2H]²⁺, 29.5%).

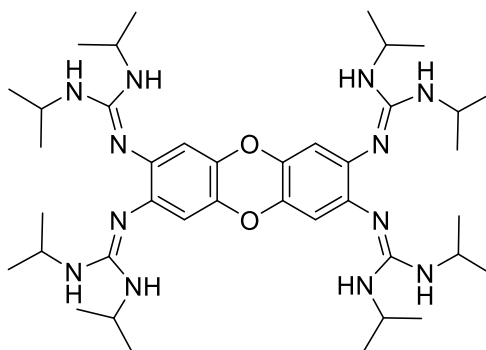
UV-Vis (CH₂Cl₂, $c = 1.57 \times 10^{-5}$ mol l⁻¹):

λ_{\max} (ε in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 264 (7.5602×10^4), 341 (6.6349×10^4) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, ⁿBu₄NPF₆, auf Fc⁺/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = -0.302$ V, $E_{1/2,2} = -0.144$ V, $E_{1/2,3} = 0.094$ V, $E_{1/2,4} = 0.302$ V. $\frac{1}{2}$

1.1.1.1. Synthese von 3



Zu einer Suspension von 2,3,7,8-Tetraaminobenzo[1,4]dioxin Tetrahydrochlorid (200 mg, 513 μmol) und Zinktriflat (10.0 mg, 25.6 μmol) in 10 mL abs. THF wird Diisopropylcarbodiimide zutropft und die Suspension 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der hellrosa Feststoff wird abfiltriert, mit Et_2O (3×15 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet. Danach wird eine Lösung aus NaOMe in MeOH (4.0 mL, 5.4 M) hinzugegeben. Das Lösungsmittel wird erneut bei vermindertem Druck entfernt und der hellrosa Feststoff mit H_2O (3×15 mL) und *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Es wird ein altrosa Feststoff erhalten (160 mg, 213 μmol , 41 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 6.26(\text{s}, 4 \text{ H}, \text{H}_{\text{Ar}})$, 3.70 , (br, 8H, H_{iPr}), $1.13(\text{d}, 48 \text{ H}, \text{H}_{\text{Me}})$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 149.79$ ($\text{C}_{\text{Guanidin}}$), 133.50 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 131.18 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 102.90 (C_{Ar}), 42.56 (C_{iPr}), 22.89 (C_{Me}) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_{12}\text{O}_2$, 749.05):

ber.: C:64.14 % H:9.15 % N:22.44 %

gef.: C:64.35 % H:9.53 % N:22.37 %

MS (ESI⁺):

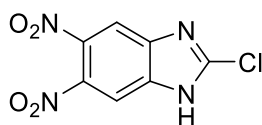
$m/z = 749.5663$ ($[M+H]^+$, 100.0%), 375.2865 ($[M+2H]^{2+}$, 35.0 %), 1498.1276 ($[M+H]^+$, 23.4 %).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 8.01 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 250 (1.9680×10^4), 328 (1.1658×10^4) nm.

1.1.1.2. Synthese der Dendrimervorstufen

Synthese von 2-Chloro-5,6-dinitrobenzimidazol

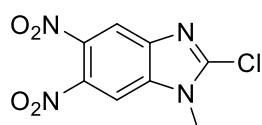


2-Chloro-1H-benzimidazol (10.0 g, 42.2 mmol) wird portionsweise unter Eiskühlung zu einer Mischung aus rauchender Salpetersäure (50.0 mL) und konzentrierter Schwefelsäure (23.3 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei 80°C gerührt und anschließend auf 200 mL Eiswasser gegeben, wobei ein gelblicher Feststoff ausfällt. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird aus 1,4-Dioxan umkristallisiert und das Kristallisat anschließend erneut mit Wasser und Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wird ein hellgelber Feststoff erhalten (9.84 g, 62 %).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

$\delta = 8.44$ (s, 2 H, H_{Ar}) ppm.

Synthese von 2-Chloro-1-methyl-5,6-dinitrobenzimidazol

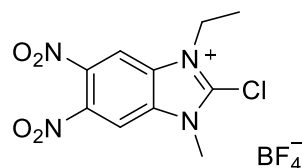


2-Chloro-5,6-dinitrobenzimidazol (5.00 g, 20.6 mmol) wird in kleinen Portionen unter Eiskühlung zu einer Suspension von Natriumhydrid (833 mg, 33.0 mmol) in 40 mL DMF gegeben und nach beendeter Zugabe 15 min bei 0 °C weiter gerührt. Danach wird langsam Iodomethan (1.61 mL, 22.7 mmol) zugetropft und die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in 400 mL Eiswasser gegeben, der Feststoff abfiltriert und mit Wasser, wenig Ethanol und Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet (3.50 mg, 66 %).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

$\delta = 8.69$ (s, 1 H, H_{Ar}), 8.49 (s, 1 H, H_{Ar}), 3.91 (q, 2 H, H_{Et}) ppm.

Synthese von 2-Chloro-3-Ethyl-1-Methyl-5,6-Dinitrobenzimidazolium-tetrafluorborat

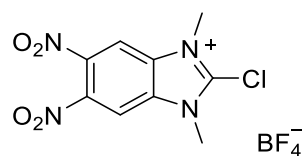


Zu einer Suspension von 2-Chloro-1-methyl-5,6-dinitrobenzimidazol (3.50 g, 13.6 mmol) in 40 mL 1,2-Dichlorethan wird (CH₃)₃O(BF₄) gegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur für 18 h bei -8°C gelagert und danach der ausgefallene beige Feststoff abfiltriert und mit Wasser, wenig kaltem Aceton und schließlich Diethylether gewaschen. Das Produkt wird unter vermindertem Druck getrocknet, es werden 2.97 g eines gelblichen Feststoffs (82 %) erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

$\delta = 8.17$ (s, 1 H, H_{Ar}), 8.11 (s, 1 H, H_{Ar}), 3.99 (q, 2 H, H_{Et}), 3.45 (s, 3 H, H_{Me}), 1.24 (t, 3 H, H_{Et}) ppm.

2-Chloro-1,3-dimethyl-5,6-dinitrobenzimidazolium-tetrafluoroborat

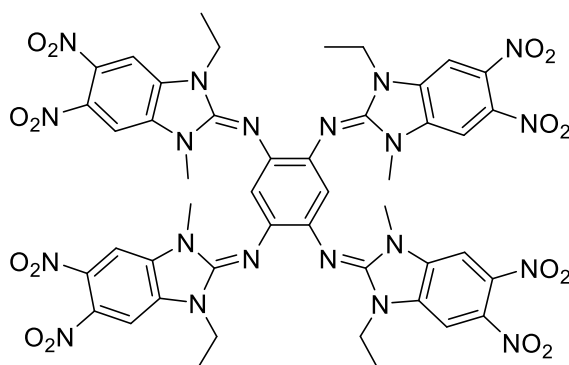


Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (2.30 g, 12.2 mmol) wird zu einer Suspension von 2-Chloro-1-methyl-5,6-dinitrobenzimidazol (2.50 g, 9.74 mmol) in 20 mL 1,2-Dichlorehtan gegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wird nach auf $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und für 18 h bei dieser Temperatur gelagert. Der ausgefallene beige Feststoff wird anschließend abfiltriert und mit Wasser, wenig kaltem Aceton und schließlich Diethylether gewaschen. Das Produkt wird unter vermindertem Druck getrocknet, es werden 2.30 g eines gelblichen Feststoffs (66 %) erhalten. Yield: 2.97 g (82%).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6):

$\delta = 8.10$ (s, 2 H, H_{ar}), 3.44 (s, 6 H, H_{Me}) ppm.

Synthese von PL1



1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid (398 mg, 1.40 mmol) wird in CH_3CN (40 mL) suspendiert und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Triethylamin (10 mL) wird zutropft und 15 min. unter Eiskühlung gerührt. Anschließend wird 2-Chloro-e-Ethyl-1-Methyl-5,6-dinitrobenzimidaziumtetrafluorborat (2.60 g, 6.98 mmol) zugegeben, wobei sich die Suspension dunkelbraun färbt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h unter Rückfluss ($85\text{ }^\circ\text{C}$) erhitzt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein violettschwarzer Feststoff zurückbleibt. Das Rohprodukt wird mit $5 \times 10\text{ mL}$ abs. MeOH gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wird ein brauner Feststoff erhalten (1.80 g, 1.19 mmol, 78%).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO-d_6):

$\delta = 7.85$ (s, 4 H, H_{Ar}), 7.81 (s, 4 H, H_{Ar}), 6.58 (s, 2 H, H_{Ar}), 3.84 (q, 8 H, H_{Et}), 3.21 (s, 12 H, H_{Me}), 0.90 (t, 12 H, H_{Et}) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (150.92 MHz, CH_2Cl_2):

$\delta = 154.89$ ($\text{C}_{\text{Guanidin}}$), 142.31 (C_{Nitro}), 137.71 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 132.85 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 116.92 (C_{Ar}), 110.20 (C_{Ar}), 36.34 (C_{Et}), 27.88 (C_{Me}), 13.86 (C_{Et}) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_{20}\text{O}_{16}$, 1130.97):

ber.: C:48.85 % H:3.74 % N:24.77 %

gef.: C:49.02 % H:3.59 % N:24.63 %

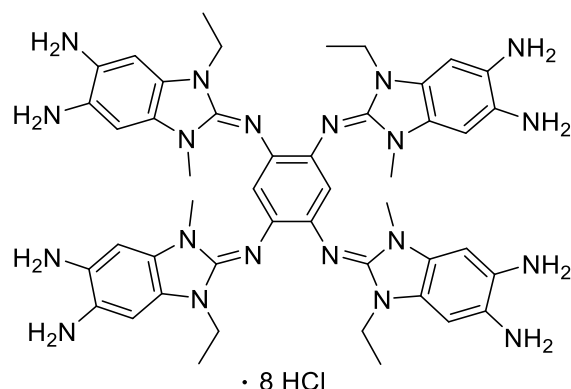
MS (ESI+):

$m/z = 1131.3099$ ($[M+H]^+$, 100.0 %).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 2.14 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 229 (1.16865×10^5), 284 (1.36984×10^5), 355 (6.7490×10^4) nm.

Synthese von PL2



PL1 (1.35 g, 1.19 mmol) wird in 100 mL konz. HCl gelöst und SnCl₂ (18.5 g, 97.6 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 3 h bei 60 °C gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird mittels Filtration entfernt und mit konz. HCl-Lösung und Diethylether gewaschen. Es wird ein weißes Pulver in einer Ausbeute von 1.25 g (89 %) erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆):

δ (ppm) = 7.35 (s, 2 H, H_{Ar}), 7.20 (s, 8 H, H_{ar}), 6.58 (s, 2 H, H_{ar}), 4.36 (s, br, 8 H, NH), 4.04 (q, 8 H, H_{Et}), 3.45 (s, 12 H, H_{Me}), 1.17 (t, 12 H, H_{Et}).

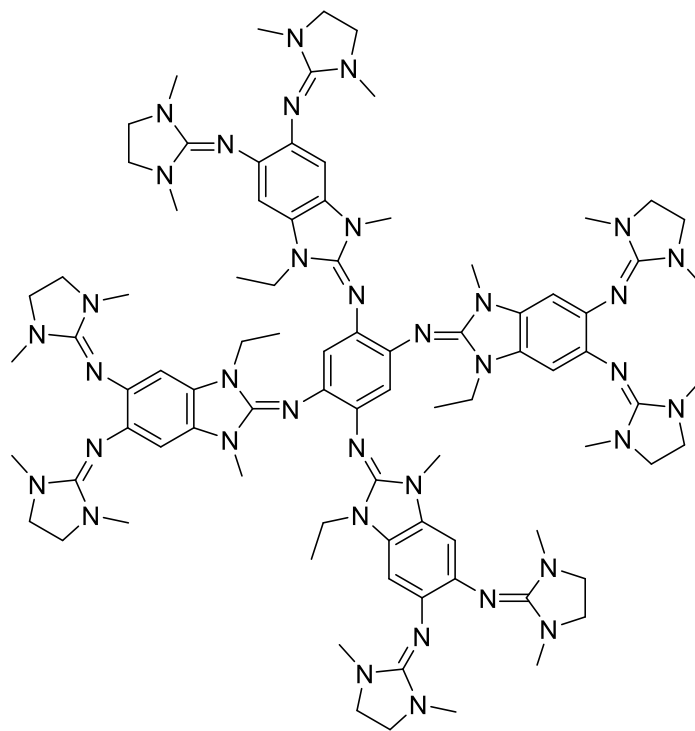
Elementaranalyse (C₄₆H₆₆N₂₀Cl₈, 1182.77):

ber.: C:46.71 % H:5.62 % N:23.68 %

gef.: C:46.68 % H:5.64 % N:23.93 %

MS (ESI⁺):

$m/z = 891.5199$ ([M-8HCl+H]⁺, 100.0 %).

1.1.1.3. Synthese von D12-GFA2

Zu einer Suspension von PL2 (200 mg, 178 μmol) in 10 mL CH_3CN wird unter Eiskühlung eine 1 M Lösung von 2-Chlor-1-ethyl-3-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (1.13 g, 2.84 mmol) zugegeben und anschließend Triethylamin (750 μL , 539 mg, 5.33 mmol) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Reaktionsprodukt wird in ca. 10 mL $\text{H}_2\text{O}_{(\text{entgast})}$ gelöst und mit 10 mL $\text{NaOH}_{(\text{entgast, aq.})}$ (25 %) alkalisiert und anschließend mit CH_2Cl_2 extrahiert (ca. 8×10 mL). Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel ohne vorherige Trocknung im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand erneut in CH_2Cl_2 gelöst und solange mit HCl-Lösung (2.0 M) in Et_2O versetzt, bis nichts mehr ausfällt (ca. 15 mL). Nach 48 h wird die farblose Lösung filtriert, der hellbraune Feststoff im Vakuum getrocknet und anschließend erneut in $\text{H}_2\text{O}_{(\text{entgast})}$ (8 mL) gelöst und unter Eiskühlung mit 10 mL $\text{NaOH}_{(\text{entgast, aq.})}$ (25 %) alkalisiert. Die wässrige Phase wird mit 6×10 mL CH_2Cl_2 extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei ein ockerfarbener Feststoff erhalten wird. Aus gesättigter

CH₃CN-Lösung können zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Es werden 804 mg (44%) eines sandfarbenen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 6.48(\text{s}, 2 \text{ H}, \text{H}_{\text{ar}}), 6.16(\text{s}, 4 \text{ H}, \text{H}_{\text{ar}}), 6.09(\text{s}, 4 \text{ H}, \text{H}_{\text{ar}}), 3.51(\text{q}, 8\text{H}, \text{H}_{\text{Et}}), 3.18(\text{s}, 32\text{H}, \text{H}_{\text{Et}}), 2.89(\text{s}, 12\text{H}, \text{H}_{\text{Me}}), 2.60 (\text{s}, 48\text{H}, \text{H}_{\text{Me}}), 0.94 (\text{t}, 12\text{H}, \text{H}_{\text{Et}})$ ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 153.54 (\text{C}_{\text{q,guanidin}}), 153.41 (\text{C}_{\text{q,guanidin}}), 145.34 (\text{C}_{\text{q,guanidin}}), 135.57 (\text{C}_{\text{q,Ar}}), 134.99(\text{C}_{\text{q,Ar}}), 134.92 (\text{C}_{\text{q,Ar}}), 127.38 (\text{C}_{\text{q,Ar}}), 126.05 (\text{C}_{\text{q,Ar}}), 116.07 (\text{CH}_{\text{Ar}}), 100.51 (\text{CH}_{\text{Ar}}), 100.36 (\text{CH}_{\text{Ar}}), 48.58 (\text{C}_{\text{Et,guanidin}}), 48.56 (\text{C}_{\text{Et,guanidin}}), 36.46 (\text{C}_{\text{Et}}), 34.60 (\text{C}_{\text{Me,guanidin}}), 34.53(\text{C}_{\text{Me,guanidin}}), 28.44 (\text{C}_{\text{Me}}), 12.97 (\text{C}_{\text{Et}})$ ppm.

Elementaranalyse (C₈₆H₁₂₂N₃₆, 1660.17):

ber.: C:62.22 % H:7.41 % N:30.37 %

gef.: C:61.66 % H:7.64 % N:29.03 %

MS (ESI⁺):

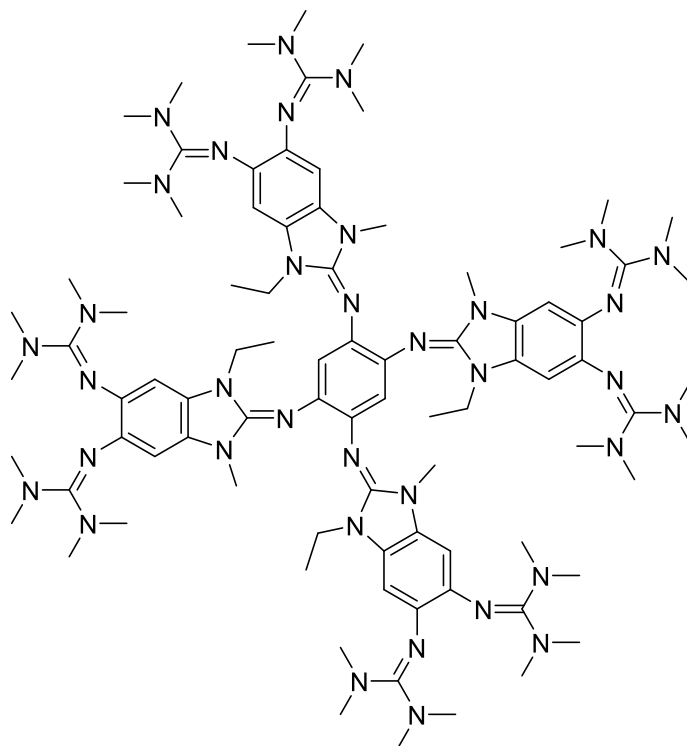
$m/z = 1660.0725 ([\text{M}+\text{H}]^+, 20.9\%), 830.0346 ([\text{M}+2\text{H}]^{2+}, 100.0\%)$.

