

---

Steuerung der elektronischen Struktur von redoxaktiven  
Guanidin-Verbindungen:  
Einfluss einer sekundären Koordinationssphäre  
sowie der Homokonjugation

---

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von  
M. Sc. Sebastian Haaf  
aus Heidelberg

2023



---

Steuerung der elektronischen Struktur von redoxaktiven  
Guanidin-Verbindungen:  
Einfluss einer sekundären Koordinationssphäre  
sowie der Homokonjugation

---

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von  
M. Sc. Sebastian Haaf  
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.10.2023

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel  
Priv.-Doz. Dr. Joachim Ballmann



Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde von Januar 2018 bis Mai 2023 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Teile der vorgestellten Ergebnisse konnten im Rahmen von Forschungspraktika meiner Praktikanten Marius Kurth, Carmen Henel, Melanie Bruttel und Antonio Páez Pilz erhalten werden. Weite Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wie aus der Liste wissenschaftlicher Beiträge am Ende dieser Arbeit zu entnehmen ist.



*Für meine wundervolle Familie*



*„Von guten Mächten wunderbar geborgen,  
erwarten wir getrost, was kommen mag“*

Dietrich Bonhoeffer



# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit zwei neuen Wegen, die elektronische Struktur von Übergangsmetallkomplexen mit redoxaktiven Guanidin-Liganden (GFA) zu steuern: durch die Einführung einer sekundären Koordinationssphäre sowie durch Homokonjugation. Die Kombination dieser Ligandenklasse als starke Elektronendonoren mit redoxaktiven Übergangsmetallen führt zur Möglichkeit intramolekularer Elektronenübertragungen von den Liganden auf die Metallatome. Besonders in  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen wurden solche Prozesse bereits intensiv untersucht und es konnten mehrere Einflussfaktoren wie die Elektronendonorstärke des Liganden, die Art der Coliganden, sowie der Lösungsmittelpolarität und der Temperatur gefunden werden. Der Fokus lag stets auf der primären Koordinationssphäre der Liganden mit dem Metallatom.

Durch den Einbau einer [18]Krone-6-Funktion als Rückgrat eines redoxaktiven Bisguanidin-Liganden gelang in dieser Arbeit die Einführung einer sekundären Koordinationssphäre. In einem  $\text{CuCl}_2$ -Komplex konnte ein valenztautomer Gleichgewicht beobachtet werden. Erstmals konnte gezeigt werden, dass die Einlagerung von Kalium- und Barium-Ionen in den Kronenether zu einer drastischen Änderung der elektronischen Struktur führt und weit über eine typische anodische Verschiebung des Redoxpotentials des Liganden hinausgeht. Die Koordination der Ionen initiiert einen intramolekularen Elektronentransfer vom Metallatom auf den Liganden. Auch in einfach oxidierten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen wurde der Einfluss auf deren elektronische Struktur untersucht, wobei unabhängig von der Metall-Einlagerung in den Kronenether ein Lösungsmiteleinfluss beobachtet werden konnte.

Darüber hinaus konnte dieses neue Ligandensystem auf Dibenzo-Kronenether erweitert werden. So gelang die Synthese neuer Tetraguanidine, in denen zwei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten über eine sekundäre Koordinationssphäre verknüpft sind. Besonders interessant ist hierbei die Vergrößerung des Kronenethers zu [24]Krone-8, wobei quantenchemische Untersuchungen zeigen, dass die elektronische Struktur von Metallkomplexen durch die Koordination eines linearen Moleküls durch den Makrozyklus gesteuert werden kann. Weitere experimentelle Untersuchungen könnten den GFA den Weg in die supramolekulare Chemie ebnen.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit der Einfluss der Homokonjugation in GFA-Verbindungen untersucht. So wurden erstmalig Hexaguanidino-Triptycen-Derivate synthetisiert, in denen drei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten durch diese Art der Konjugation in Wechselwirkung stehen. Das Cyclovoltammogramm zeigt drei reversible Zwei-Elektronen-Oxidationen, was im Einklang mit der Abhängigkeit dieser Einheiten aufgrund der elektronischen Kopplung durch die Homokonjugation steht. Zweifache Oxidation führt zu paramagnetischen Salzen, welche intensive  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge mit Charge-Transfer-Charakter im sichtbaren-NIR-Spektralbereich aufweisen. Detaillierte magnetometrische Messungen (SQUID, ESR) neuer  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe zeigen einen elektronischen *high-spin* Grundzustand mit neun ungepaarten Elektronen. Partielle Oxidation der Komplexe führt zu ähnlichen ligandenzentrierten elektronischen Übergängen wie bei den freien Liganden. Im Gegensatz dazu konnten diese Beobachtungen mit bereits bekannten Hexaguanidino-Triphenylen-Verbindungen nicht gemacht werden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die elektronische Kopplung durch die Homokonjugation einen entscheidenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften und somit die elektronische Struktur solcher Verbindungen hat.



# Abstract

This dissertation deals with two new ways to control the electronic structure of transition metal complexes with redox-active guanidine ligands (GFA): by the introduction of a secondary coordination sphere and by homo-conjugation. The combination of this class of ligands as strong electron donors with redox-active transition metals leads to the possibility of intramolecular electron transfer processes from the ligands to the metal atoms. Especially in  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes, such processes have already been intensively studied and several influencing factors such as the electron donor strength of the ligand, the nature of the coligands, as well as the solvent polarity and the temperature could be found. The focus has always been on the primary coordination sphere of the ligands with the metal atom.

By incorporation of an 18-crown-6 function as the backbone of a redox-active bisguanidine ligand, the introduction of a secondary coordination sphere was achieved. A valence tautomeric equilibrium was observed in a  $\text{CuCl}_2$  complex. It was shown for the first time that the encapsulation of potassium and barium ions into the crown ether function leads to a drastic change in the electronic structure, going far beyond the typically observed anodic shift in the redox potential of the ligand. The coordination of the ions initiates an intramolecular electron transfer from the metal atom to the ligand. The effect on their electronic structure was also studied in singly oxidized  $\text{Co}^{\text{II}}$  complexes, where a solvent influence was observed independently of the metal encapsulation into the crown ether.

Moreover, this new ligand system could be extended to dibenzo crown ethers. Thus, the synthesis of new tetraguanidines, consisting of two *o*-bisguanidinobenzene units which are linked via a secondary coordination sphere was successful. Of particular interest here is the enlargement of the crown ether to 24-crown-8, with quantum chemical studies indicating that the electronic structure of metal complexes can be controlled by the coordination of a linear molecule through the macrocycle. Further experimental investigations could pave the way for GFAs to enter supramolecular chemistry.

Furthermore, the influence of homoconjugation in GFA compounds was investigated in this work. Thus, hexaguanidino triptycene derivatives were synthesized for the first time in which three *o*-bisguanidinobenzene units interact through this type of conjugation. The cyclic voltammogram shows three reversible two-electron oxidations, consistent with the dependence of these units due to the electronic coupling by homoconjugation. Two-electron oxidation leads to paramagnetic salts, which exhibit intense  $\pi$ - $\pi^*$  transitions with charge-transfer character in the visible-NIR spectral region. Detailed magnetometric measurements (SQUID, ESR) of new  $\text{Co}^{\text{II}}$  complexes reveal a *high-spin* electronic ground state with nine unpaired electrons. Partial oxidation of the complexes leads to similar ligand-centered electronic transitions as for the free ligands. These observations could not be made with previously known hexaguanidino triphenylene compounds. Hence, it could be shown that the electronic coupling by homoconjugation has a crucial influence on the optical properties and thus the electronic structure of such compounds.



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation .....	1
2. Kenntnisstand .....	3
<b>2.1. Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA) .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Chemie der Guanidine .....	5
2.1.2. Ligandendesign der GFA .....	7
2.1.3. Koordinationschemie der GFA .....	13
<b>2.2. Kronenether als sekundäre Koordinationssphären .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3. Chemie des Triptycens und Homokonjugation .....</b>	<b>23</b>
3. Ergebnisse und Diskussion .....	26
<b>3.1. Einführung einer [18]Krone-6-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre .....</b>	<b>26</b>
3.1.1. Synthese und Eigenschaften des Bisguanidins L1 .....	27
3.1.2. Einfluss der Koordination von $K^+$ und $Ba^{2+}$ durch die sekundäre Koordinationssphäre .....	31
3.1.3. Kupfer-Koordinationschemie des Liganden L1 .....	37
3.1.4. Cobalt-Koordinationschemie des Liganden L1 .....	53
<b>3.2. Erweiterung der sekundären Koordinationssphäre zu Dibenzo-Kronenether-Derivaten .....</b>	<b>71</b>
3.2.1. Synthese und Eigenschaften eines Tetraguanidins mit einem Dibenzo-[18]Krone-6-Grundgerüst .....	72
3.2.2. Synthese und Eigenschaften der Tetraguanidine mit einem Dibenzo-[24]Krone-8-Grundgerüst .....	77
3.2.3. Koordinationschemie der Tetraguanidine mit einem Dibenzo-[24]Krone-8-Grundgerüst .....	82
<b>3.3. Einfluss der Homokonjugation auf die elektronische Struktur von GFA-Verbindungen .....</b>	<b>94</b>
3.3.1. Synthese und Eigenschaften der Hexaguanidino-Triptycene .....	95
3.3.2. Koordinationschemie der Hexaguanidino-Triptycene .....	107
4. Zusammenfassung .....	114
5. Experimenteller Teil .....	121
<b>5.1. Allgemeine Angaben .....</b>	<b>121</b>
5.1.1. Arbeitsmethoden .....	121
5.1.2. Lösungsmittel und Reagenzien .....	121
5.1.3. Analytische Methoden .....	122
5.1.4. Quantenchemische Rechnungen .....	125
<b>5.2. Synthesevorschriften .....</b>	<b>126</b>
5.2.1. Synthese der Liganden-Vorstufen .....	126

5.2.2. Synthese der aktivierten Harnstoffe .....	137
5.2.3. Synthese der Liganden .....	138
5.2.4. Synthese der Kupfer-Komplexe mit L1 .....	153
5.2.5. Synthese der neutralen Cobalt-Komplexe mit L1 .....	158
5.2.6. Synthese der oxidierten Cobalt-Komplexe mit L1 .....	162
5.2.7. Synthese der Komplexe mit L3 und L4 .....	166
5.2.8. Synthese der Komplexe mit L6 .....	169
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>172</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>182</b>
<b>A</b> Abkürzungsverzeichnis .....	<b>182</b>
<b>B</b> Symbolverzeichnis .....	<b>185</b>
<b>C</b> Verbindungsverzeichnis .....	<b>186</b>
<b>D</b> Kristallstrukturdaten .....	<b>190</b>
<b>Liste wissenschaftlicher Beiträge</b> .....	<b>200</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>202</b>
<b>Eidesstattliche Versicherung</b> .....	<b>207</b>





# 1. Einleitung und Motivation

Die Chemie ist die Naturwissenschaft, die sich mit dem Aufbau, den Eigenschaften und der Umwandlung von Stoffen befasst. Mit einem grundlegenden Verständnis dieser Aspekte auf molekularer Ebene ergeben sich anwendungsorientierte Fragestellungen, beispielsweise aus der Katalyse- oder Materialforschung, welche schlussendlich den Erfolg der Chemie für die Wissenschaft als Ganzes und ebenso für die Gesellschaft definieren. Synthetische Chemiker werden somit zugleich „Erfinder, Handwerker und Produzenten neuer Stoffe“.<sup>[1]</sup> Dabei von großer Bedeutung ist das Wissen um die Beziehung zwischen dem strukturellen Aufbau und den molekularen Eigenschaften neuer Verbindungen. Daraus ergibt sich unweigerlich die Faszination der universitären Grundlagenforschung.

In der Koordinationschemie gewinnt die Entwicklung funktionaler Liganden zunehmend an Bedeutung. Die entsprechenden Metallkomplexe finden beispielsweise Anwendung in katalytischen Reaktionen, bei denen Elektronentransferprozesse oftmals die entscheidenden Schritte darstellen.<sup>[2]</sup> Die Liganden erzwingen die geometrische Form der Komplexe, dennoch wird ihnen häufig nur eine Zuschauerrolle zuteil, da die erforderliche Redoxaktivität für solche Elektronenübertragungsreaktionen in der Regel vom Metallzentrum ausgeht. Redoxaktive Liganden sind dagegen in der Lage aktiv an den Redoxprozessen teilzunehmen.<sup>[3-8]</sup> Durch dieses „nicht-unschuldige“ Verhalten<sup>[9]</sup> konnten *Lyaskovskyy* und *de Bruin* verschiedene Arten definieren, wie die Reaktivität durch redoxaktive Liganden beeinflusst werden kann:<sup>[2]</sup> A) Mit der Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen durch den Liganden kann einerseits die Lewis-Basizität oder -Acidität des Metalls gesteuert werden. Andererseits kann der Ligand dadurch als Elektronenreservoir fungieren. Der Oxidationszustand des Metalls bleibt unverändert, instabile Zustände werden vermieden und es resultieren mildere Reaktionsbedingungen. B) Der Ligand beteiligt sich an der Aktivierung eines Substrats, z.B. durch die Übertragung von Elektronen auf das bzw. vom Substrat oder durch die Knüpfung bzw. Spaltung vorübergehender Bindungen zwischen dem Substrat und dem redoxaktiven Liganden.

Aus der Kombination dieser Liganden und einem ebenfalls redoxaktiven Metall, wie Kupfer oder Cobalt, ergibt sich die interessante Fragestellung nach der genauen elektronischen Struktur solcher Komplexverbindungen. Es können mehrere Redoxzustände (Valenz- oder Redox-isomere) koexistieren, die durch intramolekulare Elektronenübertragungen ineinander

überführt werden können.<sup>[10-12]</sup> Ein solches valenztautomerer Gleichgewicht kann oftmals durch äußere Stimuli, wie Temperatur oder Licht, gesteuert werden.<sup>[13-15]</sup>

Die Arbeitsgruppe *Himmel* entwickelte mit den guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA) eine neue Stoffklasse redoxaktiver Liganden.<sup>[16-17]</sup> Diese kennzeichnen sich als starke Elektronendonoren und sind aufgrund ihrer hohen Brønstedt- und Lewis-Basizität ausgezeichnete Liganden, die selbst in ihrer oxidierten, dikationischen Form stabile Ligand-Metall-Bindungen ausbilden können. Der Ladungsbereich der GFA ist somit komplementär zu den typischen redoxaktiven Liganden, welche üblicherweise neutral bis negativ geladen sind. Die elektronische Struktur von GFA-Übergangsmetall-komplexen kann dabei gezielt gesteuert werden, etwa durch intrinsische Faktoren, wie dem Redoxpotential des Liganden und der Art der Coliganden oder durch extrinsische Faktoren, wie der Temperatur und Polarität des Lösungsmittels.<sup>[17-22]</sup> Im Vordergrund steht hier stets die primäre Koordinationssphäre, bestehend aus dem Metallatom und den komplexierenden GFA-Liganden.

In der vorliegenden Arbeit soll daher der Einfluss einer sekundären Koordinationssphäre untersucht werden. Kronenether nehmen dabei einen privilegierten Platz ein, da ihr strukturelles Motiv modular ist und ihre Größe durch Kontraktion oder Expansion des Makrozyklus eingestellt werden kann.<sup>[23-25]</sup> Durch die Einführung einer Kronenether-Funktion, die es dadurch vermag, Ionen passender Größe zu komplexieren, bietet sich eine neue Möglichkeit, das Redoxpotential der GFA zu beeinflussen und die elektronische Struktur von Übergangsmetall-komplexen, vor allem von Kupfer und Cobalt, gezielt steuern zu können.

Des Weiteren wird in dieser Arbeit erstmals die Homokonjugation innerhalb der Stoffklasse der GFA analysiert. Dieses Phänomen beschreibt die Überlappung von konjugierten  $\pi$ -Systemen, die durch eine nicht-konjugierende Gruppe (z.B. ein  $sp^3$ -Kohlenstoffatom) getrennt sind.<sup>[26-27]</sup> Mit der erstmaligen Synthese eines sechsfach guanidino-funktionalisierten Triptycens stehen drei Bisguanidin-Einheiten in einer solchen räumlichen Wechselwirkung zueinander. Dabei soll der Einfluss der Homokonjugation auf die optischen und magnetischen Eigenschaften sowohl der neuen Liganden als auch deren Übergangsmetallkomplexe untersucht werden.

## 2. Kenntnisstand

Dieses Kapitel soll über den aktuellen Stand der Forschung in Bezug auf die hier bearbeitete Thematik informieren. Zunächst wird die Stoffklasse der guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) vorgestellt und eine Einführung in deren Redoxverhalten sowie die vielseitige Koordinationschemie gegeben. Darüber hinaus wird die Verwendung von Kronenether-Funktionen als sekundäre Koordinationssphären vorgestellt. Ein weiterer Fokus liegt abschließend auf dem aromatischen System des Triptycens und dem dort beobachteten Phänomen der Homokonjugation.

### 2.1. Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA)

Im Jahr 2008 wurde in der Arbeitsgruppe *Himmel* mit der Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (kurz **ttmgb**) die neue Substanzklasse der **guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA)** entwickelt (Abbildung 2-1).<sup>[16-17, 28]</sup> Diese bestehen aus einem aromatischen Grundgerüst mit mehreren elektronenschiebenden Guanidino-Substituenten, die über ihr Iminstickstoffatom an den Aromaten gebunden sind.

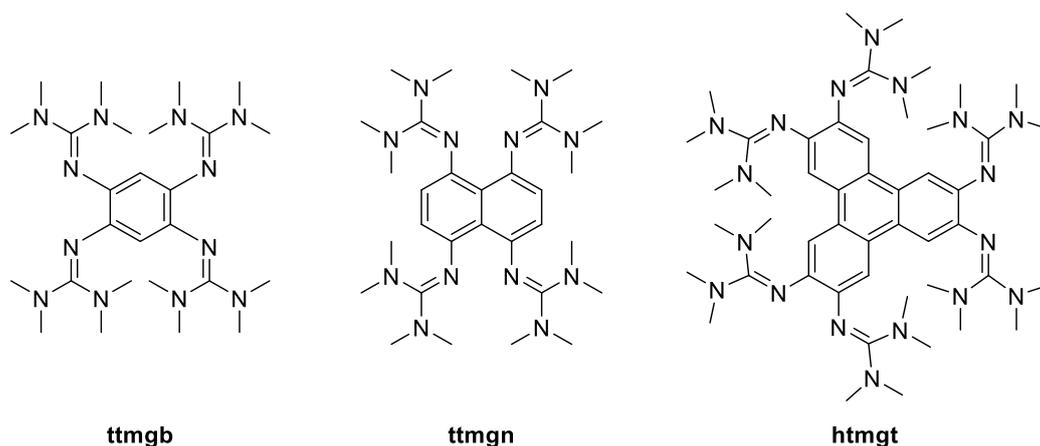
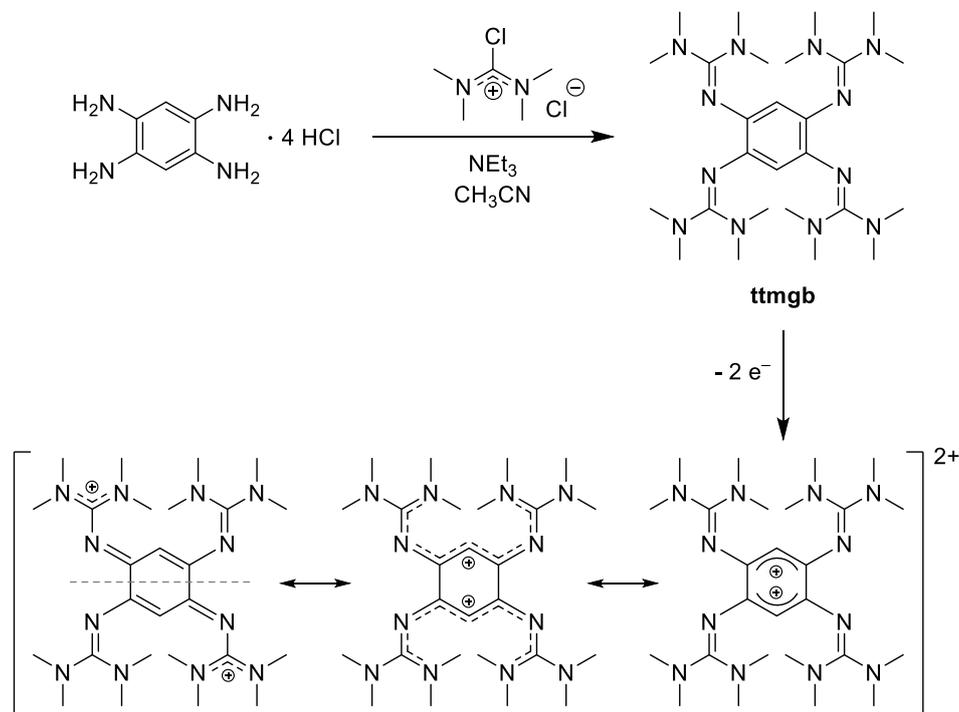


Abbildung 2-1 Beispiele einiger bereits untersuchter GFA: 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**ttmgb**),<sup>[16]</sup> 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (**ttmgn**)<sup>[29]</sup> und 2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidino)triphenylen (**htmgt**).<sup>[30]</sup>

Durch die Guanidinogruppen sind die GFA sehr elektronenreich und dadurch häufig starke Elektronendonoren, wobei das aromatische Grundgerüst als Elektronenreservoir dient. Die GFA sind dabei in der Regel in Zwei-Elektronen-Schritten reversibel oxidierbar und die resultierende positive Ladung kann über nahezu alle Atome des Moleküls delokalisiert und

dadurch stabilisiert werden. Die Struktur des entsprechenden Dikations kann als Bisguanidinoallyl-System beschrieben werden, das über zwei C–C-Einfachbindungen verknüpft ist (Schema 2-1).



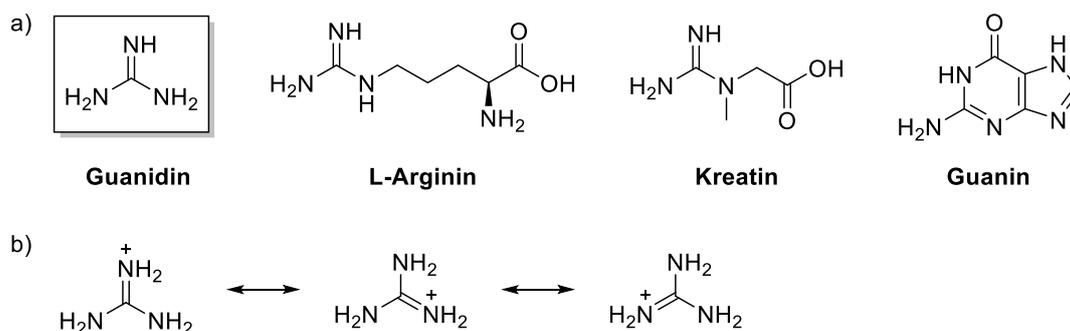
Schema 2-1 Synthese von **ttmgb** sowie drei der möglichen mesomeren Grenzstrukturen zur Beschreibung des Dikations nach zweifacher Oxidation zu **ttmgb**<sup>2+</sup>.

Diese Fähigkeit zur Ladungsverteilung machen die Guanidine in der Regel zu starken Brønstedt-Basen vergleichbar mit den Alkalihydroxiden.<sup>[31]</sup> Außerdem führt diese Stabilisierung zu bemerkenswert niedrigen Redoxpotentialen. So weist **ttmgb** einen Zwei-Elektronen-Schritt mit  $E_{1/2} = -0.76 \text{ V}$  (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )<sup>[16, 32]</sup> auf und ist somit ein deutlich stärkeres Reduktionsmittel als das analoge 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol.<sup>[33]</sup> Dieses Redoxverhalten sowie die starke Lewis-Basizität der Guanidinogruppen machen die GFA zu ausgezeichneten redoxaktiven Chelatliganden. Ein tetraedrischer, mononuklearer  $\text{NiCl}_2$ -Komplex mit dem Bisguanidin-Liganden 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol (**bttmgb**) diente als Modellkomplex zur Untersuchung der Ligand-Metall-Bindung. In ausführlichen Studien zur Ladungsdichteverteilung konnte gezeigt werden, dass sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungsanteile vorhanden sind und dadurch starke Ligand-Metall-Bindungen ausgebildet werden.<sup>[34]</sup> Folgerichtig verlieren die GFA selbst in ihrer oxidierten Form nicht die Fähigkeit, Metalle koordinativ zu binden.

Die Synthese von pentasubstituierten aromatischen Guanidinen erfolgt im Allgemeinen durch die Kondensation eines primären, aromatischenamins mit einem tetrasubstituierten Harnstoffderivat. Da diese selbst jedoch oftmals zu unreaktiv sind, müssen sie vorher aktiviert werden. Diese Aktivierung zu Vilsmeier-analogen Salzen<sup>[35]</sup> gelingt unter anderem mit Phosphoroxylchlorid,<sup>[36-38]</sup> aber auch mit Phosgen oder Oxalylchlorid.<sup>[38-40]</sup> Mit einer Hilfsbase wie Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) kann die Ausbeute deutlich gesteigert werden<sup>[41]</sup> und so wurde, in Anlehnung an die Synthese des Bisguanidins 2,2'-*o*-Phenylen-bis(1,3-dimethylguanidin),<sup>[42]</sup> mit **ttmgb** der erste Vertreter der GFA dargestellt (Schema 2-1).

### 2.1.1. Chemie der Guanidine

Bei der Stoffklasse der Guanidine handelt es sich um Iminoderivate des Harnstoffs,<sup>[43]</sup> die sich von ihrer Stammverbindung, der organischen Base Guanidin, ableiten. In der Natur findet sich Guanidin als Baustein zahlreicher Naturstoffe (Schema 2-2a), wie z.B. in der proteinogenen Aminosäure L-Arginin, dessen hauptsächliche Funktion in der Verwendung beim Aufbau von Proteinen liegt. Als Metabolit des Harnstoffzyklus hilft sie bei der Umwandlung von Ammoniak (aus dem Abbau von Aminosäuren) in Harnstoff.<sup>[44]</sup> Außerdem tritt es in Kreatin auf, welches bei der Energieversorgung der Muskeln benötigt wird, sowie in dessen Stoffwechselprodukt Kreatinin.<sup>[45]</sup> Das Guanin ist neben Adenin, Cytosin und Thymin eine der vier Nukleinbasen in der DNA und dessen Guanidin-Fragment bestimmt in der *Watson-Crick*-Basenpaarung durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Cytosin die Struktur der Doppelhelix.<sup>[46]</sup> Darüber hinaus sind viele weitere biologisch und pharmakologisch aktive Naturstoffe und Arzneimittel mit Guanidin-Einheiten bekannt.<sup>[47-50]</sup> Außerdem finden Guanidin-Derivate Anwendung in der medizinischen Chemie,<sup>[51-52]</sup> aber auch als Pestizide<sup>[53]</sup> oder ionische Flüssigkeiten.<sup>[54-55]</sup>



Schema 2-2 a) Auswahl verschiedener Verbindungen aus der Stoffklasse der Guanidine. b) Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations.

Das besondere Interesse an Guanidinen entspringt ihrer hohen Brønstedt-Basizität. So zählt das freie Guanidin, welches erstmals 1861 von *Adolph Strecker* synthetisiert wurde,<sup>[56]</sup> die Strukturaufklärung jedoch erst 2009 durch *Dronskowski et al.* gelang,<sup>[57]</sup> mit einem  $pK_s$ -Wert von 13.6<sup>[58]</sup> neben den Protonenschwämmen zu den stärksten neutralen organischen Basen.<sup>[59-60]</sup> Der Grund für die hohe Basizität liegt in der Mesomeriestabilisierung des gebildeten Guanidiniumkations (Schema 2-2b). Durch die Protonierung entsteht ein hochsymmetrisches, delokalisiertes  $\pi$ -System über die gesamte Y-förmige  $CN_3$ -Einheit. In diesem Zusammenhang wurde bereits der Begriff der Y-Aromatizität diskutiert,<sup>[61-63]</sup> jedoch sind die genauen Ursachen für die Basizität noch nicht abschließend geklärt und so werden auch Symmetrie- und Solvatationseffekte als mögliche Einflüsse vermutet.<sup>[31, 64]</sup>

Eine weitere herausragende Eigenschaft der Guanidine neben ihrer sterischen und elektronischen Flexibilität ist ihre starke Lewis-Basizität. Dadurch finden sie in der Koordinationschemie und Katalyse breite Anwendung als Komplexliganden<sup>[65-70]</sup> und lassen sich entsprechend der Anzahl an Guanidin-Einheiten in Gruppen als Mono-, Bis-, Tris-, Tetra- und Polyguanidine einteilen. Erste Monoguanidin-Komplexe wurden 1965 von *Longhi* und *Drago* mit Tetramethylguanidin und einer ganzen Reihe divalenter Übergangsmetalle (wie  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Pd^{II}$  und  $Zn^{II}$ ) synthetisiert,<sup>[71]</sup> wobei die Koordination im Allgemeinen über das Iminstickstoffatom stattfindet. Guanidine mit mehreren Guanidin-Einheiten, welche über einen organischen Linker verbunden sind, bilden aufgrund ihrer chelatisierenden Eigenschaften besonders stabile Komplexe. Möglichkeiten zur Modifikation der Liganden und der Koordinationsverbindungen sind neben dem Substitutionsmuster der Guanidin-Einheiten durch die Variation des Linkers gegeben.

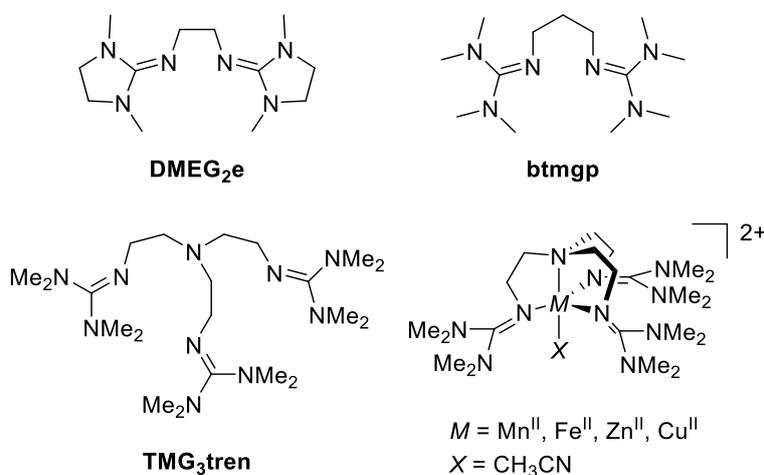


Abbildung 2-2 Auswahl verschiedener Bis- und Trisguanidinen:  $N^i, N^j$ -Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin (**DMG<sub>2</sub>e**),<sup>[72]</sup> 1,3-Bis(tetramethylguanidino)propan (**btmgp**)<sup>[73]</sup> und 1,1,1-Tris(2-[ $N^2$ -(1,1,3,3-tetramethyl-guanidin)]ethyl)amin (**TMG<sub>3</sub>tren**) und dessen Metallkomplexe.<sup>[74]</sup>

Die ersten Komplexe mit chelatisierenden Bisguanidinen wurden von *Kuhn et al.* beschrieben.<sup>[75]</sup> Ein  $Zn^{II}$ -Komplex mit dem Bisguanidin **DMG<sub>2e</sub>** (Abbildung 2-2) konnte von *Herres-Pawlis et al.* als Katalysator in einer Ringöffnungspolymerisation von Lactid zu Polylactid eingesetzt werden.<sup>[76]</sup>

Durch den Einsatz des Linkers Tris(2-aminoethyl)amin (tren) entwickelte *Sundermeyer et al.* das Trisguanidin **TMG<sub>3tren</sub>** (Abbildung 2-2). Dieser tetradentate Ligand komplexiert neben den späten Übergangsmetallen, wie  $Cu^{II}$  und  $Zn^{II}$ , auch  $Fe^{II}$  und  $Mn^{II}$  in trigonal-pyramidalen Koordinationsverbindungen.<sup>[74]</sup> Der  $Cu^I$ -Komplex mit diesem Liganden vermag es zudem, reversibel molekularen Sauerstoff *end-on* zu binden und es gelang sogar eine entsprechende Festkörperstruktur zu erhalten.<sup>[77-78]</sup>

### 2.1.2. Ligandendesign der GFA

Aufgrund ihres modularen Aufbaus können die GFA in vielfältiger Art und Weise modifiziert werden (Abbildung 2-3). Mit diesen Möglichkeiten der Variation geht eine gezielte Beeinflussung bestimmter Eigenschaften einher, wie die Basizität, Löslichkeit, Sterik oder energetische Lage der Grenzorbitale mit weitreichenden Folgen für die optischen Eigenschaften und der Redoxaktivität.

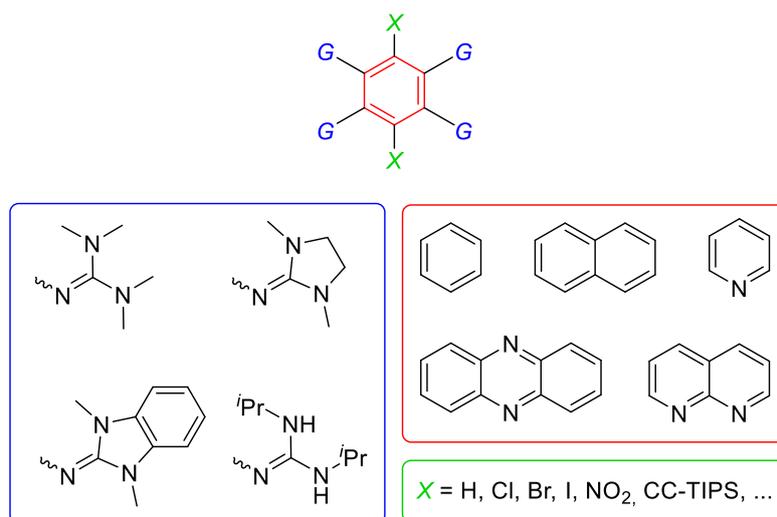


Abbildung 2-3 Beispiele Modifikationsmöglichkeiten der GFA-Liganden: durch Variation der Guanidinogruppen (blau), des aromatischen Grundgerüsts (rot) sowie durch aromatische Substitution (grün).

## Variation des aromatischen Grundgerüsts

Durch die Wahl des aromatischen Systems konnte mittlerweile eine ganze Bibliothek weiterer GFA auf der Basis von Benzol,<sup>[16]</sup> Pyridin,<sup>[79]</sup> Binaphthyl,<sup>[80]</sup> Naphthalin,<sup>[29, 81]</sup> Phenazin,<sup>[82]</sup> Fluoren<sup>[82]</sup> und Triphenylen<sup>[30]</sup> synthetisiert werden. Drei Beispiele sind in Abbildung 2-4 gezeigt. Der aromatische Kern dient in Redoxreaktionen als Elektronenreservoir, weshalb bei der Variation dieses Kerns die größten Änderungen des Redoxverhaltens zu erwarten sind. Während das Pyridin-Derivat 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (**ttmgp**) einen nahezu identischen  $E_{1/2}$ -Wert wie **ttmgb** ( $-0.76$  V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )<sup>[16, 79]</sup> aufweist, ist das Naphthalin-Derivat **ttmgn** mit einem  $E_{1/2}$ -Wert von  $-0.65$  V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  ein schwächerer Elektronendonator.<sup>[29]</sup> Durch die Vergrößerung des aromatischen Systems kann zudem für **ttmgn** ein weiterer Zwei-Elektronen-Schritt, auf Basis des Triphenylens (**htmtg**) sogar die Abgabe von dreimal zwei Elektronen beobachtet werden ( $E_{1/2} = -0.39$  V,  $0.02$  V und  $0.38$  V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )<sup>[30]</sup> während die Elektronendonorstärke stetig abnimmt.

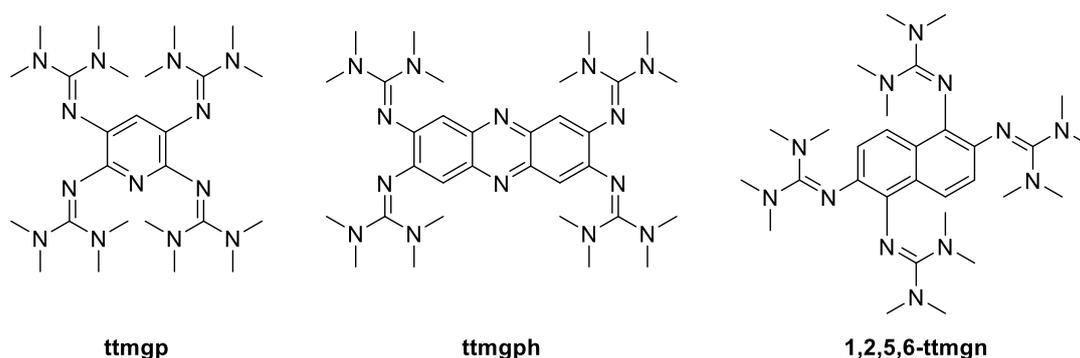
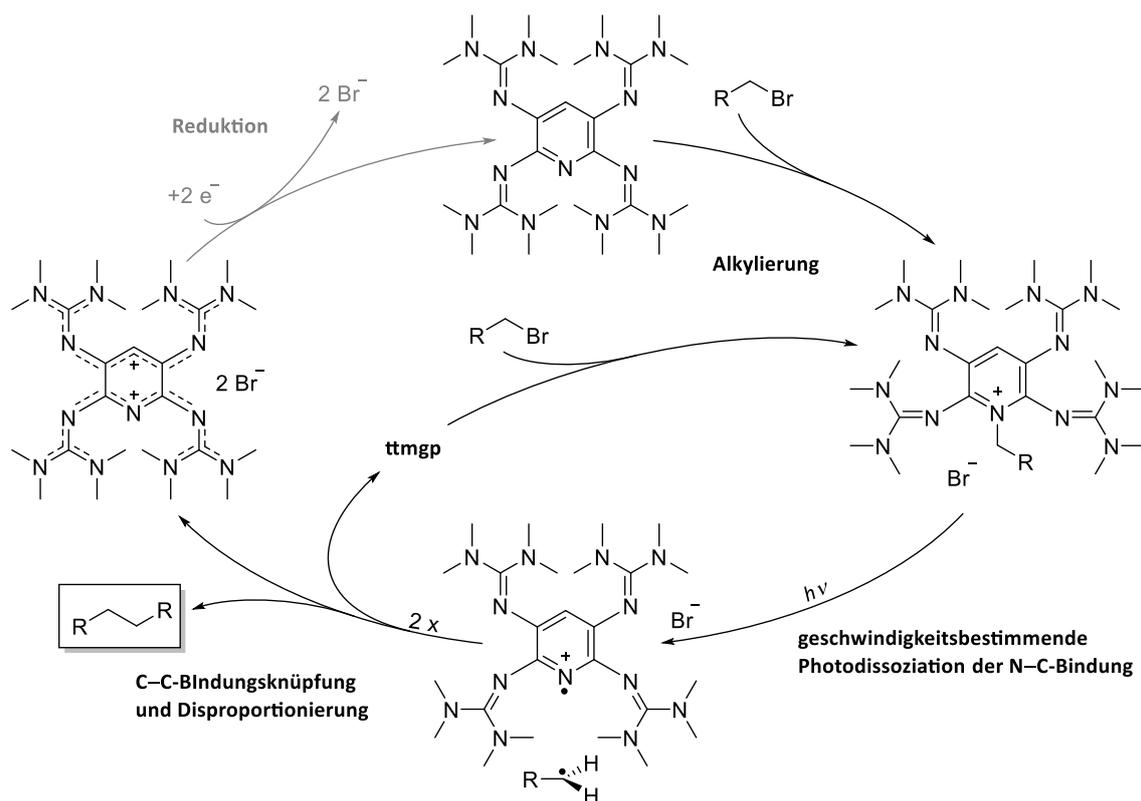


Abbildung 2-4 Beispiele für die Modifikation des aromatischen Grundgerüsts: 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (**ttmgp**),<sup>[79]</sup> 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (**ttmgph**)<sup>[82]</sup> und 1,2,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (1,2,5,6-**ttmg**).<sup>[81]</sup>

Die Wahl des aromatischen Grundgerüsts bringt neben Änderungen im Redoxverhalten auch Unterschiede in der Reaktivität der GFA hervor. Beispielsweise bewirkt ein verändertes Substitutionsmuster am aromatischen System des Naphthalins (Abbildung 2-1 und Abbildung 2-4) nicht nur eine Abnahme des Redoxpotentials ( $E_{1/2} = -0.65$  V für die 1,4,5,8-Position zu  $E_{1/2} = -0.45$  V für die 1,2,5,6-Position, vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )<sup>[29, 81]</sup> sondern ein unterschiedliches Protonierungsverhalten. Handelt es sich bei 1,4,5,8-**ttmg** durch die Ausbildung asymmetrischer N–H $\cdots$ N-Bindungen um einen starken doppelten Protonenschwamm, so erfolgt die Protonierung bei 1,2,5,6-**ttmg** lokal an einem Imin-Stickstoffatom.<sup>[81]</sup>

Weiterhin konnte durch den Einbau des Heteroaromaten Pyridin eine lichtinduzierte, metallfreie C–C-Kupplung von Alkyl- oder Benzylhalogeniden entwickelt werden (Schema 2-3).<sup>[83-84]</sup> Im postulierten Mechanismus erfolgt zunächst die Alkyl- bzw. Benzylisierung des Pyridin-Stickstoffatoms unter Bildung eines **ttm<sub>g</sub>p**-Pyridinium-Salzes. Anschließend kommt es durch Bestrahlung zu einer homolytischen N–C-Bindungsspaltung. Das gebildete GFA-Radikalmonokation disproportioniert, während zwei Alkyl- bzw. Benzylradikale zum entsprechenden C–C-Homokupplungsprodukt reagieren. Durch den Einsatz zweier unterschiedlich substituierter Benzylbromide sind zudem Kreuzkupplungsprodukte möglich.<sup>[84]</sup> Für einen vollständigen katalytischen Zyklus ist die *in situ* Regeneration des Katalysators unabdingbar. Eine Reduktion des zweifach oxidierten **ttm<sub>g</sub>p** zum neutralen GFA ist durch die Umsetzung mit Cobaltocen oder Hydrazin zwar möglich, jedoch in einem separaten Schritt, sodass bislang noch stöchiometrische Mengen erforderlich sind.<sup>[83]</sup>



Schema 2-3 Postulierter Mechanismus der metallfreien, photochemisch induzierten C–C-Kupplungsreaktion von Alkylbromiden durch **ttm<sub>g</sub>p**.<sup>[83-84]</sup>

Die Verwendung fluoreszierender Aromaten, wie Phenazin, führte zur Darstellung starker GFA-Fluoreszenzfarbstoffe, deren Quantenausbeute abhängig von der Metallkoordination gesteuert werden kann.<sup>[82]</sup>

## Variation der Guanidinogruppe

Die Modifikation der Guanidinogruppe hat hauptsächlich einen Einfluss auf Eigenschaften wie die Löslichkeit, Basizität und Sterik der jeweiligen Liganden (Abbildung 2-5). Während **ttmgb** selbst in Toluol oder Chlorbenzol eine gute Löslichkeit aufweist, ist das entsprechende Derivat mit ethylenverbrückten Guanidinogruppen, **tdmegb**, darin nahezu unlöslich.<sup>[85]</sup> Das Redoxverhalten wird dagegen nur wenig beeinflusst. So beträgt die Differenz des Redoxpotentials zwischen **ttmgb** und **tdmegb** nur 0.1 V, sodass **tdmegb** ein etwas stärkerer Elektronendonator ist,<sup>[86]</sup> während das Derivat **tdmbb** ein schwächeres Reduktionsmittel darstellt (mit einer Differenz von 0.15 V).<sup>[87]</sup> Durch den Einsatz hemialkylierter Guanidinogruppen konnte die Verbindung 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol (**tdipgb**) mit zusätzlicher NH-Funktion dargestellt werden, bei welcher die Bildung wasserstoffverbrückter Aggregate beobachtet werden konnte. Dies führte zur Anwendung dieses Liganden als Redoxschalter.<sup>[88]</sup>

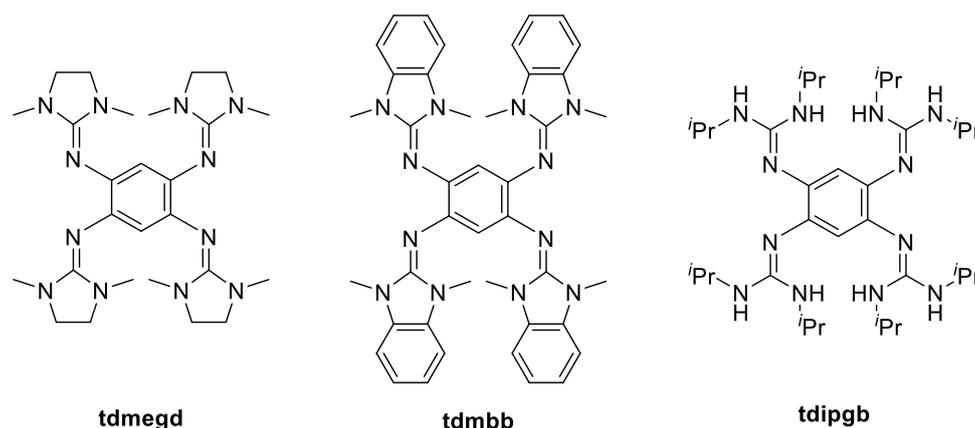


Abbildung 2-5 Beispiele für die Variation der Guanidinogruppe: 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol (**tdmegb**),<sup>[86]</sup> 1,2,4,5-Tetrakis(1,3-Dimethyl-2-benzimidazolone)benzol (**tdmbb**)<sup>[87]</sup> und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol (**tdipgb**).<sup>[88]</sup>

## Variation durch aromatische Substitution

Eine weitere Möglichkeit des Feintunings ergibt sich durch die aromatische Substitution der beiden verbleibenden Protonen am Benzolrückgrat. Im Fall von **ttmgb** konnten bereits elektronenziehende Substituenten, wie Halogene oder Nitrogruppen, eingeführt werden (Abbildung 2-6).<sup>[32, 89]</sup> In der Reihenfolge  $H < I < NO_2$  konnte durch cyclovoltammetrische Messungen (CV) eine Zunahme der Oxidationspotentiale von  $E_{1/2} = -0.76$  V ( $X = H$ ) über  $E_{1/2} = -0.59$  V ( $X = I$ ) zu  $E_{1/2} = -0.41$  V ( $X = NO_2$ ) vs.  $Fc^+/Fc$  beobachtet werden, gleichbedeutend mit der Abnahme der Elektronendonorstärke. Während sich die energetische Lage der höchsten

besetzten Molekülorbitale (HOMOs) nur wenig ändert, nimmt die Lage der tiefsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMOs) hingegen ebenfalls in der Reihenfolge  $H < I < NO_2$  leicht ab.<sup>[32, 89]</sup>

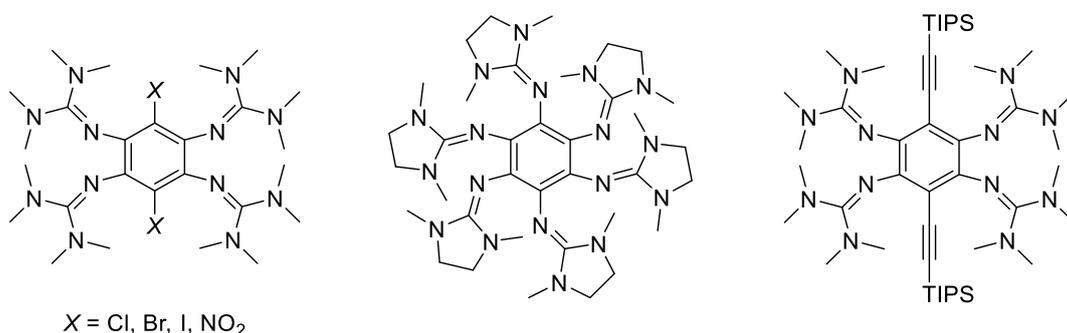


Abbildung 2-6 Beispiele für eine zusätzliche aromatische Substitution: **ttmgb** mit zusätzlichen Halogenido- (Cl, Br, I) oder Nitrogruppen,<sup>[89]</sup> das Hexakisguanidinobenzol (**hdmeqb**)<sup>[90]</sup> sowie **ttmgb** mit zusätzlichen TIPS-Acetylengruppen.<sup>[90]</sup>

Die damit einhergehende Abnahme der HOMO-LUMO-Lücke lässt sich sogar optisch wahrnehmen, da sich die Farbe der neutralen Liganden von farblos (**ttmgb**) über gelb (3,6-Diiodo-**ttmgb**) zu rot (3,6-Dinitro-**ttmgb**) ändert. Die Einführung elektronenschiebender Substituenten gelang etwa durch die Synthese des ersten stabilen Hexakis(guanidino)benzols, welches ein deutlich verringertes Redoxpotential zur Abgabe von zwei Elektronen aufweist und darüber hinaus den stärksten neutralen organischen Elektronendonator für die Abgabe von zwei weiteren Elektronen darstellt (mit  $E_{1/2} = -0.43 \text{ V vs. } Fc^+/Fc$ ).<sup>[91]</sup> Durch die Substitution mit elektronenschiebenden TIPS-Alkylgruppen konnte eine fluoreszierende GFA-Verbindung erhalten werden. Die Abhängigkeit der Fluoreszenz vom Oxidations- und Protonierungsgrad ermöglichte die Verfolgung von PCET-Prozessen in Phenolkupplungsreaktionen.<sup>[90]</sup>

Als letzte Variationsmöglichkeit der GFA-Verbindungen sollen im Folgenden die redoxaktiven bisguanidinofunktionalisierten Dioxolene (GFD) als eine Untergruppe der GFA vorgestellt werden. Diese redoxaktiven Liganden bestehen aus einer Dioxoleneinheit, die direkt an das aromatische Rückgrat gebunden ist und weisen im Vergleich zu den meisten GFA nur zwei Guanidinogruppen auf (Abbildung 2-7).<sup>[20, 92-93]</sup> Dadurch liegen die Redoxpotentiale höher und die GFD besitzen eine niedrigere Elektronendonorfähigkeit, zeigen jedoch eine deutlichere Abhängigkeit von der Art der Guanidinogruppe (zum Vergleich sind die Redoxpotentiale ebenfalls in Abbildung 2-7 angegeben).

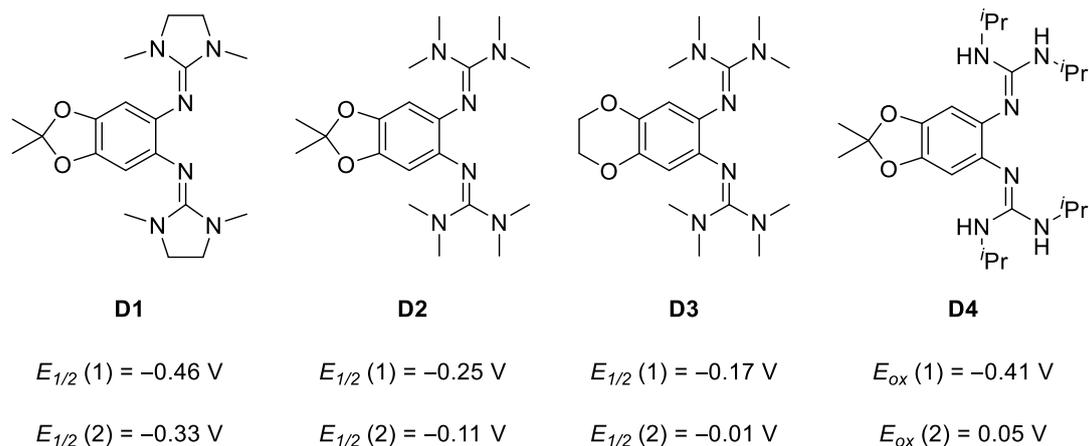


Abbildung 2-7 Auswahl redoxaktiver guanidinofunktionalisierter Dioxolene (Redoxpotentiale in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ): 5,6-Bis( $N,N'$ -dimethyl- $N,N'$ -ethylenguanidino)-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**D1**),<sup>[20]</sup> 5,6-Bis-(tetramethylguanidino)-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**D2**),<sup>[20]</sup> 6,7-Bis(tetramethylguanidino)-[1,4]-benzodioxin (**D3**)<sup>[94]</sup> und 5,6-Bis( $N,N'$ -diisopropylguanidino)-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**D4**).<sup>[93]</sup>

Während die meisten GFA simultan zwei Elektronen in einem Schritt abgeben, können für die GFD-Liganden zwei reversible Ein-Elektronen-Schritte beobachtet werden. Der spektroskopische Nachweis einer monokationischen radikalischen Spezies gelang durch die Komproportionierung äquimolarer Mengen der neutralen Verbindung **D2** und dem zweifach oxidierten Liganden **D2**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>.<sup>[20]</sup> Der Ligand **D4** besitzt hemialkylierte Guanidinogruppen mit zusätzlicher NH-Funktion, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind. Diese sekundären Wechselwirkungen führen zur Bildung von Dimeren und resultieren in einer Irreversibilität der Redoxevents dieses Liganden.<sup>[93]</sup>

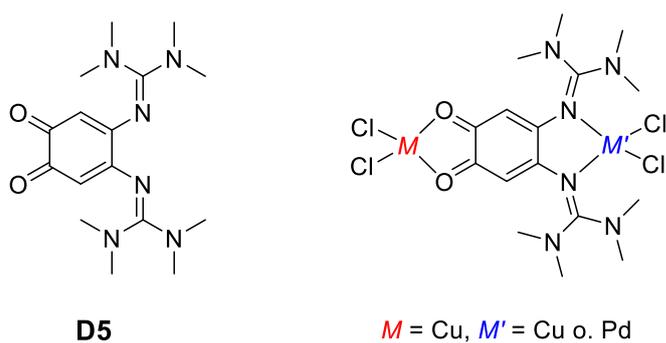


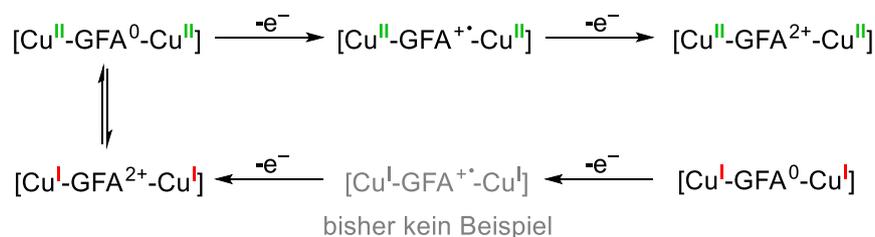
Abbildung 2-8 Strukturen des entschützten Liganden 4,5-Bis(tetramethylguanidino)-*o*-benzochinon (**D5**) sowie dessen homo- bzw. heterodinukleare Komplexe.<sup>[95]</sup>

Die Umsetzung des Liganden **D2** mit konzentrierter Salzsäure führt zur Entschützung der Acetalgruppe. Das entstehende Catechol ist aufgrund des Elektronenreichtums durch die Guanidinogruppen äußerst luftempfindlich und eine anschließende Oxidation mit

Luftsauerstoff ermöglicht die Darstellung eines bisguanidinofunktionalisierten *o*-Benzochinons **D5**. Mit den Übergangsmetallsalzen CuCl<sub>2</sub> und PdCl<sub>2</sub> konnten homo- und heterodinukleare Komplexe erhalten werden (Abbildung 2-8).<sup>[95]</sup> Die Koordinationschemie der GFA und GFD soll nun im nächsten Kapitel ausführlicher betrachtet werden.

### 2.1.3. Koordinationschemie der GFA

Aufgrund zweier meist orthoständiger Guanidinogruppen sind die GFA außergewöhnlich gute Chelatliganden. Aufgrund der starken  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsbeiträge<sup>[34]</sup> und der flexiblen Koordinationsgeometrie sind die entsprechenden Komplexverbindungen besonders stabil. Selbst in ihrer oxidierten, meist zweifach kationischen Form sind die GFA im Allgemeinen noch dazu befähigt Metalle koordinativ zu binden.<sup>[17]</sup> Dadurch unterscheiden sie sich besonders von anderen redoxaktiven Liganden, welche üblicherweise eine neutrale oder negative Ladung aufweisen. Durch die Guanidinogruppen sind die GFA relativ weiche Liganden und so konnten zahlreiche Komplexe mit späten Übergangsmetallen, wie Co<sup>II/III</sup>,<sup>[30, 93-94, 96-98]</sup> Ni<sup>II</sup>,<sup>[30, 96-97, 99-100]</sup> Pd<sup>II</sup>,<sup>[101-102]</sup> Pt<sup>II</sup>,<sup>[101, 103]</sup> Cu<sup>I/II</sup>,<sup>[18-22, 30, 82, 92, 95, 103-109]</sup> Ag<sup>I</sup>,<sup>[30, 110-112]</sup> und Zn<sup>II</sup><sup>[80, 82, 102-103, 108]</sup> dargestellt werden. Mittlerweile sind jedoch auch Komplexe mit Mangan und Eisen bekannt.<sup>[108]</sup>

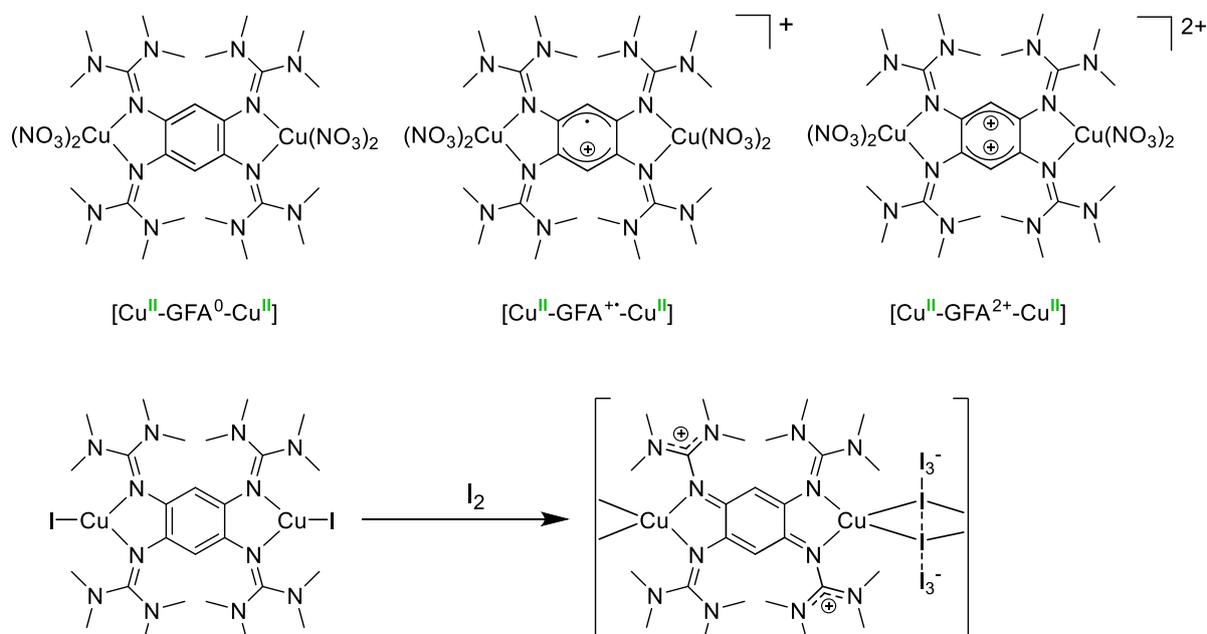


Schema 2-4 Reihe dinuklearer GFA-Kupfer-Komplexe in verschiedenen Oxidationszuständen.

Besonders die Chemie dinuklearer GFA-Kupfer-Komplexe wurde ausführlich untersucht und im Vergleich zu den Koordinationsverbindungen mit anderen Übergangsmetallen hat Kupfer eine Sonderrolle inne.<sup>[108]</sup> So zeichnen sich die Kupfer-Komplexe v.a. durch eine kurze Cu–N-Bindung aus, sowie durch einen vernachlässigbaren räumlichen Versatz des Metallatoms aus der aromatischen C<sub>6</sub>-Ebene. Diese Faktoren führen zu einem hohen  $\pi$ -Beitrag zur koordinativen Guanidin-Metall-Bindung und somit zu einer großen Verlängerung der C=N-Iminbindung innerhalb der Guanidinogruppen. Außerdem kommt es zu einer bemerkenswerten Koordinationsgeometrie und der Diederwinkel am Kupferatom liegt häufig zwischen dem typischen Wert für eine quadratisch-planare (0°) und eine tetraedrische (90°) Koordination.

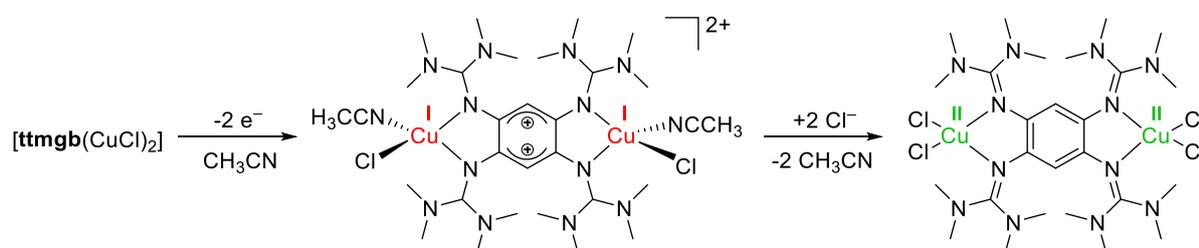
Diese außergewöhnliche, konformative Flexibilität ermöglicht ein durch die Kupferkoordination nur minimal erhöhtes Redoxpotential (im Vergleich zum freien Liganden). In anderen Metallkomplexen ist das Potential deutlich stärker zu positiven Werten verschoben. Aufgrund dieser Faktoren wird ein intramolekularer Elektronentransfer (IET) zwischen dem GFA-Liganden und dem Metallatom besonders in den Kupfer-Komplexen begünstigt. Dadurch war es, vor dem Hintergrund der bereits erwähnten und bemerkenswerten Eigenschaft der GFA, Metalle auch in der kationischen Form zu koordinieren, möglich, eine nahezu vollständige Reihe dinuklearer GFA-Kupfer-Komplexe in den verschiedenen Oxidationszuständen zu isolieren (Schema 2-4).<sup>[17]</sup>

Mit der Komplexierung von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  durch **ttmgb** gelang bereits 2010 die Darstellung von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen mit einem GFA-Liganden in allen drei möglichen Oxidationsstufen (Schema 2-5).<sup>[105]</sup> In Abhängigkeit des Stoffmengenverhältnisses beider Edukte lässt sich zunächst der neutrale, dinukleare Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2)_2]$  synthetisieren. Weitere Äquivalente des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salzes fungieren dann als Oxidationsmittel für den Liganden und es können sowohl der monokationische Komplex mit einem radikalischen GFA-Liganden  $[\text{ttmgb}^+(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$  als auch der dikationische Komplex  $[\text{ttmgb}^{2+}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2)_2]^{2+}$  erhalten werden.<sup>[105]</sup>



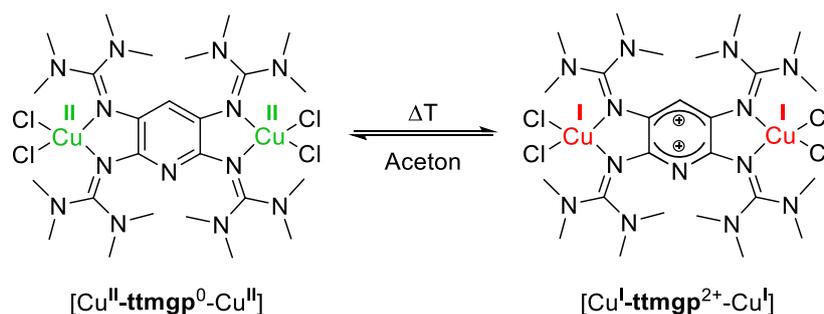
Schema 2-5 Auswahl vollständig charakterisierter dinuklearer Kupfer-Komplexe mit unterschiedlichen elektronischen Strukturen.

Ein Komplex des Typs  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$  gelingt durch die Umsetzung von **ttmgb** mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Halogeniden. Entgegen der Erwartung führt die Reaktion von  $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$  mit Iod nicht zu molekularen Komplexen, sondern zur Bildung eines eindimensionalen, halbleitenden Koordinationspolymers der Form  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  mit einer durch elektrische Messungen bestimmten Bandlücke von etwa 1 eV.<sup>[113]</sup> Die  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Atome dieses Polymers sind über die Iodo-Coliganden verbrückt (Schema 2-5). Demgegenüber führt die Oxidation von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung zu einem molekularen Komplex. An die  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Atome koordiniert zusätzlich jeweils ein Lösungsmittelmolekül, welches durch härtere Chlorido-Coliganden substituiert werden kann. Dadurch wird ein intramolekularer Elektronentransfer (IET) von den Metallatomen auf den Liganden induziert und es kommt zur Änderung der elektronischen Struktur von  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  zu  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  (Schema 2-6).<sup>[22]</sup>



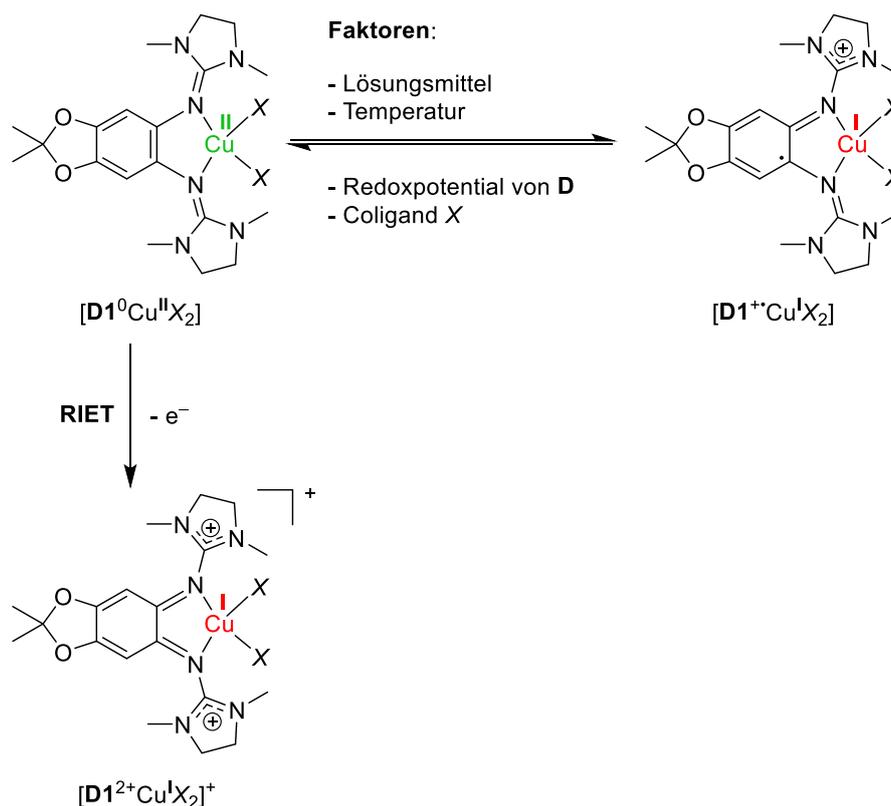
Schema 2-6 Intramolekularer Elektronentransfer in  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]^{2+}$  durch Substitution der Coliganden.

Neben der Wahl der Coliganden konnte für einen solchen IET in GFA-Kupfer-Komplexen auch eine Abhängigkeit von extrinsischen Faktoren, wie dem verwendeten Lösungsmittel und der Temperatur, beobachtet werden. So liegt der Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$  im unpolaren Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sowie im Festkörper in der paramagnetischen Form  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  vor, während in polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder DMSO, das diamagnetische  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxisomer mit zweifach oxidiertem Liganden ( $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ ) dominiert.<sup>[18]</sup> Der Grund für ein solches Verhalten liegt vermutlich in einer Stabilisierung der entstehenden ladungsseparierten Spezies mit zwei  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren und einem dikationischen GFA-Liganden durch Lösungsmittel hoher Permittivität.<sup>[104]</sup> In einem Lösungsmittel mittlerer Polarität, wie Aceton, kann ein temperaturabhängiges Gleichgewicht der beiden Valenztautomere beobachtet werden (Schema 2-7).<sup>[18]</sup>



Schema 2-7 Lösungsmittel- und temperaturabhängige Valenztautomerie von  $[\text{ttmcp}(\text{CuCl}_2)_2]$ .<sup>[18]</sup>

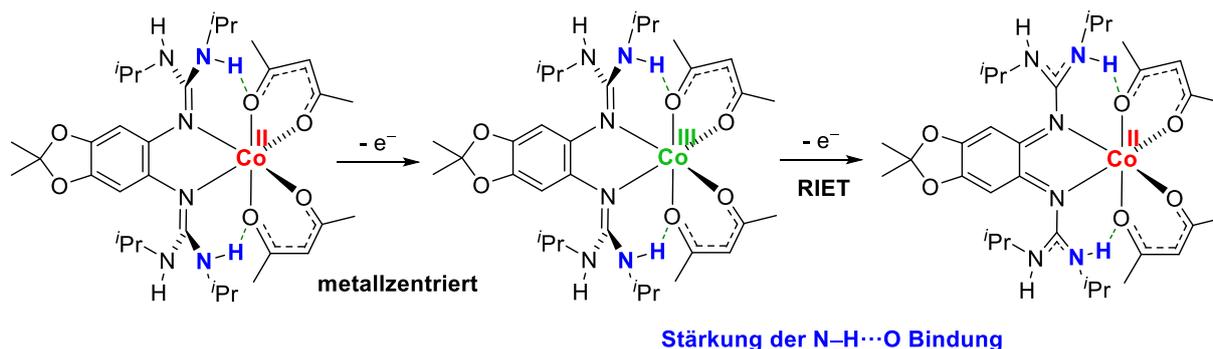
Ein IET konnte auch in den mononuklearen Kupfer-Komplexen mit GFD-Liganden beobachtet werden (Schema 2-8). Verschiedene Faktoren, wie das Redoxpotential und somit die Donorstärke des Bisguanidin-Liganden, der Coligand *X*, das verwendete Lösungsmittel sowie die Temperatur entscheiden, ob die elektronische Struktur der jeweiligen Komplexe entweder als  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex mit einem neutralen Bisguanidin-Liganden beschrieben werden kann oder als  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex mit einem entsprechenden radikalischen, monokationischen Liganden.<sup>[20, 104]</sup> Je geringer das Redoxpotential, umso stärker ist der Elektronendonorcharakter des Liganden und desto eher kann ein IET stattfinden. Ebenso begünstigt ein weicher Coligand (nach dem HSAB-Konzept) einen IET vom Liganden zum Metallatom. Mit einem harten Acetat-Coliganden liegt auch bei Verwendung des stärksten Elektronendonors der Bisguanidine, **D1**, nur das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxisomer vor. Auch in unpolaren Lösungsmitteln, wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF, kann analog zu den dinuklearen GFA-Kupfer-Komplexen hauptsächlich dieses Redoxisomer beobachtet werden, in polaren Lösungsmitteln, wie  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dagegen vermehrt die ladungsseparierte  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Spezies.<sup>[20, 104]</sup> Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das valenztautomere Gleichgewicht zugunsten des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxisomers.<sup>[20]</sup>



Schema 2-8 Valenztautomeres Gleichgewicht und RIET-Prozess von [D1CuX<sub>2</sub>].<sup>[20]</sup>

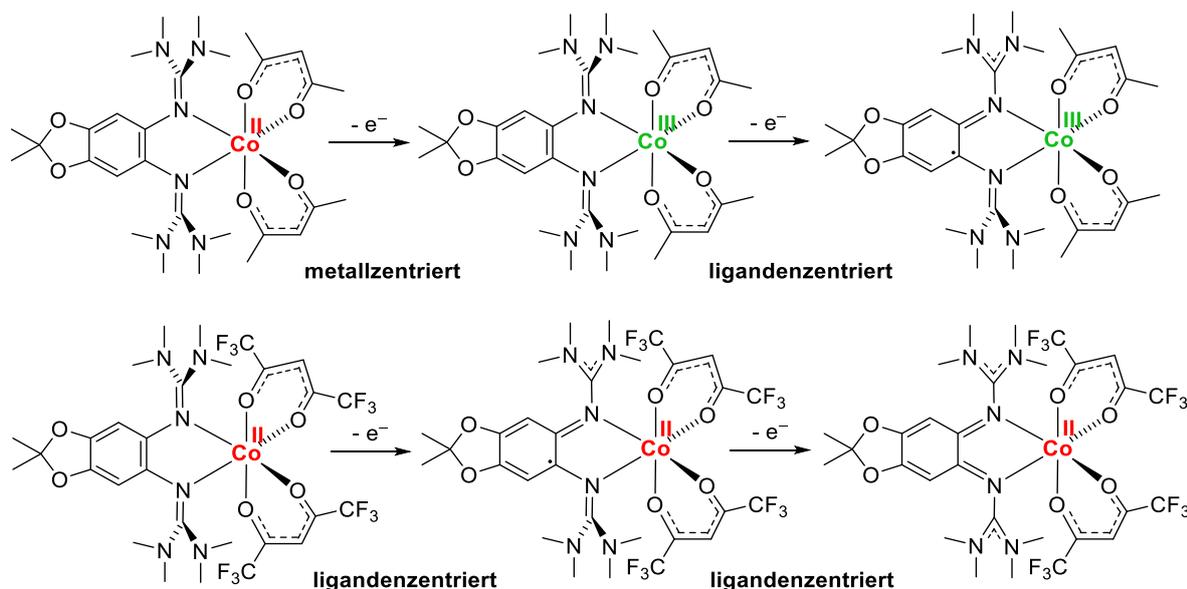
Eine andere Form eines solchen Elektronentransfers ist der redoxinduzierte intramolekulare Elektronentransfer (RIET), bei dem eine initiale Oxidation des Systems zu einer, zunächst paradox erscheinenden, Reduktion des Metallatoms führt und mehrere Elektronentransferprozesse parallel ablaufen.<sup>[114]</sup> Für die Verbindung [D1CuCl<sub>2</sub>] konnte ein solcher Prozess beobachtet werden und nach der einfachen Oxidation kommt es zu einem intramolekularen Elektronentransfer vom Liganden auf das Metallatom unter Bildung des entsprechenden Cu<sup>I</sup>-Komplexes mit einem dikationischen Bisguanidin-Liganden (Schema 2-8).<sup>[20]</sup>

Ebenso konnte ein RIET-Prozess kürzlich auch in Cobalt-Komplexen mit Bisguanidin-Liganden beobachtet werden. Nach einem einfachen, metallzentrierten Oxidationsschritt kommt es im Zuge einer zweiten Oxidation zu einem RIET und dadurch zur Reduktion des Metallatoms (Co<sup>III</sup> zu Co<sup>II</sup>) unter Bildung des dikationischen Bisguanidin-Liganden (Schema 2-9). Ausgelöst wird dies durch die Stärkung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Funktionen der Guanidinogruppen und den Acetylacetonato-Coliganden. Dabei handelt es sich um das erste Beispiel einer solchen Reaktion, die mit den peralkylierten Bisguanidin-Liganden nicht erreicht wurde.<sup>[93]</sup>



Schema 2-9 Metallzentrierte erste Oxidation und RIET-Prozess im Zuge der zweiten Oxidation von  $[\mathbf{D4Co}(\text{acac})_2]$ .<sup>[93]</sup>

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Oxidation der Cobalt-Komplexe in Abhängigkeit von der Wahl des Acetylacetonato-Coliganden entweder liganden- oder metallzentriert stattfinden kann. In den neutralen acac-Komplexen findet die erste Oxidation stets metallzentriert statt ( $\text{Co}^{\text{II}}$  zu  $\text{Co}^{\text{III}}$ ), die zweite dagegen ligandenzentriert unter Bildung des entsprechenden  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes mit einem radikalischen, monokationischen Bisguanidin-Liganden. Durch die Verwendung von Hexafluoroacetylacetonat kann nun die Lewis-Basizität des Coliganden verringert werden und es handelt sich bei beiden Oxidationen um ligandenzentrierte Redoxschritte zu einem dikationischen Liganden, während die Oxidationsstufe des Cobalts unverändert bleibt (Schema 2-10).<sup>[98]</sup>



Schema 2-10 Übersicht der Oxidationsprozesse von  $[\mathbf{D2CoX}_2]$  ( $X = \text{acac}, \text{hfacac}$ ). In Abhängigkeit von der Wahl der Acetylacetonat-Coliganden finden diese liganden- oder metallzentriert statt.<sup>[98]</sup>

Der Einsatz von Trifluoracetylacetonat-Coliganden in Verbindung mit dem Liganden **D3**, welcher das höchste Redoxpotential in der Reihe der GFD besitzt (Abbildung 2-7), führte zu einer Angleichung der Potentiale der Redoxzentren. Dadurch konnte für den zweifach oxidierten Komplex  $[\mathbf{D3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$  eine lösungsmittelabhängige Redoxisomerie beobachtet werden, sodass in  $\text{CH}_3\text{CN}$ - oder THF-Lösung das  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Redoxisomer mit dikationischem Bisguanidin-Liganden vorliegt, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung hingegen ausschließlich das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Redoxisomer mit einem radikalischen, monokationischen Liganden.<sup>[94]</sup>

## 2.2. Kronenether als sekundäre Koordinationssphären

Die Eigenschaften eines Metallkomplexes werden durch die Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetallatom und den komplexierenden Molekülen, den Liganden, bestimmt. Dabei bilden die Atome beziehungsweise Moleküle, welche direkt mit dem Metallatom wechselwirken und an dieses gebunden sind, die sogenannte primäre Koordinationssphäre des Metallkomplexes. Im Vergleich dazu weist die Ligandenperipherie zwar keine direkten Wechselwirkungen mit dem Metallatom auf, dennoch kann eine solche sekundäre Koordinationssphäre für das Verständnis der Reaktivität und der chemischen Eigenschaften eines Metallkomplexes von entscheidender Bedeutung sein. So beruhen beispielsweise die Mechanismen von Metalloproteinen häufig auf der Modulation einer sekundären Koordinationssphäre durch das Protein, indem die aktiven Stellen ein kompliziertes Geflecht spezifisch entwickelter Aminosäuren aufweisen, welche einen strukturellen bis funktionellen Einfluss auf die Reaktivität haben.<sup>[115]</sup>

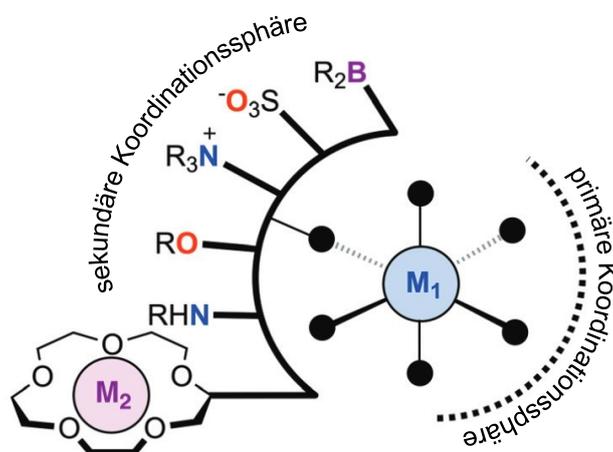


Abbildung 2-9 Beispiele für das Design von sekundären Koordinationssphären in Komplexverbindungen.<sup>[116]</sup>

Inspiziert durch solche Biomoleküle wurden mittlerweile zahlreiche Komplexverbindungen mit unterschiedlichsten sekundären Koordinationssphären realisiert (Abbildung 2-9).<sup>[116]</sup> Das Spektrum dieses Ligandendesigns beinhaltet zum Beispiel den Einbau von Brønstedt-Säuren und -Basen,<sup>[117-118]</sup> Lewis-Säuren, wie Borane<sup>[119-120]</sup> oder auch geladener Gruppen, wie Sulfonate oder quartäre Ammoniumreste.<sup>[121-122]</sup>

Kronenether nehmen in der synthetischen und makromolekularen Chemie einen privilegierten Platz ein, da sie die Einlagerung von Kationen unter Ausbildung von Wirt-Gast-Verbindungen ermöglichen, wobei das strukturelle Motiv modular ist und sich die Größe der Hohlräume durch Ringkontraktion oder -expansion einstellen lässt. Die Kronenether-Einheiten können neben Sauerstoff auch andere Donoratome, wie Stickstoff oder Schwefel, enthalten. Zusammengefasst bieten diese Eigenschaften eine Affinität oder Selektivität für Metallkationen bestimmter Größenordnung. Die Einlagerung passender Kationen verändert dabei die Gesamtladung der entsprechenden Koordinationsverbindung, was sich häufig in einer positiven (anodischen) Verschiebung des Redoxpotentials manifestiert. Abbildung 2-10 zeigt einige solcher Beispiele.

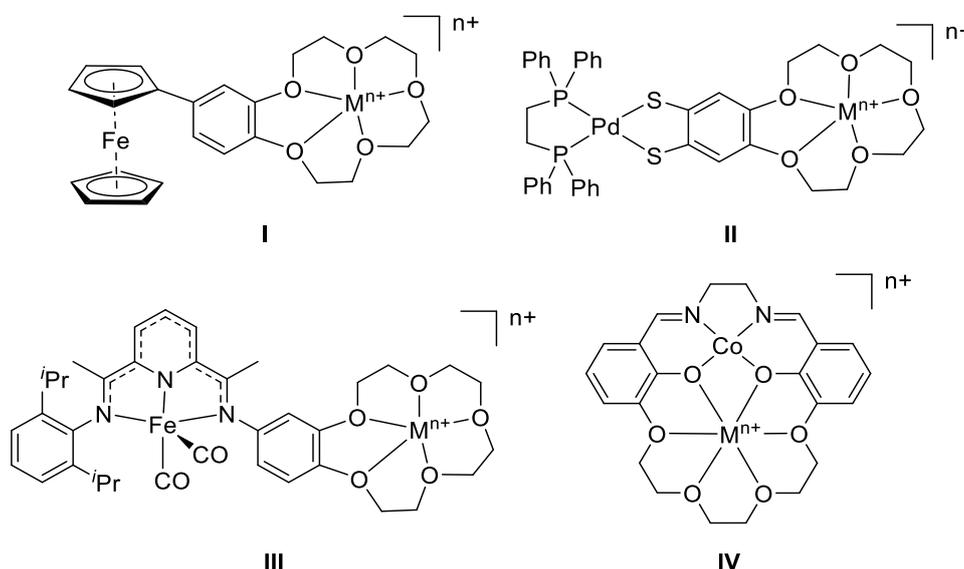


Abbildung 2-10 Auswahl verschiedener Koordinationsverbindungen mit zusätzlicher Kronenether-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre.<sup>[123-126]</sup>

So führt beispielsweise die Komplexierung eines Natrium-Kations durch eine zusätzliche Benzo-[15]Krone-5-Funktion, welche an einen der Cyclopentadienyl-Ringe von Ferrocen gebunden ist (I), zu einer anodischen Verschiebung des  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Reduktionspotentials von etwa 60 mV.<sup>[123]</sup> In einem Palladium-Komplex mit einer zusätzlichen Kronenether-Funktion an einem Benzodithiolat-Liganden (II) kommt es durch die Einlagerung eines  $\text{Na}^+$ -Kations zu einer anodischen Verschiebung des Oxidationspotentials des Liganden von 100 mV.<sup>[124]</sup> Die elektronische Struktur bleibt durch die Komplexierung von Metallkationen stets unbeeinflusst.

So zeigen z. B. Eisen-Komplexe mit verschiedenen Pyridin-Diimin-Liganden (PDI) faszinierende elektronische Strukturen mit mehreren unterschiedlichen Redoxzuständen.<sup>[127-129]</sup>

In den neutralen Komplexen kann das Eisenatom dabei in den Oxidationsstufen 0, +1 und +2 vorliegen, der PDI-Ligand entsprechend in seiner neutralen, einfach oder zweifach reduzierten Form. Eine Funktionalisierung des PDI-Liganden durch eine zusätzliche Kronenether-Funktion (III) führt zwar erneut zu einer anodischen Verschiebung des Redoxpotentials von 30 mV aufgrund der Einlagerung von  $\text{Na}^+$ , die elektronische Struktur eines solchen Komplexes ändert sich jedoch nicht ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex mit einem zweifach reduzierten PDI-Liganden).<sup>[125]</sup>

Größere Änderungen des Redoxpotentials konnten in Verbindungen beobachtet werden, in denen der räumliche Abstand zwischen der Lewis-Säure (dem komplexierten Metallkation) und dem redoxaktiven Zentrum geringer ist, wie z. B. in einem kronenetherfunktionalisierten  $\text{Co}^{\text{II}}$ (salen)-Komplex (IV).<sup>[126]</sup> In diesem System konnte untersucht werden, ob der Einfluss auf das Redoxpotential durch die Einlagerung des Metallkations auf rein elektrostatische Effekte aufgrund der kationischen Ladung zurückzuführen ist oder ob auch induktive Effekte in Betracht gezogen werden müssen. Die Koordination eines Monokations (wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ ) führt zu einer anodischen Verschiebung des  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ -Redoxpotentials von etwa 130 mV, während die Einlagerung von Dikationen (wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ ) in einem Shift von 230-270 mV resultiert. Eine Verdopplung der Ladung des komplexierten Metallkations führt somit in etwa zu einer entsprechenden Verdopplung der anodischen Verschiebung. Als Ursache für die Änderung des Redoxpotentials können demnach in erster Linie elektrostatische Effekte identifiziert werden.<sup>[126]</sup>

## 2.3. Chemie des Triptycens und Homokonjugation

Das Triptycen, erstmals 1942 von *Bartlett* beschrieben,<sup>[130]</sup> ist ein starres,  $D_{3h}$ -symmetrisches Molekül aus drei *ortho*-Phenyleneinheiten, die über zwei  $sp^3$ -hybridisierte Methinbrücken verbunden sind (Abbildung 2-11). Benannt wurde es nach „*The triptych of antiquity*“ (deutsch: „Das Triptychon der Antike“). Triptychone sind dreiteilige Gemälde oder Tafel, die über Scharniere miteinander verbunden sind, und finden sich häufig als Altar- oder Andachtsbilder.

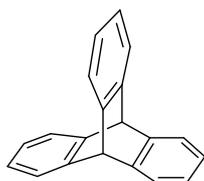
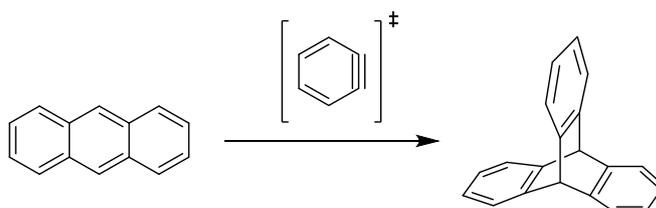


Abbildung 2-11 Das Triptycen (9,10[1',2']-Benzenoanthracen).

Durch die Rigidität des aromatischen Gerüsts und die inhärente Molekülgeometrie stellt das Triptycen ein ideales molekulares Bauelement für die Entwicklung von Verbindungen der organischen Materialchemie,<sup>[131-133]</sup> als zentraler Baustein für molekulare Rotoren,<sup>[134-135]</sup> sowie für supramolekulare Einheiten dar.<sup>[136-138]</sup> Darüber hinaus wird es zur Erhöhung der Löslichkeit von Polymeren bzw. größeren kondensierten aromatischen Verbindungen in die Strukturen eingebaut.<sup>[139-140]</sup>

Die ursprüngliche Synthese von Triptycen verlief über sechs Stufen, ausgehend von Anthracen und *p*-Benzochinon. Die erste Stufe, eine Diels-Alder-Reaktion, findet sich dabei in allen weiteren Syntheserouten des Triptycens und dessen Derivaten. Heutzutage erfolgt die Darstellung im Labor durch eine solche Diels-Alder-Reaktion von Anthracen mit dem kurzlebigen und reaktiven Benzyn als Dienophil (Schema 2-11).<sup>[136]</sup> Dieses Intermediat wird *in situ*, z. B. durch die Umsetzung von Anthranilsäure mit Amylnitrit und anschließender Abspaltung von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid erzeugt.<sup>[141]</sup>



Schema 2-11 Darstellung von Triptycen durch eine Diels-Alder-Reaktion von Anthracen mit einem Arin.

In den ersten Jahren nach seiner Einführung faszinierte das Triptycenen als molekulares Modellsystem zur Beantwortung mehrerer grundlegender Fragen. Zum Beispiel galt es herauszufinden, ob die Methinwasserstoffatome als Radikale, Hydride oder Protonen abstrahiert werden können.<sup>[26, 142-143]</sup> Außerdem ergab sich die spannende Fragestellung, ob die  $\pi$ -Elektronen der drei Phenylenringe in einer gewissen Art räumlich konjugiert sind und sich durch diese Homokonjugation gegenseitig elektronisch beeinflussen oder aber ähnlich wie drei unabhängige Phenylen-Einheiten verhalten. *Bartlett* berichtete bereits über das unterschiedliche Oxidationspotential von Triptycenenchinon im Vergleich zu *o*-Xylochinon und Benzochinon sowie über die Beobachtung, dass das Maximum des Absorptionsspektrums von Triptycenen im Vergleich zum Triphenylmethan um etwa 7 nm verschoben ist, was auf eine gewisse Art von Konjugation schließen lässt.<sup>[26]</sup> 1983 gelang es *Martin et al.* durch Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit theoretischen Berechnungen eindeutig die Existenz von Homokonjugation in Triptycenen nachzuweisen.<sup>[144]</sup> Untersuchungen der Arbeitsgruppe *Mastalerz* bestätigten die Bedeutung der Homokonjugation.<sup>[145-146]</sup> Weitere Studien befassten sich außerdem mit der elektronischen Kopplung der homokonjugierten Einheiten in partiell oxidierten Triptycenen-Derivaten mit weitreichenden Folgen für die optischen und magnetischen Eigenschaften solcher Verbindungen.<sup>[147-148]</sup>

*Rathore et al.* schlugen vor, dass eine simple Analyse des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) mit  $\pi$ -Symmetrie in einem neutralen Triptycenen-Derivat nützliche und vergleichende Informationen über den Grad der Homokonjugation liefern kann.<sup>[149]</sup> Die Summe der Quadrate der HOMO-Orbitalkoeffizienten der beiden Kohlenstoffatome der jeweiligen Phenylen-Einheiten in direkter Nähe zu den beiden Methingruppen stellt die Wahrscheinlichkeit dar, dort ein Elektron zu lokalisieren (Abbildung 2-12).

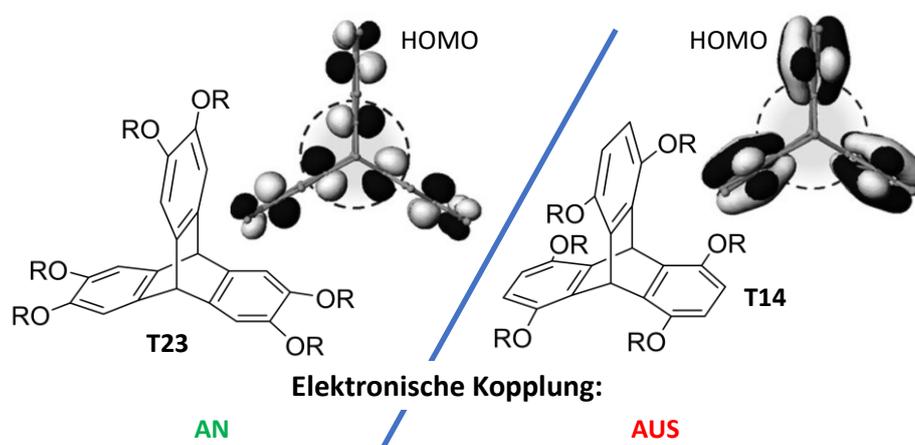


Abbildung 2-12 Einfluss der Überlappung der HOMO-Orbitale der Phenylen-Einheiten in Triptycenen-Derivaten auf den Grad der Homokonjugation in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster.<sup>[149]</sup>

Nach *Rathore et al.* ist das Auffinden eines solchen Elektrons ausschlaggebend für die elektronische Kopplung, da diese vom Ausmaß der Überlappung der HOMOs der einzelnen Phenylen-Einheiten des Triptycens abhängt. Die Homokonjugation ist somit umso stärker, je größer diese Wahrscheinlichkeit ist. Außerdem ist sie empfindlich gegenüber dem Substitutionsmuster (Abbildung 2-12). So ist die Summe der entsprechenden Orbitalkoeffizienten in *ortho*-substituierten Hexaalkoxy-Derivaten des Triptycens (**T23**) größer als in der *para*-substituierten Verbindung (**T14**). Homokonjugation in **T23** führt zu einer starken elektronischen Kopplung mit erheblichen Folgen für die Redox- sowie die optischen Eigenschaften. Eine einfache Oxidation von **T23** führt zur vollständigen Delokalisierung der resultierenden Spindichte über das gesamte Molekül, wodurch eine intensive Intervallenz-Bande im NIR-Bereich des Absorptionsspektrums beobachtet werden kann. In **T14** kommt es dagegen zu keiner elektronischen Kopplung, die Spindichte der entsprechenden einfach oxidierten Verbindung ist lediglich auf einer einzigen Phenylen-Einheit lokalisiert und das Absorptionsspektrum weist keine intensive Bande im NIR-Bereich auf.<sup>[149]</sup>

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Einführung einer [18]Krone-6-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre

Redoxaktive Liganden in Übergangsmetallkomplexen können als sogenannte „nicht-unschuldige“ Liganden<sup>[9]</sup> als Elektronenreservoir dienen und sind deshalb u.a. in der Katalyse von besonderem Interesse. Die Kenntnis und das Verständnis der elektronischen Struktur solcher Verbindungen sind somit von fundamentaler Bedeutung, um eine Feintuning der Eigenschaften auf entsprechende Anforderungen zu gewährleisten und damit zukünftig auf anwendungsorientierte Fragestellungen der Katalyse- und/oder Materialforschung eingehen zu können.

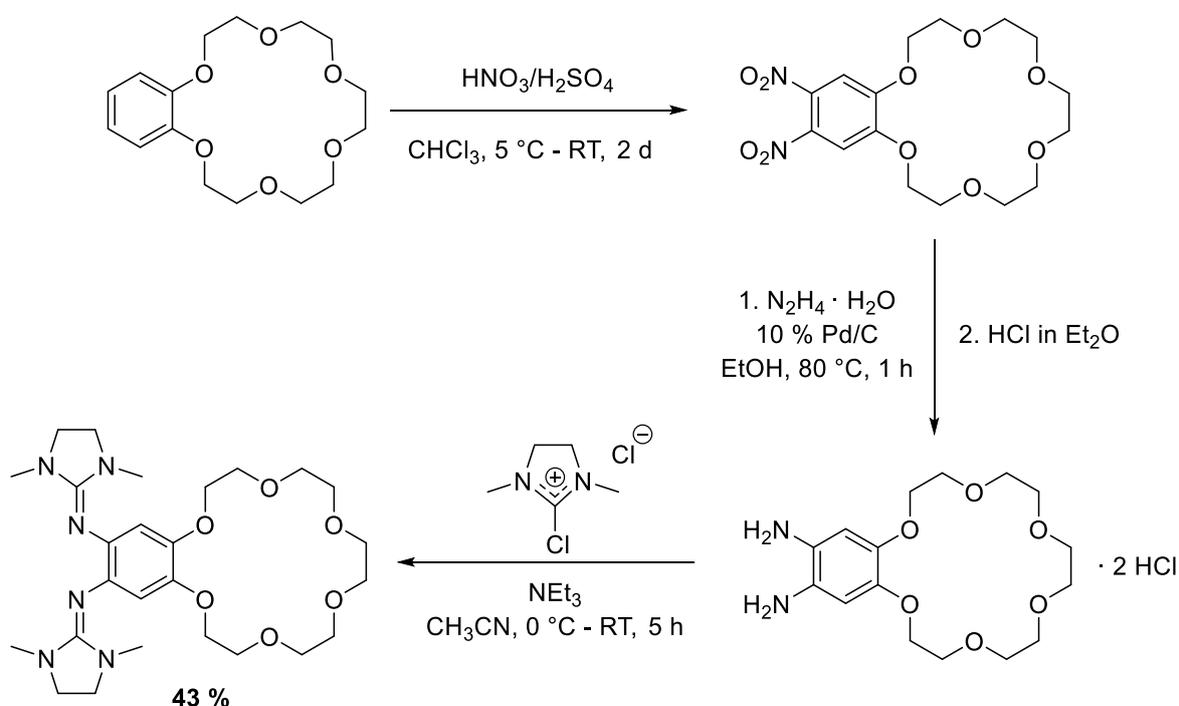
Bislang konnte in Cu<sup>II</sup>-Bisguanidin-Komplexen der Einfluss physikalischer Faktoren wie Temperatur, Lösungsmittelpolarität, Art der Coliganden oder das Redoxpotential des Bisguanidin-Liganden auf einen intramolekularen Elektronentransfer zwischen dem redoxaktiven Liganden und dem Übergangsmetall eingehend untersucht werden.<sup>[20]</sup> In diesem Kapitel soll es um die Einführung eines Kronenethers als sekundäre Koordinationssphäre im Rückgrat eines Bisguanidin-Liganden gehen. Dadurch ergibt sich eine weitere und neue Möglichkeit zur Steuerung der elektronischen Struktur solcher Bisguanidin-Übergangsmetall-Komplexe.

Die ersten Abschnitte beschäftigen sich neben der Synthese eines solchen Liganden vor allem intensiv mit den Redoxeigenschaften und dem Einfluss von Alkali- und Erdalkali-Kationen passender Größe durch deren Koordination beziehungsweise Einlagerung in den Kronenether. Durch den Einsatz einer [18]Krone-6-Funktion sind dies Kalium- und Barium-Kationen.

Anschließend soll untersucht werden, ob sich durch diese neue Einflussnahme die elektronische Struktur von Übergangsmetallkomplexen steuern lässt. Dabei werden zunächst Cu<sup>II</sup>-Komplexe mit Cu(OAc)<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub> und abschließend *high-spin* Co<sup>II</sup>-Komplexe mit verschiedenen Acetylacetonat-Coliganden untersucht.

### 3.1.1. Synthese und Eigenschaften des Bisguanidins L1

Die Synthese des neuen Liganden 5,6-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-guanidino)-benzo-[18]Krone-6 (**L1**) startet mit dem kommerziell erhältlichen Benzo-[18]Krone-6 (Schema 3-1). Dieses wurde in einem ersten literaturbekannten Schritt mit rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure zweifach nitriert.<sup>[150]</sup> Das Rohprodukt erweist sich jedoch nach der Aufarbeitung als eine sehr viskose Substanz, die allerdings durch Überschichten mit Et<sub>2</sub>O und der Lagerung bei -18 °C in einen gelblichen Feststoff überführt werden kann. Die Dinitro-Verbindung wurde anschließend mit Hydrazin-Monohydrat und Palladium auf Aktivkohle (10 %ig) in Ethanol bei 80 °C zum Diamin reduziert. Die Dinitro-Verbindung wurde anschließend mit Hydrazin-Monohydrat und Palladium auf Aktivkohle (10 %ig) in Ethanol bei 80 °C zum Diamin reduziert.



Schema 3-1 Synthese von **L1** ausgehend von Benzo-[18]Krone-6.

Da das freie Amin jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, wurde das Produkt in einem weiteren, von der Literaturvorschrift<sup>[150]</sup> abweichenden Schritt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und durch Zugabe von vier Äquivalenten 1 M HCl in Et<sub>2</sub>O quantitativ in das wesentlich stabilere 5,6-Diamino-benzo-[18]Krone-6-dihydrochlorid überführt. Das neue Bisguanidin **L1** wurde im letzten Schritt durch Guanidinylierung mit 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid und Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) als Hilfsbase synthetisiert. Die Aufarbeitung erfolgte in Analogie zu bisherigen Bisguanidinen durch Natriummethanolat und Kristallisation aus heißem Et<sub>2</sub>O.<sup>[20]</sup> Der Ligand **L1** kann als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 43 %

erhalten werden. Mit Ausnahme von den sehr unpolaren Lösungsmitteln *n*-Pentan und *n*-Hexan besitzt die Verbindung eine sehr gute Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln.

Durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine gesättigte CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung können zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **L1** erhalten werden. Die entsprechende Kristallstruktur ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*.

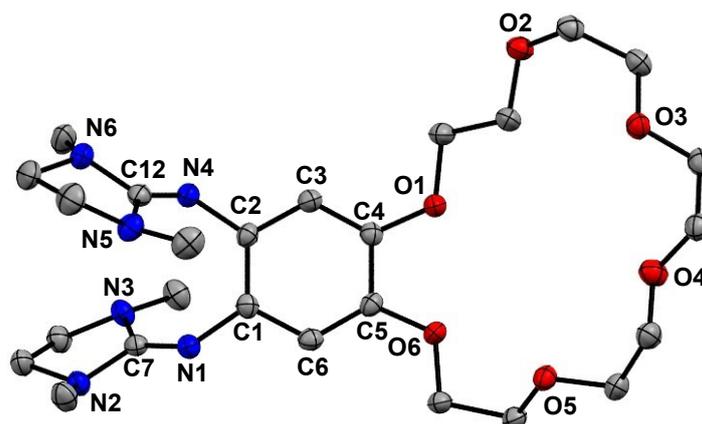


Abbildung 3-1 Kristallstruktur des Liganden **L1**. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die C–C-Bindungslängen innerhalb des Benzolrings (C1 bis C6) alternieren mit Werten von 1.421 Å bis 1.376 Å. Diese sind somit typisch für aromatische C<sub>Ar</sub>–C<sub>Ar</sub>-Bindungslängen, da sie zwischen einer C–C-Einfach- (1.54 Å) und einer C=C-Doppelbindung (1.34 Å) liegen. Die C–O-Bindungslängen C4–O1 und C5–O6 betragen im Durchschnitt 1.373 Å und sind damit etwas kürzer als typische C–O-Bindungslängen (1.43 Å). Die C=N-Iminbindungen (N1–C7 und N4–C12) befinden sich mit Werten von 1.282 Å bzw. 1.286 Å im typischen Bereich für GFA-Verbindungen. Die Guanidinogruppen (beziehungsweise die CN<sub>3</sub>-Ebenen) sind bezogen auf die C<sub>6</sub>-Aromatenebene stark verdrillt mit Diederwinkeln von 54.7° und 57.9°. Eine planare Anordnung der Ebenen ist aufgrund des sterischen Anspruchs der Guanidinogruppen nicht möglich. Eine  $\pi$ -Interaktion der freien Elektronenpaare der Imin-Stickstoffatome N1 und N4 mit den Diaza-Allyl-Systemen der restlichen Guanidinoeinheiten (N5,C12,N6 bzw. N2,C7,N3) ist in der orthogonalen Anordnung möglich. Desweiteren ist die Kronenether-Funktion im Festkörper aufgrund von Packungseffekten gestaucht, was sich in den sehr unterschiedlichen Abständen der einander gegenüberliegenden Sauerstoffatome mit Werten von 4.921 Å, 6.001 Å und 6.647 Å äußert (Tabelle 3-1).

### 3.1 Einführung einer [18]Krone-6-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre

Tabelle 3-1 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen des neuen Liganden **L1** im Vergleich mit dem verwandten Bisguanidin **D1**.<sup>[20]</sup>

Verbindung	<b>L1</b>	<b>D1</b>
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.407(2)/1.409(2)	1.418(2)/ 1.380(2)
C2–C3/C1–C6	1.411(2)/1.406(2)	1.410(2)/1.417(2)
C3–C4/C5–C6	1.378(2)/1.379(2)	1.363(2)/1.365(2)
N1–C1/N4–C2	1.414(2)/1.413(2)	1.402(2)/1.415(2)
N1–C7/N4–C12	1.282(2)/1.286(2)	1.293(2)/1.287(2)
O1–C4/O6–C5	1.375(2)/ 1.370(2)	1.386(2)/1.386(2)
$\angle$ (N1N2N3, C <sub>6</sub> )	54.7	54.3
$\angle$ (N4N2N6, C <sub>6</sub> )	57.9	56.8
O1···O4	6.001(2)	-
O2···O5	6.647(2)	-
O3···O6	4.921(2)	-

Die Redox Eigenschaften des neuen Liganden wurden mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen untersucht (Abbildung 3-2). In CH<sub>3</sub>CN-Lösung zeigt sich ein reversibler Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.40$  V, der dem Redoxpaar **L1**<sup>2+</sup>/**L1**<sup>0</sup> zugeordnet werden kann. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung lässt sich eine Aufspaltung des Prozesses beobachten, da es zur leichten Ausbildung einer Schulter kommt. Dies bedeutet, dass es sich um zwei Ein-Elektronen-Prozesse handelt, die sich nur geringfügig im Redoxpotential unterscheiden ( $E_{1/2} = -0.35$  V ( $E_{\text{ox}} = -0.29$  V) für **L1**<sup>+</sup>/**L1**<sup>0</sup> und  $E_{1/2} = -0.26$  V ( $E_{\text{ox}} = -0.20$  V) für **L1**<sup>2+</sup>/**L1**<sup>+</sup>).

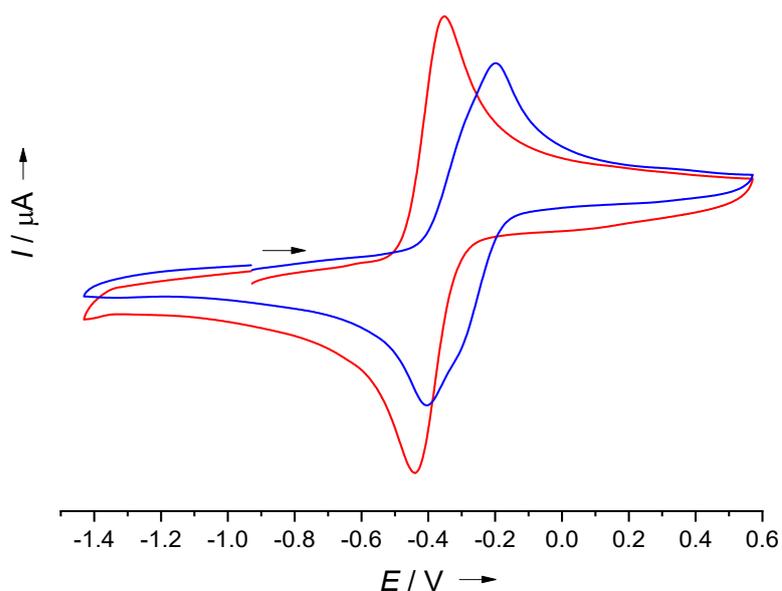


Abbildung 3-2 Vergleich der Cyclovoltammogramme von **L1** in CH<sub>3</sub>CN- (rot) und in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung (blau) (aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV·s<sup>-1</sup> und *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Leitsalz). Potentiale relativ zu Fc<sup>+</sup>/Fc.

Die Koinzidenz der ersten und zweiten Redoxprozesse in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung kann mit einer besonders starken Lösungsmittel-Stabilisierung des Dikations  $\text{L}^{2+}$  durch die polaren  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Moleküle erklärt werden.

Durch die Einführung einer sekundären Koordinationsphäre bleibt das neue Bisguanidin **L1** ein redoxaktiver Ligand und kann in die Reihe der GFA bzw. GFD aufgenommen und mit diesen verglichen werden (Abbildung 3-3). Erwartungsgemäß liegt das Redoxpotential von **L1** zwischen dem von **ttmgb** und **btmgb**. **L1** ist ein schwächerer Elektronendonator als **D1** und der  $\neq M$ -Effekt des Kronenethers somit geringer im Vergleich zum Acetal-Rückgrat. Der Einfluss der Guanidinogruppe ist jedoch größer als der Effekt dieses Rückgrats, sodass **L1** ein niedrigeres Redoxpotential als **D2** besitzt. Eine Ethylenverbrückung der Guanidinogruppe führt zu einer Einschränkung der Rotation um die C–N-Bindungen. Die elektronenschiebende Wirkung wird verstärkt und erhöht dadurch den Elektronendonor-Charakter.

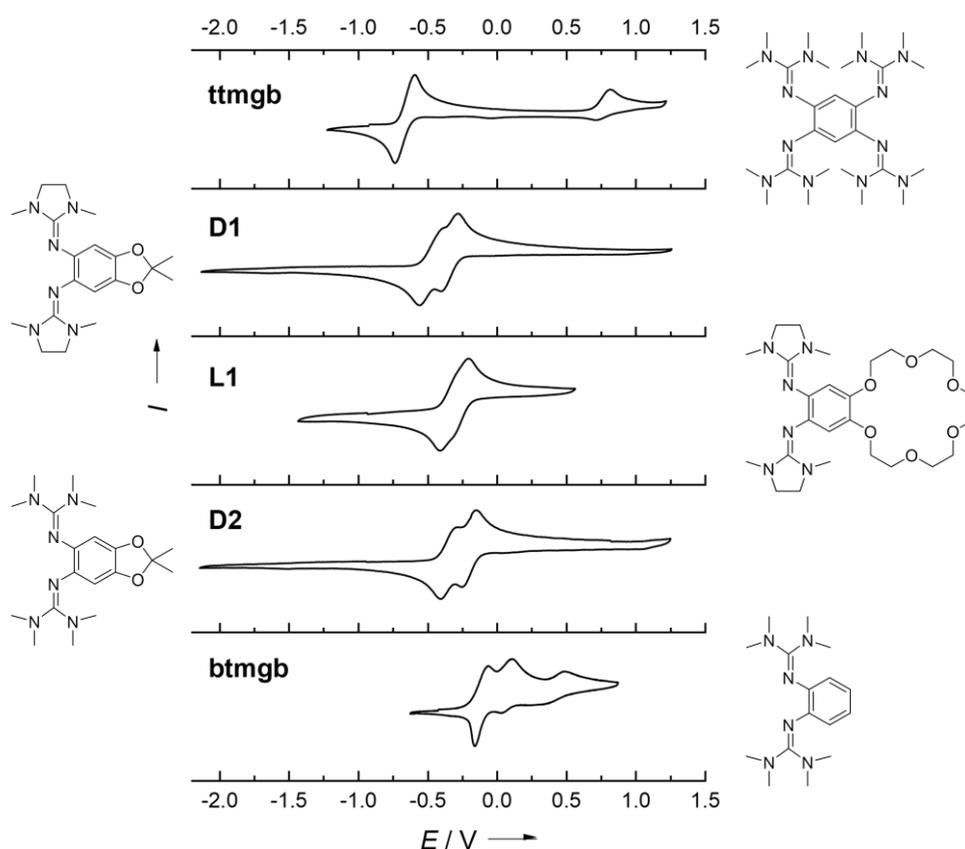
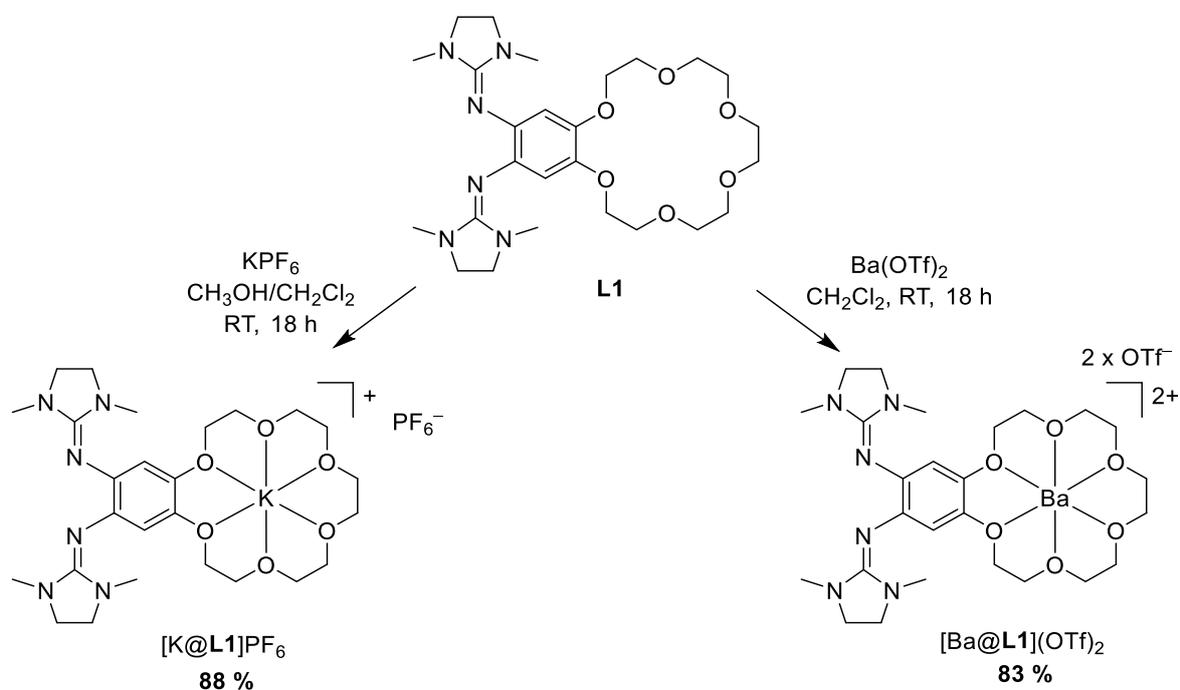


Abbildung 3-3 Vergleich der Cyclovoltammogramme von **L1** mit anderen GFA **ttmgb**, **btmgb** und den Bisguanidinen **D1** und **D2** (aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

### 3.1.2. Einfluss der Koordination von $K^+$ und $Ba^{2+}$ durch die sekundäre Koordinationssphäre

In diesem Kapitel soll der Effekt der koordinativen Einlagerung von Kalium- und Barium-Kationen in den freien Liganden **L1** eingehend studiert werden. Die Synthese der entsprechenden Wirt-Gast-Verbindung mit Kalium gelingt durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten  $KPF_6$  in Methanol zur  $CH_2Cl_2$ -Lösung von **L1** und 18 h Rühren bei Raumtemperatur (Schema 3-2). Nach dem Entfernen des Lösungsmittel-Gemischs kann die Verbindung  $[K@L1]PF_6$  durch Lösen in  $CH_2Cl_2$  von überschüssigem, unkomplexierten  $KPF_6$  abgetrennt und nach weiterer Aufarbeitung in 88 % Ausbeute als gelblicher Feststoff erhalten werden.



Schema 3-2 Synthese der Verbindungen  $[K@L1]PF_6$  und  $[Ba@L1](OTf)_2$ .

Durch Überschichten einer gesättigten  $CH_2Cl_2$ -Lösung mit  $Et_2O$  können zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die entsprechende Kristallstruktur ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Das Kalium-Kation wird von allen sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers komplexiert sowie zusätzlich von drei Fluoratomen des  $PF_6^-$ -Anions. Die Anwesenheit des  $K^+$ -Ions beeinflusst die Bindungslängen des Liganden nur geringfügig, wie aus Tabelle 3-2 ersichtlich wird. Die Aromatizität des Liganden bleibt somit auch nach  $K^+$ -Koordination erhalten.

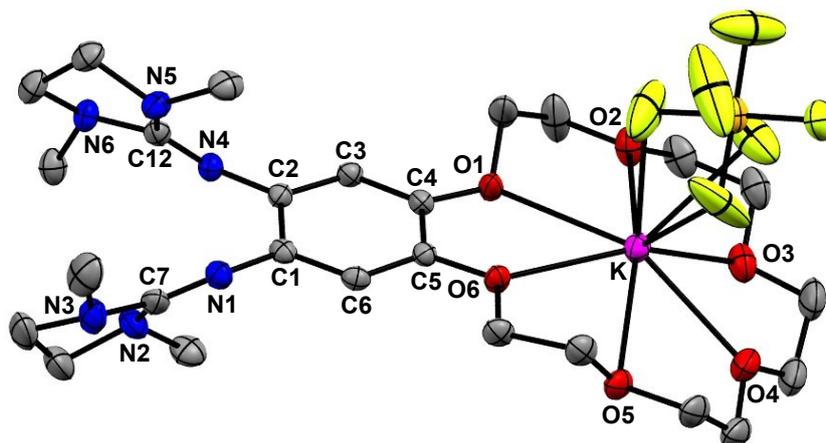


Abbildung 3-4 Kristallstruktur von  $[K@L1]PF_6$ . Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Durch die Kalium-Koordination ist der Kronenether nicht mehr gestaucht, was sich in den nun sehr ähnlichen Abständen der einander gegenüberliegenden Sauerstoffatome ( $O1 \cdots O4/O2 \cdots O5/O3 \cdots O6$ ) äußert. Außerdem ist die  $CN_3$ -Guanidinoebene erneut stark verdrillt bezogen auf  $C_6$ -Aromatenebene mit Diederwinkeln von  $56.02^\circ$  und  $61.04^\circ$ .

Tabelle 3-2 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen von  $[K@L1]PF_6$  und L1.

Verbindung	$[K@L1]PF_6$	L1
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.408(4)/1.398(4)	1.407(2)/1.409(2)
C2–C3/C1–C6	1.401(3)/1.401(3)	1.411(2)/1.406(2)
C3–C4/C5–C6	1.383(3)/1.384(3)	1.378(2)/1.379(2)
N1–C1/N4–C2	1.405(3)/1.408(3)	1.414(2)/1.413(2)
N1–C7/N4–C12	1.285(3)/1.291(3)	1.282(2)/1.286(2)
O1–C4/O6–C5	1.389(3)/1.384(3)	1.375(2)/ 1.370(2)
$\sphericalangle$ (N1N2N3, $C_6$ )	56.0	54.7
$\sphericalangle$ (N4N2N6, $C_6$ )	61.0	57.9
O1 $\cdots$ O4	5.413(2)	6.001(2)
O2 $\cdots$ O5	5.569(2)	6.647(2)
O3 $\cdots$ O6	5.500(2)	4.921(2)

Die Synthese der entsprechenden Barium-Verbindung  $[Ba@L1](OTf)_2$  erfolgt durch Reaktion des Liganden mit Bariumtriflat ( $Ba(OTf)_2$ ) in  $CH_2Cl_2$ -Lösung (ebenfalls 18 h bei Raumtemperatur, siehe Schema 3-2). Nach entsprechender Aufarbeitung durch Waschen mit  $Et_2O$  zur Entfernung des unreaktierten, freien Liganden L1 und Trocknen im Vakuum kann die Zielverbindung als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 83 % erhalten werden. Jedoch war es nicht möglich, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten.

Abbildung 3-5 zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **L1**,  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Ba}@\text{L1}](\text{OTf})_2$  in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung. Durch die Koordination von  $\text{K}^+$  kommt es zu einer geringen Hochfeldverschiebung des Signals der aromatischen Protonen von 6.46 ppm für **L1** zu 6.41 ppm für  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$ . Gleiches gilt für die Signale des Kronenethers (in einem Bereich von 4.07-3.69 ppm zu 4.07-3.64 ppm). Dieser Trend wird jedoch für die zunehmende Ladung des Kations nicht fortgeführt und die entsprechenden Signale des aromatischen Grundgerüsts (6.48 ppm) und des Kronenethers (im Bereich von 4.22-3.82 ppm) sind sogar geringfügig tieffeldverschoben. Trotz der geringen Verschiebungen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann ein Gleichgewicht in Lösung zwischen **L1** und den metallkomplexierten Verbindungen ausgeschlossen werden.

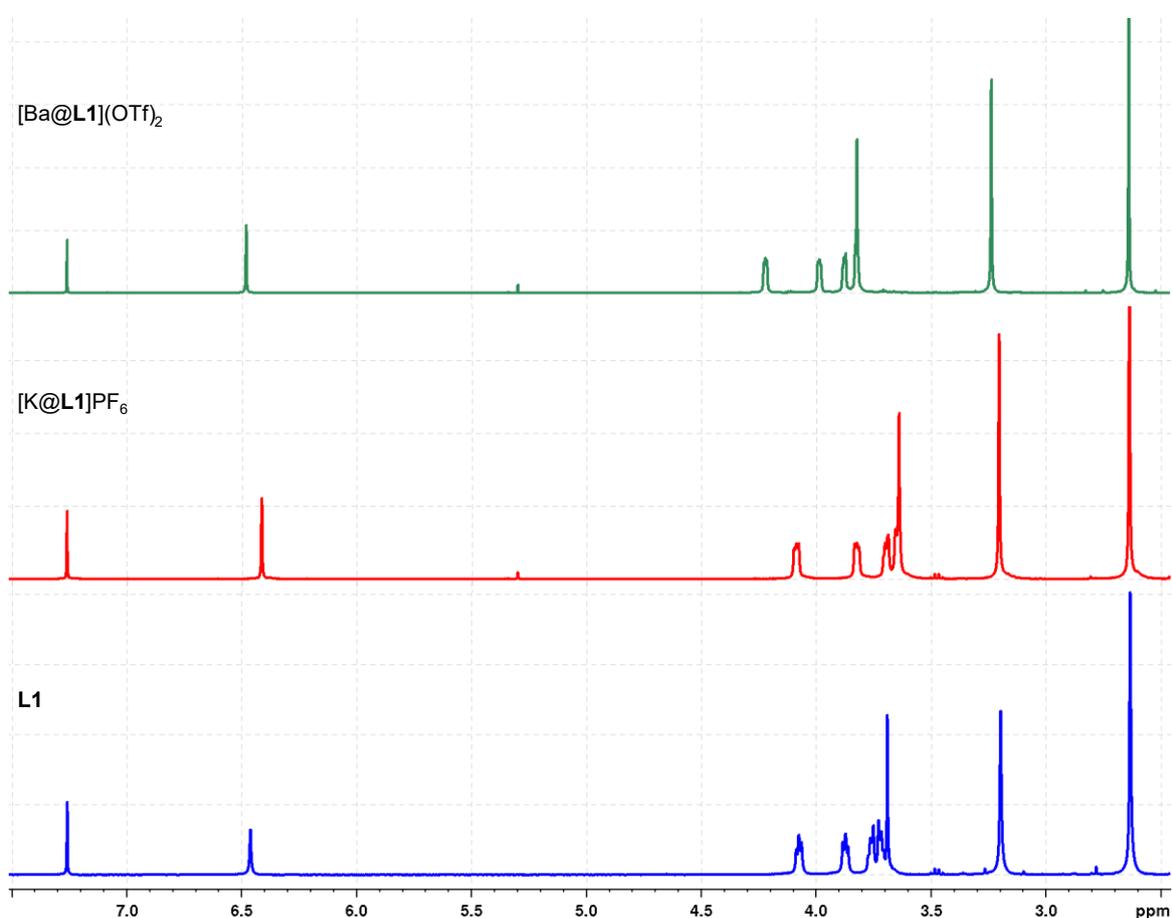


Abbildung 3-5 Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **L1** (blau),  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$  (rot) und  $[\text{Ba}@\text{L1}](\text{OTf})_2$  (grün) in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung.

Die UV-vis-Spektren von  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Ba}@\text{L1}](\text{OTf})_2$  unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig von L1 (Abbildung 3-6). Lediglich eine marginale bathochrome Verschiebung des energetisch niedrigsten Übergangs von 324 nm für L1 zu 326 nm für  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$  kann beobachtet werden, wohingegen es bei  $[\text{Ba}@\text{L1}](\text{OTf})_2$  zu einer hypsochromen Verschiebung zu 321 nm kommt.

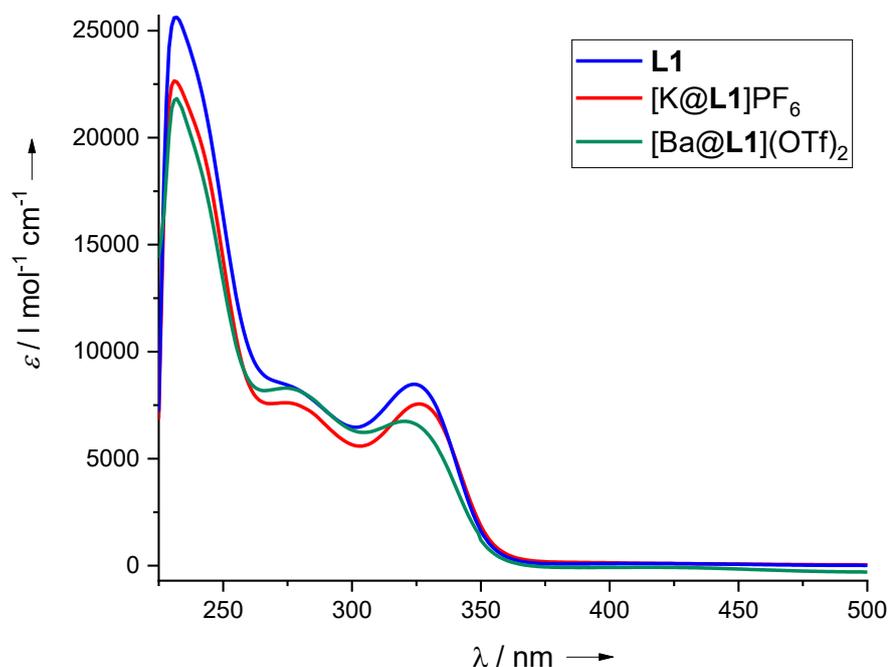


Abbildung 3-6 UV-vis-Spektren von L1,  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$  und  $[\text{Ba}@\text{L1}](\text{OTf})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung.

Der Einfluss der Kationen-Einlagerung in den Kronenether auf die Redox Eigenschaften wird mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung untersucht. Abbildung 3-7 zeigt jeweils reversible Redoxprozesse. Das Vorliegen der Reversibilität spricht für eine stabile Metall-Einlagerung in die Kronenether-Funktion. Die Koordination des Kations bleibt demnach auch in Folge einer Oxidation intakt. Für  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$  lässt sich eine reversible Zwei-Elektronen-Oxidation beobachten mit  $E_{1/2} = -0.35 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.30 \text{ V}$ ). Bei  $[\text{Ba}@\text{L1}](\text{OTf})_2$  hingegen entspricht der Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.25 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.17 \text{ V}$ ) einer reversiblen Ein-Elektronen-Oxidation, in Übereinstimmung mit einem geringeren Strom und aufgrund der höheren Ladung des eingelagerten Erdalkalimetalls. Ein zweite Ein-Elektronen-Oxidation liegt möglicherweise außerhalb des messbaren Potentialbereichs, der durch das Lösungsmittel limitiert ist.

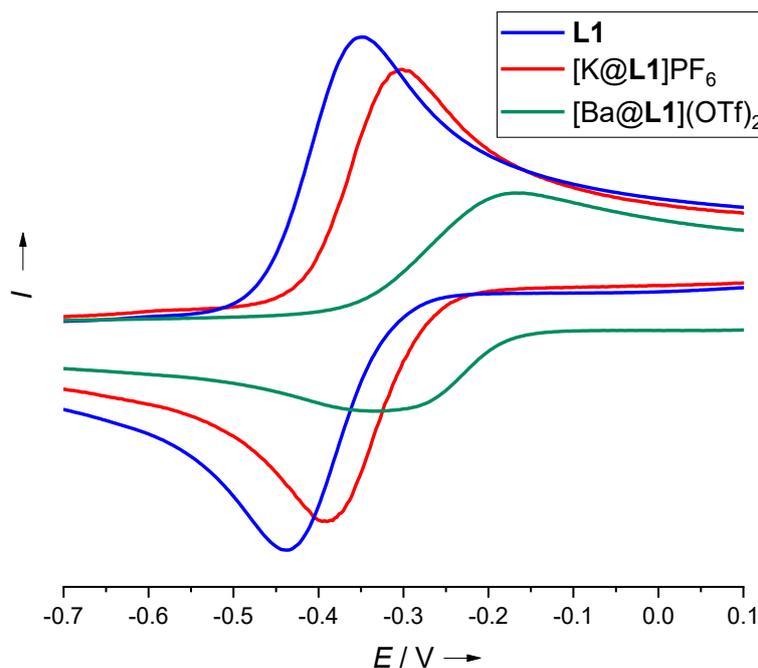


Abbildung 3-7 Vergleich der Cyclovoltammogramme von **L1**, **[K@L1]PF<sub>6</sub>** und **[Ba@L1](OTf)<sub>2</sub>** (aufgenommen in CH<sub>3</sub>CN-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV·s<sup>-1</sup> und *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Leitsalz). Potentiale relativ zu Fc<sup>+</sup>/Fc.

Demzufolge beträgt die anodische Verschiebung  $\Delta E_{1/2} = 50$  mV für die Kalium-Kation-Einlagerung und  $\Delta E_{1/2} = 150$  mV für die Barium-Dikation-Einlagerung. An dieser Stelle soll erneut darauf hingewiesen werden, dass die Redoxprozesse, im Gegensatz zu bereits bekannten *N*-Aryl-Aza-Kronenethern,<sup>[151]</sup> wie „*Wurster's crown*“ oder „*ortho-Wurster's crown*“,<sup>[152]</sup> vor und nach der Metall-Einlagerung reversibel sind. Die CV-Messungen zeigen deutlich, dass die koordinativen Bindungen zwischen den sechs Sauerstoffatomen des Liganden und dem K<sup>+</sup>- beziehungsweise Ba<sup>2+</sup>-Ion auch in Lösung beständig sind. Ein mögliches Gleichgewicht zwischen dem freien Liganden **L1** und **[K@L1]<sup>+</sup>** bzw. **[Ba@L1]<sup>2+</sup>** kann nicht beobachtet werden.

Die Änderung des Redoxpotentials durch Metall-Einlagerung entspringt induktiver und/oder elektrostatischer Effekte.<sup>[123, 153]</sup> Die Ähnlichkeit der UV-vis-Spektren ohne und mit Metall-Einlagerung würde zunächst für das Überwiegen elektrostatischer Effekte sprechen. Für einen rein elektrostatischen Effekt zwischen einer Punktladung und einer zweiten Ladung, lässt sich der Unterschied des elektrischen Potentials an diesem Punkt ( $\Delta E$ ) durch folgende Gleichung berechnen:

$$\Delta E = \frac{q}{4\pi\epsilon_r d},$$

wobei  $q$  die Punktladung und  $d$  den Abstand der Punktladung zu einer zweiten Ladung beschreibt. Die berechneten Strukturen (B3LYP+D3/def2-TZVP) von  $[\text{K@L1}]^+$  und  $[\text{Ba@L1}]^{2+}$  konnten mit Hilfe der Software aRMSD<sup>[154]</sup> überlagert werden (Abbildung 3-8).

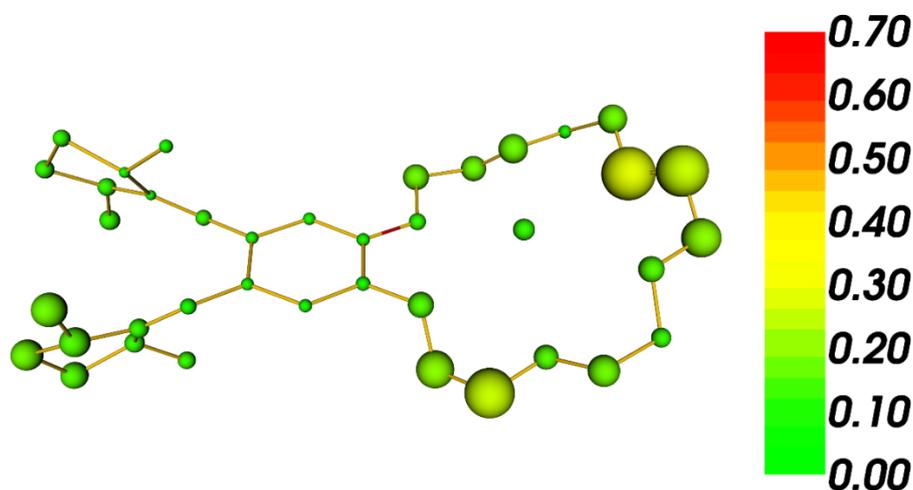


Abbildung 3-8 Abweichung zwischen den Strukturen  $[\text{K@L1}]^+$  und  $[\text{Ba@L1}]^{2+}$ . Die Sphärengröße spiegelt hierbei die relative RMSD-Verteilung und der Farbcode die absolute Abweichung (von grün (0.00 Å) bis rot (>0.70 Å) wider).

Die erhaltenen Werte (RMSD = 0.128 Å,  $R^2 = 99.9\%$ ) zeigen, dass beide berechneten Strukturen sehr ähnlich sind. Deshalb kann zunächst von rein elektrostatischen Effekten ausgegangen werden, was in einem Unterschied der anodischen Verschiebung mit einem Quotienten von  $\Delta(\Delta E) = 2$  resultieren würde, wenn  $\text{K}^+$  durch  $\text{Ba}^{2+}$  ersetzt wird ( $d$  bleibt gleich, nur  $q$  ändert sich aufgrund der höheren Punktladung). Da jedoch experimentell aufgrund der CV-Messungen eine größere Verschiebung mit einem Quotienten von  $\Delta(\Delta E) = 3$  bestimmt werden konnte, liegen in diesem System sowohl elektrostatische als auch zusätzliche induktive Effekte vor.

### 3.1.3. Kupfer-Koordinationschemie des Liganden L1

In den nächsten beiden Abschnitten soll die Koordinationschemie des neuen Liganden untersucht werden. Hierfür wurde L1 zunächst mit Kupfer(II)-acetat ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ) in THF-Lösung umgesetzt. Der Komplex  $[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$  konnte im Zuge der Aufarbeitung durch Überschichten einer THF-Lösung mit *n*-Hexan in einer Ausbeute von 65 % kristallisiert werden. Die Synthese des Komplexes  $[\text{K@L1Cu}(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$  mit einem komplexierten Kaliumkation in der sekundären Koordinationssphäre gelang durch die Reaktion von  $[\text{K@L1}]\text{PF}_6$  mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. Durch Überschichten der filtrierten Reaktionslösung mit *n*-Pentan konnten ebenfalls für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in einer Ausbeute von 61 % erhalten werden. Die beiden Kristallstrukturen sind in Abbildung 3-9 dargestellt.

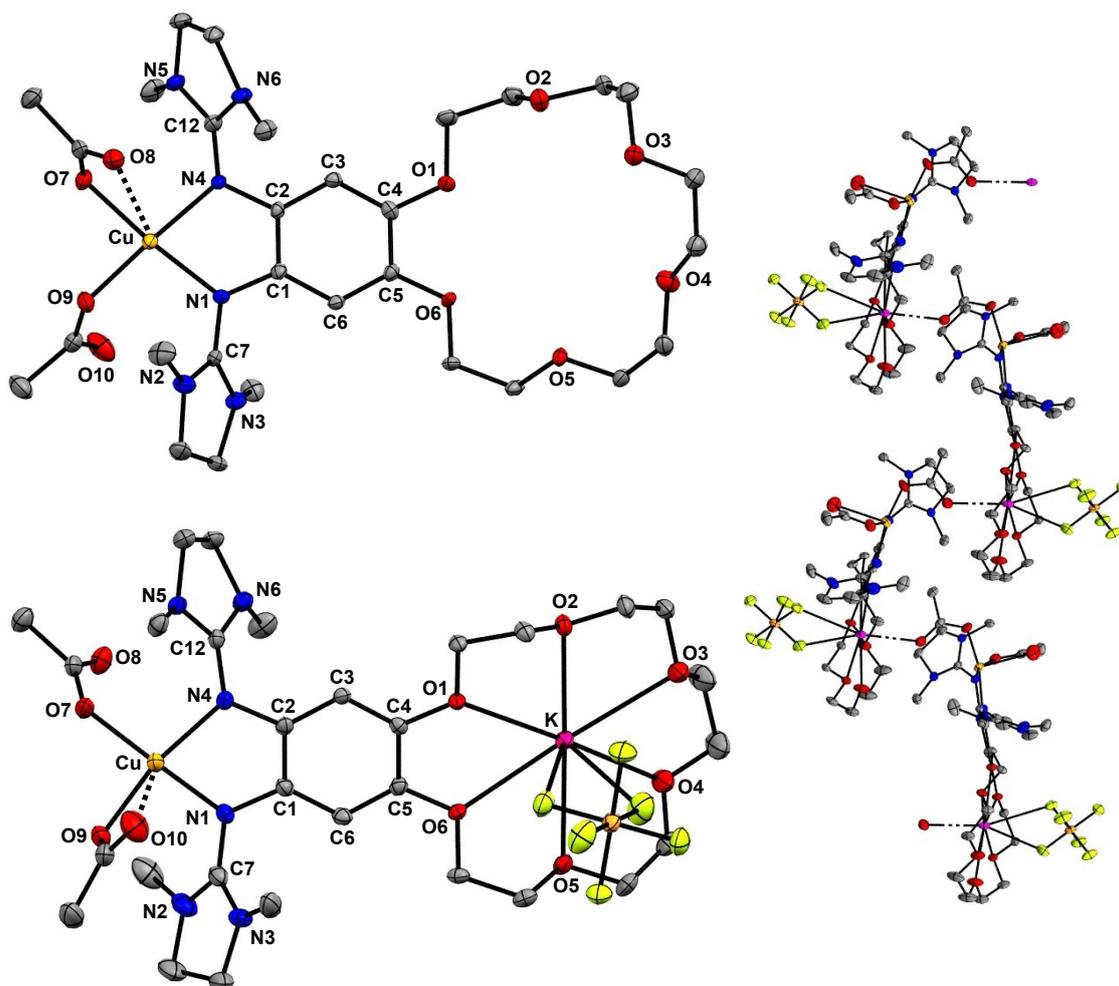


Abbildung 3-9 Links: Kristallstrukturen von  $[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$  (oben, nur eins von zwei unabhängigen Molekülen der Elementarzelle dargestellt) und  $[\text{K@L1Cu}(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$  (unten). Rechts: Darstellung der Wechselwirkung zwischen einem der Acetat-Liganden und dem Kalium-Kation einer benachbarten Komplexeinheit. Wasserstoffatome sowie kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

In  $[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$  sind beide Acetat-Coliganden im Wesentlichen  $\eta^1$ -koordiniert mit Cu–O-Abständen von 1.960(3) Å (Cu–O7) und 1.931(4) Å (Cu–O9). Darüber hinaus ist bei einem zweiten Sauerstoffatom einer der beiden Acetatgruppen eine schwache Wechselwirkung mit dem Kupferatom zu beobachten (2.680(4) Å für Cu–O8). Das zweite Sauerstoffatom des anderen Coliganden ist dagegen weiter entfernt (3.011(4) Å für Cu–O10). Die C=N-Iminbindungen der Guanidinogruppen sind aufgrund der Kupfer-Koordination elongiert. Auch in  $[\text{K@L1Cu}(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$  sind die Coliganden grundsätzlich  $\eta^1$ -koordiniert (1.928 Å (Cu–O7) und 1.970 Å (Cu–O9). Ein zusätzliches Sauerstoffatom (O10) wechselwirkt mit dem Kupferatom (2.643 Å für Cu–O10), das andere (O8) in größerem Abstand (2.978 Å für Cu–O8) hingegen mit dem Kaliumatom einer benachbarten Komplex-Einheit. Die Cu-N-Bindungslängen sowie die der Guanidinogruppen sind im Vergleich zu  $[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$  ähnlich (Tabelle 3-3). Das Kalium-Kation wird von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers komplexiert und wechselwirkt mit zwei Fluoratomen des  $\text{PF}_6$ -Anions (Abbildung 3-9 links). Durch die  $\text{K}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung (2.797(2) Å) kommt es im Festkörper zur Ausbildung einer polymeren Struktur mit „zick-zack“-Ketten (Abbildung 3-9 rechts).

Tabelle 3-3 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen von  $[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$  und  $[\text{K@L1Cu}(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$ .

Verbindung	$[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$	$[\text{K@L1Cu}(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.389(7)/1.409(7)	1.393(3)/1.405(3)
N1–C1/N4–C2	1.403(7)/1.415(6)	1.405(3)/1.419(3)
N1–C7/N4–C12	1.341(7)/1.335(7)	1.343(3)/1.330(3)
N1–Cu/N4–Cu	1.986(5)/2.027(4)	1.974(2)/2.010(2)
Cu–O7/Cu–O9	1.960(3)/1.931(4)	1.928(2)/1.970(2)
Cu–O8/Cu–O10	2.680(4)/3.011(4)	2.643(2)/2.978(2)
O1–C4/O6–C5	1.376(6)/1.366(6)	1.377(2)/1.381(2)
$\angle$ (N1N2N3, C <sub>6</sub> )	55.7	61.6
$\angle$ (N4N2N6, C <sub>6</sub> )	65.5	58.8
O1 $\cdots$ O4	5.545(4)	5.412(2)
O2 $\cdots$ O5	5.597(5)	5.651(2)
O3 $\cdots$ O6	5.494(5)	5.562(2)

Die UV-vis-Spektren von  $[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$  und  $[\text{K@L1Cu}(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (Abbildung 3-10 a) sind sehr ähnlich zu denen des freien Liganden **L1**. Lediglich die Komplexierung des Kalium-Kations führt zu einer leichten Verringerung der Extinktionskoeffizienten. Auch die ESR-Spektren der beiden Verbindungen sind sehr ähnlich (Abbildung 3-10 b) und zeigen jeweils ein Quartett eines kupferzentrierten Radikals mit  $A_{\text{Cu}} = 56$  G und einem  $g$ -Wert von 2.120, welche typisch für  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Guanidin-Komplexe sind.<sup>[155-158]</sup>

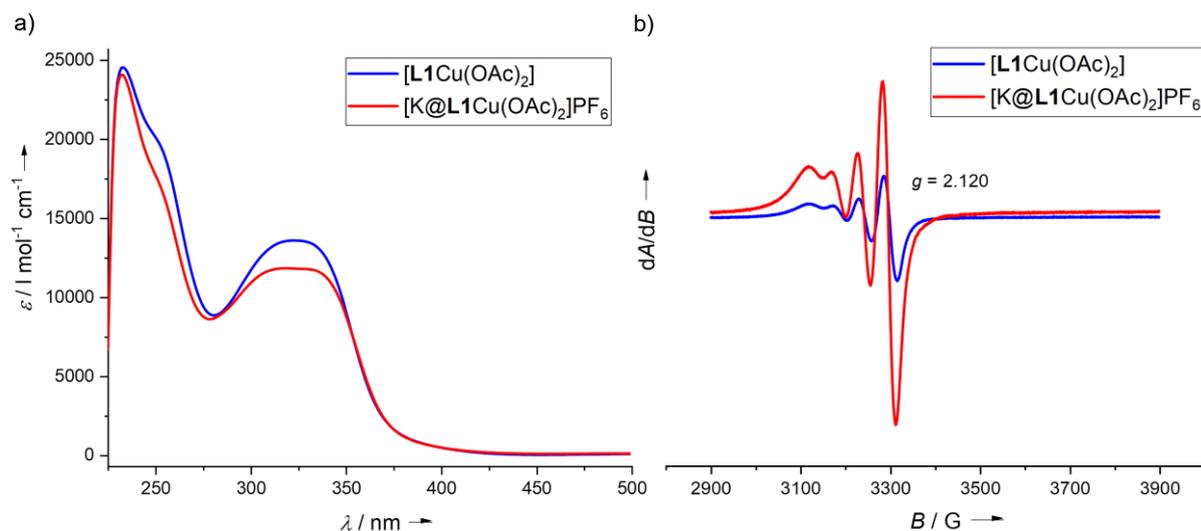


Abbildung 3-10 a) UV-vis-Spektren von  $[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$  und  $[\text{K@L1Cu}(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. b) ESR-Spektren (9.63 GHz) von  $[\text{L1Cu}(\text{OAc})_2]$  und  $[\text{K@L1Cu}(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung.

Folglich zeigen alle strukturellen Parameter sowie die experimentellen Ergebnisse, dass die elektronische Struktur als  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex mit einem neutralen Bisguanidin **L1** angemessen beschrieben werden kann. Es kommt somit zu keinem intramolekularen Elektronentransfer vom Liganden zum Kupferatom. Darüber hinaus wird die Erwartung bestätigt, dass sich die elektronische Struktur des  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Komplexes durch die Komplexierung eines Kalium-Ions nicht signifikant ändert.

Um einen intramolekularen Elektronentransfer vom Liganden auf das Metallatom zu begünstigen, wurden die harten Acetat-Liganden am Kupferatom durch weichere Coliganden ersetzt. Denn nach dem HSAB-Konzept sollten harte Sauerstoffdonoren, wie Acetat, das härtere  $\text{Cu}^{\text{II}}$  bevorzugen, während vergleichsweise weichere Donoren, wie Chlorido-Liganden, ein  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentrum präferieren.<sup>[21]</sup>

Demnach wurde der Ligand **L1** mit Kupfer(II)-chlorid ( $\text{CuCl}_2$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung umgesetzt. Der Komplex  $[\text{L1CuCl}_2]$  konnte in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden. Bei dieser Reaktion ist es von entscheidender Bedeutung, das  $\text{CuCl}_2$  langsam zu einer Lösung des Liganden zu tropfen, um stets einen Überschuss von **L1** zu gewährleisten, da  $\text{CuCl}_2$  nicht nur von den Guanidinogruppen, sondern auch von den Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert werden kann.<sup>[159-160]</sup> Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung des Kupfer-Komplexes erhalten werden (Abbildung 3-11).