UV-Vis (CH₂Cl₂, $c = 1.03 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon \text{ in } \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 250 (1.9345 \times 10^4), 374 (1.7787 \times 10^4) \text{ nm}$.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, ⁿBu₄NPF₆, auf Fc⁺/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = -0.85 \text{ V}, E_{\text{Ox},1} = -0.08 \text{ V}, E_{\text{Red},1} = 0.11 \text{ V}, E_{\text{Red},2} = -0.40 \text{ V}$.

1.1.1.4. Synthese von D12-GFA1

PL2 (1.00 g, 888 μmol) wird unter Eiskühlung in 20 mL CH_3CN suspendiert und 12 mL Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 min. unter Eiskühlung gerührt. Anschließend wird eine 1 M Lösung von N,N'-Tetramethyl-formamidiniumchlorid in CH_3CN (9.00 mL, 9.00 mmol) zugegeben und die Suspension 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der überbleibende Feststoff in 15 mL entgastem Wasser gelöst und mit 10 mL entgaster NaOH-Lösung (25 %) alkalisiert. Die Lösung wird mit CH_2Cl_2 unter Argonatmosphäre extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird erneut in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und nachfolgend mit 2.0 M HCl in Et_2O versetzt, wobei ein blass-brauner Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird mittels Filtration entfernt und der Niederschlag mit CH_2Cl_2 (3×5 mL) gewaschen. Der Feststoff wird danach in 10 mL entgastem Wasser erneut gelöst und mit entgaster NaOH-Lösung (25 % aq.) bei 0°C auf $\text{pH} = 14$ gebracht. Die braune Suspension wird erneut mit CH_2Cl_2 extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck entfernt. Der hellbraune Feststoff wird im Folgenden in 10 mL THF gelöst und erneut filtriert. Das Lösungsmittel wird unter

vermindertem Druck entfernt, sodass ein sandfarbener Feststoff erhalten wird
Ausbeute: 930 mg (63 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 6.47(\text{s}, 2 \text{ H}, \text{H}_{\text{Ar}})$, $5.91(\text{s}, 4 \text{ H}, \text{H}_{\text{Ar}})$, $6.85(\text{s}, 4 \text{ H}, \text{H}_{\text{Ar}})$, $3.54(\text{q}, 8\text{H}, \text{H}_{\text{Et}})$, $2.91(\text{s}, 12\text{H}, \text{H}_{\text{Et}})$, $2.64(\text{s}, 96\text{H}, \text{H}_{\text{Me}})$, $0.98 (\text{t}, 12\text{H}, \text{H}_{\text{Et}})$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz, CDCl_2):

$\delta = 158.45(\text{C}_{\text{q,Guanidin}})$, $145.53 (\text{C}_{\text{q,Guanidin}})$, $137.45 (\text{C}_{\text{Ar,q}})$, $137.39(\text{C}_{\text{Ar,q}})$, $135.86 (\text{C}_{\text{Ar,q}})$, $127.55 (\text{C}_{\text{Ar,q}})$, $126.18 (\text{C}_{\text{Ar,q}})$, $116.15 (\text{C}_{\text{Ar}})$, $99.97 (\text{CH}_{\text{Ar}})$, $99.85(\text{C}_{\text{Ar}})$, $39.41(\text{C}_{\text{Guanidin}})$, $36.63 (\text{C}_{\text{Et,Guanidin}})$, $28.57 (\text{C}_{\text{Me}})$, $13.25 (\text{C}_{\text{Et}})$ ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{86}\text{H}_{138}\text{N}_{36}$, 1676.30):

ber.: C:61.62 % H:8.30 % N:30.08 %

gef.: C:61.68 % H:7.97 % N:29.93 %

MS (ESI⁺):

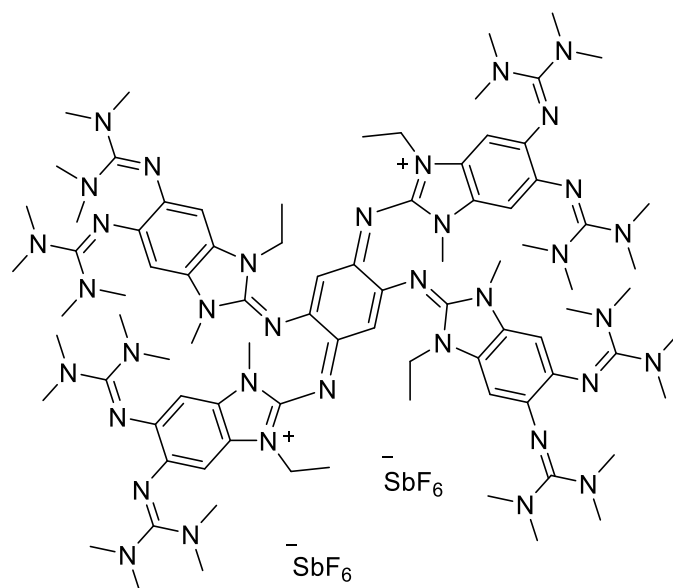
$m/z = 1677.1988$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 22.9%), 838.5987 ($[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 100.0%).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 3.55 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon \text{ in } \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 250 (1.9345 \times 10^4)$, $374 (1.7787 \times 10^4) \text{ nm}$.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl , ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = -0.85 \text{ V}$, $E_{\text{Ox},1} = -0.07 \text{ V}$, $E_{\text{Red},1} = 0.19 \text{ V}$, $E_{\text{Red},2} = -0.36 \text{ V}$.

1.1.1.5. **D12-GFA1(SbF₆)₂**

D12-GFA1 (50.0 mg, 29.8 μmol) wird in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und AgSbF_6 (20.5 mg, 59.7 μmol) zugegeben, wobei eine dunkelgrüne Suspension entsteht. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert, um das ausgefallene Silber zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit THF (3×2 mL gewaschen). Dunkelgrüne Kristalle konnten durch Überschichten einer Lösung aus *o*-Difluorbenzol mit *n*-Pentan erhalten werden. Ausbeute: 58.4 mg, 91 %.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 6.36$ (s, 8 H, H_{Ar}), 5.50 (s, 2 H, H_{Ar}), 3.83 (q, 8 H, H_{Et}), 3.44 (s, 12 H, H_{Me}), 2.63 (s, 96 H, $\text{H}_{\text{Guanidin}}$), 1.24 (t, 12 H, H_{Et}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 159.76$ ($\text{C}_{\text{Guanidine}}$), 150.39 ($\text{C}_{\text{Guanidine}}$), 143.30 (C_{Ar}), 125.95 (C_{Ar}), 124.39 (C_{Ar}), 101.57 (C_{Ar}), 100.58 (C_{Ar}), 39.47 ($\text{C}_{\text{Guanidin}}$), 38.64 (C_{Et}), 30.26 (C_{Me}), 13.57 (C_{Et}) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{86}\text{H}_{138}\text{N}_{36}\text{Sb}_2\text{F}_{12}$, 2147.80):

ber.: C: 48.09 % H: 6.48 % N: 23.48 %

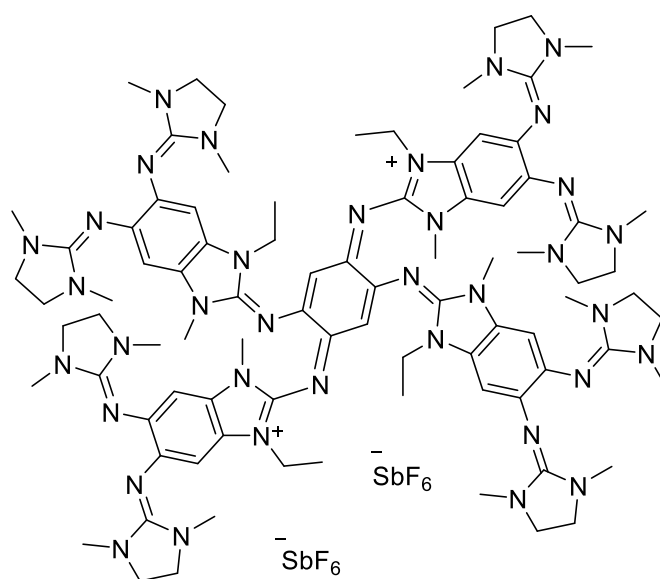
gef.: C: 48.33 % H: 6.84 % N: 23.23 %

MS (ESI⁺):

$m/z = 838.0825$ ($[\text{M}-2\text{SbF}_6]^{2+}$, 39.8 %), 559.0578 ($[\text{M}-2\text{SbF}_6+\text{H}]^{3+}$, 100%), 419.5450 ($[\text{M}-2\text{SbF}_6+2\text{H}]^{4+}$, 74.1%).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.56 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 245 (2.9536×10^4), 349 (2.0218×10^4), 418 (1.5658×10^4), 600 (5.018×10^3). nm.

1.1.1.6. D12-GFA2(SbF₆)₂

D12-GFA2 (30 mg, 18.1 μmol) wird 3 mL CH_2Cl_2 gelöst und AgSbF_6 (12.4 mg, 36.1 μmol) zugegeben, wobei sich eine dunkelgrüne Suspension bildet. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert um ausgefallenes Silbermetall zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit THF (3 x 5 mL) gewaschen. Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 26.8 mg (88 %) erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 6.66$ (s, 4 H, H_{Ar}), 6.65 (s, 4 H H_{Ar}), 5.50 (s, 2 H, H_{Ar}), 3.79 (q, 8 H, H_{Et}), 3.43 (s, 12 H, H_{Me}), 3.21 (s, 32 H, $\text{H}_{\text{Guanidin}}$), 2.58 (s, 48 H, $\text{H}_{\text{Guanidin}}$), 1.21 (t, 12 H, H_{Et}).ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 153.97$ ($\text{C}_{\text{Guanidine}}$), 153.85 ($\text{C}_{\text{Guanidine}}$), 141.69 (C_{Ar}), 125.71 (C_{Ar}), 124.23 (C_{Ar}), 102.51 (C_{Ar}), 102.41 (C_{Ar}), 48.42 ($\text{C}_{\text{Guanidine}}$), 38.65 ($\text{C}_{\text{Guanidine}}$), 34.36 (C_{Et}), 34.30 (C_{Me}), 13.56 (C_{Et}).ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{86}\text{H}_{122}\text{N}_{36}\text{Sb}_2\text{F}_{12}$, 2131.67):

ber.: C: 48.46 % H:5.77 % N:23.66 %

gef.: C:48.53 % H:5.82 % N:23.57 %

MS (ESI⁺):

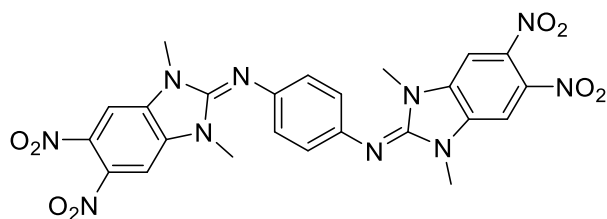
$m/z = 830.0325$ ($[\text{M}-2\text{SbF}_6]^{2+}$, 42.3%), 553.6910 ($[\text{M}-2\text{SbF}_6+\text{H}]^{3+}$, 100%), 415.5240 ($[\text{M}-2\text{SbF}_6+2\text{H}]^{4+}$, 63.5%).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.56 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 234 (2.1790×10^4), 355 (1.2398×10^4), 420 (9.616×10^3), 629 (2.797×10^3). nm.

1.1.1.7. D6-GFA1

Synthese von PL3



1,2,4,5-Tetraaminobenzol (398 mg, 1.40 mmol) wird in 25 mL CH₃CN suspendiert und auf 0°C abgekühlt und 6 mL Triethylamin zugetropft, wobei sich die Suspension gelb färbt. Nach ca. 15 min, wird bei 0°C 2-Chloro-3-Ethyl-1-Methyl-5,6-Dinitrobenzimidazoliumtetrafluorborat zugegeben, wobei sich die Mischung dunkelbraun verfärbt. Die Reaktionsmischung wird ca. 16-18 h bei 85°C unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und anschließend mit 5 x 10 mL CH₃OH gewaschen. Es wird ein dunkelbrauner Feststoff erhalten (1.80 g, 3.10 mmol, 77.5 %)

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 7.86(\text{s}, 4 \text{ H}, \text{H}_{\text{Ar}}), 6.96(\text{s}, 4 \text{ H}, \text{H}_{\text{Ar}}), 3.41(\text{s}, 12\text{H}, \text{H}_{\text{Me}})$ ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 145.41 (\text{C}_{\text{q,Guanidin}}), 142.73 (\text{C}_{\text{q,Nitro}}), 136.56 (\text{C}_{\text{Ar,q}}), 133.48 (\text{C}_{\text{Ar,q}}), 122.87(\text{C}_{\text{Ar}}), 102.98(\text{C}_{\text{Ar}}), 27.88(\text{C}_{\text{Me}})$ ppm.

Elementaranalyse (C₂₄H₂₀N₁₀O₈, 576.49):

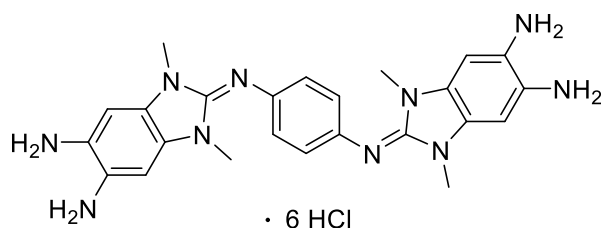
ber.: C:50.00 % H:3.50 % N:24.30 %

gef.: C:49.75 % H:3.87% N:24.11 %

MS (ESI⁺):

$m/z = 577.1544$ ([M+H]⁺, 100.0%).

Synthese von PL4



Das Edukt (1.80 g, 3.10 mmol) werden in wässriger HCl (konz.) gelöst und mit SnCl₂ (23.0 g, 121.3 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei 60°C unter Rückfluss erhitzt, wobei ein hellgrauer feiner Feststoff ausfällt. Dieser wurde abfiltriert und mehrmals mit wässriger HCl (konz.) und schließlich Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 1.99 g (98%).

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 11.05$ (s, 2 H, NH), 7.30 (s, 4 H, H_{ar}), 7.28 (s, 4 H, H_{ar}), 6.75 (s, 4 H, NH), 3.53 (s, 12 H, H_{Me}) ppm.

Elementaranalyse (C₂₄H₃₄N₁₀Cl₆, 675.31):

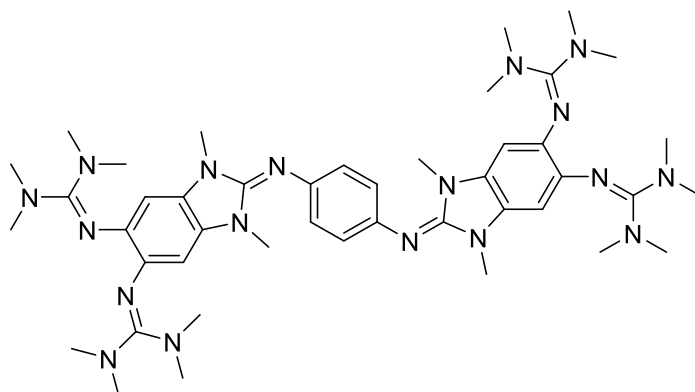
ber.: C 42.69 % H 5.08 % N 20.74 %

gef.: C 42.77 % H 4.90 % N 20.23 %

MS (ESI⁺):

$m/z = 457.2571$ ([M-6HCl+H]⁺, 100.0%).