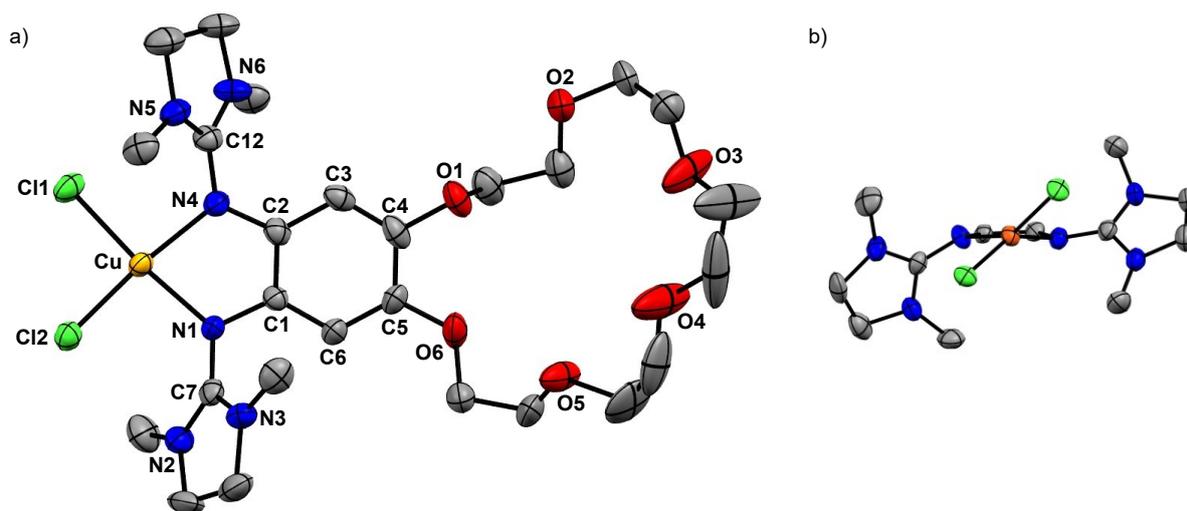


Abbildung 3-11 a) Kristallstruktur von [L1CuCl<sub>2</sub>]. Nur eins von zwei unabhängigen Molekülen der Elementarzelle wird dargestellt. b) Darstellung des Diederwinkels zwischen der Cl–Cu–Cl- und N–Cu–N-Ebene. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Bindungslängen des aromatischen Gerüsts belegen das Vorliegen eines neutralen Liganden (Tabelle 3-4). Ebenso ist die Verlängerung der C=N-Iminbindungen nicht stärker ausgeprägt als im Acetat-Komplex. Bemerkenswert ist jedoch der Diederwinkel am Kupferatom zwischen der Cl–Cu–Cl- und N–Cu–N-Ebene mit 44,2°, der damit annähernd exakt zwischen dem Winkel von 90° für eine tetraedrische und 0° für eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung liegt. Die damit einhergehende Reorganisationsenergie, welche einen wichtigen Beitrag zur Energiebarriere für einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) zwischen Ligand und Metall darstellt, sollte sich durch diese spezielle Koordination,<sup>[34, 155-157]</sup> die wiederum vom  $\pi$ -Donor-Charakter des Liganden herrührt,<sup>[161]</sup> deutlich verringern.

Das ESR-Spektrum von [L1CuCl<sub>2</sub>] als Feststoff zeigt, in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur, ein breites Signal für ein kupferzentriertes Radikal mit einem  $g$ -Wert von 2.100 (Abbildung 3-12 a). Folglich lässt sich der Komplex im Feststoff als Cu<sup>II</sup>-Komplex mit neutralem Liganden beschreiben.

Zur Untersuchung einer möglichen Valenztautomerie von [L1CuCl<sub>2</sub>] in Lösung, durch einen IET zwischen dem Bisguanidin-Liganden und dem Kupferatom, wurden UV-vis-Spektren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>CN-Lösung aufgenommen, welche sich jedoch nicht bedeutend unterscheiden (Abbildung 3-12 b). In CH<sub>3</sub>CN-Lösung ist lediglich eine zusätzliche Schulter bei etwa 460 nm zu erkennen, sowie ein geringfügig größerer Extinktionskoeffizient der Bande bei 454 nm.

Ähnlich wie bei bisherigen Bisguanidin-CuCl<sub>2</sub>-Komplexen<sup>[20, 104]</sup> eignet sich diese Spektroskopie somit nicht zur eindeutigen Unterscheidung sowie Quantifizierung der möglichen Redoxisomere [L1<sup>0</sup>Cu<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>] und [L1<sup>+</sup>Cu<sup>I</sup>Cl<sub>2</sub>].

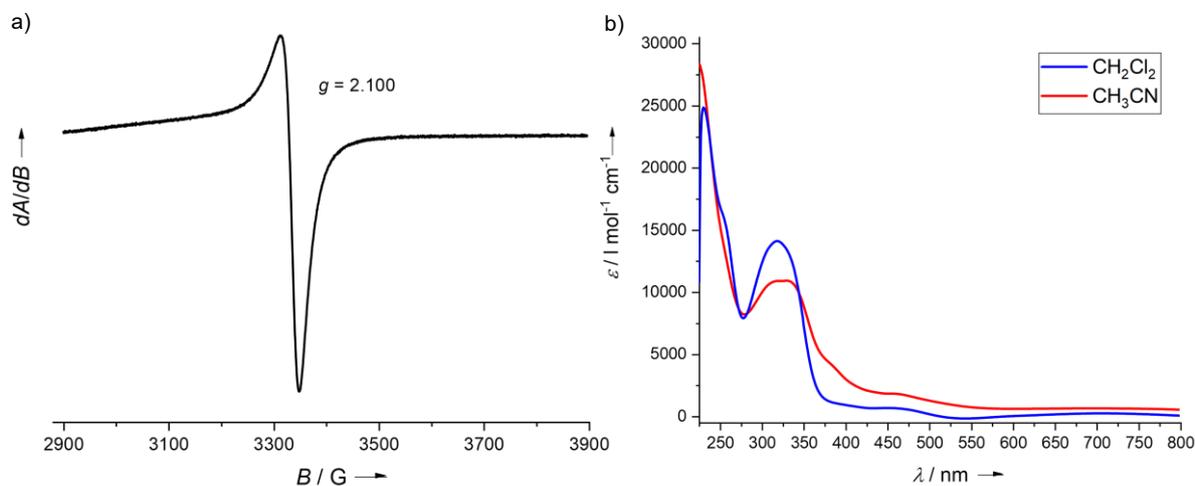


Abbildung 3-12 a) ESR-Spektrum (9.63 GHz) von [L1CuCl<sub>2</sub>] im Festkörper bei Raumtemperatur. b) UV-vis-Spektren von [L1CuCl<sub>2</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>CN-Lösung.

Aus diesem Grund wurde die elektronische Struktur mittels ESR-Spektroskopie in Lösungsmitteln verschiedener Polarität untersucht (unterschiedliche relative Permittivität, Abbildung 3-13). Im Lösungsmittel mit dem geringsten ε<sub>r</sub>-Wert (THF, ε<sub>r</sub> = 7.58) kann lediglich ein breites Signal mit g = 2.112 gefunden werden. Sowohl Form als auch g-Wert sprechen für ein kupferzentriertes Radikal und der Komplex lässt sich somit ähnlich wie im Festkörper als Cu<sup>II</sup>-Komplex mit neutralem Liganden beschreiben.

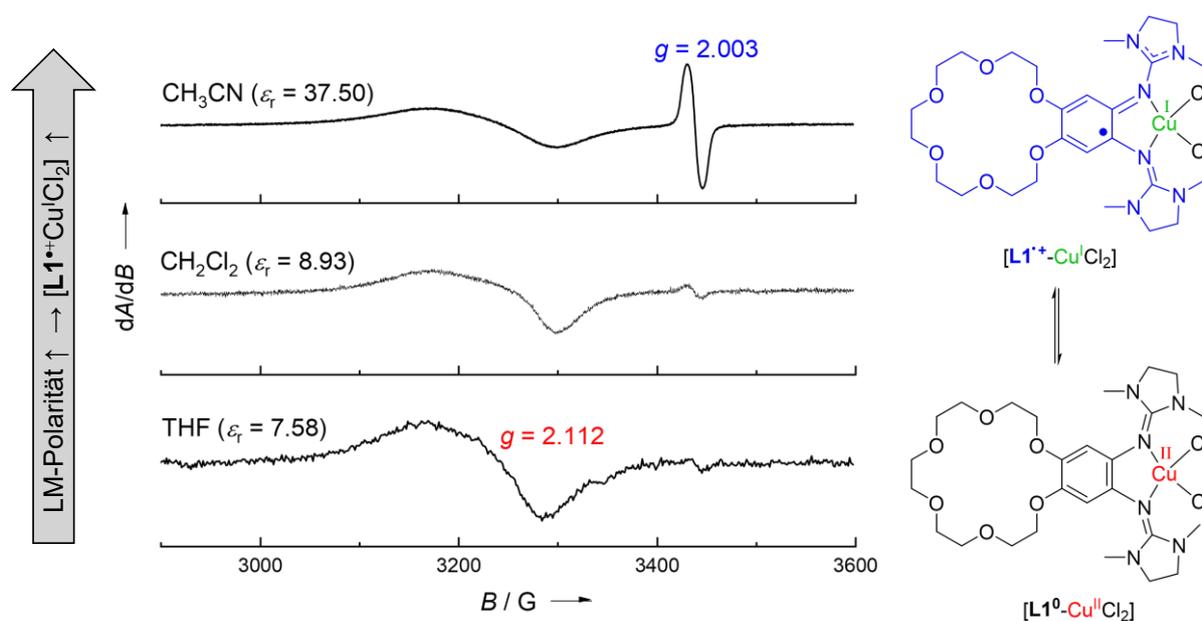


Abbildung 3-13 ESR-Spektren (9.63 GHz) von [L1CuCl<sub>2</sub>] in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und Lewis-Strukturen der beiden Redoxisomere.

Durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (mit einem größeren  $\epsilon_r$ -Wert von 8.93) ein weiteres schwaches Signal bei  $g = 2.003$  zu erkennen. In  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung nimmt die Intensität dieses Signal weiter zu und dominiert mit einem  $g$ -Wert von 2.003, wobei es sich um ein organisches Radikal handelt. Demzufolge ist der Komplex in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung passend als  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex mit einem oxidierten, monokationischen und somit radikalischen Liganden,  $\text{L1}^+$ , zu beschreiben. Die Ladungsseparation in  $[\text{L1}^+\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$  zwischen dem Liganden und dem Metall führt zu einer größeren Solvationsstabilisierung in polaren Lösungsmitteln und infolgedessen ändert sich die elektronische Struktur mit der Lösungsmittelpolarität. Abhängig von dieser werden die verschiedenen Redoxisomere stabilisiert (siehe Lewis-Strukturen in Abbildung 3-13).  $[\text{L1CuCl}_2]$  zeigt somit eine lösungsmittelabhängige Valenztautomerie. In allen Experimenten konnte kein Anzeichen einer direkten und zusätzlichen Lösungsmittel-Koordination beobachtet werden. Ebenso können der Austausch eines Chlorido-Liganden durch ein  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekül sowie Aggregationsprozesse des mononuklearen Komplexes ausgeschlossen werden.

Im Folgenden soll nun der Einfluss der sekundären Koordinationssphäre auf die beobachtete Valenztautomerie des  $\text{CuCl}_2$ -Komplexes durch Einlagerung eines Kalium- und Barium-Kations untersucht werden. Die Verbindung  $[\text{K}@\text{L1CuCl}_2]\text{PF}_6$  konnte durch die Reaktion von  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$  mit  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung dargestellt werden. Durch Übersichten der filtrierte Reaktionslösung mit *n*-Pentan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in einer Ausbeute von 67 % erhalten werden. Die Synthese des Komplexes  $[\text{Ba}@\text{L1CuCl}_2](\text{OTf})_2$  gelang durch die Umsetzung von  $[\text{Ba}@\text{L1}](\text{OTf})_2$  mit  $\text{CuCl}_2$  in THF-Lösung, wobei das gewünschte Produkt aus der Reaktionslösung ausfällt und in einer Ausbeute von 51 % sauber erhalten werden kann. Es konnten jedoch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle dieses Barium-Komplexes erhalten werden.

Abbildung 3-14 zeigt die Struktur einer einzelnen  $[\text{K}@\text{L1CuCl}_2]^+$ -Einheit sowie die Wechselwirkung dieser Einheiten durch  $\text{Cu}-\text{Cl}\cdots\text{K}$ -Brücken im Festkörper. Trotz dieser Wechselwirkungen kommt es zu keiner signifikanten Änderung der  $\text{Cu}-\text{Cl}$ -Bindungslängen, 2.249/2.219 Å für  $[\text{L1CuCl}_2]$  und 2.263/2.232 Å für  $[\text{K}@\text{L1CuCl}_2]\text{PF}_6$ , die somit im typischen Bereich der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Bisguanidin-Komplexe liegen (Tabelle 3-4).

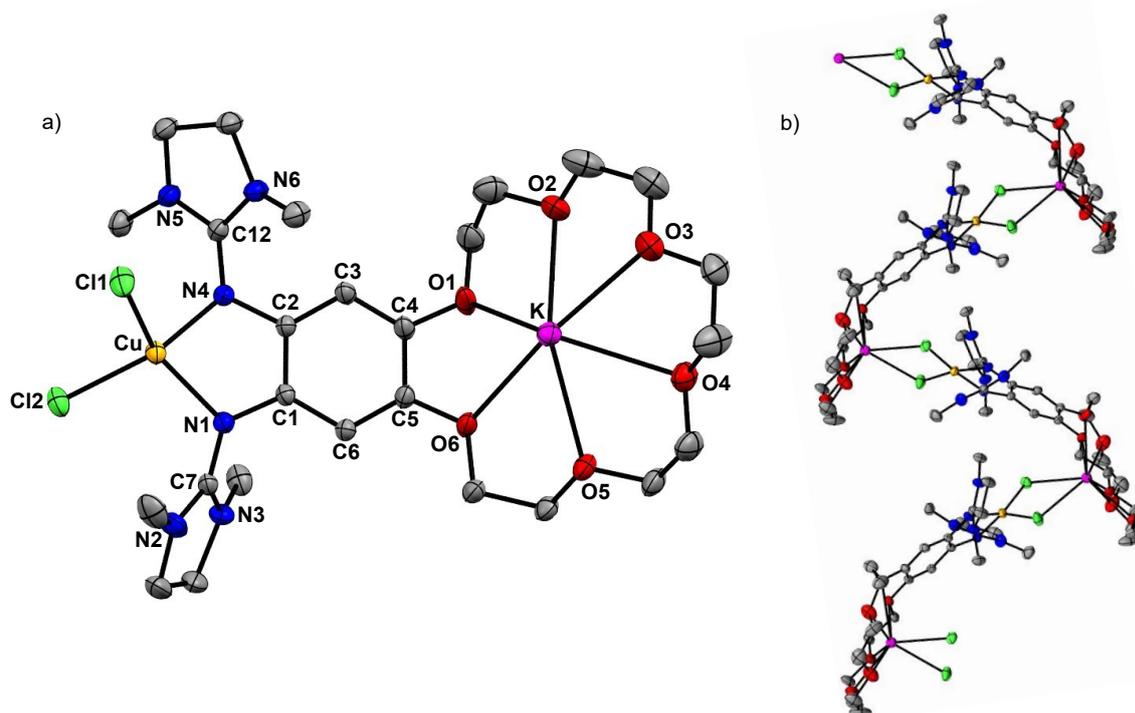


Abbildung 3-14 Kristallstruktur von  $[K@L1CuCl_2]PF_6$ . a) Eine kationische Komplex-Einheit. b) Darstellung der Wechselwirkung zwischen den Chlorido-Coliganden und dem Kalium-Kation einer benachbarten Komplex-Einheit. Wasserstoffatome, die  $PF_6$ -Anionen und zwei kokristallisierte  $CH_2Cl_2$ -Moleküle werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Im Gegensatz zu  $[K@L1Cu(OAc)_2]PF_6$  wechselwirkt das Kalium-Kation nicht mit den Fluoratomen des  $PF_6$ -Anions. Die kationischen Einheiten  $[K@L1CuCl_2]^+$  stehen vielmehr durch  $Cu-Cl \cdots K$ -Brücken in Wechselwirkung zueinander. Dies führt zur Ausbildung polymerer Ketten mit  $K \cdots Cl$ -Abständen von 3.029(1) Å und 3.399(1) Å. Der Diederwinkel am Kupferatom ist aufgrund dieser Interaktion mit  $53.5^\circ$  etwas größer als in  $[L1CuCl_2]$  mit  $44.2^\circ$ .

Tabelle 3-4 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen von  $[L1CuCl_2]$  und  $[K@L1CuCl_2]PF_6$ .

Verbindung	$[L1CuCl_2]$	$[K@L1CuCl_2]PF_6$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.377(1)/1.393(1)	1.400(4)/1.403(4)
N1–C1/N4–C2	1.411(9)/1.389(1)	1.404(4)/1.422(4)
N1–C7/N4–C12	1.337(1)/1.357(1)	1.341(4)/1.339(4)
N1–Cu/N4–Cu	1.971(6)/1.976(6)	1.955(3)/1.990(3)
Cu–Cl1/Cu–Cl2	2.218(2)/2.248(2)	2.263(1)/2.232(1)
$\angle$ (CuN <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> )	44.2	53.5
O1 $\cdots$ O4	4.896(5)	5.740(4)
O2 $\cdots$ O5	5.764(5)	5.312(4)
O3 $\cdots$ O6	5.616(5)	5.231(4)

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie werden nun die Redox Eigenschaften der  $\text{CuCl}_2$ -Komplexe mit freiem sowie metall-kordiniertem Kronenether untersucht. Das Cyclovoltammogramm (CV) von  $[\text{L1CuCl}_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (Abbildung 3-15 a) zeigt zwei reversible Redoxprozesse mit  $E_{1/2} = -0.23 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.15 \text{ V}$ ) und  $E_{1/2} = 0.42 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = 0.50 \text{ V}$ ). Diese können, auf Grundlage eines Vergleichs mit dem Cyclovoltammogramm des Liganden **L1** sowie der Ähnlichkeit mit  $[\text{D1CuCl}_2]$ ,<sup>[20]</sup> als zwei ligandenzentrierte Ein-Elektronen-Oxidationen (Redoxpaare  $\text{L1}^+/\text{L1}^0$  und  $\text{L1}^{2+}/\text{L1}^+$ ) identifiziert werden. Durch die  $\text{K}^+$ -Koordinat ion verschoben sich diese Prozesse zu  $E_{1/2} = -0.21 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.13 \text{ V}$ ) und  $E_{1/2} = 0.35 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = 0.46 \text{ V}$ , Abbildung 3-15 a).

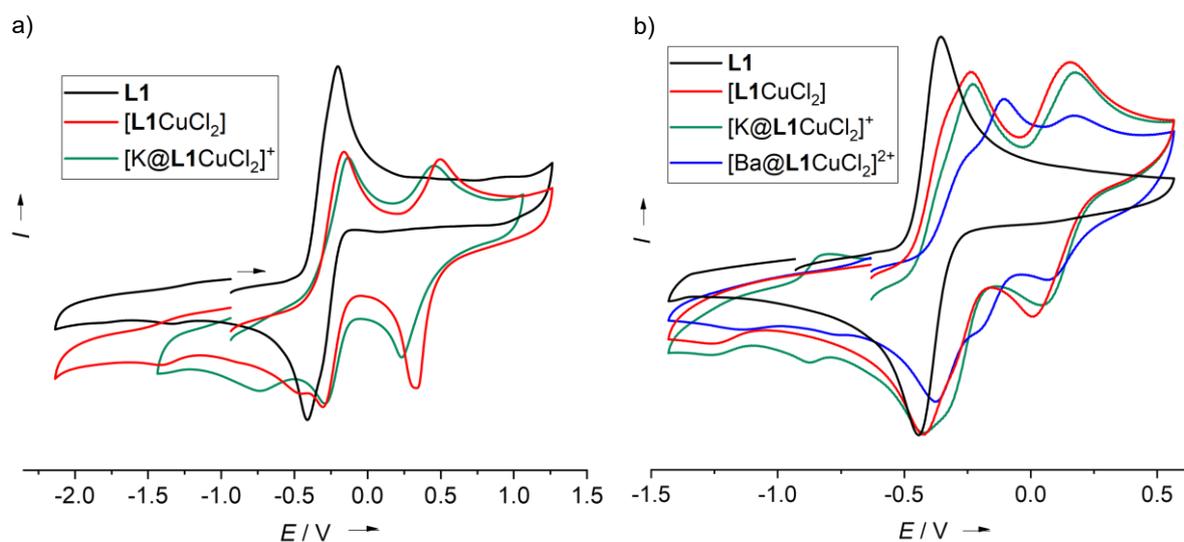


Abbildung 3-15 Vergleich der Cyclovoltammogramme: a) **L1**,  $[\text{L1CuCl}_2]$  und  $[\text{K@L1CuCl}_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. b) **L1**,  $[\text{L1CuCl}_2]$ ,  $[\text{K@L1CuCl}_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{Ba@L1CuCl}_2](\text{OTf})_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung (jeweils aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Die Reversibilität der Redoxprozesse zeigt außerdem, dass eine Oxidation weder eine Liganden-Dissoziation noch Aggregationsprozesse durch die Ausbildung von  $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ -Brücken initiiert. Für  $[\text{L1CuCl}_2]$  kann eine nicht-reversible, breite Reduktionswelle als Schulter bei  $-0.46 \text{ V}$  der Reduktion des Kupferatoms (Redoxpaar  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ) zugeordnet werden, welche in  $[\text{K@L1CuCl}_2]\text{PF}_6$  bei einem niedrigeren Potential von  $-0.73 \text{ V}$  auftritt. Diese kathodische Verschiebung des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Reduktionspotentials kann mit dem reduzierten Elektron-Donorcharakter von **L1** durch die  $\text{K}^+$ -Koordinat ion erklärt werden. Darüber hinaus gilt es anzumerken, dass die erste Oxidation zu  $[\text{L1}^+\text{CuCl}_2]^+$  und  $[\text{K@L1}^+\text{CuCl}_2]^+$  im Vergleich zum freien Liganden **L1** bei einem ähnlichen Potential auftritt. Der Ligand liegt somit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung jeweils in der neutralen, reduzierten Form vor.

In CH<sub>3</sub>CN-Lösung kann eine anodische Verschiebung von  $\Delta E_{\text{ox}} = 0.11 \text{ V}$  für [L1CuCl<sub>2</sub>] ( $E_{\text{ox}} = -0.24 \text{ V}$ ) im Vergleich zum freien Liganden L1 ( $E_{\text{ox}} = -0.35 \text{ V}$ ) beobachtet werden (Abbildung 3-15 b). Dies ist konsistent mit der Bildung des Valenztautomers [L1<sup>+</sup>(CuCl<sub>2</sub>)] in CH<sub>3</sub>CN-Lösung durch einen IET vom Liganden zum Metallatom (siehe ESR-Spektren in Abbildung 3-13), wodurch die weitere (nun elektrochemische) Oxidation des Liganden erschwert wird. Zusätzlich ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxprozessen geringer als in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung. Für [K@L1CuCl<sub>2</sub>] lässt sich ebenfalls eine anodische Verschiebung von  $\Delta E_{\text{ox}} = 0.12 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.23 \text{ V}$ ) und außerdem ein quasi-reversibler Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.84 \text{ V}$  beobachten, welcher jedoch nicht genauer zugeordnet werden kann. Durch eine Ba<sup>2+</sup>-Koordination kommt es hingegen zur Aufspaltung des ersten Redoxprozesses und es können drei Oxidationswellen beobachtet werden. Diese Aufspaltung lässt sich bereits für [L1CuCl<sub>2</sub>] anhand einer Schulter der ersten Oxidation bei etwa  $-0.30 \text{ V}$  und für [K@L1CuCl<sub>2</sub>] anhand einer Schulter der zweiten Reduktion bei ebenfalls etwa  $-0.30 \text{ V}$  erkennen und könnte auf redoxinduzierte Elektronentransferprozesse (RIET) zurückgeführt werden, welche bereits für [D1CuCl<sub>2</sub>] nachgewiesen werden konnten.<sup>[20]</sup> Hierbei kommt es nach einer Ein-Elektronen-Oxidation zur Reduktion des Kupferatoms durch einen IET, wodurch ein Komplex mit einem dikationischen Liganden D1<sup>2+</sup> und einem Cu<sup>1</sup>-Zentrum vorliegt. Ähnliche RIET-Prozesse könnten das komplizierte Aussehen der CV-Kurven in CH<sub>3</sub>CN-Lösung erklären. Darüber hinaus liefert die Cyclovoltammetrie keinen einheitlichen Trend des Einflusses der sekundären Koordinationssphäre.

Für die weitere Untersuchung des Einflusses auf die elektronische Struktur durch die Kronenether-Koordination ist somit die ESR-Spektroskopie das Mittel der Wahl. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung sind die ESR-Spektren von [L1CuCl<sub>2</sub>] und [K@L1CuCl<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> gleich und zeigen jeweils ein breites Signal eines kupferzentrierten Radikals und lediglich ein schwaches für ein ligandenzentriertes Radikal (Abbildung 3-16). Somit ist die adäquate Beschreibung jeweils die eines Cu<sup>II</sup>-Komplexes mit einem neutralen Liganden.

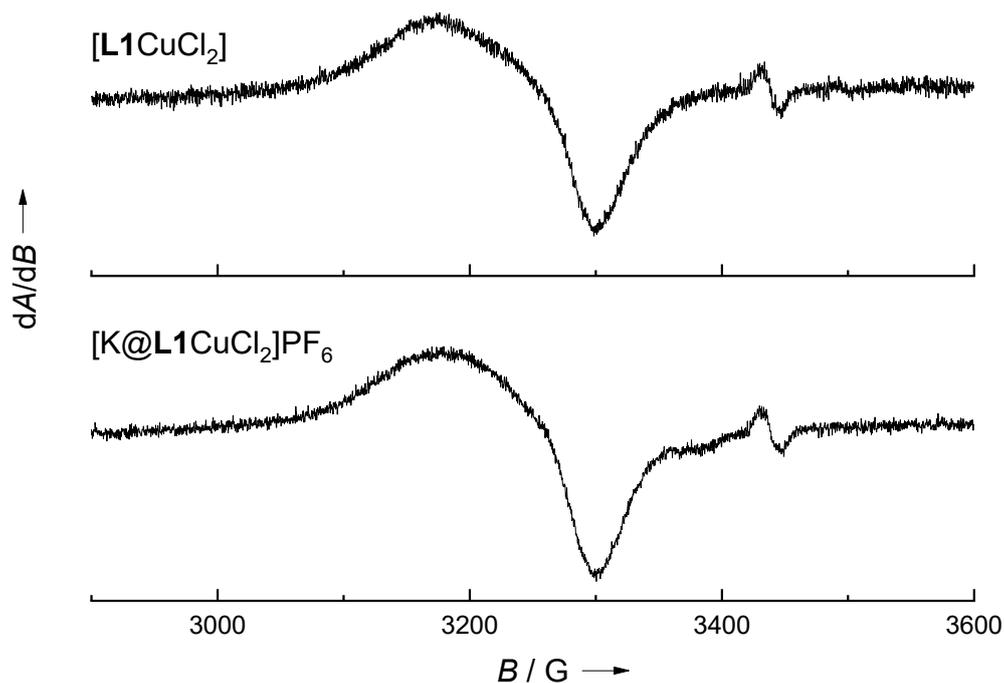


Abbildung 3-16 Vergleich der ESR-Spektren (9.63 GHz) von  $[L1CuCl_2]$  und  $[K@L1CuCl_2]PF_6$  in  $CH_2Cl_2$ -Lösung.

Abbildung 3-17 zeigt nun zunächst die ESR-Spektren dieser beiden Komplexe in  $CH_3CN$ -Lösung, bei denen jeweils zwei Signale zu erkennen sind. Das scharfe Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.003 kann dem radikalischen, monokationischen Liganden zugeordnet werden und ist deutlich intensiver als in  $CH_2Cl_2$ -Lösung, aufgrund des größeren Redoxpotentials von **L1** in  $CH_3CN$ . Das breite Signal mit einem deutlich größeren  $g$ -Wert kann wiederum einem kupferzentrierten Radikal und somit dem entsprechenden  $Cu^{II}$ -Redoxisomer zugeordnet werden. Wenngleich die Spektren die gleichen Signale zeigen, unterscheiden sich diese deutlich in ihrem Verhältnis zueinander. Durch Doppelintegration der Spektren konnte ein Integralverhältnis von 17:1 für  $[L1CuCl_2]$  und 54:1 für  $[K@L1CuCl_2]PF_6$  bestimmt werden (Abbildung 3-18).

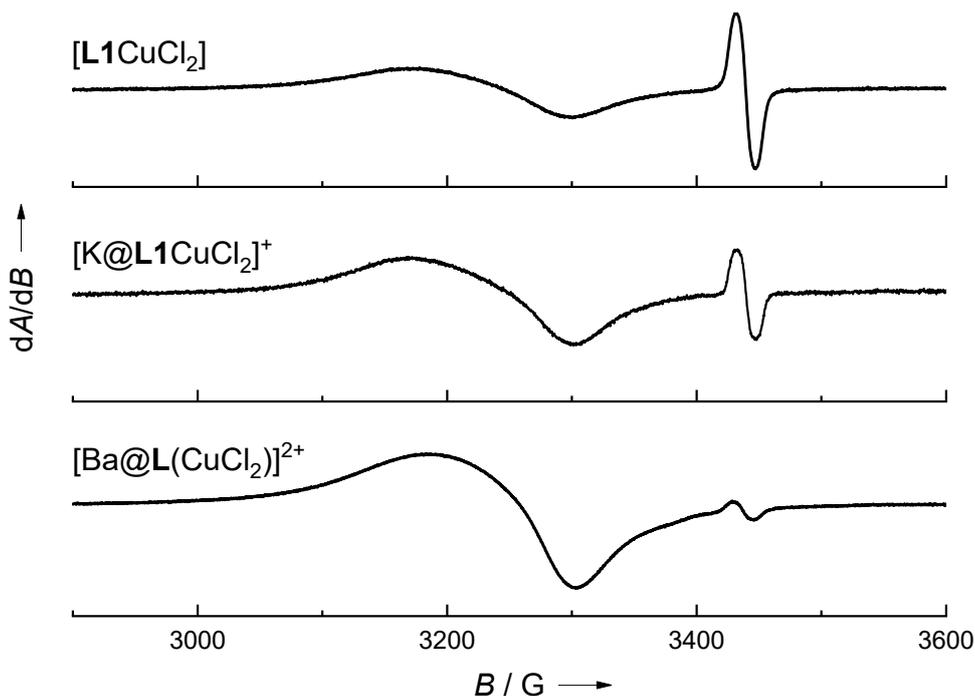


Abbildung 3-17 Vergleich der ESR-Spektren (9.63 GHz) von  $[\text{L1CuCl}_2]$ ,  $[\text{K@L1CuCl}_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{Ba@L(CuCl}_2)]^{2+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung.

Der Beitrag des kupferzentrierten Radikals ist somit bei  $[\text{K@L1CuCl}_2]\text{PF}_6$  größer als bei  $[\text{L1CuCl}_2]$ . Dies bedeutet, dass die  $\text{K}^+$ -Koordination durch die sekundäre Koordinationssphäre einen eindeutigen Einfluss auf die elektronische Struktur des Komplexes hat, da es zu einer größeren Präferenz des Valenztautomers mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und neutralem Liganden und somit zu einer Verschiebung des tautomeren Gleichgewicht in Richtung dieses Redoxisomers kommt. Zudem ist dies ein weiterer Beweis für eine stabile Metall-Koordination durch den Kronenether in Lösung. Ein Verlust dieser Koordination würde zu einer Erhöhung der Ionenstärke des entsprechenden Lösungsmittels führen, was wiederum die Bildung des anderen Valenztautomers mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und einem radikalischen, monokationischen Liganden begünstigen und somit einen gegenteiligen Effekt ausüben würde. Dies kann hier jedoch ausgeschlossen werden (für die genauere Analyse des Einflusses einer Salzzugabe auf die Valenztautomerie eines Kupfer-GFA-Komplexes soll an dieser Stelle auf die Literatur<sup>[19]</sup> verwiesen werden).

Wird nun die Ladung des Kations im Kronenether von +1 auf +2 erhöht durch Komplexierung eines Barium-Ions, zeigt sich im ESR-Spektrum nahezu exklusiv das Vorliegen einer kupferzentrierten Spindichte. Bei einem  $g$ -Wert von 2.003 ist lediglich ein schwaches Signal zu erkennen. Dieser Beitrag ist jedoch verschwindend gering (siehe Abbildung 3-18) und lässt sich durch Doppelintegration nicht abbilden beziehungsweise berechnen. Dieses Signal kann somit

vernachlässigt werden, sodass die elektronische Struktur der Barium-komplexierten Verbindung adäquat als  $[\text{Ba}@\text{L1}^0\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2](\text{OTf})_2$  zu beschreiben ist.

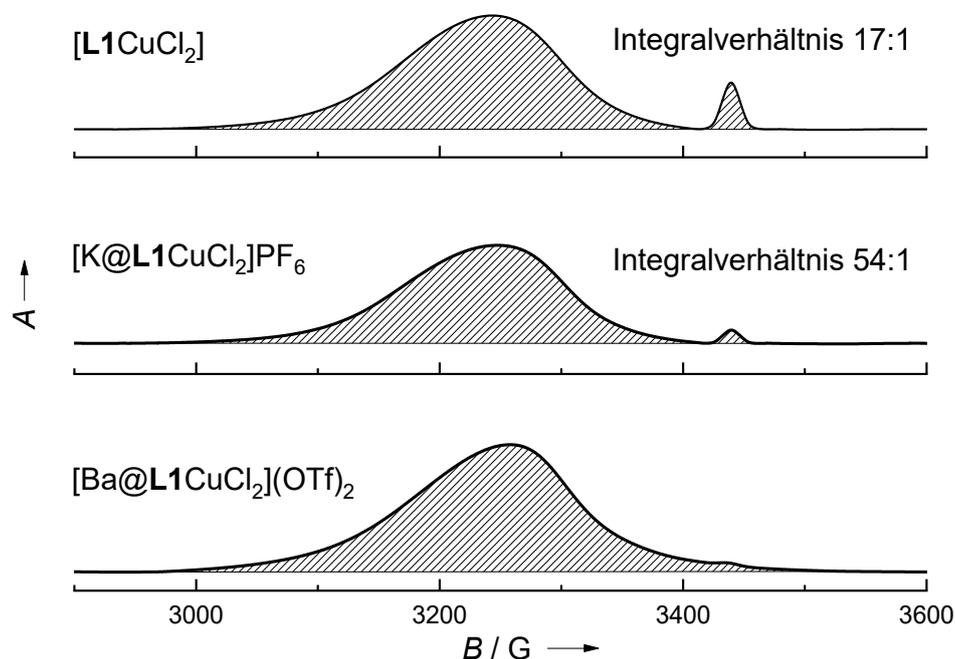


Abbildung 3-18 Einfach-integrierte ESR-Spektren (9.63 GHz) von  $[\text{L1CuCl}_2]$ ,  $[\text{K}@\text{L1CuCl}_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{Ba}@\text{L1CuCl}_2](\text{OTf})_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei Raumtemperatur mit berechnetem Integralverhältnis der Signale. Für den Barium-Komplex konnte kein Verhältnis bestimmt werden.

Das Ergebnis der ESR-Spektroskopie in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung demonstriert die Möglichkeit zur drastischen Änderung der elektronischen Struktur des Kupfer-Komplexes durch Metall-Komplexierung durch die sekundäre Koordinationssphäre. Dies stellt das erste authentifizierte Beispiel dar, bei dem eine solche Komplexierung nicht nur zu einer anodischen Verschiebung des Liganden- und/oder Metall-Redoxpotentials führt, sondern sogar zu einer Änderung des Oxidationszustands des redoxaktiven Metalls (Kupfer) durch einen IET zum Liganden.

Um die experimentelle Auswertung weiter zu bekräftigen und zu komplettieren, wurden quantenchemische Dichtefunktional-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) durchgeführt. Zur Berücksichtigung des Lösungsmittelleffekts wurde das *conductor like screening model* (COSMO) verwendet. Die *natural bond orbital analysis* (NBO, Tabelle 3-5) zeigt, dass die Spindichte für  $\epsilon_r = 1.00$  vorwiegend am Kupferatom (etwa 65 %) und den beiden Chlorido-Liganden (etwa 20 %) lokalisiert ist. Somit bleiben nur 15 % der Spindichte für die Ligandeneinheit und die elektronische Struktur sollte, in Übereinstimmung mit dem ESR-Spektrum von  $[\text{L1CuCl}_2]$  als Feststoff (Abbildung 3-12), als  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex mit neutralem Liganden beschrieben werden.

### 3.1 Einführung einer [18]Krone-6-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre

Tabelle 3-5 Spin-Besetzungszahlen der *natural bond orbital analysis* (NBO, B3LYP+D3/def2-TZVP) für [L1CuCl<sub>2</sub>] mit verschiedenen  $\epsilon_r$ -Werten und komplexierten Kationen im Kronenether (K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), summiert für einzelne Elemente.

	[L1CuCl <sub>2</sub> ] $\epsilon_r = 1.00$ (Vakuum)	[L1CuCl <sub>2</sub> ] $\epsilon_r = 7.58$ (THF)	[L1CuCl <sub>2</sub> ] $\epsilon_r = 8.93$ (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	[L1CuCl <sub>2</sub> ] $\epsilon_r = 37.50$ (CH <sub>3</sub> CN)
Cu	0.65	0.49	0.29	0.21
Cl	0.20	0.10	0.06	0.04
N	0.13	0.26	0.36	0.40
C, H, O	0.02	0.15	0.29	0.35
	[K@L1CuCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> $\epsilon_r = 1.00$ (Vakuum)	[K@L1CuCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> $\epsilon_r = 7.58$ (THF)	[K@L1CuCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> $\epsilon_r = 37.50$ (CH <sub>3</sub> CN)	[Ba@L1CuCl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> $\epsilon_r = 37.50$ (CH <sub>3</sub> CN)
Cu	0.66	0.65	0.64	0.65
Cl	0.18	0.14	0.12	0.12
N	0.13	0.18	0.20	0.19
C, H, O	0.03	0.03	0.04	0.04

Abbildung 3-19 zeigt die auf dem Liganden lokalisierte Spindichte in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität ( $\epsilon_r = 1.00$  bis 46.70). Bei einem  $\epsilon_r$ -Wert von  $\sim 10$  erreicht die Spindichte einen Schwellenwert von 50 % (mit einem Diederwinkel von  $\sim 70^\circ$ ). Für größere  $\epsilon_r$ -Werte ist die elektronische Struktur dann adäquat als Cu<sup>I</sup>-Komplex mit einem radikalischen, monokationischen Liganden (L1<sup>+</sup>) zu beschreiben. Der Graph zeigt außerdem, dass der Diederwinkel am Kupferatom ebenfalls mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunimmt und somit einen nützlichen Indikator für eine mögliche Vorhersage der elektronischen Struktur darstellt. Bei  $\epsilon_r = 37.50$  ist bereits 75 % der Spindichte auf dem Liganden lokalisiert und der Diederwinkel beträgt fast  $90^\circ$  für eine nahezu perfekte tetraedrische Koordinationsumgebung am Cu<sup>I</sup>-Atom. In Übereinstimmung mit dem Übergang von Cu<sup>II</sup> zu Cu<sup>I</sup> mit steigender Lösungsmittelpolarität nehmen auch die Cu–N- und Cu–Cl-Bindungslängen zu (Tabelle 3-6). Neben der Spindichte und dem Diederwinkel signalisieren auch charakteristische Bindungsparameter innerhalb des Liganden-Einheit die Konvertierung eines neutralen zu einem radikalischen, monokationischen Liganden mit steigendem  $\epsilon_r$ . Folglich verringern sich die N1–C1-/N4–C2-Bindungslängen (zwischen den Guanidinogruppen und dem C<sub>6</sub>-Ring), während sich die C=N-Iminbindungen verlängern (von 1.321/1.319 Å mit  $\epsilon_r = 1.00$  zu 1.335/1.336 Å mit  $\epsilon_r = 37.50$ ). Außerdem erhöht sich die Differenz der C–C-Bindungen innerhalb des Liganden. All diese Bindungsparameter weisen auf den Verlust der Aromatizität durch den IET vom Liganden auf das Metall hin.

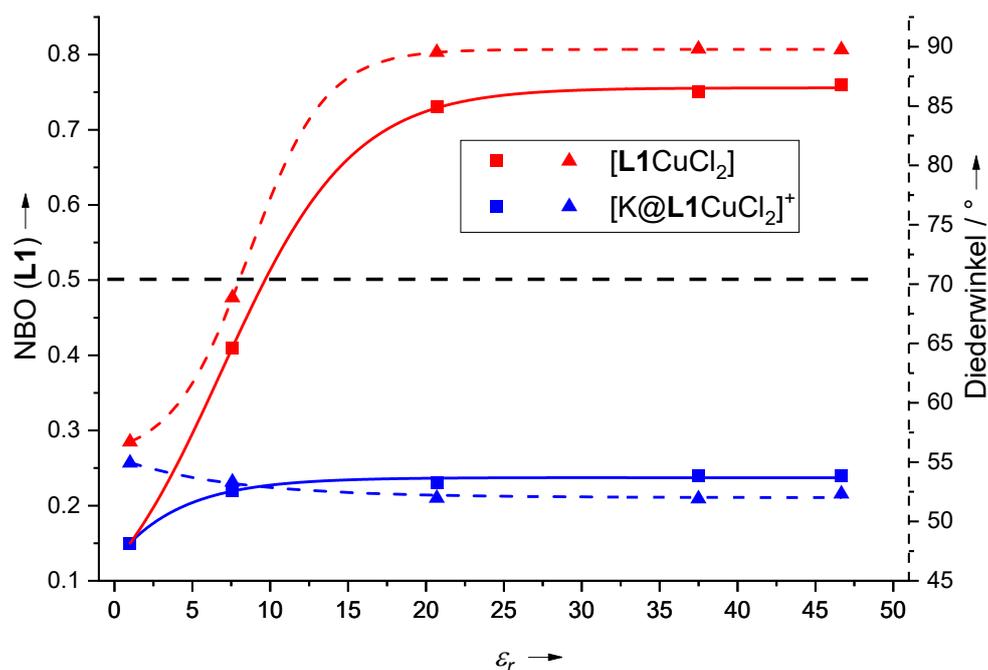


Abbildung 3-19 Darstellung der Spin-Besetzungszahlen (Quadrate, durchgezogene Linien) des Liganden **L1** und des Diederwinkels  $\varphi$  ( $CuN_2$ ,  $CuCl_2$ ) ( $[L1CuCl_2]$ ) (Dreiecke, gestrichelte Linien) für  $[L1CuCl_2]$  (rot) und  $[K@L1CuCl_2]PF_6$  (blau), jeweils als Funktion der Lösungsmittelpolarität (relative Permittivität  $\epsilon_r$ ) auf Grundlage der B3LYP+D3/def2-TZVP+COSMO-Berechnungen. Die schwarze gestrichelte Linie beschreibt die Grenze zwischen den beiden möglichen elektronischen Strukturen ( $Cu^{II}$ /neutraler Ligand oder  $Cu^I$ /radikalischer, monokationischer Ligand).

Tabelle 3-6 Vergleich der optimierten Strukturen (B3LYP+D3/def2-TZVP) mit den Kristallstrukturen. Bindungslängen sind in Å und -winkel in ° angegeben.

$[L1CuCl_2]$	B3LYP+D3/def2-TZVP		Experiment (RSA)
	$\epsilon_r = 1.00$	$\epsilon_r = 37.50$	
C1–C2/C4–C5	1.405/1.406	1.432/1.437	1.377(1)/1.393(1)
N1–C1/N4–C2	1.404/1.398	1.358/1.358	1.411(9)/1.389(1)
N1–C7/N4–C12	1.321/1.319	1.335/1.336	1.337(1)/1.357(1)
N1–Cu/N4–Cu	2.034/2.088	2.109/2.117	1.971(6)/1.976(6)
Cl1–Cu/Cl2–Cu	2.216/2.298	2.295/2.349	2.219(2)/2.249(2)
$\varphi$ ( $CuN_2, CuCl_2$ )	56.69	89.81	44.16
$[K@L1CuCl_2]PF_6$	B3LYP+D3/def2-TZVP		Experiment (RSA)
	$\epsilon_r = 1.00$	$\epsilon_r = 37.50$	
C1–C2/C4–C5	1.417/1.397	1.411/1.402	1.400(4)/1.403(4)
N1–C1/N4–C2	1.389/1.386	1.397/1.394	1.404(4)/1.422(4)
N1–C7/N4–C12	1.328/1.328	1.337/1.338	1.341(4)/1.339(4)
N1–Cu/N4–Cu	2.047/2.054	2.013/2.016	1.955(3)/1.990(3)
Cl1–Cu/Cl2–Cu	2.250/2.251	2.296/2.296	2.232(1)/2.263(1)
$\varphi$ ( $CuN_2, CuCl_2$ )	54.92	51.90	53.50

Die Änderung der elektronischen Struktur lässt sich mit Hilfe der NBO-Analyse auch visuell darstellen. Abbildung 3-20 zeigt die Spindichte-Verteilungen und Strukturen von  $[\mathbf{L1CuCl}_2]$ ,  $[\mathbf{K@L1CuCl}_2]^+$  und  $[\mathbf{Ba@L1CuCl}_2]^{2+}$ . Es zeigt sich, dass die elektronische Struktur der Kupfer-Komplexe (mit  $\epsilon_r = 37.50$ ) durch die Koordination von Kalium- oder Barium-Ionen signifikant verändert werden kann. Vor der Metall-Einlagerung liegt ein erheblicher Teil der Spindichte auf dem aromatischen  $C_6$ -Ring des Liganden (Abbildung 3-20 a), in Übereinstimmung mit dem Transfer von Elektronendichte des  $\pi$ -Systems auf das Kupferatom. Nach der Metall-Einlagerung ist die Spindichte dagegen hauptsächlich auf dem Kupfer-, den beiden Chlor- sowie den Imin-Stickstoffatomen lokalisiert (Abbildung 3-20 b und c). Die Diederwinkel ändern sich von einer nahezu perfekten tetraedrischen (typisch für  $Cu^{II}$ ) in Richtung einer quadratisch-planaren Koordination (für  $Cu^I$ ).

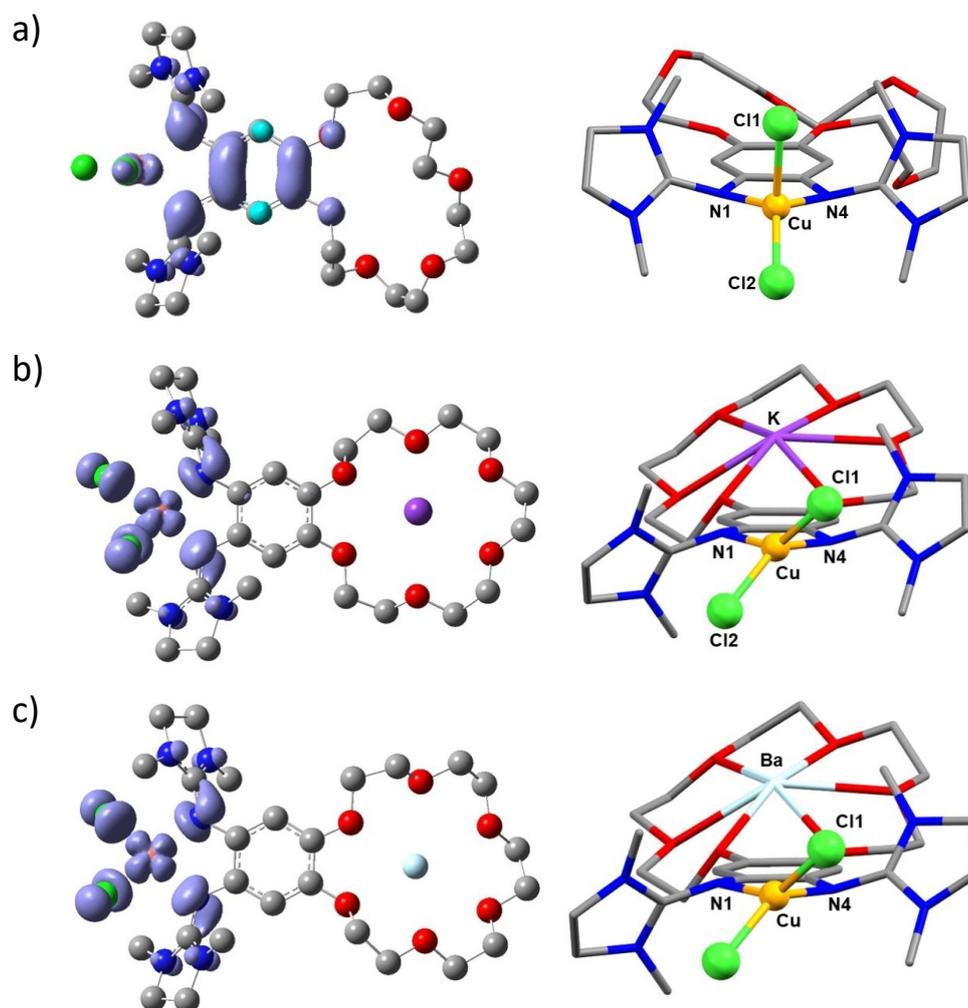


Abbildung 3-20 Spindichte-Verteilungen (links, Iso-Oberfläche  $0.002 e^- \text{ \AA}^{-3}$ ) sowie Strukturen (rechts) von  $[\mathbf{L1CuCl}_2]$  (a),  $[\mathbf{K@L1CuCl}_2]^+$  (b) und  $[\mathbf{Ba@L1CuCl}_2]^{2+}$  (c) aus den B3LYP+D3/def2-TZVP-Berechnungen mit dem COSMO-Modell ( $\epsilon_r = 37.50$ ).

Schließlich bestätigen die quantenchemischen Berechnungen die experimentellen Ergebnisse auf eine anschauliche Art. Eine Metall-Koordination führt zum dominanten Beitrag der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies mit neutralem Liganden. Außerdem ändert sich die elektronische Struktur der Komplexe mit einer metall-koodinierten Kronenether-Funktion nicht wesentlich mit steigendem  $\epsilon_r$ -Wert, im Unterschied zur hohen Sensitivität der elektronischen Struktur für Änderungen der Lösungsmittelpolarität in den Komplexen mit einer freien Kronenether-Funktion (Abbildung 3-19 und Tabelle 3-5). Folglich verursacht die Koordination von  $\text{K}^+$  oder  $\text{Ba}^{2+}$  eine massive Verminderung dieser Sensitivität. Für  $\epsilon_r = 1.00$  befinden sich nur 16 % der Spindichte auf der Liganden-Einheit im Komplex  $[\text{K}@\text{L1CuCl}_2]^+$ . Dieser Wert steigt auch mit  $\epsilon_r = 37.50$  nicht höher als 24 % beziehungsweise 23 % für  $[\text{Ba}@\text{L1CuCl}_2]^{2+}$  (Tabelle 3-5).

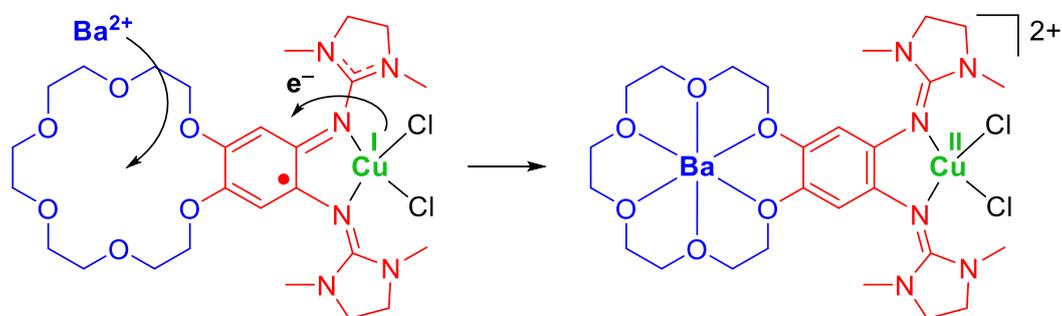


Abbildung 3-21 Veranschaulichung der drastischen Änderung der elektronischen Struktur, ausgelöst durch die Metall-Koordination der Kronenether-Funktion.

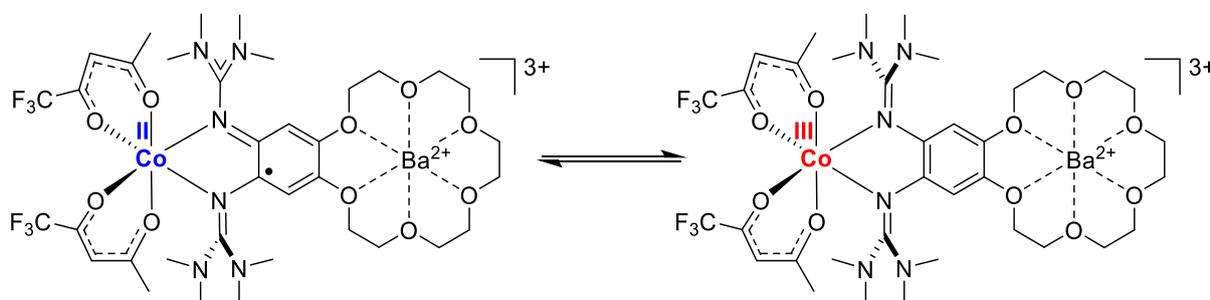
Abbildung 3-21 illustriert abschließend noch einmal die Möglichkeit zur massiven Änderung der elektronischen Struktur in polaren Lösungsmitteln aufgrund der Einlagerung eines Metalls durch eine Kronenether-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre. Liegt der Kupfer-Komplex in polaren Lösungsmitteln als  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxisomer mit einem radikalischen, monokationischen Liganden vor, so initiiert, formal betrachtet, die Einlagerung eines  $\text{Ba}^{2+}$ -Kations einen IET vom Kupferatom zum Liganden, sodass sich die elektronische Struktur nun als  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex mit neutralem Bisguanidin-Liganden beschreiben lässt.

Die Verwendung von sekundären Koordinationssphären zur umfassenden Steuerung der elektronischen Struktur einer Koordinationsverbindung eröffnet somit die Möglichkeit einer raffinierten und präzisen Kontrolle der chemischen Eigenschaften und der Reaktivität.

### 3.1.4. Cobalt-Koordinationschemie des Liganden L1

In oktaedrischen Bisguanidin-Co<sup>II</sup>-Komplexen mit Trifluoracetylacetonato-Coliganden konnte nach zweifacher Oxidation eine lösungsmittelabhängige Redoxisomerie zwischen einer Co<sup>II</sup>-Spezies mit einem zweifach oxidierten Liganden und einer Co<sup>III</sup>-Spezies mit einem radikalischen, monokationischen Liganden beobachtet werden.<sup>[94]</sup> Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine einfache Oxidation solcher Komplexe in Abhängigkeit von der Wahl der Acetylacetonato-Coliganden entweder liganden- oder metallzentriert stattfinden kann.<sup>[98]</sup>

Innerhalb eines solchen einfach oxidierten Komplexes konnte jedoch nicht zwischen den möglichen, resultierenden Redoxisomeren, also einer Co<sup>II</sup>-Spezies mit einem radikalischen, monokationischen Liganden und einer Co<sup>III</sup>-Spezies mit einem neutralen Liganden geschaltet werden. Inspiriert durch die Ergebnisse des letzten Kapitels 3.1.3 soll es nun darum gehen, ob es durch den Einsatz einer sekundären Koordinationssphäre in **L1** gelingen kann, Einfluss auf eine solche Tautomerie in oxidierten Co<sup>II</sup>-Komplexen zu nehmen (Schema 3-3). Wie in den Cu<sup>II</sup>-Komplexen könnte es durch die Metall-Koordination der Kronenether-Funktion zu einem IET vom Cobaltatom zum Liganden kommen.



Schema 3-3 Mögliche Redoxisomerie durch den Einfluss einer sekundären Koordinationssphäre in einem einfach oxidierten Komplex der Art [Ba@L1Co(tfacac)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>.

Hierfür werden zunächst die neutralen und einfach oxidierten Verbindungen mit einem freien, unkomplexierten Kronenether synthetisiert und untersucht. Diese sollten sich ähnlich wie die bereits bekannten Komplexe mit verschiedenen Bisguanidinen verhalten und können daher als Referenzsystem herangezogen werden.

Die Darstellung der neutralen Co-Komplexe gelingt durch die Umsetzung des freien Liganden **L1** mit den entsprechenden Co-Salzen Co(acac)<sub>2</sub>, Co(hfacac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O und Co(tfacac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei Raumtemperatur. Es sei angemerkt, dass die große Schwierigkeit in der

Synthese hier in der Löslichkeit der Komplexe in allen gängigen Lösungsmitteln liegt, welche durch die Kronenether-Funktion deutlich erhöht wird. Dadurch sind alle Komplexe auch nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocken im Vakuum viskose Feststoffe, was die Bestätigung der Reinheit, z. B. durch eine Elementaranalyse, erschwert. Dennoch konnten die Verbindungen nach jeweiliger Aufarbeitung in Ausbeuten zwischen 31 % und 88 % als hellrote bis dunkelrote Feststoffe erhalten werden.

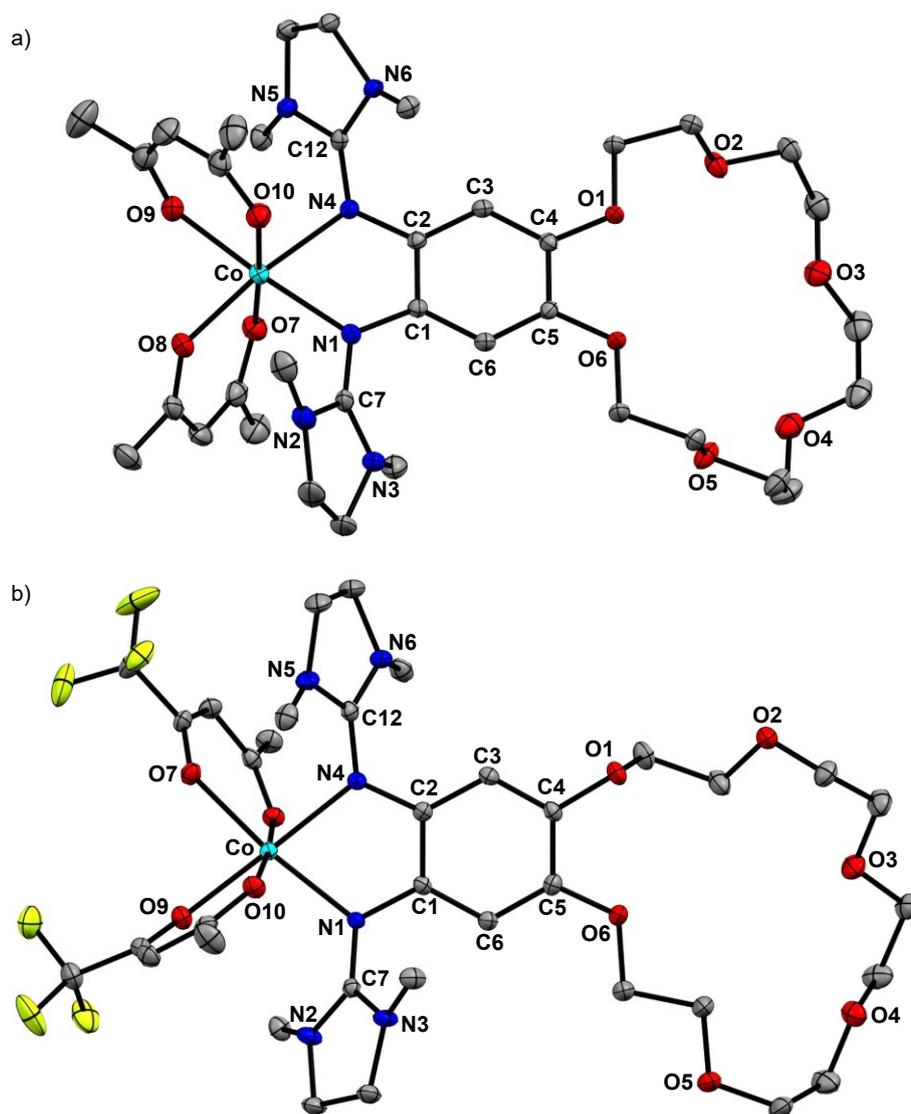


Abbildung 3-22 Kristallstruktur von  $[L1Co(acac)_2]$  (a) und  $[L1Co(tfacac)_2]$  (b). Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Für  $[L1Co(acac)_2]$  und  $[L1Co(tfacac)_2]$  konnten durch langsame Diffusion von  $Et_2O$  bzw. *n*-Pentan in konzentrierte  $CH_2Cl_2$ -Lösungen für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die beiden Kristallstrukturen sind in Abbildung 3-22 dargestellt und

ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 3-7 aufgelistet. Für [L1Co(hfacac)<sub>2</sub>] war dies aufgrund der beschriebenen Stoffeigenschaften nicht möglich.

Bei den beiden Verbindungen handelt es sich um oktaedrisch koordinierte *high-spin* Co<sup>II</sup>-Komplexe. Die C–C-Bindungslängen innerhalb des Benzolrings (C1 bis C6) liegen mit Werten von 1.384(2) Å bis 1.414(2) Å im erwarteten Bereich für aromatische Bindungen. Die Co–O-Bindungen (Co–O7/ Co–O8) sind in [L1Co(tfacac)<sub>2</sub>] (2.077(1)/2.087(1)) etwas länger als in [L1Co(acac)<sub>2</sub>] (2.064(1)/2.066(1)), was sich mit der schwächeren Lewis-Basizität der tfacac-Coliganden aufgrund der elektronenziehenden CF<sub>3</sub>-Gruppe erklären lässt. Sowohl die Co–O- als auch die Co–N-Bindungen sprechen für das Vorliegen von Co<sup>II</sup>-Komplexen. Die C=N-Iminbindungen der Guanidinogruppen sind in beiden Fällen erneut elongiert aufgrund der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Beiträge zur Übergangsmetall-Guanidin-Bindung.<sup>[34]</sup>

Tabelle 3-7 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen von [L1Co(acac)<sub>2</sub>] und [L1Co(tfacac)<sub>2</sub>].

Verbindung	[L1Co(acac) <sub>2</sub> ]	[L1Co(tfacac) <sub>2</sub> ]
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.402(2)/1.402(2)	1.411(2)/1.398(2)
C2–C3/C1–C6	1.401(2)/1.414(2)	1.406(2)/1.405(2)
C3–C4/C5–C6	1.385(2)/1.385(2)	1.387(2)/1.384(2)
N1–C1/N4–C2	1.406(2)/1.414(2)	1.408(2)/1.410(2)
N1–C7/N4–C12	1.323(2)/1.305(2)	1.322(2)/1.329(2)
N1–Co/N4–Co	2.157(1)/2.180(1)	2.165(1)/2.101(1)
Co–O7/Co–O8	2.064(1)/2.066(1)	2.077(1)/2.087(1)
Co–O9/Co–O10	2.096(1)/2.073(1)	2.110(1)/2.071(1)
O1···O4	5.661(1)	4.627(2)
O2···O5	5.773(2)	6.548(2)
O3···O6	5.364(1)	6.536(2)

Zur Untersuchung der Redoxeeigenschaften der Komplexe wurden Cyclovoltammogramme in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung aufgenommen. Die CV-Kurve für [L1Co(acac)<sub>2</sub>] zeigt drei reversible Ein-Elektronen-Oxidationen (Abbildung 3-23 a). Aufgrund der Ähnlichkeit mit bereits bekannten Co(acac)<sub>2</sub>-Komplexen mit anderen Bisguanidinen<sup>[93-94, 98]</sup> können diese Redoxevents einer metallzentrierten und zwei ligandenzentrierten Oxidationen zugeordnet werden. Das erste Redoxevent mit  $E_{1/2} = -0.42$  V ( $E_{ox} = -0.31$  V) findet im Vergleich zum freien Liganden L1 ( $E_{1/2} = -0.35$  V ( $E_{ox} = -0.29$  V) für L1<sup>+/0</sup>) bei einem negativeren Potential statt und deutet somit auf die Oxidation von Co<sup>II</sup> zu Co<sup>III</sup> hin. Die anderen beiden Prozesse sind zu deutlich höheren Werten verschoben (Tabelle 3-8) und lassen sich dann zwei ligandenzentrierten Oxidationen zuordnen.

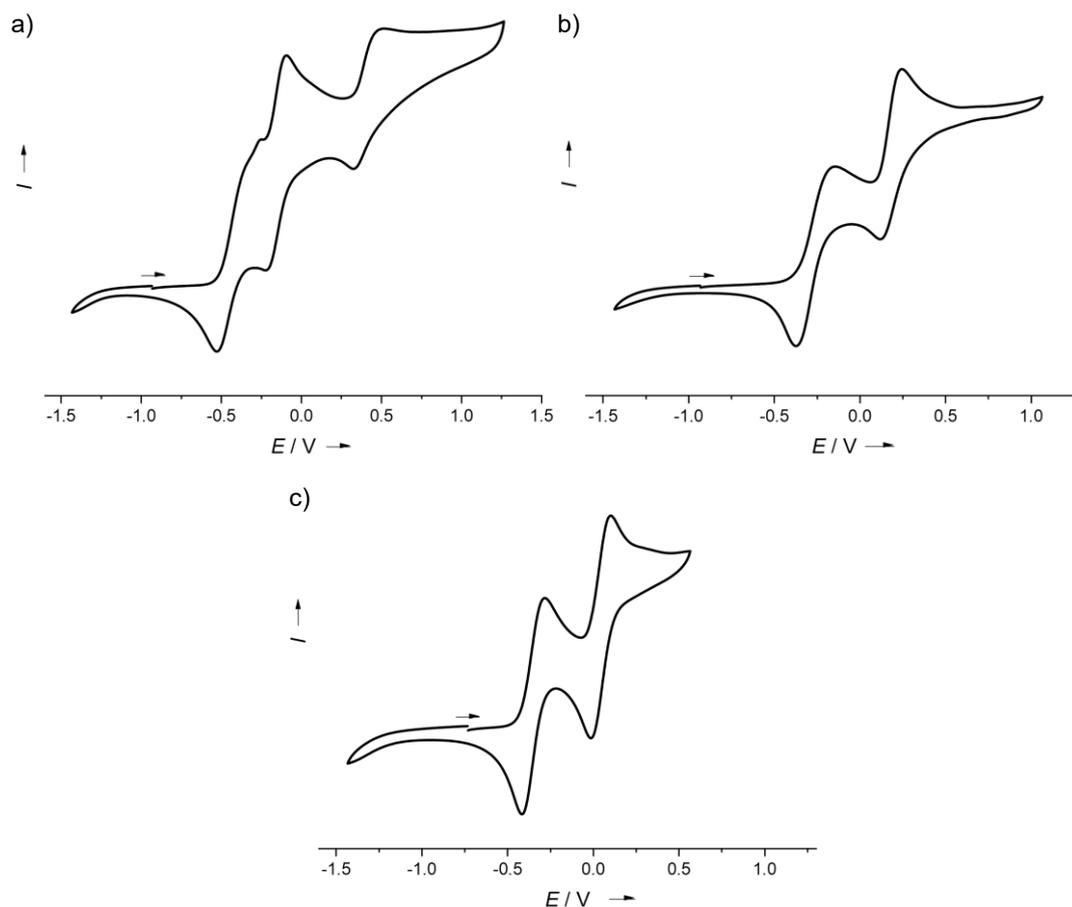


Abbildung 3-23 Cyclovoltammogramme von  $[\text{L1CoX}_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. a)  $X = \text{acac}$ , b)  $X = \text{hfacac}$  und c)  $X = \text{tfacac}$  (jeweils aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Die CV-Kurven von  $[\text{L1Co}(\text{hfacac})_2]$  und  $[\text{L1Co}(\text{tfacac})_2]$  (Abbildung 3-23 b und c) zeigen jeweils erwartungsgemäß nur zwei reversible Redoxereignisse, die sich erneut aufgrund der Ähnlichkeit verwandter Komplexe<sup>[93-94, 98]</sup> zwei ligandenzentrierten Oxidationen zuordnen lassen, da die  $E_{1/2}$ -Werte dieser Redoxschritte im Vergleich zu **L1** deutlich höher sind (Tabelle 3-8). Die jeweilige Abwesenheit eines dritten Redoxprozesses im gemessenen Potentialbereich, welches durch das Lösungsmittel limitiert wird, kann mit einer Destabilisierung von  $\text{Co}^{\text{III}}$  aufgrund der schwächeren Lewis-Basizität der hfacac- bzw. tfacac- im Vergleich zum acac-Coliganden erklärt werden.

Tabelle 3-8 Redoxpotentiale in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $[\text{L1CoX}_2]$  ( $X = \text{acac}, \text{hfacac}, \text{tfacac}$ ) in V relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

	$[\text{L1CoX}_2]$		
	$X = \text{acac}$	$X = \text{hfacac}$	$X = \text{tfacac}$
$E_{1/2} (1) (E_{\text{ox}})$	-0.42 (-0.31)	-0.26 (-0.14)	-0.35 (-0.28)
$E_{1/2} (2) (E_{\text{ox}})$	-0.16 (-0.09)	0.19 (0.25)	0.05 (0.11)
$E_{1/2} (3) (E_{\text{ox}})$	0.43 (0.52)	-	-

Nun sollten die drei Komplexe zur genaueren Untersuchung auch auf chemischem Wege oxidiert werden. Durch die Umsetzung mit je einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat ( $\text{FcPF}_6$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung konnten die einfach oxidierten Komplexe als grüne bzw. braune Feststoffe in Ausbeute zwischen 23 % und 64 % erhalten werden. Leider konnten auch durch verschiedene Kristallisationsbedingungen keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle der einfach oxidierten Verbindungen erhalten werden. Für  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$  konnten zwar zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, diese stellten sich jedoch als die zweifach oxidierte Verbindung  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$  heraus. Da die ersten beiden Redoxerevents  $E_{1/2}$ -Werte von  $-0.42\text{ V}$  und  $-0.16\text{ V}$  aufweisen, stellt  $\text{FcPF}_6$  ein ausreichend starkes Oxidationsmittel dar, um den Komplex zweifach oxidieren zu können.

Die Festkörperstruktur von  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$  ist in Abbildung 3-24 dargestellt. Ein Vergleich der wichtigsten Bindungslängen mit denen des neutralen Komplexes  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]$  bestätigt, im Einklang mit dem Cyclovoltammogramm, die Vermutung, dass es sich bei einer zweifachen Oxidation eines  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Bisguanidin-Komplexes mit acac-Coliganden um eine metallzentrierte als auch eine ligandenzentrierte Oxidation handelt (Tabelle 3-9). So verkürzen sich die N–Co-Bindungen in  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$  drastisch von durchschnittlich  $2.169(1)\text{ \AA}$  auf  $1.953(4)\text{ \AA}$  und auch die Co–O-Bindungen sind deutlich kürzer ( $2.064(1)\text{ \AA}$  zu  $1.887(2)\text{ \AA}$  für Co–O7).

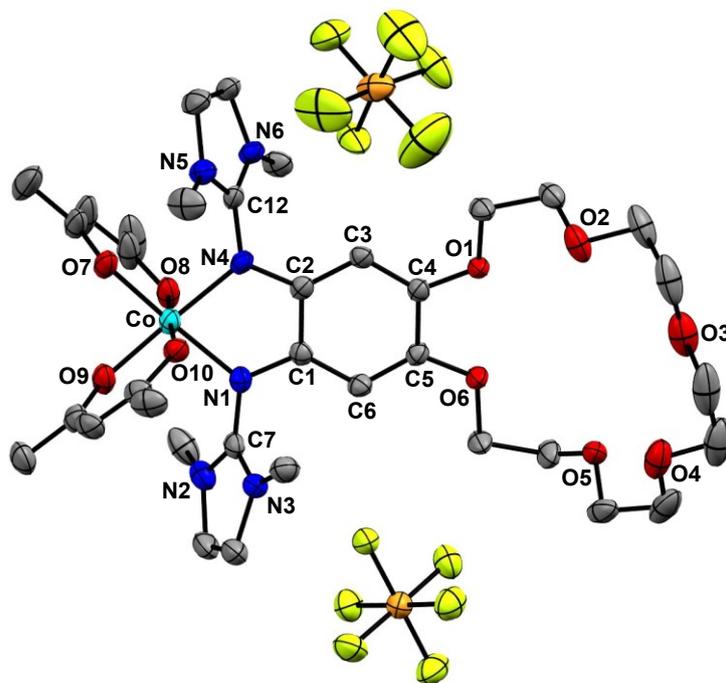


Abbildung 3-24 Kristallstruktur von  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ . Wasserstoffatome und drei kokristallisierte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Diese Änderungen der Bindungslängen deuten somit auf einen metallzentrierten Redoxschritt von  $\text{Co}^{\text{II}}$  zu  $\text{Co}^{\text{III}}$  hin. Darüber hinaus verlängert sich die C1–C2-Bindung (von 1.402(2) Å auf 1.435(4) Å), während die N1–C1-Bindung mit 1.361(5) Å kürzer wird (1.406(2) Å in  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]$ ), was für eine ligandenzentrierte Oxidation des aromatischen Systems spricht. Folglich lässt sich die zweifach oxidierte Verbindung als *low-spin*  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex mit einem monokationischen, radikalischen Liganden  $[\text{L1}^+\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^{2+}$  beschreiben.

Tabelle 3-9 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen von  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]$ .

Verbindung	$[\text{L1Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$	$[\text{L1Co}(\text{acac})_2]$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.435(4)/1.441(4)	1.402(2)/1.402(2)
C2–C3/C1–C6	1.406(6)/1.409(5)	1.401(2)/1.414(2)
C3–C4/C5–C6	1.373(5)/1.367(6)	1.385(2)/1.385(2)
N1–C1/N4–C2	1.361(5)/1.362(5)	1.406(2)/1.414(2)
N1–C7/N4–C12	1.373(5)/1.370(4)	1.323(2)/1.305(2)
N1–Co/N4–Co	1.948(3)/1.957(4)	2.157(1)/2.180(1)
Co–O7/Co–O8	1.887(2)/1.875(3)	2.064(1)/2.066(1)
Co–O9/Co–O10	1.891(2)/1.871(3)	2.096(1)/2.073(1)
O1···O4	5.616(4)	5.661(1)
O2···O5	5.269(4)	5.773(2)
O3···O6	5.546(4)	5.364(1)

Um die Bildung des zweifach oxidierten Komplexes zu verhindern, wurde bei der Synthese des einfach oxidierten Komplexes  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$  eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $\text{FcPF}_6$  zu einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung des neutralen Komplexes getropft, sodass die Konzentration des Oxidationsmittels stets gering ist.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur der einfach oxidierten Komplexe wurden UV-vis-Messungen durchgeführt. Diese Analytik-Methode erwies sich bereits für die verwandten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Bisguanidin-Komplexe als aussagekräftige Sonde für die Untersuchung und Beschreibung der elektronischen Zustände. So konnte aufgeklärt werden, ob es sich um paramagnetische  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe mit einem radikalischen, monokationischen Liganden oder um diamagnetische  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit neutralem Liganden handelt. Die ESR-Spektroskopie eignet sich hierbei nicht, da aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der Relaxationszeiten der Spinzentren ( $\text{Co}^{\text{II}}$  und radikalischer Bisguanidin-Ligand) keine ESR-Signale detektiert werden können.

Beim Vergleich der UV-vis-Spektren des neutralen und einfach oxidierten Komplexes mit acac-Coliganden lässt sich lediglich im UV-Bereich eine Änderung des Absorptionsspektrums feststellen (Abbildung 3-25 a). So verschwindet die charakteristische Bande des Neutralkomplexes bei 292 nm und das Absorptionsmaximum der Bande höchster Energie verschiebt sich von 240 nm in  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]$  zu 232 nm in  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$ . Im sichtbaren Bereich ist keine signifikante Bande zu erkennen, welche charakteristisch für das Vorliegen eines organischen Radikals bzw. eines einfach oxidierten Bisguanidin-Liganden wäre. Somit kann der Komplex  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$  als diamagnetische  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Verbindung beschrieben werden und die Oxidation findet, in Übereinstimmung mit dem CV, metallzentriert statt.

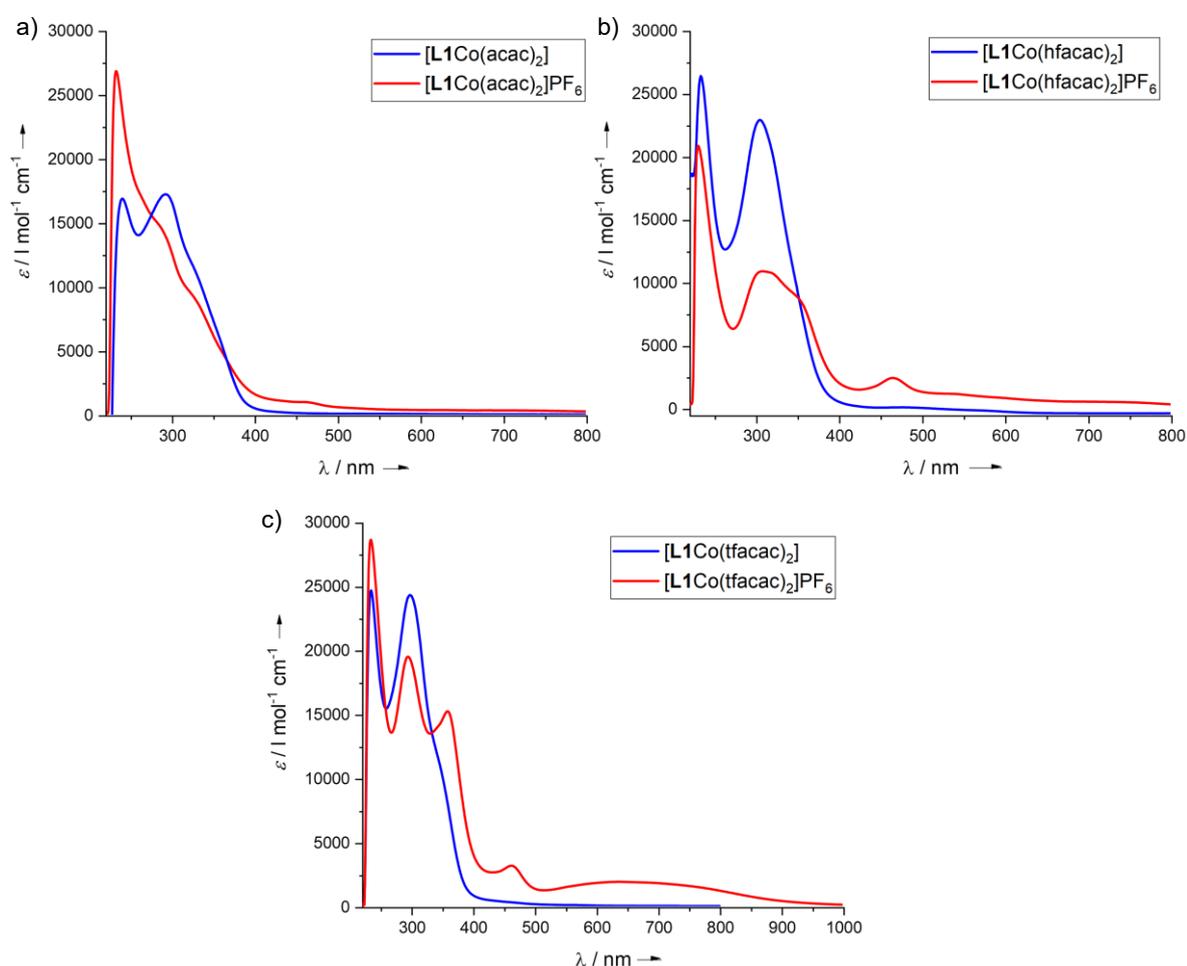


Abbildung 3-25 Vergleich der UV-vis-Spektren von  $[\text{L1CoX}_2]$  und  $[\text{L1CoX}_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. a)  $X = \text{acac}$ , b)  $X = \text{hfacac}$  und c)  $X = \text{tfacac}$ .

In den UV-vis-Spektren von  $[\text{L1Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{L1Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$  finden sich jeweils drei intensive Banden im UV-Bereich sowie eine Bande im sichtbaren Bereich bei etwa 460 nm (Abbildung 3-25 b und c). Außerdem lässt sich bei  $[\text{L1Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$  eine sehr breite Bande zwischen 500 nm und 800 nm beobachten. Ein Vergleich mit verwandten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Bisguanidin-

Komplexen<sup>[94, 98]</sup> sowie dem freien Bisguanidin **D1** bestätigt die Erwartung, dass es bei diesen beiden Verbindungen zu einer ligandenzentrierten Oxidation kommt. Charakteristisch dafür ist das Vorliegen einer scharfen Bande im sichtbaren Bereich zwischen 400 nm und 500 nm. Folglich können die Komplexe  $[\text{L1Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{L1Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$  erwartungsgemäß als paramagnetische  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe mit einem monokationischen, radikalischen Liganden formuliert werden.

Um nun den Einfluss der sekundären Koordinationssphäre auf die elektronische Struktur dieser einfach oxidierten Komplexe zu untersuchen, wurden zunächst die entsprechenden neutralen Komplexe mit einem koordinierten Metallkation synthetisiert. Da im Kapitel 3.1.2 bereits gezeigt werden konnte, dass der Einfluss der Kronenether-Funktion mit steigender Ladung des eingelagerten Kations deutlich zunimmt, lag der Fokus auf  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen mit dem Liganden  $[\text{Ba@L1}](\text{OTf})_2$ .

Zur Synthese der neutralen Komplexe wurde dieser Ligand jeweils mit den entsprechenden  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Salzen  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{hfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Co}(\text{tfacac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt. Die jeweiligen Verbindungen konnten in Ausbeuten zwischen 55 % und 87 % erhalten werden. Ähnlich wie bei den Komplexen mit **L1** erwies sich die Aufreinigung sowie Kristallisation aufgrund der guten Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln als schwierig und es handelt sich auch nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocken im Feinvakuum um viskose Feststoffe. Aus einer konzentrierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$  konnten jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3-26 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 3-10 aufgelistet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Parameter der C–C-, N–C- und N–Co-Bindungen zeigen keine Auffälligkeiten, sodass es sich bei der Struktur um einen *high-spin*  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex mit der aromatischen Liganden-Einheit  $[\text{Ba@L1}]^{0,2+}$  handelt. Die Co–O-Bindungen (Co–O7/ Co–O8) sind mit 2.080 Å und 2.128 Å etwas länger als in  $[\text{L1Co}(\text{tfacac})_2]$  (2.077(1)/2.087(1) Å) und  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]$  (2.064(1)/2.066(1) Å), was sich mit der abnehmenden Lewis-Basizität der Coliganden aufgrund der elektronenziehenden  $\text{CF}_3$ -Gruppe erklären lässt, in der Reihenfolge  $\text{acac} > \text{tfacac} > \text{hfacac}$ .

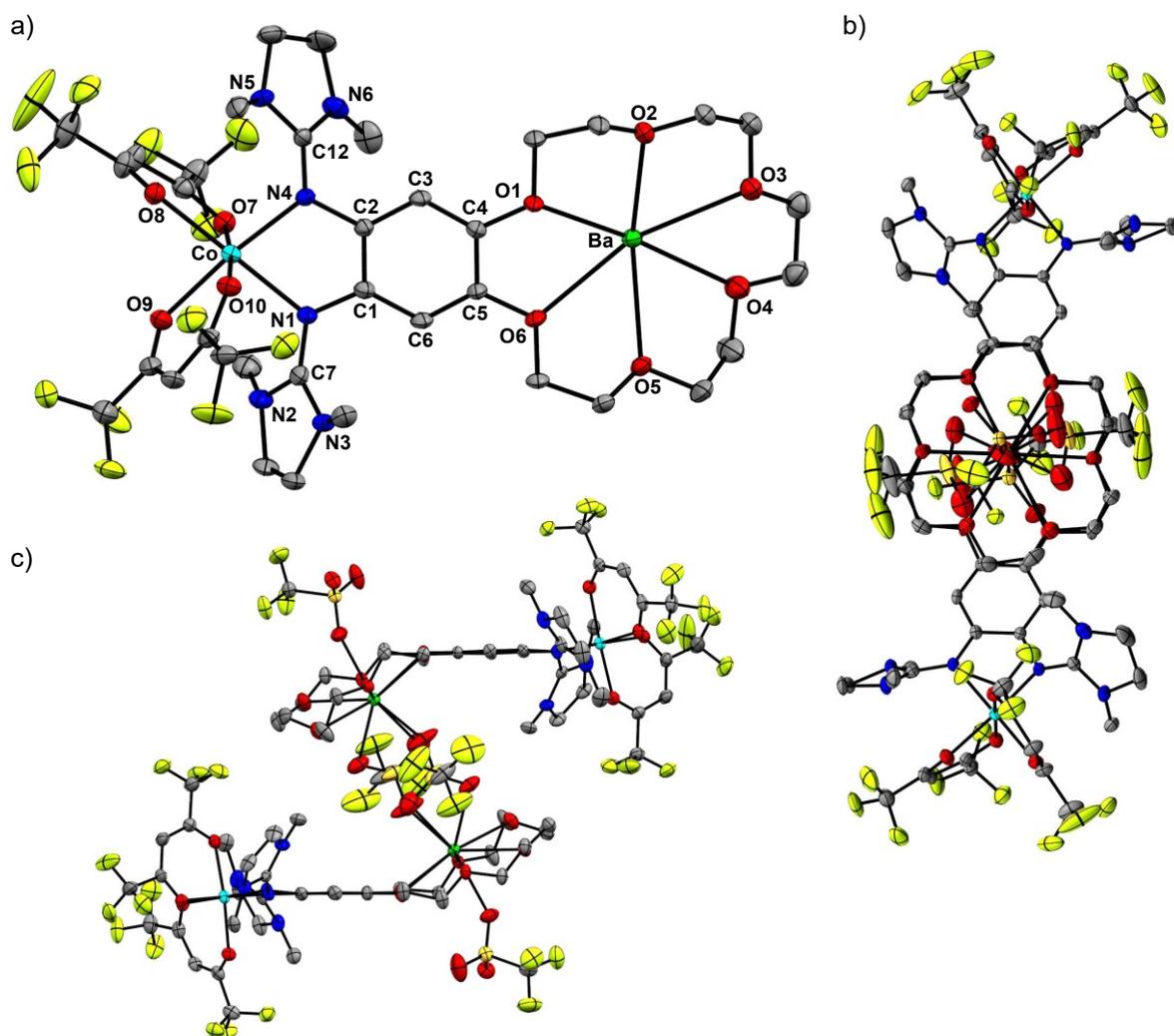


Abbildung 3-26 Kristallstruktur von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$  in einer monomeren Einheit (a) sowie der tatsächlichen Dimere aus zwei verschiedenen Blickrichtungen (b und c). Wasserstoffatome sowie zwei cokrystallisierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3-10 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstruktur von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$ .

Verbindung	$[\text{Ba@L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$
Parameter	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.402(4)/1.397(4)
C2–C3/C1–C6	1.398(5)/1.400(5)
C3–C4/C5–C6	1.380(5)/1.382(5)
N1–C1/N4–C2	1.412(5)/1.420(4)
N1–C7/N4–C12	1.320(4)/1.328(5)
N1–Co/N4–Co	2.151(3)/2.058(3)
Co–O7/Co–O8	2.080(3)/2.128(3)
Co–O9/Co–O10	2.094(3)/2.134(3)
O1···O4	5.550(4)
O2···O5	5.399(4)
O3···O6	5.406(4)

Das Barium-Dikation wird zusätzlich zu den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers von drei Triflat-Anionen komplexiert (zweimal  $\eta^1$  und einmal  $\eta^2$ ). Da zwei dieser Anionen verbrückend an ein zweites Barium-Dikation eines benachbarten Moleküls koordinieren, kommt es im Festkörper zur Ausbildung von Dimeren, in denen die Kronenether-Funktionen übereinander liegen und sich die Benzolringe einander gegenüberstehen (Abbildung 3-26 b und c).

Die Redox Eigenschaften der Komplexe mit einem eingelagerten Barium-Dikation wurden mit Hilfe cyclovoltametrischer Messungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung untersucht. Grundsätzlich fällt auf, dass die Koordination des Barium-Dikations zu flachen und dadurch recht breiten Redoxprozessen führt (Abbildung 3-27).

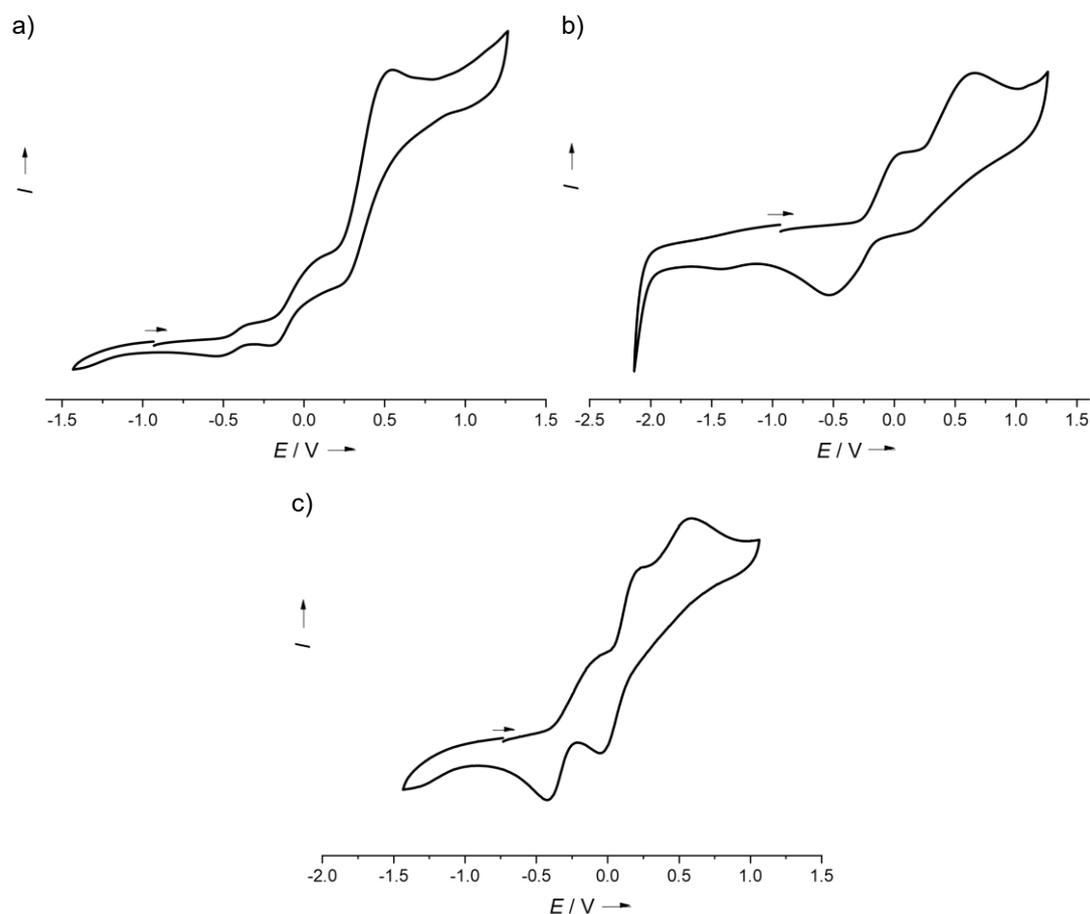


Abbildung 3-27 Cyclovoltammogramme von  $[\text{Ba@L1CoX}_2](\text{OTf})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. a)  $X = \text{acac}$ , b)  $X = \text{hfacac}$  und c)  $X = \text{tfacac}$  (jeweils aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Die CV-Kurve von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{acac})_2](\text{OTf})_2$  zeigt erwartungsgemäß drei reversible Ein-Elektronen-Oxidationen (Abbildung 3-27 a). Der erste Redoxprozess weist mit  $E_{1/2} = -0.43 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.33 \text{ V}$ ) einen identischen Wert wie in  $[\text{L1Co}(\text{acac})_2]$  auf ( $E_{1/2} = -0.42 \text{ V}$ ). Der Redoxschritt wird somit nicht durch die Einlagerung des Barium-Dikations beeinflusst und

kann einer metallzentrierten Oxidation zum entsprechenden  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex zugeordnet werden. Bei den weiteren Redoxprozessen handelt es sich um ligandenzentrierte Oxidationen und es kommt zur typischen anodischen Verschiebung der Potentiale durch die  $\text{Ba}^{2+}$ -Koordination (Tabelle 3-8 und Tabelle 3-11). Für  $[\text{Ba@L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$  können zwei reversible Redoxereignisse beobachtet werden, die im Vergleich zu  $[\text{L1Co}(\text{hfacac})_2]$  bei höheren Potentialen stattfinden und ligandenzentrierte Oxidationen darstellen (Abbildung 3-27 b). Vor allem die zweite Oxidation wird durch die  $\text{Ba}^{2+}$ -Koordination stark beeinflusst und es kommt zu einer Verschiebung von 0.19 V für  $[\text{L1Co}(\text{hfacac})_2]$  zu 0.39 V für  $[\text{Ba@L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$ .

Tabelle 3-11 Redoxpotentiale in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $[\text{Ba@L1CoX}_2](\text{OTf})_2$  ( $X = \text{acac}, \text{hfacac}, \text{tfacac}$ ) in V relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

	$[\text{Ba@L1CoX}_2](\text{OTf})_2$		
	$X = \text{acac}$	$X = \text{hfacac}$	$X = \text{tfacac}$
$E_{1/2}$ (1) ( $E_{\text{ox}}$ )	-0.43 (-0.33)	-0.22 (0.09)	-0.23 (-0.03)
$E_{1/2}$ (2) ( $E_{\text{ox}}$ )	-0.04 (0.11)	0.39 (0.67)	0.10 (0.25)
$E_{1/2}$ (3) ( $E_{\text{ox}}$ )	0.40 (0.55)	-	0.59 (irrev.)

Im Komplex  $[\text{Ba@L1Co}(\text{tfacac})_2](\text{OTf})_2$  führt die Einlagerung des Barium-Dikations zwar ebenfalls zum typischen anodischen Shift der beiden ligandenzentrierten Redoxprozesse, jedoch kann eine zusätzliche, irreversible Oxidation bei  $E_{\text{ox}} = 0.59$  V beobachtet werden (Abbildung 3-27 c). Dies könnte auf einen Einfluss der  $\text{Ba}^{2+}$ -Koordination auf die elektronische Struktur im Zuge der Oxidation des  $\text{tfacac}$ -Komplexes hindeuten.

Im nächsten Schritt wurden die Komplexe mit der Liganden-Einheit  $[\text{Ba@L1}]^{2+}$  nun auch auf chemischem Wege oxidiert. Aufgrund der  $E_{1/2}$ -Werte eignet sich für eine einfache Oxidation erneut die Umsetzung mit je einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. Die einfach oxidierten Komplexe konnten nach Aufarbeitung in Ausbeuten zwischen 41 % und 62 % als braune ( $\text{acac}$  und  $\text{hfacac}$ ) bzw. grüne ( $\text{tfacac}$ ) Feststoffe erhalten werden. Die Kristallisation der Verbindungen gelang jedoch trotz verschiedener Bedingungen und Lösungsmittelgemische nicht.

Die Untersuchung der elektronischen Struktur der einfach oxidierten Komplexe erfolgte erneut mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie. Abbildung 3-28 zeigt das UV-vis-Spektrum von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{acac})_2](\text{OTf})_2$  und der oxidierten Verbindung. Während im Spektrum des neutralen Komplexes zwischen 250 nm und 400 nm lediglich ein breites Plateau zu beobachten ist,

entsteht durch die Oxidation eine Bande bei 223 nm sowie zwei Schultern bei etwa 260 nm und 320 nm. Im sichtbaren Bereich ist jedoch keine signifikante Bande zu erkennen, wie sie für einen einfach oxidierten Bisguanidin-Liganden charakteristisch wäre.<sup>[94, 98]</sup> Der Komplex  $[\text{Ba@L1Co}(\text{acac})_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$  kann somit als diamagnetische  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Verbindung beschrieben werden. Die Oxidation findet also, in Übereinstimmung mit dem CV, metallzentriert statt.

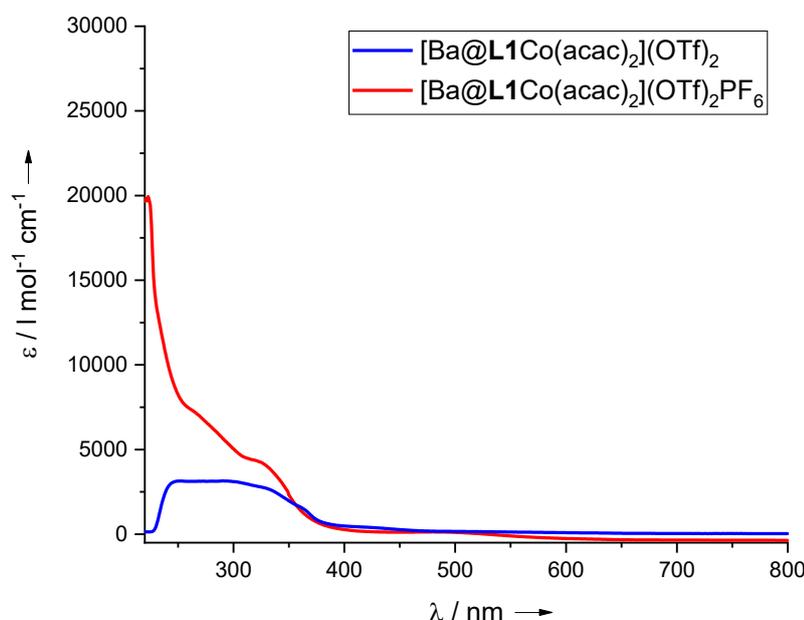


Abbildung 3-28 Vergleich der UV-vis-Spektren von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{acac})_2](\text{OTf})_2$  und  $[\text{Ba@L1Co}(\text{acac})_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung.

Für den hfacac- und tfacac-Komplex besteht, wie bereits in Schema 3-3 beschrieben und vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus Kapitel 3.1.3, die Möglichkeit, dass eine Oxidation der Komplexe aufgrund der Einlagerung des Barium-Dikations bevorzugt metallzentriert stattfindet. Abbildung 3-29 zeigt die UV-vis-Spektren der entsprechenden Verbindungen. Für beide Neutralverbindungen finden sich im UV-Bereich jeweils zwei intensive Banden bei etwa 230 nm und 300 nm, die sich durch die einfache Oxidation nur geringfügig verschieben. In Folge der Oxidation kommt es zur Ausbildung weiterer Banden bei etwa 350 nm (im hfacac-Komplex als Schulter zu erkennen) und 450 nm.

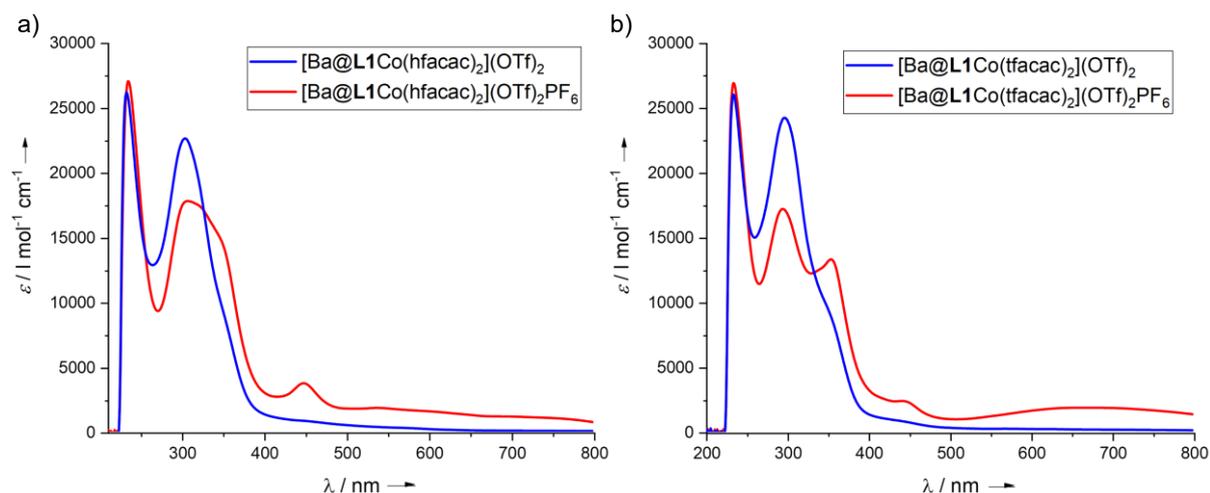


Abbildung 3-29 Vergleich der UV-vis-Spektren von  $[\text{Ba@L1CoX}_2](\text{OTf})_2$  und  $[\text{Ba@L1CoX}_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit  $X = \text{hfacac}$  (a) und  $X = \text{tfacac}$  (b).

Darüber hinaus kann für den tfacac-Komplex, wie bereits für  $[\text{L1Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$  mit einem freien Kronenether, eine sehr breite Bande bei 660 nm beobachtet werden. Das Vorliegen dieser charakteristischen Banden im sichtbaren Bereich führt erneut zur eindeutigen Schlussfolgerung, dass die Komplexe als paramagnetische  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe mit einer radikalischen Bisguanidin-Einheit  $[\text{Ba@L1}^+\text{Co}^{\text{II}}\text{X}_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$  ( $X = \text{hfacac}$  bzw.  $\text{tfacac}$ ) zu beschreiben sind. Die Koordination des Barium-Dikations hat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung folglich keinen Einfluss auf die elektronische Struktur der Verbindungen.

Beim Einfluss der sekundären Koordinationssphäre in **L1** konnten neben elektrostatischen und induktiven Effekten auch Solvatationseffekte beobachtet werden (siehe vorherige Kapitel). Somit besteht die Möglichkeit einer lösungsmittelabhängigen Redoxisomerie durch die Einlagerung eines Barium-Dikations und es könnte in einem polaren Lösungsmittel, wie  $\text{CH}_3\text{CN}$ , zu einem intramolekularen Elektronentransfer (IET) vom  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Atom zum radikalischen, monokationischen Liganden kommen. Deshalb wurden UV-vis-Spektren von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$  und  $[\text{Ba@L1Co}(\text{tfacac})_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung aufgenommen (Abbildung 3-30). Sowohl für den hfacac- als auch den tfacac-Komplex zeigt sich ein ähnlicher Einfluss. Die Bande höchster Energie verschiebt sich geringfügig hypsochrom, die Bande bei 300 nm bleibt dagegen unverändert. Beide Übergänge steigen in ihrer Intensität.

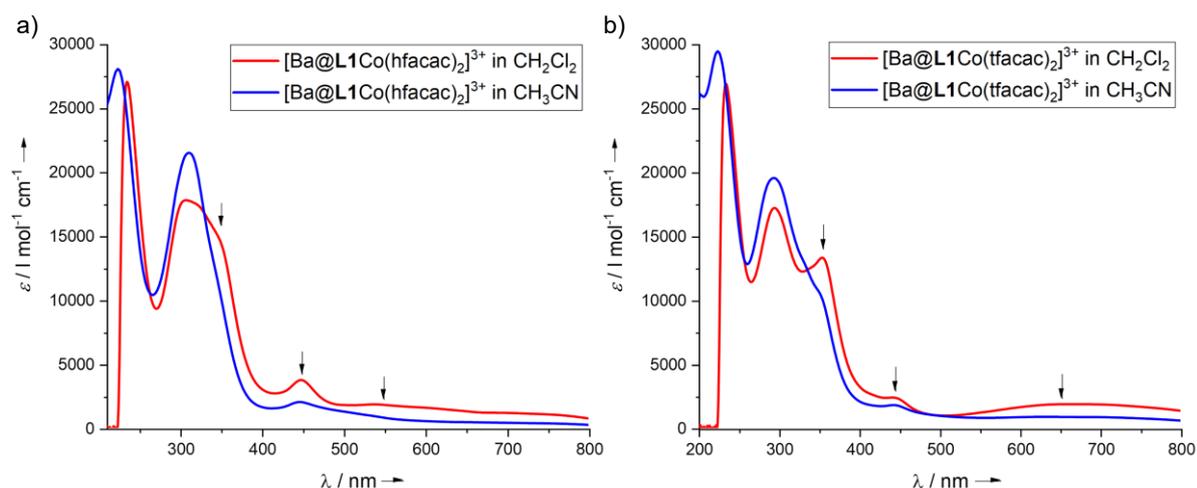


Abbildung 3-30 Vergleich der UV-vis-Spektren von  $[\text{Ba@L1CoX}_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung mit  $X = \text{hfacac}$  (a) und  $X = \text{tfacac}$  (b).

Die charakteristische Bande beim tfacac-Komplex bzw. die Schulter beim hfacac-Komplex bei 350 nm verschwindet nahezu vollständig, während die weitere Bande bei 450 nm sowie der breite Übergang zwischen 500 nm und 800 nm deutlich abnehmen. Durch die Abnahme dieser Banden im sichtbaren Bereich ähneln die Spektren in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung zunehmend dem Vergleichskomplex  $[\text{Ba@L1Co}(\text{acac})_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$ , bei dem sich um eine diamagnetische  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Verbindung, welche keine Banden in diesem Bereich aufweist (Abbildung 3-28). Somit kann vermutet werden, dass es durch den Wechsel des Lösungsmittels zu einer Verschiebung des redoxisomeren Gleichgewichts in Richtung dieser  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Spezies kommt und die elektronische Struktur durch die sekundäre Koordinationssphäre beeinflusst werden kann.

Ein IET vom  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Atom zum radikalischen Bisguanidin-Liganden führt zu einem Wechsel von einer paramagnetischen zu einer diamagnetischen Verbindung. Deshalb wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{tfacac})_2](\text{OTf})_2\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ - und  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung aufgenommen. Jedoch war aufgrund der Anzahl verschiedener Signale weder eine genaue Zuordnung dieser möglich, noch konnten eindeutige Hinweise erhalten werden, ob ein IET stattfindet oder es sich in beiden Lösungsmitteln um paramagnetische  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe handelt. Auch eine *in situ* Zugabe von  $\text{Ba}(\text{OTf})_2$  zu einer  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung des Komplexes  $[\text{L1Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$  ergab keine verwertbaren Informationen.

Um die vermeintliche Änderung der elektronischen Struktur eindeutig auf die Koordination und Einlagerung des Barium-Ions zurückführen zu können, wurde der Einfluss des Lösungsmittels auch im einfach oxidierten Komplex  $[\mathbf{L1Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$  mit einer freien Kronenether-Funktion untersucht. Abbildung 3-31 zeigt die UV-vis-Spektren dieser Verbindung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung. Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die Barium-komplexierten Verbindungen. Die charakteristischen Banden des radikalischen, monokationischen Bisguanidin-Einheit bei etwa 350 nm, 460 nm und 640 nm nehmen erneut in ihrer Intensität ab, wengleich diese Abnahme mit einem freien Kronenether geringer ausfällt. Jedoch kann hier nicht davon ausgegangen werden, dass es sich um eine Änderung der elektronischen Struktur von einem paramagnetischen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex mit einem radikalischen, monokationischen Liganden zum diamagnetischen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex mit neutralem Liganden handelt. Dies würde einen intramolekularen Elektronentransfer vom Metall zum Liganden voraussetzen. Da jedoch die Bisguanidin-Liganden in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung stärkere Elektronendonoren sind als in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, kann dies ausgeschlossen werden.

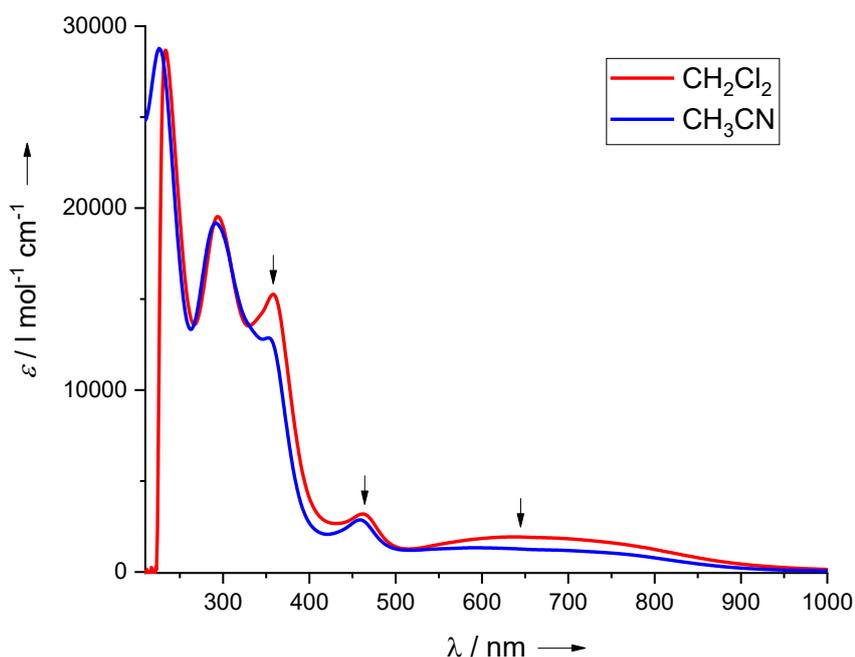


Abbildung 3-31 Vergleich der UV-vis-Spektren von  $[\mathbf{L1Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung.

Auch in einem verwandten, einfach oxidierten Bisguanidin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex,  $[\mathbf{D2Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ , konnte eine solche Abnahme der charakteristischen Banden in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung beobachtet werden. In noch polareren Lösungsmitteln, wie DMSO, kam es sogar zum vollständigen Verschwinden der Banden und es wurde eine Zersetzung der radikalischen Spezies vermutet.<sup>[98]</sup>

Folglich muss auch hier in Betracht gezogen werden, dass die Stabilität der einfach oxidierten Komplexe, sowohl mit einer Barium-komplexierten als auch freier Kronenether-Funktion, in polaren Lösungsmitteln abnimmt und es zu Zersetzungsreaktionen kommen kann, z. B. unter Abspaltung eines Coliganden oder eines ganzen Cobaltacetylacetonato-Fragments.

Hinweise auf solche möglichen Zersetzungsreaktionen und der generellen Stabilität dieser Komplexe liefern verschiedene Festkörperstrukturen, die bei zahlreichen Kristallisationsversuchen für die jeweiligen  $\text{Ba}^{2+}$ -koordinierten, nicht-oxidierten Verbindungen erhalten werden konnten. Ähnliches kann auch auf die oxidierten Komplexe übertragen werden. So liefern für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung Hinweise auf die Zersetzung und somit Instabilität in Lösung von  $[\text{Ba}@\text{L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$ . Unzureichende Datensätze führten jedoch zu schlechten  $R$ -Werten. Somit wird auf die Angabe exakter Bindungsparameter verzichtet, eine qualitative Untersuchung der Bindungsverhältnisse eines solchen Zersetzungsprodukts ist hingegen möglich. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 3-32 dargestellt.

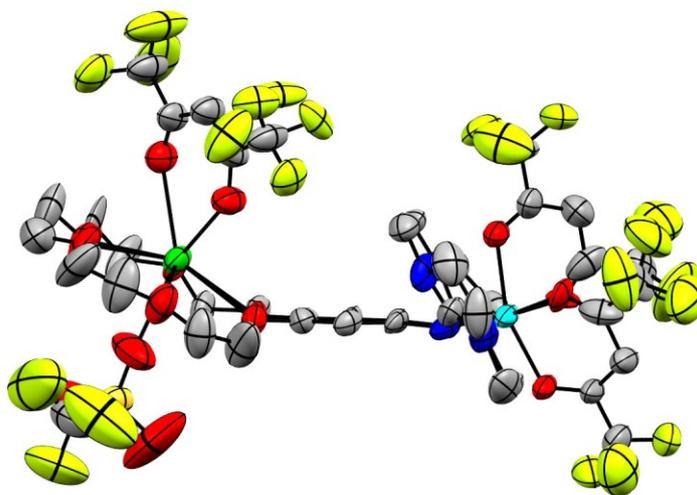


Abbildung 3-32 Kristallstruktur eines Zersetzungsprodukts von  $[\text{Ba}@\text{L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$ . Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Angabe exakter Bindungsparameter muss aufgrund der Qualität der Kristalle sowie der Datensätze verzichtet werden.

Das Barium-Dikation wird neben den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers und einem Triflat-Anion zusätzlich von einem hfacac-Coliganden koordiniert. Dementsprechend muss es zur Zersetzung von  $[\text{Ba}@\text{L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$  gekommen sein und ein Coligand wurde von einem oktaedrisch koordinierten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Atom eines anderen Moleküls abstrahiert, was folglich die Stabilität solcher Komplexe in Lösung beeinträchtigt.

Außerdem konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zersetzung von  $[\text{Ba@L1Co}(\text{acac})_2](\text{OTf})_2$  erhalten werden. Die Qualität sowohl der Kristalle als auch der Datensätze war ausreichend, sodass eine genauere Analyse der Bindungsverhältnisse möglich ist. „B-Alerts“ gab es lediglich aufgrund der Fehlordnung der Triflat-Anionen. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3-33 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 3-12 aufgelistet.

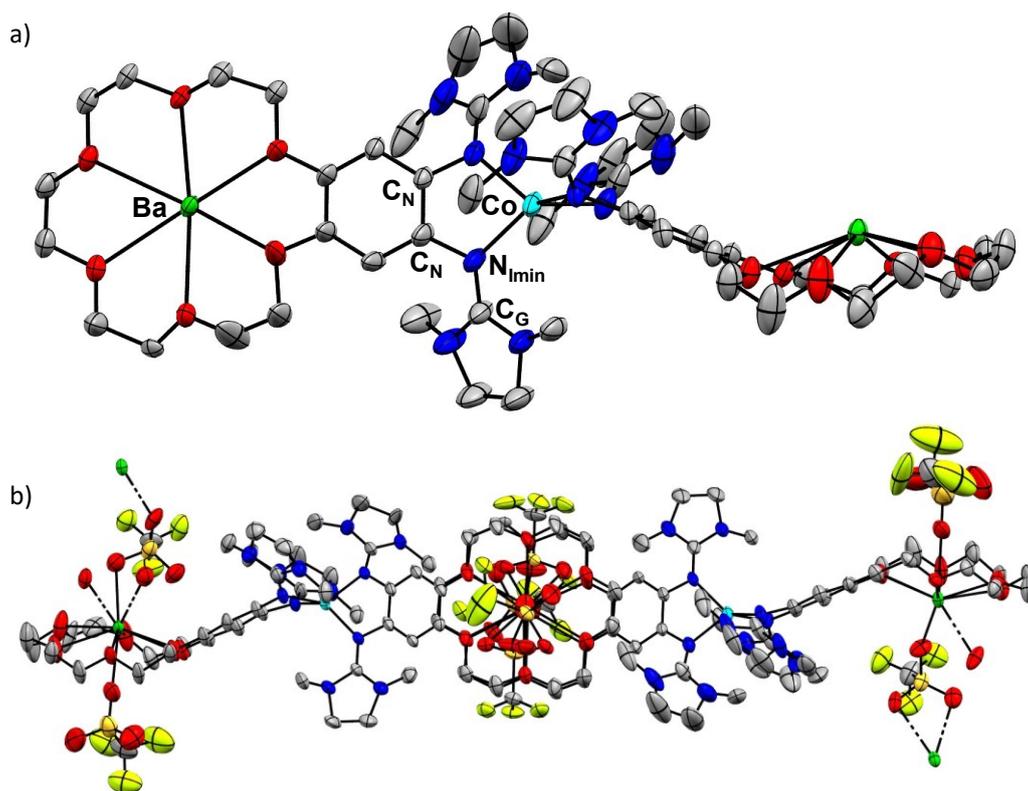


Abbildung 3-33 a) Kristallstruktur von  $[(\text{Ba@L1})_2\text{Co}](\text{OTf})_6$  einer monomeren Einheit ohne koordinierende Triflat-Anionen. b) Darstellung der polymeren Struktur durch Wechselwirkung der Triflat-Anionen mit dem Barium-Dikation einer benachbarten Komplex-Einheit. Wasserstoffatome sowie drei kokristallisierte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle und alle freien, nicht-koordinierenden Triflat-Anionen werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Diesmal kam es zur Abstraktion beider acac-Coliganden und dadurch zur Ausbildung eines homoleptischen Co-Komplexes. Das Cobaltatom wird von zwei Ligandeneinheiten  $[\text{Ba@L1}]^{2+}$  vierfach koordiniert. Der Diederwinkel beträgt durchschnittlich  $88.5^\circ$ , was einer leicht verzerrten tetraedrischen Koordinationsgeometrie entspricht. Die Bindungsparameter (C–C-, C–N- und N–Co-Bindungen) zeigen keine Auffälligkeiten und sprechen für das Vorliegen eines homoleptischen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexes mit den Ligandeneinheiten  $[\text{Ba@L1}]^{2+}$  (Tabelle 3-12). Das Barium-Dikation wird wie bei  $[\text{Ba@L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$  neben den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers durch drei Triflat-Anionen komplexiert. Erneut sind zwei der Anionen  $\eta^1$ - und eines  $\eta^2$ -koordiniert. Es bilden sich jedoch keine Dimere, sondern es kommt durch diese

verbrückende Koordination im homoleptischen Co-Komplex zur Ausbildung polymerer Strukturen, in denen die Kronenether-Einheiten räumlich übereinander liegen (Abbildung 3-33 b).

Tabelle 3-12 Ausgewählte gemittelte Bindungslängen der Kristallstruktur von  $[(\text{Ba}@\text{L1})_2\text{Co}](\text{OTf})_6$ .

Verbindung	$[(\text{Ba}@\text{L1})_2\text{Co}](\text{OTf})_6$
Parameter	Länge / Å
$\text{C}_\text{N}-\text{C}_\text{N}/\text{C}_\text{N}-\text{C}_\text{Ar}$	1.390(1)/1.403(1)
$\text{C}_\text{Ar}-\text{C}_\text{O}/\text{C}_\text{O}-\text{C}_\text{O}$	1.379(1)/1.400(1)
$\text{C}_\text{N}-\text{N}'_{\text{imin}}/\text{C}'_{\text{N}}-\text{N}'_{\text{imin}}$	1.430(9)/1.423(9)
$\text{C}_\text{G}-\text{N}'_{\text{imin}}/\text{C}'_{\text{G}}-\text{N}'_{\text{imin}}$	1.326(1)/1.330(1)
$\text{N}'_{\text{imin}}-\text{Co}/\text{N}'_{\text{imin}}-\text{Co}$	1.972(6)/2.015(7)
$\text{O1}\cdots\text{O4}$	5.478(8)
$\text{O2}\cdots\text{O5}$	5.457(7)
$\text{O3}\cdots\text{O6}$	5.511(1)

Die übergeordnete Fragestellung dieses Kapitels, ob die elektronische Struktur von einfach oxidierten Bisguanidin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen durch eine sekundäre Koordinationssphäre beeinflusst werden kann, lässt sich abschließend nicht eindeutig beantworten. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung hat die Koordination eines Barium-Dikations keinen Einfluss auf die elektronische Struktur der Komplexe und eine einfache Oxidation erfolgt, in Abhängigkeit von der Wahl der Coliganden, erwartungsgemäß entweder metall- oder ligandenzentriert. In  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung können Änderungen in den UV-vis-Spektren beobachtet werden, allerdings kann nicht eindeutig und zweifelsfrei festgestellt werden, ob es sich dabei tatsächlich um eine Änderung der elektronischen Struktur durch die Einlagerung eines Barium-Dikations handelt oder um einen reinen Lösungsmittelleffekt, unabhängig von dieser Einlagerung in die Kronenether-Funktion und als Folge einer möglichen Instabilität und Zersetzung der Komplexe.

Sollten die Änderungen in den UV-vis-Spektren auf Lösungsmittelleffekten beruhen, sodass eine ausreichende Stabilität der einfach oxidierten Komplexe vorausgesetzt werden kann, so könnten zukünftig auch die entsprechenden zweifach oxidierten Bisguanidin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe in den Vordergrund rücken. Um hierbei den Einfluss einer sekundären Koordinationssphäre zu untersuchen, ist die beobachtete, lösungsmittelabhängige Redoxisomerie des Komplexes  $[\text{D3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ <sup>[94]</sup> besonders interessant. Die Wahl von tfacac-Coliganden führte, wie bereits im Kenntnisstand beschrieben, zur Angleichung der Potentiale der beiden Redoxzentren ( $\text{Co}^{\text{II}}$ -Kern bzw. Bisguanidin-Ligand). Möglicherweise kann dies auch durch die Einlagerung eines Barium-Dikations erreicht und die elektronische Struktur dadurch gesteuert werden.

## 3.2. Erweiterung der sekundären Koordinationssphäre zu Dibenzo-Kronenether-Derivaten

Dieses Kapitel behandelt die Erweiterung des [18]Krone-6-funktionalisierten Systems auf sogenannte Dibenzo-Kronenether. Dadurch lassen sich die entsprechenden Tetraguanidine als zwei Bisguanidin-Einheiten verstehen, welche über die sekundäre Koordinationssphäre der Kronenether-Funktion miteinander verknüpft sind. Im ersten Abschnitt soll es zunächst um die Synthese und Eigenschaften eines neuen Dibenzo-[18]Krone-6-Liganden gehen, bei gleichbleibender Größe des Kronenethers. Außerdem soll untersucht werden, welchen Einfluss die Einlagerung eines Alkalimetall-Kations durch den Kronenether auf nun zwei Bisguanidin-Systeme, im Vergleich zum Liganden **L1**, hat.

Darüber hinaus ist es möglich, die Kronenether-Funktion zu vergrößern. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für die Anwendung von Dibenzo-[24]Krone-8 zur Darstellung von Pseudorotaxanen und Rotaxanen.<sup>[162-165]</sup> Dabei handelt es sich um supramolekulare Wirt-Gast-Verbindungen, die aus einer linearen Einheit bestehen, auf die ein Makrozyklus (z. B. ein Kronenether) aufgefädelt ist. Die lineare Komponente kann dabei z. B. ein sekundäres Ammonium-Derivat mit organischen Resten sein, ein Viologen-Salz oder ein Bis(pyridinium)ethan-Derivat. Ist der Prozess dieses Auffädels reversibel, so spricht man von Pseudorotaxanen. In Rotaxanen ist der Makrozyklus irreversibel durch die lineare Einheit eingeschlossen. Dies kann als eingeschlossener Ring zwischen einer Hantel veranschaulicht werden. Davon inspiriert und ebenso motiviert durch die Ergebnisse des vorherigen Kapitels 3.1 ergibt sich eine gänzlich neue Fragestellung, ob die elektronische Struktur von GFA-Übergangsmetallkomplexen durch die *in situ* Bildung eines Pseudorotaxans gesteuert werden kann.

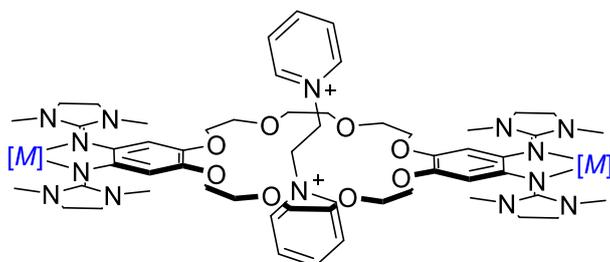
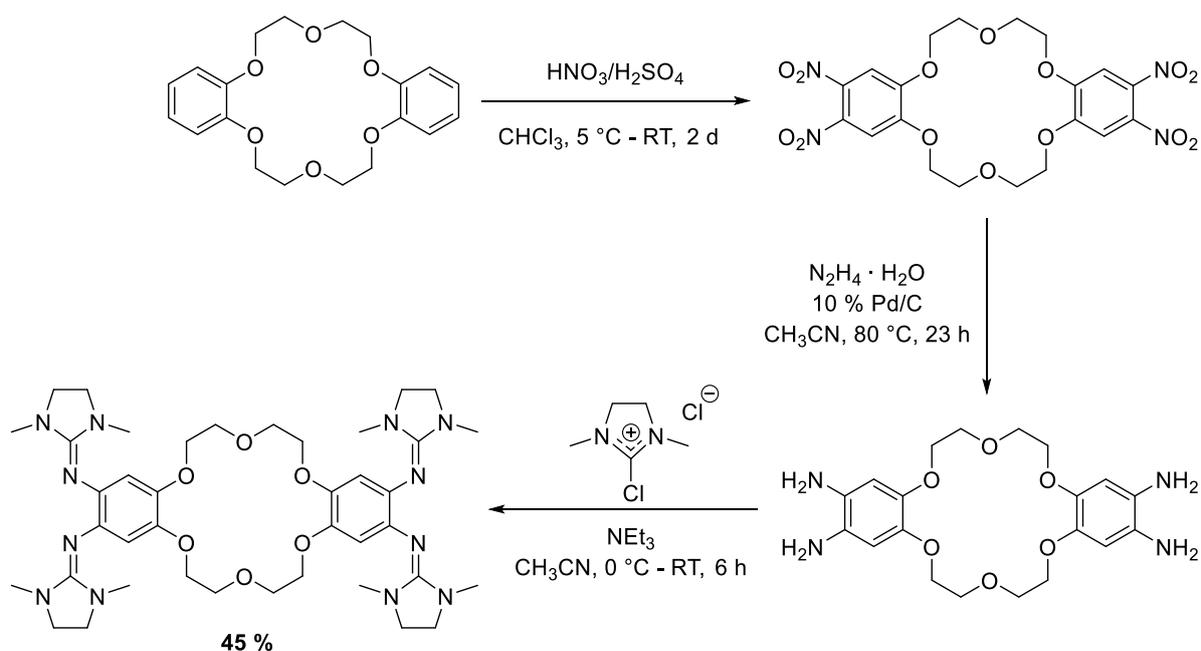


Abbildung 3-34 Möglichkeit zur Bildung von Pseudorotaxanen, bestehend aus einem Tetraguanidin und einer linearen Einheit, wie z. B. einem 1,2-Bis(pyridinium)ethan-Derivat (BPE).

Somit geht es im zweiten Abschnitt dieses Kapitels um die Darstellung und Eigenschaften eines neuen Dibenzo-[24]Krone-8-Tetraguanidins sowie dessen Koordinationschemie mit einer zunächst unkomplexierten, sekundären Koordinationssphäre. Anschließend werden zwei literatur-bekannte, lineare Komponenten synthetisiert sowie die Bildung von möglichen Pseudorotaxanen untersucht (Abbildung 3-34). Durch den Einsatz redoxaktiver Makrozyklen könnte diese Bildung in Abhängigkeit von der elektronischen Struktur reversibel sein. Dadurch wäre es möglich, zwischen den freien Komponenten und der Wirt-Gast-Verbindung zu schalten.

### 3.2.1. Synthese und Eigenschaften eines Tetraguanidins mit einem Dibenzo-[18]Krone-6-Grundgerüst

Die Synthese des neuen Liganden **L2** startet mit dem kommerziell erhältlichen Dibenzo-[18]Krone-6 (Schema 3-4). Dieses wurde in einem ersten literaturbekannten Schritt mit konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in  $\text{CHCl}_3$  vierfach nitriert. Anschließend wurde die Tetranitro-Verbindung, ähnlich zur Synthese von **L1**, mit Hydrazin-Monohydrat und Palladium auf Aktivkohle (10 %ig) als Katalysator in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $80^\circ\text{C}$  zum entsprechenden Tetramin reduziert.



Schema 3-4 Synthese des neuen Tetraguanidins **L2** ausgehend von Dibenzo-[18]Krone-6.

Hierbei sind jedoch zwei Dinge auffällig: Einerseits ist die Ausbeute nicht quantitativ, sondern beträgt lediglich 23 %, andererseits ist das Palladium auf Aktivkohle nach der Reaktion kein feines, schwarzes Pulver mehr, sondern ein viskoser Feststoff mit olivgrüner Farbe. Folglich muss es (abweichend von der Angabe in der Literatur) zu einer unerwünschten Reaktion entweder des Edukts, eines Zwischenprodukts oder des Produkts selbst mit dem Katalysator gekommen sein. Dies würde zudem die geringe Ausbeute erklären. Aufgrund der höheren Luftempfindlichkeit wurde das Tetramin nicht in das Hydrochlorid überführt, sondern direkt im letzten etablierten Schritt der Guanidinylierung mit dem „aktivierten Harnstoff“ 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid und Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) als Hilfsbase umgesetzt. Die basische Aufarbeitung erfolgt in Analogie zu L1 und anderen Bisguanidinen mit Natriummethanolat und Kristallisation aus heißem CH<sub>3</sub>CN. Das neue Tetraguanidin L2 wurde als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 45 % erhalten. Durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung von L2 mit *n*-Hexan konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die entsprechende Kristallstruktur ist in Abbildung 3-35 dargestellt.

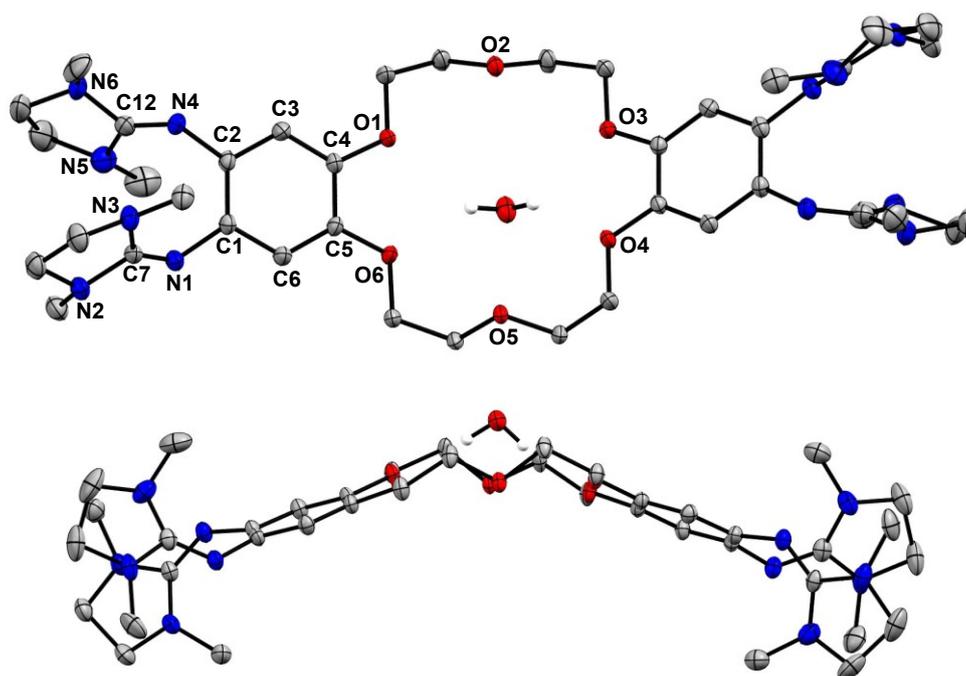


Abbildung 3-35 Kristallstruktur von L2 mit einem kokristallisierten Wasser-Molekül aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Wasserstoffatome und ein kokristallisiertes THF-Molekül werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die C–C-Bindungslängen innerhalb des Benzolrings (C1 bis C6) liegen mit Werten zwischen 1.382(3) Å und 1.411(3) Å im typischen Bereich für aromatische Bindungen (Tabelle 3-13).

Tabelle 3-13 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstruktur des neuen Tetraguanidins **L2** im Vergleich mit **L1**.

Verbindung	L2	L1
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.400(2)/1.399(2)	1.407(2)/1.409(2)
C2–C3/C1–C6	1.410(3)/1.411(3)	1.411(2)/1.406(2)
C3–C4/C5–C6	1.382(3)/1.384(3)	1.378(2)/1.379(2)
N1–C1/N4–C2	1.414(2)/1.407(3)	1.414(2)/1.413(2)
N1–C7/N4–C12	1.280(3)/1.276(3)	1.282(2)/1.286(2)
O1–C4/O6–C5	1.381(2)/1.378(3)	1.375(2)/ 1.370(2)
O1···O4	5.400(3)	6.001(2)
O2···O5	5.652(2)	6.647(2)
O3···O6	5.514(2)	4.921(2)

Die C–O-Bindungslängen O1–C4 und O6–C5 für die Verknüpfung zum [18]Krone-6-Ether betragen im Durchschnitt 1.380 Å und sind somit etwas länger als im verwandten Bisguanidin **L1** (Durchschnitt 1.373 Å), aber weiterhin kürzer als typische C–O-Bindungen (1.43 Å). Die C=N-Iminbindungen (N1–C7 und N4–C12) sind mit 1.280(3) Å bzw. 1.276(3) Å, wie auch für **L1**, im typischen Bereich für GFA-Verbindungen. Im Gegensatz zu **L1** liegt die Kronenether-Funktion im Festkörper von **L2** nicht gestaucht vor, was die nun ähnlichen Abstände der einander gegenüberliegenden Sauerstoffatome (O1···O4/O2···O5/O3···O6) mit Werten von 5.400(3) Å, 5.652(2) Å und 5.514(2) Å zeigen. Durch die Kristallisationsbedingungen kam es zur Koordination eines cokristallisierten Wasser-Moleküls (Abbildung 3-35), was zu einer symmetrischen Anordnung des Kronenethers führt, wie es bereits für die Koordination von K<sup>+</sup> und Ba<sup>2+</sup> im Kronenether des Liganden **L1** zu erwarten war. Ohne diese Koordination des Wasser-Moleküls ist davon auszugehen, dass auch in **L2** aufgrund von Packungseffekten eine gestauchte Kronenether-Funktion im Festkörper vorliegt. Durch die Einführung eines weiteren Bisguanidin-Systems kommt es außerdem zu einer Krümmung des Moleküls.

Die Redox Eigenschaften des neuen Tetraguanidins wurden mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen untersucht (Abbildung 3-36). In CH<sub>3</sub>CN-Lösung zeigt sich ein breiter, reversibler Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.41$  V ( $E_{ox} = -0.35$  V) und **L2** hat somit ein ähnliches Redoxpotential wie **L1** ( $E_{1/2} = -0.40$  V ( $E_{ox} = -0.35$  V)). Die beiden Bisguanidin-Systeme des Tetraguanidins **L2** werden infolgedessen unabhängig voneinander beim gleichen Potential oxidiert bzw. reduziert. Dadurch muss es sich bei diesem Redoxereignis um eine Vier-Elektronen-Oxidation mit dem entsprechenden Redoxpaar **L2**<sup>4+</sup>/**L2**<sup>0</sup> handeln, wenngleich die CV-Kurve dafür sehr flach und breit verläuft.

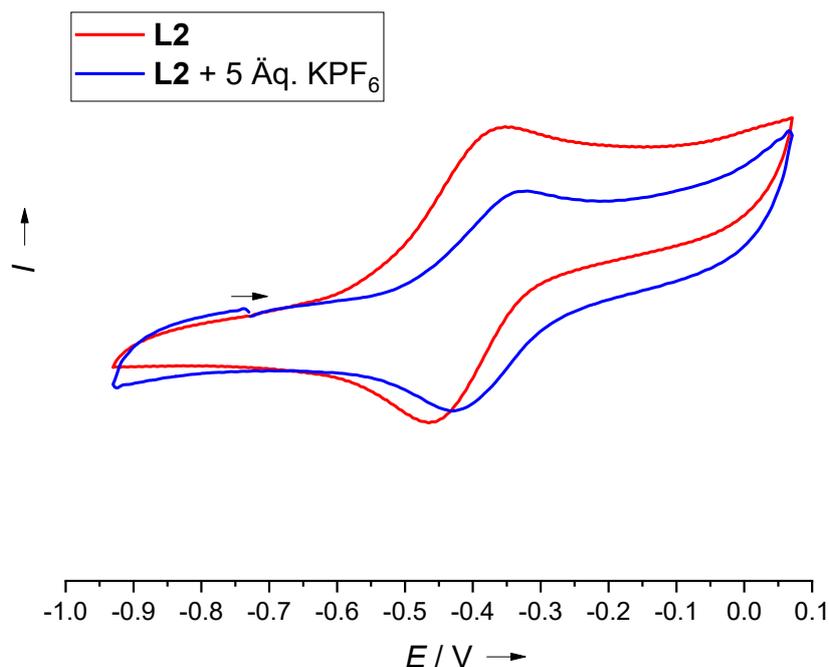


Abbildung 3-36 Cyclovoltammogramm von **L2** und  $[\text{K}@\text{L2}]\text{PF}_6$  durch Zugabe eines Überschusses (5 Äq.)  $\text{KPF}_6$  (aufgenommen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Zur genaueren Analyse des Einflusses einer koordinativen Einlagerung eines Metall-Kations in den freien Liganden **L2**, wurde bei der CV-Messung in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung ein Überschuss  $\text{KPF}_6$  zugegeben, sodass sich der entsprechende Komplex  $[\text{K}@\text{L2}]^+$  *in situ* bildet (Abbildung 3-36). Auf präparativem Wege gelang es nämlich nicht, diese Verbindung sauber zu synthetisieren. Durch die Koordination des  $\text{K}^+$ -Kations kommt es erwartungsgemäß zur typischen anodischen Verschiebung des Redoxprozesses mit  $E_{1/2} = -0.38 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.32 \text{ V}$ ). Analog zu den Ergebnissen für **L1** bleibt die koordinative Bindung auch nach der Oxidation intakt, da kein Gleichgewicht zwischen dem freien Liganden **L2** und  $[\text{K}@\text{L2}]^+$  beobachtet wird. Die Änderung des Redoxpotentials durch die Kalium-Einlagerung ist jedoch mit  $\Delta E_{1/2} = 30 \text{ mV}$  deutlich geringer als für **L1** ( $\Delta E_{1/2} = 50 \text{ mV}$  für  $[\text{K}@\text{L1}]\text{PF}_6$ ). Die induktiven sowie elektrostatischen Effekte, welche neben Solvatationseffekten hauptursächlich für die auftretende anodische Verschiebung sind, werden somit schwächer, da nun zwei Bisguanidin-Systeme mit der gleichbleibenden Ladung des Kations in Wechselwirkung stehen.

Um die Ladung des Kations und dadurch den Einfluss auf das Redoxpotential zu erhöhen, wurde **L2** mit  $\text{Ba}(\text{OTf})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung umgesetzt. Es gelang jedoch trotz gründlicher Aufarbeitung nicht, die gewünschte Verbindung  $[\text{Ba}@\text{L2}](\text{OTf})_2$  als sauberes Produkt zu erhalten. Eine Aufarbeitung durch Kristallisation, indem eine THF-Lösung des Rohprodukts

mit *n*-Hexan überschichtet wurde, führte immerhin zu Kristallen, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Weitere Analytik war jedoch aufgrund der sehr geringen Ausbeute nicht möglich. Eine Zugabe von Ba(OTf)<sub>2</sub> bei der CV-Messung führte zu Löslichkeitsproblemen und es wird eine Abscheidung der entstehenden Oxidationsprodukte an den Elektroden vermutet, wodurch keine Redoxprozesse beobachtet werden konnten.

Die Qualität der Kristalle und die dadurch unzureichenden Datensätze führten zu schlechten *R*-Werten. Deshalb muss auf die Angabe exakter Bindungsparameter verzichtet werden, eine qualitative Untersuchung der Bindungsverhältnisse ist jedoch möglich. Die Festkörperstruktur von [Ba@L2](OTf)<sub>2</sub> ist in Abbildung 3-37 gezeigt.

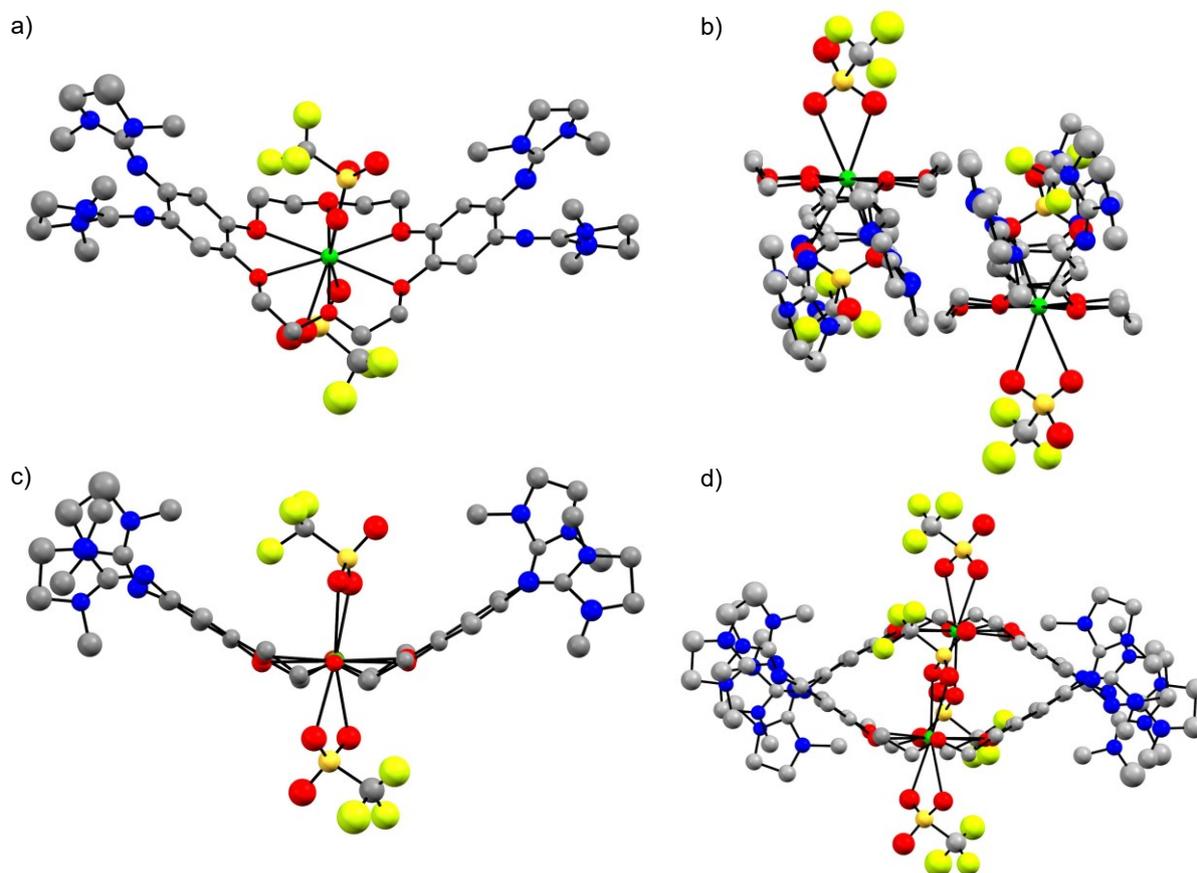


Abbildung 3-37 Kristallstruktur (a und c) und -packung (b und d) von [Ba@L2](OTf)<sub>2</sub> aus verschiedenen Blickwinkeln. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Auf die Angabe exakter Bindungsparameter muss aufgrund der Qualität der Kristalle sowie der Datensätze verzichtet werden.

Das Barium-Ion wird neben den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers zusätzlich von zwei Sauerstoffatomen der beiden Triflat-Anionen  $\eta^2$ -koordiniert. Es liegen gewinkelte Monomere vor und es kommt, ähnlich wie im freien Liganden L2, zur Krümmung der beiden Bisguanidin-

Systeme (Abbildung 3-37 c). Somit zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu bisherigen Verbindungen des Liganden **L1** mit einem koordinierten Barium-Dikation.

In  $[\text{Ba}@\text{L1Co}(\text{hfacac})_2](\text{OTf})_2$  sowie dem homoleptischen Komplex  $[(\text{Ba}@\text{L1})_2\text{Co}](\text{OTf})_6$  wird das Barium-Dikation zusätzlich zum Kronenether durch insgesamt drei Triflat-Anionen koordiniert. Da zwei dieser drei Anionen zwei Liganden verbrückend koordinieren (jeweils  $\eta^1$  und  $\eta^2$ ), kommt es zur Ausbildung von Dimeren, in denen die Kronenether übereinander liegen und sich die Benzolringe einander gegenüberstehen.