Synthese von D6-GFA1



PL4 (1.99 g, 2.94 mmol) wird in 20 mL CH_3CN suspendiert und auf 0 °C gekühlt. 14.7 mL einer 1 M Lösung von 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (14.7 mmol) in CH_3CN werden langsam zugetropft und die Mischung 15 min. unter Eiskühlung gerührt. 25 mL Triethylamin werden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluss über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in 10 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird mit NaOH (25%, aq.) alkalisiert und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer gesättigten Et_2O Lösung konnten zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 63%

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 6.75$ (s, 4 H, H_{Ar}), 6.03 (s, 4 H, H_{Ar}), 3.14 (s, 12 H, H_{Me}), 2.60 (s, 12 H, $\text{H}_{\text{Guanidin}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 158.73$ ($\text{C}_{\text{Guanidin}}$), 147.56 ($\text{C}_{\text{Guanidin}}$), 143.28 (C_{Ar}) 138.11 (C_{Ar}), 127.46 (C_{Ar}), 122.50 (C_{Ar}), 100.39 (C_{Ar}), 39.38 (C_{Me}), 30.06 (C_{Me}) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{N}_{18}$, 789.84):

ber.: C:62.24 % H:8.07 % N:29.69 %

gef.: C:62.26 % H:7.94 % N:29.03 %

MS (ESI⁺):

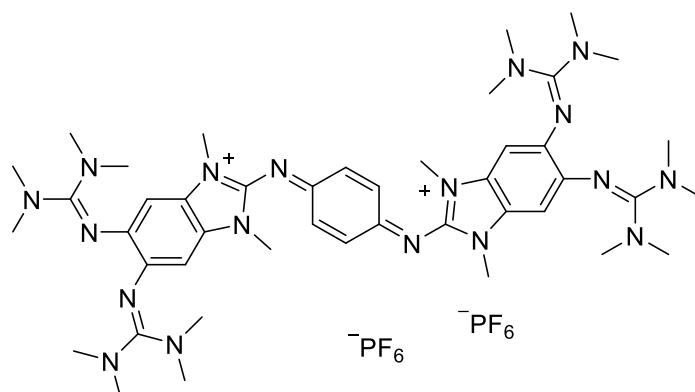
$m/z = 849.5948$ ($[M+H]^+$, 100.0%).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 3.55 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 236 (2.7934×10^4), 358 (2.7713×10^4) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = -0.38 \text{ V}$.

1.1.1.8. Synthese von (D6-GFA1)(PF₆)₂.

D6-GFA1 (50.0 mg, 58.9 μmol) wird in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und Ferroceniumhexafluorophosphat (32.0 mg, 118 μmol) zugegeben, wobei sich die Lösung dunkelgrün verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei r.t. gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt mehrfach mit Et_2O gewaschen um das entstandene Ferrocen zu entfernen. Das Produkt wird in CH_3CN gelöst und mit Et_2O überschichtet, wobei nach drei Tagen ein dunkler Feststoff ausfällt. Da der Stoff nicht sauber isoliert werden konnte, wird hier keine Ausbeute angegeben.

Elementaranalyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{N}_{18}\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1139.08):

ber.: C:46.40 % H:6.02 % N:22.13 %

gef.: C:44.26 % H:7.94 % N:20.09 %

MS (ESI⁺):

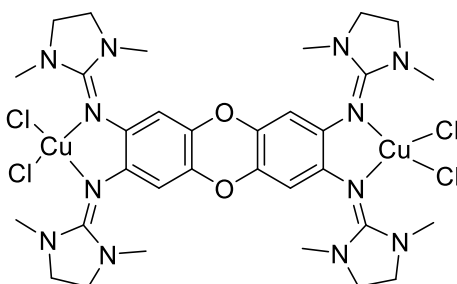
$m/z = 1139.5236$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 52.0%), 993.5514 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 56.0%), 569.2576 ($[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 15.4 %), 424.2933 u ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 35.7%).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.39 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 243 (3.5245×10^4), 354 (2.8687×10^4), 470 (6.450×10^3), 593 (934), 800 (453).

5.2.2. Synthese der Komplexe

5.2.2.1. Synthese von $[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{2}]$



Zu einer Lösung von **2** (50 mg, 79.5 μmol) in CH_2Cl_2 wird CuCl_2 (20.9 mg, 166 μmol) zugegeben und bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene dunkelgrüne Feststoff mit THF ($3 \times 3 \text{ mL}$) und Et_2O ($2 \times 3 \text{ mL}$) gewaschen. Ausbeute des Rohprodukts 48.3 mg (53.8 μmol , 69 %). Grüne Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in CH_2Cl_2 erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4$, 897.68):

ber.: C:42.82 % H:4.94 % N:18.72 %

gef.: C:42.49 % H:5.12% N:18.33 %

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.57 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

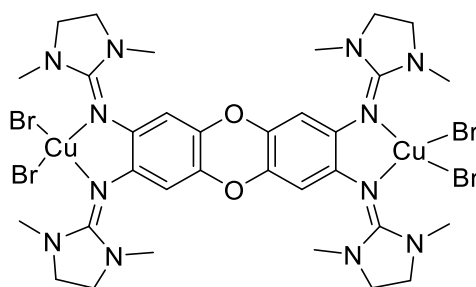
λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 227 (7.2548×10^4), 265 (6.1165×10^4), 347 (2.7991×10^4), 868 (5.899×10^3) nm.

UV-Vis (CH_3CN , $c = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 234(1.1673×10^4), 273 (7.1312×10^4), 311 (4.0598×10^4), 357 (3.6380×10^4) 735 (702) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl , ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = -0.139 \text{ V}$, $E_{1/2,2} = 0.116 \text{ V}$, $E_{\text{Red},1} = -0.687 \text{ V}$, $E_{\text{Red},2} = 0.320 \text{ V}$,
 $E_{\text{ox},1} = 0.816 \text{ V}$.

5.2.2.2. Synthese von [(CuBr₂)₂2]

Zu einer Suspension von **2** (100 mg, 159 μmol) in abs. THF wird CuBr₂ (63.9 mg, 286 μmol) zugegeben und bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Der ausgefallene braune Feststoff wird abfiltriert, je dreimal mit 2 ml Toluol, THF und Et₂O gewaschen und schließlich unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute des dunkelbraunen Rohprodukts 130 mg (121 μmol , 76 %). Rotbraune Kristalle konnten durch Diffusion von Et₂O in eine DMF-Lösung erhalten werden.

Elementaranalyse (C₃₂H₄₄N₁₂O₂Cu₂Br₄, 1075.49):

ber.: C:35.74 % H:4.12 % N:15.63 %

gef.: C:35.32 % H:4.09% N:15.33 %

UV-Vis (CH₂Cl₂, $c = 2.18 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

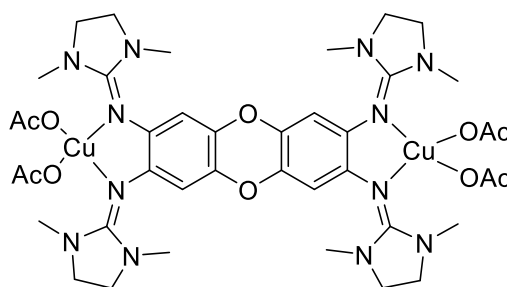
λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 241 (4.2741×10^4), 267 (4.0044×10^4), 350 (1.9095×10^4), 846 (3.008×10^3) nm.

UV-Vis (CH₃CN, $c = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 214 (7.4906×10^4), 222 (8.2018×10^4), 255 (6.2082×10^4), 356 (1.6381×10^4), 842 (3.012×10^3) nm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2921, 2876, 1559, 1540, 1474, 1411, 1379, 1296, 1273, 1173, 1023, 972, 940, 856, 813 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.2.3. Synthese von [(Cu(OAc)₂)₂2]

Zu einer Suspension von **2** (100 mg, 159 μmol) in abs. THF wird $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (52.0 mg, 286 μmol) zugegeben und bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Der ausgefallene blassviolette Feststoff wird abfiltriert, je dreimal mit 2 ml Toluol, THF und Et_2O gewaschen und schließlich unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute des blassvioletten Rohprodukts: 127 mg (121 μmol , 76 %). Rotbraune Kristalle konnten durch Diffusion von Et_2O in eine DMF-Lösung erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Cu}_2$, 992.05):

ber.: C: 48.43 % H: 5.69 % N: 16.94 %

gef.: C: 47.91 % H: 6.06 % N: 16.90 %

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

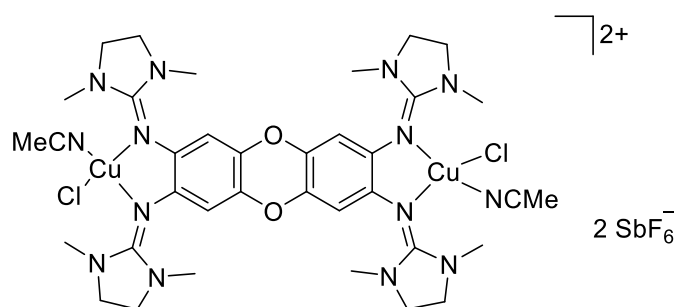
λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 262 (3.3775×10^4), 308 (2.8370×10^4), 355 (3.0898×10^4) nm.

UV-Vis (CH_3CN , $c = 1.39 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 274 (60190×10^4), 305 (10788×10^4) nm, 357 (8.759×10^3) nm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2925, 2885, 1588, 1568, 1530, 1481, 1417, 1383, 1326, 1268, 1239, 1174, 941, 816, 675 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.2.4. Synthese von $[(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2\text{2}](\text{SbF}_6)_2$ 

2 (100 mg, 159 μmol) und CuCl (41.1 mg, 286 μmol) werden in abs. CH_3CN (5 ml) suspendiert und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird NOSbF_6 (84.5 mg, 318 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 16 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit Et_2O (10 mL) überschichtet und über Nacht bei 4°C gelagert, wobei ein schwarzer Feststoff ausfällt. Dieser wird durch Filtration abgetrennt und mit Toluol, THF und Et_2O (je 3×2 mL) gewaschen. Es wurde ein schwarzes Pulver erhalten (158 mg, 114 μmol , 72 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_2\text{F}_{12}\text{Sb}_2$, 1469.29):

ber.: C: 31.32 % H: 3.65 % N: 14.21 %

gef.: C: 31.20 % H: 3.82 % N: 13.78 %

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

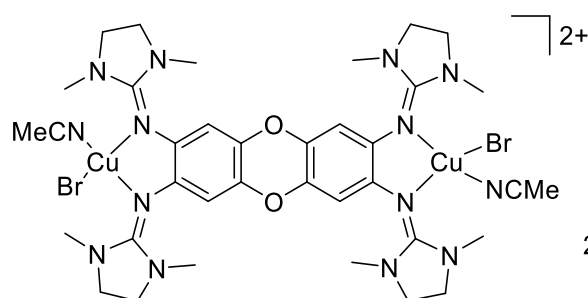
λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 226 (5.4653×10^4), 274 (2.1648×10^4), 358 (5.207×10^3) nm.

UV-Vis (CH_3CN , $c = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 206 (7.8515×10^4), 254 (5.6867×10^4), 353 (2.1210×10^4) nm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2934, 2887, 1540, 1480, 1413, 1379, 1295, 1271, 1237, 1172, 1026, 973, 936, 815, 658 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.2.5. Synthese von $[(\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{CN}))_2\mathbf{2}](\text{SbF}_6)_2$ 

2 (100 mg, 159 μmol) und CuBr (41.1 mg, 286 μmol) werden in 5 mL abs. CH_3CN suspendiert. Die graue Reaktionslösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend NOSbF_6 (84.5 mg, 318 μmol) zugegeben wobei sich das Reaktionsgemisch dunkel verfärbt. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktion mit Et_2O (10 mL) überschichtet und bei 4°C über Nacht gelagert, wobei ein dunkler Feststoff ausfällt. Dieser wird mittels Filtration abgetrennt, mit Toluol, THF und Et_2O (je 3×2 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wird ein schwarzes Pulver erhalten (149 mg, 149 μmol , 94%)

Elementaranalyse ($\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}$, 1469.29):

ber.: C:29.43 % H:3.43 % N: 13.35 %

gef.: C:29.93 % H:3.56 % N:13.53 %

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

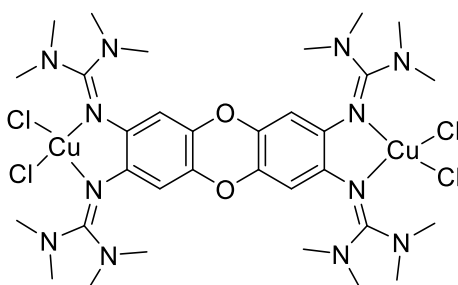
λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 235 (5.5804×10^4), 275 (2.8471×10^4), 356 (7.411×10^3) nm.

UV-Vis (CH_3CN , $c = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 206 (9.6963×10^4), 254 (5.6265×10^4), 356 (8.705×10^3) nm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2881, 1542, 1473, 1413, 1375, 1296, 1109, 1024, 973, 939, 853, 814, 658, 548 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.2.6. Synthese von $[(\text{CuCl}_2)_2\mathbf{1}]$ 

Zu einer Lösung von **1** (20.0 mg, 31.4 μmol) in CH_2Cl_2 wird CuCl_2 (8.00 mg, 59.7 μmol) gegeben und bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Die dunkelgrüne Lösung wird mit *n*-Pentan überschichtet und bei 4°C 48 h gelagert, wobei 24.0 g (26.5 μmol , 84%) grüne Kristalle entstehen.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ (905.74):

ber.: C:42.44 % H:5.79 % N:18.56 %

gef.: C:42.66 % H:5.85 % N:18.43 %.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

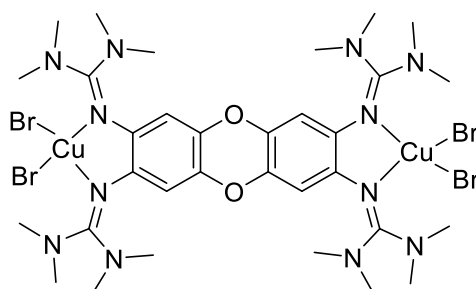
λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 236 (4.9631×10^4), 275 (6.0238×10^4), 316 (3.3388×10^4), 359 (3.1387×10^4), 737 (710) nm.

UV/Vis (CH_3CN , $c = 1.56 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 234 (1.1673×10^4), 273 (7.1312×10^4), 311 (4.0598×10^4), 357 (3.6380×10^4) 735 (702) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = -0.023 \text{ V}$, $E_{1/2,2} = 0.242 \text{ V}$, $E_{\text{Red},2} = -0.114 \text{ V}$, $E_{\text{Red},2} = 0.323 \text{ V}$,
 $E_{\text{Ox},1} = 0.821 \text{ V}$.

5.2.2.7. Synthese von [(CuBr₂)₂1]

1 (20 mg, 31.8 μmol , 1.00 eq) und CuBr_2 (14.0 mg, 63.0 μmol , 1.90 eq) werden in abs. CH_2Cl_2 (3 ml) gelöst und die Reaktion bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Anschließend wird die braune Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet und bei 3°C über Nacht gelagert, wodurch 28.0 mg (26.0 μmol , 82%) braune Kristalle entstehen.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 1083.56):

ber.: C: 35.47 % H: 4.84 % N:15.51 %.

gef.: C: 35.94 % H:4.84 % N:15.08 %.

UV/Vis (CH_3CN , $c = 2.01 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

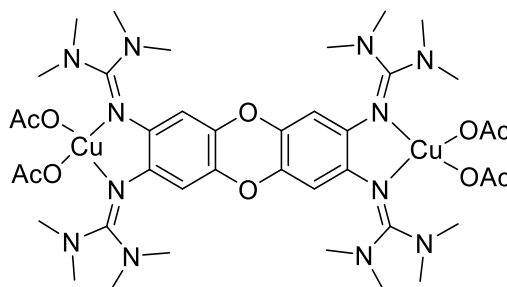
λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 273 (4.5011×10^4), 314 (2.9447×10^4), 356 (2.7765×10^4), 814 (1.207×10^3) nm.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , $c = 2.18 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 234 (4.9311×10^4), 276 (4.9307×10^4), 319 (3.5469×10^4), 360 (3.4656×10^4), 814 (1.205×10^3) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl , ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = -0.004 \text{ V}$, $E_{1/2,2} = 0.2710 \text{ V}$, $E_{\text{Red},2} = -0.823 \text{ V}$, $E_{\text{Red},2} = 0.446 \text{ V}$,
 $E_{\text{Ox},2} = 0.8246 \text{ V}$.

5.2.2.8. Synthese von [(Cu(OAc)₂)]

Cu(OAc)₂ (10.8 mg, 59.6 μmol, 1.90 eq) wird zu einer Lösung von **2** (20 mg, 159 μmol, 1.00 eq) in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt und anschließend mit *n*-Pentan überschichtet. Nach einem Tag können dunkelviolette Kristalle erhalten werden mit einer Kristallausbeute von 73% (23.0 mg, 23.0 μmol) erhalten werden.

Elementaranalyse (C₄₀H₆₄N₁₂O₁₀Cu₂, 1000.1):

ber.: C:48.04 % H:6.45 % N:16.81 %.

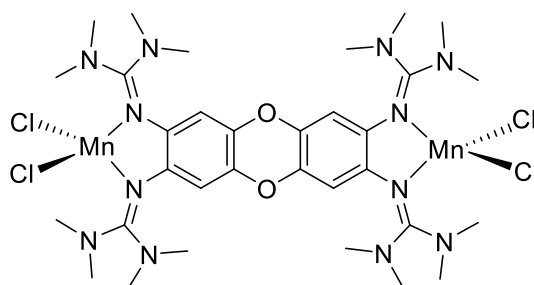
gef.: C:45.18 % H:6.06 % N:16.89 %.