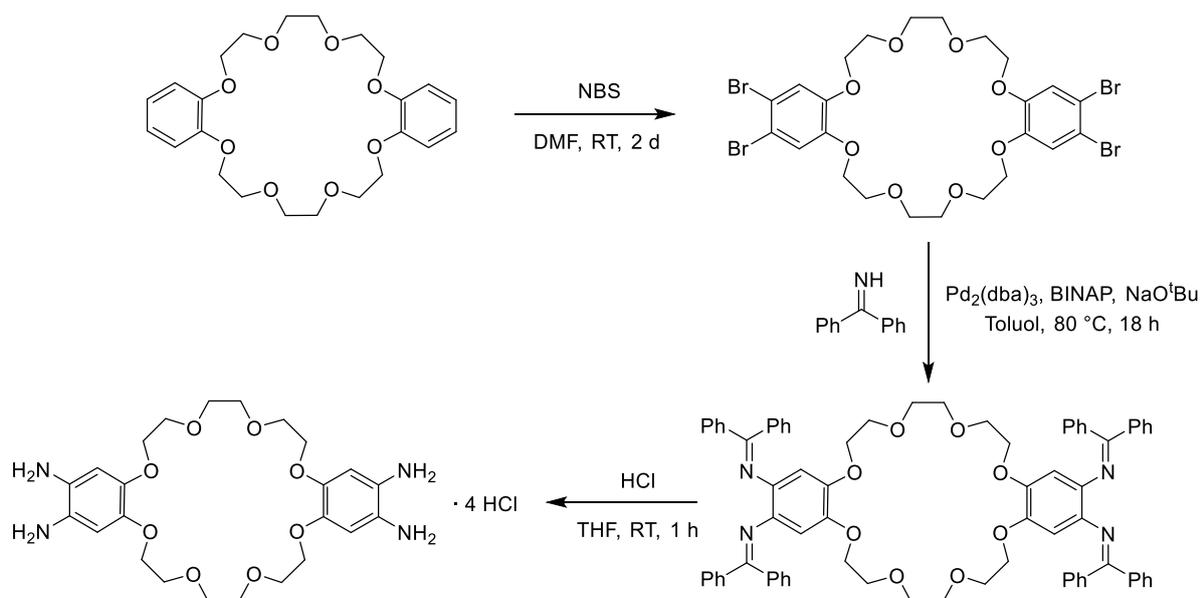
Durch den zweiten Benzolring bzw. das zweite Bisguanidin-System in **L2** und die Krümmung des Liganden erhöht sich der sterische Anspruch deutlich. Die Krümmung zweier benachbarter Moleküle ist in der Kristallpackung einander entgegengerichtet, infolgedessen eine weitere räumliche Annäherung zweier Ligand-Spezies und somit eine verbrückende Koordination der Triflat-Anionen nicht möglich ist (Abbildung 3-37 b und d).

#### 3.2.2. Synthese und Eigenschaften der Tetraguanidine mit einem Dibenzo-[24]Krone-8-Grundgerüst

Neben der Erweiterung von einem Mono- zu einem Dibenzo-Kronenether (**L2**) soll es im Folgenden um die Erhöhung der Ringgröße gehen. Die Synthese von 2,3,16,17-Tetraminodibenzo-[24]Krone-8 erfolgte zunächst auf gleiche Art und Weise wie für das [18]Krone-6-Analogon. Auch wenn die Reduktion der entsprechenden Tetranitroverbindung mit Hydrazin-Monohydrat diesmal problemlos verlief (keine unerwünschte Nebenreaktion mit dem Palladium-Katalysator), war die Ausbeute mit lediglich 23 % nach wie vor gering. Da sich das freie Tetramin ebenfalls als sehr luftempfindlich erwies, wurde eine alternative Syntheseroute entwickelt (Schema 3-5).

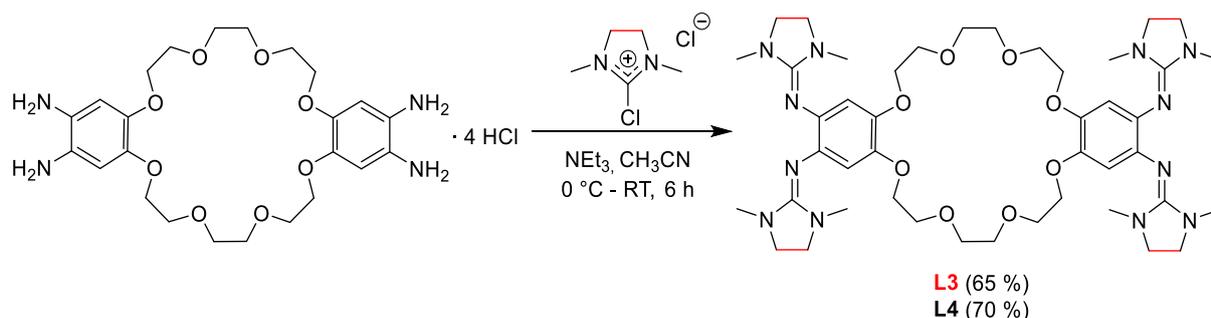
Zunächst wurde Dibenzo[24]Krone-8 in einem literaturbekannten Schritt mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in abs. DMF vierfach bromiert.<sup>[166]</sup> Anschließend konnte, in Analogie zur Liganden-Vorstufe für **htmgt**,<sup>[30]</sup> in einer Buchwald-Hartwig-Aminierung mit Benzophenonimin unter Anwesenheit von *rac*-BINAP, Natrium-*tert*-butoxid und Tris-(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) in Toluol gekuppelt werden. Eine Aufarbeitung des Rohprodukts, z.B. durch Säulenchromatographie, ist nicht notwendig, da das gewünschte

Tetramin im letzten Schritt nach Zugabe eines Überschusses HCl in THF als sauberes Hydrochlorid ausfällt, während alle anderen Nebenprodukte und unreactierte Edukte in Lösung verbleiben und so bequem durch Filtration abgetrennt werden können. Das Tetramin kann so in einer Ausbeute von 83 % (bezogen auf die Tetrabromoverbindung) als grau-grüner Feststoff erhalten werden, welcher als Hydrochlorid vorliegt und somit deutlich luftstabiler ist als das freie Tetramin.



Schema 3-5 Synthese von 2,3,16,17-Tetraminodibenzo-[24]Krone-8-tetrahydrochlorid.

Im letzten Schritt der Synthese zu den neuen Tetraguanidinen mit einem Dibenzo-[24]Krone-8-Gerüst, **L3** und **L4**, wurde das Tetramin-Hydrochlorid nach der etablierten Methode mit den „aktivierten Harnstoffen“ 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid bzw. 2-Chloro-tetramethyl-formamidiniumchlorid und Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) als Hilfsbase in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung umgesetzt (Schema 3-6). Nach der gängigen basischen Aufarbeitung mit Natriummethanolat konnten die Produkte als gelbliche Feststoffe in Ausbeuten von 65 % (**L3**) und 70 % (**L4**) erhalten werden.



Schema 3-6 Synthese der neuen Tetraguanidine **L3** und **L4** mit einer [24]Krone-8-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre.

Durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine konzentrierte CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **L3** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abbildung 3-38). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 3-14 aufgelistet. Mit Werten zwischen 1.383(7) Å und 1.411(7) Å liegen die C–C-Bindungslängen des Benzolrings erwartungsgemäß im typischen Bereich für das Vorliegen von Aromatizität. Die C–O-Bindungslängen O1–C4 und O6–C5 für die Verknüpfung zum [24]Krone-8-Ether betragen im Durchschnitt 1.391 Å und sind somit etwas länger als im verwandten Bisguanidin **L2** (Durchschnitt 1.380 Å), aber weiterhin kürzer als typische C–O-Bindungen (1.43 Å). Die C=N-Iminbindungen (N1–C7 und N4–C12) sind mit 1.296(6) Å bzw. 1.283(6) Å sind etwas länger als in **L2**, aber im typischen Bereich für GFA-Verbindungen.

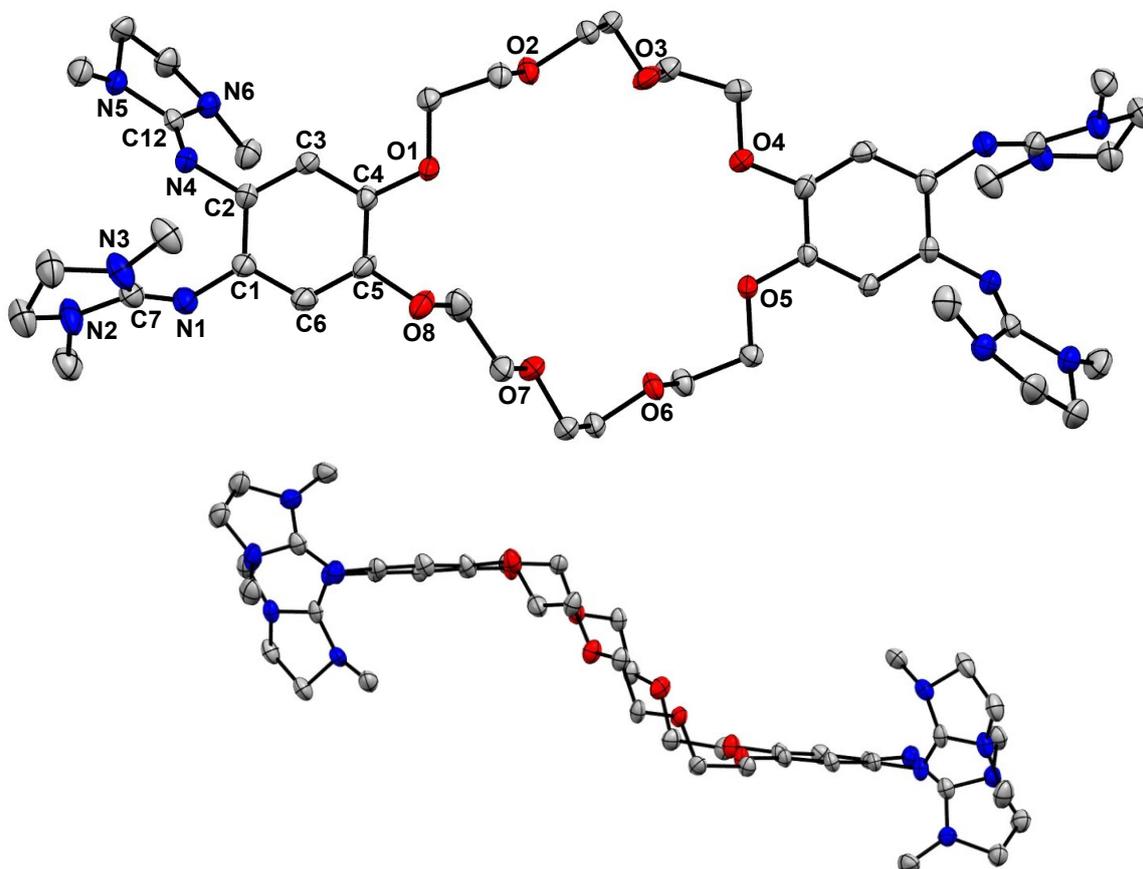


Abbildung 3-38 Kristallstruktur von **L3** aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Abstände der einander gegenüberliegenden Sauerstoffatome sind sehr unterschiedlich. Während die Abstände O1⋯O5 und O4⋯O8 8.468(4) Å und 8.284(5) Å betragen, sind die weiteren Abstände O2⋯O6 und O3⋯O7 deutlich geringer mit Werten von 7.607(4) Å und 6.325(4) Å.

Tabelle 3-14 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen der Tetraguanidine **L3** und  $(\text{H}_2\text{L3})\text{Cl}_2$ .

Verbindung	<b>L3</b>	$(\text{H}_2\text{L3})\text{Cl}_2$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.397(5)/1.392(6)	1.396(2)/1.410(2)
C2–C3/C1–C6	1.411(7)/1.396(6)	1.407(2)/1.412(2)
C3–C4/C5–C6	1.390(6)/1.383(7)	1.379(2)/1.383(2)
N1–C1/N4–C2	1.414(7)/1.412(5)	1.405(2)/1.430(2)
N1–C7/N4–C12	1.296(6)/1.283(6)	1.284(2)/1.330(2)
O1–C4/O6–C5	1.388(6)/1.393(5)	1.372(2)/1.363(2)
O1···O5	8.468(4)	8.503(1)
O2···O6	7.607(4)	9.032(2)
O3···O7	6.325(4)	4.041(2)
O4···O8	8.284(5)	6.587(2)

Die Kronenether-Funktion liegt somit gestaucht vor und die Ringgröße ist verringert, was erneut auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist. Eine Bestätigung, dass diese Stauchung mit der Packung im Festkörper korreliert, liefert auch die Kristallstruktur des zweifach protonierten Liganden  $(\text{H}_2\text{L3})\text{Cl}_2$ , welche bei vielen Kristallisationsversuchen ebenfalls durch Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine konzentrierte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **L3** erhalten werden konnte (Abbildung 3-39).

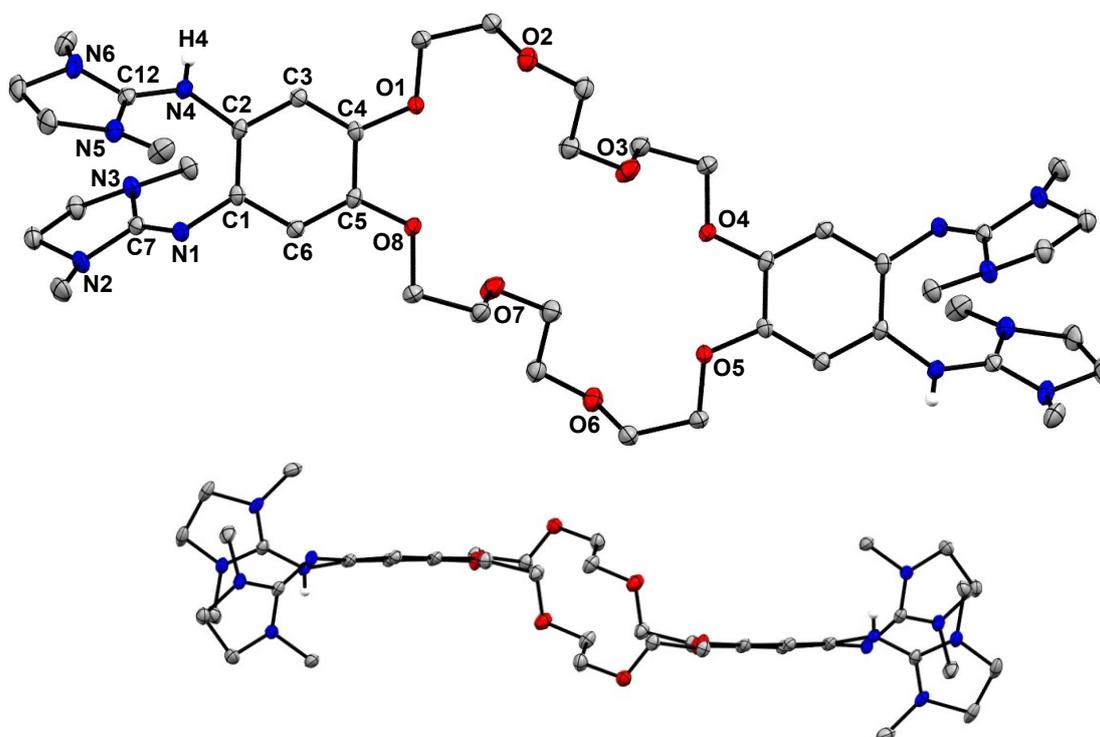


Abbildung 3-39 Kristallstruktur von  $(\text{H}_2\text{L3})\text{Cl}_2$  aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Wasserstoffatome (bis auf die beiden an den Imin-Stickstoffatomen) und Chlorid-Anionen werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Der neutrale und der zweifach protonierte Ligand unterscheiden sich deutlich in ihrer räumlichen Anordnung. Dies äußert sich besonders auffällig in der Art und Weise der Stauchung des Kronenethers. Während die Abstände  $O1 \cdots O5$  und  $O2 \cdots O6$  der einander gegenüberliegenden Sauerstoffatome zwar größer sind als in **L3**, ist v.a. der Abstand  $O3 \cdots O7$  des [24]Krone-8-Ethers mit lediglich  $4.041(2)$  Å wesentlich geringer ( $6.325(4)$  Å für **L3**). Ebenso unterscheiden sich auch die beiden Bisguanidin-Einheiten bzw. die  $C_6$ -Aromatenebenen der Liganden-Spezies in ihrer räumlichen Ausrichtung. Die Bindungslängen wiederum unterscheiden sich kaum. Erwartungsgemäß verlängern sich jedoch die Bindungen an den beiden protonierten Imin-Stickstoffatomen in  $(H_2L3)Cl_2$ . Durch die Protonierung vergrößert sich die  $N4-C2$ -Bindung von  $1.412(5)$  Å zu  $1.430(2)$  Å sowie die  $C=N$ -Iminbindung ( $N4-C12$ ) von  $1.283(6)$  Å zu  $1.330(2)$  Å.

Zur Untersuchung der Redox Eigenschaften der [24]Krone-8-Tetraguanidine **L3** und **L4** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 3-40). In  $CH_3CN$ -Lösung kann für **L3** ein breiter reversibler Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.39$  V ( $E_{ox} = -0.32$  V) beobachtet werden.

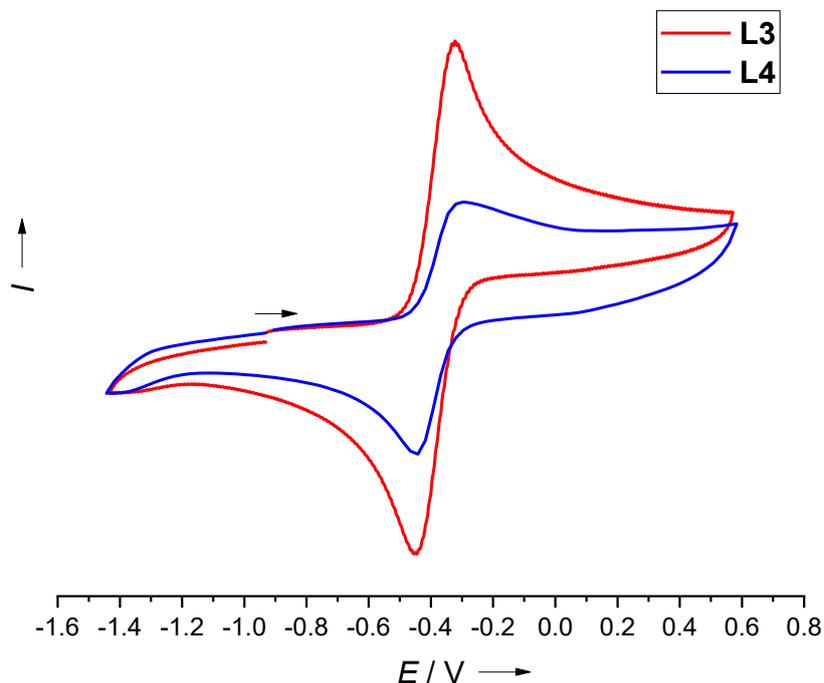


Abbildung 3-40 Cyclovoltammogramme von **L3** und **L4** (aufgenommen in  $CH_3CN$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $Fc^+/Fc$ .

Der Ligand **L4** weist mit  $-0.37$  V ( $E_{\text{ox}} = -0.30$  V) einen etwas geringeren  $E_{1/2}$ -Wert auf, da die Tetramethylguanidinogruppen bekanntermaßen schlechtere Donoreigenschaften besitzen. Die beiden Redoxereignisse werden analog zu **L2** Vier-Elektronen-Oxidationen mit den jeweiligen Redoxpaaren  $L^{4+}/L^0$  zugeordnet. Die beiden Bisguanidin-Einheiten werden somit auch in den [24]Krone-8-funktionalisierten Liganden unabhängig voneinander oxidiert und reduziert.

### 3.2.3. Koordinationschemie der Tetraguanidine mit einem Dibenzo-[24]Krone-8-Grundgerüst

Die bisherigen Untersuchungen zu den Dibenzo-Kronenether-Liganden legen nahe, dass sich die entsprechenden Tetraguanidine wie zwei unabhängige Bisguanidine verhalten, die über den Kronenether miteinander verknüpft sind. Unweigerlich stellt sich nun zunächst die Frage, ob sich auch die dinuklearen Koordinationsverbindungen eines solchen Tetraguandins als zwei unabhängige mononukleare Bisguanidin-Komplexe verhalten.

Dies wurde in einem dinuklearen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex untersucht, wobei der Fokus im Folgenden auf der Koordinationschemie der beiden [24]Krone-8-funktionalisierten Liganden **L3** und **L4** liegt. Durch die Umsetzung des Liganden mit zwei Äquivalenten  $\text{Co}(\text{acac})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung gelang die Synthese von  $[\text{L4}(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$  als blasspinker Feststoff in einer Ausbeute von 81 %. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine gesättigte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten werden. Die entsprechende Kristallstruktur ist in Abbildung 3-41 dargestellt.

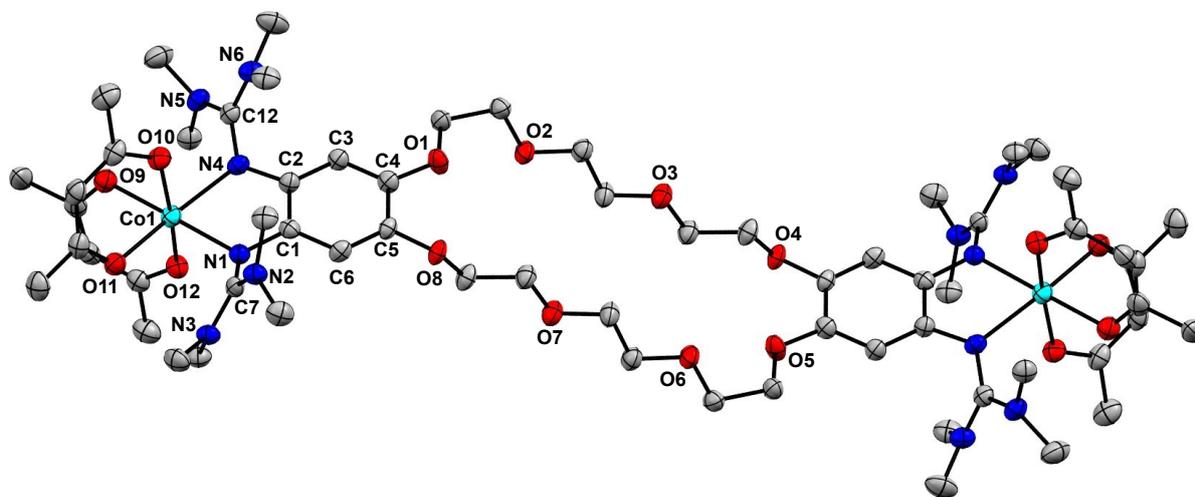


Abbildung 3-41 Kristallstruktur von  $[\text{L4}(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$ . Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Bei der Verbindung handelt es sich um einen oktaedrisch koordinierten *high-spin* Co<sup>II</sup>-Komplex. Mit Werten zwischen 1.365(8) Å und 1.410(7) Å liegen die C–C-Bindungslängen innerhalb des Benzolrings (C1 bis C6) im erwarteten Bereich für aromatische Bindungen (Tabelle 3-15). Grundsätzlich sind die Bindungslängen sehr ähnlich im Vergleich zum mononuklearen Komplex [L1Co(acac)<sub>2</sub>]. Die Co–N-Abstände sind beim dinuklearen Komplex mit 2.131(4) Å bzw. 2.174(5) Å geringfügig kürzer. Aufgrund der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Beiträge zur Übergangsmetall-Guanidin-Bindung<sup>[34]</sup> sind die C=N-Bindungen (N1–C7/N4–C12) mit 1.334(7) Å und 1.318(5) Å im Vergleich zum freien Liganden (< 1.3 Å) erneut erwartungsgemäß elongiert und auch etwas länger als im mononuklearen Komplex (1.323(2)/1.305(2) Å). Sowohl die Co–N- als auch die Co–O-Bindungslängen sprechen für das Vorliegen eines Co<sup>II</sup>-Komplexes.

Tabelle 3-15 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstrukturen von [L4(Co(acac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] im Vergleich zu [L1Co(acac)<sub>2</sub>].

Verbindung	[L4(Co(acac) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	[L1Co(acac) <sub>2</sub> ]
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.406(6)/1.395(6)	1.402(2)/1.402(2)
C2–C3/C1–C6	1.394(8)/1.410(7)	1.401(2)/1.414(2)
C3–C4/C5–C6	1.391(7)/1.365(8)	1.385(2)/1.385(2)
N1–C1/N4–C2	1.398(7)/1.415(7)	1.406(2)/1.414(2)
N1–C7/N4–C12	1.334(7)/1.318(5)	1.323(2)/1.305(2)
N1–Co/N4–Co	2.131(4)/2.174(5)	2.157(1)/2.180(1)
Co–O7/Co–O8	2.108(4)/2.078(4)	2.064(1)/2.066(1)
Co–O9/Co–O10	2.037(4)/2.058(4)	2.096(1)/2.073(1)
O1···O5	9.845(6)	-
O2···O6	6.588(5)	-
O3···O7	4.591(6)	-
O4···O8	10.017(6)	-

Die Kronenether-Funktion ist im Festkörper gestaucht, was sich anhand der Abstände der einander gegenüberliegenden Sauerstoffatome erkennen lässt (Tabelle 3-15). Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen, die direkt an die beiden Benzolringe gebunden sind (O1···O5 und O4···O8) betragen 9.845(6) Å bzw. 10.017(6) Å. Die anderen beiden Abstände sind mit 6.588(5) Å (O2···O6) und 4.591(6) Å (O3···O7) deutlich kürzer. Die sterische Flexibilität der sekundären Koordinationssphäre konnte bereits mit den bisherigen Kristallstrukturen der freien Liganden L1 bis L3 und den entsprechenden Komplexverbindungen verdeutlicht werden.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur wurde zunächst ein ESR-Spektrum in gefrorener  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei 7 K aufgenommen (Abbildung 3-42). Es kann eine deutliche Anisotropie des  $g$ -Faktors beobachtet werden und so ergeben sich Werte von  $g_{\perp} = 7.39$  und  $g_{\parallel} = 2.33$  und daraus ein effektiver  $g$ -Wert von  $g_{\text{eff}} = 4.02$ . Diese Werte sind vergleichbar mit denen verwandter, mononuklearer Bisguanidin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe.<sup>[93]</sup> Außerdem zeigt sich eine Hyperfeinkopplung mit  $A = 100$  G der ungepaarten Elektronen des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Atoms mit dem Kernspin des Cobaltkerns ( $I = 7/2$ ). Die resultierenden acht Linien sind im Spektrum nahezu vollständig aufgelöst und die ESR-Messung bestätigt das Vorliegen eines dinuklearen *high-spin*  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexes.

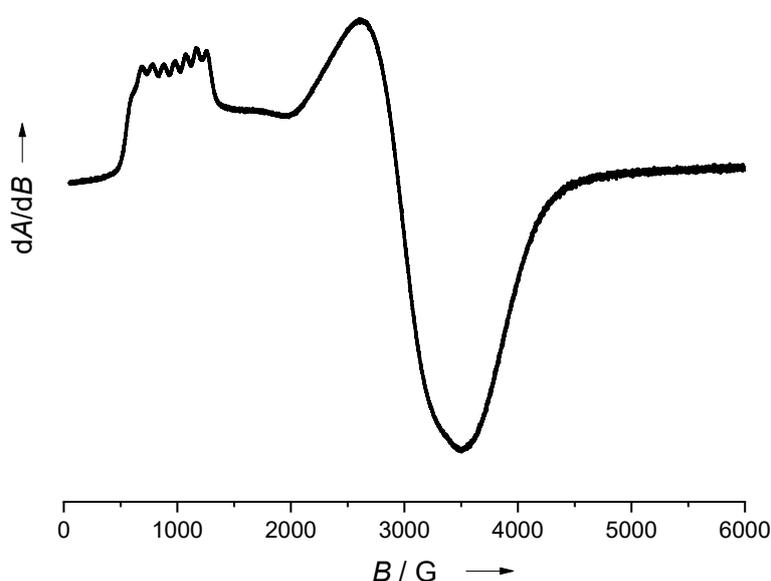


Abbildung 3-42 ESR-Spektrum (9.63 GHz) von  $[\text{L4}(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$  in gefrorener  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei 7 K.

Anschließend wurde das Redoxverhalten mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung genauer untersucht. Die erhaltene CV-Kurve ist in Abbildung 3-43 dargestellt und zeigt drei reversible Redoxprozesse. Das Potential des ersten Redoxereignisses hat einen  $E_{1/2}$ -Wert von  $-0.48$  V ( $E_{\text{ox}} = -0.33$  V) und liegt damit, in Analogie zu den mononuklearen Bisguanidin-Cobalt-Komplexen mit acac-Coliganden, deutlich tiefer als das Redoxpotential des freien Liganden **L4** ( $E_{1/2} = -0.37$  V). Somit handelt es sich um eine metallzentrierte Oxidation zu einem dinuklearen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex. Die weiteren Redoxprozesse sind im Vergleich zum freien Liganden zu höheren (positiveren) Werten verschoben ( $E_{1/2} = 0.02$  V und  $E_{1/2} = 0.41$  V) und demnach zwei ligandenzentrierten Oxidationen zuzuordnen.

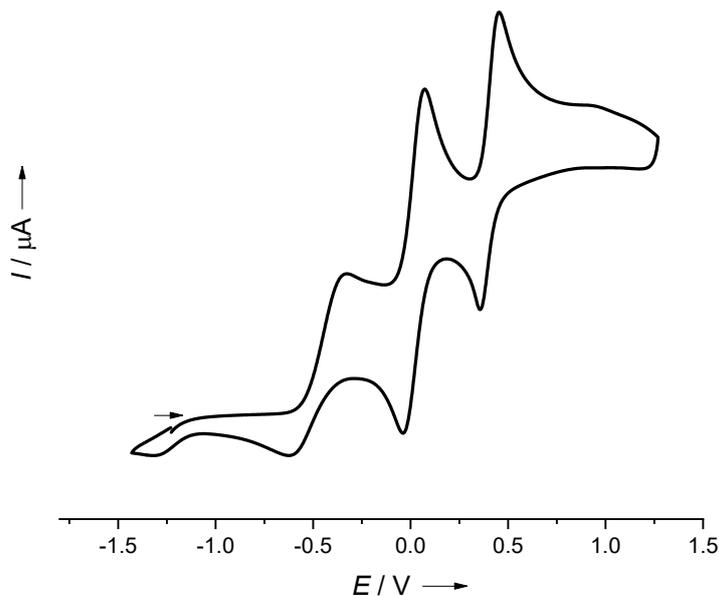


Abbildung 3-43 Cyclovoltammogramm (CV) von  $[\mathbf{L4}(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Durch die experimentellen Ergebnisse der ESR-Spektroskopie und der Cyclovoltammetrie zeigt sich erneut, dass es sich bei den Tetraguanidin-Verbindungen um zwei unabhängige Bisguanidin-Einheiten handelt, da die jeweiligen Oxidationsschritte bei gleichem Potential erfolgen. Somit wird eine Einheit unabhängig von der anderen beim gleichen Potential oxidiert bzw. reduziert.

Dies führt zur weiteren Fragestellung, ob es gelingen kann, diese Unabhängigkeit in den elektronischen und magnetochemischen Eigenschaften aufzuheben, sodass die beiden Bisguanidin-Einheiten ein unterschiedliches, voneinander abhängiges Verhalten zeigen. Somit rückt die sekundäre Koordinationssphäre der [24]Krone-8-Funktion in den Vordergrund der weiteren Untersuchungen. Zwar konnte im Tetraguanidin **L2** mit [18]Krone-6-Funktion kein kooperatives Verhalten der Bisguanidin-Einheiten aufgrund der Einlagerung eines  $\text{K}^+$ -Ions beobachtet werden, der Einsatz größerer Kronenether, wie [24]Krone-8, geht jedoch weit über die einfache Koordination von Metallkationen hinaus und ermöglicht neue Reaktionswege. So finden sich in der Literatur, wie bereits erwähnt, zahlreiche Beispiele für die Verwendung von Dibenzo-[24]Krone-8 und entsprechenden Derivaten zur Darstellung supramolekularer Verbindungen, wie Pseudorotaxane und Rotaxane.<sup>[162-165]</sup>

Motiviert von den Ergebnissen des Kapitels 3.1, dass die elektronische Struktur von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen durch eine sekundäre Koordinationssphäre gesteuert werden kann, sollte nun untersucht werden, ob ein solcher Einfluss auch durch die Bildung eines Pseudorotaxans erreicht werden kann. Durch die Koordination einer linearen Komponente durch die neuen guanidino-funktionalisierten Makrozyklen, **L3** und **L4**, könnte es zu einem intramolekularen Elektronentransfer vom Metall zum Liganden und so zur drastischen Änderung der elektronischen Struktur einer solchen Wirt-Gast-Verbindung kommen. Hierfür wurden zunächst quantenchemische Rechnungen (DFT, B3LYP+D3/def2-TZVP) durchgeführt, um einen ersten Hinweis auf eine solche, neuartige Möglichkeit zur Steuerung der elektronischen Struktur zu erhalten. Zur Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten wurde erneut das *conductor like screening model* (COSMO) verwendet.

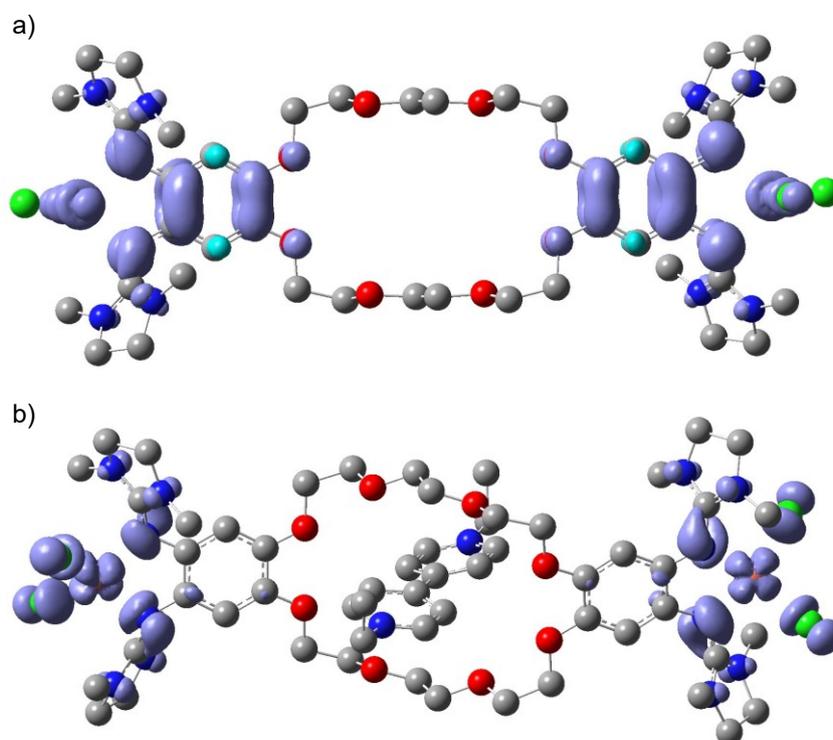


Abbildung 3-44 Spindichte-Verteilungen (Iso-Oberfläche  $0.002 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ ) von  $[\text{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  und  $[\text{EV}@\text{L3}(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$  aus den B3LYP+D3/def2-TZVP-Berechnungen mit dem COSMO-Modell ( $\epsilon_r = 37.50$ ).

Abbildung 3-44 a zeigt die Spindichte-Verteilung des Komplexes  $[\text{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  in einer COSMO-simulierten  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Umgebung ( $\epsilon_r = 37.50$ ). Bei einem unkomplexierten Makrozyklus liegt ein erheblicher Teil der Spindichte jeweils auf den aromatischen  $\text{C}_6$ -Ringen der Bisguanidin-Einheiten. Somit kommt es durch einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) zum Transfer von Elektronendichte der  $\pi$ -Systeme auf die Kupferatome und es besteht die experimentelle Möglichkeit, in  $[\text{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  eine Valenztautomerie in polaren Lösungsmitteln zu beobachten.

Nach der Koordination einer linearen Komponente (in diesem Fall ein Ethylviologen,  $\text{EV}^{2+}$ ) und der Bildung eines Pseudorotaxans ist die Spindichte nun hauptsächlich auf den beiden Kupfer-, den Chlor- sowie den Imin-Stickstoffatomen lokalisiert (Abbildung 3-44 b). Dies lässt sich auch quantitativ mit Hilfe der *natural bond orbital analysis* (NBO-Analyse) bestätigen. Vor der Koordination sind 65 % der Spindichte auf den beiden Bisguanidin-Einheiten lokalisiert, während dieser Wert im Pseudorotaxan auf 27 % sinkt. Die Bildung eines Pseudorotaxans führt somit zu einer drastischen Änderung der elektronischen Struktur des dinuklearen Kupfer-Komplexes.

Die quantenchemischen Untersuchungen motivieren somit dazu, diese Ergebnisse auch experimentell zu bestätigen. Neben der Synthese eines dinuklearen  $\text{CuCl}_2$ -Komplexes und der Untersuchung einer möglichen Valenztautomerie geht es vor allem um die experimentelle Beobachtung einer *in situ* Bildung eines Pseudorotaxans.

Durch Umsetzung von **L3** mit 2 Äquivalenten  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  konnte der Komplex  $[\text{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  als dunkelgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 75 % erhalten werden. Hierbei wurde, wie bereits bei der Darstellung von  $[\text{L1CuCl}_2]$ , eine Lösung von  $\text{CuCl}_2$  langsam zu einer Lösung des Liganden getropft, um stets durch einen Überschuss von **L3** zu vermeiden, dass es zu einer möglichen Koordination von  $\text{CuCl}_2$  an die Sauerstoffatome des [24]Krone-8-Ethers kommt.<sup>[159-160]</sup> Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine konzentrierte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung des Komplexes erhalten werden. Abbildung 3-45 zeigt die entsprechende Kristallstruktur von  $[\text{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$ .

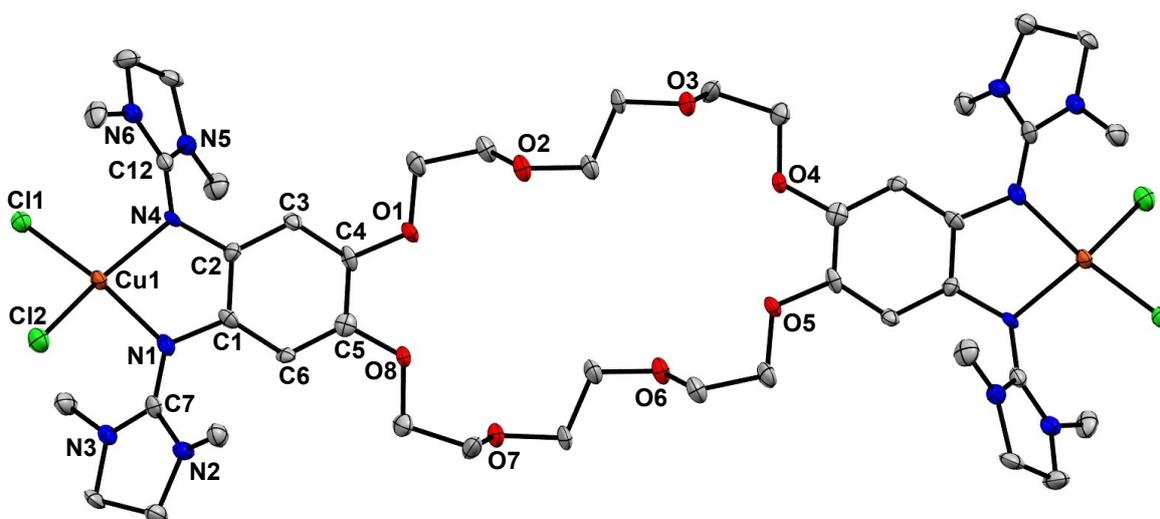


Abbildung 3-45 Kristallstruktur von  $[\text{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$ . Wasserstoffatome und ein kokristallisiertes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Alle Bindungen von  $[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  sind ähnlich zu denen des mononuklearen Komplexes  $[\mathbf{L1CuCl}_2]$  (Tabelle 3-16). Die Bindungslängen des aromatischen Gerüsts belegen das Vorliegen eines neutralen Liganden. Die Verlängerung der C=N-Iminbindungen (N1–C7 und N4–C12) durch die Metallkoordination ist etwas weniger stark ausgeprägt als in  $[\mathbf{L1CuCl}_2]$ .

Tabelle 3-16 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstruktur von  $[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  im Vergleich zu  $[\mathbf{L1CuCl}_2]$ .

Verbindung	$[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$	$[\mathbf{L1CuCl}_2]$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.388(12)/1.386(13)	1.377(1)/1.393(1)
N1–C1/N4–C2	1.413(11)/1.423(11)	1.411(9)/1.389(1)
N1–C7/N4–C12	1.324(11)/1.343(11)	1.337(1)/1.357(1)
N1–Cu/N4–Cu	1.970(8)/1.991(7)	1.971(6)/1.976(6)
Cu–C11/Cu–C12	2.230(2)/2.249(2)	2.218(2)/2.248(2)
$\angle$ (CuN <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> )	50.5	44.2

Bemerkenswert ist der Diederwinkel am Kupferatom zwischen der Cl–Cu–Cl- und N–Cu–N-Ebene mit 50.5°, der zwischen dem Winkel von 90° für eine tetraedrische und 0° für eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung liegt. Zudem ist der Diederwinkel größer als in  $[\mathbf{L1CuCl}_2]$  mit 44.2°. Die damit einhergehende Reorganisationsenergie, welche einen wichtigen Beitrag zur Energiebarriere für einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) zwischen dem Liganden und dem Metallatom darstellt, sollte sich dadurch weiter verringern und einen IET erleichtern.

Eine mögliche Valenztautomerie durch einen intramolekularen Elektronentransfer von den Kupferatomen auf die beiden Bisguanidin-Einheiten wurde mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 3-46 zeigt das entsprechende ESR-Spektrum von  $[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  in CH<sub>3</sub>CN-Lösung. Es kann hauptsächlich ein breites Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.110 beobachtet werden, welches der dinuklearen Cu<sup>II</sup>-Spezies mit einem neutralen Liganden  $\mathbf{L3}$  zugeordnet wird. Lediglich ein kleines Signal bei  $g = 2.003$  ist dem dinuklearen Cu<sup>I</sup>-Redoxisomer mit zwei radikalischen, monokationischen Bisguanidin-Einheiten zuzuordnen. Somit liegt ein valenztautomerer Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite der Cu<sup>II</sup>-Spezies und die elektronische Struktur von  $[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  in CH<sub>3</sub>CN-Lösung lässt sich folglich am besten beschreiben als dinuklearer Cu<sup>II</sup>-Komplex mit dem neutralen Liganden  $\mathbf{L3}$ .

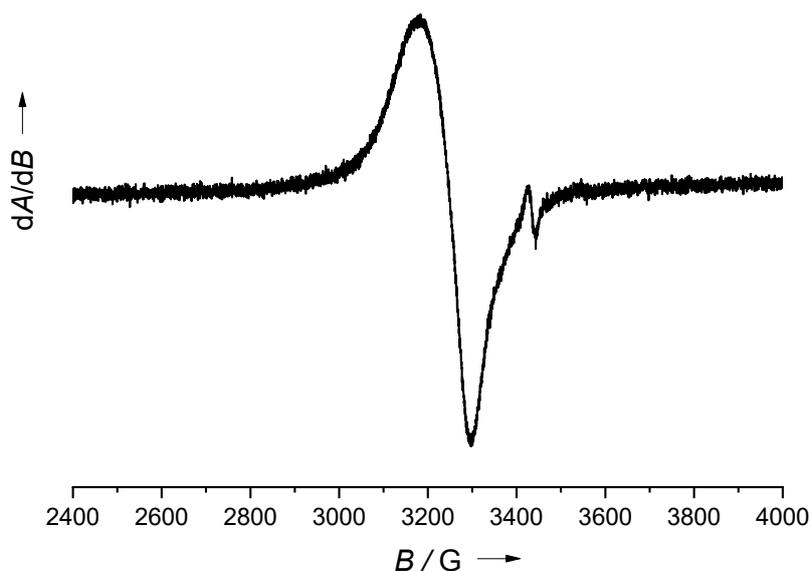
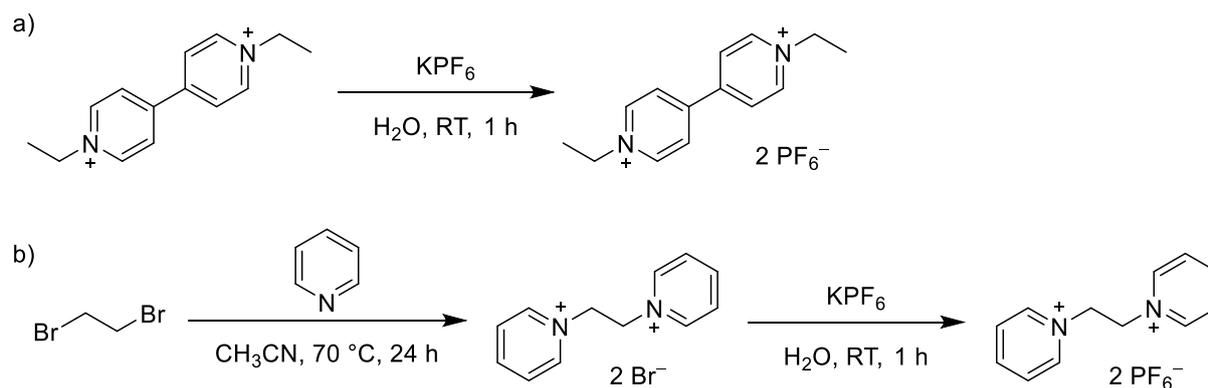


Abbildung 3-46 ESR-Spektrum (9.63 GHz) von  $[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei Raumtemperatur.

Dies ist insofern bemerkenswert, da alle intrinsischen Faktoren (gleiches Redoxpotential wie  $\mathbf{L1}$  und Chlorido-Coliganden) und extrinsischen Faktoren ( $\text{CH}_3\text{CN}$  als polares Lösungsmittel) sowie die quantenchemischen DFT-Untersuchungen erwarten ließen, dass genau wie für  $[\mathbf{L1CuCl}_2]$  auch bei  $[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$  eine deutliche Änderung der elektronischen Struktur beobachtet werden kann. Womöglich führt die sterische Flexibilität des Kronenethers zu intramolekularen Wechselwirkungen der Bisguanidin-Einheiten, die einen Elektronentransfer verhindern bzw. erschweren. Ebenso kann es zu unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen kommen.

Im Folgenden liegt der Fokus der Untersuchungen nun auf der *in situ* Bildung von Pseudorotaxanen mit den neuen Tetraguanidinen und einem möglichen Einfluss auf das Liganden-Redoxpotential. Als lineare Komponente für solche Wirt-Gast-Verbindungen wurde ein Ethylviologen (EV) sowie ein 1,2-Bis(pyridinium)ethan-Derivat (BPE) synthetisiert (Schema 3-7).<sup>[164, 167]</sup> Da die Dibromide jeweils nur in Wasser gut löslich sind und in polaren, organischen Lösungsmitteln, wie  $\text{CH}_3\text{CN}$ , nur eine geringe Löslichkeit besitzen, wurden beide Verbindungen durch die Umsetzung mit einem Überschuss  $\text{KPF}_6$  in die entsprechenden Hexafluorophosphat-Salze überführt.



Schema 3-7 Synthese der beiden ausgewählten lineare Komponenten. a) Ethylviologen-dihexafluorophosphat (EV), b) 1,2-Bis(pyridinium)ethan-dihexafluorophosphat (BPE).<sup>[164, 167]</sup>

Bei der äquimolaren Umsetzung des Liganden **L3** mit Ethylviologen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung konnte ein Farbumschlag von bläulich (direkt nach der Zugabe des Lösungsmittels) zu grün/braun beobachtet werden. Es kommt also zur Reaktion der beiden Komponenten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten lediglich die Signale des neutralen Liganden **L3** gefunden werden. Die Vermutung einer Reduktion des Viologens durch den GFA-Liganden kann weder durch ESR-Messungen gestützt werden, wobei kein Signal eines organischen Radikals beobachtet wurde, noch durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, da die Signale von **L3** den Verschiebungen des neutralen Liganden entsprechen.

Auch bei der Umsetzung von **L3** mit dem BPE-Derivat kommt es zur Reaktion der beiden Komponenten mit einem Farbumschlag von rötlich zu gelblich. Erneut können nur die Signale des Liganden gefunden werden, während die Signale der linearen Komponenten fehlen. Um festzustellen, ob es sich um eine Reaktion handelt, die nur aufgrund der Bildung eines Pseudorotaxans ausgelöst wird, wurde das BPE-Derivat mit **ttmgb** umgesetzt. Auch hier erfolgte ein Farbumschlag, ohne die Möglichkeit radikalische Zwischenstufen durch ESR-Spektroskopie zu identifizieren. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung können zwei Signale bei 2.74 ppm und 5.98 ppm gefunden werden, die nicht dem neutralen **ttmgb** entsprechen. Ein Vergleich dieser Verschiebungen mit denen von **ttmgb** in seiner zweifach oxidierten sowie zweifach protonierten Form legt die Vermutung nahe, dass es bei der Reaktion zur Protonierung von **ttmgb** gekommen ist (Tabelle 3-17).

### 3.2 Erweiterung der sekundären Koordinationssphäre zu Dibenzo-Kronenether-Derivaten

Tabelle 3-17 <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen in CD<sub>3</sub>CN-Lösung der Umsetzung von **ttmgb** mit einem BPE-Derivat, im Vergleich zu **ttmgb**, **ttmgb**<sup>2+</sup> und **[ttmgb+2H]**<sup>2+</sup>.<sup>[16, 168]</sup>

Verbindung	Experiment	<b>ttmgb</b>	<b>ttmgb</b> <sup>2+</sup>	<b>[ttmgb+2H]</b> <sup>2+</sup>
Parameter	$\delta$ / ppm	$\delta$ / ppm	$\delta$ / ppm	$\delta$ / ppm
NCH <sub>3</sub>	2.73	2.63	2.86	2.77
CH <sub>Ar</sub>	5.99	5.54	5.16	6.10

Entsprechende Signale für das deprotonierte BPE-Derivat können nicht eindeutig gefunden werden, da im aromatischen Bereich zwischen 6 ppm und 9 ppm eine Vielzahl schwacher Multipletts vorhanden ist. Schließlich führt auch die Umsetzung des BPE-Derivats mit Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) zu einer ähnlichen Beobachtung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um eine Säure-Base-Reaktion bzw. eine Deprotonierung der linearen Komponente handelt. Eine genauere Analyse dieser Reaktion, z. B. durch Kristallisation entsprechender Neben- oder Hauptprodukte, gelang jedoch nicht. Auch in der Literatur wird nicht über die Umsetzung solcher Verbindungen, wie BPE-Derivate oder Viologene, mit einer Base berichtet.

Um die Basizität der Tetraguanidin-Liganden zu verringern und somit die unerwünschte Zersetzungsreaktion der linearen Komponente zu verhindern, wurden die Guanidinogruppen durch die Komplexierung von Übergangsmetallen geschützt. Deshalb wurden die Liganden **L3** und **L4** mit zwei Äquivalenten Zink(II)-chlorid umgesetzt. Der Komplex **[L3(ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]** konnte als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 65 % erhalten werden, die Verbindung **[L4(ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]** dagegen nur als viskoser Feststoff, was eine Elementaranalyse zur Bestimmung der Reinheit verhinderte. Dennoch konnten durch Übersichten einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **[L4(ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]** mit *n*-Hexan für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die entsprechende Festkörperstruktur ist in Abbildung 3-47 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 3-18 aufgelistet.

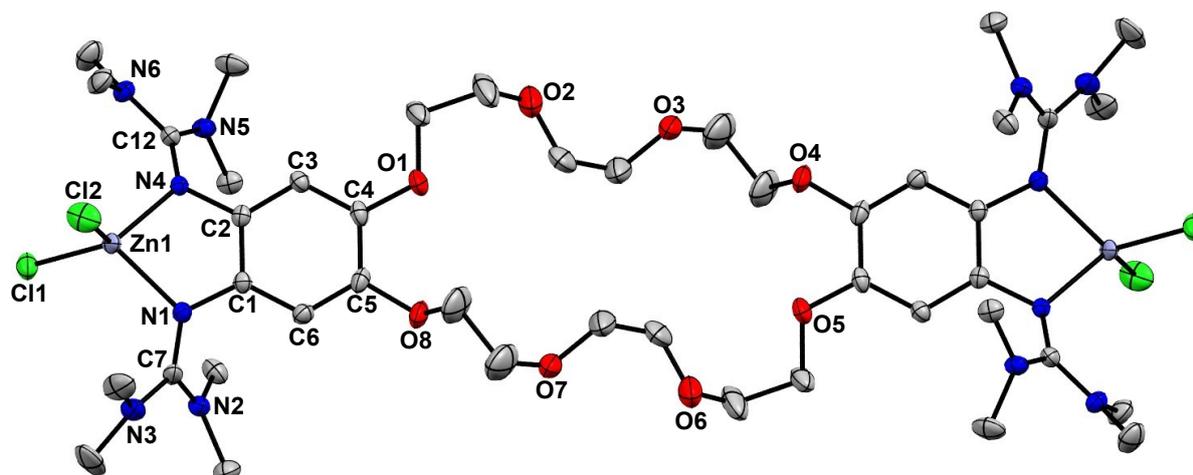


Abbildung 3-47 Kristallstruktur von  $[\mathbf{L4}(\text{ZnCl}_2)_2]$ . Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Bindungslängen des aromatischen Gerüsts belegen erwartungsgemäß das Vorliegen eines neutralen Liganden (Tabelle 3-18). Die Verlängerung der C=N-Iminbindungen (N1–C7 und N4–C12) durch die Metallkoordination ist etwas weniger stark ausgeprägt als in  $[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$ . Der Diederwinkel am Zinkatom zwischen der Cl–Zn–Cl- und N–Zn–N-Ebene beträgt  $88.3^\circ$  und entspricht damit nahezu dem perfekten Winkel für eine tetraedrische Koordinationsgeometrie von  $90^\circ$ .

Tabelle 3-18 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstruktur von  $[\mathbf{L4}(\text{ZnCl}_2)_2]$  im Vergleich zu  $[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$ .

Verbindung	$[\mathbf{L4}(\text{ZnCl}_2)_2]$	$[\mathbf{L3}(\text{CuCl}_2)_2]$
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.402(3)/1.395(3)	1.388(12)/1.386(13)
N1–C1/N4–C2	1.416(3)/1.419(3)	1.413(11)/1.423(11)
N1–C7/N4–C12	1.320(3)/1.326(3)	1.324(11)/1.343(11)
N1–M/N4–M	2.046(2)/2.045(2)	1.970(8)/1.991(7)
M–Cl1/M–Cl2	2.246(10)/2.237(8)	2.230(2)/2.249(2)
$\angle$ (MN <sub>2</sub> , MCl <sub>2</sub> )	88.3	50.5

Nun wurde der Zink-Komplex  $[\mathbf{L3}(\text{ZnCl}_2)_2]$  in äquimolarer Menge mit dem BPE-Derivat als lineare Komponente umgesetzt. Da die Imin-Stickstoffatome die Ligand-Metall-Bindung bilden, stehen sie für eine Protonierung nicht zur Verfügung. Die zuvor beobachtete Zersetzungsreaktion der linearen Komponente durch Deprotonierung sollte daher verhindert werden. Tatsächlich kommt es bei der äquimolaren Mischung in  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung zu keiner Farbänderung der Lösung. Erwartungsgemäß sollte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine große Anzahl verschiedener Signale zu beobachten sein, da es sich bei der Bildung von Pseudorotaxanen in

Lösung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Die Signale können dann sowohl den beiden freien Komponenten als auch der erwünschten Wirt-Gast-Verbindung zugeordnet werden. Interessanterweise finden sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$  auch nach mehreren Tagen lediglich die Signale der separierten Edukte. Diese liegen somit in Lösung nebeneinander vor und es ist davon auszugehen, dass es zwischen dem Zink-Komplex und der linearen Einheit nicht zur Bildung eines Pseudorotaxans kommt.

Zukünftig können nun mehrere vielversprechende Aspekte verfolgt werden. Beispielsweise könnte eine mögliche Valenztautomerie in  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen durch die Verwendung weicherer Coliganden, wie Bromid, erreicht werden. Darüber hinaus ist die Bibliothek der Literatur bekannten, linearen Komponenten, die bereits Verwendung bei der Bildung von Pseudorotaxanen fanden, immens und bei Weitem nicht auf die hier verwendeten Viologene oder 1,2-Bis(pyridinium)ethan-Derivate beschränkt. Üblich ist zum Beispiel der Einsatz sekundärer Ammonium-Derivate mit organischen Resten. Außerdem kann eine mögliche Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von Pseudorotaxanen berücksichtigt werden. Gleichwohl konnte der Stoffklasse der GFA mit der Synthese der Tetraguanidine **L3** und **L4** sowie ersten Untersuchungen zu einer möglichen Bildung von Pseudorotaxanen der vielversprechende Weg in die supramolekulare Chemie geebnet werden.

### 3.3. Einfluss der Homokonjugation auf die elektronische Struktur von GFA-Verbindungen

Im vorherigen Kapitel ging es um neue Tetraguanidine, die aus zwei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten bestehen, welche durch eine [18]Krone-6- bzw. [24]Krone-8-Funktion miteinander verknüpft sind. Die *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten in den untersuchten Verbindungen zeigten sich jedoch in ihren Eigenschaften weitgehend unabhängig voneinander.

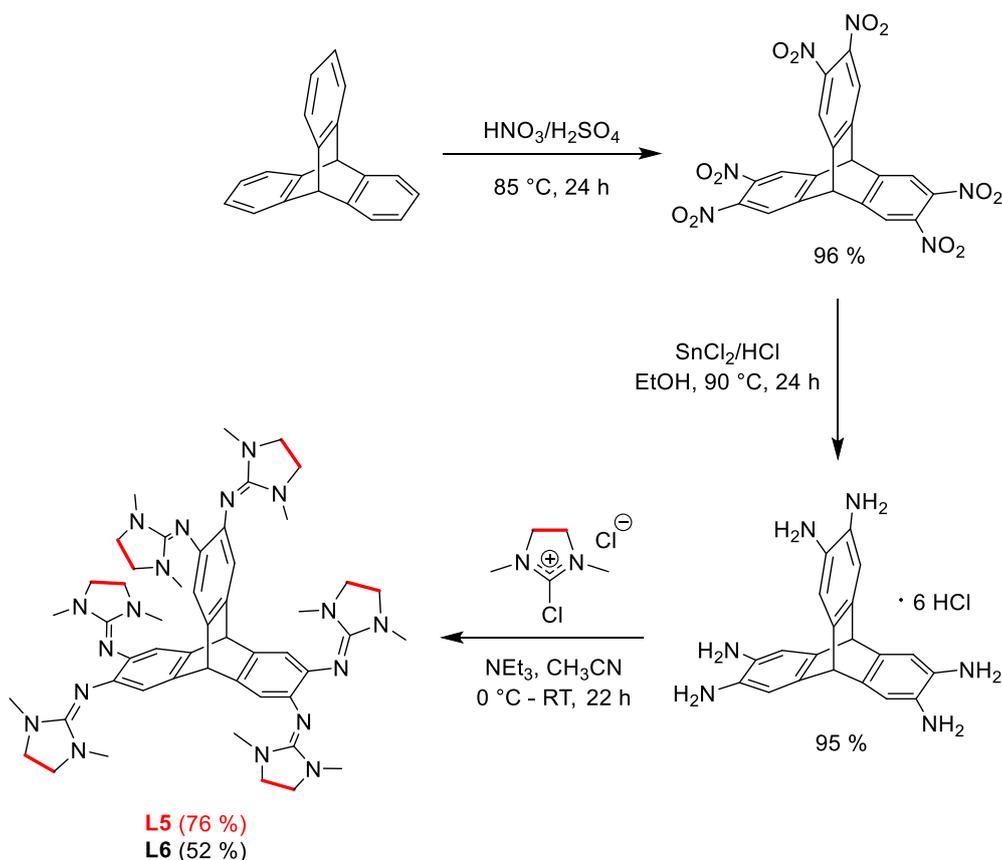
Nun soll es um eine weitere Art der Verknüpfung von *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten gehen. Das aromatische Gerüst des Triptycens ist hierbei aufgrund der Möglichkeit zur elektronischen Kopplung durch das Auftreten der Homokonjugation von besonderem Interesse. Dieses Phänomen bezeichnet die Überlappung der Orbitale von drei separierten, konjugierten Systemen, welche über  $sp^3$ -hybridisierte Brückenkopf-Kohlenstoffatome eines Bicyclo[2.2.2]-octatriens miteinander verknüpft sind. In diesem Kapitel wird die Homokonjugation in hexaguanidino-funktionalisierten Triptycen-Derivaten und deren  $Co^{II}$ -Komplexe sowie der Einfluss auf die optischen und magnetischen Eigenschaften bei partieller Oxidation der Liganden untersucht. Zur genaueren Analyse drängt sich darüber hinaus auch der Vergleich mit hexaguanidino-funktionalisierten Derivaten des Triphenylens (**htmgt**) auf, in denen drei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten über C–C-Bindungen miteinander in direkter Konjugation stehen.

Der erste Abschnitt beschäftigt sich zunächst mit der Synthese und den Eigenschaften der neuen Hexakisguanidino-Triptycen-Liganden. Im zweiten Abschnitt sollen diese Liganden für die Darstellung trinuklearer Komplexe verwendet werden, insbesondere für *high-spin*  $Co^{II}$ -Komplexe. Die Homokonjugation und ihre Auswirkungen auf die optischen und magnetischen Eigenschaften bei partieller Oxidation des freien Liganden-Systems bzw. der entsprechenden  $Co^{II}$ -Komplexe sollen hier erstmals innerhalb der Stoffklasse der redoxaktiven GFA im Fokus der Untersuchungen stehen.

Die Ergebnisse zum Hexakisguanidino-Triphenylen-Liganden (**htmgt**), v.a. deren  $Co^{II}$ -Komplexen, die unterstützend zum besseren Verständnis der Untersuchungen herangezogen werden, konnten, sofern nicht anders angegeben, von *Eliane Engels* in parallelen Arbeiten erhalten werden.

### 3.3.1. Synthese und Eigenschaften der Hexaguanidino-Triptycene

Die Synthese der neuen Hexakisguanidine 2,3,6,7,14,15-Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-triptycenen (**L5**) und 2,3,6,7,14,15-Hexakis(tetramethylguanidino)-triptycenen (**L6**) beginnt mit dem kommerziell erhältlichen Triptycenen (Schema 3-8). Dieses wird in einem ersten literaturbekannten Schritt mit rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in einer Ausbeute von 96 % sechsfach nitriert. Da Hexanitrotriptycenen potenziell explosionsgefährlich ist, wird die Verbindung nach der Aufarbeitung lediglich an Luft und nicht im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Hexanitroverbindung mit Zinn(II)-chlorid und konzentrierter Salzsäure in Ethanol bei 90 °C zum Hexaminotriptycenen-hexachlorid reduziert. Jegliche Verunreinigungen aus der vorherigen Nitrierung, etwa durch Pentanitrotriptycenen oder 1,3,7,8,14,15-Hexanitrotriptycenen, können bei der Aufarbeitung abgetrennt werden. Das Hexamin kann somit in einer Ausbeute von 95 % als farbloser Feststoff sauber erhalten werden.



Schema 3-8 Synthese von **L5** und **L6** ausgehend von Triptycenen.

Die neuen Hexakisguanidine werden im letzten Schritt durch Guanidinylierung mit den „aktivierten Harnstoffen“ 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid bzw. 2-Chloro-tetramethyl-formamidiniumchlorid sowie Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) als Hilfsbase umgesetzt. Die basische Aufarbeitung erfolgt erneut mit Natriummethanolat, Lösungsmittelreste können durch Waschen mit *n*-Hexan oder *n*-Pentan im Ultraschallbad restlos entfernt werden. Die beiden Verbindungen können als gelbliche Feststoffe in einer Ausbeute von 76 % (**L5**) bzw. 52 % (**L6**) erhalten werden. Der Ligand **L5** weist aufgrund der sechs verbrückten Guanidinogruppen eine geringere Löslichkeit auf als **L6** und kann somit leicht durch Umkristallisation in CH<sub>3</sub>CN-Lösung weiter aufgereinigt werden. Dabei konnten sogar für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die entsprechende Kristallstruktur ist in Abbildung 3-48 dargestellt.

Die Bindungslängen von **L5** und dem *o*-Bisguanidin **D1** sind sehr ähnlich und die gemittelten C–C-Bindungslängen innerhalb des Benzolrings (C1 bis C6) liegen mit alternierenden Werten von 1.415(2) Å bis 1.381(2) Å im typischen Bereich aromatische Bindungen. Die gemittelten C=N-Iminbindungen (N1–C7 und N4–C12) betragen 1.281(2) Å bzw. 1.285(2) Å und sind damit ebenfalls in einem typischen Bereich für GFA-Verbindungen. Mit 1.524(2) Å und 1.526(2) Å sind die C–C-Bindungen zwischen den *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten und den beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatomen nur etwas geringer als klassische C–C-Einfachbindungen (1.54 Å).

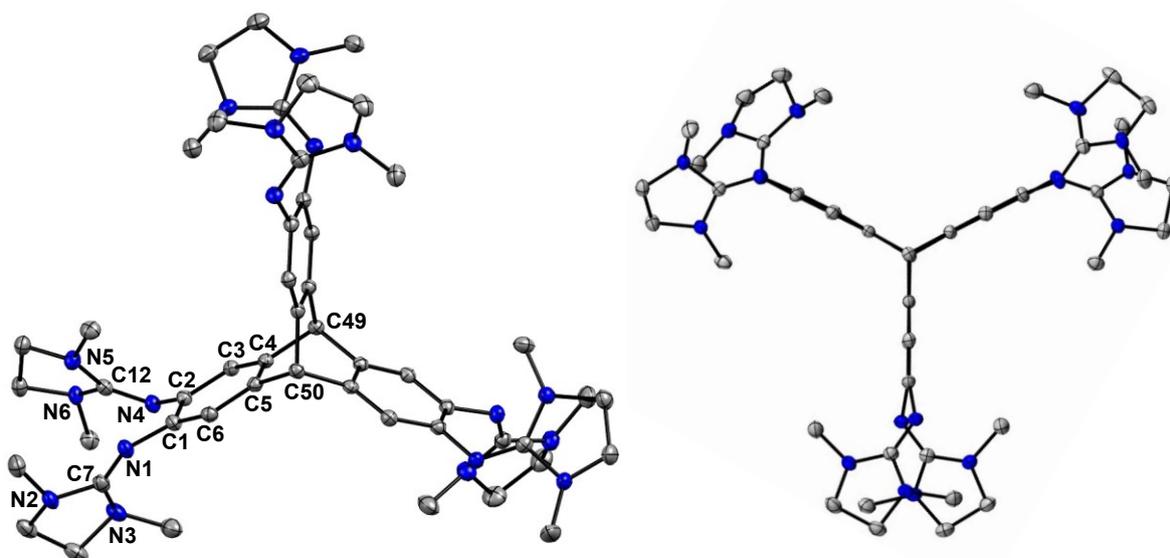


Abbildung 3-48 Kristallstruktur von **L5** aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Wasserstoffatome sowie zwei kokristallisierte CH<sub>3</sub>CN-Moleküle werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

### 3.3 Einfluss der Homokonjugation auf die elektronische Struktur von GFA-Verbindungen

Tabelle 3-19 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstruktur des neuen Hexaguanidins **L5** im Vergleich zum *o*-Bisguanidin **D1**. Für **L5** wurden die Bindungslängen der drei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten gemittelt.

Verbindung	<b>L5</b>	<b>D1</b>
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
C1–C2/C4–C5	1.415(2)/1.402(2)	1.418(2)/1.380(2)
C2–C3/C1–C6	1.405(2)/1.408(2)	1.410(2)/1.417(2)
C3–C4/C5–C6	1.381(2)/1.383(3)	1.363(2)/1.365(2)
N1–C1/N4–C2	1.407(2)/1.406(2)	1.402(2)/1.415(2)
N1–C7/N4–C12	1.281(2)/1.285(2)	1.293(2)/1.287(2)
C4–C49/C5–C50	1.524(2)/1.526(2)	-

Die Redox Eigenschaften der neuen Hexakisguanidine wurden mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen untersucht. Abbildung 3-49 zeigt einen Vergleich der CV-Kurven des Liganden **L5** in verschiedenen Lösungsmitteln und von **htmgt**.<sup>[30]</sup>

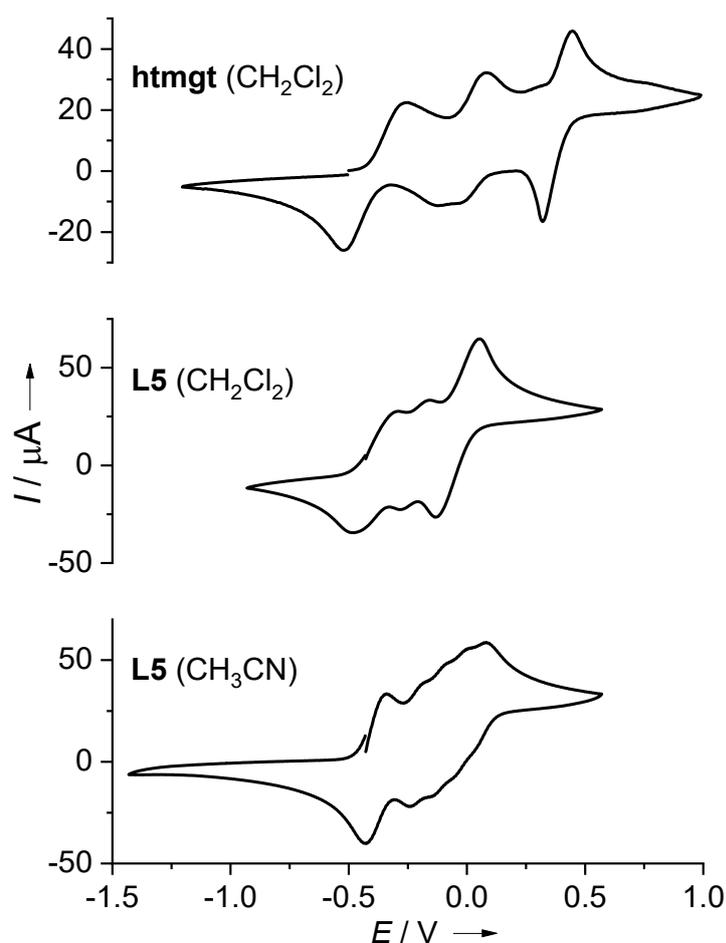


Abbildung 3-49 Cyclovoltammogramme (CV) von **htmgt**<sup>[30]</sup> und **L5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung sowie von **L5** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung (aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Für den Triphenylen-Liganden konnte bereits gezeigt werden, dass die drei quasi-reversiblen Redoxereignisse im CV drei Zwei-Elektronen-Prozessen zugeordnet werden können, mit  $E_{1/2}$ -Werten von  $-0.39$  V ( $\text{htmgt}^{2+}/\text{htmgt}$ ),  $-0.02$  V ( $\text{htmgt}^{4+}/\text{htmgt}^{2+}$ ) und  $0.38$  V ( $\text{htmgt}^{6+}/\text{htmgt}^{4+}$ ).<sup>[30]</sup> Ebenso werden drei Zwei-Elektronen-Schritte für **hdme**gt mit verbrückenden Guanidino-gruppen gefunden ( $E_{1/2}$ -Werte:  $-0.40$  V,  $0.03$  V und  $0.43$  V).<sup>[30]</sup> Folglich können die Triphenylen-Liganden schrittweise bis zum hexakationischen Redoxzustand oxidiert werden.

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung können für **L5** ebenfalls drei quasi-reversible Redoxereignisse mit  $E_{1/2} = -0.39$  ( $-0.29/-0.48$ ) V,  $E_{1/2} = -0.39$  ( $-0.29/-0.48$ ) V und  $E_{1/2} = -0.39$  ( $-0.29/-0.48$ ) V beobachtet werden. Dies ist im Einklang mit einer Homokonjugation zwischen den drei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten. Die Annahme, dass es sich um drei Zwei-Elektronen-Redoxschritte mit den entsprechenden Redoxpaaren  $\text{L5}^{2+}/\text{L5}$ ,  $\text{L5}^{4+}/\text{L5}^{2+}$  und  $\text{L5}^{6+}/\text{L5}^{4+}$  handelt, kann durch die CV-Kurve in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bestätigt werden. Hierbei kommt es beim zweiten und dritten Redoxereignis zur Ausbildung von schwachen Schultern, was bedeutet, dass die beiden Zwei-Elektronen- in nun vier Ein-Elektronen-Redoxschritte aufgespalten werden. Diese besitzen leicht unterschiedliche Potentiale mit  $E_{\text{ox}}$ -Werten von  $-0.18$  V,  $-0.08$  V,  $0.01$  V und  $0.08$  V.

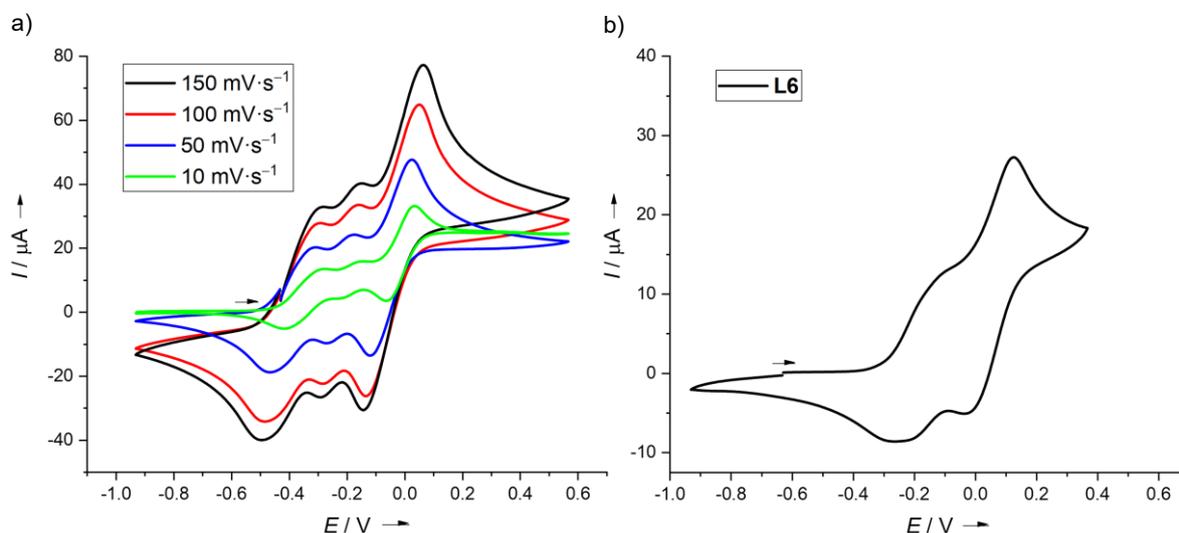


Abbildung 3-50 Cyclovoltammogramme (CV) von **L5** für verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten (a) und von **L6** (b, Vorschubgeschwindigkeit:  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung und mit *n*- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

CV-Experimente von **L5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten von  $150$ - $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (Abbildung 3-50 a) führen zwar zu Unterschieden in den relativen Integralen der Redoxereignisse, da sich die freie Gibbs-Aktivierungsenergie mit der Oxidation ändert, die Anzahl der Schritte bleibt jedoch gleich. Die CV-Kurve des Liganden **L6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -

Lösung (Abbildung 3-50 b) ähnelt der von **L5**, jedoch fallen die ersten beiden Redoxereignisse zusammen. Folglich lassen sich für **L6** nur zwei Redoxschritte mit  $E_{1/2} = -0.17$  ( $-0.09/-0.25$ ) V und  $E_{1/2} = 0.05$  ( $0.13/-0.03$ ) V beobachten. Der erste Redoxschritt von **L5** und **htmgf** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erfolgt bei gleichem Potential. Die Potentialunterschiede zwischen den drei Redoxereignissen sind jedoch für **L5** kleiner, da der Abstand der drei *o*-Bisguanidin-Einheiten in **htmgf** kleiner ist, was zu einer größeren elektrostatischen Abstoßung in den höher geladenen Redoxzuständen führt.

Auf der Grundlage der CV-Experimente soll nun die Änderung der optischen Eigenschaften infolge der Oxidation der Liganden untersucht werden. Hierfür wurden Redox-Titrations-Experimente durchgeführt. Abbildung 3-51 zeigt die UV-vis-Spektren vor und nach der Zugabe von bis zu 2.5 Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat ( $\text{FcPF}_6$ ) zu einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung von **L5**.

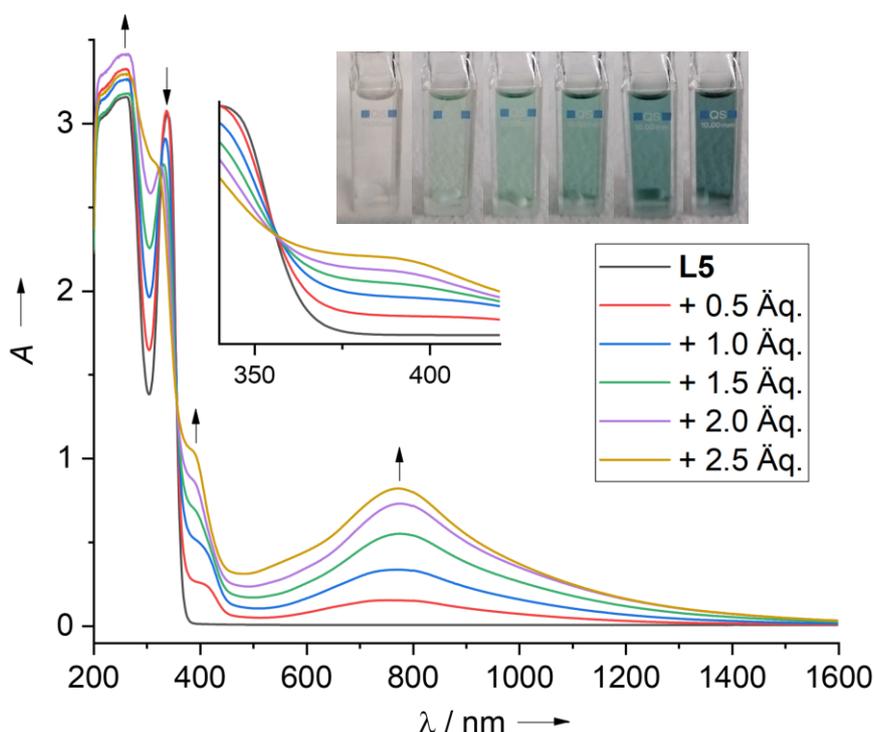


Abbildung 3-51 UV-vis-Spektren der Redox-Titrations von **L5** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung mit bis zu 2.5 Äq.  $\text{FcPF}_6$ . Außerdem Fotos der Lösungen vor und nach Zugabe von 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 und 2.5 Äq.  $\text{FcPF}_6$ .

Die anfänglich farblose Lösung wird mit Zugabe des Oxidationsmittels zunehmend türkis. Im sichtbaren Bereich entstehen entsprechend zwei Banden bei etwa 395 nm und 775 nm. Außerdem deutet ein isobestischer Punkt bei 356 nm darauf hin, dass es zur direkten Oxidation des neutralen Liganden zum Dikation kommt, ohne das intermediäre Auftreten eines

Monokationen. Letzteres ist folglich durch die Disproportionierung zum neutralen sowie dikationischen Redoxzustand, in Übereinstimmung mit den CV-Experimenten, nicht stabil.

Zum Vergleich kommt es bei der Zugabe von  $\text{FcPF}_6$  zu Lösungen der Triphenylen-Liganden **htmgt** bzw. **hdmeqt** nicht zur Ausbildung intensiver elektronischer Übergänge im sichtbaren bzw. niederenergetischen Bereich. Es können lediglich schwache, breite und unstrukturierte Absorptionen bei 400-500 nm als Folge der Oxidation beobachtet werden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die oxidierten Redoxzustände der Triphenylen-Liganden, vornehmlich die Dikationen, im Vergleich zu **L5** nicht stabil sind. Die elektronische Kopplung zwischen den *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten bzw. die Homokonjugation in **L5** spielt also eine entscheidende Rolle bei den optischen Eigenschaften einer oxidierten Liganden-Spezies.

Durch die Zugabe von mehr Äquivalenten von  $\text{FcPF}_6$  zur Lösung von **L5** (Abbildung 3-52) verschwinden die charakteristischen Banden im sichtbaren Bereich wieder, was die Annahme unterstützt, dass diese Banden dem Dikation  $\text{L5}^{2+}$  zuzuordnen sind. Die Bande bei etwa 600 nm entsteht durch nicht reagiertes und somit überschüssiges Oxidationsmittel.

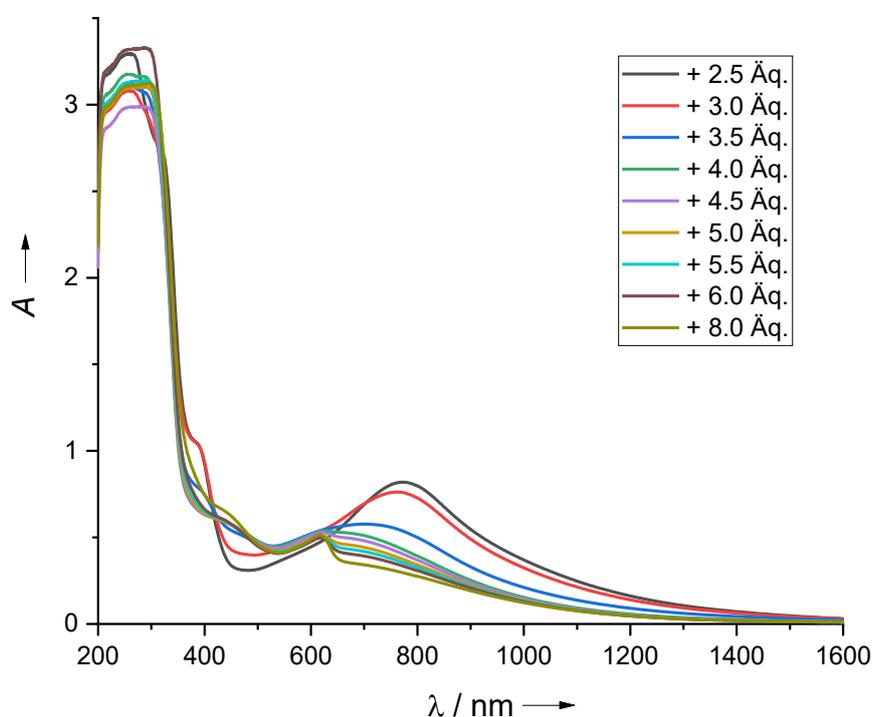


Abbildung 3-52 UV-vis-Spektren der Redox Titration von **L5** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung mit 2.5 bis 8.0 Äq.  $\text{FcPF}_6$ .

Motiviert durch die Ergebnisse dieser Redox Titration soll der neue Triptycyl-Ligand **L5** nun auch auf chemischem Wege oxidiert werden, durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{FcPF}_6$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung (Abbildung 3-53 a). Dabei ist darauf zu achten, dass die Lösung des

### 3.3 Einfluss der Homokonjugation auf die elektronische Struktur von GFA-Verbindungen

Oxidationsmittels langsam zu einer Lösung des Liganden getropft wird, bevor die tief-türkis gefärbte Reaktionsmischung 18 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Verbindung **L5**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> kann als türkiser Feststoff in reiner Form und einer Ausbeute von 66 % isoliert werden. Hiermit zeigt sich neben der Redox Titration ein weiterer Unterschied zwischen den Triptycen- und Triphenylen-Liganden, denn eine entsprechende Darstellung eines oxidierten Hexaguanidino-Triphenylens auf chemischem Wege war nicht möglich. Es kam zu Produktgemischen bzw. zur Zersetzung und die oxidierten Triphenylen-Liganden stellten sich somit als sehr instabil heraus.<sup>[30]</sup>

Durch die Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine CH<sub>3</sub>CN-Lösung konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abbildung 3-53 b). Da es sich um eine verzwilligte Struktur handelt, wurde die Strukturbestimmung derart erschwert, dass sich nur unbefriedigende *R*-Werte ergaben. Daher muss auf eine genaue Angabe von Bindungsparametern verzichtet werden. Gleichwohl bestätigt die Festkörperstruktur die Bildung des Dikations.

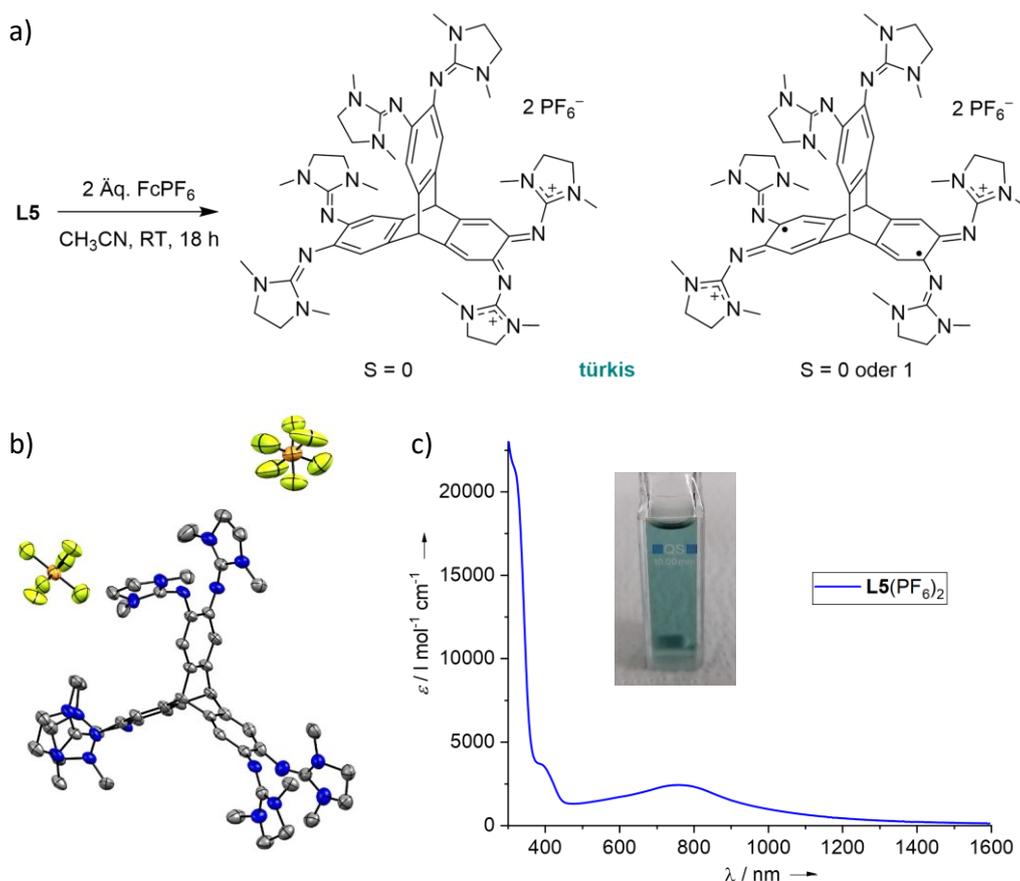


Abbildung 3-53 a) Synthese von **L5**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> mit zwei möglichen Lewis-Strukturen. b) Kristallstruktur von **L5**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Auf die Angabe exakter Bindungsparameter muss verzichtet werden, da die Qualität der Datensätze aufgrund von Kristallverzwilligung ungenügend war. c) UV-vis-Spektrum von **L5**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN-Lösung, inklusive eines Fotos der Küvette.

Das UV-vis-Spektrum von  $\text{L5}(\text{PF}_6)_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung (Abbildung 3-53 c) zeigt die gleiche breite Bande bei etwa 775 nm sowie eine Schulter bei etwa 395 nm, wie es bereits durch die Experimente der Redoxtitration beobachtet werden konnte. Auch die Farbe der entsprechenden Lösung des Dikations ist identisch. Diese Ergebnisse bestätigen die unmittelbare Bildung des dikationischen Redoxzustands; das Monokation ist unter den gewählten Bedingungen nicht stabil.

Wie aus den Lewis-Strukturen der Reaktionsgleichung in Abbildung 3-53 hervorgeht, sind für das Dikation mehrere Spin-Zustände denkbar.  $\text{L5}^{2+}$  kann entweder einen *closed-shell*-Singulett-Zustand ( $S = 0$ ) oder diradikalische Zustände aufweisen, in denen die Spins der beiden ungepaarten Elektronen entweder antiparallel (*open-shell*-Singulett-Zustand mit  $S = 0$ ) oder parallel (Triplett-Zustand mit  $S = 1$ ) ausgerichtet sind. Zur Untersuchung, welcher Zustand den elektronischen Grundzustand am besten beschreibt, wurden ESR-Spektren der Verbindung  $\text{L5}(\text{PF}_6)_2$  in gefrorener  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung sowie im Festkörper aufgenommen (Abbildung 3-54).

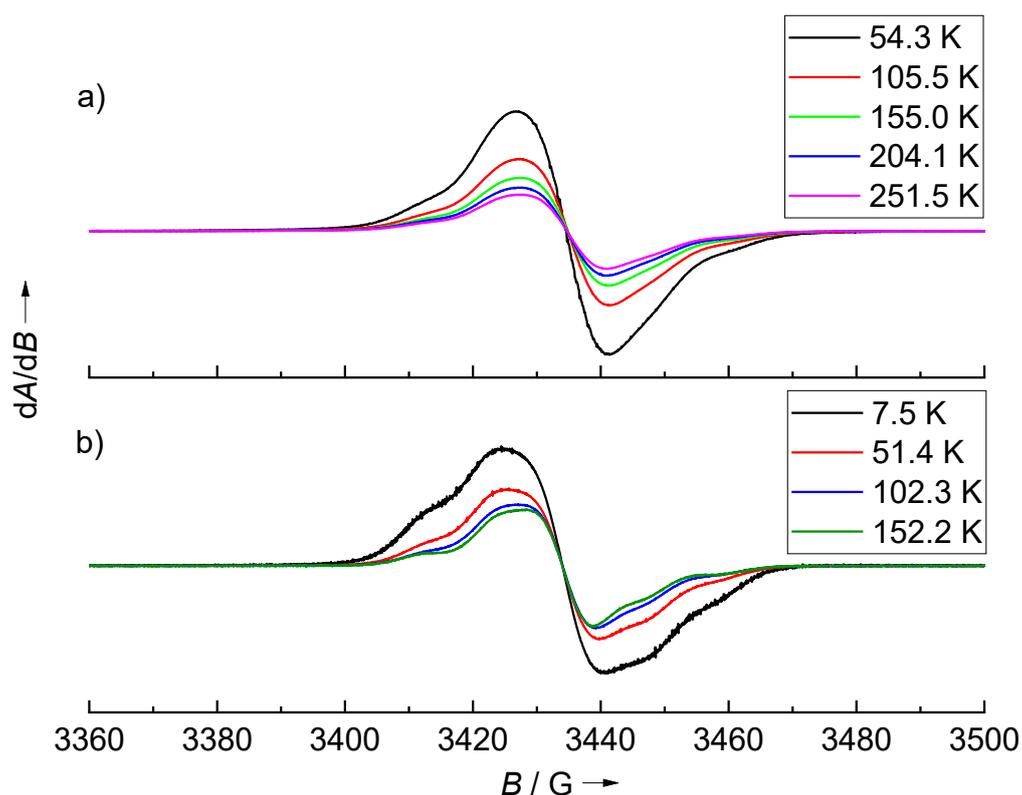


Abbildung 3-54 ESR-Spektren (9.63 GHz) von  $\text{L5}(\text{PF}_6)_2$  bei verschiedenen Temperaturen im Festkörper (a) und in gefrorener  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (b).

Sowohl in gefrorener Lösung als auch im Festkörper kann ein Signal eines organischen Radikals mit einem entsprechenden  $g$ -Wert von 2.003 beobachtet werden. Das Auftreten einer Schulter entspringt möglicherweise einer Nullfeldaufspaltung, jedoch kann kein Signal im Halbfeld der ESR-Spektren gefunden werden. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Intensität der ESR-Signale zu. Eine detaillierte Analyse dieser Beobachtung, ob es sich z.B. um eine Änderung der Besetzung der verschiedenen elektronischen Zustände handelt, gestaltet sich jedoch als schwierig, da ebenfalls temperaturabhängige Unterschiede in der Konzentration als mögliche Gründe in Betracht gezogen werden können.

Der Paramagnetismus von  $L5(PF_6)_2$  sowohl im Festkörper als auch in Lösung zeigt jedoch deutlich die Besetzung eines Triplettzustands. Mit Hilfe der Evans-NMR-Technik konnte der prozentuale Anteil der Moleküle, die einen solchen Zustand populieren, bestimmt werden. Auf Grundlage dieser Messungen befinden sich somit bei Raumtemperatur in  $CH_2Cl_2$ -Lösung etwa 15 % der Moleküle im Triplettzustand.

Für eine genauere Untersuchung der elektronischen Zustände wurden unterstützend quantenchemische Dichtefunktional-Rechnungen (DFT, B3LYP+D3/def2-TZVP) durchgeführt. Die HOMO-Energie der Verbindung  $L5$  ist 2.2 eV höher als die des unsubstituierten Triptycens, was den enormen elektronenschiebenden Effekt der Guanidinogruppen hervorhebt. Wie bereits erwähnt, kann der Grundzustand von  $L5^{2+}$  als *closed-shell*, *open-shell*-Singulett (jeweils  $S = 0$ ) oder als Triplett-Zustand ( $S = 1$ ) beschrieben werden. Die Rechnungen ergeben für alle Zustände ähnliche Energien. Ausgehend vom Triplett-Zustand kann durch einen „Spin-Flip“ ein *broken-symmetry*-Zustand berechnet werden, welcher energetisch  $5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  tiefer liegt als der *closed-shell*-Singulett- und  $9.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  tiefer als der Triplett-Zustand. Mit Hilfe der Yamaguchi-Gleichung, welche den Grad der „Spinkontamination“ berücksichtigt, kann der entsprechende *open-shell*-Singulett-Zustand berechnet werden.<sup>[169]</sup> Die Energie dieses Zustands liegt  $14.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  tiefer als der *closed-shell*- und  $17.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  tiefer als der Triplett-Zustand. Der *broken-symmetry*-Zustand weist einen Spinerwartungswert  $\langle S^2 \rangle$  von 0.65 auf und ist damit deutlich kleiner als der eines reinen Spinzustands. Folglich kommt es beim *open-shell*-Singulett- zu einem wesentlichen Beitrag des *closed-shell*-Singulett-Zustands. Die energetische Reihenfolge, die aus den DFT-Berechnungen resultiert, impliziert eine antiferromagnetische Kopplung der einzelnen Spins.

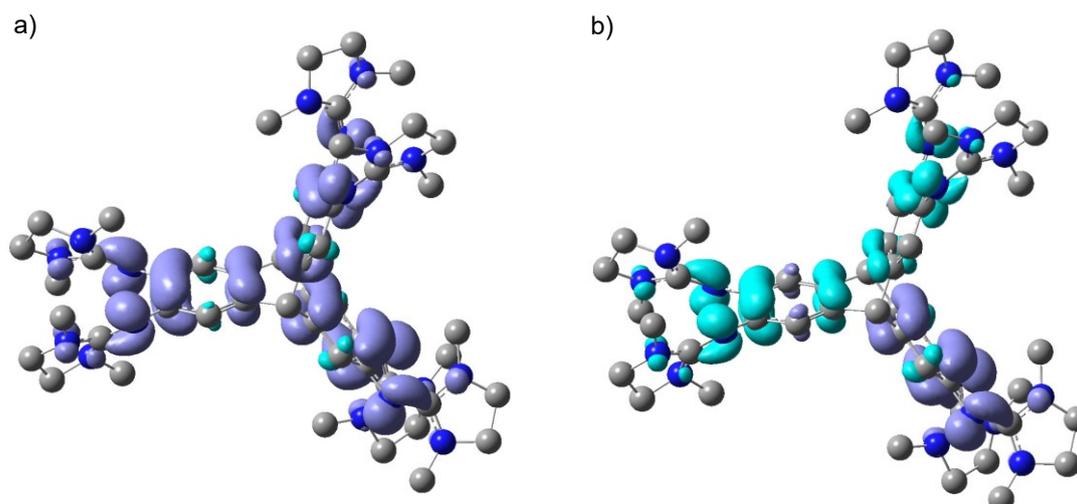


Abbildung 3-55 Spindichte-Verteilungen (Iso-Oberfläche  $0.002 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ ) aus den B3LYP+D3/def2-TZVP-Berechnungen für den Triplett- (a) und den *broken-symmetry*-Zustand (b,  $\langle S^z \rangle = 0.65$ ).

Die Spindichte im Triplett-Zustand ist über das gesamte Triptycens-Gerüst delokalisiert (Abbildung 3-55 a). Im *broken-symmetry*-Zustand befindet sich ein ungepaartes Elektron auf nur einer *o*-Bisguanidin-Einheit, während das andere ungepaarte Elektron hauptsächlich über die zwei anderen Einheiten delokalisiert ist und sich sogar auf die dritte Einheit erstreckt (Abbildung 3-55 b). Diese Delokalisierung ist in Übereinstimmung mit dem Vorliegen einer Homokonjugation.

Nach der Vorgehensweise von *Rathore et al.* kann die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im HOMO des neutralen Moleküls auf einem der Kohlenstoffatome in direkter Nähe zu den beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatomen zu lokalisieren, durch die Summe der Quadrate der entsprechenden Orbitalkoeffizienten,  $\sum_i c_i^2$ , bestimmt werden (Abbildung 3-56). Diese Koeffizienten können mit Hilfe der Mulliken-Besetzungsanalyse berechnet werden. Je größer diese Summe ist, desto höher ist aufgrund der Orbitalüberlappung die Wahrscheinlichkeit zur Delokalisation des Elektrons und demnach zur Homokonjugation. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Homokonjugation in den Verbindungen **L5** und **L6** stärker ausgeprägt ist als im 1,4-Dialkoxy-substituierten Triptycens **T14**, aber schwächer als im 2,3-substituierten **T23**.

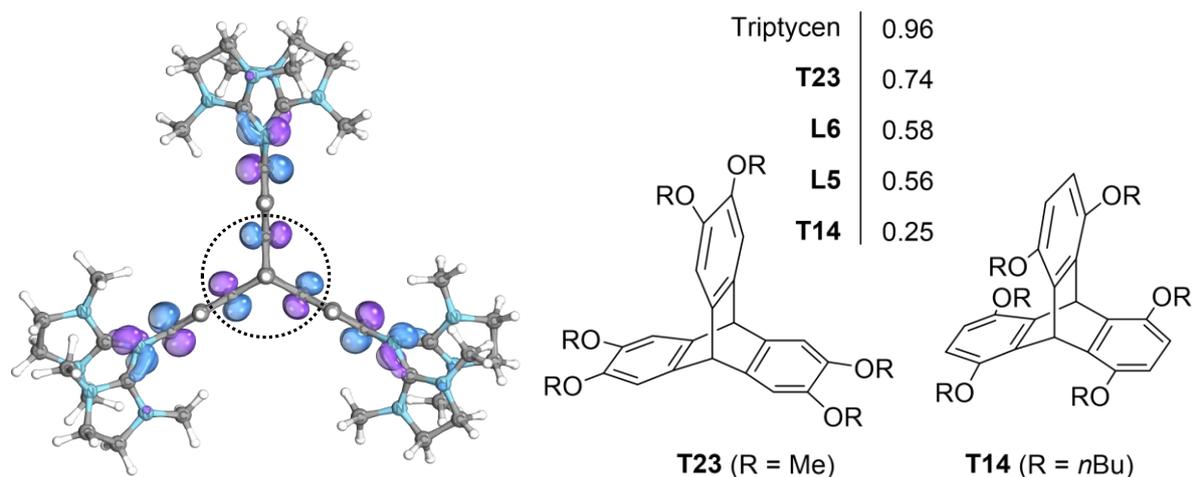


Abbildung 3-56 Links: Visualisierung der Isodichtefläche des Grenzorbitals (HOMO) im neutralen Liganden **L5**. Rechts: Tabelle der Quadratsummen der Orbitalkoeffizienten,  $\sum_i c_i^2$ , der sechs C-Atome neben den Brücken-C-Atomen des Triptycenen-Gerüsts (gestrichelter Kreis) von den Liganden **L5** und **L6**, des Triptycenen und zwei Hexaalkoxy-Derivaten, **T23** und **T14** (inklusive der Lewis-Strukturen).

Der Vergleich mit diesen Triptycenen-Derivaten ist jedoch mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten, da sich die Berechnungen auf das jeweilige HOMO der neutralen Moleküle fokussieren und so Informationen über die Homokonjugation in den neutralen bzw. monokationischen Verbindungen erhalten werden können. Da bereits gezeigt werden konnte, dass der monokationische Redoxzustand von **L5** aufgrund der Disproportionierung zur dikationischen und neutralen Form nicht stabil ist, wurde deshalb auch das HOMO von **L5**<sup>2+</sup> in den relevanten elektronischen Zuständen betrachtet, um die Bedeutung der Homokonjugation auch im Dikation zu untersuchen. Die Summe der Orbitalkoeffizienten der Kohlenstoffatome in direkter Nähe zu denen des Brückenkopfs ist im Dikation geringer als im neutralen Molekül und beträgt 0.33 für den *closed-shell*-Singulett-, 0.15 für den *broken-symmetry*- und 0.16 für den Triplett-Zustand. Hier gilt es jedoch anzumerken, dass v.a. durch die Oxidation des Liganden ein wesentlicher Teil der Spindichte auf den Guanidinogruppen lokalisiert ist (Stabilität der oxidierten GFA) und somit auch die Werte der Orbitalkoeffizienten kleiner werden.

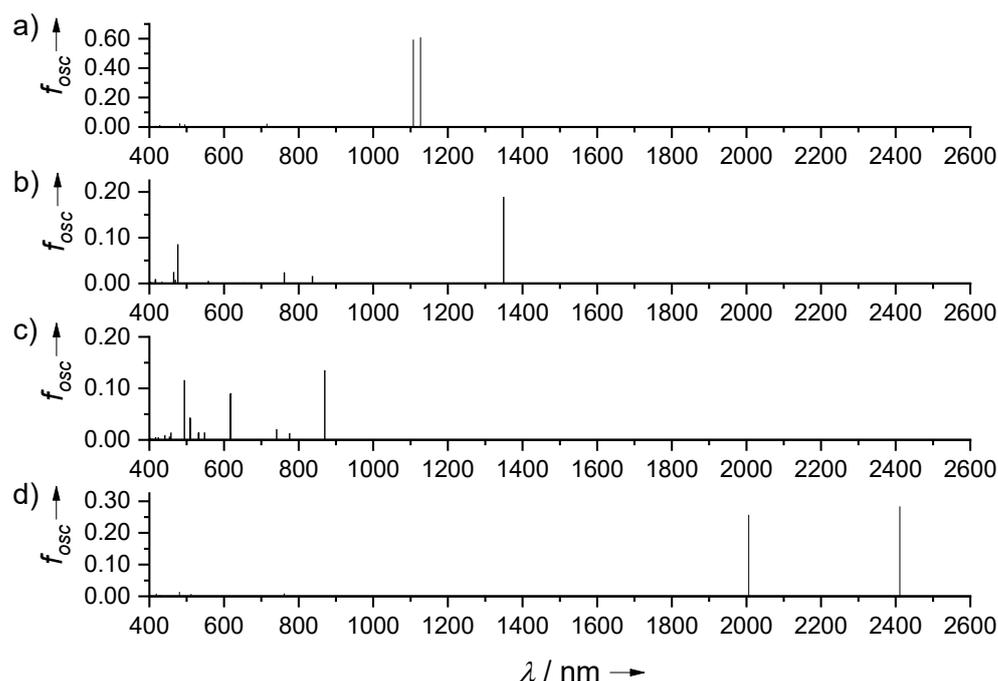


Abbildung 3-57 Mittels TD-DFT (CAM-B3LYP/def2-SVP) berechnete elektronische Übergänge von  $L5^{2+}$  im (a) *closed-shell*-Singulett- ( $S = 0$ ), (b) Triplet- ( $S = 1$ ) und (c) *broken-symmetry*-Zustand ( $S = 0, \langle S^2 \rangle = 0.65$ ) sowie (d) vom Monokation  $L5^{+}$ .

Die quantenchemischen Berechnungen abschließend, wurden zeitabhängige Dichtefunktional-Rechnungen (TD-DFT, CAM-B3LYP/def2-SVP) durchgeführt (Abbildung 3-57). Für ein hypothetisches Monokation  $L5^{+}$  konnten elektronische Anregungen bei 2411 nm und 2006 nm gefunden werden. Diese sind somit energetisch deutlich geringer als die beobachtete, experimentelle Anregung bei 775 nm. Folglich bestätigen die Berechnungen, dass dieser Übergang nicht dem Monokation, sondern dem Dikation zugeordnet werden kann. Für Letzteres konnten in der Tat Anregungsenergien erhalten werden, die dem Experiment deutlich ähnlicher sind. So konnten Übergänge von 1126 nm und 1107 nm für den *closed-shell*-Singulett-, 1349 nm für den Triplet- sowie 870 nm und 617 nm für den *broken-symmetry*-Zustand gefunden werden.

### 3.3.2. Koordinationschemie der Hexaguanidino-Triptycene

Inspiziert von den optischen Eigenschaften des zweifach oxidierten Liganden  $L5^{2+}$  soll es im Folgenden darum gehen, auch in Übergangsmetallkomplexen eine solche Liganden-Spezies untersuchen zu können. Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse von *Himmel et al.* hinsichtlich der Bisguanidin-Chemie ergeben sich für die neuen Liganden, bestehend aus drei verknüpften  $\alpha$ -Bisguanidinobenzol-Einheiten, vor allem zwei Möglichkeiten: a) durch Valenztautomerie, ausgelöst durch einen intramolekularen Elektronentransfer (IET, vornehmlich in  $Cu^{II}$ -Komplexen)<sup>[20, 92, 109]</sup> oder b) durch chemische Oxidation (v.a. von  $Co^{II}$ -Komplexen mit verschiedenen Bisguanidin-Liganden).<sup>[94, 98]</sup>

In verschiedenen  $Cu^{II}$ -Komplexen mit Bisguanidin-Liganden konnte gezeigt werden, dass deren elektronische Struktur nach einem IET vom Liganden zum Metallatom in polaren Lösungsmitteln als  $Cu^I$ -Komplex mit einem radikalischen, monokationischen Liganden beschrieben werden kann. Folglich wurde zunächst der Ligand **L6** mit 3 Äq. Kupfer(II)-chlorid in  $CH_3CN$ -Lösung umgesetzt. Der Komplex  $[L6(CuCl_2)_3]$  konnte in reiner Form als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 55 % erhalten werden.

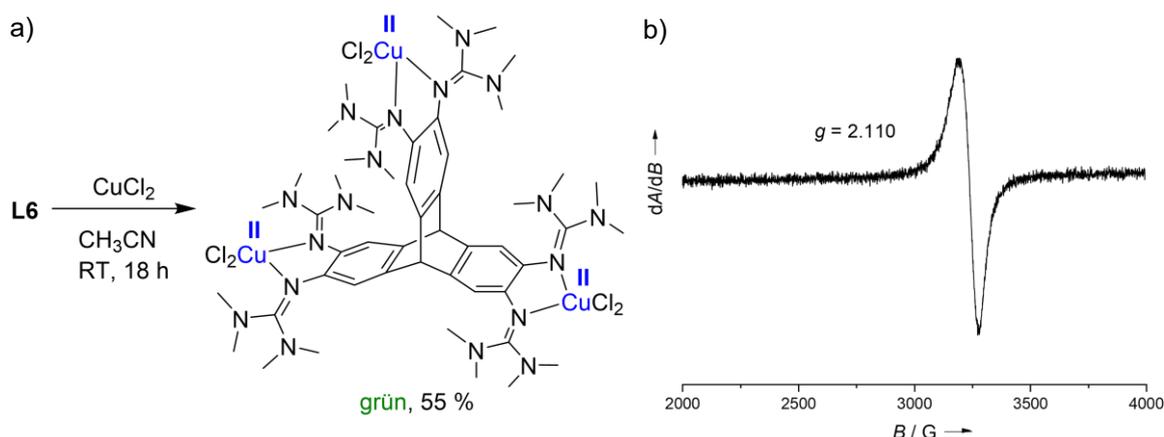


Abbildung 3-58  $[L6(CuCl_2)_3]$ : Synthese (a) und ESR-Spektrum (9.63 GHz) in  $CH_3CN$ -Lösung (b).

Das ESR-Spektrum von  $[L6(CuCl_2)_3]$  (Abbildung 3-58 b) zeigt ein breites Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.110, welches somit einem kupferzentrierten Radikal zugeordnet werden kann. Demnach kommt es in  $CH_3CN$ -Lösung zu keinem IET vom Triptycen-Liganden auf das  $Cu^{II}$ -Atom und es kann keine Valenztautomerie beobachtet werden.

Im Folgenden liegt der Fokus nun auf trinuklearen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen. Wie in vorherigen Arbeiten gezeigt werden konnte, verläuft die Oxidation verschiedener Bisguanidin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe mit hfacac- und tfacac-Coliganden ligandenzentriert.<sup>[94, 98]</sup>

Deshalb wurde der Ligand **L6** zunächst mit den Cobalt(II)-Salzen  $\text{Co}(\text{hfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Co}(\text{tfacac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung umgesetzt. Bei der Aufarbeitung konnte die gute Löslichkeit der Komplexe in den meisten gängigen Lösungsmitteln genutzt werden. So ist die Löslichkeit der Komplexe in  $\text{Et}_2\text{O}$  ausreichend gut, um nach der Filtration nicht-reagiertes, überschüssiges Co-Salz abtrennen zu können. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  konnte der Komplex  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  als roter Feststoff in einer Ausbeute von 90 % und  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 87 % erhalten werden. Durch Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine gesättigte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die entsprechende Kristallstruktur ist in Abbildung 3-59 dargestellt und zeigt die Darstellung des trinuklearen, oktaedrisch koordinierten Co-Komplexes.

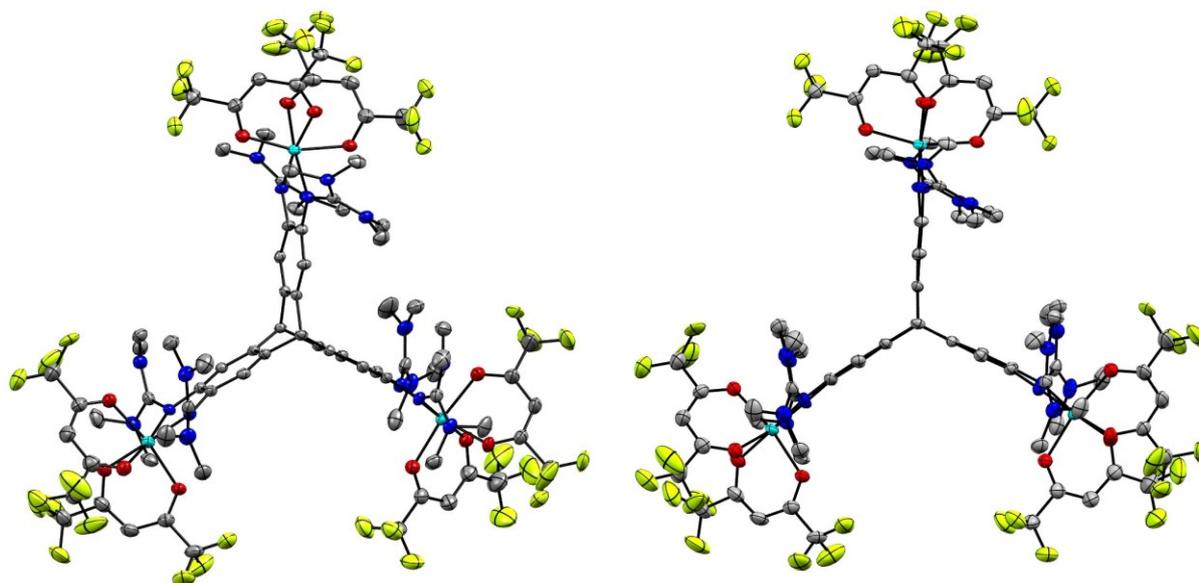


Abbildung 3-59 Kristallstruktur von  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Wasserstoffatome sowie ein kokristallisiertes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

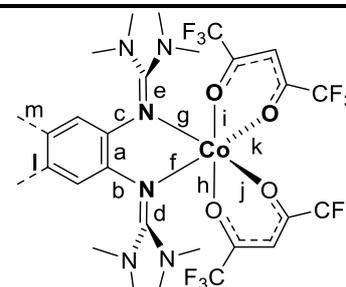
Die gemittelte C–C-Bindungslänge des Benzolrings (a) ist mit 1.409(5) Å etwas geringer als im entsprechenden **htmgt**-Komplex (1.420(4) Å), jedoch im erwarteten Bereich für eine aromatische Bindung. Sowohl die gemittelten Co–O- (h-k) als auch Co–N-Bindungen (f/g) für die hfacac-Komplexe mit **L6** und **htmgt** sind ähnlich und sprechen für das Vorliegen von

### 3.3 Einfluss der Homokonjugation auf die elektronische Struktur von GFA-Verbindungen

*high-spin* Co<sup>II</sup>-Komplexen. Die C–C-Bindungen (l/m) sind in [L6(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] mit 1.532(4) Å bzw. 1.519(5) Å erwartungsgemäß klassische C–C-Einfachbindungen zu den beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatomen. In [htmgt(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] sind diese Bindungslängen mit Werten von 1.414(4) Å bzw. 1.459(4) Å geringer, da die drei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten durch direkte Konjugation miteinander verknüpft sind.

Tabelle 3-20 Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstruktur von [L6(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] im Vergleich zu [htmgt(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]. Die Bindungslängen wurden für die drei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten gemittelt.

Verbindung	[L6(Co(hfacac) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	[htmgt(Co(hfacac) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]
Parameter	Länge / Å	Länge / Å
a	1.409(5)	1.420(4)
b/c	1.424(4)/1.402(5)	1.407(3)/1.407(3)
d/e	1.333(7)/1.334(7)	1.326(4)/1.326(4)
f/g	2.094(3)/2.080(3)	2.101(2)/2.084(2)
h/j	2.092(3)/2.063(3)	2.072(2)/2.079(1)
i/k	2.126(3)/2.115(3)	2.120(2)/2.111(2)
l/m	1.532(4)/1.519(5)	1.414(4)/1.459(4)



Die gemittelten C=N-Iminbindungen der Guanidinogruppen (d/e) sind mit 1.333(7) Å und 1.334(7) Å für [L6(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] geringfügig länger als in [htmgt(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (1.326(4)/1.326(4) Å), aber in beiden Fällen erneut elongiert als Folge der Metallkoordination (in der Regel von weniger als 1.3 Å in den freien Liganden zu mehr als 1.3 Å in den Komplexen). Diese Verlängerung kann mit den vorliegenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Beiträgen zur Übergangsmetall-Guanidin-Bindung verstanden werden.<sup>[34]</sup>

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur wurden zunächst ESR-Spektren der Komplexe bei 7 K in gefrorener CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung aufgenommen. Tiefe Temperaturen sind für *high-spin* Co<sup>II</sup>-Komplexe in der Regel notwendig, da es aufgrund der schnellen Relaxationszeit des Cobaltkerns bei höheren Temperaturen zu einer deutlichen Linienverbreiterung kommt, infolgedessen keine Signale mehr detektiert werden können.<sup>[170]</sup> Die ESR-Spektren von [L6(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und [L6(Co(tfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] sind in Abbildung 3-60 dargestellt. Es lässt sich eine Anisotropie der *g*-Faktoren erkennen. Für [L6(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] konnten Werte von  $g_x = 5.46$ ,  $g_y = 2.54$  und  $g_z = 2.16$  und für [L6(Co(tfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] Werte von  $g_x = 5.46$ ,  $g_y = 2.68$  und  $g_z = 2.13$  erhalten werden. Diese ähneln denen der Triphenylen-Verbindungen (z. B.  $g_x = 5.31$ ,  $g_y = 2.63$  und  $g_z = 1.97$  für [htmgt(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]).

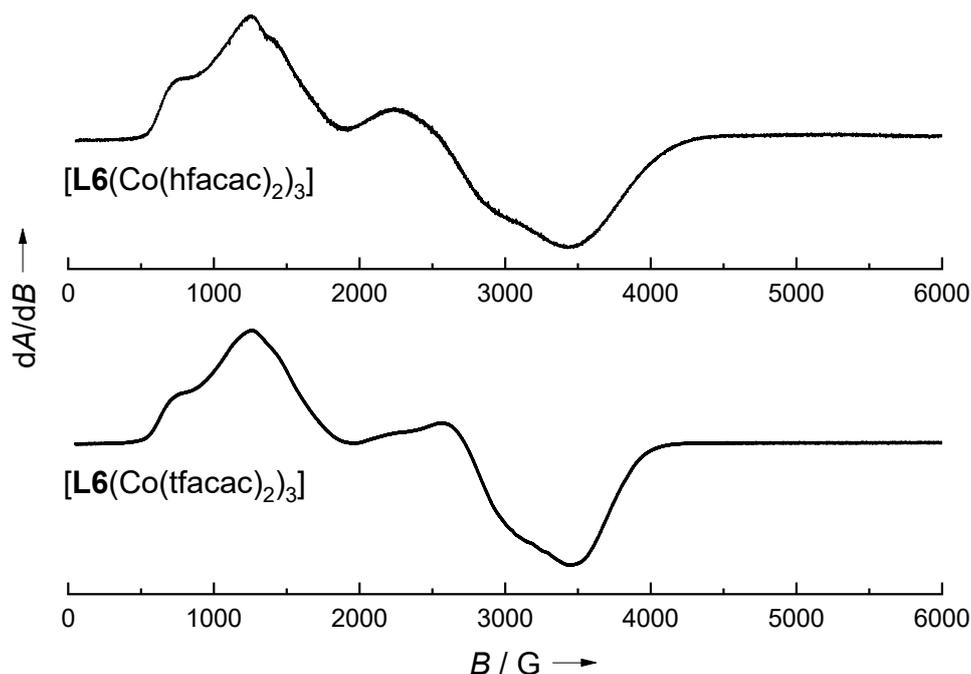


Abbildung 3-60 ESR-Spektren (9.63 GHz) der Komplexe  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  und  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei 7 K.

Zur weiteren Untersuchung der elektronischen Struktur der trinuklearen Komplexe wurden magnetische Messungen (SQUID) durchgeführt (Abbildung 3-61). Die  $\chi T$ -Werte bei Raumtemperatur betragen  $6.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  und  $6.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  und sind damit, im Vergleich zu den Triphenylen-Derivaten, etwas höher ( $6.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $[\text{htmgt}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$ ,  $5.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $[\text{htmgt}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$ ).

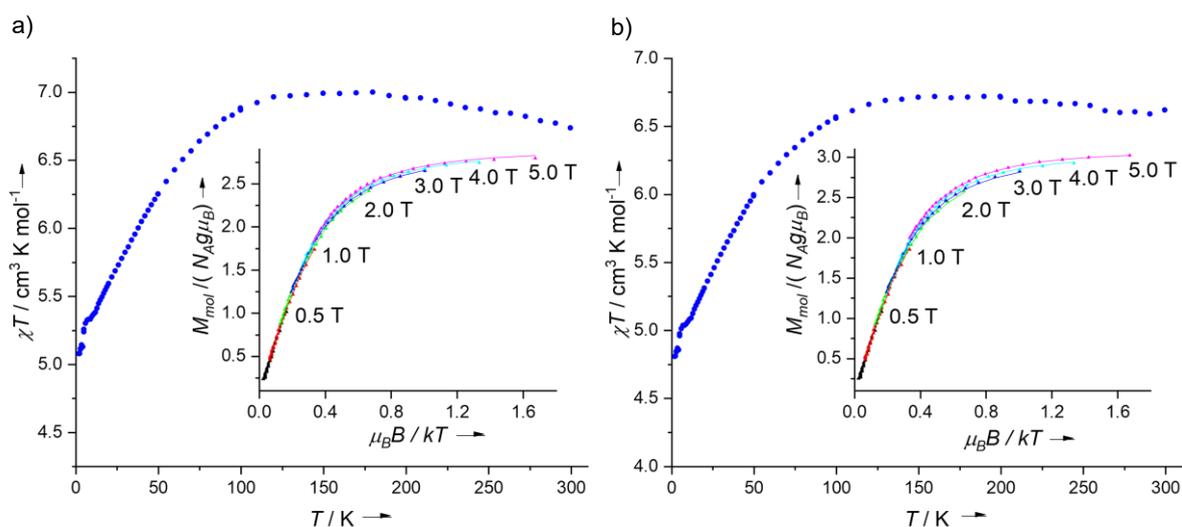


Abbildung 3-61 Temperaturabhängigkeit von  $\chi T$  bei 500 Oe (Temperaturbereich 2-300 K) und der molaren Magnetisierung (kleines Diagramm) inkl. der Fit-Kurven bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 und 5.0 T (Temperaturbereich 2-10 K) für a)  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  und b)  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$ .

Die Messungen bestätigen, dass es sich bei all diesen Verbindungen um trinukleare *high-spin* Co<sup>II</sup>-Komplexe mit jeweils neun ungepaarten Elektronen handelt (drei pro Co-Atom). Der Erwartungswert für drei separierte Spinzentren mit  $S = 3/2$  beträgt  $5.625 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Somit sind die gefundenen Werte deutlich höher, was mit einer stark ausgeprägten Spinbahnkopplung in den *high-spin* Co<sup>II</sup>-Komplexen erklärt werden kann. Die Magnetisierungskurven wurden mit Hilfe des Programms `julX`<sup>[171]</sup> gefittet, um detaillierte Informationen über die magnetische Kopplung sowie die Parameter einer Nullfeldaufspaltung der Komplexe erhalten zu können. Die Ergebnisse der Regression der Kurven sind in Tabelle 3-21 aufgelistet. Die magnetische Kopplungskonstante  $J$  ist für alle Komplexe nahezu null, was auf eine sehr schwache Kopplung hinweist. Die rhombischen bzw. axialen Nullfeldaufspaltungsparameter weisen Werte zwischen 0.12 und 0.21 ( $E/D$ ) bzw. zwischen  $38.61 \text{ cm}^{-1}$  und  $75.17 \text{ cm}^{-1}$  ( $J$ ) auf. Der bereits bekannte trinukleare Co<sup>II</sup>-Komplex  $[\text{htmg}(\text{CoCl}_2)_3]$  liegt mit  $D = 46.96 \text{ cm}^{-1}$  innerhalb dieses Bereichs.<sup>[30]</sup> Ebenso weisen die anderen Parameter vergleichbare Werte auf ( $E/D = 0.28$ ,  $g_{\text{iso}} = 2.55$ ,  $J = 0.03$ ).<sup>[30]</sup>

Tabelle 3-21 Verwendete Parameter für die Regression der Magnetisierungskurven der Komplexe  $[\mathbf{L6}(\text{Co}X_2)_3]$  ( $X = \text{hfacac}$ ,  $\text{tfacac}$ ) und  $[\text{htmg}(\text{Co}X_2)_3]$  ( $X = \text{hfacac}$ ,  $\text{Cl}$ ), wobei  $J$  die magnetische Kopplungskonstante,  $g_{\text{iso}}$  der isotrope  $g$ -Wert und  $D$  bzw.  $E/D$  der lokale axiale bzw. rhombische Nullfeldaufspaltungsparameter ist.

Parameter	$[\mathbf{L6}(\text{Co}X_2)_3]$		$[\text{htmg}(\text{Co}X_2)_3]$	
	$X = \text{hfacac}$	$X = \text{tfacac}$	$X = \text{hfacac}$	$X = \text{Cl}$
$J [\text{cm}^{-1}]$	0.02	0.00	0.00	0.03
$g_{\text{iso}}$	2.38	2.38	2.37	2.55
$D [\text{cm}^{-1}]$	38.61	75.17	70.71	46.96
$E/D$	0.21	0.14	0.12	0.28

Die Redox Eigenschaften der neuen trinuklearen Komplexe wurden mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen (CV) untersucht. Die CV-Kurve von  $[\mathbf{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  zeigt einen quasi-reversiblen Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.08 \text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = 0.06 \text{ V}$ ) und weitere irreversible Prozesse (Abbildung 3-62 a). Erwartungsgemäß ist die erste Oxidation des trinuklearen Komplexes im Vergleich zum freien Hexaguanidino-Triptycyn zu einem höheren Potential verschoben und deutet so auf einen ligandenzentrierten Redoxschritt hin. Die CV-Kurven von  $[\mathbf{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  (Abbildung 3-62 b) und der Komplexe mit **htmg** zeigen irreversible Redoxereignisse. Bei allen Verbindungen erfolgt die erste Oxidation bei einem Potential von etwa 0 V (vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), sodass Ferroceniumhexafluorophosphat ( $\text{FcPF}_6$ ) lediglich zur partiellen Oxidation der Komplexe geeignet ist.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

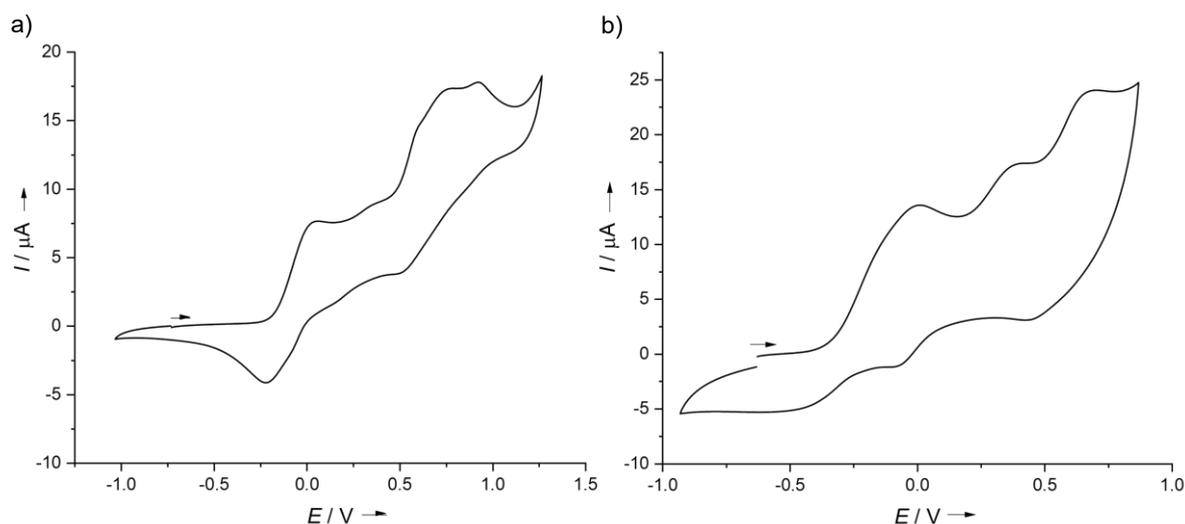


Abbildung 3-62 Cyclovoltammogramme von a)  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  und b)  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  (aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz). Potentiale relativ zu  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

In vorherigen Arbeiten zu anderen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen mit Bisguanidin-Liganden konnte bereits gezeigt werden, dass durch den Einsatz von hfacac- oder tfacac-Coliganden eine liganden-zentrierte Oxidation induziert werden kann.<sup>[94, 98]</sup> Folglich ist auch für  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  und  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  zu erwarten, dass eine Oxidation ligandenzentriert stattfindet. Angesichts der Ergebnisse des freien Hexaguanidino-Triptycens **L5** könnte eine Oxidation der  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe zum Auftreten starker ligandenzentrierter Charge-Transfer-Banden im sichtbaren Spektralbereich führen. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden die Komplexe  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  und  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$ , in ähnlicher Weise wie der freie Ligand **L5**, mit  $\text{FcPF}_6$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung titriert (Abbildung 3-63).

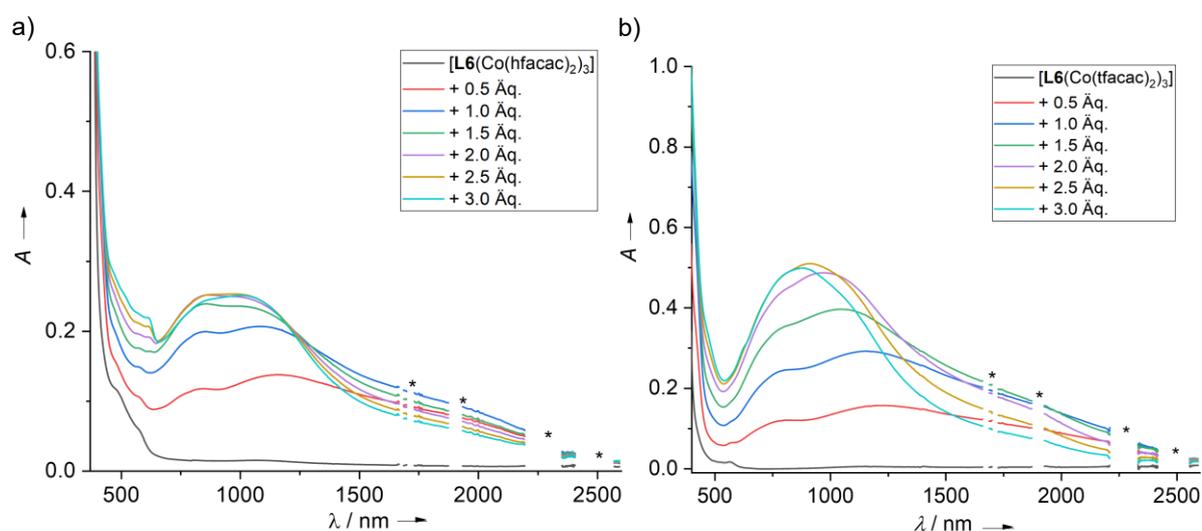


Abbildung 3-63 UV-Vis-Spektren der Redox titration in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung von  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  (a) und  $[\text{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  (b) mit bis zu 3.0 Äq.  $\text{FcPF}_6$ . Die mit Sternchen markierten Bereiche wurden aufgrund starker Absorptionen vom Lösungsmittel, die nicht zu den Verbindungen gehören, entfernt.

Tatsächlich erscheinen in den UV-vis-Spektren bei Zugabe des Oxidationsmittels breite Banden mit Absorptionsmaxima bei etwa 800 nm und 1200 nm, die den gesamten sichtbaren-NIR-Spektralbereich abdecken. Für  $[\mathbf{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  können Maxima bei etwa 840 nm und 1170 nm und für  $[\mathbf{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  bei 770 nm und 1200 nm beobachtet werden. Davon wird die Bande bei niedrigeren Wellenlängen einer ligandenzentrierten elektronischen Anregung ( $\pi\text{-}\pi^*$  mit Charge-Transfer-Charakter) zugeordnet, die der des freien Triptycen-Liganden ähnelt. Die Bande bei größeren Wellenlängen wird dagegen einem Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang von  $\text{Co}^{\text{II}}$  zum oxidierten, dikationischen Liganden zugeordnet. Die Oxidation führt also tatsächlich zu einer Ligandenoxidation. Darüber hinaus ist das Oxidationsmittel  $\text{FcPF}_6$  zu schwach, um die Komplexe weiter zu oxidieren. Weitere Äquivalente fallen die breiten Banden zu einer einzigen bei 880 nm für  $[\mathbf{L6}(\text{Co}(\text{hfacac})_2)_3]$  bzw. 842 nm für  $[\mathbf{L6}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)_3]$  zusammen, was auf mögliche Disproportionierungsreaktionen zurückgeführt werden könnte. Die entstehende Bande bei etwa 600 nm kann nicht-reagiertem  $\text{FcPF}_6$  zugeordnet werden. In Redox-titrations-Experimenten mit den entsprechenden Triphenylen-Liganden konnten zwar auch ligandenzentrierte Oxidationen beobachtet werden, die Änderungen sind jedoch deutlich geringer. Während zwei Banden bei etwa 300 nm und 450 nm zunehmen und eine weitere bei etwa 400 nm abnimmt, können im sichtbaren-NIR-Spektralbereich ab 500 nm bis 1200 nm keine Übergänge beobachtet werden. Daraus folgt die erneute Schlussfolgerung, dass die elektronische Kopplung der drei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten durch die Homokonjugation im Triptycen auch in den Cobalt-Komplexen eine entscheidende Rolle für die optischen Eigenschaften und somit für die elektronische Struktur der Verbindungen einnimmt.

## 4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig zwei Wege untersucht, die elektronische Struktur von Übergangsmetallkomplexen mit guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA) zu steuern: durch die Einführung einer sekundären Koordinationssphäre sowie durch Homokonjugation.

Die Stoffklasse der GFA wurde von der Arbeitsgruppe *Himmel* entwickelt, wobei es sich um starke Elektronendonoren handelt, die durch  $\sigma$ - und  $\pi$ -Beiträge sehr stabile Ligand-Metall-Bindungen ausbilden und selbst in ihrer oxidierten Form Metalle koordinieren können. In mononuklearen Kupfer-Komplexen mit Bisguanidin-Liganden wurden intramolekulare Elektronentransferprozesse (IET) zwischen dem Liganden und dem Metallatom intensiv untersucht. Durch verschiedene intrinsische (Redoxpotential des Liganden und Art der Co-liganden) und extrinsische Faktoren (Temperatur und Lösungsmittelpolarität) konnte die elektronische Struktur der Verbindungen beeinflusst werden. Dabei stand stets die primäre Koordinationssphäre des Metallatoms und den komplexierenden Bisguanidin-Liganden im Fokus der Untersuchungen. Die Einführung einer sekundären Koordinationssphäre stellt somit den ersten, in dieser Arbeit untersuchten Weg dar, die elektronische Struktur von GFA-Übergangsmetallkomplexen zu steuern.

### **Einfluss einer Kronenether-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre**

Als eine solche sekundäre Koordinationssphäre wurden Kronenether ausgewählt, die durch ihren modularen Aufbau Ionen passender Größe komplexieren können. Ein solcher [18]Krone-6-funktionalisierter GFA-Ligand wurde erfolgreich synthetisiert und vollständig charakterisiert (**L1**, Abbildung 4-1). Im Cyclovoltammogramm zeigt sich ein reversibler Zwei-Elektronenschritt mit  $E_{1/2} = -0.40$  V (vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Durch die Umsetzung des Liganden **L1** mit  $\text{KPF}_6$  bzw.  $\text{Ba}(\text{OTf})_2$  gelang die Einlagerung des entsprechenden Kations (Abbildung 4-1). Der Einfluss auf das Redoxpotential äußert sich in einer anodischen Verschiebung des Redoxevents des Liganden ( $\Delta E$ ) von 50 mV für Kalium bzw. 150 mV für Barium. Da die Differenz beim Wechsel von  $\text{K}^+$  zu  $\text{Ba}^{2+}$  um den Faktor 3 steigt, obwohl sich die Ladung lediglich verdoppelt, kann die Ursache für die Änderung des Redoxpotentials auf eine Kombination elektrostatischer und induktive Effekte zurückgeführt werden. Außerdem treten zusätzliche Solvatationseffekte auf.

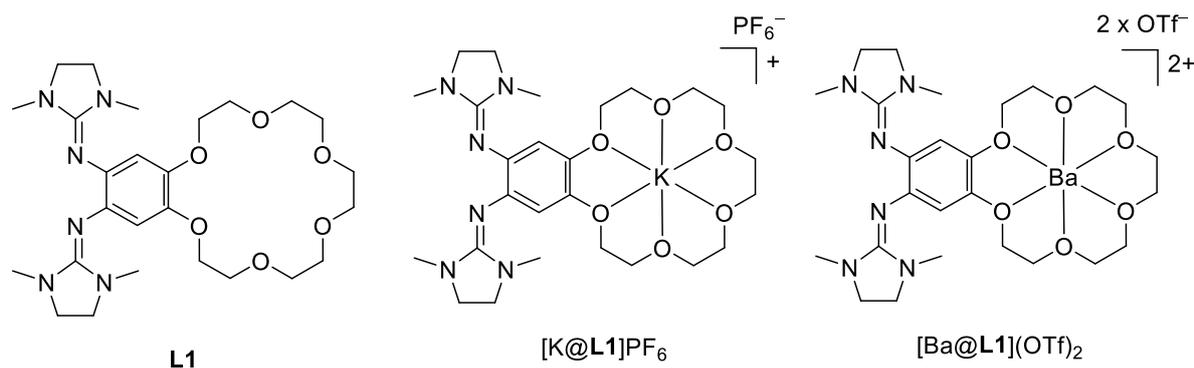
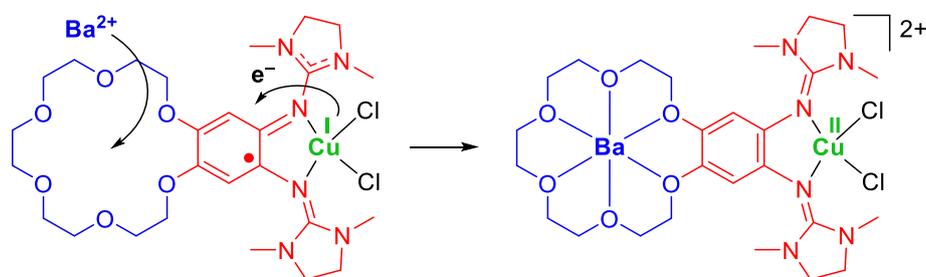


Abbildung 4-1 Die in dieser Arbeit untersuchten neuen Bisguanidin-Liganden mit einer sekundären Koordinationssphäre **L1**,  $[K@L1]PF_6$  und  $[Ba@L1](OTf)_2$ .

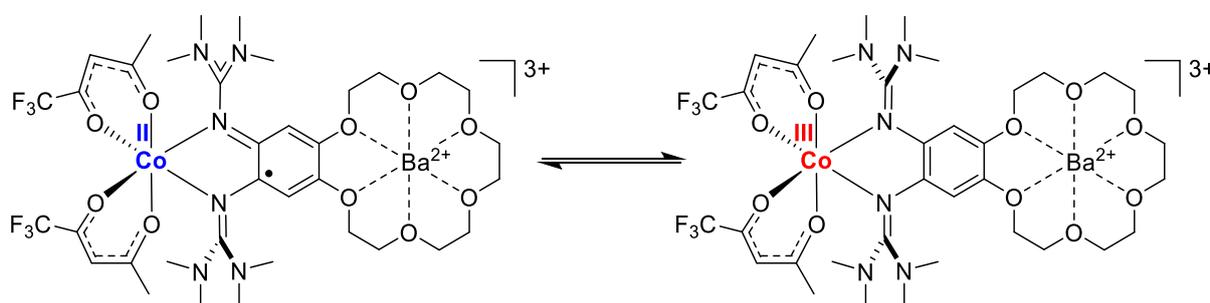
In einem  $CuCl_2$ -Komplex mit dem Liganden **L1** war es möglich, ein *valenztautomerer Gleichgewicht* zu beobachten. Dabei kommt es in einem polaren Lösungsmittel, wie  $CH_3CN$ , zu einem intramolekularen Elektronentransfer (IET) vom Liganden auf das Kupferatom. Die Verbindung ist dann adäquat als  $Cu^I$ -Komplex mit einem radikalischen, monokationischen Bisguanidin-Liganden zu beschreiben. Durch die Einlagerung eines Barium-Dikations kommt es zu einer *drastischen Änderung der elektronischen Struktur* und zur Verschiebung des valenztautomeren Gleichgewichts in Richtung der  $Cu^{II}$ -Spezies mit neutralem Bisguanidin-Liganden (Schema 4-1).



Schema 4-1 Veranschaulichung der drastischen Änderung der elektronischen Struktur, ausgelöst durch die Barium-Einlagerung in die Kronenether-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre.

Formal betrachtet initiiert die Einlagerung des Barium-Dikations einen intramolekularen Elektronentransfer vom Kupferatom zum Bisguanidin-Liganden. *Dies stellt das erste Beispiel dar, bei dem eine Komplexierung durch eine sekundäre Koordinationssphäre nicht nur zu einer anodischen Verschiebung des Liganden und/oder Metall-Redoxpotentials führt, sondern sogar zu einer Änderung des Oxidationszustands des redoxaktiven Metalls (Kupfer).* Die experimentellen Ergebnisse konnten dabei zusätzlich von quantenchemischen Dichtefunktional-Rechnungen gestützt werden.

Diese bemerkenswerte Möglichkeit zur Steuerung der elektronischen Struktur von Koordinationsverbindungen konnte dann auf weitere Übergangsmetalle, wie Cobalt, übertragen werden. Hier war aus vorherigen Arbeiten in der Arbeitsgruppe *Himmel* bereits bekannt, dass die Oxidation von oktaedrisch koordinierten *high-spin*  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen mit verschiedenen Bisguanidin-Liganden in Abhängigkeit von der Art der Acetylacetonat-Coliganden entweder metall- oder ligandenzentriert erfolgen kann. Es war jedoch nicht möglich ein redoxisomeres Gleichgewicht zwischen diesen beiden Zuständen zu beobachten. Die Verwendung des Liganden **L1** konnte einen Einfluss auf eine solche Redoxisomerie durch die sekundäre Koordinationssphäre ermöglichen (Schema 4-2).



Schema 4-2 Mögliche Redoxisomerie eines einfach oxidierten Bisguanidin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexes durch den Einfluss einer sekundären Koordinationssphäre.

Hierfür wurden  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe der Liganden **L1** und  $[\text{Ba@L1}](\text{OTf})_2$  mit acac-, hfacac- und tfacac-Coliganden synthetisiert. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung führt eine einfache Oxidation der Komplexe wie erwartet zu den gleichen Resultaten wie bei verwandten Bisguanidin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen. So erfolgt die Oxidation in den acac-Komplexen metallzentriert, durch die Verwendung von hfacac- und tfacac-Coliganden dagegen ligandenzentriert. *Die Einlagerung eines Barium-Dikations hat dabei keinen Einfluss auf die elektronische Struktur der einfach oxidierten Komplexe.*

Gleichwohl konnte in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung ein *Lösungsmiteleinfluss in den UV-vis-Spektren* der oxidierten Verbindungen beobachtet werden. Die charakteristischen Banden eines radikalischen, monokationischen Bisguanidin-Liganden  $\text{L1}^{\text{+}}$ , der nach einer ligandenzentrierten Oxidation von  $[\text{Ba@L1CoX}_2](\text{OTf})_2$  (mit  $X = \text{hfacac}$  und  $\text{tfacac}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung vorliegt, nehmen in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung deutlich ab und die UV-vis-Spektren ähneln denen von  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen mit einem neutralen Bisguanidin-Liganden. Somit kann vermutet werden, dass es in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung, in Analogie zum  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex, zu einem *intramolekularen Elektronentransfer vom Metallatom auf den Bisguanidin-Liganden kommt und dadurch Einfluss auf die Redoxisomerie genommen werden kann.*

Da die Abnahme der Übergänge im UV-vis-Spektrum jedoch auch in  $[\mathbf{L1Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$  mit einem unkomplexierten Kronenether beobachtet wurde, konnte nicht eindeutig bewiesen werden, dass es sich tatsächlich um eine mögliche Änderung der elektronischen Struktur durch die Einlagerung von  $\text{Ba}^{2+}$  handelt oder um einen reinen Lösungsmittelleffekt, unabhängig von einem komplexierten Barium-Dikation.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit die Erweiterung der sekundären Koordinationssphäre auf Dibenzo-Kronenether untersucht. So wurden verschiedene Tetraguanidine synthetisiert und charakterisiert, die einerseits eine zusätzliche [18]Krone-6-Funktion enthalten (**L2**), andererseits durch Vergrößerung des Kronenethers eine [24]Krone-8-Funktion (**L3** und **L4**, Abbildung 4-2). In den Cyclovoltammogrammen der Liganden zeigt sich jeweils nur ein einziger reversibler Redoxschritt, sodass *die Tetraguanidine als zwei unabhängige Bisguanidin-Einheiten betrachtet werden können*, die über die sekundäre Koordinationssphäre des Kronenethers miteinander verknüpft sind.