UV/Vis (CH₃CN, $c = 2.06 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹, d = 1 cm):

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 243 (3.8396×10^4), 269 (4.4531×10^4), 313 (2.2811×10^4) nm, 358 (2.2454×10^4), 826 (87) nm.

UV/Vis (CH₂Cl₂, $c = 1.88 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹, d = 1 cm):

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 269 (4.4398×10^4), 316 (2.4117×10^4), 358 (2.2454×10^4) nm.

5.2.2.9. Synthese von [(MnCl₂)₂1]

MnCl₂ (19.8 mg, 157 μmol) und **1** (50.0 mg, 78.5 μmol) werden in 5 mL CH₂Cl₂ suspendiert und bei Raumtemperatur für 36 h gerührt, wobei ein brauner Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird mittels Filtration abgetrennt und der Feststoff mit Et₂O (3 × 2 mL) gewaschen. Farblose Kristalle können sowohl durch Überschichten einer CH₂Cl₂-Lösung mit *n*-Pentan, als auch durch Überschichten einer DMF-Lösung mit Et₂O erhalten werden. Die Kristallausbeute aus CH₂Cl₂-Lösung beträgt 74 % (62.0 mg, 69.8 μmol).

Elementaranalyse (C₃₂H₅₂N₁₂O₂Mn₂Cl₄, 880.46):

ber.: C:43.26 % H:5.90 % N:18.92 %.

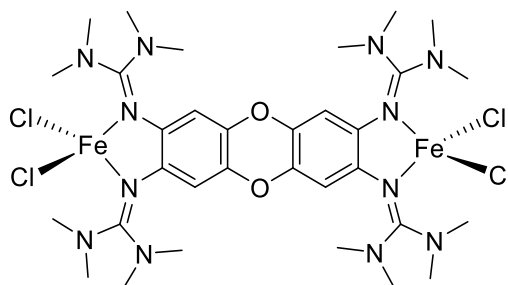
gef.: C 42.82 % H:5.90 % N:18.92 %.

UV/Vis (CH₂Cl₂, $c = 5.04 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹, $d = 1$ cm):

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 233 (4.9504×10^4), 271 (2.9782×10^4), 300 (1.9130×10^4), 353 (9.992×10^3) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, ⁿBu₄NPF₆, auf Fc⁺/Fc referenziert):

$E_{1/2} = 0,085$ V, $E_{Ox,1} = 0.367$ V.

5.2.2.10. Synthese von $[(\text{FeCl}_2)_2\mathbf{1}]$ 

FeCl_2 (19.9 mg, 157 μmol) wird zu einer Suspension von **1** (50.0 mg, 78.5 μmol) in CH_3CN gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt, wobei ein dunkelgrüner Feststoff ausfällt. Die Lösung wird mittels Filtration abgetrennt und der verbleibende Feststoff in CH_2Cl_2 gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet, wobei dunkelgrüne Kristalle in 83% (58.0 mg, 65.1 μmol) Ausbeute entstehen.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_4$, 890.34):

ber.: C:43.17 % H:5.89 % N:18.88 %

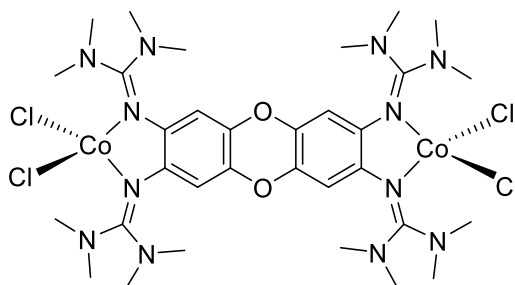
gef.: C:42.63 % H:5.98 % N:18.51 %

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 5.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 241 (3.7470×10^4), 269 (2.9054×10^4), 304 (1.5227×10^4), 354 (1.2773×10^4), 753 (2.511×10^3).

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{\text{Ox},1} = -0.103 \text{ V}$, $E_{\text{Ox},2} = 0.028 \text{ V}$, $E_{\text{Ox},3} = -0.219 \text{ V}$, $E_{\text{Ox},4} = 0.805 \text{ V}$, $E_{\text{Red},1} = -1.095 \text{ V}$, $E_{\text{Red},2} = -0.142 \text{ V}$, $E_{\text{Red},4} = -0.118 \text{ V}$.

5.2.2.11. Synthese von [(CoCl₂)₂1]

CoCl₂ (20.1 mg, 157 μmol) wird zu einer Suspension von **1** (50.0 mg, 78.5 μmol) gegeben und die Reaktionslösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine blaue Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird nach beendeter Reaktion unter vermindertem Druck entfernt und der türkisfarbene Feststoff in CH₂Cl₂ gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Nach einem Tag können türkisfarbene Kristalle in einer Ausbeute von 96% (68.0 mg, 75.8 μmol) erhalten werden.

Elementaranalyse C₃₂H₅₂N₁₂O₂Co₂Cl₄, 896.52):

ber.: C:42.87 % H:5.85 % N:18.75 %

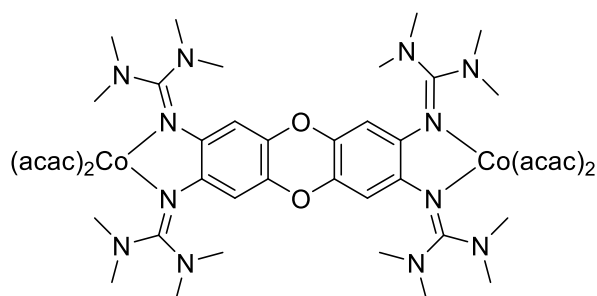
gef.: C:42.46 % H:5.84 % N:18.55 %.

UV-Vis (CH₂Cl₂, $c = 1.23 \cdot 10^{-5}$ mol·L⁻¹, $d = 1$ cm):

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 240 (1.7144×10^4), 270 (1.2261×10^4), 348 (6.465×10^3), 548 (26), 566 (25), 623 (26), 661 (29) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, ⁿBu₄NPF₆, auf Fc⁺/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = 0.030$ V, $E_{1/2,2} = 0.267$ V, $E_{\text{Red},1} = 0.426$ V, $E_{\text{Ox},1} = 0.645$ V.

5.2.2.12. Synthese von [(Co(acac)₂)₂1]

Zu einer Lösung von **1** (50.0 mg, 94.2 μmol) in CH₃CN wird Co(acac)₂ (23.88 mg, 188 μmol) gegeben und die Lösung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das rotorangene Pulver dreimal mit Et₂O gewaschen. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus gesättigter CH₃CN Lösung erhalten werden. Ausbeute: 68.0 mg, 59.2 μmol 92%

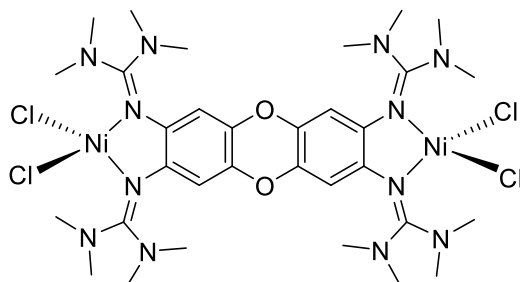
Elementaranalyse (C₅₄H₈₄N₁₂Co₂O₈, 1147.21):

ber.: C:56.54 % H:7.38 % N:14.65 %

gef.: C:55.90 % H:7,67 % N:14.35 %.

UV-Vis (CH₂Cl₂, $c = 4.01 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹, $d = 1$ cm):

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 285 (1.5968×10^4), 368 (1.3459×10^4), 493 (1.511×10^3), 526 (1.417×10^3), 568 (1.449×10^3) nm.

5.2.2.13. Synthese von $[(\text{NiCl}_2)_2\mathbf{1}]$ 

$\text{NiCl}_2(\text{dme})_2$ (48.7 mg, 157 μmol) wird zu einer Suspension von **2** (50.0 mg, 78.5 μmol) in CH_3CN gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein dunkelgrüner Feststoff ausfällt. Die Lösung wird mittels Filtration abgetrennt und der verbleibende Feststoff in CH_2Cl_2 gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet wobei rote Kristalle entstanden in einer Ausbeute von 82% (58.0 mg, 64.7 μmol) entstehen.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 7.06$ (s, CH_{ar}), 41.01 (s, CH_3) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Ni}_2\text{Cl}_4$, 896.04):

gef.: C:42.89 % H:5.85 % N:18.76 %

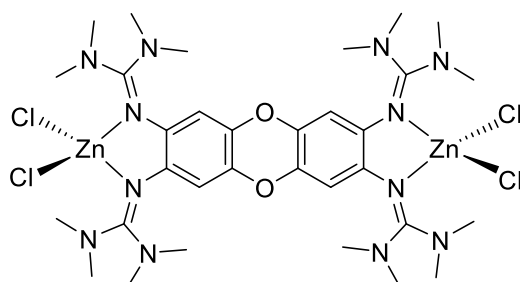
gef.: C:42.37 % H:5.89 % N:18.97 %.

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 7.01 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 255 (2.8079×10^4), 271 (2.8302×10^4), 301 (2.1587×10^4), 348 (1.7482×10^4), 461 (996), 583 (272).

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl , ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{\text{Ox},1} = -0.153$, $E_{\text{Ox},2} = 0.256$, $E_{\text{Ox},3} = 0.622$, $E_{\text{Ox},4} = 0.837$, $E_{\text{Red},1} = 0.322$, $E_{\text{Red},2} = -0.023$, $E_{\text{Red},3} = -0.203 \text{ V}$.

5.2.2.14. Synthese von $[(ZnCl_2)_2\mathbf{1}]$ 

Zinkchlorid (21.4 mg, 157 μmol) wird zu einer Suspension von **1** (50.0 mg, 78.5 μmol) in CH_3CN gegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 16 h gerührt, was zu einer farblosen Suspension führt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit CH_3CN gewaschen und anschließend in DMF gelöst und mit Et_2O überschichtet. Nach 16 h bei Raumtemperatur konnten farblose Kristalle erhalten werden (62.3 mg, 68.5 μmol , 87%).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 6.06$ (s, H_{Ar}), 2.93 (s, H_{Me}) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 163.92$ (C_{q} Guanidin), 136.68 (C_{Ar}), 135, 07 (C_{Ar}), 106,79 (C_{Ar}), 40.29 (C_{Me}) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Zn}_2\text{Cl}_4$, 909.41):

ber.: C:42.26 % H:5.76 % N:18.48 %

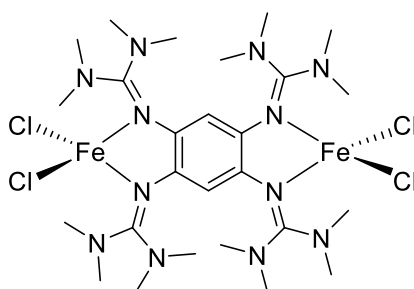
gef.: C:42.63 % H:5.89 % N:18.49 %.

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 7.01 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 240 (3.2505×10^4), 273 (3.1487×10^4), 298 (1.9061×10^4), 353 (1.6229×10^4).

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl , $^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2,1} = 0.118 \text{ V}$, $E_{1/2,2} = 0.293 \text{ V}$, $E_{\text{Red},1} = 0.456 \text{ V}$, $E_{\text{Ox},1} = 0.588 \text{ V}$, $E_{\text{Ox},2} = 0.780 \text{ V}$.

5.2.2.15. Synthese von $[(\text{FeCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ 

Zu einer Lösung von **ttmgb** (50.0 mg, 94.2 μmol) in CH_3CN wird FeCl_2 (23.88 mg, 188 μmol) gegeben. Die Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird mittels Filtration entfernt. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Überschichten einer gesättigten CH_2Cl_2 Lösung mit *n*-Pentan in einer Ausbeute von 68.0 mg (86.7 μmol , 92%) erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 9.98$ (s, H_{Ar}), 20.1 (s, H_{Me}) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Fe}_2\text{Cl}_4$, 784.26):

ber.: C:39.80 % H:6.43 % N:21.43 %

gef.: C:39.88 % H:6.45 % N:21.25 %.

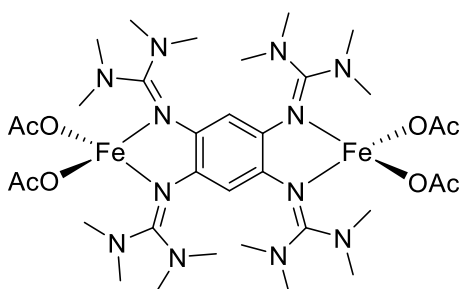
UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 1.03 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 233 (2.4231×10^4), 282 (1.4578×10^4), 346 (1.2079×10^4) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2} = -0.233 \text{ V}$, $E_{\text{Red},1} = -0.478 \text{ V}$, $E_{\text{Red},2} = -0.557 \text{ V}$, $E_{\text{Ox},1} = -0.478 \text{ V}$,

$E_{\text{Ox},1} = 0.662 \text{ V}$.

5.2.2.16. Synthese von $[(\text{Fe}(\text{OAc})_2)_2\text{ttmgb}]$ 

Zu einer Lösung von **ttmgb** (50.0 mg, 94.2 μmol) in CH_3CN wird $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ (2.88 mg, 188 μmol) gegeben. Die Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein grüner Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff in CH_2Cl_2 gelöst und mit n-Pentan überschichtet und bei Raumtemperatur 48 h gelagert, wobei braune zur Röntgenkristallstruktur geeignete Kristalle in einer Ausbeute von 63.9 mg (72.7 μmol , 77%) entstehen.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 9.98$ (s, CH_{Ar}), 20.1 (s, H_{Me}) ppm.

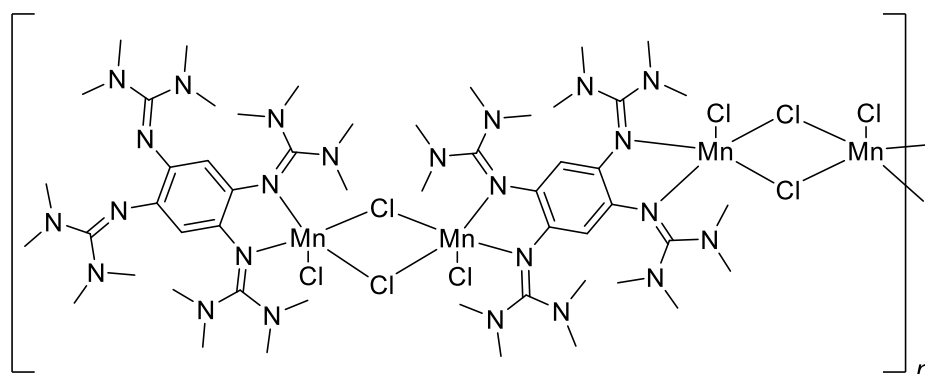
Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_8$, 878.64):

ber.: C: 46.48 % H: 7.11 % N: 19.13 %

gef.: C:46.78 % H:7.45 % N:19.43 %.

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 4.01 \times 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$, $d = 1$ cm):

λ_{max} (ϵ in L·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$) = 238 (7.5040×10^4), 277 (5.1623×10^4), 337 (3.6846×10^4), 700 (1.176×10^3) nm.

5.2.2.17. Synthese von $[(\text{MnCl}_2)_2 \text{ttmgb}]_n$ 

MnCl_2 (23.7 mg, 188 μmol) wird zu einer Lösung von **ttmgb** (50.0 mg, 94.2 μmol) in CH_3CN gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird mittels Filtration entfernt und der gelbe Feststoff mit CH_3CN , THF und Et_2O gewaschen. Gelbe, zur Röntgenkristallstruktur geeignete, Kristalle können durch Überschichten einer gesättigten CH_2Cl_2 Lösung mit *n*-Pentan in einer Ausbeute von 64.3 mg (81.9 μmol 87%) erhalten werden.

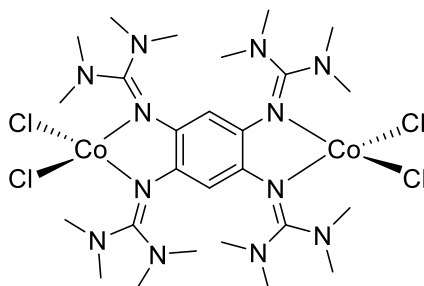
Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Mn}_2\text{Cl}_4$, 782.45):

ber.: C:39.80 % H:6.43 % N:21.43 %

gef.: C:39.88 % H:6.45 % N:21.25 %.

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 4.02 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 280 (1.7188×10^4), 324 (1.0552×10^4), 369 (6.162×10^3), 575 (494) nm.

5.2.2.18. Synthese von $[(\text{CoCl}_2)_2\text{ttmgb}]$ 

CoCl_2 (24.5mg, 188 μmol) wird zu einer Lösung von **ttmgb** (50.0 mg, 94.2 μmol) in CH_3CN gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt, wobei ein blauer Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird mittels Filtration entfernt und der blaue Feststoff mit CH_3CN , THF und Et_2O gewaschen. Blaue Kristalle konnten durch Übersichten einer gesättigten Lösung in CH_2Cl_2 mit *n*-Pentan in einer Ausbeute von 67.6 mg (85.6 μmol , 91%) erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Co}_2\text{Cl}_4$, 790.44):

ber.: C:39.51 % H:6.38 % N:21.26 %

gef.: C:39.72 % H:6.65 % N:21.44 %.