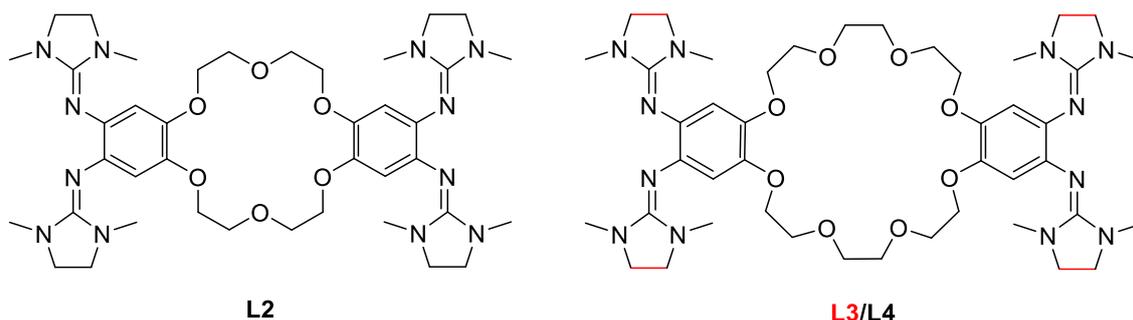


Abbildung 4-2 Die in dieser Arbeit untersuchten Tetraguanidin-Liganden mit einer [18]Krone-6- (**L2**) sowie [24]Krone-8-Funktion (**L3** und **L4**) als sekundäre Koordinationssphäre.

Die anodische Verschiebung durch die Einlagerung eines Kalium-Kations in **L2** beträgt lediglich 30 mV und ist im Vergleich zu **L1** erwartungsgemäß kleiner, da hier zwei Bisguanidine in Wechselwirkung mit der einfachen Ladung des Kations stehen.

Da Dibenzo-[24]Krone-8 in der Literatur als klassischer Makrozyklus für die Bildung von Pseudorotaxanen verwendet wird, wurde dies auch mit den neuen Tetraguanidinen **L3** und **L4** untersucht (Abbildung 4-3). Quantenchemische Untersuchungen konnten dabei vorhersagen, dass sich die elektronische Struktur von dinuklearen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen durch die Bildung eines Pseudorotaxans mit dem Liganden **L3** steuern lässt.

Dies erfolgt auf die gleiche Weise wie bei der Verwendung von **L1** (Schema 4-1). Anstelle eines Barium-Dikations bewirkt jedoch die Komplexbildung einer linearen Komponente die Änderung des Redoxzustands des Kupfer-Komplexes.

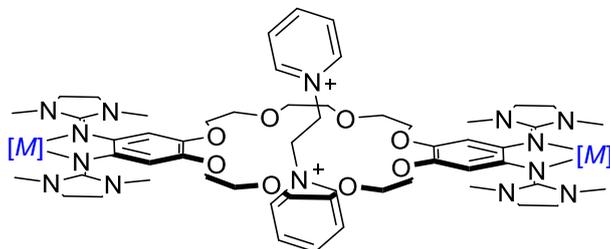


Abbildung 4-3 Möglichkeit zur Bildung eines Pseudorotaxans, bestehend aus dem Tetraguanidin **L3** und einer linearen Einheit, wie einem 1,2-Bis(pyridinium)ethan.

Experimentell konnte in einem dinuklearen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex mit dem Liganden **L3** *keine Valenztautomerie nachgewiesen werden*, wenngleich die intrinsischen (gleiches Redoxpotential wie **L1**, Chlorido-Coliganden) sowie extrinsischen Faktoren (Raumtemperatur und  $\text{CH}_3\text{CN}$  als polares Lösungsmittel) für einen intramolekularen Elektronentransfer von den Bisguanidin-Einheiten auf die Kupferatome sprechen.

Zur Untersuchung der Pseudorotaxan-Bildung wurde als lineare Einheit eine Ethylviologen-Verbindung und ein 1,2-(Bispyridinium)ethan-Derivat synthetisiert. Bei äquimolarer Umsetzung dieser Verbindungen mit dem Liganden **L3** kam es zu einer *Deprotonierung und Zersetzung der linearen Komponenten*. Eine genauere Analyse der dabei entstandenen Produkte, zum Beispiel durch ESR- oder  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, war nicht möglich. Die Koordination von Zink(II)-chlorid durch **L3** verhinderte zwar diese unerwünschte Reaktion, indem die Imin-Stickstoffatome durch die Ligand-Metall-Bindung vor einer Protonierung geschützt wurden, *eine äquimolare Mischung mit dem BPE-Derivat führte jedoch nicht zur Bildung eines Pseudorotaxans*. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten auch nach mehreren Tagen lediglich die Signale der freien Komponenten beobachtet werden.

Gleichwohl eröffnet die Erweiterung auf Dibenzo-Kronenether-Systeme (**L2**), aber vor allem die Vergrößerung der sekundären Koordinationssphäre durch den Einbau einer [24]Krone-8-Funktion (**L3** und **L4**) neue und vielversprechende Anwendungsgebiete solcher Verbindungen. Der Stoffklasse der GFA konnte dadurch erstmals der Weg in die supramolekulare Chemie geebnet werden.

## Einfluss der Homokonjugation als Möglichkeit der Kommunikation von Bisguanidin-Einheiten

Die zweite Strategie dieser Arbeit, die elektronische Struktur von redoxaktiven Guanidin-Verbindungen zu steuern, gelang durch das Phänomen der Homokonjugation. Dabei handelt es sich um die Überlappung konjugierter  $\pi$ -Systeme, die durch eine nicht-konjugierende Gruppe (z. B. ein  $sp^3$ -Kohlenstoffatom) getrennt sind. Mit der Synthese zweier Triptycyn-Derivate mit sechs Guanidinogruppen erfolgte erstmals die Darstellung von *GFA-Liganden*, in denen drei *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten in einer solchen elektronischen Wechselwirkung miteinander stehen (Abbildung 4-4 a). Die Beantwortung der Fragestellung nach einer elektronischen Kommunikation dieser Einheiten durch die Homokonjugation oder einem voneinander unabhängigen Verhalten konnte durch einen Vergleich mit bereits bekannten Hexaguanidino-Triphenylen-Liganden, in denen diese drei Einheiten in direkter Konjugation stehen, bekräftigt werden.

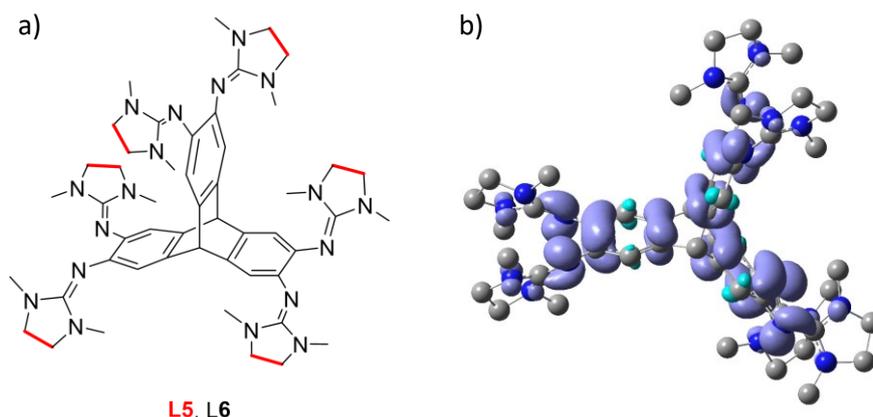


Abbildung 4-4 a) Lewisstrukturen der neuen Hexaguanidino-Triptycyn-Liganden **L5** und **L6** und b) Spindichte-Verteilung des Triplett-Zustands von **L5**<sup>2+</sup> aus quantenchemischen Berechnungen (DFT, B3LYP+D3/def2-TZVP).

Das Cyclovoltammogramm von **L5** zeigt *drei reversible Zwei-Elektronen-Redoxprozesse*. Dies steht im Einklang mit einer Abhängigkeit dieser *o*-Bisguanidinobenzol-Einheiten aufgrund der elektronischen Kopplung durch die Homokonjugation. Auf dieser Grundlage führte die *Oxidation von L5 zu einer paramagnetischen Verbindung, die in ihren optischen Eigenschaften einen intensiven, elektronischen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang mit Charge-Transfer-Charakter aufweist*. Redox-titrations-Experimente mit **L5** konnten durch das Auftreten isosbestischer Punkte zeigen, dass es sich dabei um das Dikation **L5**<sup>2+</sup> handelt. Mit analogen Triphenylen-Liganden konnten solche Beobachtungen nicht gemacht werden, sodass die *Homokonjugation hier eine entscheidende Rolle spielt*. Nach den Ergebnissen der Evans-NMR-Technik populierte die Verbindung bei Raumtemperatur zu 15 % einen Triplettzustand, dessen Spindichte durch die

elektronische Kopplung über das gesamte Molekül delokalisiert ist (Abbildung 4-4 b). Quantenchemische (DFT-)Berechnungen zeigen, dass die drei relevanten elektronischen Zustände von  $L5^{2+}$  (*closed-shell*-Singulett, *open-shell*-Singulett und Triplett) ähnliche Energien aufweisen. Eine antiferromagnetische Kopplung führt dabei zu einem elektronischen Grundzustand als *open-shell*-Singulett.

Anschließend wurden oktaedrische  $Co^{II}$ -Komplexe mit den neuen Liganden **L5** und **L6** synthetisiert. Detaillierte magnetometrische Messungen (SQUID und Tieftemperatur-ESR) konnten zeigen, dass es sich bei den Verbindungen um *high-spin Komplexe mit neun ungepaarten Elektronen handelt*. Die Wahl von hfacac- und tfacac-Coliganden führte in Redox-titrations-Experimenten mit Ferroceniumhexafluorophosphat als Oxidationsmittel erwartungsgemäß zu *ligandenzentrierten Redoxprozessen und zum Auftreten starker Charge-Transfer Übergänge im sichtbaren-NIR-Spektralbereich bei etwa 800 nm und 1200 nm*. Die Bande höherer Energie wird in Analogie zu **L5** einer ligandenzentrierten elektronischen Anregung ( $\pi$ - $\pi^*$ ) zugeschrieben, die andere Bande jeweils einem Charge-Transfer-Übergang zwischen  $Co^{II}$  und dem partiell oxidierten Liganden. In den entsprechenden Triphenylen-Komplexen konnten solche Übergänge nicht beobachtet werden und so *wird der elektronischen Kopplung der o-Bisguanidinobenzol-Einheiten durch die Homokonjugation eine bedeutende Rolle bei der Steuerung der elektronischen Struktur und den optischen Eigenschaften zuteil*.

# 5. Experimenteller Teil

## 5.1. Allgemeine Angaben

### 5.1.1. Arbeitsmethoden

Sofern nicht anders angegeben wurden alle hier beschriebenen Reaktionen unter Argon-Atmosphäre und unter Verwendung der Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Das Argon-Gas wurde zur Entfernung von H<sub>2</sub>O-Resten über eine Phosphorpentoxid-Säule geleitet und unter Verwendung eines beheizten Kupfer-Katalysators von O<sub>2</sub>-Resten befreit. Chemikalien mit besonderer Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurden in den Gloveboxen *LABmaster DP MB-20-G* bzw. *LABstar MB-10-G* der Firma *MBraun* gelagert und eingewogen.

### 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 Herstellerfirmen (*aber GmbH*, *Sigma Aldrich*, *Acros Organics*, *TCI Deutschland GmbH* oder *Fluorochem*) erworben und in der Regel ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden direkt aus der Lösungsmitteltrocknungsanlage *MB SPS 800* von *MBraun* entnommen beziehungsweise bereits trocken erworben. In den Lösungsmitteln gelöster Sauerstoff wurde durch wiederholte Ausfrier-Evakuierungs-Prozesse (freeze-pump-thaw) oder einen Gasaustausch (Durchleiten von Argon im Ultraschallbad) entfernt. Alle Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurde von *Deutero GmbH* oder *Euriso Top* bezogen, ebenfalls entgast und über Molekularsieb gelagert.

### 5.1.3. Analytische Methoden

#### 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 GmbH durchgeführt.

#### Kernresonanzspektroskopie

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden an den Geräten *Bruker Avance DPX* (200.13 MHz, 4.7 Tesla), *Bruker Avance II* (399.89 MHz, 9.4 Tesla) und *Bruker Avance III* (600.13 MHz, 14.1 Tesla) aufgenommen. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an den Geräten *Bruker Avance II* (100.55 MHz) und *Bruker Avance III* (150.92 MHz) gemessen. Alle Messungen fanden 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  $\delta$  sind in ppm angegeben und die Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel als Sekundärreferenzen genutzt ( $\delta = 2.50$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>), 1.94 (CD<sub>3</sub>CN), 5.32 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ppm). Alle <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Informationen über die Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale wurden aus DEPT-135-Spektren sowie 2D-Korrelationsexperimenten (<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-HSQC- und <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-HMBC) gewonnen. Die Multiplizitäten der NMR-Signale wurde mit folgenden üblichen Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), m (Multipllett). NMR-Experimente nach der Evans-Methode<sup>[172-173]</sup> wurden an dem Gerät *Bruker Avance II* durchgeführt. Die Visualisierung der Spektren erfolgte mit der Bruker Software TopSpin.<sup>[174]</sup>

#### UV-vis-Spektroskopie

Die UV-vis-Spektren wurden mit einem *VARIAN Cary 5000* UV/Vis-NIR-Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten in verdünnter Lösung (ca. 10<sup>-5</sup> M) der jeweils angegebenen Lösungsmittel in Quarzglasküvetten. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm Origin.<sup>[175]</sup>

## 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-Elektrode (Elektrolyt 3.0 M KCl-Lösung). Als Leitsalz wurde *n*-Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (10<sup>-1</sup> M) und als Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN (Analyt ca. 10<sup>-3</sup> M) verwendet. Die Cyclovoltammogramme wurden extern gegen das Redoxpaar Fc<sup>+</sup>/Fc referenziert. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm Origin.<sup>[175]</sup>

## ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren (X-Band, ~9.63 GHz) wurden an einem *Bruker ELEXSYS E500* ESR-Spektrometer 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, in Lösung oder als Feststoff aufgenommen. Die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten dabei in einer Kapillare  $\varnothing \approx 1$  mm. Tieftemperaturmessungen wurden direkt im ESR-Quarzglasröhrchen in gefrorener Lösung durchgeführt. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm Origin.<sup>[175]</sup>

## 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  $\chi T$  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. Eine Korrektur des diamagnetischen Anteils der Probe erfolgte mit Hilfe der Pascal-Konstanten.<sup>[176]</sup> Die graphische Auswertung der Daten erfolgte mit den Programmen *JulX*<sup>[171]</sup> und Origin.<sup>[175]</sup>

### 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<sup>+</sup>-Spektren erfolgte an den Geräten *BRUKER ApexQe hybrid 9.4T FT-ICR* sowie *FINNIGAN LCQ quadrupole ion trap*.

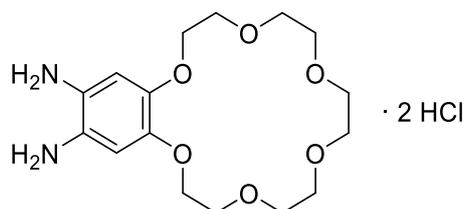
### Kristallstrukturanalyse

Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertem Polyetheröl aufgenommen und auf einer Kryo-Schlaufe fixiert. Die Messungen erfolgten mit einem *Bruker D8 Venture, dual source* (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Mikrofokus-Röntgenröhre, Photon III-Detektor) oder einem *Nonius Kappa CCD* (graphitmonochromierte Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung). Außerdem wurden Messungen im strukturanalytischen Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg von Prof. Dr. Hubert Wadepohl an einem *Agilent Supernova-E CCD* (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Mikrofokus-Röntgenröhren und Mehrschicht-Röntgenoptiken) durchgeführt. Volle Schalen von Intensitätsdaten wurden bei niedriger Temperatur aufgenommen und die Strukturen aus den Datensätzen von Dr. Elisabeth Kaifer (*Bruker D8 Venture* und *Nonius Kappa CCD*) oder Prof. Dr. Hubert Wadepohl (*Agilent Supernova-E CCD*) mit direkten Methoden gelöst. Die gemessenen Daten wurden mit Standard Nonius und Bruker Software (SAINT, APEX3) verarbeitet.<sup>[177-178]</sup> Multiscan-Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt.<sup>[179]</sup> Die Strukturen konnten durch intrinsische Phasierung gelöst<sup>[180]</sup> und mit dem Softwarepaket SHELXTL (Version 2014/6 und 2018/3) verfeinert werden.<sup>[180-183]</sup> Die graphische Bearbeitung der Daten während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde mit OLEX2 durchgeführt.<sup>[184]</sup> Allen Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope Auslenkungsparameter zugewiesen. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden an die berechneten Positionen gesetzt und mit einem *riding*-Modell verfeinert. Stickstoffgebundene Wasserstoffatome wurden mit verschiedenen Fourier-Synthesen lokalisiert und entweder vollständig oder mit entsprechendem Abstand und/oder Symmetrie verfeinert. Zur endgültigen Auswertung und graphischen Darstellung der Strukturdaten wurde das Programm Mercury verwendet.<sup>[185]</sup> Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können vom *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) unter Angabe der entsprechenden CCDC-Nummern bezogen werden.<sup>[186]</sup> Die Details aller kristallographischen Messungen und der erhaltenen Strukturen sind in Anhang D aufgeführt.

### 5.1.4. Quantenchemische Rechnungen

Die durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden mit dem Programm Turbomole 7.5 bzw. dessen Vorgängerversionen durchgeführt.<sup>[187-189]</sup> Für Dichtefunktional-Rechnungen wurde der Basissatz def2-SVP oder def2-TZVP<sup>[190]</sup> in Kombination mit dem B3LYP-Funktional<sup>[191-193]</sup> sowie der Dispersionskorrektur D3<sup>[194]</sup> verwendet. Die Strukturoptimierungen wurden mit der RI-Näherung<sup>[195]</sup> in Verbindung mit den entsprechenden Basissätzen<sup>[196]</sup> sowie der multipolbeschleunigten RI-Näherung (MARI-J)<sup>[197]</sup> berechnet. Ausgangspunkte für die Geometrieoptimierungen stellen jeweils die experimentell erhaltenen Kristallstrukturen oder die mittels Avogadro<sup>[198]</sup> manuell erstellten Strukturen dar. Die Abweichung zwischen quantenmechanisch berechneter und experimentell bestimmter Struktur wurde mit dem Programm aRMSD bestimmt.<sup>[154]</sup> Für die optimierten Strukturen wurde im Anschluss eine Frequenzanalyse<sup>[199]</sup> auf dem Niveau der Strukturoptimierung durchgeführt, um die entsprechenden Strukturen als Minima auf ihrer Energiepotentialhyperfläche zu charakterisieren. Alle berechneten Strukturen stellen, sofern nicht anders vermerkt, Energieminima dar und zeigen keine imaginären Frequenzen. Zur Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten wurde das *conductor-like screening model* (COSMO)<sup>[200]</sup> verwendet. Durch NPA (*natural population analysis*)<sup>[201]</sup> ermittelte Spinbesetzungszahlen (als Differenz zwischen der Population natürlicher  $\alpha$ - und  $\beta$ -Atomorbitale) wurden mit Hilfe der in Turbomole implementierten NBO-Besetzungsanalyse ermittelt (auf B3LYP+D3/def2-TZVP-Niveau). Zur Interpretation und Simulation von UV-vis-Spektren wurden vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken mit Hilfe zeitabhängiger TDDFT-Untersuchungen<sup>[202-204]</sup> auf CAM-B3LYP<sup>[205]</sup>/def2-SVP-Niveau ohne Dispersionskorrektur durchgeführt, wobei in der Regel die 30 niedrigsten Anregungen berücksichtigt wurden. Die Berechnung der magnetischen Austauschkopplung erfolgte über den „Broken-Symmetry“-Ansatz.<sup>[206-208]</sup> Dazu wurde zusätzlich und ausgehend vom *high-spin*-Zustand (HS) der gebrochen-symmetrische Zustand (*broken symmetry*, BS) berechnet und optimiert. Die Konvergenz des gewünschten BS-Zustands wurde durch den Spinerwartungswert sowie eine Populationsanalyse überprüft. Die magnetische Austauschkopplungskonstante  $J$  wurde schließlich mit Hilfe der „Yamaguchi“-Formel, welche den Grad der Spinkontamination berücksichtigt, abgeschätzt.<sup>[169]</sup> Die Visualisierung der Orbitalgrenzflächen oder Spindichtepopulationen erfolgte mit Hilfe der Programme Iboview<sup>[209]</sup> und GaussView.<sup>[210]</sup>

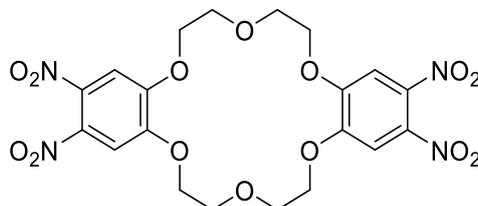


**5,6-Diaminobenzo-[18]Krone-6-dihydrochlorid<sup>[150]</sup>**

Zu einer Suspension von 5,6-Dinitrobenzo-[18]Krone-6 (2.00 g, 5.00 mmol) und Palladium auf Aktivkohle (10 %ig, 571 mg) in 80 ml Ethanol wurde Hydrazin-Monohydrat (2.30 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend unter Lichtausschluss 2 h bei 80 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazin über Nacht im Vakuum entfernt. In einem von der Literaturvorschrift<sup>[150]</sup> abweichenden, zusätzlichen Schritt wurde das Diamin aufgrund der Luftempfindlichkeit in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 2 M HCl in Et<sub>2</sub>O (10.00 ml) versetzt. Das entsprechende Dihydrochlorid konnte nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten als farbloser Feststoff erhalten werden (1.79 g, 4.72 mmol, 94 %).

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

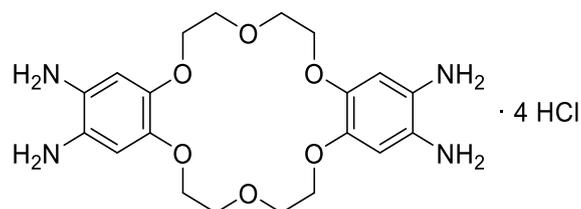
$\delta$  = 6.74 (s, 2H, *H<sub>Ar</sub>*), 4.00-3.95 (m, 4H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.76-3.71 (m, 4H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.58-3.52 (m, 12H, *OCH<sub>2</sub>*) ppm.

**2,3,12,13-Tetranitrodibenzo-[18]Krone-6<sup>[211]</sup>**

Zu einer Lösung von Dibenzo-[18]Krone-6 (2.00 g, 5.55 mmol) in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde langsam konzentrierte  $\text{HNO}_3$  zugetropft (4.8 ml). Anschließend wurde konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.4 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gelbe Präzipitat wurde isoliert, mit 3 x 30 ml Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet (1.53 g, 2.83 mmol, 51 %).

$^1\text{H-NMR}$  (199.87 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

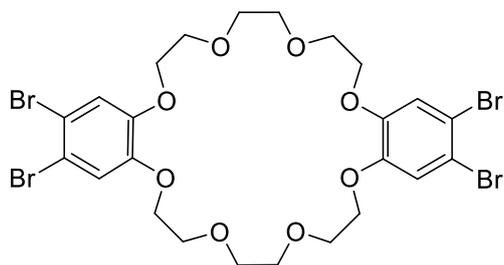
$\delta = 7.53$  (s, 4H,  $H_{\text{Ar}}$ ),  $4.29$  (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ),  $3.91$  (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ) ppm.

**2,3,12,13-Tetraminodibenzo-[18]Krone-6<sup>[211]</sup>**

Zu einer Suspension von 2,3,12,13-Tetranitrodibenzo-[18]Krone-6 (1.20 g, 2.22 mmol) und Palladium auf Aktivkohle (10 %ig, 181 mg) in 80 ml CH<sub>3</sub>CN wurde bei 40 °C Ölbadtemperatur Hydrazin-Monohydrat (1.72 ml) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend unter Lichtausschluss 6 h bei 80 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach Filtration und Waschen des Rückstands mit 3 x 3 ml Methanol wurden alle flüchtigen Komponenten über Nacht entfernt. Das luftempfindliche Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden (162 mg, 506 µmol, 23 %).

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

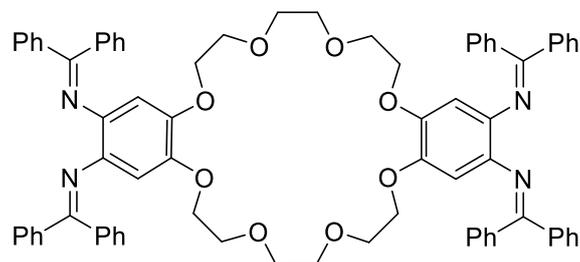
$\delta$  = 6.24 (s, 4H, *H*<sub>Ar</sub>), 4.10 (s, 8H, *NH*<sub>2</sub>), 3.90 (m, 8H, *OCH*<sub>2</sub>), 3.77 (m, 8H, *OCH*<sub>2</sub>) ppm.

**2,3,16,17-Tetrabromodibenzo-[24]Krone-8<sup>[166]</sup>**

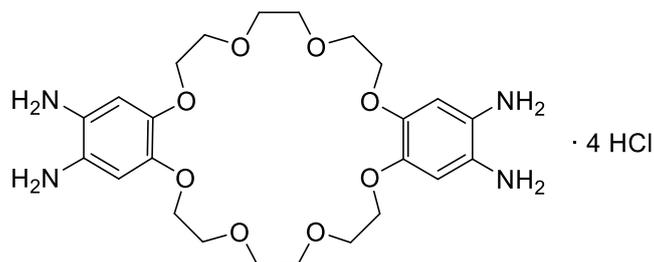
Dibenzo-[24]Krone-8 (500 mg, 1.1 mmol) wurde in 12 ml DMF gelöst und NBS (876 mg, 4.9 mmol, 4.4 Äq.) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 36 ml Wasser wurde das gebildete Präzipitat filtriert und mit 100 ml Wasser sowie 3 x 5 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der farblose Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet (560 mg, 0.7 mmol, 65 %).

<sup>1</sup>H-NMR (600.18 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 7.06 (s, 4H, *H*<sub>Ar</sub>), 4.10 (t, 8H, *OCH*<sub>2</sub>), 3.89 (t, 8H, *OCH*<sub>2</sub>), 3.79 (s, 8H, *OCH*<sub>2</sub>) ppm.

***N,N,N,N*-Tetrakis(diphenylmethyl)dibenzo-[24]Krone-8-2,3,16,17-tetramin**

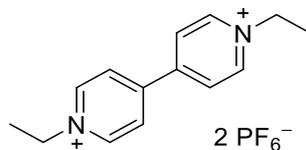
NaO<sup>t</sup>Bu (344 mg, 3.6 mmol), *rac*-BINAP (54 mg, 0.09 mmol) und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (39 mg, 0.04 mmol) wurde in 15 ml abs. Toluol gelöst. Die Lösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt, ehe 2,3,16,17-Tetrabromodibenzo-[24]Krone-8 (540 mg, 0.71 mmol) portionsweise zugegeben wurde. Nach weiteren 5 min Rühren wurde Benzophenonimin (0.52 ml, 3.11 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 18 h bei 80 °C Ölbadtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt und der viskose Rückstand wurde in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Nach Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung oder Analytik eingesetzt.

**2,3,16,17-Tetraminodibenzo-[24]Krone-8-tetrahydrochlorid**

Das Rohprodukt der Buchwald-Hartwig-Kupplung (~820 mg, 0.7 mmol) wurde in 15 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 5.7 ml 2 M HCl wurde die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Präzipitat wurde anschließend filtriert, mit 3 x 5 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als grünlicher Feststoff erhalten werden (383 mg, 0.59 mmol, 83 % bezogen auf die Tetrabromo-Verbindung).

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta$  = 6.69 (s, 4H, *H<sub>Ar</sub>*), 3.96 (m, 8H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.73 (t, 8H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.63 (s, 8H, *OCH<sub>2</sub>*) ppm.

**Ethylviologen-dihexafluorophosphat<sup>[167]</sup>**

Zu einer Lösung von Ethylviologen-dibromid (511 mg, 1.37 mmol) in 5 ml Wasser wurde KPF<sub>6</sub> (872 mg, 4.74 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde der farblose Feststoff mit 50 ml Wasser und 25 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (587 mg, 1.16 mmol, 85 %).

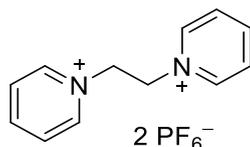
<sup>1</sup>H-NMR (399.89 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

$\delta$  = 8.92 (d, 4H, *H<sub>Ar</sub>*), 8.39 (d, 4H, *H<sub>Ar</sub>*), 4.68 (q, 4H, *CH<sub>2</sub>*), 1.65 (t, 6H, *CH<sub>3</sub>*) ppm.

**Elementaranalyse** (C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>):

ber.: C: 33.35 % H: 3.60 % N: 5.56 %

gef.: C: 33.65 % H: 3.95 % N: 5.56 %.

**1,2-Bis(pyridinium)ethan-dihexafluorophosphat<sup>[164]</sup>**

Eine Lösung von 1,2-Dibromoethan (0.25 ml, 0.55 g, 2.90 mmol) und Pyridin (0.5 ml, 0.49 g, 6.19 mmol) in 5 ml CH<sub>3</sub>CN wurde 24 h bei einer Ölbadtemperatur von 70 °C gerührt. Der gebildete Feststoff wurde isoliert und mit 6 ml CH<sub>3</sub>CN sowie mit 3 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Das Rohprodukt (226 mg, 0.65 mmol) wurde anschließend in 5 ml Wasser gelöst und anschließend KPF<sub>6</sub> (426 mg, 2.31 mmol) sowie weitere 5 ml Wasser zugegeben. Die Suspension wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde der farblose Feststoff mit 25 ml Wasser und 15 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (276 mg, 0.58 mmol, 20 % bezogen auf 1,2-Dibromoethan).

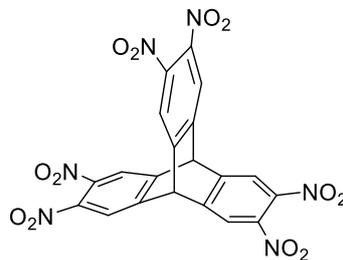
<sup>1</sup>H-NMR (399.89 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

δ = 8.62 (m, 6H, H<sub>A</sub>), 8.10 (m, 4H, H<sub>A</sub>), 5.07 (s, 4H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse** (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>):

ber.: C: 30.27 %    H: 2.96 %    N: 5.88 %

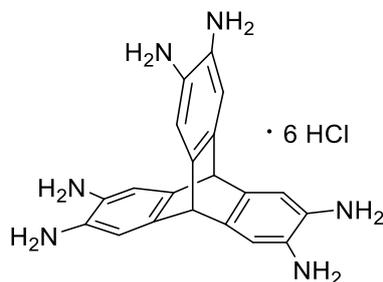
gef.: C: 30.68 %    H: 3.43 %    N: 5.80 %.

**2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycen<sup>[212]</sup>**

Rauchende HNO<sub>3</sub> (9.6 ml) wurde im Eisbad auf 0 °C gekühlt und langsam konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2.4 ml) zugetropft. Triptycen (1.02 g, 3.99 mmol) wurde portionsweise zugegeben und die orange Reaktionsmischung bei 85 °C Ölbadtemperatur 18 h gerührt, wobei bereits nach wenigen Minuten ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension zu 200 ml Wasser gegeben und weitere 5 min gerührt. Der Feststoff wurde filtriert, mit 3 x 20 ml Wasser gewaschen und an Luft getrocknet (2.02 g, 3.84 mmol, 96 %). Dieses Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta = 8.44$  (s, 6H,  $H_{Ar}$ ),  $6.68$  (m, 2H,  $H_{Brücke}$ ) ppm.

**2,3,6,7,14,15-Hexaminotriptycen-hexahydrochlorid<sup>[212]</sup>**

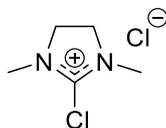
Eine Suspension von 2,3,6,7,14,15-Hexaminotriptycen (2.02 g, 3.84 mmol) und SnCl<sub>2</sub> (24.2 g, 127.6 mmol, 33 Äq.) in 220 ml Ethanol und 96 ml konzentrierte HCl wurde bei 90 °C Ölbadtemperatur 23 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung (farbloser Feststoff in oranger Lösung) filtriert und der Rückstand mit 3 x 20 ml konzentrierter HCl und 3 x 20 ml THF gewaschen. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (2.52 g, 3.66 mmol, 95 %).

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta = 7.16$  (s, 6H,  $H_{Ar}$ ),  $5.46$  (m, 2H,  $H_{Brücke}$ ) ppm.

## 5.2.2. Synthese der aktivierten Harnstoffe

### 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid<sup>[113]</sup>

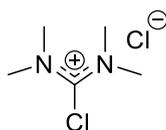


In 30 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde 1,3-Dimethylimidazol-2-on (4.2 ml, 4.44 g, 38.9 mmol) vorgelegt und Oxalylchlorid (16.7 ml, 24.65 g, 194.20 mmol, 5 Äq.) zugegeben. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 18 h bei 70 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 8 x 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (6.25 g, 37.00 mmol, 95 %) und als 1 M Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei -18 °C gelagert.

<sup>1</sup>H-NMR (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 4.24 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.23 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ) ppm.

### 2-Chloro-tetramethyl-formamidiniumchlorid<sup>[16]</sup>



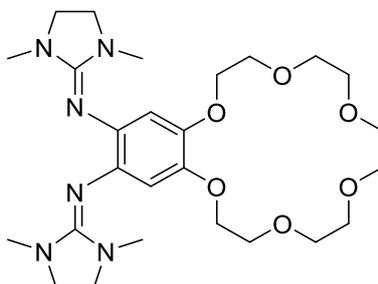
Oxalylchlorid (18 ml, 26.57 g, 209.3 mmol, 5 Äq.) wurde zu einer Lösung von *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (5 ml, 4.85 g, 41.8 mmol) in 30 ml  $\text{CHCl}_3$  gegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde 16 h bei 70 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 6 x 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (6.44 g, 37.62 mmol, 90 %). Das Produkt wird als 1 M Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei -18 °C gelagert.

<sup>1</sup>H-NMR (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 3.23 (s,  $\text{NCH}_3$ ) ppm.

### 5.2.3. Synthese der Liganden

#### Ligand L1



Eine Lösung von 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (6.3 ml, 1 M in CH<sub>3</sub>CN, 2.5 Äq.) wurde langsam zu einer eisgekühlten Suspension (0 °C) von 5,6-Diaminobenzo-[18]Krone-6-dihydrochlorid (1.1 g, 2.53 mmol) in 28 ml CH<sub>3</sub>CN. NEt<sub>3</sub> (3.5 ml, 10 Äq.) wurde zugegeben und die rote Reaktionsmischung wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Filtrat wurde eine methanolische Lösung von Natriummethanolat (2.8 ml, 5.4 M in CH<sub>3</sub>OH, 6.0 Äq.) zugetropft und flüchtige Komponenten danach im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und nach Filtration wurden 10 ml entgastes Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 2 x 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der viskose Rückstand bei 45 °C Ölbadtemperatur in 50 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen und das Filtrat bei -18 °C gelagert. Der gelbliche Niederschlag wurde isoliert und im Vakuum getrocknet (0.58 mg, 1.1 mmol, 43 %). Kristalle konnten durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 6.46 (s, 2H, *H*<sub>Ar</sub>), 4.07 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.87 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.77-3.75 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.73-3.71 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.69 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.19 (s, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2.63 (s, 12H, NCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 153.9 (*C*<sub>q,guan</sub>), 143.3 (*C*<sub>q,arom</sub>), 135.3 (*C*<sub>q,arom</sub>), 110.2 (CH<sub>arom</sub>), 70.9 (OCH<sub>2</sub>), 70.2 (OCH<sub>2</sub>), 69.5 (OCH<sub>2</sub>), 48.6 (NCH<sub>2</sub>), 34.9 (NCH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse** (C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>):

ber.: C: 58.41 % H: 7.92 % N: 15.72 %

gef.: C: 58.33 % H: 8.05 % N: 15.86 %.

---

**HR-MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH):

$m/z = 535.3237$  ([L1+H]<sup>+</sup>, 100%),  $557.3059$  ([L1+Na]<sup>+</sup>, 59.5%).

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 1.04 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm):

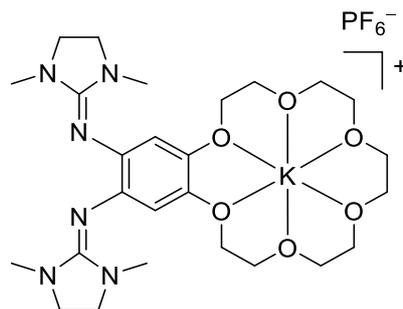
$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 232 (24134), ~276 (7913, Schulter), 324 (7980) nm.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.40$  (rev. 2e<sup>-</sup>, -0.35/-0.44) V.

**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.32$  (rev. 2e<sup>-</sup>, -0.22/-0.42) V.

**[K@L1]PF<sub>6</sub>**

Eine Lösung von **L1** (91 mg, 0.17 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde zu einer Lösung von KPF<sub>6</sub> (46 mg, 252 μmol, 1.5 Äq.) in 5 ml CH<sub>3</sub>OH gegeben und die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und durch Filtration von überschüssigem KPF<sub>6</sub> getrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt konnte als blass-gelber Feststoff erhalten werden (0.11 mg, 0.15 mmol, 88 %). Kristalle konnten durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden.

**C,H,N-Analyse** (C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>KN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P):

ber.: C: 43.45 % H: 5.89 % N: 11.69 %  
 gef.: C: 43.38 % H: 5.89 % N: 11.39 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 6.41 (s, 2H, *H<sub>Ar</sub>*), 4.09-4.07 (m, 4H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.83-3.81 (m, 4H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.70-3.68 (m, 4H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.65-3.63 (m, 8H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.20 (s, 8H, *NCH<sub>2</sub>*), 2.63 (s, 12H, *NCH<sub>3</sub>*) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 154.1 (*C<sub>q,guan</sub>*), 140.9 (*C<sub>q,arom</sub>*), 134.7 (*C<sub>q,arom</sub>*), 107.0 (*CH<sub>arom</sub>*), 70.0 (*OCH<sub>2</sub>*), 69.9 (*OCH<sub>2</sub>*), 69.8 (*OCH<sub>2</sub>*), 69.0 (*OCH<sub>2</sub>*), 66.6 (*OCH<sub>2</sub>*), 48.6 (*NCH<sub>2</sub>*), 34.8 (*NCH<sub>3</sub>*) ppm.

**MS** (MALDI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

*m/z* = 535.294 ([**L1**+H]<sup>+</sup>, 100%), 573.243 ([**L1**+K]<sup>+</sup>, 11.2%).

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *c* = 0.98 · 10<sup>-4</sup> M, *d* = 1 cm):

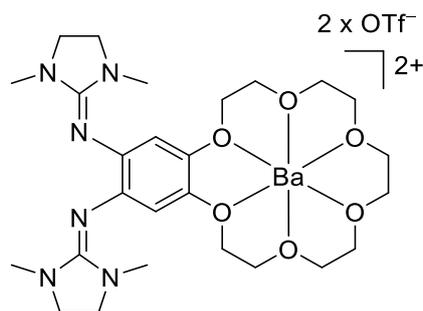
λ<sub>max</sub> (ε in l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>) = 231 (22652), ~275 (7607), 326 (8020) nm.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.35$  (rev. 2e<sup>-</sup>, -0.30/-0.39) V.

**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.32$  (rev. 2e<sup>-</sup>, -0.22/-0.42) V.

**[Ba@L1](OTf)<sub>2</sub>**

Eine Suspension von L1 (70 mg, 0.13 mmol) und Bariumtriflat (57 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) in 7 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das blass-gelbe Produkt mit 3 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (106 mg, 0.11 mmol, 83 %).

**C,H,N-Analyse** (C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>BaF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>):

ber.: C: 34.67 % H: 4.36 % N: 8.66 %

gef.: C: 34.39 % H: 4.58 % N: 8.56 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 6.48 (s, 2H, *H<sub>Ar</sub>*), 4.23-4.21 (m, 4H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.99-3.98 (m, 4H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.88-3.87 (m, 4H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.82 (s, 8H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.24 (s, 8H, *NCH<sub>2</sub>*), 2.64 (s, 12H, *NCH<sub>3</sub>*) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 154.4 (*C<sub>q,guan</sub>*), 140.1 (*C<sub>q,arom</sub>*), 121.4 (*CF<sub>3</sub>*), 119.3 (*C<sub>q,arom</sub>*), 107.4 (*CH<sub>arom</sub>*), 70.5 (*OCH<sub>2</sub>*), 70.1 (*OCH<sub>2</sub>*), 70.0 (*OCH<sub>2</sub>*), 69.5 (*OCH<sub>2</sub>*), 67.3 (*OCH<sub>2</sub>*), 48.6 (*NCH<sub>2</sub>*), 34.7 (*NCH<sub>3</sub>*) ppm.

**HR-MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

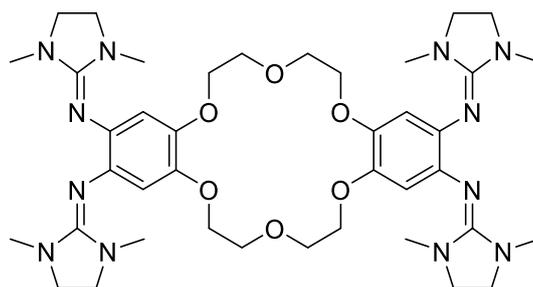
*m/z* = 535.3227 ([L1+H]<sup>+</sup>, 100%).

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *c* = 1.12 · 10<sup>-4</sup> M, *d* = 1 cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>) = 232 (21821), 275 (8291), 321 (6737) nm.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV · s<sup>-1</sup>):

*E*<sub>1/2</sub> = -0.25 (rev. 1e<sup>-</sup>, -0.17/-0.33) V.

**Ligand L2**

Eine Lösung von 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (2.9 ml, 1 M in CH<sub>3</sub>CN, 6 Äq.) wurde zu einer eisgekühlten Lösung (0 °C) von 2,3,12,13-Tetraminodibenzo-[18]Krone-6 (200 mg, 476 µmol) in 35 ml CH<sub>3</sub>CN gegeben und NEt<sub>3</sub> (1.6 ml, 24 Äq.) zuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine methanolische Lösung von Natriummethanolat (2.3 ml, 5.4 M in CH<sub>3</sub>OH, 26 Äq.) wurde zum Filtrat gegeben und alle flüchtigen Komponenten über Nacht im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 30 ml entgastem Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 2 x 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 ml Et<sub>2</sub>O bei 50 °C Ölbadtemperatur gewaschen und anschließend aus 4 ml CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert. Nach Filtration und Trocken im Vakuum konnte das Produkt als beiger Feststoff erhalten werden (172 mg, 214 µmol, 45 %).

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

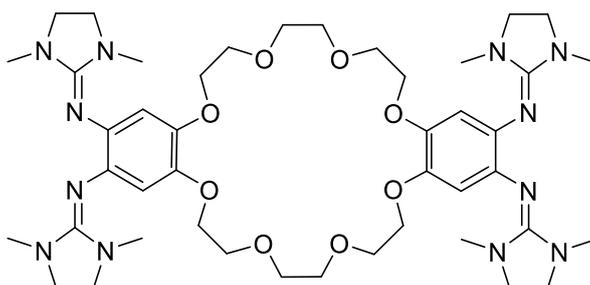
δ = 6.45 (s, 4H, *H<sub>Ar</sub>*), 4.08 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.18 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.16 (s, 16H, NCH<sub>2</sub>), 2.59 (s, 24H, NCH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse** (C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>):

ber.: C: 59.68 % H: 7.51 % N: 20.88 %  
 gef.: C: 58.80 % H: 8.16 % N: 21.11 %.

**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

*E*<sub>1/2</sub> = -0.41 (rev. -0.35/-0.46) V.

**Ligand L3**

Eine gekühlte Lösung von 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (6.6 ml, 1 M in CH<sub>3</sub>CN, 5.5 Äq.) wurde zu einer eisgekühlten Lösung (0 °C) von 2,3,16,17-Tetraminodibenzo-[24]Krone-8-tetrahydrochlorid (784 mg, 1.2 mmol) und NEt<sub>3</sub> (3.4 ml, 20 Äq.) in 25 ml CH<sub>3</sub>CN getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 32 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine methanolische Lösung von Natriummethanolat (2.7 ml, 5.4 M in CH<sub>3</sub>OH, 12 Äq.) wurde zum Filtrat gegeben und alle flüchtigen Komponenten über Nacht im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Wasser gelöst und mit 7 x 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration im Vakuum entfernt (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde mit 3 x 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen). Lösungsmittelreste konnten entfernt werden, indem das Rohprodukt mit 10 ml *n*-Hexan bei 80 °C Ölbadtemperatur gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. So konnte ein gelblicher Feststoff erhalten werden (697 mg, 0.78 mmol, 65 %). Kristalle konnten durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 6.31 (s, 4H, *H<sub>Ar</sub>*), 4.02 (t, 8H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.79 (t, 8H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.73 (s, 8H, *OCH<sub>2</sub>*), 3.16 (s, 16H, *NCH<sub>2</sub>*), 2.59 (s, 24H, *NCH<sub>3</sub>*) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 153.6 (*C<sub>q,guan</sub>*), 142.9 (*C<sub>q,arom</sub>*), 135.5 (*C<sub>q,arom</sub>*), 109.8 (*CH<sub>arom</sub>*), 70.9 (*OCH<sub>2</sub>*), 70.1 (*OCH<sub>2</sub>*), 69.6 (*OCH<sub>2</sub>*), 48.5 (*NCH<sub>2</sub>*), 34.5 (*NCH<sub>3</sub>*) ppm.

**Elementaranalyse** (C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>):

ber.: C: 59.17 % H: 7.67 % N: 18.82 %

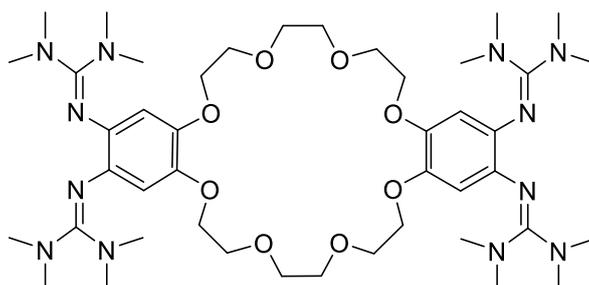
gef.: C: 59.44 % H: 7.42 % N: 19.32 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 2.24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 271 (11984), 321 (10053) nm.

**CV** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

$E_{1/2} = -0.39$  (rev.  $4e^-$ ,  $-0.32/-0.45$ ) V.

**Ligand L4**

Eine gekühlte Lösung von 2-Chloro-tetramethyl-formamidiniumchlorid (6 ml, 1 M in CH<sub>3</sub>CN, 5.5 Äq.) wurde zu einer eisgekühlten Lösung (0 °C) von 2,3,16,17-Tetraminodibenzo-[24]Krone-8-tetrahydrochlorid (725 mg, 1.1 mmol) und NEt<sub>3</sub> (3.1 ml, 20 Äq.) in 25 ml CH<sub>3</sub>CN getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 32 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine methanolische Lösung von Natriummethanolat (2.4 ml, 5.4 M in CH<sub>3</sub>OH, 12 Äq.) wurde zum Filtrat gegeben und alle flüchtigen Komponenten über Nacht im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 30 ml Wasser gelöst und mit 6 x 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration im Vakuum entfernt (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde mit 3 x 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen). Lösungsmittelreste konnten entfernt werden, indem das Rohprodukt mit 10 ml *n*-Hexan bei 80 °C Ölbadtemperatur gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. So konnte ein gelblicher Feststoff erhalten werden (694 mg, 0.77 mmol, 70 %).

<sup>1</sup>H-NMR (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 6.17 (s, 4H, *H*<sub>Ar</sub>), 4.07 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.87 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.64 (s, 48H, NCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 159.2 (*C*<sub>q,guan</sub>), 143.0 (*C*<sub>q,arom</sub>), 137.8 (*C*<sub>q,arom</sub>), 109.6 (CH<sub>arom</sub>), 71.1 (OCH<sub>2</sub>), 70.3 (OCH<sub>2</sub>), 69.8 (OCH<sub>2</sub>), 39.5 (NCH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse** (C<sub>44</sub>H<sub>76</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>):

ber.: C: 58.64 % H: 8.50 % N: 18.65 %

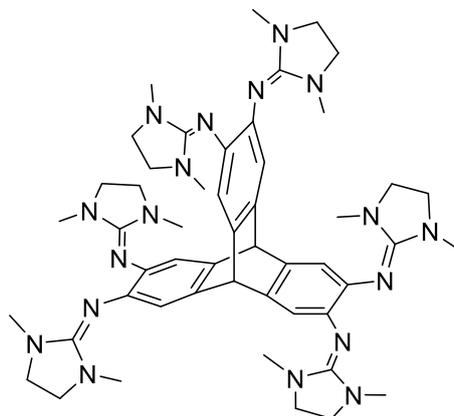
gef.: C: 58.01 % H: 8.78 % N: 17.83 %

**UV-vis** (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 1.38 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 226 (44424), 294 (16283) nm.

**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.37$  (rev. 4e<sup>-</sup>, -0.30/-0.44) V.

**Ligand L5**

Eine Lösung von 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (2.4 ml, 1 M in CH<sub>3</sub>CN, 7.3 Äq.) wurde zu einer eisgekühlten Lösung (0 °C) von 2,3,6,7,14,15-Hexaminothiopyren-hexahydrochlorid (184 mg, 0.33 mmol) und NEt<sub>3</sub> (0.9 ml, 20 Äq.) in 15 ml CH<sub>3</sub>CN getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine methanolische Lösung von Natriummethanolat (1.4 ml, 5.4 M in CH<sub>3</sub>OH, 23 Äq.) wurde zum Filtrat gegeben und alle flüchtigen Komponenten über Nacht im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Wasser gelöst und mit 4 x 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration im Vakuum entfernt (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde mit 3 x 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen). Lösungsmittelreste konnten entfernt werden, indem das Rohprodukt mit 6 ml *n*-Hexan im Ultraschallbad gewaschen wurde. Nach Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>CN konnte das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten werden (228 mg, 0.25 mmol, 76 %).

<sup>1</sup>H-NMR (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 6.61 (s, 6H, *H*<sub>Ar</sub>), 4.79 (s, 2H, *H*<sub>Brücke</sub>), 3.14 (s, 16H, NCH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 24H, NCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 153.6 (*C*<sub>q,guan</sub>), 139.8 (*C*<sub>q,arom</sub>), 137.0 (*C*<sub>q,arom</sub>), 117.2 (*CH*<sub>arom</sub>), 52.6 (*CH*<sub>Brücke</sub>), 48.5 (NCH<sub>2</sub>), 34.5 (NCH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse** (C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>N<sub>18</sub>):

ber.: C: 65.19 % H: 7.44 % N: 27.37 %

gef.: C: 64.91 % H: 7.42 % N: 27.48 %.

---

**HR-MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH):

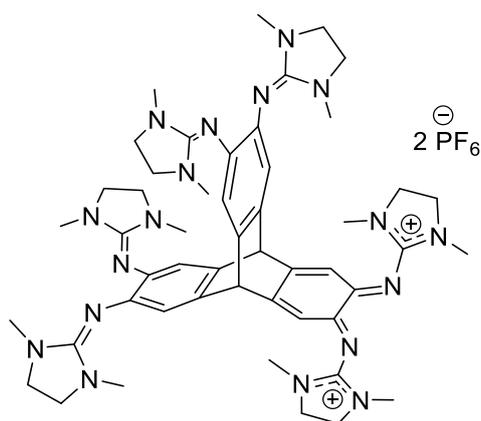
$m/z = 921.5960$  ([L5+H]<sup>+</sup>, 100%),  $461.3014$  ([L5+H]<sup>2+</sup>, 17.5%),  $307.8700$  ([L5+H]<sup>3+</sup>, 1.1%).

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 3.30 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 250 (100279), 338 (43981) nm.

**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

$E_{1/2} = -0.39$  (rev.  $2e^-$ ,  $-0.29/-0.48$ ),  $E_{1/2} = -0.22$  (rev.  $2e^-$ ,  $-0.15/-0.28$ ),  $E_{1/2} = -0.04$  (rev.  $2e^-$ ,  $0.05/-0.13$ ) V.

**L5(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**

Eine Lösung von Ferroceniumhexafluorophosphat (30 mg, 92  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) in 4 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde innerhalb von 10 min tropfenweise zu einer Lösung von **L5** (43 mg, 47  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Die dunkelblaue Reaktionsmischung wurde anschließend 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 5 x 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (38 mg, 31  $\mu\text{mol}$ , 66 %).

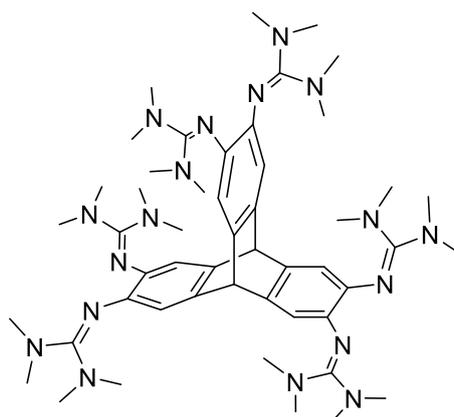
**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{F}_{12}\text{N}_{18}\text{P}_2$ ):

ber.: C: 49.59 % H: 5.66 % N: 20.82 %

gef.: C: 50.00 % H: 5.83 % N: 20.05 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 6.08 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 218 (58031), 323 (20895, Schulter), 388 (3636), 773 (2363) nm.

**Ligand L6**

Eine Lösung von 2-Chloro-tetramethyl-formamidiniumchlorid (9.6 ml, 1 M in CH<sub>3</sub>CN, 7.3 Äq.) wurde zu einer eisgekühlten Lösung (0 °C) von 2,3,6,7,14,15-Hexaminothriptycenhexahydrochlorid (913 mg, 1.32 mmol) und NEt<sub>3</sub> (4.0 ml, 20 Äq.) in 25 ml CH<sub>3</sub>CN getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine methanolische Lösung von Natriummethanolat (4.0 ml, 5.4 M in CH<sub>3</sub>OH, 23 Äq.) wurde zum Filtrat gegeben und alle flüchtigen Komponenten über Nacht im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 30 ml Wasser gelöst und mit 5 x 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration im Vakuum entfernt (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde mit 3 x 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen). Lösungsmittelreste konnten entfernt werden, indem das Rohprodukt mit 10 ml *n*-Pentan im Ultraschallbad gewaschen wurde. Der gelbliche Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (641 mg, 0.69 mmol, 52 %).

<sup>1</sup>H-NMR (600.18 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 6.33 (s, 6H, *H*<sub>Ar</sub>), 4.74 (s, 2H, *H*<sub>Brücke</sub>), 2.58 (s, 36H, NCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta$  = 158.2 (*C*<sub>q,guan</sub>), 139.7 (*C*<sub>q,arom</sub>), 139.3 (*C*<sub>q,arom</sub>), 116.4 (*CH*<sub>arom</sub>), 39.2 (NCH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse** (C<sub>50</sub>H<sub>80</sub>N<sub>18</sub>·1.5H<sub>2</sub>O):

ber.: C: 62.54 % H: 8.71 % N: 26.25 %

gef.: C: 63.04 % H: 9.41 % N: 25.93 %.

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *c* = 3.34·10<sup>-5</sup> M, *d* = 1 cm):

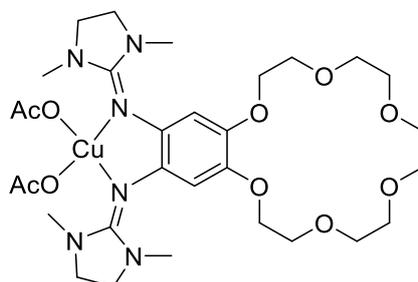
$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 253 (64371), 331 (21937) nm.

**CV** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ):

$E_{1/2} = -0.17$  ( $-0.09/-0.25$ ),  $E_{3/2} = 0.05$  ( $0.13/-0.03$ ) V.

### 5.2.4. Synthese der Kupfer-Komplexe mit L1

#### [L1Cu(OAc)<sub>2</sub>]



L1 (58 mg, 0.11 mmol) und Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (21 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) wurden in 5 ml THF gelöst und die Reaktionsmischung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit 4 x 1.5 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der grau-bläuliche Feststoff wurde in 5 ml THF aufgenommen und mit 5 ml *n*-Hexan überschichtet. Nach Filtration wurden die Kristalle im Vakuum getrocknet (50.2 mg, 0.07 mmol, 65 %).

#### C,H,N-Analyse (C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O):

ber.: C: 49.07 % H: 6.86 % N: 11.45 %

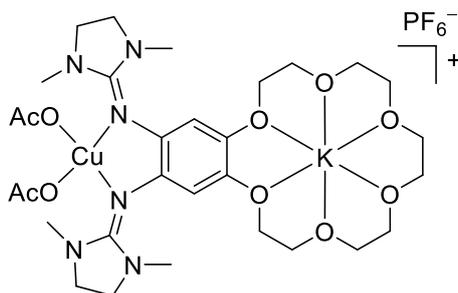
gef.: C: 48.85 % H: 6.82 % N: 11.46 %.

#### HR-MS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH):

*m/z* = 565.3344 (100%), 557.3059 ([L1+Na]<sup>+</sup>, 40.1%), 535.3239 ([L1+H]<sup>+</sup>, 92.6%).

#### UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *c* = 1.01·10<sup>-4</sup> M, *d* = 1 cm):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 233 (24535), ~250 (20099, Schulter), 324 (13554, breit) nm.

**[L1Cu(OAc)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>**

Eine Suspension von [K@L1]PF<sub>6</sub> (38 mg, 53 μmol) und Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (10 mg, 51 μmol, 1.0 Äq.) in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Überschichten der filtrierten Lösung mit 4 ml n-Pentan konnten grau-bläuliche Kristalle erhalten werden, die isoliert und im Vakuum getrocknet wurden (33 mg, 37 μmol, 73 %).

**C,H,N-Analyse** (C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>CuF<sub>6</sub>KN<sub>6</sub>O<sub>10</sub>P·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

ber.: C: 35.91 % H: 4.90 % N: 7.85 %

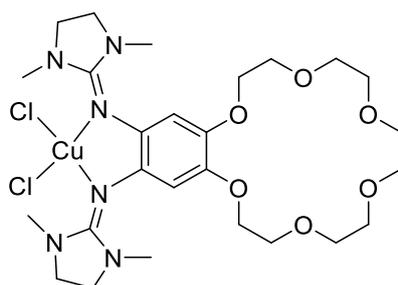
gef.: C: 36.15 % H: 4.48 % N: 7.94 %.

**HR-MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH):

*m/z* = 656.2594 ([L1Cu(OAc)]<sup>+</sup>, 6.8%), 597.2459 (17.0), 565.3343 (100%), 535.3240 ([L1+H]<sup>+</sup>, 34.5%).

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *c* = 1.03·10<sup>-4</sup> M, *d* = 1 cm):

*λ*<sub>max</sub> (ε in l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 233 (24535), ~250 (17961, Schulter), 322 (11786, breit) nm.

**[L1CuCl<sub>2</sub>]**

Route A: Eine Lösung von CuCl<sub>2</sub> (10 mg, 76 μmol, 0.9 Äq.) in 5 ml CH<sub>3</sub>CN wurde innerhalb von 20 min zu einer Lösung von L1 (50 mg, 79.5 μmol) in 2 ml CH<sub>3</sub>CN tropfenweise zugegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 1.5 h gerührt, ehe das Lösungsmittel entfernt wurde. Lösungsmittelreste wurden mit 2 ml *n*-Hexan entfernt und der erhaltene dunkelgrüne Rückstand mit 3 x 3 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation in THF konnte das Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten werden (30 mg, 45 μmol, 60 %).

Route B: [K@1(CuCl<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> (34 mg, 40 μmol) und wurden in 3 ml THF 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration konnten durch langsame Diffusion von 3 ml *n*-Hexan dunkelgrüne Kristalle erhalten werden.

**C,H,N-Analyse** (C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>):

ber.: C: 46.67 % H: 6.33 % N: 12.56 %

gef.: C: 46.33 % H: 6.32 % N: 12.22 %.

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 5.60 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

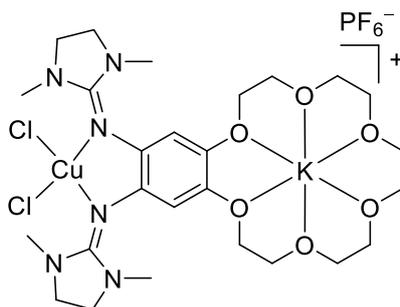
$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 230 (24835), 318 (14078), ~454 (613), 703 (184) nm.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.33$  (-0.24/-0.42),  $E_{1/2} = 0.09$  (0.01/0.16) V.

**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{\text{red}} = -0.46$ ,  $E_{1/2} = -0.23$  (rev. -0.15/-0.30),  $E_{1/2} = 0.42$  (rev. 0.50/0.33) V.

**[K@L1CuCl<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>**

Eine Suspension von [K@L1]PF<sub>6</sub> (45 mg, 63 μmol) und CuCl<sub>2</sub> (8.0 mg, 60 μmol, 1.0 Äq.) in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Überschichten der filtrierten Lösung mit 4 ml *n*-Pentan konnten Kristalle erhalten werden. Das Produkt wurde isoliert und im Vakuum getrocknet (65.3 mg, 77 μmol, 67 %).

**C,H,N-Analyse** (C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>KN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P):

ber.: C: 36.60 % H: 4.96 % N: 9.85 %

gef.: C: 35.91 % H: 5.15 % N: 9.27 %.

**HR-MS** (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH):

*m/z* = 749.2624 (100%), 565.3346 (84.8%), 535.3241 ([1+H]<sup>+</sup>, 14.9%).

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *c* = 3.50 · 10<sup>-5</sup> M, *d* = 1 cm):

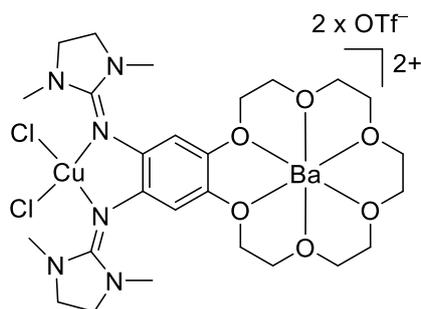
$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>) = 229 (24626), ~411 (2047), ~466 (1453), 589 (1960) nm.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV · s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.33$  (rev. -0.23/-0.42),  $E_{1/2} = 0.12$  (rev. 0.18/0.05) V.

**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV · s<sup>-1</sup>):

$E_{\text{red}} = -0.73$ ,  $E_{1/2} = -0.21$  (rev. -0.13/-0.29),  $E_{1/2} = 0.35$  (rev. 0.46/0.24) V.

**[Ba@L1CuCl<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>**

Eine Suspension von [Ba@L1](OTf)<sub>2</sub> (34 mg, 35  $\mu$ mol) und CuCl<sub>2</sub> (4.7 mg, 35  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) in 4 ml THF wurde 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete grün-gräuliche Präzipitat wurde isoliert und im Vakuum getrocknet (20 mg, 18  $\mu$ mol, 51 %).

**C,H,N-Analyse** (C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>BaCl<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>):

ber.: C: 30.45 % H: 3.83 % N: 7.61 %

gef.: C: 30.24 % H: 4.01 % N: 7.58 %.

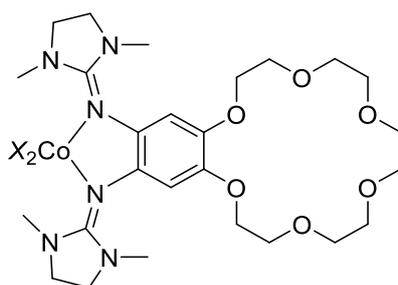
**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 1.10 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in  $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 233 (24764), 314 (13840), ~333 (12632, Schulter), ~409 (1303), ~441 (1115, Schulter), 604 (683) nm.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.31$  (rev. -0.24/-0.37),  $E_{1/2} = -0.15$  (rev. -0.10/-0.20),  $E_{1/2} = 0.13$  (rev. 0.07/0.18) V.

### 5.2.5. Synthese der neutralen Cobalt-Komplexe mit L1



X = acac, hfacac, tfacac

#### [L1Co(acac)<sub>2</sub>]

Eine Lösung von L1 (60 mg, 112  $\mu\text{mol}$ ) und Co(acac)<sub>2</sub> (32 mg, 123  $\mu\text{mol}$ , 1.1 Äq.) in 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit 5 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der beige Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet (78 mg, 98  $\mu\text{mol}$ , 88 %). Kristalle konnten durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden.

#### C,H,N-Analyse (C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>10</sub>):

ber.: C: 54.61 % H: 7.13 % N: 10.61 %

gef.: C: 53.69 % H: 6.97 % N: 10.53 %.

#### UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, $c = 9.60 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 240 (16900), 292 (17241) nm.

#### CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 25 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.42$  (rev.  $-0.31/-0.52$ ),  $E_{1/2} = -0.16$  (rev.  $-0.09/-0.22$ ),  $E_{1/2} = 0.43$  (rev.  $0.52/0.33$ ) V.

#### [L1Co(hfacac)<sub>2</sub>]

Eine dunkelrote Lösung von L1 (40 mg, 75  $\mu\text{mol}$ ) und Co(hfacac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (37 mg, 75  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 70 °C Ölbadtemperatur in 3 ml *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und im Vakuum getrocknet. Der rote viskose Rückstand wurde anschließend in 4 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und erneut nach Filtration im Vakuum getrocknet, um das Produkt als dunkelroten Feststoff zu erhalten (23 mg, 23  $\mu\text{mol}$ , 31 %).

**C,H,N-Analyse** (C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>CoF<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>):

ber.: C: 42.91 % H: 4.40 % N: 8.34 %

gef.: C: 43.35 % H: 5.09 % N: 8.01 %.

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 1.00 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm): $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 233 (26436), 304 (22936) nm.**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 25  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ): $E_{1/2} = -0.26$  (rev.  $-0.14/-0.37$ ),  $E_{1/2} = 0.19$  (rev.  $0.25/0.12$ ) V.**[L1Co(tfacac)<sub>2</sub>]**

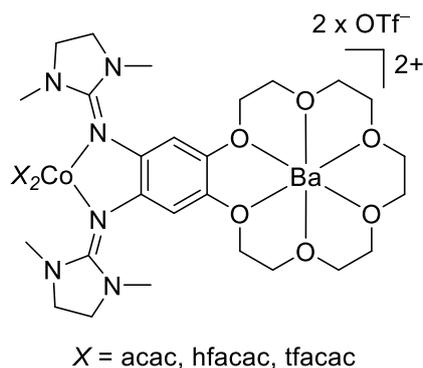
Zur Lösung des Liganden **L1** (54 mg, 101  $\mu\text{mol}$ ) in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde Co(tfacac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (41 mg, 102  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) sowie weitere 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Die nun rote Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, ehe das Lösungsmittel entfernt wurde. Der Rückstand wird bei 45 °C Ölbadtemperatur in 4 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der braun-orange Rückstand mit 2 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (64 mg, 71  $\mu\text{mol}$ , 70 %). Kristalle konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden.

**C,H,N-Analyse** (C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>CoF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>):

ber.: C: 48.06 % H: 5.60 % N: 9.34 %

gef.: C: 48.05 % H: 5.92 % N: 9.33 %.

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 1.18 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm): $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 234 (24718), 297 (24366) nm.**CV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 25  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ): $E_{1/2} = -0.35$  (rev.  $-0.28/-0.41$ ),  $E_{1/2} = 0.05$  (rev.  $0.11/-0.01$ ) V.



### [Ba@L1Co(acac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>

Eine Lösung von Co(acac)<sub>2</sub> (11 mg, 41 μmol, 1 Äq.) in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde langsam zu einer Lösung von [Ba@L1](OTf)<sub>2</sub> (40 mg, 41 μmol) in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Die bräunliche Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und etwaiger -reste mit 3 ml *n*-Hexan wurde der grüne Feststoff mit 3 x 1.5 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (44 mg, 36 μmol, 87 %).

#### C,H,N-Analyse (C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>BaCoF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub>):

ber.: C: 37.19 %    H: 4.60 %    N: 6.85 %  
 gef.: C: 36.21 %    H: 4.72 %    N: 7.57 %.

#### UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *c* = 1.01 · 10<sup>-4</sup> M, *d* = 1 cm):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>) = 252 (3136), 291 (3139), 420 (405, Schulter) nm.

#### CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 25 mV · s<sup>-1</sup>):

$E_{1/2} = -0.43$  (rev. -0.33/-0.53),  $E_{1/2} = -0.04$  (rev. 0.11/-0.19),  $E_{1/2} = 0.40$  (rev. 0.55/0.25) V.

### [Ba@L1Co(hfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>

[Ba@L1](OTf)<sub>2</sub> (50 mg, 52 μmol) und Co(hfacac)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (25 mg, 52 μmol, 1 Äq.) wurden in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die braun-rötliche Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und etwaiger -reste mit 3 ml *n*-Hexan wurde der braune Feststoff mit 3 x 1.5 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (41 mg, 28 μmol, 55 %).

**C,H,N-Analyse** ( $C_{38}H_{44}BaCoF_{18}N_6O_{16}S_2$ ):

ber.: C: 31.63 % H: 3.07 % N: 5.82 %

gef.: C: 32.06 % H: 3.54 % N: 6.08 %.

**UV-vis** ( $CH_2Cl_2$ ,  $c = 1.18 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm): $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$  in  $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) = 234 (24718), 297 (24366) nm.**CV** ( $CH_2Cl_2$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $25$   $mV \cdot s^{-1}$ ): $E_{1/2} = -0.22$  (rev. 0.09/-0.53),  $E_{1/2} = 0.39$  (rev. 0.67/0.11) V.**[Ba@L1Co(tfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>**

Zur Lösung von [Ba@L1](OTf)<sub>2</sub> (23 mg, 24  $\mu$ mol) in 3 ml  $CH_2Cl_2$  wurde Co(tfacac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (9 mg, 23  $\mu$ mol, 1 Äq.) und weitere 2 ml  $CH_2Cl_2$  gegeben. Die bräunliche Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und etwaiger -reste mit 2 ml *n*-Hexan wurde der beige Feststoff mit 4 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 mg, 15  $\mu$ mol, 63 %).

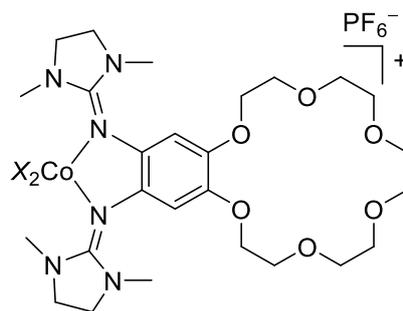
**C,H,N-Analyse** ( $C_{38}H_{50}BaCoF_{12}N_6O_{16}S_2$ ):

ber.: C: 34.18 % H: 3.77 % N: 6.29 %

gef.: C: 34.01 % H: 4.06 % N: 6.60 %.

**UV-vis** ( $CH_2Cl_2$ ,  $c = 1.08 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm): $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$  in  $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) = 233 (26049), 296 (24245) nm.**CV** ( $CH_2Cl_2$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $25$   $mV \cdot s^{-1}$ ): $E_{1/2} = -0.23$  (rev. -0.03/-0.32),  $E_{1/2} = 0.10$  (rev. 0.25/-0.05),  $E_{ox} = 0.59$  V.

### 5.2.6. Synthese der oxidierten Cobalt-Komplexe mit L1



X = acac, hfacac, tfacac

#### [L1Co(acac)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Eine Lösung von Ferroceniumhexafluorophosphat (11 mg, 33  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde innerhalb von 10 min zu einer Lösung von [L1Co(acac)<sub>2</sub>] (26 mg, 33  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die dunkelgrüne Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der grüne Rückstand mit 3 x 2 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 mg, 21  $\mu\text{mol}$ , 64 %).

**C,H,N-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{CoF}_6\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}$ ):

ber.: C: 46.16 % H: 6.03 % N: 8.97 %

gef.: C: 45.41 % H: 5.96 % N: 8.50 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 9.54 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 232 (26864), 287 (14582, Schulter), 324 (9402, Schulter), 458 (988) nm.

#### [L1Co(hfacac)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

[L1Co(hfacac)<sub>2</sub>] (15 mg, 15  $\mu\text{mol}$ ) und Ferroceniumhexafluorophosphat (6 mg, 15  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wurden in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die braune Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand mit 3 x 2 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (6 mg, 3  $\mu\text{mol}$ , 23 %).

**C,H,N-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{CoF}_{18}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}$ ):

ber.: C: 37.51 % H: 3.85 % N: 7.29 %

gef.: C: 37.53 % H: 4.34 % N: 7.14 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 6.36 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 230 (20879), 308 (10901), 465 (2416) nm.

### **[L1Co(tfacac)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>**

Eine dunkelgrüne Lösung von [L1Co(tfacac)<sub>2</sub>] (27 mg, 30  $\mu\text{mol}$ ) und Ferroceniumhexafluorophosphat (10 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit 3 x 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet, um einen grünen Feststoff zu erhalten (16 mg, 15  $\mu\text{mol}$ , 50 %).