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 2.03 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 240 (1.3539×10^4), 284 (8.285×10^3), 335 (7.486×10^3), 550 (233), 566 (224), 625 (250), 663 (282) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2} = -0.168 \text{ V}$, $E_{\text{Red},1} = -0.580 \text{ V}$, $E_{\text{Ox},1} = 0.128 \text{ V}$.

Literaturverzeichnis

- [1] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440-1459.
- [2] R. Khan, Y. Nishina, *Nanoscale* **2021**, *13*, 36-50.
- [3] Q. Li, M. Horn, Y. Wang, J. Macleod, N. Motta, J. Liu, *Materials* **2019**, *12*, 703.
- [4] P. J. Cappillino, H. D. Pratt, N. S. Hudak, N. C. Tomson, T. M. Anderson, M. R. Anstey, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300566.
- [5] J. A. Kowalski, L. Su, J. D. Milshtein, F. R. Brushett, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2016**, *13*, 45-52.
- [6] G. Kwon, Y. Ko, Y. Kim, K. Kim, K. Kang, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 4423-4433.
- [7] C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdagner, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2846-2852.
- [8] A. Caneschi, A. Dei, F. F. d. Biani, P. Gütlich, V. Ksenofontov, G. Levchenko, A. Hofer, F. Renz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3926-3930.
- [9] C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3136-3138.
- [10] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1790-1791.
- [11] U. Wild, F. Schön, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16410-16413.
- [12] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940-1952.
- [13] H.-J. Himmel, *Synlett* **2018**, *29*, 1957-1977.
- [14] D. F. Schrempf, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16187-16199.
- [15] 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.
- [16] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3408-3412.
- [17] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151-177.
- [18] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651-5655.
- [19] T. Kowalik-Jankowska, H. Kozłowski, E. Farkas, I. Sóvágó, in *Nickel and Its Surprising Impact in Nature*, **2007**, pp. 63-107.
- [20] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362-2372.
- [21] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4177-4182.
- [22] R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10928-10935.
- [23] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492.
- [24] S. Herres-Pawlis, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, *57*, 20-23.

-
- [25] O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83-108.
- [26] J. T. Brosnan, M. E. Brosnan, *Mol. Genet. Metab.* **2010**, *100*, S49-S52.
- [27] H. Dugas, C. Penney, *Bioorganic Chemistry*, Springer, New York, NY, New York, **1981**.
- [28] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918-926.
- [29] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1937-1948.
- [30] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964-6971.
- [31] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91-141.
- [32] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2009-2017.
- [33] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11456-11459.
- [34] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985.
- [35] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Floerke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511-2517.
- [36] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14.
- [37] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5645-5651.
- [38] D. J. Aitken, A. Albinati, A. Gautier, H.-P. Husson, G. Morgant, D. Nguyen-Huy, J. Kozelka, P. Lemoine, S. Ongeri, S. Rizzato, B. Viossat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3327-3334.
- [39] U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1419-1426.
- [40] Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. N. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1704-1712.
- [41] S. Sauer, N. Steinke, A. Baro, S. Laschat, F. Giesselmann, W. Kantlehner, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1909-1915.
- [42] S. Kagabu, H. Matsuno, *J. Agric. Food. Chem.* **1997**, *45*, 276-281.
- [43] T. Güthner, B. Mertschenk, B. Schulz, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, WILEY-VCH, **2006**.
- [44] U. P. D. S. U. Group, *Lancet* **1998**, *352*, 854-865.
- [45] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1302-1314.
- [46] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5907-5914.
- [47] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4833-4845.
- [48] L. Lohmeyer, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5834-5845.
- [49] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 115-126.

-
- [50] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Hertel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3467-3485.
- [51] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9876-9896.
- [52] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 163-171.
- [53] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 115-126.
- [54] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1620-1631.
- [55] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578-8590.
- [56] C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3781-3785.
- [57] S. Schneider, J. M. Gotthardt, L. Steuer, S. Leingang, H.-J. Himmel, J. Zaumseil, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 7485-7493.
- [58] U. Wild, C. Neuhäuser, S. Wiesner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5914-5925.
- [59] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4783-4789.
- [60] H. Herrmann, A. Ziesak, U. Wild, S. Leingang, D. Schrempp, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 351-365.
- [61] D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11636-11648.
- [62] D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13607-13611.
- [63] L. Lohmeyer, F. Schön, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10415-10422.
- [64] S. Haaf, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 959-970.
- [65] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336-1350.
- [66] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 99-125.
- [67] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827-835.
- [68] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 695-704.
- [69] B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3671-3679.
- [70] C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröcker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3156-3167.

-
- [71] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1593-1604.
- [72] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4770-4782.
- [73] L. Lohmeyer, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**.
- [74] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111-19125.
- [75] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9430-9441.
- [76] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3791-3800.
- [77] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3102-3108.
- [78] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, B. Eberle, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6039-6050.
- [79] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15828-15839.
- [80] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16494-16503.
- [81] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10438-10445.
- [82] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 3660-3667.
- [83] U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4848-4860.
- [84] R. Lorenz, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11016-11029.
- [85] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4220-4233.
- [86] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 163-171.
- [87] H.-J. Himmel, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *481*, 56-68.
- [88] J. J. W. J. M. Mayer, L. G. Arnaut, S. Brenner, S. Hay, D. J. Heyes, N. S. Scrutton, S. Fukuzumi, H. Kotani, M. Barroso, S. J. Formosinho, *Proton-Coupled Electron Transfer, A Carrefour of Chemical Reactivity Traditions*, Royal Society of Chemistry, M. RSC Publishing, **2012**.
- [89] S. Y. Reece, D. G. Nocera, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 673-699.
- [90] S. Y. Reece, J. M. Hodgkiss, J. Stubbe, D. G. Nocera, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **2006**, *361*, 1351-1364.
- [91] A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3381-3465.
- [92] V. R. I. Kaila, M. I. Verkhovsky, M. Wikström, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 7062-7081.
- [93] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961-7001.
- [94] I. Siewert, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15078-15091.

- [95] I. Zaharieva, J. M. Wichmann, H. Dau, *J. Biol. Chem.* **2011**, *286*, 18222-18228.
- [96] 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.
- [97] M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004-5064.
- [98] M. Sjödin, S. Styring, B. Åkermark, L. Sun, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3932-3936.
- [99] D. L. Jenson, A. Evans, B. A. Barry, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12599-12604.
- [100] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040-1044.
- [101] R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1102*, 269-352.
- [102] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, J. Barber, K. Maghlaoui, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831-1838.
- [103] U. Wild, S. Federle, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11971-11976.
- [104] U. Wild, F. Schön, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16630-16633.
- [105] U. Wild, O. Hübner, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15988-15992.
- [106] J.-P. Cheng, Y. Lu, X. Zhu, L. Mu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6108-6114.
- [107] U. Wild, O. Hübner, L. Greb, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 5910-5915.
- [108] T.-A. Chen, R.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8023-8027.
- [109] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *208*, 357-372.
- [110] M. M. Walczak, D. A. Dryer, D. D. Jacobson, M. G. Foss, N. T. Flynn, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1195.
- [111] S. Fukuzumi, K. Ishikawa, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 751.
- [112] C. J. Murray, T. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7426-7427.
- [113] S. Maddala, S. Mallick, P. Venkatakrishnan, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8958-8972.
- [114] S. Mallick, S. Maddala, K. Kollimalayan, P. Venkatakrishnan, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 73-93.
- [115] M. Schickinger, M. Siegert, Y. Morgenstern, F. Zischka, K. Stierstorfer, A. Kornath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1564-1569.
- [116] P. Walter, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11943-11956.
- [117] U. Wild, P. Walter, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16504-16513.
- [118] J. Hornung, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 39323-39329.
- [119] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132.
- [120] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, *1978*, 155-158.
- [121] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.

-
- [122] R. G. Denkewalter, Kolc, J., Lukasavage, W. J., in *US Patent, Vol. 4289872A 19810915*, Allied Corp, USA, **1981**.
- [123] S. M. C. Aharoni, C. R., III; Walsh, E. K., *Macromolecules* **1982**, *15*, 1093–1098.
- [124] H. D. Baker, J.; Hall, M.; Kallos G.; Martin S.; Roeck J.; Ryder, J.; Smith, P.; Tomalia, D. A., *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132.
- [125] C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
- [126] M. V. Walter, M. Malkoch, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4593.
- [127] S. K. Vashist, *J. Nanomed. Nanotechnol* **2013**, *4*.
- [128] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665-1688.
- [129] M. Sowinska, Z. Urbanczyk-Lipkowska, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2168.
- [130] D. A. D. Thomalia, H. D.; , *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193.
- [131] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1306-1308.
- [132] A. W. Van Der Made, P. W. N. M. Van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1400.
- [133] J. T. Roovers, P. M.; Zhou, L. L., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 182-183.
- [134] T. K. Nagasaki, O.; Ukon, M; Arimori, S; Hamachi, I; Shinkai, S, *Perkin Trans.* **1994**, *1*, 75-81.
- [135] M. C. Mammen, Seok-Ki; Whitesides, George M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2754-2794.
- [136] P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *106*, 1821-1824.
- [137] R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3978-3979.
- [138] Y. J. Tomoyose, Dong-Lin ; Jin, Ren-Hua ; Aida, Takuzo ; Yamashita, Takashi ; Horie, Kazuyuki ; Yashima, Eiji ; Okamoto, Yoshio, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5236-5238.
- [139] P. J. Dandliker, F. O. Diederich, A. Zingg, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1773-1801.
- [140] R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1260-1262.
- [141] W.-S. Li, T. Aida, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6047-6076.
- [142] P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2725-2728.
- [143] R. J. Kassner, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2674-2677.
- [144] D.-L. Jiang, T. Aida, *Chem. Commun.* **1996**, 1523.
- [145] M. H. Sayahi, F. Shamkhani, M. Mahdavi, S. Bahadorikhalili, *Starch - Stärke* **2021**, *73*, 2000257.
- [146] Q. Ling, F. Zhen, D. Astruc, H. Gu, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100049.
- [147] D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991-3024.
- [148] H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 39-46.
- [149] Q.-S. Hu, V. Pugh, M. Sabat, L. Pu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7528-7536.
- [150] P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708-5711.

- [151] A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. Dubois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5482-5490.
- [152] S. C. Bourque, H. Alper, E. M. A. Leo, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 956-957.
- [153] J. W. Kriesel, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1171-1179.
- [154] Y. Pan, W. T. Ford, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3731-3738.
- [155] M. R. Leduc, C. J. Hawker, J. Dao, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11111-11118.
- [156] H. Beerens, F. Verpoort, L. Verdonck, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *151*, 279-282.
- [157] R. Djeda, C. Ornelas, J. Ruiz, D. Astruc, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6085-6101.
- [158] D. Astruc, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 255-267.
- [159] J. Ruiz, D. Astruc, *C. R. Acad. Sci. II C* **1998**, *1*, 21-27.
- [160] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4607-4609.
- [161] C. Ornelas, J. Ruiz, D. Astruc, *Organometallics* **2009**, *28*, 2716-2723.
- [162] C. Valério, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2588-2589.
- [163] A. E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5015-5027.
- [164] C. Ornelas, J. R. Aranzaes, L. Salmon, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 50-64.
- [165] D. Astruc, E. Boisselier, C. T. Ornelas, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1857-1959.
- [166] D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss, D. Volkmer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1837-1848.
- [167] U. J. Kelly Chichak, Neil R. Branda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 357-368.
- [168] M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 83-90.
- [169] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3791-3800.
- [170] L. Steuer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9467-9482.
- [171] E. Y. Chermova, G. A. Mokrushina, O. N. Chupakhin, S. K. Kotovskaya, V. I. Il'Enko, O. T. Andreeva, E. I. Boreko, G. V. Vladyko, L. V. Korobchenko, A. D. Garagulya, V. M. Dukhovnaya, *Pharm. Chem. J.* **1991**, *25*, 44-47.
- [172] M. Schütze, *Angew. Chem.* **2006**, *70*, 697-699.
- [173] D. B. G. Williams, M. Lawton, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 8351-8354.
- [174] *OriginPro, Version 2021b*, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2021**.
- [175] 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.
- [176] *MestReNova, v14.2.0*, Mestrelab Research S.L., **2020**, www.mestrelab.com.
- [177] *Saint*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**.
- [178] Z. Otwinowski, W. Minor, *DENZO-SMN, Methods Enzymol. Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*, Academic Press, **1997**.

-
- [179] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3-10.
- [180] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [181] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [182] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**, <http://shelx.uni-goettingen.de>.
- [183] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [184] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.
- [185] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171-179.
- [186] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [187] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **1952**, *214*, 451-465.
- [188] M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746-1757.
- [189] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. Van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński, J. M. Yu, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107.
- [190] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [191] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91-100.
- [192] *TURBOMOLE, Vers. 7.5*, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007, **2020**, <http://www.turbomole.com>.
- [193] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [194] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152.
- [195] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [196] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [197] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *Gauss View*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [198] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 4285-4291.
- [199] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514-518.
- [200] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.

- [201] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 119-124.
- [202] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2011, 1, 699-709.
- [203] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1993, 799-805.
- [204] *Chemcraft, graphical software for visualization of quantum chemistry computations*, <https://www.chemcraftprog.com>.

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
Äq.	Äquivalent(e)
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr
ber.	berechnet
BP86	Becke88-Perdew86
bzw.	beziehungsweise
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CH ₃ CN	Acetonitril
COSMO	<i>Conductor-like screening model</i>
CV	Cyclovoltammetrie
d	dublett
DIC	Diisopropylcarbodiimid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	<i>Electron Ionisation</i>
ESI	<i>Electron Spray Ionisation</i>
Et	Ethyl-Gruppe
<i>et. al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
ESR	Elektronenspinresonanz
exp.	Experimentell
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium

gef.	gefunden
GFA	Guanidinofunktionalisierte Aromaten
hdmeqb	Hexakis-(dimethylethylenguanidino)benzol
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Höchstes bestztes Molekülorbital)
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i> (Pearson Konzept)
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
htmgf	Hexakis(tetramethylguanidino)triphenylen
ⁱ Pr	Isopropyl-Gruppe
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
<i>m-</i>	<i>meta-</i>
m	Multipllett
Me	Methyl-Gruppe
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
MW	<i>Molecular weight</i> (Molekulargewicht)
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<i>o-</i>	ortho
<i>p-</i>	para
PCET	Protonen gekoppelter Elektronentransfer
Ph	Phenyl-Gruppe
ppm	<i>parts per million</i> (10 ⁻⁶)
q	quartett
rel.	relativ
r	reversibel
RIET	Redox Induzierter Elektronentransfer