**C,H,N-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{CoF}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}$ ):

ber.: C: 41.39 % H: 4.82 % N: 8.04 %

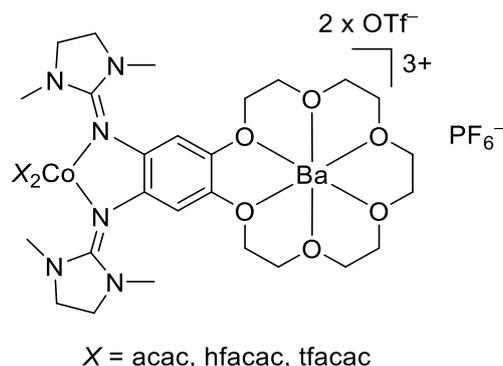
gef.: C: 41.61 % H: 4.69 % N: 8.12 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 9.53 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 233 (28666), 294 (19529), 358 (15263), 462 (3186), 637 (1925) nm.

**UV-vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 9.92 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 226 (28778), 292 (19173), 353 (12866), 459 (2862), 655 (1234) nm.



### [Ba@L1Co(acac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

Eine braun-violette Lösung von [Ba@L1Co(acac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (13 mg, 11 μmol) und Ferroceniumhexafluorophosphat (4 mg, 11 μmol, 1 Äq.) in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit 3 x 1 ml *n*-Hexan sowie mit 3 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet, um einen rotbraunen Feststoff zu erhalten (7 mg, 5 μmol, 48 %).

#### *C,H,N*-Analyse (C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>BaCoF<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>PS<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

ber.: C: 32.15 %    H: 4.01 %    N: 5.77 %  
 gef.: C: 31.59 %    H: 4.49 %    N: 6.05 %.

#### UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *c* = 7.70·10<sup>-5</sup> M, *d* = 1 cm):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 223 (19938), 267 (7106, Schulter), 324 (4262, Schulter) nm.

### [Ba@L1Co(hfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

Eine dunkelbraune Lösung von [Ba@L1Co(hfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (12 mg, 8 μmol) und Ferroceniumhexafluorophosphat (3 mg, 8 μmol, 1 Äq.) in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand mit 3 x 3 ml *n*-Hexan sowie mit 3 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet, um einen dunkelbraunen Feststoff zu erhalten (5 mg, 3 μmol, 41 %).

#### *C,H,N*-Analyse (C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>BaCoF<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>PS<sub>2</sub>):

ber.: C: 28.74 %    H: 2.79 %    N: 5.29 %  
 gef.: C: 29.06 %    H: 3.74 %    N: 5.87 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 1.12 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 235 (27047), 307 (17826), 448 (3753) nm.

**UV-vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.07 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 223 (28088), 310 (21520), 446 (2033) nm.

### **[Ba@L1Co(tfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>**

[Ba@L1Co(tfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (17 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) und Ferroceniumhexafluorophosphat (4 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wurden in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die dunkelgrüne Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der dunkelgrüne Feststoff mit 3 x 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (12 mg, 8  $\mu\text{mol}$ , 62 %).

**C,H,N-Analyse** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{BaCoF}_{18}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{PS}_2$ ):

ber.: C: 30.84 % H: 3.41 % N: 5.68 %

gef.: C: 30.31 % H: 3.79 % N: 5.79 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 1.02 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm):

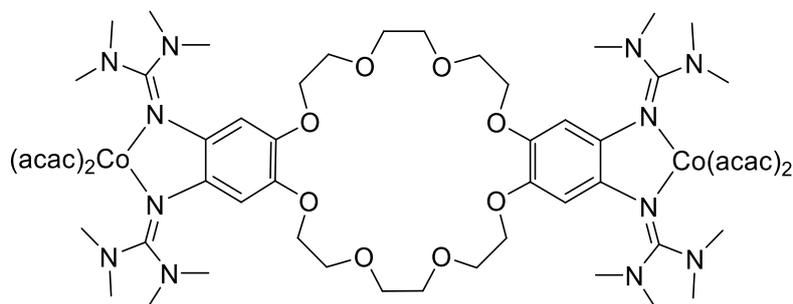
$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 233 (26930), 294 (17217), 353 (13324), 445 (2364), 669 (1866) nm.

**UV-vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 0.97 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 223 (29476), 293 (19552), 349 (10692), 443 (1795), 667 (865) nm.

### 5.2.7. Synthese der Komplexe mit L3 und L4

#### [L4(Co(acac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



Eine Lösung des Liganden **L4** (32 mg, 35  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (18 mg, 70  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, ehe das Lösungsmittel entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit 2 x 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet, um einen blasspinken Feststoff zu erhalten (40 mg, 28  $\mu\text{mol}$ , 81 %). Kristalle konnten durch Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten werden.

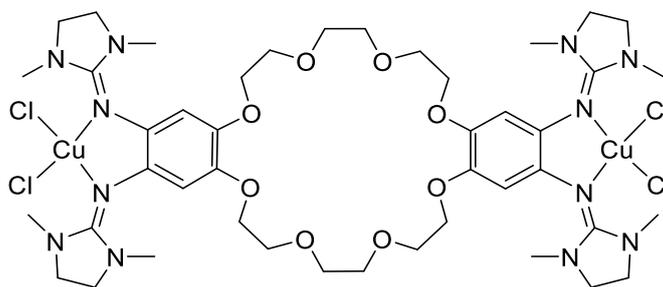
**C,H,N-Analyse** ( $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{16}$ ):

ber.: C: 54.31 % H: 7.41 % N: 11.87 %

gef.: C: 53.99 % H: 7.74 % N: 11.77 %.

**CV** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

$E_{1/2} = -0.48$  (rev.  $-0.33/-0.62$ ),  $E_{1/2} = 0.02$  (rev.  $0.07/-0.04$ ),  $E_{1/2} = 0.41$  (rev.  $0.45/0.36$ ) V.

**[L3(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

Eine Lösung von CuCl<sub>2</sub> (14 mg, 103 μmol, 2 Äq.) in 5 ml CH<sub>3</sub>CN wurde tropfenweise zu einer Lösung des Liganden **L3** (46 mg, 52 μmol) in 4 ml CH<sub>3</sub>CN gegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wurde anschließend 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 3 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet, um das Produkt als dunkelgrünen Feststoff zu erhalten (45 mg, 39 μmol, 75 %). Kristalle konnten durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden.

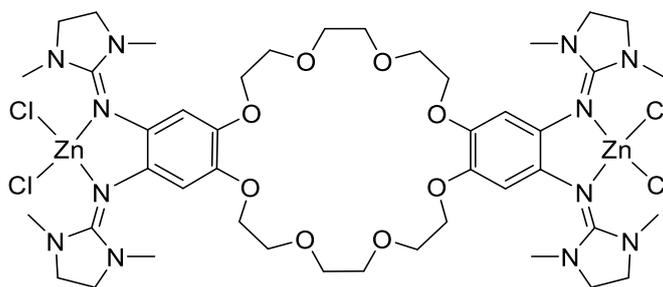
**C,H,N-Analyse** (C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>):

ber.: C: 45.48 % H: 5.90 % N: 14.47 %

gef.: C: 45.27 % H: 6.23 % N: 14.23 %.

**CV** (CH<sub>3</sub>CN, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{red} = -0.95$ ,  $E_{1/2} = -0.11$  (-0.05/-0.16),  $E_{1/2} = 0.16$  (0.10/0.22) V.

**[L3(ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

Eine Lösung von ZnCl<sub>2</sub> (12 mg, 84 μmol, 2 Äq.) in 3 ml CH<sub>3</sub>CN wurde tropfenweise zu einer Lösung des Liganden L3 (40 mg, 44 μmol) in 3 ml CH<sub>3</sub>CN gegeben. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde anschließend 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 3 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet, um das Produkt als farblosen Feststoff zu erhalten (34 mg, 29 μmol, 65 %).

**C,H,N-Analyse** (C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O):

ber.: C: 43.98 % H: 6.04 % N: 13.99 %

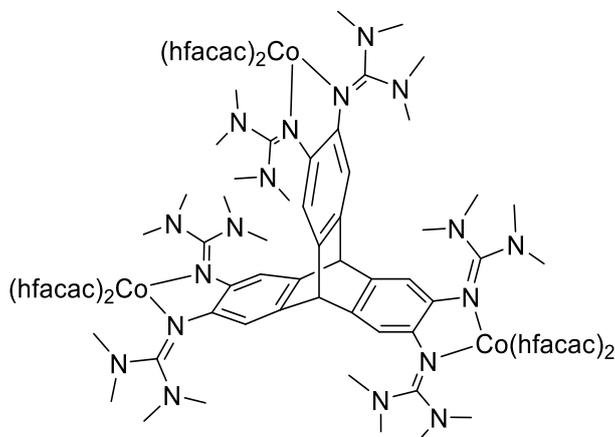
gef.: C: 44.62 % H: 6.15 % N: 13.18 %.

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 1.43 \cdot 10^{-4}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 241 (26240), 287 (23823), 324 (16001) nm.

### 5.2.8. Synthese der Komplexe mit L6

#### [L6(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]



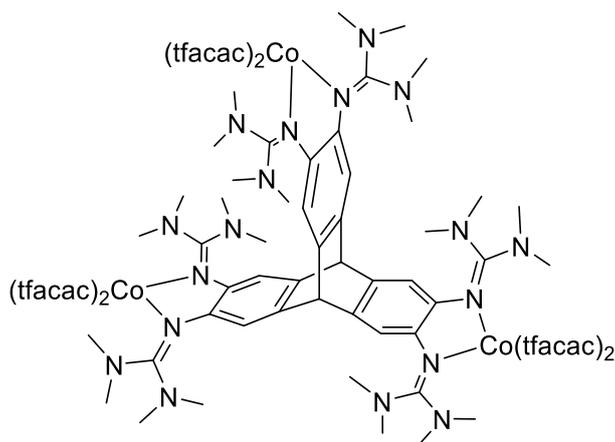
Eine Lösung von **L6** (31 mg, 33  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Co}(\text{hfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (50 mg, 102  $\mu\text{mol}$ , 3.1 Äq.) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt als roter Feststoff erhalten werden (66 mg, 28  $\mu\text{mol}$ , 85 %). Kristalle konnten durch Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten werden.

**C,H,N-Analyse** ( $\text{C}_{80}\text{H}_{86}\text{Co}_3\text{F}_{36}\text{N}_{18}\text{O}_{12}$ ):

ber.: C: 40.85 %    H: 3.69 %    N: 10.72 %  
 gef.: C: 41.76 %    H: 4.28 %    N: 10.88 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 1.34 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 235 (79276), 280 (64670, Schulter), 302 (73973), 356 (32074, Schulter) nm.

**[L6(Co(tfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**

Eine Lösung von L6 (30 mg, 32  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Co}(\text{tfacac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (39 mg, 97  $\mu\text{mol}$ , 3.0 Äq.) in 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt als roter Feststoff erhalten werden (56 mg, 28  $\mu\text{mol}$ , 86 %).

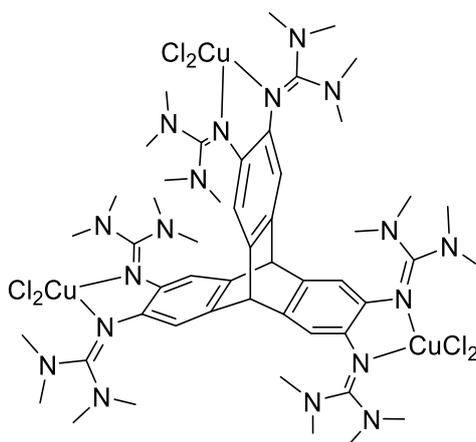
***C,H,N*-Analyse** ( $\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{Co}_3\text{F}_{18}\text{N}_{18}\text{O}_{12}$ ):

ber.: C: 47.37 % H: 5.17 % N: 12.43 %

gef.: C: 48.38 % H: 5.17 % N: 12.11 %.

**UV-vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 1.15 \cdot 10^{-5}$  M,  $d = 1$  cm):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 233 (77669), 287 (76558), 356 (29067, Schulter) nm.

**[L6(CuCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**

Eine Lösung von **L6** (35 mg, 38  $\mu$ mol) in 3 ml CH<sub>3</sub>CN wurde tropfenweise zu einer Lösung von CuCl<sub>2</sub> (16 mg, 116  $\mu$ mol, 3.1 Äq.) in 3 ml CH<sub>3</sub>CN gegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand anschließend in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Zugabe von 6 ml Et<sub>2</sub>O wurde das Präzipitat filtriert, mit 2 x 2 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet, um einen grünen Feststoff zu erhalten (28 mg, 21  $\mu$ mol, 55 %).

**C,H,N-Analyse** (C<sub>50</sub>H<sub>80</sub>Cl<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>F<sub>18</sub>N<sub>18</sub>):

ber.: C: 44.93 %    H: 6.03 %    N: 18.86 %

gef.: C: 45.40 %    H: 6.67 %    N: 18.74 %.

# Literaturverzeichnis

- [1] P. Comba, *Ruperto Carola Forschungszeitschrift 'Ordnung und Chaos'* **2013**, *3*, 25-32.
- [2] V. Lyaskovskyy, B. De Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270-279.
- [3] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440-1459.
- [4] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10228-10234.
- [5] W. I. Dzik, B. de Bruin, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *37*, 46-78.
- [6] S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, M. Malacria, V. Mourières-Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 376-389.
- [7] L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333-340.
- [8] W. I. Dzik, J. I. Van Der Vlugt, J. N. H. Reek, B. De Bruin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356-3358.
- [9] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164-178.
- [10] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2957-2971.
- [11] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 1137-1154.
- [12] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752-9765.
- [13] W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Záliš, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 163-172.
- [14] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1790-1791.
- [15] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 23-40.
- [16] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5907-5914.
- [17] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940-1952.
- [18] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10438-10445.
- [19] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15828-15839.
- [20] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16187-16199.
- [21] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111-19125.
- [22] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9430-9441.
- [23] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- [24] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009-1020.
- [25] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- [26] P. D. Bartlett, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1005-1009.

- [27] L. N. Ferguson, J. C. Nnadi, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 529.
- [28] H.-J. Himmel, *Synlett* **2018**, *29*, 1957-1977.
- [29] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 115-126.
- [30] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9876-9896.
- [31] E. D. Raczynska, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. G. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91-106.
- [32] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578-8590.
- [33] C. J. Adams, R. C. Da Costa, R. Edge, D. H. Evans, M. F. Hood, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1168-1178.
- [34] 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.
- [35] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 119-122.
- [36] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278-2295.
- [37] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836-845.
- [38] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232-1245.
- [39] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1927-1930.
- [40] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1729-1735.
- [41] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1984*, 108-126.
- [42] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, 3301-3302.
- [43] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 486-509.
- [44] W. J. Wisek, *J. Nutr.* **1986**, *116*, 36-46.
- [45] J. T. Brosnan, M. E. Brosnan, *Mol. Genet. Metab.* **2010**, *100*, 49-52.
- [46] W. M. Heckl, *Phys. Bl.* **1993**, *49*, 417-419.
- [47] R. G. S. Berlinck, M. H. Kossuga, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 516.
- [48] R. G. S. Berlinck, A. E. Trindade-Silva, M. F. C. Santos, *Nat. Prod. Rep.* **2012**, *29*, 1382.
- [49] R. Pérez-Fernández, N. Fresno, P. Goya, J. Elguero, L. Menéndez-Taboada, S. García-Granda, C. Marco, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1780-1785.

- [50] *The Lancet* **1998**, *352*, 854-865.
- [51] C. Loesberg, H. Van Rooij, J. C. Romijn, L. A. Smets, *Biochem. Pharmacol.* **1991**, *42*, 793-798.
- [52] P. S. Nagle, F. Rodriguez, B. Nguyen, W. D. Wilson, I. Rozas, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 4397-4406.
- [53] D. B. Kanne, R. A. Dick, M. Tomizawa, J. E. Casida, *Chem. Res. Toxicol.* **2005**, *18*, 1479-1484.
- [54] N. M. M. Mateus, L. C. Branco, N. M. T. Lourenço, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2003**, *5*, 347-352.
- [55] Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. N. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1704-1712.
- [56] A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, *118*, 151-177.
- [57] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651-5655.
- [58] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492.
- [59] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 865-879.
- [60] A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 297-323.
- [61] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4177-4182.
- [62] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362-2372.
- [63] R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10928-10935.
- [64] E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413-656.
- [65] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91-141.
- [66] S. Herres-Pawlis, *Nachr. Chem.* **2009**, *57*, 20-23.
- [67] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659.
- [68] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2009-2017.
- [69] X.-Y. Cui, C.-H. Tan, D. Leow, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 4689-4699.
- [70] B. M. Day, N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4995.
- [71] R. Longhi, R. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14.
- [72] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295-298.
- [73] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479.

- [74] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1937-1948.
- [75] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 997-1003.
- [76] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5645-5651.
- [77] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867-3869.
- [78] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951-3954.
- [79] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4833-4845.
- [80] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 163-171.
- [81] L. Lohmeyer, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5834-5845.
- [82] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Hertel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3467-3485.
- [83] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5288-5297.
- [84] S. Wiesner, P. Walter, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 5045-5054.
- [85] S. Schneider, J. M. Gotthardt, L. Steuer, S. Leingang, H.-J. Himmel, J. Zaumseil, *J. Mat. Chem. C* **2021**, *9*, 7485-7493.
- [86] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4783-4789.
- [87] 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.
- [88] U. Wild, C. Neuhäuser, S. Wiesner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5914-5925.
- [89] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1620-1631.
- [90] C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3781-3785.
- [91] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3360-3363.

- [92] D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13607-13611.
- [93] L. Lohmeyer, F. Schön, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10415-10422.
- [94] L. Lohmeyer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8440-8454.
- [95] D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11636-11648.
- [96] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4770-4782.
- [97] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1593-1604.
- [98] L. Lohmeyer, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11852-11867.
- [99] 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.
- [100] R. Lorenz, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11016-11029.
- [101] U. Wild, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4220-4233.
- [102] U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4848-4860.
- [103] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3791-3800.
- [104] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 3660-3667.
- [105] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3102-3108.
- [106] 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.
- [107] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16494-16503.
- [108] L. Steuer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9467-9482.
- [109] J. Osterbrink, P. Walter, S. Leingang, H. Pfisterer, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2023**.
- [110] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 695-704.

- [111] 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.
- [112] B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3671-3679.
- [113] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1839-1846.
- [114] J. S. Miller, K. S. Min, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 262-272.
- [115] M. Zhao, H.-B. Wang, L.-N. Ji, Z.-W. Mao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8360.
- [116] M. W. Drover, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 1861-1880.
- [117] H. Sun, Y. Han, H. Lei, M. Chen, R. Cao, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6195-6198.
- [118] S. Kim, H. Y. Jeong, S. Kim, H. Kim, S. Lee, J. Cho, C. Kim, D. Lee, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4700-4708.
- [119] J. A. Zurakowski, M. Bhattacharyya, D. M. Spasyuk, M. W. Drover, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 37-41.
- [120] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11874-11875.
- [121] R. Zhang, J. J. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13426-13434.
- [122] D. Dhar, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9794-9806.
- [123] P. D. Beer, H. Sikanyika, C. Blackburn, J. F. McAleer, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3295.
- [124] L. K. Watanabe, J. D. Wrixon, Z. S. Ahmed, J. J. Hayward, P. Abbasi, M. Pilkington, C. L. B. Macdonald, J. M. Rawson, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 9086-9093.
- [125] K. T. Burns, W. R. Marks, P. M. Cheung, T. Seda, L. N. Zakharov, J. D. Gilbertson, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9601-9610.
- [126] A. H. Reath, J. W. Ziller, C. Tsay, A. J. Ryan, J. Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3713-3718.
- [127] S. C. Bart, K. Chłopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901-13912.
- [128] A. M. Tondreau, C. Milsmann, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9888-9895.
- [129] J. M. Darmon, Z. R. Turner, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2012**, *31*, 2275-2285.
- [130] P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2649-2653.

- [131] P. Li, P. Li, M. R. Ryder, Z. Liu, C. L. Stern, O. K. Farha, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1664-1669.
- [132] Z. Chen, P. Li, X. Zhang, M. R. Mian, X. Wang, P. Li, Z. Liu, M. O’Keeffe, J. F. Stoddart, O. K. Farha, *Nano Res.* **2021**, *14*, 376-380.
- [133] J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3301.
- [134] T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150-152.
- [135] T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 514-522.
- [136] L. Zhao, Z. Li, T. Wirth, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 658-667.
- [137] M. Mastalerz, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2411-2422.
- [138] G. Preda, A. Nitti, D. Pasini, *ChemistryOpen* **2020**, *9*, 719-727.
- [139] K. Baumgärtner, A. L. Meza Chinchu, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15594-15598.
- [140] B. Kohl, K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 4891-4896.
- [141] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3089-3092.
- [142] G. Wittig, W. Tochtermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *660*, 23-33.
- [143] Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3357-3359.
- [144] H. D. Martin, B. Mayer, R. Gleiter, W. Schäfer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2546-2553.
- [145] K. Baumgärtner, M. Hoffmann, F. Rominger, S. M. Elbert, A. Dreuw, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15256-15272.
- [146] S. M. Elbert, T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Mat.* **2021**, *03*, 097-102.
- [147] H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, 720.
- [148] S. Langis-Barsetti, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15426-15437.
- [149] M. R. Talipov, T. S. Navale, R. Rathore, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14676-14680.
- [150] T. Mäkelä, E. Kalenius, K. Rissanen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9154-9165.
- [151] X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8027-8031.
- [152] J. W. Sibert, P. B. Forshee, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5928-5930.
- [153] P. D. Beer, D. B. Crowe, M. I. Ogden, M. G. B. Drew, B. Main, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2107.
- [154] A. Wagner, H.-J. Himmel, *J. Chem. Inf. Model.* **2017**, *57*, 428-438.
- [155] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 299-304.

- [156] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 305-310.
- [157] A. Hoffmann, J. Stanek, B. Dicke, L. Peters, B. Grimm-Lebsanft, A. Wetzel, A. Jesser, M. Bauer, M. Gnida, W. Meyer-Klaucke, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4731-4743.
- [158] F. Schön, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8279-8288.
- [159] R. D. Bereman, S.-N. Choi, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1976**, *38*, 2304-2306.
- [160] M. Barboiu, C. T. Supuran, A. Scozzafava, C. Guran, P. Diaconescu, M. Bojin, V. Iluc, L. Cot, *Metal-Based Drugs* **1999**, *6*, 802029.
- [161] G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2041-2045.
- [162] S. J. Loeb, J. A. Wisner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2838-2840.
- [163] S. J. Loeb, J. Tiburcio, S. J. Vella, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4923-4926.
- [164] S. J. Loeb, J. Tiburcio, S. J. Vella, J. A. Wisner, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 667.
- [165] L. Li, G. J. Clarkson, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 497-500.
- [166] A. G. Martynov, K. P. Birin, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze, *Macroheterocycles* **2013**, *6*, 23-32.
- [167] Y. M. Kim, W. Y. Lee, W. Y. Choi, H. C. Moon, *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *90*, 341-350.
- [168] U. Wild, S. Federle, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11971-11976.
- [169] Y. Kitagawa, T. Saito, K. Yamaguchi, *Approximate Spin Projection for Broken-Symmetry Method and Its Application*, InTech, **2018**.
- [170] H. Jankovics, M. Daskalakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, J. Giapintzakis, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3366-3374.
- [171] E. Bill, *JulX v. 1.4.1 - Simulation of Molecular Magnetic Data*, Max-Planck Institut for Bioinorganic Chemistry, Mühlheim/Ruhr.
- [172] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [173] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [174] *Bruker TopSpin 4.0.7, software for NMR data processing*, <https://www.bruker.com/>.
- [175] *OriginPro, Vers. 2021b*, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2021**.
- [176] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [177] Z. Otwinowski, W. Minor, *Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, Vol. 276*, Academic Press, **1997**.

- [178] *SAINT*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**.
- [179] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3-10.
- [180] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [181] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [182] G. M. Sheldrick, *SHELXL-20xx*, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2012-2018**.
- [183] W. Robinson, G. M. Sheldrick, in *N. W. Isaaks, M. R. Taylor (eds.) "Crystallographic Computing 4"*, IUCr und Oxford University Press, Oxford, UK, **1988**.
- [184] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341.
- [185] 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. Cryst.* **2020**, *53*, 226-235.
- [186] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **2016**, *72*, 171-179.
- [187] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91-100.
- [188] *TURBOMOLE, Vers. 7.5*, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007, **2020**, <http://www.turbomole.com>.
- [189] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [190] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [191] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [192] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [193] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, 785-789.
- [194] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [195] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [196] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [197] M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.
- [198] *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0*, <http://avogadro.cc/>.

- 
- [199] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103-107.
- [200] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699-709.
- [201] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- [202] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997-1000.
- [203] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.
- [204] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573-578.
- [205] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- [206] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737-5743.
- [207] L. Noodleman, D. Post, E. J. Baerends, *Chem. Phys.* **1982**, *64*, 159-166.
- [208] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 1391-1400.
- [209] *IboView: A program for chemical analysis and visualization of electronic structure*, <http://www.iboview.org>.
- [210] R. Dennington, T. A. Keith, M. Millam, *GaussView*, Semichem Inc. Shawnee Mission, **2016**.
- [211] Y.-P. Li, X.-M. Liu, Y.-H. Zhang, Z. Chang, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *33*, 6-9.
- [212] M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Opperl, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389-6393.

# Anhang

## A Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
acac	Acetylacetonat
Äq.	Äquivalent(e)
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr
ber.	berechnet
BPE	1,2-Bis(pyridinium)ethan
btmgb	1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol
btmgp	1,3-Bis(tetramethylguanidino)propan
CCDC	(engl.) <i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitril
COSMO	(engl.) <i>conductor-like screening model</i>
CV	Cyclovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i> )
DMEG <sub>2</sub> e	<i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> -Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Elektronenspray-Ionisation (engl. <i>electron spray ionisation</i> )
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
Et	Ethyl-Gruppe
<i>et. al.</i>	und andere (lat. <i>et alii</i> )
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
ESR	Elektronenspinresonanz
EV	Ethylviologen
exp.	experimentell
Fc <sup>+</sup> /Fc	Ferrocen/Ferrocenium
gef.	gefunden
GFA	guanidino-funktionalisierte Aromaten
GFD	guanidino-funktionalisierte Dioxolene

---

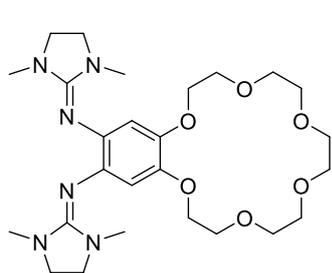
hfacac	Hexafluoroacetylacetonat
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HSAB	(engl.) <i>hard and soft acids and bases</i> (Pearson-Konzept)
htmgt	2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidino)triphenylen
IET	intramolekularer Elektronentransfer
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl-Gruppe
IR	Infrarot
LUMO	tiefstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
NBO	(engl.) <i>natural bond orbital</i>
Me	Methyl-Gruppe
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
MW	<i>Molecular weight</i> (Molekulargewicht)
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
OAc	Acetat-Gruppe
PCET	Protonen-gekoppelter Elektronentransfer (engl. <i>proton coupled electron transfer</i> )
PDI	Pyridin-Diimin
Ph	Phenyl-Gruppe
ppm	Teile einer Million, Millionstel (engl. <i>parts per million</i> (10 <sup>-6</sup> ))
rel.	relativ
RIET	Redoxinduzierter Elektronentransfer
RT	Raumtemperatur
SCE	<i>Saturated Calomel Elektrode</i>
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (engl. <i>superconducting quantum interference device</i> )
SVP	(engl.) <i>split valence polarization</i>
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>time dependent density functional theory</i> )
tdipgb	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)benzol
tdmbb	1,2,4,5-Tetrakis(1,3-Dimethyl-2-benzimidazol)benzol
tdmegb	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)benzol
Tf	Trifluormethansulfonyl-Gruppe

tfacac	Trifluoracetylacetonat
THF	Tetrahydrofuran
TMG <sub>3</sub> tren	1,1,1-Tris(2-[N <sup>2</sup> -(1,1,3,3-tetramethyl-guanidin)]ethyl)amin
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
ttmgph	2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin
TZVP	(engl.) <i>triple zeta valence polarization</i>
UV	Ultraviolettstrahlung (ca. 10 nm bis 380 nm)
vis	sichtbarer Bereich des Lichts (ca. 380 nm bis 780 nm, engl. <i>visible</i> )
VT	Valenztautomerie

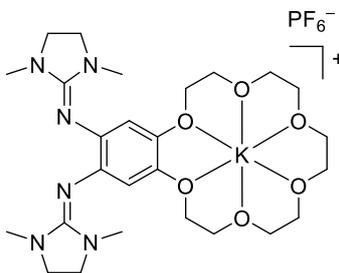
## B Symbolverzeichnis

$\angle$	Winkel zwischen zwei Ebenen in $^{\circ}$
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius - Einheit der Temperatur
$\text{\AA}$	Ångström ( $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) - Einheit der Länge
$B$	Magnetische Flussdichte
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl,- Einheit der Energie
$E_{1/2}$	Halbwertspotential eines Elektronenübergangs in V
$E_{\text{Ox}}$	Potential eines Oxidationsprozesses in V
$E_{\text{Red}}$	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 $\text{cm}^{-1}$
K	Kelvin - SI-Einheit der Temperatur
kJ	Kilojoule- Einheit der Energie
l	Liter - Volumeneinheit
$m/z$	Masse-zu-Ladungsverhältnis in der Massenspektrometrie
mg	Milligramm - 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	Teile einer Million, Millionstel (engl. <i>parts per million</i> )
$T$	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ oder Kelvin
T	Tesla - Einheit der magnetischen Flussdichte $B$
V	Volt, Einheit der Spannung
$\delta$	chemische Verschiebung in ppm
$\epsilon$	Molarer Extinktionskoeffizient in $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\epsilon_r$	Relative Permittivität oder auch elektrische Leitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge in nm
$\chi$	Magnetische Suszeptibilität

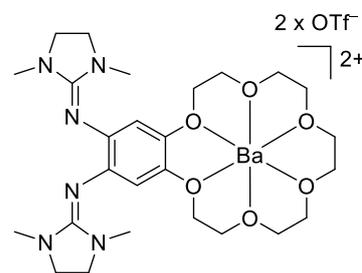
## C Verbindungsverzeichnis



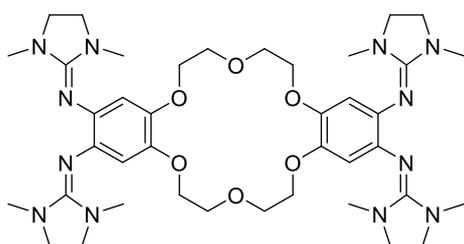
**L1**  
 $C_{26}H_{42}N_6O_6$   
 534.66 g/mol



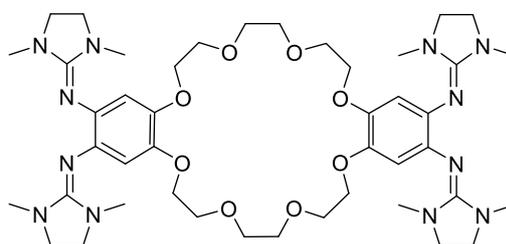
**[K@L1]PF<sub>6</sub>**  
 $C_{26}H_{42}F_6KN_6O_6P$   
 718.72 g/mol



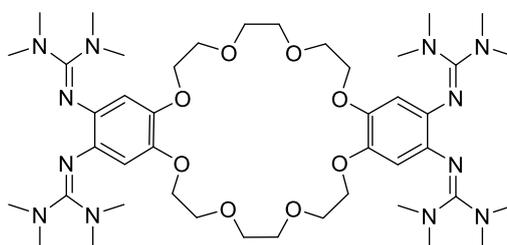
**[Ba@L1](OTf)<sub>2</sub>**  
 $C_{28}H_{42}BaF_6N_6O_{12}S_2$   
 970.11 g/mol



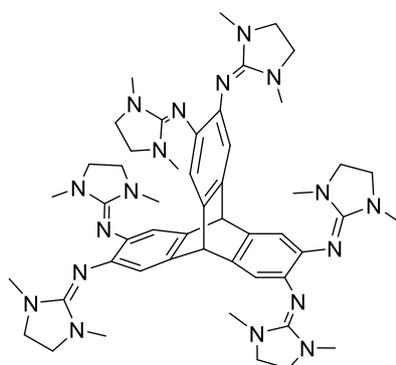
**L2**  
 $C_{40}H_{60}N_{12}O_6$   
 805.00 g/mol



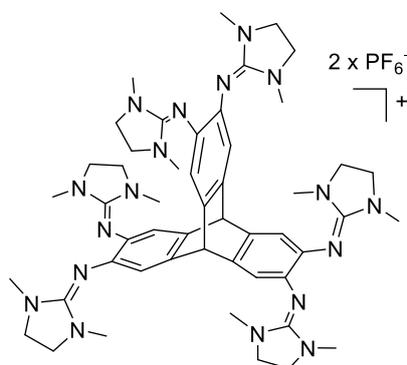
**L3**  
 $C_{44}H_{68}N_{12}O_8$   
 893.10 g/mol



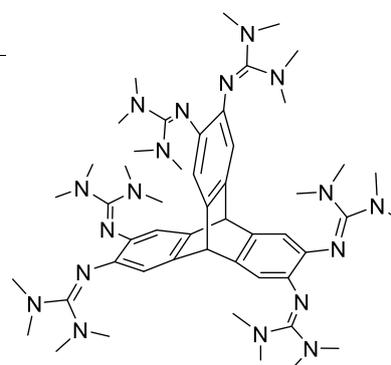
**L4**  
 $C_{44}H_{76}N_{12}O_8$   
 901.17 g/mol



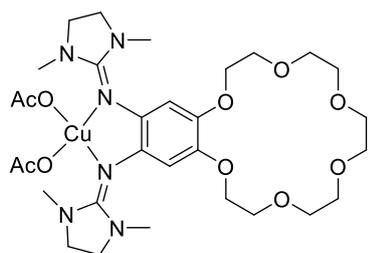
**L5**  
 $C_{50}H_{68}N_{18}$   
 921.22 g/mol



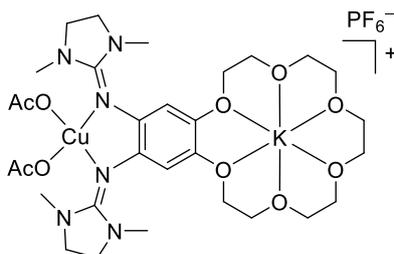
**L5(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**  
 $C_{50}H_{68}F_{12}N_{18}P_2$   
 1211.15 g/mol



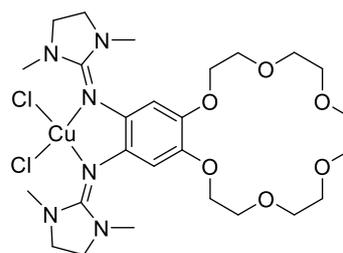
**L6**  
 $C_{50}H_{80}N_{18}$   
 933.32 g/mol



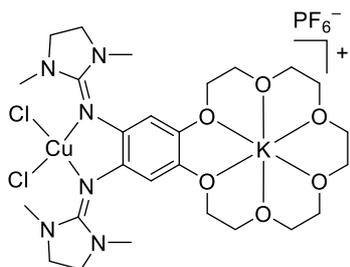
**[L1Cu(OAc)<sub>2</sub>]**  
C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>10</sub>  
716.29 g/mol



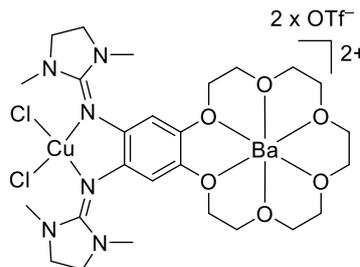
**[K@L1Cu(OAc)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>**  
C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>CuF<sub>6</sub>KN<sub>6</sub>O<sub>10</sub>P  
900.36 g/mol



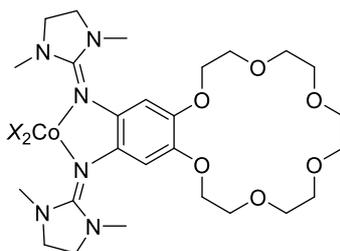
**[L1CuCl<sub>2</sub>]**  
C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>  
669.10 g/mol



**[K@L1CuCl<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>**  
C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>KN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P  
853.17 g/mol



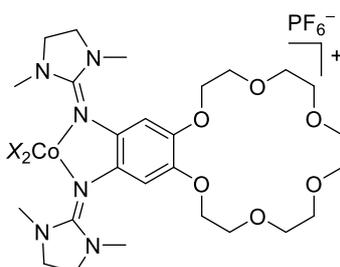
**[Ba@L1CuCl<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>**  
C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>BaCl<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>  
1104.56 g/mol



X = acac  
**[L1Co(acac)<sub>2</sub>]**  
C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>10</sub>  
791.81 g/mol

X = hfacac  
**[L1Co(hfacac)<sub>2</sub>]**  
C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>CoF<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>  
1007.69 g/mol

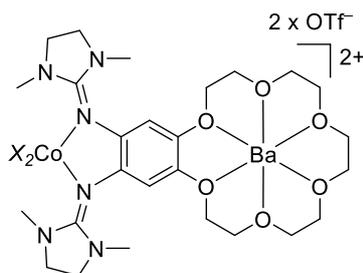
X = tfacac  
**[L1Co(tfacac)<sub>2</sub>]**  
C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>CoF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>  
899.75 g/mol



X = acac  
**[L1Co(acac)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>**  
C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>CoF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>P  
936.77 g/mol

X = hfacac  
**[L1Co(hfacac)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>**  
C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>CoF<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>P  
1152.66 g/mol

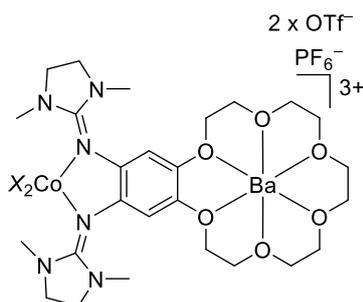
X = tfacac  
**[L1Co(tfacac)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>**  
C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>CoF<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>P  
1044.72 g/mol



X = acac  
**[Ba@L1Co(acac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>**  
 C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>BaCoF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub>  
 936.77 g/mol

X = hfacac  
**[Ba@L1Co(hfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>**  
 C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>BaCoF<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub>  
 1152.66 g/mol

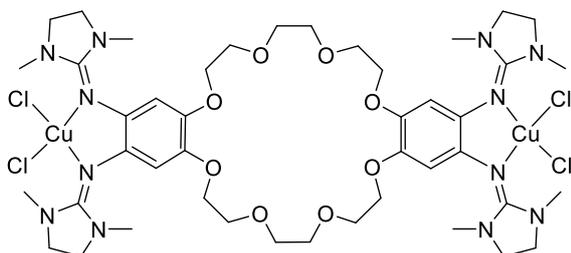
X = tfacac  
**[Ba@L1Co(tfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>**  
 C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>BaCoF<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub>  
 1044.72 g/mol



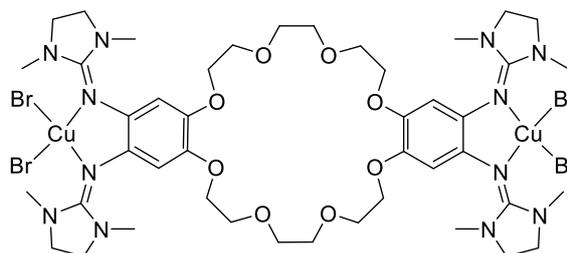
X = acac  
**[Ba@L1Co(acac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>**  
 C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>BaCoF<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>PS<sub>2</sub>  
 1372.23 g/mol

X = hfacac  
**[Ba@L1Co(hfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>**  
 C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>BaCoF<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>PS<sub>2</sub>  
 1588.11 g/mol

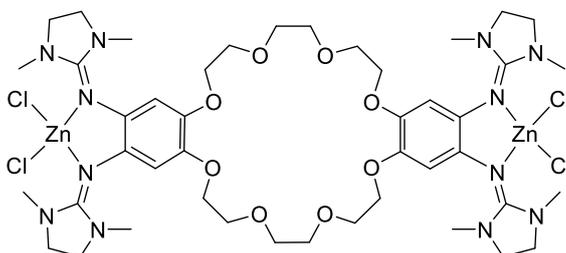
X = tfacac  
**[Ba@L1Co(tfacac)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>**  
 C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>BaCoF<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>PS<sub>2</sub>  
 1480.17 g/mol



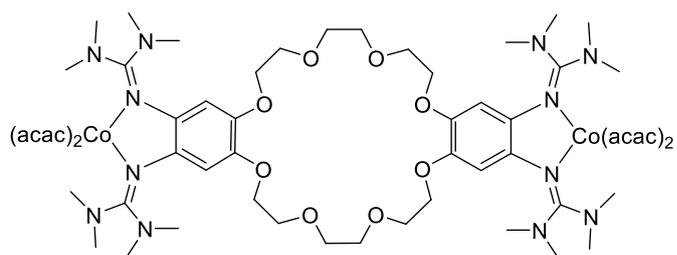
**[L3(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**  
 C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>  
 1162.00 g/mol



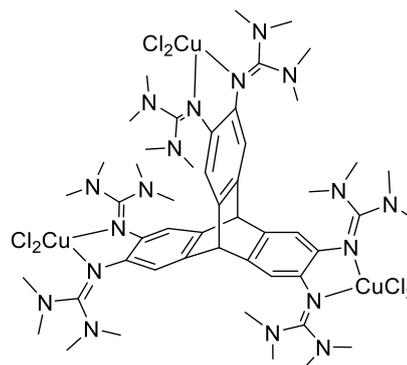
**[L3(CuBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**  
 C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>Br<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>  
 1339.81 g/mol



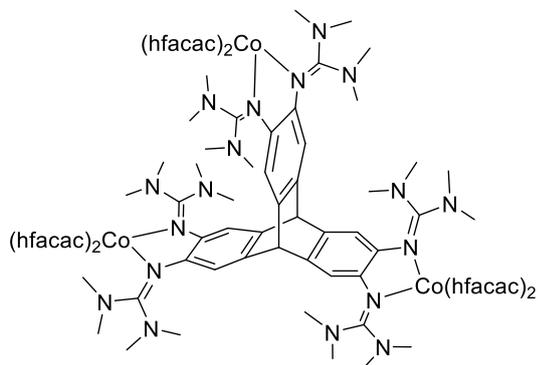
**[L3(ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**  
 C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>  
 1165.66 g/mol



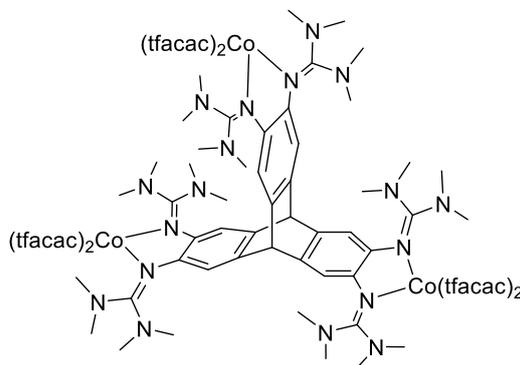
**[L4(Co(acac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**  
 $C_{44}H_{76}N_{12}O_8$   
 901.17 g/mol



**[L6(CuCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**  
 $C_{50}H_{80}Cl_6Cu_3N_{18}$   
 1336.65 g/mol



**[L6(Co(hfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**  
 $C_{80}H_{86}Co_3F_{36}N_{18}O_{12}$   
 2352.42 g/mol



**[L6(Co(tfacac)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**  
 $C_{80}H_{104}Co_3F_{18}N_{18}O_{12}$   
 2028.60 g/mol

**D Kristallstrukturdaten**

Verbindung	L1	[K@L1]PF <sub>6</sub>
Int. Name	sh064	hi_sh3_
CCDC-Nr.	2018013	2018012
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> F <sub>6</sub> KN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	534.65	718.72
Messtemperatur / K	120.0	120.0
$\lambda$ / Å	0.71073 (Mo- $K\alpha$ )	1.54184 (Cu- $K\alpha$ )
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$
$a$ / Å	8.3860(17)	8.95147(14)
$b$ / Å	21.483(4)	30.2805(4)
$c$ / Å	15.386(3)	12.7505(2)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	99.230(3)	105.6904(18)
$\gamma$ / °	90	90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2736.0(10)	3327.31(10)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.298	1.435
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.093	2.584
$F_{000}$	1152	1504
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.600 × 0.500 × 0.300	0.202 × 0.110 × 0.045
Messbereich $\theta$ / °	3.79 bis 60.20	2.92 bis 70.34
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -30 ≤ k ≤ 30 -21 ≤ l ≤ 21	-10 ≤ h ≤ 10 -36 ≤ k ≤ 36 -15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	47521	72133
Unabhängige Reflexe	8006 ( $R_{\text{int}} = 0.0630$ )	6312 ( $R_{\text{int}} = 0.0428$ )
Daten/Restriktionen/Parameter	8006/0/347	6312/63/419
Goodness-of-fit on $F^2$	1.025	1.052
Endgültige $R$ Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0486$ $wR_2 = 0.1084$	$R_1 = 0.0534$ $wR_2 = 0.1217$
$R$ Indizes	$R_1 = 0.0889$ $wR_2 = 0.1253$	$R_1 = 0.0597$ , $wR_2 = 0.1253$
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.30/-0.23	0.398/-0.65

Verbindung	[L1Cu(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	[K@L1Cu(OAc) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>
Int. Name	mo_sh105B_03	mo_sh107_0m
CCDC-Nr.	2018014	2018016
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>10</sub> •H <sub>2</sub> O	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> CuF <sub>6</sub> KN <sub>6</sub> O <sub>10</sub> P•CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molmasse / g•mol <sup>-1</sup>	733.29	985.29
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <i>bca</i>
<i>a</i> / Å	10.4694(4)	20.4650(7)
<i>b</i> / Å	15.4114(6)	15.2286(4)
<i>c</i> / Å	43.5447(17)	26.9707(9)
α / °	90	90
β / °	93.241(1)	90
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	7014.6(5)	8405.5(5)
Formeleinheit pro Zelle	8	8
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g•cm <sup>-3</sup>	1.389	1.557
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.688	0.869
<i>F</i> <sub>000</sub>	3104	4072
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.222 × 0.218 × 0.135	0.683 × 0.434 × 0.286
Messbereich θ / °	3.86 bis 57.00	4.50 bis 58.00
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -57 ≤ <i>l</i> ≤ 58	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Gemessene Reflexe	106976	140161
Unabhängige Reflexe	17701 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0650)	11173 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0899)
Daten/Restriktionen/Parameter	17701/0/883	11173/0/538
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.169	1.014
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0862 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1974	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0406, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0939
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1088 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2078	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0656 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1062
Max. Restelektronendichte / e•Å <sup>-3</sup>	1.70/-0.68	1.00/-0.52

Verbindung	[L1CuCl <sub>2</sub> ]	[K@L1CuCl <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>
Int. Name	mo_sh110_2_0ma	mo_sh106_0ma
CCDC-Nr.	2018017	2018015
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> CuF <sub>6</sub> KN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P•2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	669.09	1023.02
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P ca2<sub>1</sub></i>	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> / Å	14.5043(8)	14.3345(7)
<i>b</i> / Å	10.5719(6)	13.3358(7)
<i>c</i> / Å	40.097(2)	22.3529(10)
α / °	90	90
β / °	90	100.546(2)
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	6148.3(6)	4200.8(4)
Formeleinheit pro Zelle	8	4
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.446	1.618
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.933	1.112
<i>F</i> <sub>000</sub>	2808	2092
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.263 × 0.052 × 0.042	0.384 × 0.181 × 0.082
Messbereich θ / °	3.85 bis 57.59	4.21 bis 56.00
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -54 ≤ <i>l</i> ≤ 54	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	104751	191007
Unabhängige Reflexe	15961 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0752)	10112 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0466)
Daten/Restriktionen/Parameter	15961/361/856	10112/0/500
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.087	1.022
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0629 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1292	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0587, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1653
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0938 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1418	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0653 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1730
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.74/-0.90	1.89/-1.52

Verbindung	[L1Co(acac) <sub>2</sub> ]	[L1Co(tfacac) <sub>2</sub> ]
Int. Name	mo_2022_shmb18_0ma	mo_2022_sh338_0m
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>50</sub> CoF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	791.79	899.75
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> / Å	11.8883(7)	12.1776(9)
<i>b</i> / Å	21.3645(15)	14.7809(12)
<i>c</i> / Å	15.2356(11)	22.6521(18)
α / °	90	90
β / °	92.105(2)	90
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3867.0(5)	4077.3(6)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.360	1.466
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.507	0.511
<i>F</i> <sub>000</sub>	1684	1876
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.465 × 0.413 × 0.252	0.463 × 0.394 × 0.310
Messbereich θ / °	3.92 bis 55.19	3.80 bis 57.63
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	270394	214641
Unabhängige Reflexe	8946 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0795)	10635 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0641)
Daten/Restriktionen/Parameter	8946/0/486	10635/0/538
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.055	1.025
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0319 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0817	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0235, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0572
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0354 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0845	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0254 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0580
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.56/-0.63	0.25/-0.22

Verbindung	[L1Co(acac) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[(Ba@L1) <sub>2</sub> Co](OTf) <sub>6</sub>
Int. Name	mo_2022_shmb16_0ma	mo_2022_shmb23_1_0ma
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> CoF <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> •3CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>119</sub> H <sub>173</sub> Ba <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>36</sub> N <sub>24</sub> O <sub>60</sub> S <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1336.51	4848.44
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	33.524(3)	29.4694(16)
<i>b</i> / Å	14.6715(9)	24.0234(13)
<i>c</i> / Å	27.508(2)	29.0526(14)
α / °	90	90
β / °	119.081(5)	90.388(2)
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	11823.9(17)	20567.5(19)
Formeleinheit pro Zelle	8	4
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.502	1.566
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.707	1.222
<i>F</i> <sub>000</sub>	5480	9724
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.158 × 0.099 × 0.071	0.31 × 0.15 × 0.07
Messbereich θ / °	3.85 bis 52.00	1.38 bis 53.00
Indexbereich	-41 ≤ <i>h</i> ≤ 41 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Gemessene Reflexe	308601	1058545
Unabhängige Reflexe	11622 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1152)	42549 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0833)
Daten/Restriktionen/Parameter	11622/286/766	42549/466/2573
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.076	1.118
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0495 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1102	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0887 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2216
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0750 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1302	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1034 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2410
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.71/-1.00	3.12/-1.75

Verbindung	[Ba@L1Co(hfacac) <sub>2</sub> ](OTf) <sub>2</sub>
Int. Name	mo_2023_sh410_4_0a_sq
CCDC-Nr.	-
Summenformel	C <sub>76</sub> H <sub>89</sub> Ba <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>36</sub> N <sub>12</sub> O <sub>32.50</sub> S <sub>4</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	2895.37
Messtemperatur / K	100.0
λ / Å	0.71073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> / Å	16.0082(16)
<i>b</i> / Å	67.001(7)
<i>c</i> / Å	15.6698(15)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	92.573(4)
$\gamma$ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	16790(3)
Formeleinheit pro Zelle	6
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.718
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.198
<i>F</i> <sub>000</sub>	8658
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.23 × 0.18 × 0.15
Messbereich $\theta$ / °	2.67 bis 52.00
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -82 ≤ <i>k</i> ≤ 82 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	549115
Unabhängige Reflexe	32986 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1114)
Daten/Restriktionen/Parameter	32986/182/2312
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.070
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0488
<i>R</i> Indizes	w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1060
	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0551
	w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1095
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.69/-1.35

Verbindung	L2	L3
Int. Name	mo_2021_shch19_2_0m_sq	mo_2022_sh335_01
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>71</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8.50</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>68</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	904.12	893.10
Messtemperatur / K	100.0	100.0
$\lambda$ / Å	0.71073 (Mo-K $\alpha$ )	0.71073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$P2_1$
$a$ / Å	13.891(4)	8.0970(10)
$b$ / Å	14.037(3)	27.188(3)
$c$ / Å	14.905(4)	10.7727(13)
$\alpha$ / °	106.183(8)	90
$\beta$ / °	111.964(9)	107.799(4)
$\gamma$ / °	102.251(9)	90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2419.6(11)	2258.0(5)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.241	1.314
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.088	0.092
$F_{000}$	974	960
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.227 × 0.201 × 0.120	0.375 × 0.157 × 0.066
Messbereich $\theta$ / °	3.76 bis 57.66	3.97 bis 53.00
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -20 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10 -34 ≤ k ≤ 34 -13 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	68731	88869
Unabhängige Reflexe	12545 ( $R_{\text{int}} = 0.0489$ )	9313 ( $R_{\text{int}} = 0.1088$ )
Daten/Restriktionen/Parameter	12545/0/600	9313/1/585
Goodness-of-fit on $F^2$	1.063	1.029
Endgültige $R$ Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0689$	$R_1 = 0.0489$
$R$ Indizes	$wR_2 = 0.1756$	$wR_2 = 0.1075$
	$R_1 = 0.0851$	$R_1 = 0.0754$
	$wR_2 = 0.1852$	$wR_2 = 0.1238$
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.83/-0.70	0.50/-0.31

Verbindung	(H <sub>2</sub> L3)Cl <sub>2</sub>	[L3(CuCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
Int. Name	mo_sh225a_0m	mo_2022_sh318_0ma
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>70</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> •2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> •2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1135.87	1331.83
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$P2_1/c$
a / Å	8.2948(6)	19.997(3)
b / Å	9.0715(7)	10.3385(18)
c / Å	18.2701(14)	15.115(3)
α / °	84.193(3)	90
β / °	80.546(3)	108.615(6)
γ / °	79.206(3)	90
Zellvolumen V / Å <sup>3</sup>	1328.57(17)	2961.4(9)
Formeleinheit pro Zelle	1	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.420	1.494
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.387	1.138
F <sub>000</sub>	600	1380
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.238 × 0.167 × 0.087	0.308 × 0.277 × 0.102
Messbereich θ / °	4.53 bis 58.00	4.30 bis 52.00
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -24 ≤ l ≤ 24	-24 ≤ h ≤ 23 0 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	43714	5830
Unabhängige Reflexe	7069 (R <sub>int</sub> = 0.0483)	5830 (R <sub>int</sub> = 0.0767)
Daten/Restriktionen/Parameter	7069/0/333	5830/0/348
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	1.209
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0379 wR <sub>2</sub> = 0.0877	R <sub>1</sub> = 0.0845 wR <sub>2</sub> = 0.2147
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0529 wR <sub>2</sub> = 0.0963	R <sub>1</sub> = 0.0987 wR <sub>2</sub> = 0.2233
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.45/-0.36	1.30/-1.45

Verbindung	[L4(ZnCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	[L4(Co(acac) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
Int. Name	mo_sh326_0ma	mo_sh265violett_02
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>76</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>104</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>16</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1173.70	1415.45
Messtemperatur / K	100.0	100.00
λ / Å	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	14.962(6)	8.8630(16)
<i>b</i> / Å	10.233(2)	9.2643(17)
<i>c</i> / Å	17.796(7)	23.861(4)
α / °	90	79.829(8)
β / °	95.470(11)	88.236(8)
γ / °	90	67.992(7)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2712.4(16)	1786.6(6)
Formeleinheit pro Zelle	2	1
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.437	1.316
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	1.141	0.536
<i>F</i> <sub>000</sub>	1232	754
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.323 × 0.199 × 0.104	0.155 × 0.123 × 0.107
Messbereich θ / °	4.60 bis 55.00	4.82 bis 52.00
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	67307	42330
Unabhängige Reflexe	6233 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0552)	7024 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1630)
Daten/Restriktionen/Parameter	6233/8/351	7024/0/437
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.082	1.081
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0439 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1126	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0717 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1585
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0485 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1168	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1355 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1975
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.83/-0.60	0.59/-0.62

Verbindung	L5	[L6(Co(hfacac) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]
Int. Name	mo_sh200_02	mo_2022_sh307_b_0a
CCDC-Nr.	2269600	2269601
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>68</sub> N <sub>18</sub> •2CH <sub>3</sub> CN	C <sub>80</sub> H <sub>86</sub> Co <sub>3</sub> F <sub>36</sub> N <sub>18</sub> O <sub>12</sub> •CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1003.33	2437.38
Messtemperatur / K	100.0	100.0
λ / Å	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	13.2709(7)	12.520(2)
<i>b</i> / Å	21.9192(11)	48.893(9)
<i>c</i> / Å	18.9986(10)	18.965(4)
α / °	90	90
β / °	93.239(2)	106.499(9)
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	5517.6(5)	11132(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.208	1.454
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.077	0.610
<i>F</i> <sub>000</sub>	2152	4940
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.536 × 0.174 × 0.134	0.452 × 0.172 × 0.152
Messbereich θ / °	3.59 bis 57.52	3.78 bis 52.00
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -60 ≤ <i>k</i> ≤ 60 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	199401	301293
Unabhängige Reflexe	14307 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0926)	21841 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0707)
Daten/Restriktionen/Parameter	14307/0/682	21841/139/1492
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.024	1.178
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0459 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1010	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0886 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2054
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0725 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1156	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1013 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2148
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.29/-0.26	1.18/-0.87

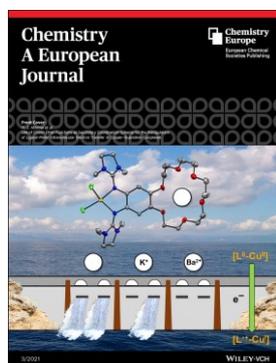
## Liste wissenschaftlicher Beiträge

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

### Publikationen:

- I. *Very important paper*: „Use of Crown Ether Functions as Secondary Coordination Spheres for the Manipulation of Ligand-Metal Intramolecular Electron Transfer in Copper-Guanidine Complexes“

S. Haaf, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 959-970.



- II. „Hexaguanidino-Triptycenes and Triphenylenes: Electronic Coupling in Molecules Containing Three Redox-Active *o*-Diguanidinobenzene Units Connected either Directly or Interacting Through Homoconjugation“

S. Haaf, E. Engels, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *manuscript in preparation*.

### Vorträge:

- I. „Mono- und binukleare Komplexe mit redoxaktivem bisguanidino-funktionalisiertem *o*-Benzochinon“

Skilizium, Les Crosets, Schweiz, **2018**.

- II. „Redox- und Koordinationschemie von bisguanidinofunktionalisiertem Benzo-[18]Krone-6“

Skilizium, Lantsch, Schweiz, **2019**.

- III. „Steuerung der elektronischen Struktur von Kupfer-Komplexen mit redoxaktiven bisguanidinofunktionalisierten Liganden“  
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2020**.
  
- IV. „Steuerung der elektronischen Struktur von Kupfer-Komplexen mit redoxaktiven bisguanidinofunktionalisierten Liganden“.  
16. Koordinationschemie-Treffen, Freiburg, Deutschland, **2020**.
  
- V. „Redoxaktive guanidinofunktionalisierte Liganden mit Kronenether-Funktion als sekundäre Koordinationssphäre“  
Skilizium, Champéry, Schweiz, **2022**.

**Posterbeiträge:**

- I. „Mono- und binukleare Komplexe mit bisguanidino-funktionalisiertem *o*-Benzochinon als redoxaktivem Brückenligand“  
14. Koordinationschemie-Treffen, Heidelberg, Deutschland, **2018**.

## Danksagung

„Don't stop believing“. Da ich nun tatsächlich das Ende dieser Arbeit erreicht habe, ist es mein absolutes Bedürfnis, mich bei allen zu bedanken, die durch ihre Unterstützung, wissentlich oder auch mal unwissentlich, zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben.

Mein erster großer Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel*. Ich möchte mich für die Möglichkeit bedanken, meine Promotion in Deinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen. Vielen Dank für das in mich gesetzte Vertrauen und für Deine stets offene Tür, im wahrsten Sinne des Wortes. Dadurch gab es immer die Gelegenheit für Hilfestellungen, Anregungen und neue Ideen, die meine Arbeit maßgeblich zu dem gemacht haben, was sie am Ende wurde. Mein „Abenteuer Uni“ startete damals in meiner ersten Vorlesung mit Dir und darf nun mit meiner Promotion bei Dir zu Ende gehen.

Bei *Priv.-Doz. Dr. Joachim Ballmann* möchte ich mich ganz herzlich für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Meinen Forschungspraktikant\*innen *Marius Kurth, Carmen Henel, Melanie Bruttel* und *Antonio Pérez Pilz* gilt mein Dank für ihren Beitrag zu dieser Arbeit, für ihre Ideen und den Einsatz, sich mit meinen Forschungsfragen auch über einen längeren Zeitraum hinweg zu beschäftigen.

*Karin* und *Silke* möchte ich danken für alle schönen Geschichten im Büro oder im Kaffeezimmer, für die stets aufmunternden Worte bei meinen Büro-Besuchen und für alles Organisatorische rund um die spannende Bürokratie der Universität.

Dem gesamten X-Ray-Team (*Ute, Lizzy, Johanna, Erik, Debbie* und *Anna*) gilt mein Dank für den fleißigen Einsatz, jeden noch so kleinen Kristall in meinen Kolben zu finden und aufzulegen. Warum auch die schönsten Kristalle Gruselgeschichten rund um „Pulverringe“ und „streut nicht weit genug“ liefern, bleibt mir stets ein gewisses Rätsel. Ein großer Dank an *Lizzy* für das Lösen meiner messbaren Kristalle und deine generelle und stete Hilfe bei so vielen Dingen :) Danke auch an *Max* für alle SQUID-Messungen. Vielen Dank an *Dr. Marion Kerscher* für die schöne Einführung in die ESR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen und an *Dr. Sven Elbert* für die anfängliche Unterstützung bei der Synthese des Hexaammonium-Triptycens.

Danke an meine fleißigen Korrekturleser *Lucas, Lena, Johanna, Eliane, Sebastian, Carmen* und *Lea*, dafür, dass ihr so penibel korrigiert habt und für die vielen konstruktiven Anmerkungen und Vorschläge, die ich gerne in diese Arbeit einfließen ließ, wie zum Beispiel die Bemerkung, dass ich manchmal dazu neige, sehr lange und verschachtelte Sätze zu schreiben, bei denen es irgendwann schwierig wird, noch wirklich folgen zu können, ohne zu vergessen, wie so ein Satz eigentlich mal angefangen hat und man vielleicht noch mal zum Satzanfang zurückspringen müsste, um inhaltlich noch dabei bleiben zu können und sich nicht komplett während des Lesens gedanklich zu verlieren. Wer doch noch einen Dreckfuhler findet, darf ihn behalten.

Von tiefstem Herzen möchte ich mich nun bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern und Mitarbeitern des *AK Himmel* und auch *AK Greb* für die spannende und schöne Zeit während meiner Promotion bedanken. Danke für alle Aktivitäten innerhalb und auch außerhalb der Uni. Spontan fallen mir da die vielen Feierabendbiere ein, die auch mal länger gehen duften, die AK-Ausflüge, die Skiseminare in der Schweiz und das Probekochen, Grillsessions und Running Dinner, Spikeballspiele auf der Neckarwiese, Kino-Besuche, Bastelrunden, Fachschafts-Fußballturniere, Hocktoberfeste (die korrekte Schreibweise ist immer zu diskutieren) und Geotastic-Runden. Ich danke *Euch* allen einfach für eine unvergessliche Zeit, die mir auch in schwierigeren, nachdenklicheren Phasen dieser Promotion stets in schöner Erinnerung bleiben wird. Oder wie *Flo* es passend ausgedrückt hatte, es war dadurch ein „Experimentieren unter Freunden“. Ich würde mich freuen, wenn sich der ein oder andere bereits durch meine Aufzählung angesprochen fühlt, da ich niemanden ausschließen oder vergessen möchte. Dennoch komme ich nicht umhin, manchen Wegbegleitern im *AK Himmel* noch einmal separat zu danken. Da mir gesagt wurde, man solle die Danksagung nach drei Bierchen schreiben, kann es gut sein, dass ich manch schöne Geschichte vergesse, aber ein nachträgliches Erinnern daran macht es ja nur umso schöner. Oh, Glück auf, Bochum.

Vielen Dank an mein Labor 2.04! Zunächst gilt mein Dank meiner ersten Labornachbarin *Roxi* für die schöne Zeit mit dir, Gespräche über quasi alles und den so erleichterten Start in meine Promotion. Danke an die beiden wunderbaren Konstanten im Labor, *Ute* und *Petra*, dass ich mit euch über alle nur erdenklichen Themen sprechen und alles fragen konnte :) Lieben Dank an *Lea* für deine sympathische, entspannte Art und deinen frischen Wind im Labor. Danke dir, liebe *Carmen*, auch wenn wir nur ganz am Ende Labornachbarn wurden bzw. ich dir meinen Platz zur Verfügung stellen konnte, für dein stetes Interesse an meiner Arbeit und deine beeindruckende Leidenschaft für Chemie. Schön, dass du dich schon damals nach dem Forschi bei mir für unseren AK entschieden hast. Danke an *Anna*, die sich auch außerhalb der Uni viel mit meiner Chemie und den Problemen damit beschäftigt hat.

*Music was my first love and it will be my last. Music of the future and music of the past.* Und damit möchte ich meinem langjährigsten Labor-Buddy *Lucas* danken und weiß gar nicht, wo ich anfangen soll, so viele schöne Geschichten hätte ich zu erzählen. Du hast einfach jeden Tag besonders gemacht, sei es durch Rätsel aller Art, deine Wahl einer täglichen Playlist, die Einführung von Mottofreitagen, das Betreuen der Ersti-Praktika, dein Fachwissen, dein Interesse an quasi allen Sportarten oder einfach die Gespräche mit dir. Bewahr dir deine einzigartige Art, du zu sein und nichts ist unmöglich. Danke für eine unvergessliche Zeit im Labor 2.04 :)

Danke dir, *Johanna*, du Sportskanone, für deine positive Art, die Dinge anzugehen, und deine stetigen Aufmunterungen. Danke für eine großartige Zeit mit dir. Trolli Schlangen können auch mal ein Abendessen ersetzen. Und ich danke dir, *Eliane*, für deinen Einsatz bei unserer gemeinsamen Publikation. Auch du bist ein absoluter Gewinn für unseren AK.

Danke dir, *Sebastian*, für alle angenehmen Gespräche auch mal fernab der Chemie, z. B. über Metalmusik, Festivals oder Kerwe-/Dorffeste und dir, *Max*, für zahlreiche Gespräche über deine und meine, aber hauptsächlich dann doch über Davids Chemie. Auch dir, liebe *Simone L.*,

möchte ich für deine Unterstützung danken, indem du mir die Synthese verschiedener Edukte abgenommen hast. Danke dir, *Simone H.*, für deine fröhliche Art als unser jüngstes Mitglied im AK.

Danke dir, *Erik*, für deine stets ruhige und gelassene Art, die gemeinsamen FABs und deinen Musikgeschmack (da denke ich an Billy Idol, R.E.M. oder den Boss). Einem FAB nie abgeneigt warst auch du, lieber *Daniel*. Danke dir für die Gespräche über alles, v.a. rund um den Fußball. Alles Liebe und Gute für dich und *Laura* und eure zukünftige kleine Familie.

Danke dir, *Stefan*, für dein Fachwissen zu IT und quantenchemischen Dingen, gepaart mit deinem beeindruckenden Interesse an so vielen Bereichen der Chemie. In IT- und theoretischen Fragen unschlagbar warst auch du, lieber *Jean*. Immer wenn ich mich aufrege über die grandiose Arbeit der Deutschen Bahn muss ich an dich denken. *Olaf*, dir möchte ich danken für deine Hilfe zu all meinen quantenchemischen Problemen und zu Turbomole und denke gerade spontan an die unvergessliche Zeit mit dir in den Funparks von Portes du Soleil. Danke an *Thomas* für die schönen Gespräche, z. B. über den Amateurfußball im Kreis Heidelberg. Ich hoffe, dass dein singender Toaster niemals den Geist aufgibt, so toll ist der, wirklich wirklich toll ;)

Danke dir, *Marco*, für das gemeinsame Interesse an einem guten BOW von Joe Molese. Ohne dich wäre ich außerdem wohl nie auf Ted Lasso gestoßen, der mein Leben nachhaltig bereichert hat. „Believe“ und „Sei ein Goldfisch“ wird mich zukünftig immer begleiten. Danke dir, *Lukas*, du alter Cineast, für dein angeeignetes Wissen zur Cobaltchemie und deine Geheimtipps bei Geotastic. Vielen Dank auch an dich, *Conrad*, für deine freundliche Art und dass ich bei deiner Hochzeit dabei sein durfte. Durch dich weiß ich, dass man Hockey auch unter Wasser spielen kann.

Außerdem möchte ich mich bei Mr. Lyrics und meinem ehemaligen Mitbewohner bedanken: Danke, lieber *Markus*, für eine unvergessliche und unbeschreibliche Zeit. Deine lustige und beeindruckende, teilweise auch mal chaotische Art, ist definitiv einzigartig. Ohne dich würde ich auch „mit der 3 davor“ immer noch daheim wohnen. Danke außerdem für die Einladung zu deiner Hochzeit mit *Ana*. Daran werde ich mich immer sehr gerne zurückerinnern.

Danken möchten ich auch euch, *Iv* und *Ramona*, für eure Aufmunterung und das positive Zureden zu Beginn und in der Schreibphase. Die nächste Runde beim Xmas Rock geht auf mich. Danke dir, lieber *Adrian*, für die ein oder andere Party bei dir. Ich muss unbedingt wissen oder lernen, wie ein Old Fashioned gemixed wird.

Schließlich möchte ich mich ausdrücklich bei dir bedanken, liebe *Lena*. Dafür, dass du einfach bist, wie du bist in deiner einzigartigen Art und Weise. Ich konnte mit allen Angelegenheiten, egal ob chemisch oder privat, zu dir kommen. Danke für eine unvergessliche Zeit mit dir, die ja tatsächlich schon beim ersten Fachschafts-Event im Hörsaalgebäude anfang, als komischerweise ein „sti“ auch ein „sh“ sein konnte (ich skippe mal die kurze Zeit, in der ich, naja, du weißt schon :)...mein großer Fehler). Schön, dass wir Bachelor, Master und Promotion in denselben Arbeitskreisen beendet haben. Danke für alle außeruniversitären Aktivitäten, im Häll

oder Halle und das Ted Lasso Staffelfinale mit dir. Der kleine Christbaum-Ted-Lasso wird immer einen Sonderplatz einnehmen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei all meinen *Freunden* außerhalb des AKs und der Universität, sei es im privaten Freundeskreis oder auch rund um den Sportplatz. Ihr habt definitiv einen großen Anteil daran, dass ich meine Promotion erreichen konnte, indem ihr in meiner Freizeit die notwendige Auszeit und meine chill-out-area für einen Ausgleich zur Uni wart. Danke danke danke! Schön, dass ihr Teil meines Lebens seid. Während einer schwierigeren Phase meiner Promotion möchte ich auch *Julia* danken für eine schöne Zeit fernab der Universität. Ich konnte neue Dinge über mich und die Zukunft lernen und wünsche dir auf deinen weiteren Wegen alles Gute.

Am Ende und auch definitiv am meisten danken möchte ich nun aber meiner *Familie*. Alles, was ich bin oder was ich hoffe jemals zu werden, verdanke ich Euch! Danke, dass ihr immer für mich da wart und es immer sein werdet. Ich müsste jetzt eigentlich euch alle aufzählen, um dem gerecht zu werden, aber an erster Stelle stehen hierbei meine Eltern, *Daniela* und *Andreas*, mein Stiefvater *Uwe* und meine Stiefmutter *Simone*, sowie meine wundervollen Geschwister *Peter* und *Sarah*. Durch euch konnte ich diesen, meinen Weg überhaupt erst so gehen. Es ist mir unmöglich, Worte zu finden, die auch nur im Entferntesten das beschreiben könnten, was ich empfinde, wenn ich an meine Familie denke. Danke hierbei aber dir, liebe *Tanja*, dass du so total unverhofft, nun ein wunderbarer Teil meines Lebens bist. Ich freue mich wahnsinnig auf alles, was kommt :) Spätestens jetzt und durch dich heißt „dieser Abschnitt, dieser klitzekleine Abschnitt meines Lebens: Glückseligkeit!“



# 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 „Steuerung der elektronischen Struktur von redoxaktiven Guanidin-Verbindungen: Einfluss einer sekundären Koordinationssphäre sowie der Homokonjugation“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
- 2- Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
- 3- Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- 4- Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
- 5- Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

---

Ort und Datum

---

Unterschrift