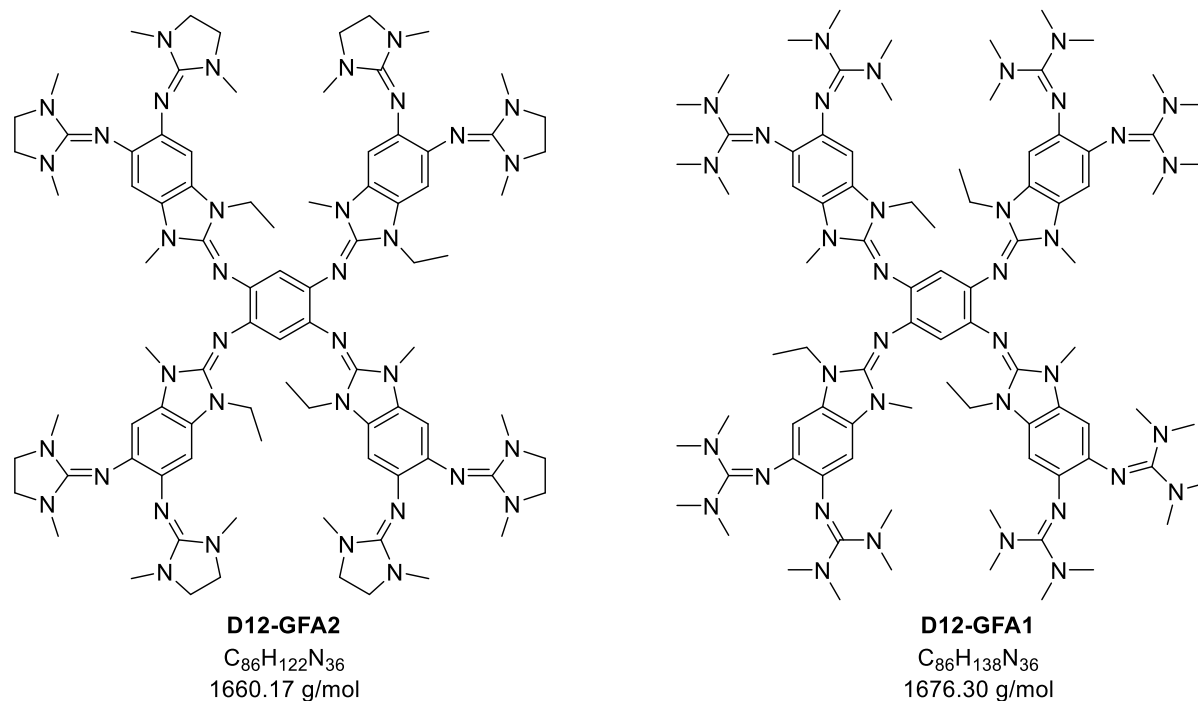
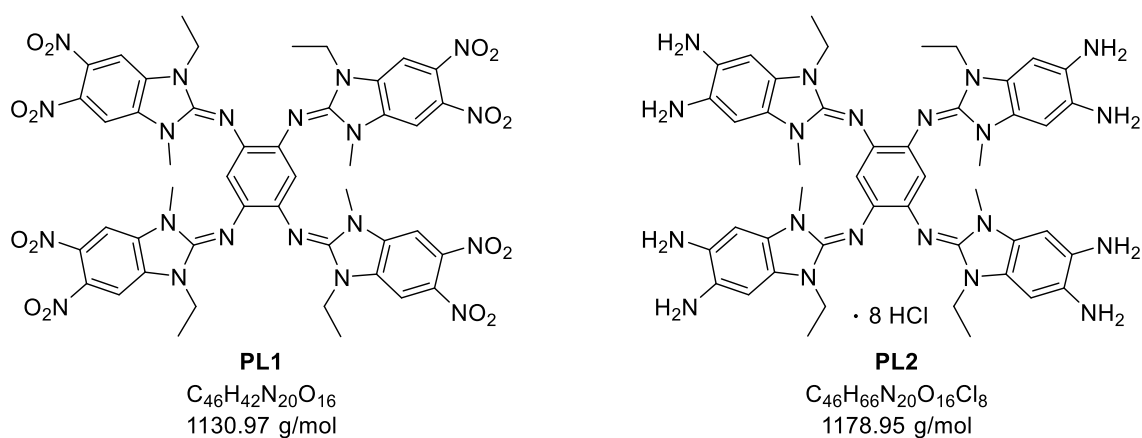
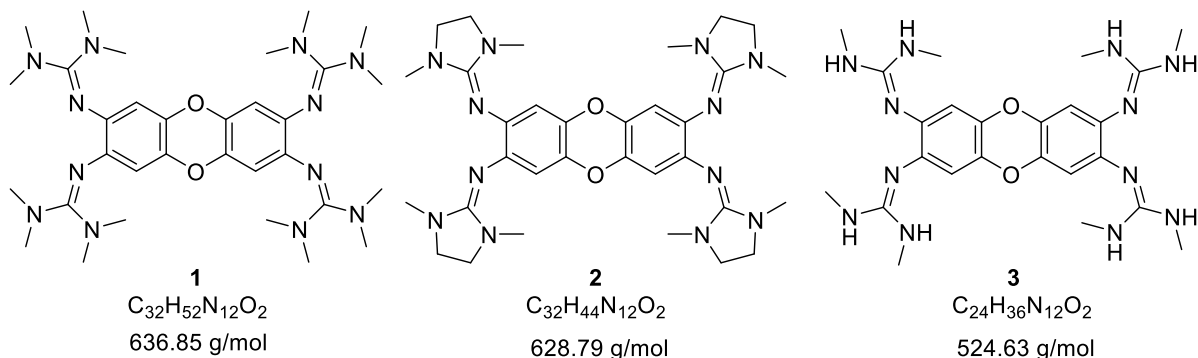
s	Singulett
SCE	<i>Saturated Calomel Elektrode</i>
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
SVP	<i>Split Valence Polarization</i>
t	Triplett
TDDFT	<i>time dependent density functional theory</i> , zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
THF	Tetrahydrofuran
Tf	Trifluormethansulfonyl-Gruppe
Tdipgd	1,2,4,5-Tetrakis(diisopropylguanidino)benzol
tdmbb	1,2,4,5-Tetrakis-(1,3-dimethyl-2-benzimidazol)benzol
tdmegd	1,2,4,5-Tetrakis-(dimethylethylen)benzol
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgf	1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)fluoren
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
ttmgph	2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin
TZVP	<i>Triple Zeta Valence Polarization</i>
^t Bu	tertiär-Butyl-Gruppe
<i>o</i> -DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol
UV-Vis	<i>Ultraviolet-Visible</i>
VT	<i>Variable temperature</i>

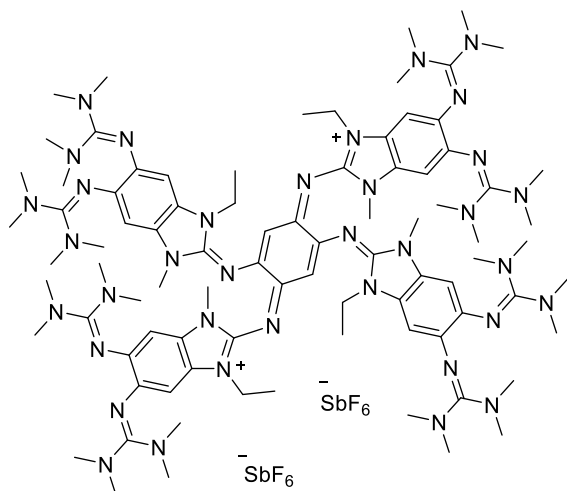
B Symbolverzeichnis

$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius, Einheit der Temperatur
\AA	Ångström ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$), Einheit der Länge
B	Magnetische Flussdichte
cm^{-1}	Wellenzahl, Einheit der Energie
$E_{1/2}$	Halbwertspotential 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
g	Landé-Faktor, auch gyromagnetischer Faktor oder g -Faktor
G	Gauß, Einheit der magnetischen Flussdichte B (CGS-System)
$J_{\text{A-B}}$	Magnetische Kopplungskonstante zwischen den Kernen A und B in cm^{-1}
K	Kelvin, SI-Einheit der Temperatur
k	Geschwindigkeitskonstante in s^{-1}
k_{b}	Boltzmannkonstante
kJ	Kilojoule, Einheit der Energie
L	Liter, Volumeneinheit
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis in der Massenspektrometrie
mg	Milligramm, SI-Einheit der Masse
Mol	Mol, SI-Einheit der Stoffmenge
nm	Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), Einheit der Länge
Oe	Oersted, Einheit der magnetischen Feldstärke H
ppm	<i>parts per million</i> (Teile einer Million)
s	Sekunde, Einheit der Zeit
T	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ oder Kelvin
T	Tesla, Einheit der magnetischen Flussdichte B
V	Volt, Einheit der Spannung
δ	chemische Verschiebung in ppm
ΔG	Differenz der Bildungsenthalpie in kJ mol^{-1}

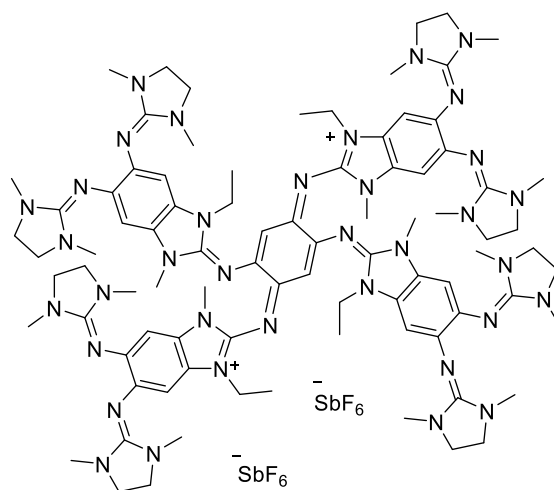
ε	Molarer Extinktionskoeffizient in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
ε_r	Relative Permittivität oder auch elektrische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge in nm
μ_{eff}	Effektives Magnetisches Moment in μ_B
μ_B	Bohrsches Magneton ($9.274009994 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1} , Einheit der Energie
χ	Magnetische Suszeptibilität

C Verbindungsverzeichnis

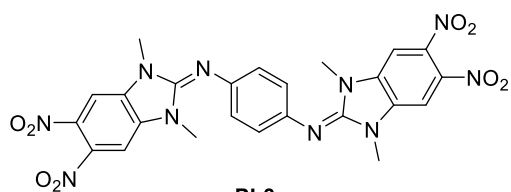




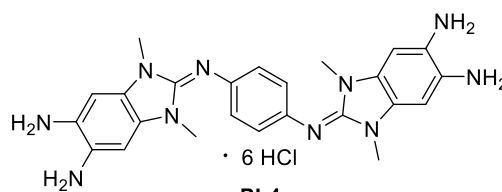
(D12-GFA1)Sb₂F₁₂
 $C_{86}H_{138}N_{36}Sb_2F_{12}$
 2147.80 g/mol



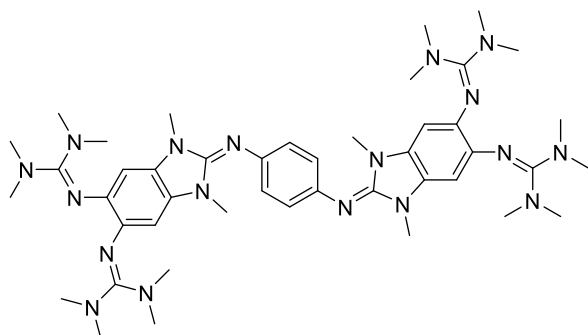
(D12-GFA2)Sb₂F₁₂
 $C_{86}H_{122}N_{36}Sb_2F_{12}$
 2131.67 g/mol



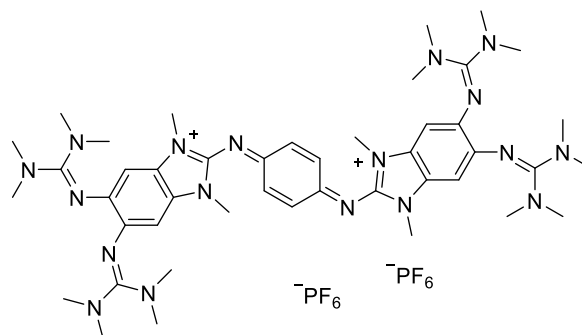
PL3
 $C_{24}H_{20}N_{10}O_8$
 576.49 g/mol



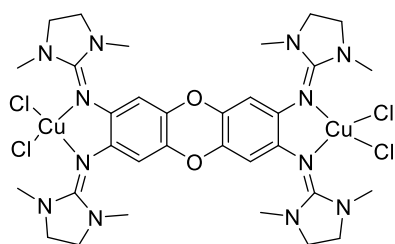
PL4
 $C_{24}H_{34}N_{10}Cl_6$
 675.32 g/mol



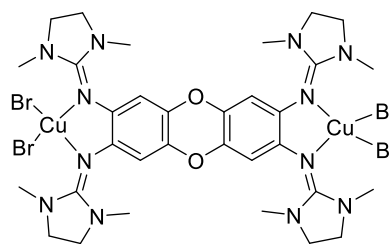
D6-GFA1
 $C_{44}H_{68}N_{18}$
 849.15 g/mol



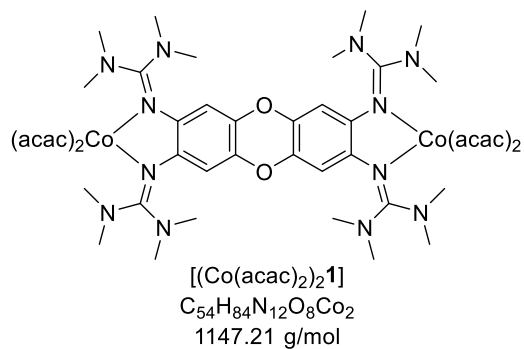
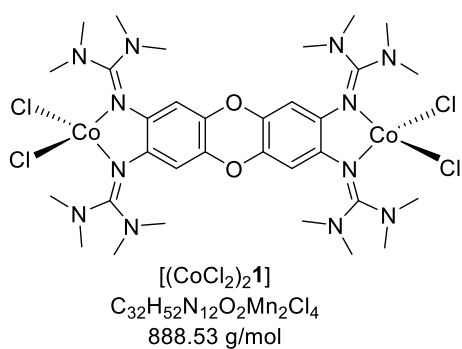
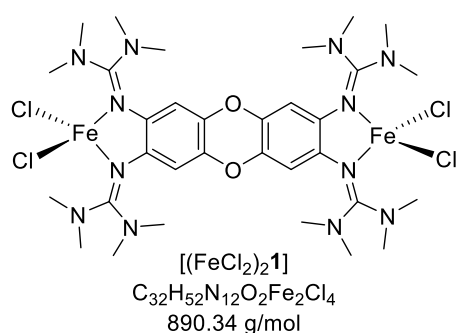
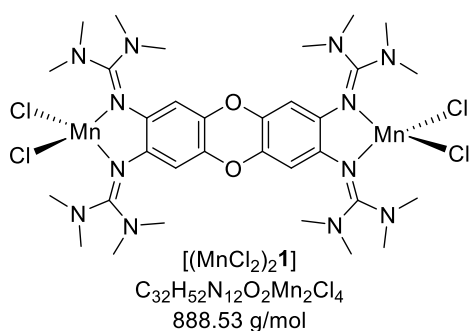
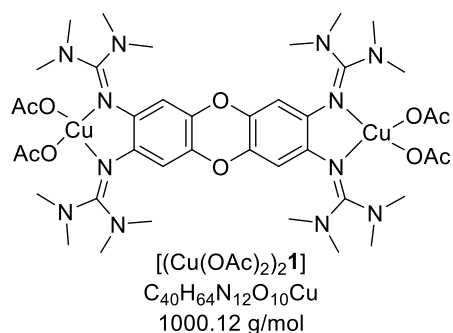
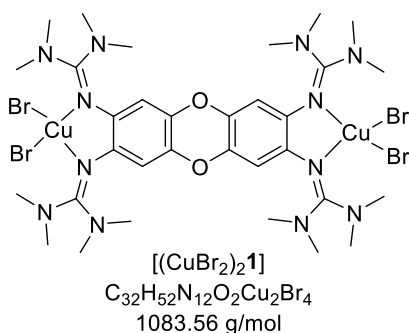
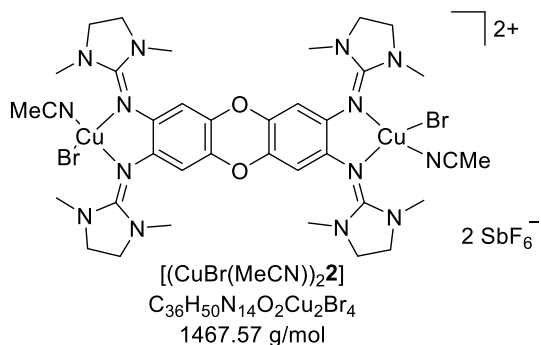
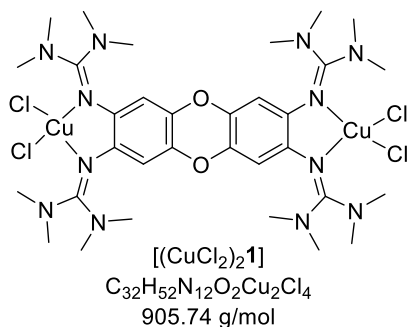
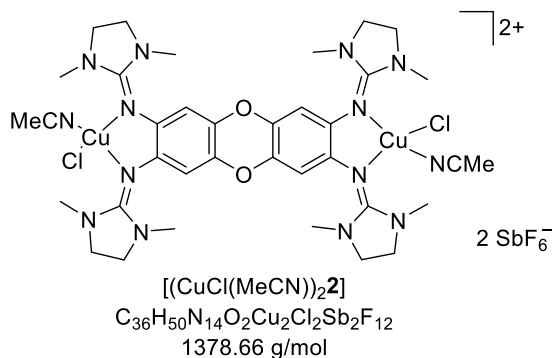
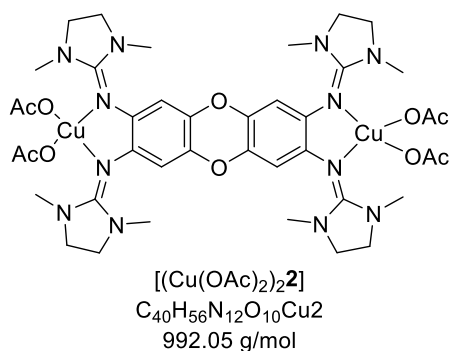
(D6-GFA1)P₂F₁₂
 $C_{44}H_{68}N_{18}P_2F_{12}$
 1139.08 g/mol

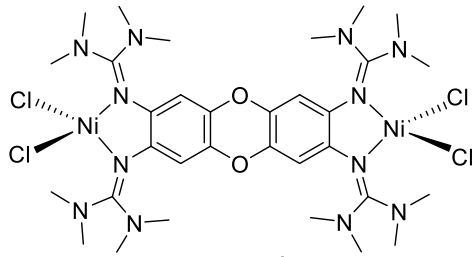


[(CuCl₂)₂]₂
 $C_{32}H_{44}N_{12}O_2Cu_2Cl_4$
 897.68 g/mol

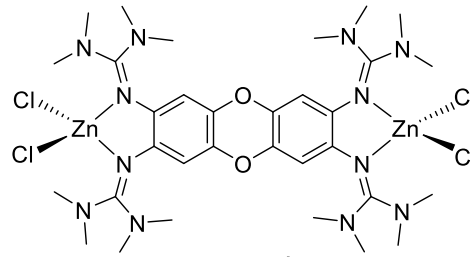


[(CuBr₂)₂]₂
 $C_{32}H_{44}N_{12}O_2Cu_2Br_4$
 1075.49 g/mol

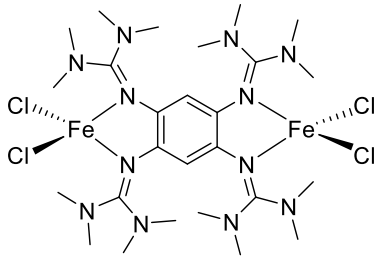




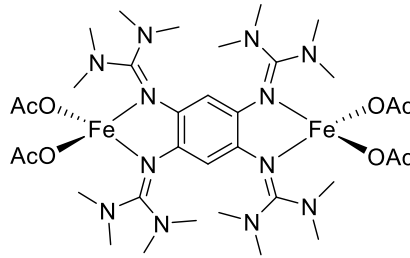
[NiCl₂]₂1
 $C_{32}H_{52}N_{12}O_2Ni_2Cl_4$
 896.04 g/mol



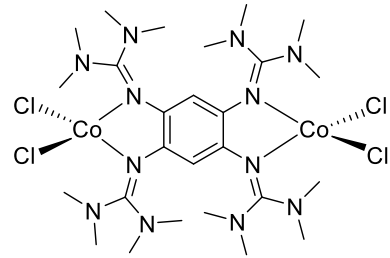
[ZnCl₂]₂1
 $C_{32}H_{52}N_{12}O_2Zn_2Cl_4$
 909.41 g/mol



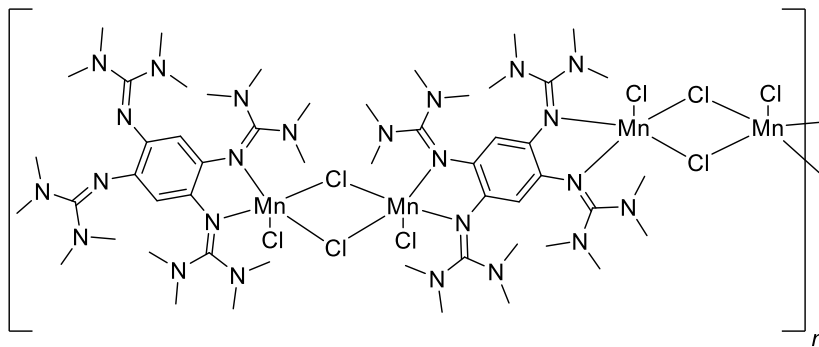
[(FeCl₂)₂ttmgbl]
 $C_{26}H_{50}N_{12}Fe_2Cl_4$
 784.26 g/mol



[(Fe(OAc)₂)₂ttmgbl]
 $C_{34}H_{62}N_{12}Fe_2O_8$
 878.64 g/mol



[(CoCl₂)₂ttmgbl]
 $C_{26}H_{50}N_{12}Co_2Cl_4$
 878.64 g/mol



[(MnCl₂)₂ttmgbl]_n
 $(C_{26}H_{50}N_{12}Mn_2Cl_4)_n$
 782.45 g/mol

[Hier eingeben]

D Kristallstrukturdaten

Verbindung	2	(2H₂)(OTf) ₂
CCDC-Nr	2079634	–
Summenformel	C ₃₂ H ₄₄ N ₁₂ O ₂	C ₃₈ H ₅₂ F ₆ N ₁₄ O ₈ S ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	628.79	1011.05
Messtemperatur / K	133.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P-1
a / Å	7.7374(11)	8.2803(7)
b / Å	13.3856(17)	9.4858(7)
c / Å	15.6864(18)	15.4164(12)
α / °	90	72.911(3)
β / °	97.574(5)	83.403(3)
γ / °	90	77.332(3)
Zellvolumen V / Å ³	1610.5(4)	1127.60(16)
Formeleinheit pro Zelle	2	1
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.297	1.489
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.086	0.211
F_{000}	672.0	528.0
Kristalldimension / mm ³	0.182 × 0.082 × 0.046	0.322 × 0.108 × 0.066
Messbereich Θ / °	4.014 bis 56.996	4.58 bis 61.102
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	20467	40596
Unabhängige Reflexe	4080 ($R_{\text{int}} = 0.0918$)	6885 ($R_{\text{int}} = 0.0653$)
Daten/Restriktionen/Parameter	4080/0/212	6885/0/316
Goodness-of-fit on F^2	1.065	1.013
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0577$ $wR_2 = 0.1308$	$R_1 = 0.0487$, $wR_2 = 0.1026$
R Indizes	$R_1 = 0.1040$ $wR_2 = 0.1457$	$R_1 = 0.0821$ $wR_2 = 0.1194$
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.21/-0.32	0.38/-0.63

Verbindung	[2+ 4H](SbF ₆) ₄	[2+ 2H](SbF ₆) ₄ ·
CCDC-Nr	–	–
Summenformel	C ₃₂ H ₄₈ F ₂₄ N ₁₂ O ₂ Sb ₄	C ₃₆ H ₅₄ Cl ₈ F ₂₄ N ₁₂ O ₂ Sb ₄
Molmasse / g·mol ⁻¹	1575.82	1913.51
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P-1
a / Å	16.1613(15)	9.0719(8)
b / Å	20.6307(14)	18.2339(17)
c / Å	9.3259(7)	21.8844(19)
α / °	90	109.172(3)
β / °	92.767(3)	97.450(3)
γ / °	90	98.089(4)
Zellvolumen V / Å ³	3105.8(4)	3324.8(5)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.685	1.911
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.830	2.038
F_{000}	1520.0	1852.0
Kristalldimension / mm ³	0.185 × 0.182 × 0.074	0.313 × 0.131 × 0.1
Messbereich Θ / °	3.948 bis 57.998	4.012 bis 55
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22, -27 ≤ k ≤ 28, -12 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 23, -28 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe	82777	66781
Unabhängige Reflexe	8253 [R _{int} = 0.0585]	15162 [R _{int} = 0.0680]
Daten/Restriktionen/Parameter	8253/119/411	15162/0/783
Goodness-of-fit on F^2	1.043	1.032
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0419 wR ₂ = 0.0900	R ₁ = 0.0757 wR ₂ = 0.1982
R Indizes	R ₁ = 0.0547 wR ₂ = 0.0964	R ₁ = 0.1006 wR ₂ = 0.2172
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.92/-1.15	3.56/-2.48

Anhang D Kristallstrukturdaten

Verbindung	[(CuCl ₂) ₂ 2]	[(CuBr ₂) ₂ 2]
CCDC-Nr	2079622	2079633
Summenformel	C ₃₂ H ₄₄ N ₁₂ O ₂ Cu ₂ Cl ₄	C ₃₂ H ₄₄ Br ₄ Cu ₂ N ₁₂ O ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	897.68	1075.49
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P1	P-1
a / Å	9.7437(15)	9.8593(9)
b / Å	11.8254(18)	11.7388(10)
c / Å	12.179(2)	12.3720(11)
α / °	69.555(6)	70.057(3)
β / °	78.281(6)	78.366(4)
γ / °	85.484(6)	85.877(3)
Zellvolumen V / Å ³	1287.5(4)	1318.4(2)
Formeleinheit pro Zelle	1	1
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.596	1.783
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.495	4.288
F_{000}	630.0	702.0
Kristalldimension / mm ³	0.15 × 0.05 × 0.05	0.437 × 0.107 × 0.101
Messbereich Θ / °	4.194 bis 55.978	4.188 bis 55.998
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	48979	49178
Unabhängige Reflexe	6143 [R _{int} = 0.0800]	6337 [R _{int} = 0.0812]
Daten/Restriktionen/Parameter	6143/0/293	6337/0/294
Goodness-of-fit on F^2	1.057	1.070
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0612 wR ₂ = 0.1652	R ₁ = 0.0453, wR ₂ = 0.1112
R Indizes	R ₁ = 0.0670 wR ₂ = 0.1694	R ₁ = 0.0594 wR ₂ = 0.1165
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	1.51/-1.17	0.75/-0.64

Verbindung	[(Cu(OAc) ₂) ₂ 2 2]	[(CuCl ₂) ₂ 1 1]
CCDC-Nr	–	2079623
Summenformel	C ₄₀ H ₅₆ Cu ₂ N ₁₂ O ₆	C ₃₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₂ Cu ₂ Cl ₄
Molmasse / g·mol ⁻¹	992.05	905.74
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a / Å	10.9384(6)	12.7604(10)
b / Å	16.4880(7)	13.8481(13)
c / Å	14.1366(6)	16.4023(14)
α / °	90	90
β / °	96.870(2)	109.778(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen V / Å ³	2531.3(2)	2727.4(4)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.493	1.517
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.916	1.411
F_{000}	1196.0	1276.0
Kristalldimension / mm ³	0.172 × 0.146 × 0.056	0.27 × 0.202 × 0.108
Messbereich Θ / °	3.81 bis 59.998	3.952 bis 58.812
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 23, -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	152731	145247
Unabhängige Reflexe	7379 [R _{int} = 0.0576]	7517 [R _{int} = 0.0701]
Daten/Restriktionen/Parameter	7379/0/346	7517/0/316
Goodness-of-fit on F^2	1.064	1.059
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0358 wR ₂ = 0.0864	R ₁ = 0.0400 wR ₂ = 0.1065
R Indizes	R ₁ = 0.0440 wR ₂ = 0.0929	R ₁ = 0.0488 wR ₂ = 0.1099
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.65/-0.77	1.47/-1.45

Verbindung	[(Cu(OAc) ₂) ₂ 1]	[(CoCl ₂) ₂ 1]
CCDC-Nr	–	2079624
Summenformel	C ₄₀ H ₆₄ Cu ₂ N ₁₂ O ₆	C ₃₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₂ Co ₂ Cl ₄
Molmasse / g·mol ⁻¹	1000.11	896.52
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a / Å	13.7558(12)	9.3647(8)
b / Å	10.8529(10)	26.564(2)
c / Å	22.7571(18)	11.1128(10)
α / °	90	90
β / °	99.309(4)	94.674(4)
γ / °	90	90
Zellvolumen V / Å ³	3352.7(5)	2755.2(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.495	1.490
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.171	1.227
F_{000}	1556.0	1268.0
Kristalldimension / mm ³	0.343 × 0.308 × 0.202	0.523 × 0.405 × 0.39
Messbereich Θ / °	3.628 bis 56	3.984 bis 60
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18, -14 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 30	-13 ≤ h ≤ 13, -37 ≤ k ≤ 37, -15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	190904	135091
Unabhängige Reflexe	8093 [R _{int} = 0.0788]	8035 [R _{int} = 0.0701]
Daten/Restriktionen/Parameter	8093/0/398	8035/0/297
Goodness-of-fit on F^2	1.071	1.028
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0362 wR ₂ = 0.0979	R ₁ = 0.0305 wR ₂ = 0.0687
R Indizes	R ₁ = 0.0432 wR ₂ = 0.1013	R ₁ = 0.0408 wR ₂ = 0.0747
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	1.91/-0.92	1.00/-0.78

Verbindung	[(CoBr ₂) ₂ 1]	[(Co(acac) ₂) ₂ 1]
CCDC-Nr	–	–
Summenformel	C ₃₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₂ Co ₂ Br ₄	C ₅₄ H ₈₄ N ₁₂ O ₈ Co ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	1074.33	1147.21
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	P2 ₁ /n	R-3
a / Å	9.3647(8)	18.325(2)
b / Å	26.564(2)	18.325(2)
c / Å	11.1128(10)	55.506(8)
α / °	90	90
β / °	94.674(4)	90
γ / °	90	120
Zellvolumen V / Å ³	2755.2(4)	16141(5)
Formeleinheit pro Zelle	4	9
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.490	1.223
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.227	0.667
F_{000}	1268.0	6246.0
Kristalldimension / mm ³	0.523 × 0.405 × 0.39	0.506 × 0.25 × 0.248
Messbereich Θ / °	3.984 bis 60	3.898 bis 55.988
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -37 ≤ k ≤ 37, -15 ≤ l ≤ 15	-24 ≤ h ≤ 24, -24 ≤ k ≤ 24, -73 ≤ l ≤ 73
Gemessene Reflexe	135091	248582
Unabhängige Reflexe	8035 [R _{int} = 0.0701]	8656 [R _{int} = 0.0952]
Daten/Restriktionen/Parameter	8035/0/297	8656/0/382
Goodness-of-fit on F^2	1.028	1.050
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0305 wR ₂ = 0.0687	R ₁ = 0.0338 wR ₂ = 0.0825
R Indizes	R ₁ = 0.0408 wR ₂ = 0.0747	R ₁ = 0.0493 wR ₂ = 0.0883
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	1.00/-0.78	0.47/-0.34

Verbindung	[(CoCl ₂) ₂ ttmgb]	[(NiCl ₂) ₂ 1]
CCDC-Nr	2079632	2079628
Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ N ₁₂ Mn ₂ Cl ₄	C ₃₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₂ Ni ₂ Cl ₄
Molmasse / g·mol ⁻¹	790.44	896.04
Messtemperatur / K	103.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a / Å	10.578(6)	8.4596(7)
b / Å	12.864(7)	11.5717(9)
c / Å	16.726(7)	15.0481(12)
α / °	89.34(2)	72.379(3)
β / °	78.74(2)	86.528(3)
γ / °	88.76(2)	71.530(3)
Zellvolumen V / Å ³	2232(2)	1330.63(19)
Formeleinheit pro Zelle	2	1
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.429	1.330
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.258	1.149
F_{000}	992.0	552.0
Kristalldimension / mm ³	0.31 × 0.252 × 0.129	0.457 × 0.41 × 0.19
Messbereich Θ / °	4.01 bis 55.102	3.89 bis 55.124
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	10199	44577
Unabhängige Reflexe	10199 [R _{int} = ?]	6123 [R _{int} = 0.0487]
Daten/Restriktionen/Parameter	10199/0/468	6123/6/288
Goodness-of-fit on F^2	1.013	1.103
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0695 wR ₂ = 0.1802	R ₁ = 0.0374 wR ₂ = 0.1145
R Indizes	R ₁ = 0.1073 wR ₂ = 0.2043	R ₁ = 0.0437 wR ₂ = 0.1180
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	1.75/-0.93	1.09/-0.82

Verbindung	[(ZnCl ₂) ₂ 1]	[(FeCl ₂) ₂ 1]
CCDC-Nr	2079627	2079625
Summenformel	C ₃₂ H ₅₂ N ₁₂ O ₂ Zn ₂ Cl ₄	C ₃₂ H ₅₂ Cl ₄ Fe ₂ N ₁₂ O ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	909.41	890.34
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /m
a / Å	12.298(4)	13.1832(11)
b / Å	16.001(5)	12.1023(9)
c / Å	17.105(6)	14.4602(13)
α / °	64.787(15)	90
β / °	87.964(15)	92.807(4)
γ / °	67.988(13)	90
Zellvolumen V / Å ³	2792.2(18)	2304.3(3)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.321	1.283
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.102	0.902
F_{000}	1164.0	928.0
Kristalldimension / mm ³	0.293 × 0.22 × 0.2	0.287 × 0.124 × 0.09
Messbereich Θ / °	4.036 bis 52.146	4.082 bis 58
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 21	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	10945	109563
Unabhängige Reflexe	10945 [R _{int} = 0.0587]	6403 [R _{int} = 0.0555]
Daten/Restriktionen/Parameter	10945/0/627	6403/0/296
Goodness-of-fit on F^2	1.066	1.124
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0804 wR ₂ = 0.2421	R ₁ = 0.0404 wR ₂ = 0.1141
R Indizes	R ₁ = 0.1059 wR ₂ = 0.2591	R ₁ = 0.0483 wR ₂ = 0.1175
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	1.49/-1.06	1.42/-1.13

Anhang D Kristallstrukturdaten

Verbindung	[(FeCl ₂) ₂ ttmgb]-	[(Fe(OAc) ₂) ₂ ttmgb]-
CCDC-Nr	2079626	–
Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ Cl ₄ Fe ₂ N ₁₂	C ₃₄ H ₆₂ Fe ₂ N ₁₂ O ₈
Molmasse / g·mol ⁻¹	784.26	
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a / Å	10.8239(7)	12.4510(5)
b / Å	13.4918(7)	14.5900(6)
c / Å	14.9161(9)	15.0658(6)
α / °	90	90
β / °	95.205(2)	113.631(2)
γ / °	90	90
Zellvolumen V / Å ³	2169.3(2)	2507.36(18)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.461	1.389
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.198	0.849
F_{000}	988.0	1100.0
Kristalldimension / mm ³	0.46 × 0.415 × 0.408	0.191 × 0.184 × 0.147
Messbereich Θ / °	3.778 bis 61.996	4.062 bis 59.224
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	69828	111353
Unabhängige Reflexe	6897 [R _{int} = 0.0542]	7051 [R _{int} = 0.0814]
Daten/Restriktionen/Parameter	6897/0/234	7051/0/308
Goodness-of-fit on F^2	1.036	1.039
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0228 wR ₂ = 0.0560	R ₁ = 0.0300 wR ₂ = 0.0664
R Indizes	R ₁ = 0.0269 wR ₂ = 0.0579	R ₁ = 0.0443 wR ₂ = 0.0726
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.49/-0.31	0.34/-0.35

Verbindung	[(MnCl ₂) ₂ 1]	[(MnCl ₂) ₂ 1] DMF
CCDC-Nr	2079629	2079630
Summenformel	C ₃₂ H ₅₂ Cl ₄ Mn ₂ N ₁₂ O ₂	C ₃₂ H ₅₂ Cl ₄ Mn ₂ N ₁₂ O ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	888.53	888.53
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a / Å	14.6765(13)	13.6798(6)
b / Å	10.1217(8)	18.3575(9)
c / Å	15.2133(14)	18.5402(10)
α / °	90	90
β / °	105.469(4)	101.510(2)
γ / °	90	90
Zellvolumen V / Å ³	2178.1(3)	4562.3(4)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.355	1.373
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.868	0.834
F_{000}	924.0	1968.0
Kristalldimension / mm ³	0.202 × 0.131 × 0.055	0.166 × 0.155 × 0.102
Messbereich Θ / °	4.89 bis 57.442	4.058 bis 57.492
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	-18 ≤ h ≤ 18, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	22463	128807
Unabhängige Reflexe	5605 [$R_{\text{int}} = 0.0483$]	11812 [$R_{\text{int}} = 0.0655$]
Daten/Restriktionen/Parameter	5605/0/243	11812/57/579
Goodness-of-fit on F^2	1.022	1.046
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0356$ $wR_2 = 0.0724$	$R_1 = 0.0360$ $wR_2 = 0.0948$
R Indizes	$R_1 = 0.0536$ $wR_2 = 0.0811$	$R_1 = 0.0485$ $wR_2 = 0.1031$
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.41/-0.32	1.03/-0.40

Anhang D Kristallstrukturdaten

Verbindung	$[(\text{MnCl}_2)_2\text{ttmgb}]_n$	D6-GFA1
CCDC-Nr	2079631	2114179
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Mn}_2\text{Cl}_4$	$\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{N}_{18}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	782.45	789.84
Messtemperatur / K	101.0	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{c}$
a / Å	16.5412(11)	9.1278(4)
b / Å	17.5177(11)	19.6383(8)
c / Å	19.2787(13)	13.9264(5)
α / °	90	90
β / °	111.374(3)	103.972(2)
γ / °	90	90
Zellvolumen V / Å ³	5202.1(6)	2422.51(17)
Formeleinheit pro Zelle	6	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.406	1.164
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.111	0.074
F_{000}	2262.0	916.0
Kristalldimension / mm^3	$0.4 \times 0.3 \times 0.3$	$0.21 \times 0.137 \times 0.116$
Messbereich Θ / °	4.064 bis 55.022	4.598 bis 56
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-25 \leq l \leq 25$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-25 \leq k \leq 25,$ $-18 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	209703	107065
Unabhängige Reflexe	11951 [$R_{\text{int}} = 0.1028$]	5844 [$R_{\text{int}} = 0.0575$]
Daten/Restriktionen/Parameter	11951/0/531	5844/0/290
Goodness-of-fit on F^2	1.030	1.108
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0421$ $wR_2 = 0.1104$	$R_1 = 0.0547$ $wR_2 = 0.1306$
R Indizes	$R_1 = 0.0609$ $wR_2 = 0.1212$	$R_1 = 0.0608$ $wR_2 = 0.1344$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.99/-1.06	0.34/-0.24

Verbindung	D12-GFA2	D12-GFA1(SbF₆)₂
CCDC-Nr	2114180	2114178
Summenformel	C ₈₆ H ₁₂₂ N ₃₆	C ₈₆ H ₁₃₈ N ₃₆ Sb ₂ F ₁₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	1660.17	2147.80
Messtemperatur / K	293.15	100.0
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a / Å	13.263(16)	13.754(2)
b / Å	13.326(16)	15.194(2)
c / Å	16.71(2)	17.120(3)
α / °	97.41(3)	69.993(6)
β / °	94.67(3)	75.713(6)
γ / °	109.860(14)	63.492(5)
Zellvolumen V / Å ³	2729(6)	2989.6(8)
Formeleinheit pro Zelle	1	1
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.032	1.320
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.067	0.535
F_{000}	910.0	1232.0
Kristalldimension / mm ³	0.406 × 0.216 × 0.07	0.489 × 0.171 × 0.09
Messbereich Θ / °	3.848 bis 54.186	4.414 bis 56
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	113873	354329
Unabhängige Reflexe	11907 [R _{int} = 0.0623]	14407 [R _{int} = 0.0584]
Daten/Restriktionen/Parameter	11907/0/585	14407/316/800
Goodness-of-fit on F^2	1.072	1.075
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0739 wR ₂ = 0.2231	R ₁ = 0.0414 wR ₂ = 0.1060
R Indizes	R ₁ = 0.1005 wR ₂ = 0.2476	R ₁ = 0.0448 wR ₂ = 0.1087
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.81/-0.49	1.04/-0.65

Liste wissenschaftlicher Beiträge

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

Publikationen:

- I. „Intramolecular Metal-Ligand Electron Transfer Triggered by Co-Ligand Substitution“
A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9430-9441.
- II. „Improving Electron Injection and Transport in Polymer Field-Effect Transistors with Guanidino-Functionalized Aromatic n-Dopants“
S. Schneider, J. M. Gotthardt, L. Steuer, S. Leingang, H.-J. Himmel, J. Zaumseil, *J. Mater. Chem. C.* **2021**, *9*, 7485 – 7493.
- III. „On the Metal-Ligand Bonding in Dinuclear Complexes with Redox Active Guanidine Ligands“
L. Steuer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9467 - 9482.
- IV. „Redox-Active Dendrimer-Like Oligoguanidines and Their Use in a Proton-Coupled Electron Transfer Reaction“
L. Steuer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101360 (1 of 15).

Vorträge:

- I. „Neue GFA-Kupfer(I) Komplexe“
Skilizium, Andermatt, Schweiz, **2017**.
- II. „Intramolekularer Metall-Ligand Elektronentransfer durch Substitution eines Co-Liganden bei Cu-GFA-Komplexen“
Skilizium, Les Crosets, Schweiz, **2018**.

- III. „Synthese eines Guanidino-funktionalisierten Carbens“
Skilizium, Lantsch, Schweiz, **2019**.
- IV. „Synthese und Komplexchemie von tetraguanidino-funktionalisiertem
Dibenzo[1,4]dioxin“
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2020**.

Danksagung

Bevor das Ende dieser Arbeit erreicht ist, möchte ich die Gelegenheit nutzen, um mich bei allen zu bedanken, die durch ihre Unterstützung diese Arbeit erst möglich gemacht haben.

Ich beginne klassisch mit einem großen Dankeschön an meinen Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* für die Möglichkeit meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Danke für die gewährte Freiheit, die Unterstützung, deine immer offene Tür und die Ideen, wie aus zwischenzeitlich vielen losen Enden noch eine runde Sache werden kann.

Vielen Dank an *Prof. Dr. Peter Comba* für die Übernahme des Koreferats.

Ein sehr herzliches Dankeschön an dieser Stelle auch an *Karin* für ihr immer offenes Ohr, ihre unendliche Herzlichkeit und eine stets volle Schale mit Schokolade. Natürlich auch vielen Dank an ihre Nachfolgerin *Silke* für die Hilfe mit diversen Verwaltungs- und Organisationsangelegenheiten.

Meinen ForschungspraktikantInnen *Kathleen Fuchs*, *Christopher Hüßler* und *Maximilian Schulz* danke ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit, für kreative Ideen, spannende Kristallstrukturen und frischen Wind im Labor.

Vielen, Vielen Dank auch an alle die im Laufe der Zeit irgendetwas für mich gemessen haben, vor allem natürlich das *X-Ray-Team* mit allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern, besonders *Anna*, die in stressigen Phasen immer Möglichkeiten fand meine Proben irgendwo einzuschieben und *Johanna*, die sich auch am Wochenende die Zeit nahm, Kristalle von mir aufzusetzen. Auch vielen Dank an *Johanna* und *Lizzy* für das Lösen der Strukturen, sowie an *Sebastian*, für die ESR-Messungen.

Danke auch an meine Korrekturleser *Daniel V.*, *Jean*, *Johanna*, *Lucas*, *Regina*, und *Sebastian*, ohne euch wären alle Sätze mindestens doppelt so lange, voller Tippfehler und nur aus den gleichen drei Worten bestehend, in jedem Falle deutlich schlechter!

Insgesamt ein großes Dankeschön an die aktuellen sowie ehemaligen Mitglieder des AK Grimmel, danke für viele Feierabendbiere, Ausflüge, Fußballturniere, Skiseminare, Grillabende und dafür, dass ihr eine nicht immer einfache Zeit so gestaltet habt, dass ich mich mit Problemen und Sorgen nie allein gelassen gefühlt habe und immer jemand da war an den ich mich wenden konnte oder ein Frustbier mit mir getrunken hat.

Danke an *Ute* und *Petra* für die vielen wertvollen Tipps, gerade was PCET-Reaktionen angeht. Danke an *Sebastian* für ein stets offenes Bier nach frustrierenden Tagen, schön, dass wir nach Bachelor- und Masterarbeit auch noch die Doktorarbeit zusammen meistern. Danke an *Lucas* für deine erfrischende Art, einen niemals endenden Vorrat an Kreuzworträtseln, die Einführung der Motto-Freitage und dafür, dass du genauso denkst wie ich.

Vielen, Vielen Dank an *Daniel*, zum einen dafür, dass du diese Arbeit tatsächlich in Gänze gelesen hast, zum anderen dafür, dass du das wahre Erbe von Markus angetreten hast, nämlich immer ein offenes Ohr für mich und meine Sorgen zu haben, du während der Ausgangssperre über den Zaun geklettert bist, um mich zu besuchen, mit mir Hocktoberfeste organisiert hast und sogar dem Quidditch Team beigetreten bist. Danke für deine Freundschaft. Danke auch an *Erik* für Panna Cotta an Sonntagen und die vielen Stunden, die du am Wochenende und abends mit mir in der Uni ausgeharrt hast, damit ich nicht allein da sein musste.

Danke an *Simone*, für die vielen Synthesen, die du für mich übernommen hast und meine Arbeit damit deutlich beschleunigt hast. Ein fetter Dank auch an *Marco*, mein langjähriger Laborbuddy. Danke für den wissenschaftlichen, vor allem aber für den musikalischen Austausch, danke für Feierabende am Neckar, Konzertbesuche und Kochabende, danke für Ted Lasso und alle anderen Serienempfehlungen, jeden Tag mit dir rumzuhängen wird mir auf jeden Fall sehr fehlen, auch wenn du mein Chaos wahrscheinlich nicht vermissen wirst.

Danke auch Labor 2.09, Jean, mit deiner unvergleichlichen Art hat sogar das OC-Praktikum Spaß gemacht. Danke für Stühle an Silvester und Essenslieferungen wenn ich krank war. Obzwar unsere Sprachvorlieben nicht immer matchen, haben ich die Gespräche mit dir stets genossen. *Johanna*, ohne dich wäre der AK nicht derselbe, danke für deine herzliche Art, für Doppelkopfabende, Pizza mit Sauce Hollandaise und mehr Girlpower im AK. Danke auch an *Lukas* für wirklich hilfreiche Tipps zu Synthesen, wenn niemand mehr weiterwusste, die Erweiterung unseres geographischen Wissens dank Geotastic und dein Wissen über Fische.

Vielen Dank auch an die Kellerleute, besonders *Thaddäus* der immer meine erste (Telefon)-Wahl war, wenn ich Lust auf ein Feierabendbier hatte und damit so manchen Laborsamstag abrunden konnte. Außerdem *Rezi* und *Coco*, meine beiden Computerzimmerbuddys. Danke euch beiden für die Gesellschaft an Wochenenden, danke Rezi für viele gute Gespräche und dein ansteckendes Lachen, egal worüber. Danke Coco, dafür dass du am 24.12. Kuchen für mich gebacken hast und auch sonst, wann immer es dir möglich war, für mich einen Muffin oder ähnliches abgezwickelt hast, du bist ein echter Sonnenschein!

Natürlich auch danke an Olaf, für viele äußerst unterhaltsame Gespräche, das Skiseminar ist ohne dich nicht das gleiche.

Danke an *Roxi*, hättest du mich nicht im Cave angesprochen, wäre ich vielleicht nie hier gelandet und hätte sicherlich vieles verpasst. Danke dir und *Ben* für die Einführung in den Arbeitskreis, ohne euch lägen wahrscheinlich immer noch ungespülte Kolben von Sven herum, für Gin Tonic Abende mit Ukulele und viele verständnisvolle Gespräche. Meinen ehemaligen Labornachbarn *Conrad* und *Flo* danke ich für niemals aufkommende Langeweile, danke für immer neue unterhaltsame Geschichten aus dem

Leben oder der Welt der Promis, mit Stiefelhosen und Hosenstiefeln, gemeinsame Skiseminare, mit Rennskischuhen und Schlepperbieren, und eine schöne Zeit im Labor 2.08.

Vielen Dank auch an *Julian* für die mentale Unterstützung im letzten Jahr, die aufbauenden Worte und die Tipps, wie stressige Phasen am besten zu überstehen sind, die Nachrichten von dir waren immer sehr wertvoll.

Vielen, vielen Dank an dieser Stelle natürlich auch an *Markus*. Meine Güte, wie viel weniger hätte ich in meinem Leben gelacht, wenn du nicht im Arbeitskreis gewesen wärst? Danke, dass du Urlaube, Quidditchturniere, diverse Feiern und den Laboralltag zu unvergesslichen Erlebnissen gemacht hast und ganz nebenbei einer meiner besten Freunde wurdest.

Vielen Dank auch an meine Freunde außerhalb des AKs, danke an *Adrian* für Campari-Shots, Kneipen-Abende, La Isla Bonita, deinen niemals endenden Büchervorrat, deine Zitatesammlung und (überraschend 😊) gute Gespräche. Danke an *Iv* und *Esther* für Mittagessen mit vielen abwechslungsreichen Gesprächen über Themen, mit denen ich mich ansonsten wahrscheinlich nicht befasst hätte. Danke an *Max* für Trainingstipps und ab und an eine andere Perspektive Dinge zu sehen. Danke an *Tobi Wesp* für deine langjährige Freundschaft, für unsere privaten Semesteressen und Ummengen an Pentan. Auch vielen Dank an *Luca* für deine unvergleichliche Art und dein Verständnis zu allen Lebenslagen. Danke an *Paddy* für viele unvergessliche Urlaube, Kurztrips und legendäre Feiern. *Marius*, für viele neue Songempfehlungen. *Tim*, für unsere Koch- und Villaabende. *Simon* danke ich für viele Abende mit indischem Essen und Serien, an denen ich für eine Weile einfach von allem anderen abschalten konnte.

Vielen Dank auch an meine Girls, Alissa, Evi, Hanna, Jana, Laura, Lulle, Karo, Ronja und Tania. Danke für Spaziergänge und Cocktailabende, Sportsessions und lange Gespräche, Partynächte und Bachelorabende, Wander- und Strandurlaube. Danke, dass ich mich immer auf euch verlassen kann. Ein besonderer Dank auch an *Netti*, für unsere langjährige Freundschaft, deine unkomplizierte Art, die Einblicke in die Kunstwelt und in trashige TV-Sendungen, die Haarschnitte und die vielen Girlynights, die eigentlich gar nicht zu uns passen. Danke, dass ich immer auf dich zählen kann.

Vielen Dank auch an die Quidditch-People, danke an die *Spieleabendgruppe*, dank euch lasse ich mich ab und an auch auf andere Spiele als Skat ein 😊 Danke an *Pierre*, ohne dich würde in dem Verein überhaupt nichts laufen, *Julius*, danke dass du mit mir Quidditch angefangen hast und auch dageblieben bist, ohne dich würde es sicherlich nur halb so viel Spaß machen, *Julia* für die vielen Natio-Wochenenden und guten Gespräche, die wir auf den Reisen hatten und schließlich *Lars*. Danke für alles, danke für deinen Support, egal in welcher Form. Danke, dass du dich immer um alles und auch mich kümmerst, danke für deine Freundschaft!

Zuletzt und am meisten möchte ich meinen Eltern, *Mirella* und *Rainer*, und meinem Bruder *Moritz* danken. Danke für eure unendliche Unterstützung, danke dass ihr immer für mich erreichbar seid und immer Verständnis für mich habt, selbst wenn ich zu Besuch komme und so müde bin, dass ich nur auf dem Sofa schlafe. Danke, dass ihr mir den Weg bis hierhin ermöglicht habt und ich mich immer auf euch verlassen kann.

Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg

- 1- Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Neue redoxaktive Oligoguanidine: Synthese und Anwendung in Koordinationschemie und Protonengekoppeltem Elektronentransfer“ 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 erkläre und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift