

Elektronische Struktur und
Elektromerie von
Koordinationsverbindungen mit
redoxaktiven Guanidinliganden

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
M. Sc. Johanna Osterbrink
aus Mettingen

2024

Elektronische Struktur und
Elektromerie von
Koordinationsverbindungen mit
redoxaktiven Guanidinliganden

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
M. Sc. Johanna Osterbrink
aus Mettingen

Tag der mündlichen Prüfung: 22.03.2024

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

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von Januar 2019 bis Dezember 2023 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde von Hanna Pfisterer und Sebastian Werner im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten und von Melina Maag, Senta Kohl, Fabricio Dos Santos und Marko Lörsch im Zuge eines Forschungspraktikums in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wie aus der Liste wissenschaftlicher Beiträge am Ende dieser Arbeit zu entnehmen ist.

„Nimm die erste Stufe voller Zuversicht.
Du brauchst nicht die ganze Treppe zu sehen,
mach einfach nur den ersten Schritt.“

– Martin Luther King

Für Oma und Opa

Kurzzusammenfassung

In der Natur werden Redoxenzyme wie beispielsweise die Kupferaminoxidase für selektive Oxidation genutzt.^[1,2] Diese Enzyme regulieren ihre Reaktivität durch den Elektronentransfer zwischen dem zentralen Kupferatom und einem redoxaktiven Cofaktor.^[3] In der reduzierten Form stellt sich ein temperaturabhängiges Elektronentransfergleichgewicht ein.^[4]

Inspiziert durch solche Gleichgewichte werden in dieser Arbeit redoxaktive Liganden entwickelt, die in Kupfer- und Cobaltkomplexen eine gut regulierbare Reaktivität aufweisen. Dazu sind besonders Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA) geeignet. Es kann gezeigt werden, dass durch die sorgfältige Auswahl der Guanidinogruppen und zusätzlicher Substituenten optimale Bedingungen für Elektromerrie geschaffen werden können.

Wird Cobalt als Zentrum des Metallkomplexes genutzt, kann durch die Nutzung des Coligands, Acetylacetonat, erstmals eine Steuerung der elektronischen Struktur des entsprechenden Bisguanidinkomplexes erreicht werden.

Mit Hilfe eines gezielt gewählten Bisguanidins kann zudem der erste stabile einkernige Kupferkomplex mit quantitativer Elektromerrie zwischen 200 und 300 K dargestellt werden. Neben der Temperatur ist das Gleichgewicht abhängig von der Wahl des Lösungsmittels. Der Übergang wird durch das Vorliegen eines entatischen Zustands erleichtert. Es kann gezeigt werden, dass externe Effekte, wie der Lösungsmittelbeitrag zur Entropieänderung, interne Effekte, wie das Redoxpotential, übertreffen. Die Möglichkeit durch intramolekularen Elektronentransfer zwischen den Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Elektromeren zu wechseln bietet die Gelegenheit zur biomimetischen Regulierung der Reaktivität dieser Komplexe.

In einer systematischen Analyse wird dies erstmals für GFA im Hinblick auf Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten zwischen homoleptischen, diamagnetischen, monokationischen Kupfer(I)-Komplexen und ihren entsprechenden paramagnetischen dikationischen Kupfer(II)-Komplexen genutzt. Dabei zeigt sich ein drastischer Einfluss der elektronischen Struktur der paramagnetischen Komplexe auf die Geschwindigkeit des Selbstaustausches. Die Geschwindigkeiten unterscheiden sich je nach gewähltem Bisguanidin um mehrere Größenordnungen.

Neben der direkten Nutzung der homoleptischen Kupferkomplexe ist auch eine Umsetzung dieser zu aktiven, zweikernigen, biomimetischen Kupfer-Sauerstoffkomplexen möglich. Auch hier zeigt sich der Reaktivitätsunterschied zwischen diesen Komplexen der verschiedenen Bisguanidine in der Umsetzung mit Phenolaten. Diese können mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten die Phenolate zum entsprechenden Catechol umsetzen.

Abstract

In nature, redox enzymes such as copper amine oxidase are used for selective oxidation of organic compounds.^[1,2] These enzymes regulate their reactivity through electron transfer between the central copper atom and a redox-active cofactor.^[3] In the reduced form, a temperature-dependent electron transfer equilibrium is established.^[4]

Inspired by such equilibria, this work develops redox-active ligands that have easily controllable reactivity in copper and cobalt complexes. Guanidino-functionalized aromatics (GFA) are particularly suitable for this. It can be shown that optimal conditions for electromerism can be created through careful selection of guanidino groups and additional substituents.

If cobalt is used as the center of the metal complex, control of the electronic structure of the corresponding bisguanidine complex can be achieved for the first time by using the coligand, acetylacetonate.

With the help of a specifically selected bisguanidine, the first stable mononuclear copper complex can be prepared with quantitative electromerism between 200 and 300 K. In addition to the temperature, the equilibrium depends on the choice of solvent. The transition is facilitated by the presence of an entatic state. It can be shown that external effects, such as the solvent contribution to the entropy change, exceed internal effects such as the redox potential. The ability to switch between the copper(I) and copper(II) electromers via intramolecular electron transfer offers the opportunity for biomimetic regulation of the reactivity of these complexes.

In a systematic analysis, this is used for the first time for GFA with regard to electron self-exchange rates between homoleptic, diamagnetic, monocationic copper(I) complexes and their corresponding paramagnetic dicationic copper(II) complexes. This shows a drastic influence of the electronic structure of the paramagnetic complexes on the speed of self-exchange. The speeds differ by several orders of magnitude depending on the bisguanidine chosen.

In addition to the direct use of the homoleptic copper complexes, it is also possible to convert them into active dinuclear biomimetic copper-oxygen complexes. Here, too, the difference in reactivity between the complexes of the various bisguanidines can be seen in the reaction with phenolates. These can convert the phenolates into the corresponding catechol at different rates.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	V
1. Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1. Motivation und Zielsetzung	1
1.2. Redoxaktive Liganden	3
1.3. Guanidine	4
1.4. Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA)	6
1.4.1. Synthese	6
1.4.2. Redoxeigenschaften	9
1.4.3. Modifikationsmöglichkeiten der GFA	11
1.5. Metall-GFA-Komplexe	13
1.6. Elektromerrie	15
1.6.1. Intramolekularer Elektronentransfer in Cobaltkomplexen	16
1.6.2. Elektronenselbstaustausch	18
1.7. Enzymmodellkomplexe	19
1.7.1. Elektronentransferreaktionen	19
1.7.2. Oxidationsreaktionen	22
2. Ergebnisse und Diskussion	24
2.1. Synthese von tetraguanidino funktionalisiertem Diethinylbenzol	24
2.1.1. Sonogashirakupplung	25
2.1.2. Alkin-Borkupplung	30
2.2. Synthese von Bis-Thiophen-ttmgb	39
2.3. Einführung verschiedener Guanidinogruppen in ein GFA	42
2.3.1. Reduktion zum Diamin	43
2.3.2. Zweite Reduktion	46
2.3.3. Schrittweise Reduktion mit Triisopropylschutzgruppen	47
2.4. Bisguanidine	53
2.4.1. Ligandensynthese	53
2.4.2. Darstellung verschiedener Metallkomplexe	63
	V

2.4.3. Kupferkomplexe	65
2.6.4 Cobaltkomplexe	116
3. Zusammenfassung	131
4. Experimenteller Teil	138
4.1. Verwendete Chemikalien und Analytikmethoden	138
4.1.1 Allgemeines	138
4.1.2 Methoden	138
4.2. Synthesevorschriften	141
4.2.1. Synthese der aktivierten Harnstoffe	141
4.2.2. Synthese der Tetraguanidinofunktionalisierten Aromaten	144
4.2.3. Synthese der Bisguanidine	159
4.2.4. Darstellung von Bisguanidin-Metallkomplexen	171
Literaturverzeichnis	VI
Danksagung	XIV
Verbindungsverzeichnis	XX
Liste wissenschaftlicher Beiträge	XXV
Kristallstrukturdaten	XXVII
Abkürzungsverzeichnis	XLIII
Abbildungsverzeichnis	XLV
Verzeichnis der Schemata	LI
Tabellenverzeichnis	LIV
Eidesstattliche Versicherung	LVI

1. Einleitung und Kenntnisstand

1.1. Motivation und Zielsetzung

Redoxaktive Moleküle mit der Fähigkeit Elektronentransferprozesse einzugehen befinden sich auf Grund ihres breiten Anwendungsspektrums im Fokus der Wissenschaft. So werden sie beispielsweise in der Materialwissenschaft zur Weiterentwicklung von Batterien und Sensoren genutzt.^[5,6] Zudem werden im Bereich der Redoxkatalyse immer mehr redoxaktive Liganden zur Modifikation der Reaktivität eingesetzt, wie beispielsweise redoxaktive Cobaltkomplexe, welche an C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen beteiligt sind^[7,8] Dabei wird die kontrollierte, ligandenbasierte Redoxaktivität der Cobalt-Komplexe ausgenutzt. Je nach Oxidationszustand ist der Ligand in der Lage Elektronen aufzunehmen oder abzugeben und so in Form eines Elektronenreservoirs aktiv an der Katalyse beteiligt zu sein.^[9]

Neben bekannten Beispielen wie Dithiolenen, Porphyrinen, Oxolenen oder Phenylendiaminen^[9] bieten Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA) eine vielversprechende Klasse an redoxaktiven Liganden. Sie werden in Form verschiedener Metallkomplexe beispielsweise in der organischen Oxidationskatalyse eingesetzt.^[8,10] Die Besonderheit dieser Verbindungen liegt darin, dass die Metallkomplexe häufig mehrere stabile Redoxisomere (Elektromere) aufweisen, die sich im Redoxzustand von Metall und Ligand unterscheiden und durch einen intramolekularen Elektronentransfer ineinander überführbar sind.^[11] Besonders oktaedrische Cobaltkomplexe mit redoxaktiven Liganden eignen sich auf Grund ihrer drastischen Änderung der magnetischen und optischen Eigenschaften bei Übergängen zwischen Cobalt(II) *high-spin* und Cobalt(III) *low-spin* für die Untersuchung von Elektronentransferprozessen.^[12] Dabei stellt besonders das Verständnis der elektronischen Umwandlung und die damit einhergehende Möglichkeit zur Steuerung dieser Prozesse durch äußere

Einflüsse wie Temperatur, Lösungsmittel oder Ligandendesign ein zentrales Motiv dar.^[8, 13-15]

In den letzten Jahrzehnten wurden bereits viele Modellkomplexe verschiedener kupferhaltiger Enzyme entwickelt und untersucht.^[16,19,20] Dabei werden N-Donorliganden wie Imine^[21] Imidazole^[22] oder Benzimidazole^[23] eingesetzt, um das Histidin zu imitieren. Guanidine sind auf Grund ihrer dem Histidin ähnlichen koordinativen Eigenschaften ebenfalls für die Darstellung solcher Enzymmodellkomplexe, ähnlich den blauen Kupferproteinen, geeignet.^[24]

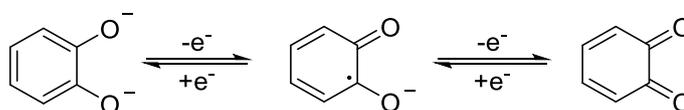
In dieser Arbeit werden redoxaktive Liganden in Form von Tetra- und Bisguanidinofunktionalisierten Aromaten synthetisiert, deren Eigenschaften durch die Einführung funktioneller Gruppen am aromatischen Benzolgrundkörper auf ihre jeweilige Nutzung angepasst werden.

In Analogie zu anderen Modellkomplexen sollen einkernige Kupferkomplexe dargestellt werden und intramolekulare Elektronentransferprozesse zwischen Kupfer und GFA aufgeklärt werden. Die Elektromerrie dieser Komplexe wird dabei über einen weiten Temperaturbereich (6-300 K) und in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Auch die Möglichkeit zur Aktivierung von Sauerstoff durch diese Komplexe und katalytische Reaktionen mit diesen Komplexen wird genauer untersucht.

Zudem werden oktaedrisch koordinierte Cobaltkomplexe mit Acetylacetonat-Coliganden dargestellt und ebenfalls auf die Bildung von Temperatur- und Lösungsmittelabhängiger Elektromere untersucht. Dazu werden verschiedene Oxidationsstufen der Cobaltkomplexe dargestellt.

1.2. Redoxaktive Liganden

Liganden, die sowohl eine harte als auch eine weiche Donorfunktion aufweisen, können über differenzierte *trans*-Effekte die Selektivität bestimmter Reaktionen verbessern.^[25] Die verwendeten Liganden geben hier in der Regel die elektronische und geometrische Struktur der Komplexe vor, werden jedoch nicht an den Elektronentransferprozessen beteiligt.^[26,27] Liganden, die in freier Form, als auch in Komplexen nur einen Redoxzustand aufweisen, erlauben eine eindeutige Bestimmung des Oxidationszustandes des Metalls.^[28,29] Redoxaktive Liganden, mit zwei oder mehr stabilen Redoxzuständen, erschweren dies, da sie Elektronen aufnehmen und abgeben können.^[30] Sie können durch ihre Fähigkeiten zur Elektronenaufnahme und -abgabe die Reaktivität des koordinierten Metalls verändern und stellen ein weiteres Zentrum für Redoxprozesse dar.^[31] Die Liganden sind also in der Lage aktiv an den Redoxreaktionen oder den Bindungsknüpfungs-/Bindungsbruchreaktionen teilzunehmen.^[32] So können auch mit 3d-Metallen wie Kupfer oder Cobalt Zwei-Elektronen-Übertragungen erreicht werden, obwohl das Metall nur eine Ein-Elektronen-Übertragung ermöglicht. Das zweite Elektron wird vom Liganden bereitgestellt.^[28] Ein viel genutzter und gut untersuchter organischer Ligand ist das Catechol, welches in zwei Ein-Elektronen-Oxidationen reversibel erst zum radikalischen Semichinon und dann weiter zum entsprechenden α -Chinon oxidiert werden (vgl. Schema 1).^[33,34]



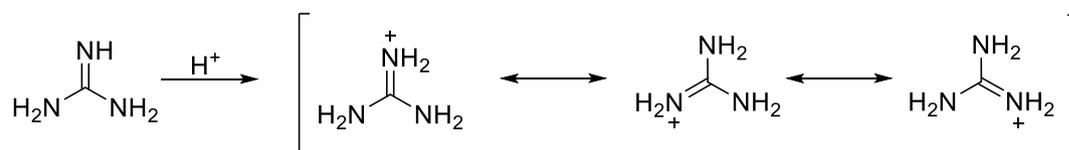
Schema 1 Oxidationsstufen des Catechols /Semichinons/ *ortho*-Chinons.^[33,34]

Komplexe mit solchen Liganden können zwei oder mehr Energieminima aufweisen, zwischen denen ein intramolekularer Elektronentransfer möglich ist. Der Elektronentransfer ist dabei entweder zwischen dem Ligand und dem Metall möglich oder zwischen zwei Liganden. Diese Systeme werden in zwei Gruppen, die Elektromere und gemischtvalente Verbindungen, unterteilt. Bei den

gemischtvalenten Verbindungen besteht keine Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Zuständen, da sie zwei zueinander ähnliche redoxaktive Einheiten aufzeigen, welche über eine Brücke miteinander verknüpft sind. Bei den Elektromeren weisen Moleküle zwei Zustände unterschiedlicher Energien auf. Oft kann hier nur der energetisch günstigere Zustand isoliert werden.^[30]

1.3. Guanidine

In der Verbindungsklasse der Guanidine ist ein zentrales Kohlenstoffatom über eine Imin- und zwei Aminbindungen mit insgesamt drei Stickstoffatomen verbunden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine starke Brønsted-Base ($pK_s=13,6$), deren Basenstärke auf die Mesomeriestabilisierung des gebildeten Guanidiniumkations zurückzuführen ist (vgl. Schema 2).^[35] Die sechs π -Elektronen, die entlang der Y-förmigen CN_3 Einheit mesomeriestabilisiert sind, sorgen für diese Basizität. Daher wird in diesem Zusammenhang von Y-Aromatizität gesprochen.^[36] Zusätzlich zur Mesomeriestabilisierung werden auch Einflüsse von Symmetrie- und Solvatationseffekten auf die Basizität vermutet.^[37]



Schema 2 Mesomeriestabilisierung des protonierten Guanidiniumkations.

Guanidine spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Das Strukturmotiv des Guanidins findet sich in der Aminosäure Arginin wieder, welches beispielsweise in der Biosynthese von Kreatin genutzt wird.^[38] Guanin stellt als Nukleobase ein Grundbaustein der DNA Doppelhelix dar. Es bindet mittels Wasserstoffbrücken des Guanidinbausteins an die Nukleobase Cytosin.^[39]

Durch die biologische Aktivität des Guanidins ist es auch in vielen Arzneimitteln wie dem oralen Antidiabetikum Metformin zu finden.^[40] Beispiele solcher guanidinbasierten Verbindungen sind in Abbildung 1 dargestellt.

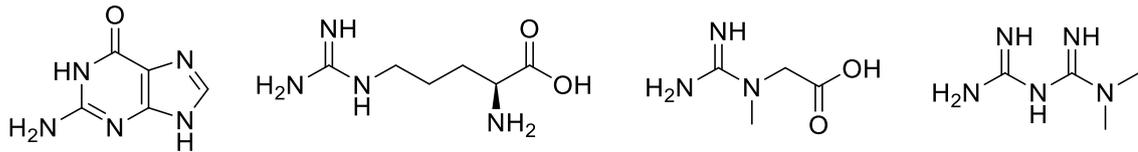
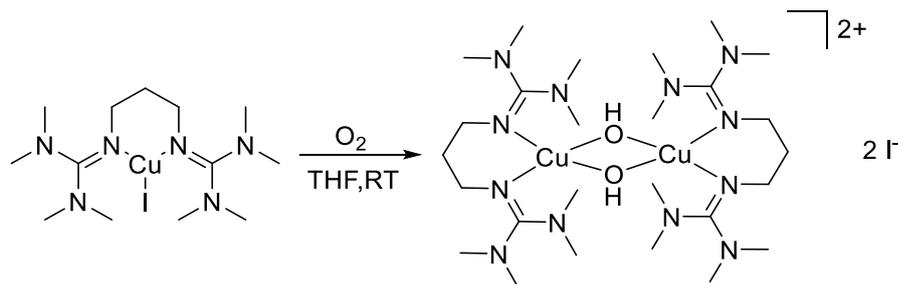


Abbildung 1 Biologisch aktive Moleküle auf Guanidinbasis. Von links nach rechts Guanin, Arginin, Kreatin, Metformin.

Neben der Anwendung in biologischen Prozessen kann die Lewis Basizität der Guanidine auch in der Koordinationschemie genutzt werden.^[41,42] Guanidine werden dabei hauptsächlich als Liganden für Hauptgruppenmetalle und späte Übergangsmetalle verwendet, da es sich dabei um weiche Donoren handelt.^[30]

Als Liganden spielen besonders die Bisguanidine als Chelatliganden eine wichtige Rolle,^[42] so gelang beispielsweise durch die Komplexierung eines Kupfer(I)-Atoms durch den Bisguanidin-Liganden Bis(tetramethylguanidino)propan die Darstellung eines Hämocyanin-Modellkomplexes (vgl. Schema 3).^[43]

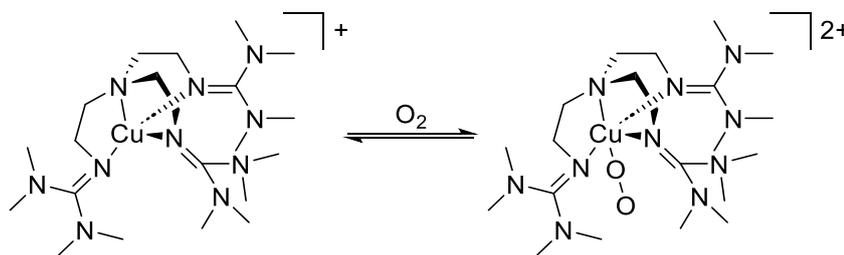


Schema 3 Vereinfachte Darstellung der Aktivierung von Sauerstoff mit Hilfe von Kupfer-Guanidin-Komplexen ähnlich dem Hämocyanin.^[43]

Der Komplex ist ähnlich wie das Hämocyanin, welches im Blut von Gliederfüßern und Weichtieren (wie Oktopoden) für den Sauerstofftransport zuständig ist, in der Lage bei tiefen Temperaturen Sauerstoff zu aktivieren. Das aktive Zentrum bilden dabei zwei Kupferatome, die ein Sauerstoffmolekül binden können.^[44]

Neben den Bisguanidinen können auch Chelatliganden mit einer höheren Anzahl an Guanidinogruppen dargestellt werden. Ein Beispiel dafür ist der Tripod-Ligand von Sundermeyer, bei dem drei Guanidinogruppen über ein zentrales N-Atom miteinander verknüpft sind. Auch hier ist neben zahlreichen Nebengruppenmetallkomplexen ein Kupfer(I)-Komplex bekannt, welcher in der

Lage ist Sauerstoff in einem *end-on* Superoxo-Komplex zu binden (vgl. Schema 4).^[45,46]



Schema 4 Reversible Bindung von Sauerstoff an einen tripodalen Guanidinliganden.^[46]

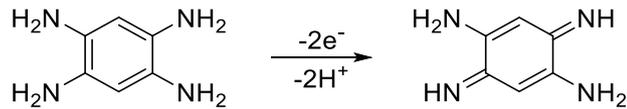
Diese Beispiele zeigen die gute Eignung der Guanidine für die Katalyse. Die Suche nach leistungsfähigen, auf bestimmte Anwendungen gut anpassbaren Ligandensystemen führte zu der Entwicklung der Stoffklasse der Guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA), die zusätzlich zu den Eigenschaften des Guanidins noch die Redoxaktivität einbringen.^[13,30]

1.4. Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA)

Guanidinofunktionalisierte Aromaten bestehen aus einem aromatischen Grundgerüst, welches mit mindestens zwei Guanidinogruppen über ihre Iminstickstoffatome substituiert ist.^[30,47] Am besten untersucht sind die Eigenschaften des GFA 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb).^[48]

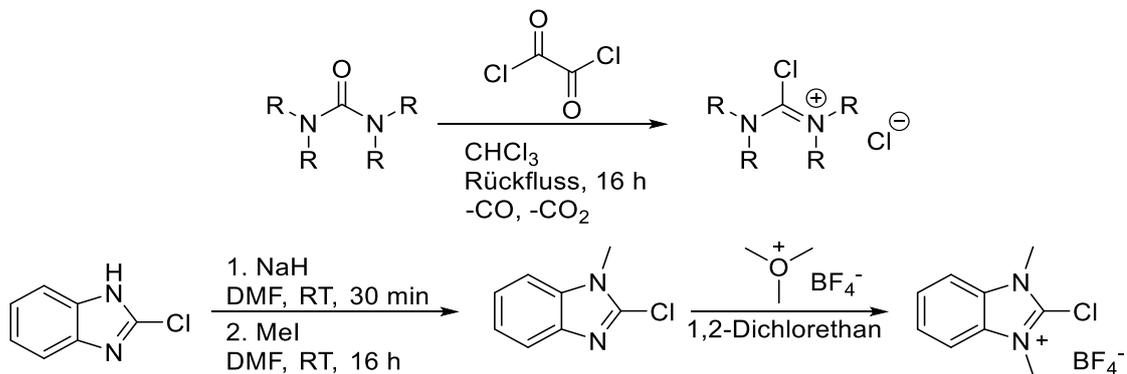
1.4.1. Synthese

Die Synthese der GFA erfolgt ausgehend von den jeweiligen Aminen, wobei viele der mehrfach aminosubstituierten Aromaten sehr oxidationsempfindlich sind.^[49,50] Die Ursache dafür ist die stark elektronschiebende Eigenschaft der Aminosubstituenten (vgl. Schema 5). Die oxidierte Form ist jedoch für die GFA Synthese ungeeignet, da sie deutlich elektronenärmer und somit nicht nukleophil genug ist. Aus diesem Grund werden die Amine häufig als Hydrochloride und nicht als freie Base eingesetzt (vgl. Schema 7).



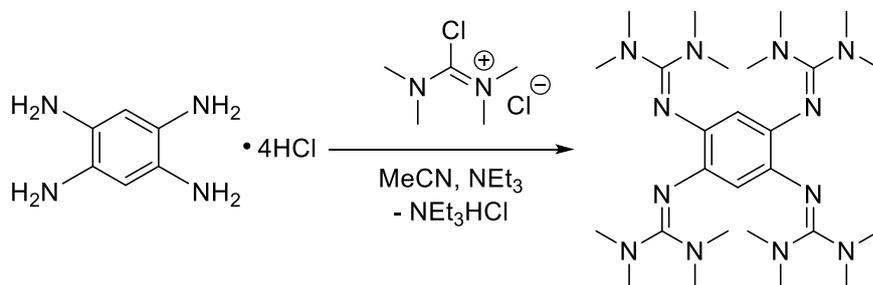
Schema 5 Oxidationsempfindlichkeit von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol.^[49,50]

Neben dem aromatischen Amin wird für die Guanidinylierung ein aktivierter Harnstoff benötigt. Die Aktivierung des Harnstoffes zum Vilsmeier Salz kann dabei entweder mit Hilfe von Phosgen^[51], Phosphoroxychlorid^[52] oder Oxalylchlorid^[53,54] (vgl. Schema 6) erfolgen.



Schema 6 Harnstoffaktivierung mit Oxalylchlorid zum Vilsmeiersalz (oben) und Darstellung eines aktivierten Benzimidazolharnstoffes (unten).^[54-56]

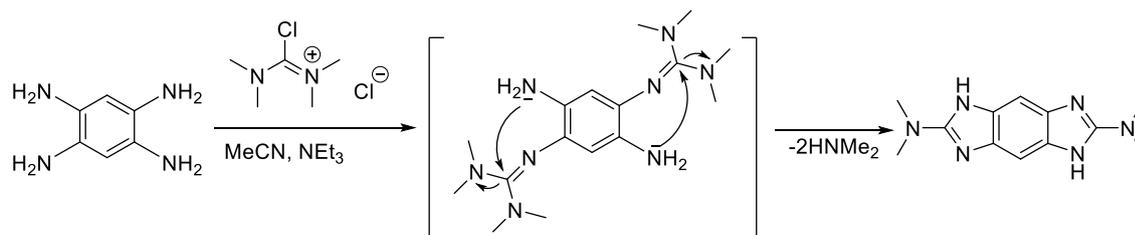
Durch die Zugabe einer Hilfsbase bei der anschließenden Umsetzung des aktivierten Harnstoffes mit einem Amin zum GFA kann die Ausbeute deutlich erhöht werden. Dazu eignet sich besonders Triethylamin auf Grund seiner basischen und reduzierenden Eigenschaften.^[57]



Schema 7 Synthese von ttmgb ausgehend von 1,2,4,5 Tetraaminobenzol.

Die Verwendung unterschiedlicher Guanidinogruppen kann die Eigenschaften der GFA beeinflussen. Außerdem können beispielsweise durch die Nutzung verschiedener Harnstoffe Nebenreaktionen ausgeschlossen werden.^[30,58,59] Wird

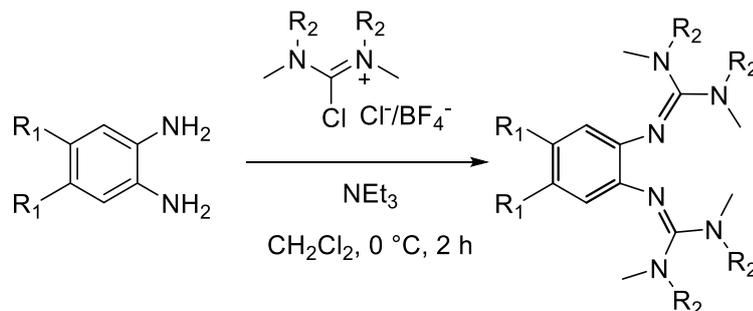
statt Tetramethylharnstoff ein zyklischer Harnstoff genutzt, kann eine Nebenreaktion zum zyklischen N^2,N^2,N^6,N^6 -tetramethyl-1,5-dihydrobenzo[1,2-d:4,5-d']diimidazol-2,6-diamin ausgeschlossen werden. Die Zyklisierung erfolgt zwischen einer Amino- und einer dazu orthoständigen Guanidinogruppe. Dabei wird ein Dimethylamin eliminiert.^[58,60] Der für diese Nebenreaktion erwartete Mechanismus ist in Schema 8 dargestellt.



Schema 8 Angenommener Mechanismus der Ringschlussreaktion bei der Synthese von GFA mit Chlorotetramethylformamidiniumchlorid als Guanidinylierungsreagenz.^[13]

Die Nebenreaktion kann durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen unterdrückt werden. Ein Vilsmeiersalzüberschuss, Verringerung der Reaktionstemperatur und die Hilfsbase begünstigen die Bildung des GFA. Trotzdem können in manchen Fällen nicht die Tetramethyl-GFA erhalten werden, sodass andere Harnstoffe wie der Dimethylimidazolharnstoff für die Synthese genutzt werden müssen, um ein GFA zu erhalten. Ein Beispiel dafür ist das Hexakisguanidinobenzol.^[60]

Zur allgemeinen Darstellung von *o*-Bisguanidinen wie 2',2'-(2,2-Dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-5,6-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidine) werden in der Regel Diamine genutzt (Schema 9).^[61,62]

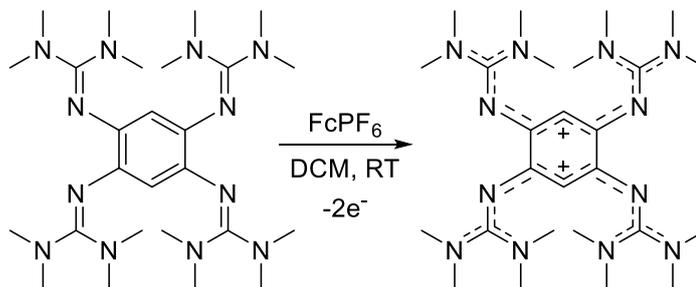


Schema 9 Synthese von Bisguanidinoliganden ausgehend von Diaminobenzolen.^[63]

1.4.2. Redox Eigenschaften

In redoxaktiven Liganden mit aromatischem Grundgerüst dienen die Aromaten als Elektronenreservoir. Der GFA kann anders als andere redoxaktive Liganden wie das Catechol/Semichinon/Chinon, welche neutrale oder negative Ladungszustände einnehmen können, als neutrale oder positiv geladene Verbindung vorliegen.

Durch die elektronenschiebenden Guanidinogruppen, welche direkt an das aromatische Grundgerüst gebunden sind, ist ttmgb besonders elektronenreich und kann in einer Zwei-Elektronen-Oxidation zum dikationischen ttmgb²⁺ oxidiert werden. Bei der Oxidation kommt es zur Dearomatisierung des Benzolgrundgerüsts. Die Delokalisierung der positiven Ladung über das Grundgerüst und die Guanidinogruppen stabilisiert die Salze soweit, dass die zweifach oxidierte Spezies isoliert werden kann.^[48] Die Oxidation von ttmgb mit Ferroceniumhexafluorophosphat ist in Schema 10 dargestellt.



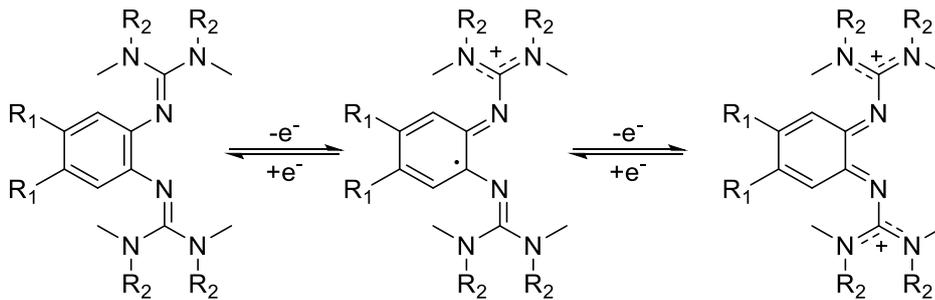
Schema 10 Oxidation von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) zum zweifach oxidierten ttmgb²⁺.

Im neutralen, reduzierten Zustand zeigen die Bindungslängen im C6-Ring die Aromatizität an. Im zweifach oxidierten Zustand werden die Bindungen im C6-Ring, insbesondere zwischen den Guanidinogruppen, stark verlängert. Die Planarität des C6-Rings bleibt jedoch erhalten, was zeigt, dass auch die zweifach oxidierte Spezies frei von Spannung ist. Diese Spezies kann somit als zwei über C-C-Einfachbindungen verbundene Bisguanidin-Allyl-Kationen angesehen werden.^[30] Außerdem wird durch die Oxidation die C=N Doppelbindung deutlich verlängert.^[48]

Der geringe sterische Anspruch der Guanidinogruppen begünstigt dabei, dass die Dearomatisierung zu keiner Konformationsänderung des C6-führt. Dabei wird eine stark verdrehte Konformation der CN₃ Gruppen relativ zur Ringebene eingenommen.^[13, 64] Anders verhält es sich beim 1,2,4,5-Tetrakis (dimethyl amino)benzol, bei dem es durch Oxidation zu einer deutlichen Konformationsänderung des C6 Rings kommt.^[65] Anders als beim ttmgb weist das Stickstoffatom, welches direkt an den aromatischen Ring gebunden ist, zwei weitere Substituten auf. Diese Eigenschaft hat besonders auf die Koordinationschemie wichtige Auswirkungen. So sind viele GFA auch im oxidierten Zustand in der Lage Metallzentren stabil zu koordinieren, was eine entscheidende Grundvoraussetzung für den Einsatz in der Redoxkatalyse ist.^[66] In der Redoxkatalyse kann der GFA dann als Elektronenreservoir dienen, welches reversibel Elektronen aufnehmen und abgeben kann.^[27,37]

Zusätzlich dazu können die Elektronen im Zusammenspiel mit einem redoxaktiven Metall über einen intramolekularen Elektronentransfer zwischen Ligand und Metall ausgetauscht werden. Auf diese Weise können etwaige energetisch ungünstige Intermediate vermieden werden.^[33] Für diese Anwendungen sind besonders GFA mit kleinerem Grundgerüst wie Benzol oder Pyridin geeignet. Eine Vergrößerung des aromatischen Systems hin zu Grundkörpern wie Phenazin oder Triphenylen führt zu verringerten Donoreigenschaften bis hin zur vollständigen Auslöschung der reversiblen Redoxaktivität.

Werden statt Tetraguanidinen mit Benzolgrundgerüst *o*-Bisguanidine betrachtet, zeigt sich, dass diese anders als das ttmgb nicht nur in einer Zwei-Elektronen-Oxidation oxidiert werden, sondern eine Ein-Elektronen-Oxidation zur radikalischen, einfach oxidierten Spezies elektrochemisch möglich ist. Das Bisguanidin kann dann in einer weiteren Ein-Elektronen-Oxidation zum Dikation oxidiert werden.^[61] In Schema 11 ist die schrittweise Oxidation des Bisguanidins dargestellt.



Schema 11 Schrittweise Oxidation von Bisguanidinen zur zweifach oxidierten Spezies.^[61]

Das Redoxpotential der einfach und zweifach oxidierten Spezies liegt in der Regel so nah beieinander, dass häufig chemisch nur eine zweifache Oxidation direkt möglich ist.^[67] Die einfach oxidierte Spezies weniger Bisguanidine konnte durch eine Komproportionierung der neutralen und zweifach oxidierten Spezies erhalten werden.^[61] Das Rückgrat der Bisguanidine beeinflusst dabei stark die Lage der Redoxbanden. So ist mit Wasserstoff im Rückgrat des Benzolgrundgerüsts keine reversible Oxidation möglich.^[68] Die größte Differenz zwischen den Elektronenpotentialen der einfachen und zweifachen Oxidation kann mit 5,6-Bis(N,N'-diisopropylguanidino)-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol erreicht werden.^[69]

1.4.3. Modifikationsmöglichkeiten der GFA

Um neue Eigenschaften und Reaktivitäten in die GFA einzubringen können die verbleibenden Wasserstoffatome am aromatischen Grundgerüst gegen elektronenziehende oder -schiebende Gruppen substituiert werden. Durch die Variation der Guanidinogruppen können die Basizität, Löslichkeit und die Sterik beeinflusst werden, während der Austausch des aromatischen Grundgerüsts die Grenzorbitalenergien und somit ihre optischen Eigenschaften beeinflusst.^[58,60] Betrachtet man die benzolbasierten GFA können je nach Substitutionsmuster der Guanidinogruppen weitere verbleibende Wasserstoffatome substituiert werden. Dies konnte in ttmgf bereits durch die Einführung elektronenziehender Gruppen wie Halogene (X), Alkynylgruppen oder Nitrogruppen realisiert werden (vgl. Abbildung 2).^[58, 70-72]

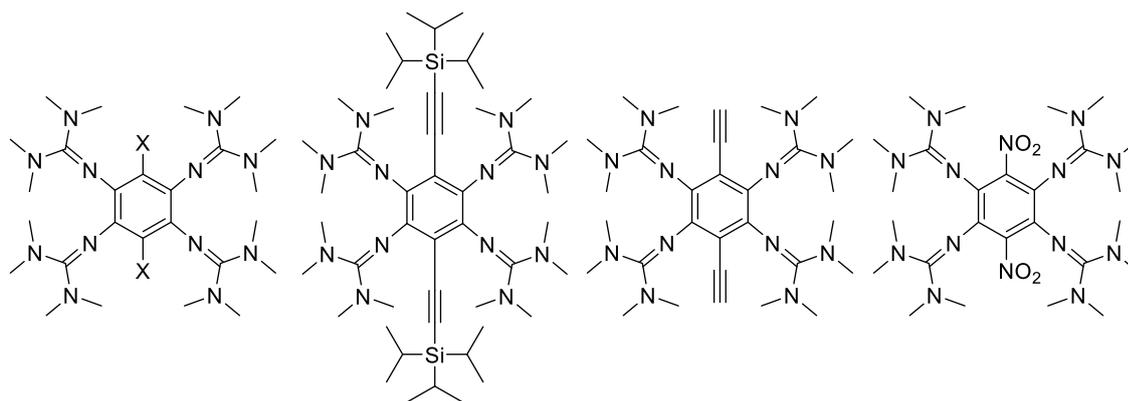


Abbildung 2 Übersicht über die durch Substitution der aromatischen Protonen synthetisierten ttmgb-Derivate, mit X = Halogen.^[58,70-72]

Die Einführung elektronenziehender Gruppen führt zu einer Herabsetzung der LUMO Energie und einer deutlichen Absenkung der Elektronendonorstärke der GFA.^[58,70] Das im CV (auf Fc/Fc⁺ referenziert, in Acetonitril oder Dichlormethan aufgenommen) ermittelte Halbstufenpotential von ttmgb ($E_{1/2} = -0,70$ V) steigt durch die Einführung von Chlor- und Bromsubstituenten auf $E_{1/2} = -0,52$ V. Die Einführung von Iod-Substituenten führt nur zu einem geringfügig anderen Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -0,59$ V. Das mit Nitrogruppen substituierte ttmgb weist mit $E_{1/2} = -0,49$ V ein deutlich höheres Halbstufenpotential als ttmgb auf.^[58,70-72] Die Einführung von Alkinylgruppen mit Schutzgruppen führt zu einem dem ttmgb ähnlichen Redoxpotential von $E_{1/2} = -0,65$ V.^[71] Die Entfernung der Schutzgruppen sorgt für eine geringfügige Erhöhung des Halbstufenpotentials auf $E_{1/2} = -0,61$ V.^[72]

Die Substitution der aromatischen Protonen des ttmgb durch weitere elektronenschiebende Guanidingruppen zum Hexakisguanidinobenzol hat einen gegenteiligen Effekt. Dadurch kann das Halbstufenpotential für die Abgabe von zwei Elektronen ($E_{1/2} = -0,96$ V) verringert werden und zeigt die besten Elektronendoneigenschaften für eine Vier-Elektronen-Übertragung ($E_{1/2} = -0,43$ V).^[60]

Bisguanidine bieten eine größere Bandbreite an Funktionalisierungsmöglichkeiten. Dabei sind die im ttmgb durch Guanidinogruppen besetzten Positionen die einflussreichsten Funktionalisierungspositionen (vgl. Abbildung 3).

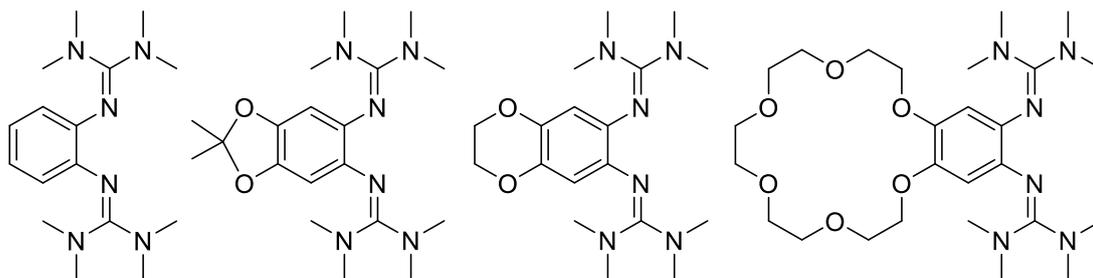


Abbildung 3 Verschieden funktionalisierte Bisguanidine. Von links btmg, 2,2'-(2,2-dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-5,6-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin), 2,2'-(2,3-dihydrobenzo[b][1,4]dioxin-6,7-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin), 2,2'-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-decahydrobenzo[b][1,4,7,10,13,16]-hexaoxacyclooctadecin-18,19-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin).

Der Einfluss der gängigen Guanidinogruppen (Tetramethyl- und ethylverbrücktes Guanidin) auf das Redoxpotential ist klein. In ttmg und tdmeg zeigt sich lediglich ein Unterschied von 0,08 V in den Redoxpotentialen.^[73] Im tdmmb zeigt sich ein größerer Einfluss der Guanidinogruppen auf das Redoxpotential.^[74]

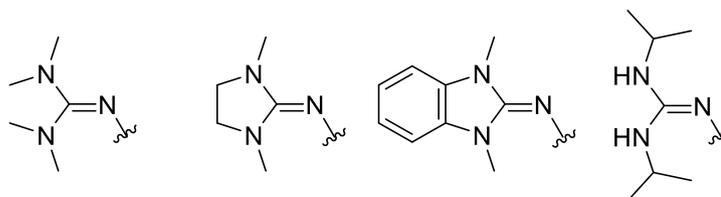


Abbildung 4 Beispiele möglicher Guanidinreste. Von links: 1,1,3,3-tetramethylguanidin, 1,3-dimethylimidazolidin-2-imin, 1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin, 1,3-diisopropyl-2-methylguanidin.

In Bisguanidinen wurden bis jetzt lediglich tetramethyl- und ethylverbrückte Guanidine dargestellt. Sie sorgen lediglich dafür, dass die Halbstufenpotentiale durch die Nutzung des ethylverbrückten Harnstoffs etwas weiter separiert werden.^[61,63,67,75]

1.5. Metall-GFA-Komplexe

Zwei in *ortho*-Stellung zueinander angeordnete Guanidinogruppen bieten eine besonders gute Option als Chelatligand zu fungieren.^[13,30] Bei der Koordination von Metallen dienen die GFA sowohl als σ - als auch als π -Donoren.^[76] Die meisten redoxaktiven Liganden wie Catechol/Semicatechol/Chinon können in ihrer neutralen oder anionischen Form Metalle komplexieren,^[77,78] während die GFA im Gegensatz dazu auch in einer ein oder zweifach positiven Form stabile

Komplexverbindungen eingehen können.^[30] Die Guanidine zählen, anders als, Amine zur Gruppe der weichen Liganden und bilden daher bevorzugt Komplexe mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen wie $\text{Co}^{\text{II/III}}$,^[69,79–82] Ni^{II} ,^[76,81–83] $\text{Cu}^{\text{I/II}}$,^[59,61,63,84,85] Zn^{II} .^[85,86] Besonders die Kupfer und Cobaltkomplexe zeigen dabei interessante Eigenschaften. Mit Kupfer als Zentralatom kann fast die gesamte Reihe an möglichen Redoxzuständen mit Tetraguanidinen stabil dargestellt werden (vgl. Schema 12).



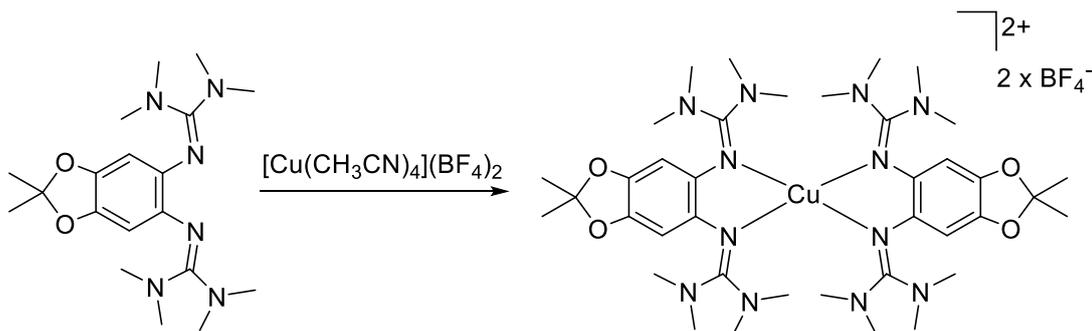
Schema 12 Kupfer-GFA Komplexe in verschiedenen Oxidationszuständen.

Die gesamte Reihe an Kupfer(II)-Komplexen konnte mit ttmgb und verschiedenen Äquivalenten Kupfer(II)nitrat realisiert werden. Die überschüssigen Äquivalente dienen dabei als Oxidationsmittel für den Liganden.^[84] Die Reihe der Kupfer(I)-Komplexe kann beispielsweise mit ttmgb und Kupfer(I)chlorid erhalten werden, wobei hier der Komplex mit dem dikationischen Liganden durch zusätzliches Acetonitril koordiniert wird. Dieses kann durch Chloridionen ausgetauscht werden, wobei der Komplex in den entsprechenden Kupfer(II)-Komplex übergeht.^[87,66] Wird ttmgb mit Kupfer(II)chlorid umgesetzt, kann eine temperatur- und lösungsmittelabhängige Elektromerie beobachtet werden.^[66]

Dies kann auch in mononuklearen Bisguanidinkomplexen beobachtet werden, wobei der Komplex entweder in der Form $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]$ oder der Form $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^+]^{\text{[61]}}$ vorliegt. Cobaltkomplexe können mit Acetylactonaten als Coliganden erhalten werden. Auch diese können abhängig von den Coliganden und der Oxidationsstufe des Komplexes Elektromerie aufweisen.^[14,69,80,88] Befindet sich eine Kronenetherfunktion im Rückgrat des Bisguanidins, welches Kupfer koordiniert, kann durch die zusätzliche Koordination von Kalium und Barium im Kronenether das Gleichgewicht der Elektromerie beeinflusst werden.^[67]

Mit Bisguanidinen ist nicht nur die Darstellung von heteroleptischen Komplexen, bestehend aus einem koordinierenden Bisguanidin und zusätzlich dazu

koordinierenden Coliganden, sondern auch die Darstellung von homoleptischen Komplexen, bestehend aus zwei koordinierenden Bisguanidinliganden möglich.^[63] Dazu werden Kupfersalze mit schwach koordinierenden Liganden wie Tetrafluorborat und zwei Äquivalente Bisguanidin umgesetzt.^[63] Die Reaktion ist in Schema 13 dargestellt. Auch diese Verbindungen weisen eine lösungsmittelabhängige Elektromerie auf.^[63]



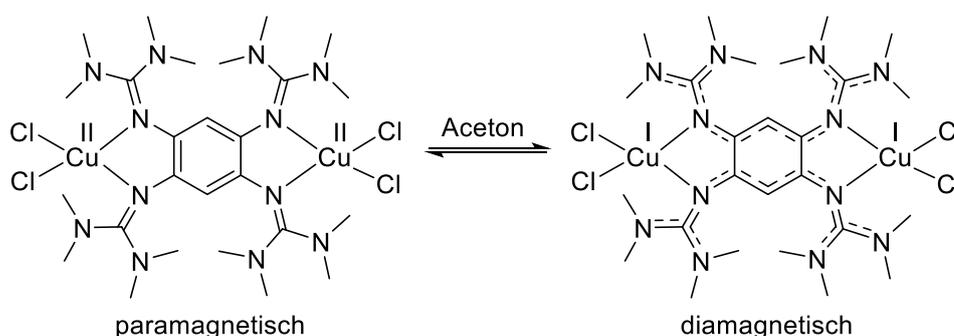
Schema 13 Darstellung homoleptischer Kupferkomplexe mit Bisguanidinen.^[63]

1.6. Elektromerie

Durch äußere Einflüsse wie die Temperatur oder das Lösungsmittel kann die elektronische Struktur stabiler Moleküle nur begrenzt beeinflusst werden. Ein Molekül mit einer flexiblen elektronischen Struktur, die auf kontrollierbare Weise variiert werden kann, kann durch äußere Einflüsse zu größeren Reaktivitätsänderungen gebracht werden. Einige Moleküle existieren in zwei Isomeren mit unterschiedlichen elektronischen Strukturen aber gleicher Konnektivität. Diese Isomere werden als Elektromere bezeichnet.^[89] Eine Unterart der Elektromere bilden die Redoxisomere, welche die Anwesenheit zweier diskreter redoxaktiver Einheiten erfordert.

Eine partielle Elektromerie kann mit Hilfe von redoxaktiven GFA beobachtet werden.^[61,63,67,75] Zusätzlich dazu konnte in einem zweikernigen Kupfer-GFA Komplex eine quantitative, vollständig reversible Elektromerie gezeigt werden.^[66] In Acetonitril liegt der Komplex ausschließlich als Kupfer(I)-Komplex mit einem dikationischen GFA vor und in DCM und im Festkörper als Kupfer(II)-Komplex

mit einem neutralen Liganden. Dabei ist der Komplex in Acetonitril diamagnetisch und in DCM paramagnetisch. In Aceton liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vor. Bei niedrigen Temperaturen liegt das Kupfer(II)-Elektromer vor. Mit steigender Temperatur steigt der Kupfer(I)-Anteil.^[66]



Schema 14 Temperaturabhängige Elektromerrie in dinuklearen Kupferkomplexen.^[66]

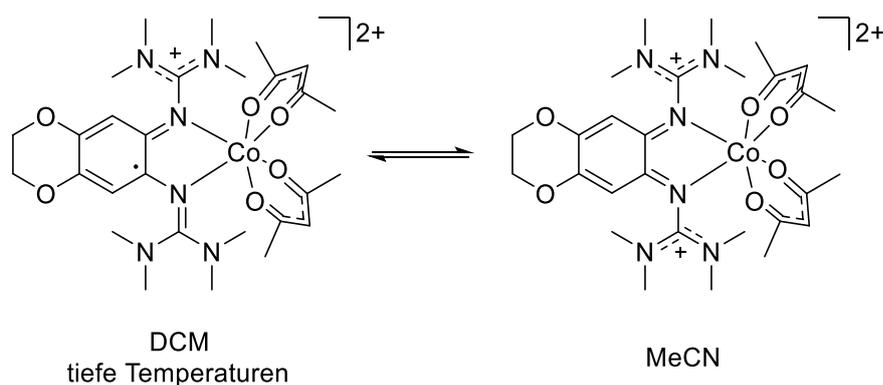
Mittels UV-Vis Spektroskopie konnte die mit der Umwandlung des Kupfer(II)- in den Kupfer(I)-Komplex einhergehenden Enthalpie- und Entropieänderungen mit ($\Delta H = +32 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S = +137 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) abgeschätzt werden.^[66] Ein einkerniger Kupferkomplex mit quantitativer Elektromerrie konnte jedoch noch nicht entwickelt werden.

1.6.1. Intramolekularer Elektronentransfer in Cobaltkomplexen

Cobaltkomplexe mit einem oder zwei gleichen redoxaktiven Liganden werden aktuell vermehrt untersucht.^[5] Dabei zeigt sich, dass ein intramolekularer Elektronentransfer starke magnetische und optische Veränderungen der Komplexe zur Folge hat.^[77] Zuerst wurde dies in einem Cobaltkomplex, bestehend aus zwei Oxolenliganden, beobachtet. Bei tiefen Temperaturen liegt der Komplex in Form eines *low-spin* Cobalt(III) Komplexes vor. Durch die Erhöhung der Temperatur kommt es zur Bildung des Cobalt(II) *high-spin* Elektromers.^[11] Der IET kann mittels Temperatur in Lösung oder im Festkörper sowie durch Licht ausgelöst werden.^[47,90] Durch die Lichteinstrahlung wird das energieärmere Cobalt(III) zum energiereicheren Cobalt(II) angeregt. In weiteren Cobaltkomplexen mit

redoxaktiven Liganden konnten druckinduzierte IETs und redoxinduzierte Elektronentransfers (RIETs) beobachtet werden.^[91]

In den vergangenen Jahren wurden bereits verschiedenen oktaedrische Cobalt-GFA-Komplexe mit verschiedenen Acetylacetonat-Coliganden dargestellt.^[14,88] Es können zunächst ungeladene Komplexe hergestellt werden, die reversibel zum nach außen einfach positiven und zweifach positiven Komplex oxidiert werden können. In Cobaltkomplexen mit *N,N'*-diisopropylguanidinen kann anders als bei den peralkylierten Liganden durch Interligand-Wasserstoffbrücken ein RIET beobachtet werden. Außerdem konnte in zweifach oxidierten Cobalt-GFA-Komplexen mit Acetylacetonat Coliganden eine temperatur- und lösungsmittelabhängige Redoxisomerie ausgelöst werden (vgl. Schema 15).^[14]



Schema 15 Elektronentransfer in zweifach positiven GFA-Cobalt-Komplexen.

Während bei der ersten Oxidation das Cobaltzentrum von Cobalt(II) zu Cobalt(III) oxidiert wird, wird bei der zweiten Oxidation der Ligand oxidiert. Durch den Einsatz von Hexafluoroacetylacetonat sind beide Oxidationen ligandenbasiert.^[80]

Interessanterweise konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Hexafluoroacetylacetonat als Coliganden, einer schwächeren Lewis-Base als Acetylacetonat, die erste Oxidation nicht metall- sondern ligandenzentriert stattfindet.^[80]

1.6.2. Elektronenselbstaustausch

Die Geschwindigkeitskonstante k_{ex} , die den Elektronenaustausch zweier Metallkomplexe unterschiedlicher Oxidationsstufen, die nebeneinander in einer Lösung vorliegen, beschreibt, kann auf verschiedene Arten bestimmt werden.

Dabei kann entweder der direkte Austausch zwischen zwei Komplexen mit gleichem Zentralatom bestimmt werden oder ein Umweg über einen Komplex mit bereits bekannter Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit gegangen werden.^[92,93] Dazu sind z. B. die Cobalt(II)/(III)bipyridin Komplexe geeignet. Es werden dann jeweils die Elektronenaustauschgeschwindigkeiten zwischen einem der Cobaltkomplexe und dem entsprechenden Redoxpartner der zu untersuchenden Verbindungen bestimmt. Daraus kann dann rechnerisch die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit bestimmt werden.^[93]

Methodisch sind zur Bestimmung der Geschwindigkeit sowohl UV-Vis, als auch NMR-Messungen möglich. Zeigen die zu untersuchenden Komplexe klare Unterschiede in ihren optischen Eigenschaften, können sie mittels zeitabhängiger UV-Vis Spektroskopie untersucht werden. Dazu werden *stopped-flow* Messungen durchgeführt, wobei beide Reaktanden in eine Mischkammer eingespritzt, homogen vermischt werden und anschließend direkt das UV-Vis Spektrum gemessen wird. Bei dieser Methode wird in der Regel die Geschwindigkeit mit Hilfe eines Vergleichs-Komplexpaars bestimmt.^[93,94]

Soll der Elektronenselbstaustausch zwischen einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Komplex bestimmt werden wie beispielsweise einem Kupfer(I)/(II)-Redoxpaar, so kann die NMR Spektroskopie genutzt werden.^[95] Hierbei wird ausgenutzt, dass sich die im diamagnetischen Komplex scharfen Signale durch Zugabe des paramagnetischen Komplexes verbreitern.^[92] Die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit kann dann mit Hilfe der T1 oder T2 Werte bestimmt werden. In beiden Fällen werden Messreihen mit verschiedenen Anteilen an paramagnetischer Verbindung eingesetzt. Um die Geschwindigkeit über den T1 Wert zu bestimmen, wird zusätzlich die Relaxationszeit zwischen

beiden Pulsen variiert. Durch die lineare Auftragung des Molenbruchs des paramagnetischen Anteils gegen den T1 Wert oder die Konzentration des paramagnetischen Anteils gegen die Änderung der Halbwertsbreite kann die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit k_{ex} bestimmt werden.^[92,96]

1.7. Enzymmodellkomplexe

1.7.1. Elektronentransferreaktionen

Die Natur nutzt die Elektromerie zur Reaktivitätskontrolle. Die selektive aerobe Oxidation vieler primärer Amine zu Aldehyden wird in der Natur durch Kupferaminoxidasen katalysiert.^[1,2] Diese Enzyme bestehen in ihrem aktiven Zentrum aus einem einkernigen Kupferkomplex und einem 2,4,5-Trihydroxyphenylalaninchinon (TPQ) als Cofaktor in der Nähe des Kupferzentrums. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der „on“-Kupferform mit einer direkten Kupfer-Cofaktorbindung und der „off“-Kupferform, in der stattdessen zwei Wassermoleküle koordiniert sind.^[3] Der Mechanismus beinhaltet eine reduktive Halbreaktion mit der Aminoxidation und einer oxidativen Halbreaktion mit Enzymreoxidation durch Sauerstoff.^[97] Das reduzierte Enzym liegt in einem temperaturabhängigen Elektronentransfergleichgewicht vor.^[4] Der Kupfer(II)-Komplex mit einer reduzierten Aminochinonform des Cofaktors weist eine geringere Enthalpie auf und wird mit sinkender Temperatur bevorzugt. Mit steigender Temperatur wird der Kupfer(I)-Komplex mit der entsprechend oxidierten Semichinonform des Cofaktors und einer höheren Entropie bevorzugt.^[4] Dabei führte die Nutzung eines Oxolenliganden im einkernigen Kupferkomplex zu einem temperaturinduzierten reversiblen Kupfer-Ligand Elektronentransfer.^[98] Kaim *et al.* nutzten zweizählige Coliganden mit weichen und harten Donoratomen um sowohl Kupfer(II) als auch Kupfer(I) stabilisieren zu können (vgl. Abbildung 5).^[99,100]

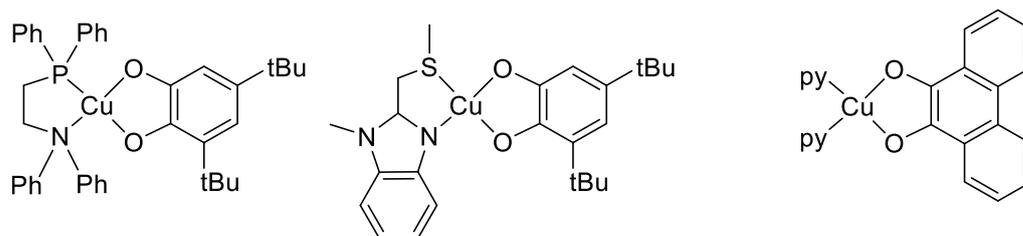


Abbildung 5 Zweizählige Liganden zur Darstellung von stabilen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen.^[100,101]

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes wurde dabei direkt aus der Reaktionsmischung in THF oder Toluol mittels ESR Signalintegration untersucht. Dabei begünstigen hohe Temperaturen das Kupfer(I)-Elektromer und niedrige das Kupfer(II)-Elektromer. Eine quantitative Umwandlung der Elektromere ineinander war jedoch nicht möglich, da auch bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur zum Großteil das Kupfer(II)-Elektromer vorlag.^[101]

Durch die Nutzung eines harten Coliganden wie tmeda (Tetramethylethyldiamin) könnte durch die Modifizierung des Oxidationspotentials des Catecholatligenanden der Elektronentransfer ausgelöst werden. So zeigt ein Kupferkomplex mit *o*-Dioxolenliganden in Pyridin eine teilweise temperaturabhängige Elektromerie. Der Komplex konnte jedoch nie rein isoliert werden. Aus Acetonitril kann lediglich ein fünffach koordinierter Kupferkomplex mit einer κ^2 -koordinierten 9,10-Phenanthrencatecholato- und einer κ^1 -koordinierten 9,10-Phenanthrenchinon-Einheit erhalten werden.^[101]

Motiviert durch den Elektronentransfer durch blaue Kupferkomplexe (BCPs) und kupferhaltiger Redoxenzyme in der Natur wurde Elektronentransfer zwischen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen mit redoxaktiven Liganden intensiv untersucht.^[102] Die Elektronentransferraten werden dabei häufig mittels NMR- oder ESR-Spektroskopie abgeschätzt. So beträgt die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit in BCPs bei pH = 7,5 $k_{\text{ex}} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ für Plastocyanin.^[103] In Azurin liegt die Geschwindigkeit sogar noch höher.

Um in synthetischen Kupferkomplexen einen schnellen Elektronentransfer zu ermöglichen werden häufig makrozyklische Liganden genutzt um die interne

Reorganisationsenergie beim Übergang zwischen Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Komplex gering zu halten. So wurden mit einem TAAB Liganden Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten von $5,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ erhalten.^[104] Ein etwas schnellerer Elektronenselbstaustausch konnte mit Oxathian ($7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$) erreicht werden.^[105,106]

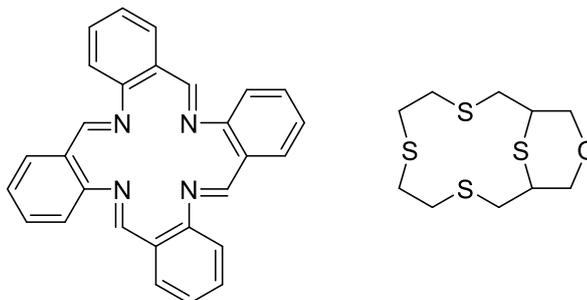


Abbildung 6 Makrocyclische Liganden zur Darstellung von Kupferkomplexen mit schnellem Elektronenselbstaustausch.^[104,106]

In vielen Literaturbeispielen werden jedoch nicht die reinen Elektronentransfergeschwindigkeiten bestimmt, da sich zusätzlich die Koordinationszahlen der zentralen Kupferatome ändern. *Dahl* und *Szymczak* synthetisierten einen quadratisch planaren Kupfer(I)-Komplex mit einer Elektronenaustauschgeschwindigkeit von $12,4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und zeigt damit eine den BCPs ähnliche Geschwindigkeit.^[102] Liu *et al.* konnten mit Hilfe eines zweikernigen Kupferkomplexes bei Raumtemperatur mittels NMR Linienverbreiterung eine sehr hohe Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit von $1,66 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ erzielen.^[107] Bemerkenswert ist dabei, dass der Elektronenaustausch im Komplex trotz einer großen strukturellen Veränderung sehr schnell ist (vgl. Abbildung 7).

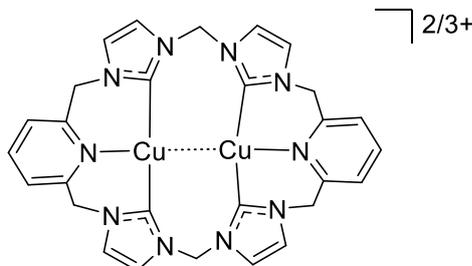
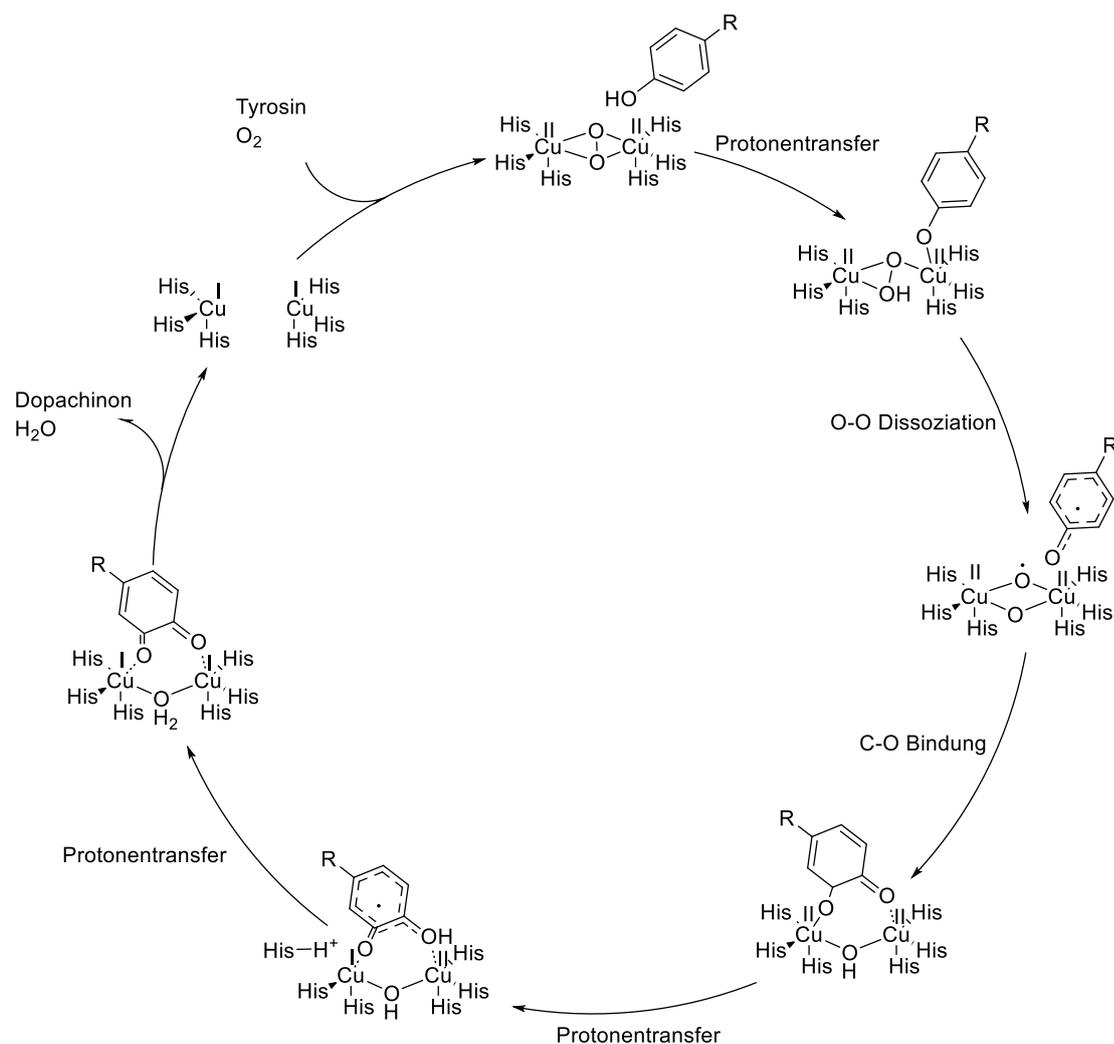


Abbildung 7 Dinuklearer Kupferkomplex von Liu *et al.*, der eine hohe Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit zeigt.^[107]

1.7.2. Oxidationsreaktionen

Neben den Elektronentransferreaktionen werden auch Sauerstoffübertragungsreaktionen von Enzymen reguliert. Diese Oxidation mit Sauerstoff aus der Luft zu verstehen ist von besonderem Interesse in der Chemie und Biochemie.^[108] In der Natur werden Übergangsmetalle genutzt um die kinetische Barriere des Disauerstoffmoleküls zu überwinden.^[109] So nutzen beispielsweise Typ 3 Kupferproteine dinukleare Zentren um den Sauerstoff zu aktivieren. Dabei ist besonders die Tyrosinase von großem Interesse. Sie bietet die Möglichkeit *ortho*-Hydroxylierungen an Phenolen zum entsprechenden Catechol und weiter zum Chinon zu katalysieren.^[110] In Schema 16 ist ein vorgeschlagener Katalysezyklus der Oxidation von Phenolat zum entsprechenden Chinon gezeigt.



Schema 16 Katalysezyklus der Reaktion von Tyrosin zu Dopachinon mittels Tyrosinase nach Inoue *et al.*^[18]

Wenn das Substrat, im Falle der Tyrosinase das Tyrosin, mit dem aktiven μ - $\eta^2:\eta^2$ peroxodikupfer(II)-Zentrum reagiert, wird eine Kupfer-Sauerstoffbindung gespalten, während die Sauerstoff-Sauerstoffbindung zunächst intakt bleibt. Im Folgenden wird diese gebrochen und das Phenoxyradikal vom Kupfer abgespalten. Der Benzolring kann dann in *ortho*-Position von der verbrückten Sauerstoffspezies angegriffen und schließlich das Dopachinon abgespalten werden.^[18]

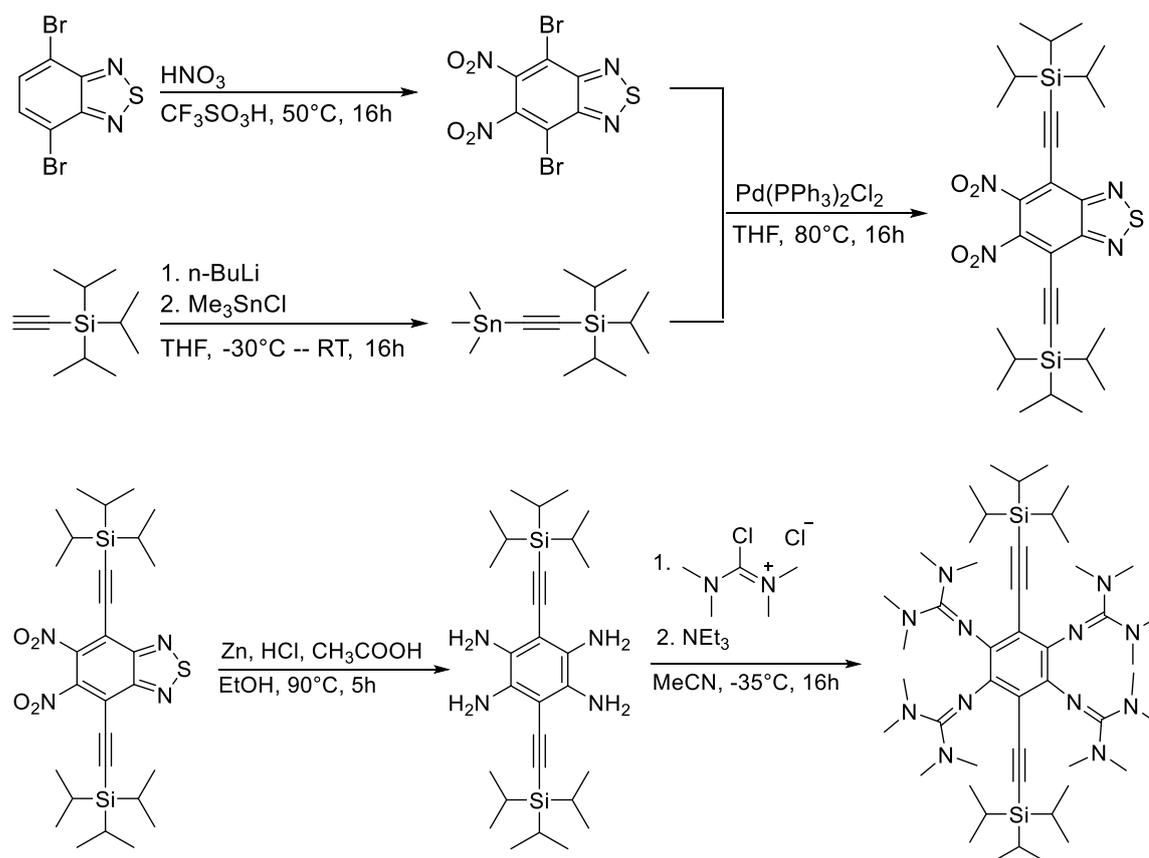
Um diese Reaktion weitergehend verstehen zu können werden Tyrosinasemodellkomplexe verstärkt untersucht.^[111-113] Dazu werden stickstoffbasierte Liganden zu dinuklearen Kupferkomplexen umgesetzt. Diese bilden bei tiefen Temperaturen mit Sauerstoff die aktiven Kupfer-Sauerstoffkomplexe. Als Substrate können verschiedene Natriumphenolate eingesetzt werden.^[111,113]

2. Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Gruppen der redoxaktiven guanidinofunktionalisierten Aromaten. Zum einen werden vierfach guanidinofunktionalisierte Aromaten, zum anderen zweifach guanidinofunktionalisierte Aromaten auf ihre weitere Funktionalisierbarkeit wie die Einführung funktioneller Gruppen und die Bildung von Metallkomplexen getestet. Die dadurch neu erhaltenen Verbindungen werden im Anschluss auf ihre neuen optischen, elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften untersucht.

2.1 Synthese von tetraguanidino funktionalisiertem Diethinylbenzol

Durch die Einführung von Alkylgruppen am ttmgB Grundgerüst konnten die Eigenschaften des ttmgB bereits stark beeinflusst werden (vgl. Kapitel 1.4). Im Folgenden sollen die Eigenschaften des GFA durch weitere Funktionalisierungen beeinflusst werden. Die Alkylgruppen bieten die Basis für verschiedenste Funktionalisierungsreaktionen, wie Borierungen oder Sonogashirakupplungen. Zunächst wurde dazu über die bekannte Syntheseroute (s. Schema 17)^[71] Bis-TIPS-ethinyl-ttmgB dargestellt.



Schema 17 Synthese von Bis-TIPS-ethynyl-ttmgb ausgehend von 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol.^[71]

Nach der Synthese des GFA werden die Triisopropylsilyl-Schutzgruppen (TIPS) entfernt.^[71] Die beiden Alkylgruppen bieten so eine breite Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung. Dabei muss die hohe Empfindlichkeit gegenüber Protonierung und Oxidation und die verminderte Löslichkeit berücksichtigt werden.

2.1.1 Sonogashirakupplung

Klassische Sonogashirakupplungen werden unter Zuhilfenahme eines nullwertigen Palladiumkatalysators und einem einwertigen Kupferhalogenid durchgeführt und mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.^[114] Beides ist im Fall der GFA nicht möglich. Durch die Guanidinfunktionen, die dafür bekannt sind Kupfer gut zu komplexieren,^[13] ist die Nutzung von Kupfer als Cokatalysator nicht möglich, da es sofort komplexiert wird und damit für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht.

Außerdem sorgen die Guanidinofunktionen für eine hohe Basizität, was die Nutzung der klassischen Säulenchromatographie als Aufreinigungsmethode ausschließt. Auch eine basische Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid als Trägermaterial sorgt für die Zersetzung der GFA. In der Literatur sind einige Sonogashirakupplungsreaktionen ohne den Zusatz von Kupfer bekannt.^[115] Für diese Syntheseroute werden zwei mögliche Katalysezyklen vorgeschlagen. Diese zeichnen sich durch den Einsatz einer Base wie Kaliumcarbonat zusätzlich zu dem Palladiumkatalysator aus. Zunächst wird mittels oxidativer Addition das Halogenbenzol an den Palladiumkatalysator gebunden. Anschließend wird entweder mittels Transmetallierung mit Hilfe der Base das Alkin an den Katalysator gebunden oder das Alkin direkt an das Palladium koordiniert. Es kommt zur Abspaltung des Liganden am Palladium, in diesem Fall des PPh_3 . (vgl. Schema 18).^[115] Über das ^{31}P -NMR kann beobachtet werden, welcher der Katalysezyklen vorliegt (vgl. Abbildung 8).

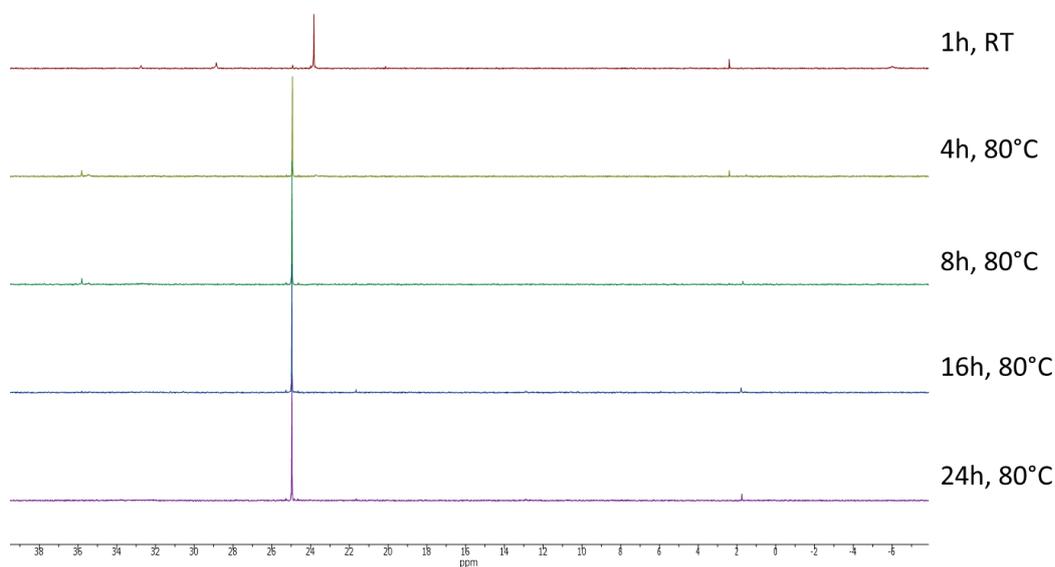
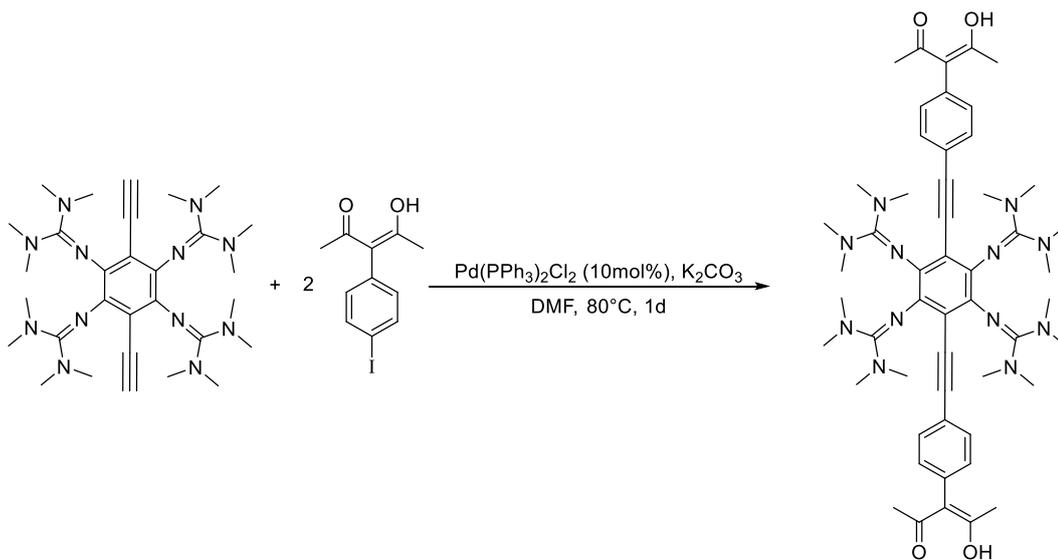


Abbildung 8 Untersuchung der Sonogashirakupplung mittels ^{31}P -NMR Spektroskopie in DMF-d_7 .

Bereits nach vier Stunden wird bei einer Reaktionstemperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ fast ausschließlich freies PPh_3 beobachtet (^{31}P -NMR: 25 ppm). Zusätzlich liegt in den ersten acht Stunden ein Nebenprodukt vor, welches nach 16 Stunden vollständig verschwindet, was darauf hindeutet, dass die Reaktion nach 16 Stunden

vollständig abgelaufen ist. Um die Vollständigkeit der Reaktion sicherzustellen, wird die Reaktion für 24 Stunden auf 80 °C geheizt. (vgl. Schema 18) Eine Reaktionsdurchführung ohne zusätzliche Base zeigt, dass die basischen Eigenschaften des Guanidins nicht ausreichen, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Aus diesem Grund wird K_2CO_3 als zusätzliche Base in der Reaktion genutzt.



Schema 18 Reaktionsbedingungen der kupferfreien Sonogashirakupplung von BIS-Ethynyl-ttmgb.

Die Aufarbeitung der Reaktion wird durch die Guanidinogruppen erschwert. Normalerweise wird der Katalysator nach der Reaktion durch eine Filtration über Silicagel abgetrennt. Dies ist auf Grund der Guanidinogruppen nicht möglich. Auch eine Filtration über basisches Aluminiumoxid oder eine direkte Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch führt nicht zu einem reinen Produkt. Als Aufreinigungsmethode eignet sich demnach nur die Extraktion. Dies wird jedoch auch durch den Einfluss der Guanidinogruppen erschwert. Die erfolgreichste Extraktion ergibt sich durch den Abbruch der Reaktion mit Wasser, wobei entscheidend ist, dass das Verhältnis von Wasser zu DMF 1 : 1 beträgt. Anschließend wird das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert, wobei sich der Katalysator nach der Extraktion in der organischen Phase befindet. Das Produkt befindet sich noch in der wässrigen Phase. Das Lösungsmittel der wässrigen Phase wird vollständig entfernt, sodass keine DMF-Rückstände zurückbleiben. Der

verbleibende Feststoff wird in DCM aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Das gewünschte Produkt befindet sich in der wässrigen Phase. Eine direkte Extraktion des Wasser-DMF-Gemischs ist nicht möglich.

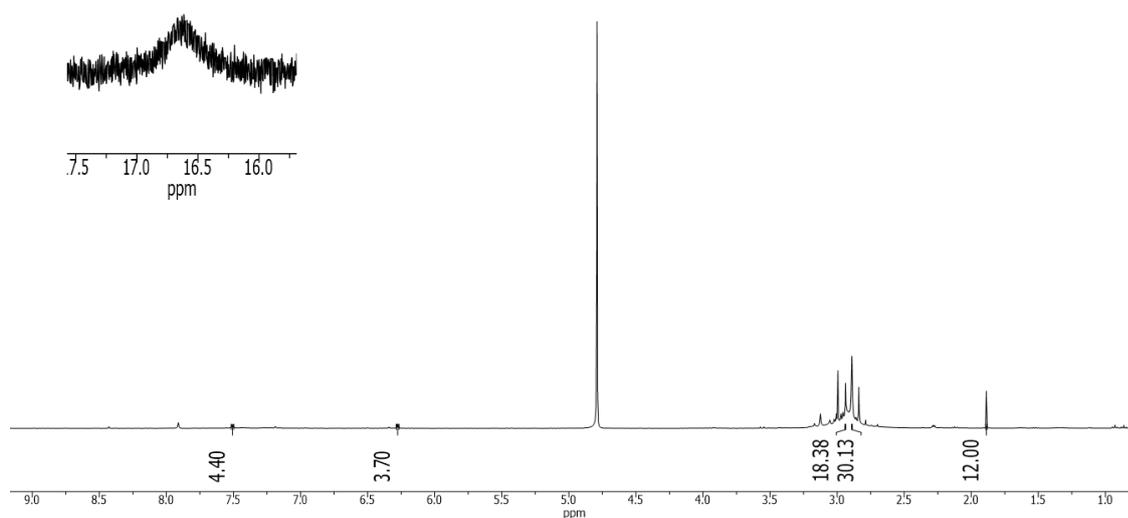


Abbildung 9 ^1H -NMR Spektrum (600,18 MHz, Toluol- d_8) des Sonogashira-Kupplungsproduktes aus Schema 18. Der Ausschnitt bei 16,6 ppm zeigt die Protonen der Acetylacetonate.

Das resultierende ^1H -NMR Spektrum (vgl. Abbildung 9) zeigt Signale bei 1,8 ppm für die Methylreste des Acetylacetonats. Weiterhin zeigt sich ein Multiplett von 3,1-2,8 ppm, was den Methylgruppen der Guanidinreste entspricht. Die Aufspaltung der Signale wird durch den sterischen Anspruch der neu eingeführten, sterisch anspruchsvollen Acetylacetonatgruppen verursacht. Die Signale im aromatischen Bereich des ^1H -NMR Spektrums bei 6,25 und 7,5 ppm sind auf die aromatischen Reste in Nachbarschaft der Acetylacetonatgruppen zurückzuführen. Zusätzlich dazu befindet sich ein Signal für die OH-Gruppen der Acetylacetonatgruppen bei 16,6 ppm. Auch das ^{13}C -NMR zeigt acht der zu erwartenden Signale, wobei die quartären C-Atome nicht im ^{13}C -NMR sichtbar sind.

Die neu erhaltene Verbindung zeigt interessante optische Eigenschaften. Das UV-Vis Spektrum der Verbindung zeigt in Wasser zwei breite Banden bei 294 und 588 nm. Das Produkt fluoresziert in Wasser mit einer Anregungswellenlänge von 320 nm bei 485 nm blau. Die Anregungswellenlänge wird entsprechend der Absorptionsbande des Produktes im UV-Vis gewählt (vgl. Abbildung 10). Der GFA liegt in Wasser vermutlich zumindest teilweise protoniert vor. Um eine Protonierung des Produktes zu vermeiden, wird die Messung erneut in DCM durchgeführt. Dabei ergibt sich eine gelbe, leicht fluoreszierende Lösung, die bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm eine Bande bei 539 nm im Fluoreszenzspektrum zeigt. Auch das UV-Vis Spektrum ändert sich im Vergleich zu der teilweise protonierten Spezies. Die Bande bei 588 nm verschwindet fast vollständig, während die breite Bande bei 294 nm in drei Banden (258, 297 und 381 nm) aufgespalten wird und eine zusätzliche Schulter bei 462 nm entsteht (vgl. Abbildung 10).

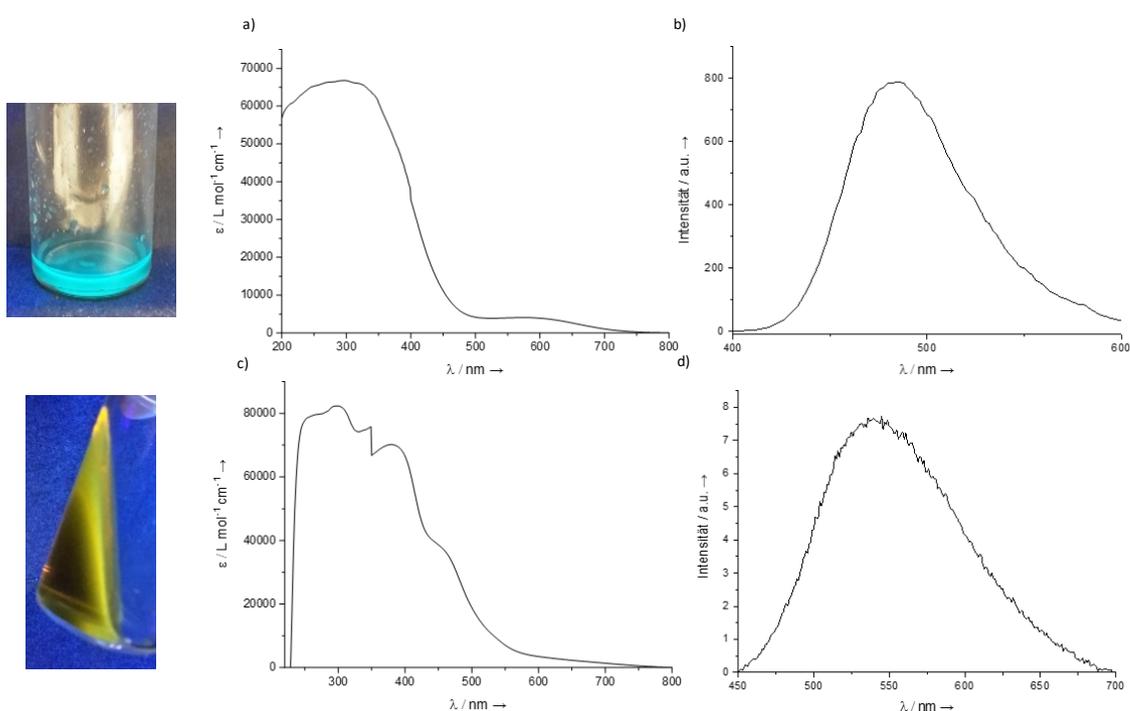


Abbildung 10 Oben in H_2O , $1,96 \cdot 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$: Foto der Probe im UV-Licht, a) UV-Vis Spektrum und b) Fluoreszenzspektrum. Unten in DCM, $1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$: Foto der Probe im UV-Licht, c) UV-Vis Spektrum und d) Fluoreszenzspektrum.

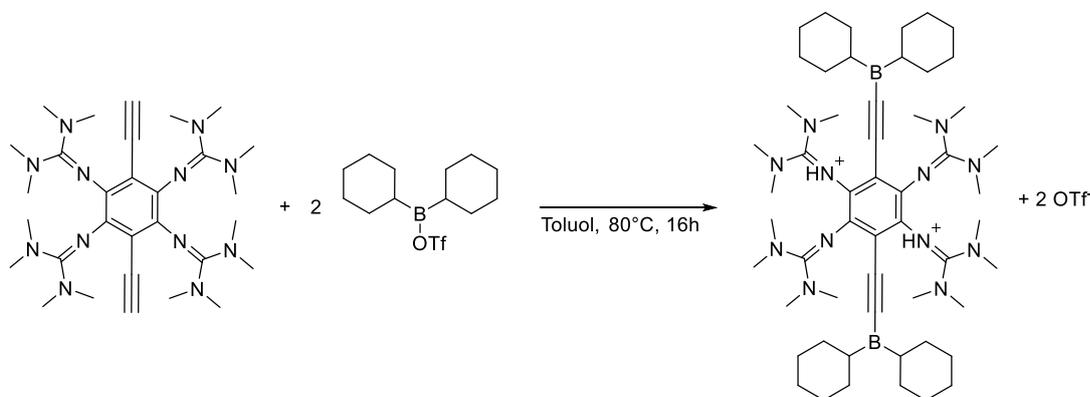
Das HR-ESI-MS zeigt ein Signal mit der zu erwartenden Masse für das erhaltene Produkt mit $m/z = M^{++}2K^{+}-H^{+}$: 1003,1789. Die Ausbeute der Reaktion ist auf

Grund der aufwändigen Aufreinigung so gering, dass keine weitere Analytik oder Umsetzung des Produktes möglich ist.

2.1.2. Alkin-Borkupplung

Neben der Funktionalisierung der Alkingruppen durch die Sonogashirakupplung ist auch eine Borylierung der Gruppen möglich.^[72] Dazu wird der alkinfunktionalisierte GFA BIS-Ethinyl-ttmgb mit einer zweifach funktionalisierten Borverbindung mit einer zusätzlichen guten Abgangsgruppe umgesetzt (vgl. Schema 19). Als Abgangsgruppe eignet sich dabei besonders das Triflatanion, da mittels ^{19}F -NMR Spektroskopie nachgewiesen werden kann, ob das Triflat gebunden (-77 ppm, 376,23 MHz, Toluol- d_8) oder frei ($-79,26$ ppm) vorliegt.

Beispielhaft wird Dicyclohexylborontriflat als Borylierungsmittel eingesetzt. Das reine Dicyclohexylborontriflat zeigt ein Signal im ^{11}B -NMR Spektrum bei 60,09 ppm (128,30 MHz, Toluol- d_8).



Schema 19 Mögliche Reaktion des BIS-Ethinyl-ttmgb mit Dicyclohexylbortriflat.

Zunächst wurde die Reaktion unter den Bedingungen von Wagner *et al.* in Toluol bei 80 °C für 16 h durchgeführt.^[72] Während der Reaktion entsteht ein rotes Öl, welches von der überstehenden gelben Lösung abgetrennt werden kann. Das rote Öl wird in THF aufgenommen, wobei eine rote Lösung und ein gelber Feststoff entstehen. Die rote Lösung kann in der Kälte kristallisiert werden, wobei für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden können. Statt des

erwarteten Produktes mit einer Bor-Alkin-Bindung wird das Borylkation durch die Guanidinogruppen des GFA koordiniert (vgl. Abbildung 11).

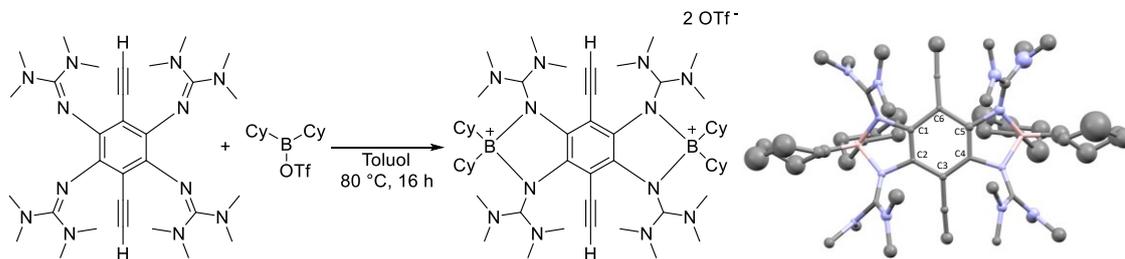


Abbildung 11 Reaktionsgleichung der tatsächlich ablaufenden Reaktion zwischen Dicyclohexylborontriflat und BIS-Ethynyl-ttmgb (links). Darstellung der Festkörperstruktur des Reaktionsproduktes (rechts). Ellipsoide dargestellt bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau und Bor rosa. Gegenionen, Wasserstoff und Lösungsmittel werden nicht dargestellt.

Die erhaltene Lösung der Festkörperstruktur weist einen zu großen Fehler auf, um die elektronische Struktur abschließend zu klären. Die Untersuchung der Bindungslängen im aromatischen Sechsring des GFA deutet jedoch darauf hin, dass die Aromatizität des Benzolrings durch die Koordination der Borverbindung aufgehoben wird. Die Bindungslängen im C₆-Ring liegen zwischen etwa 1,3 Å und 1,5 Å (vgl. Tabelle 1). Dies entspricht einer der Beschreibung des Liganden als ein durch zwei Einfachbindungen verknüpftes Dimer zweier Bisguanidinyllalkylkationen.^[30]

Tabelle 1 Bindungslängen der in Abbildung 11 dargestellten Festkörperstruktur der Bis-TIPS-ethynyl-ttmgb Koordinationsverbindung.

Paramete r	Bindungslän ge [Å]	Paramete r	Bindungslän ge [Å]	Paramete r	Bindungslän ge [Å]
C1–C2	1,31(2)	C1–N1	1,44(2)	B1–N1	1,68(2)
C2–C3	1,48(2)	C2–N4	1,46(2)	B1–N4	1,55(2)
C3–C4	1,50(2)	C4–N7	1,43(2)	B2–N7	1,60(2)
C4–C5	1,30(2)	C5–N10	1,42(2)	B2–N10	1,69(2)
C5–C6	1,40(2)				
C6–C1	1,43(2)				

Die Bindungslänge zwischen Kohlenstoff und den Iminstickstoffen unterscheidet sich im Vergleich zum neutralen GFA nicht. Es fällt auf, dass die beiden koordinierten Boratome unterschiedlich nah an die Iminstickstoffe gebunden werden (vgl. Tabelle 1). Jedes Boratom wird von zwei Stickstoffatomen gebunden. Jeweils eine Bindungslänge ist dabei etwa 1,6 Å lang und die andere mit 1,7 Å deutlich länger.

Das ^{19}F -NMR Spektrum der isolierten Verbindung zeigt das freie Triflat bei 79,26 ppm. Auch das ^{11}B -NMR Spektrum zeigt ein neues Signal bei 32 ppm, während das Edukt Signal vollständig verschwindet. Im Rohprodukt der Reaktion findet sich noch ein weiteres Signal bei 53 ppm im ^{11}B -NMR Spektrum, welches nahe an dem ^{11}B -NMR Signal des Eduktes bei 60 ppm liegt, was die Vermutung nahelegt, dass es sich um das freie Borylierungsreagenz handelt. Eine Verfolgung der Reaktion mittels NMR Spektroskopie ist nicht möglich, da sich der GFA zu schlecht in Toluol löst.

Auch eine Erhöhung des Verhältnisses von Borylierungsreagenz zu Alkin von 2,3 auf 4,4 und 6,0 Äquivalente führt nicht zur Bindung des Borkations an das Alkin. Die Ausbeute der Koordinationsverbindung kann durch den Überschuss an Borylierungsreagenz ebenfalls nicht erhöht werden.

Das in Abbildung 12 dargestellte ^1H -NMR Spektrum der erhaltenen Verbindung zeigt die erwarteten Signale für die Cyclohexylgruppen bei 1,76-0,98 ppm sowie die Alkinprotonen bei 3,85 ppm. Das Signal der Guanidin-Methylgruppen spaltet auf Grund der eingeschränkten Rotationsfreiheit in zwei Signale bei 3,09-2,75 ppm auf.

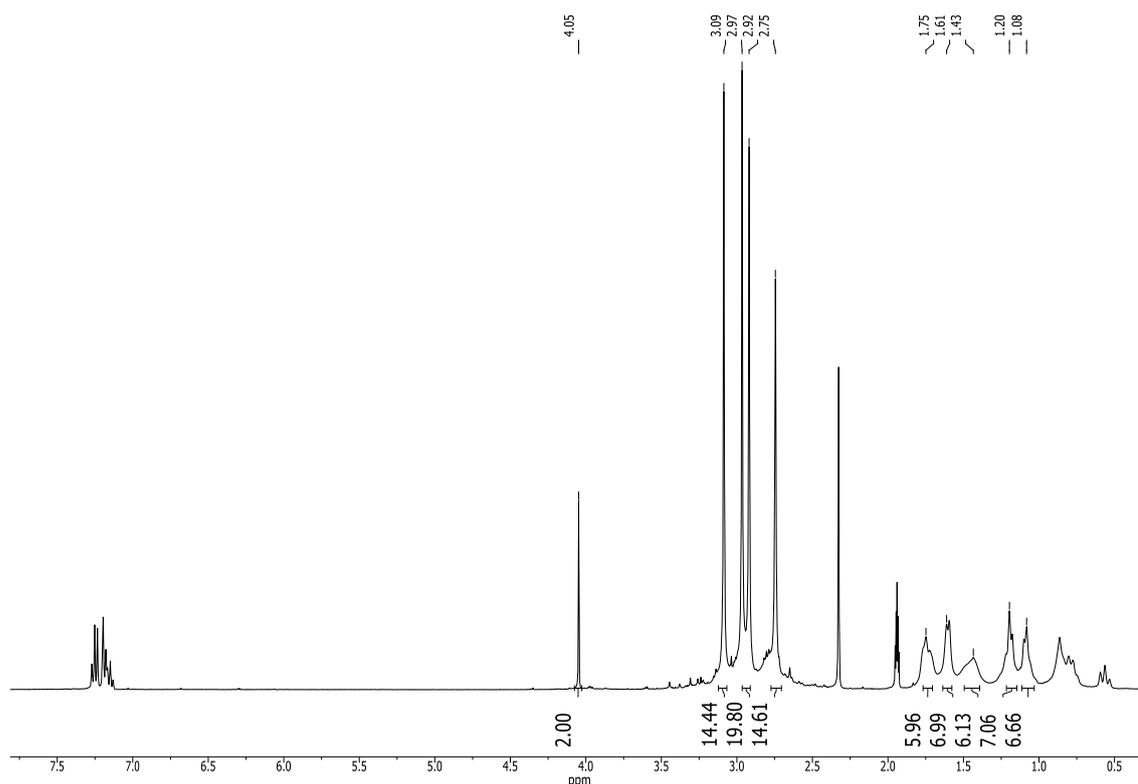


Abbildung 12 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (399.89 MHz, MeCN-d_3) der erhaltenen Koordinationsverbindung.

Im UV-Vis Spektrum (THF) zeigt das Produkt eine im Vergleich zum reinen GFA rot verschobene Bande bei 456 nm (GFA=420 nm Toluol.^[72] Die Verschiebung dieser Bande deutet auf eine Oxidation des Guanidins hin (440 nm^[72]). Das Koordinationsprodukt weist genauso wie das GFA-Edukt eine gelbe Fluoreszenz auf. Dieses Verhalten ist anders als bei anderen, metallhaltigen Koordinationsverbindungen von BIS-Ethynyl-ttmgb. Durch beispielsweise die Koordination von Kupfersalzen wird die Fluoreszenz vollständig gelöscht.^[71] Ebenfalls wird die Fluoreszenz durch die Oxidation des GFA gelöscht.^[71] Das Emissionsmaximum des Fluoreszenzspektrums liegt bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 349$ nm bei 517 nm und ist damit im Vergleich zum GFA (502 nm^[72]) nur geringfügig verschoben (vgl. Abbildung 13).

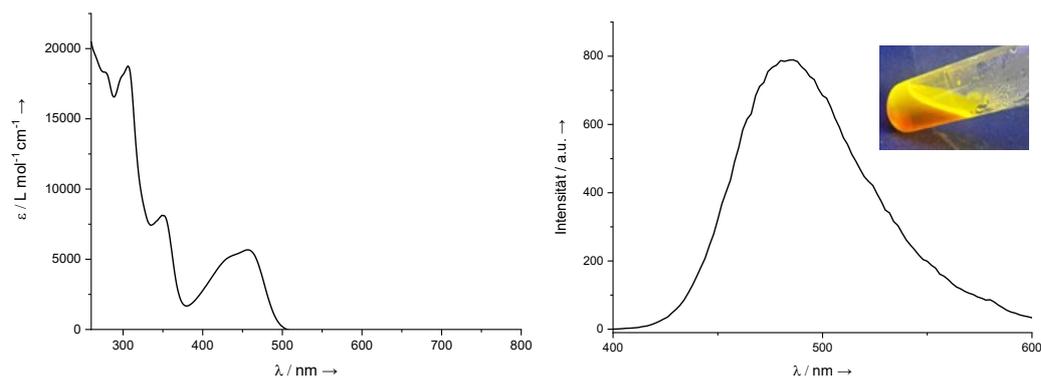


Abbildung 13 Emissions- ($\lambda_{\text{ex}} = 349 \text{ nm}$) und Absorptionsspektrum ($1,83 \times 10^{-5} \text{ M}$, THF) der Koordinationsverbindung.

Neben den optischen Eigenschaften beeinflusst die Koordination auch die elektrochemischen Eigenschaften. Das Cyclovoltammogramm zeigt, verglichen mit dem Edukt, eine deutliche Veränderung. Während das Edukt zwei reversible Redoxbanden aufweist, zeigt das Koordinationsprodukt ausschließlich Oxidationsbanden, die nicht reversibel reduziert werden können. Die Oxidation finden bei $-0,63$, $0,46$ und $0,97 \text{ V}$ statt. Das gesamte CV ist in Abbildung 14 dargestellt. Diese Oxidationen stimmen nicht mit den Oxidationen des freien GFA überein. Die Irreversibilität deutet zudem darauf hin, dass der Komplex beim Anlegen einer Spannung zerfällt.

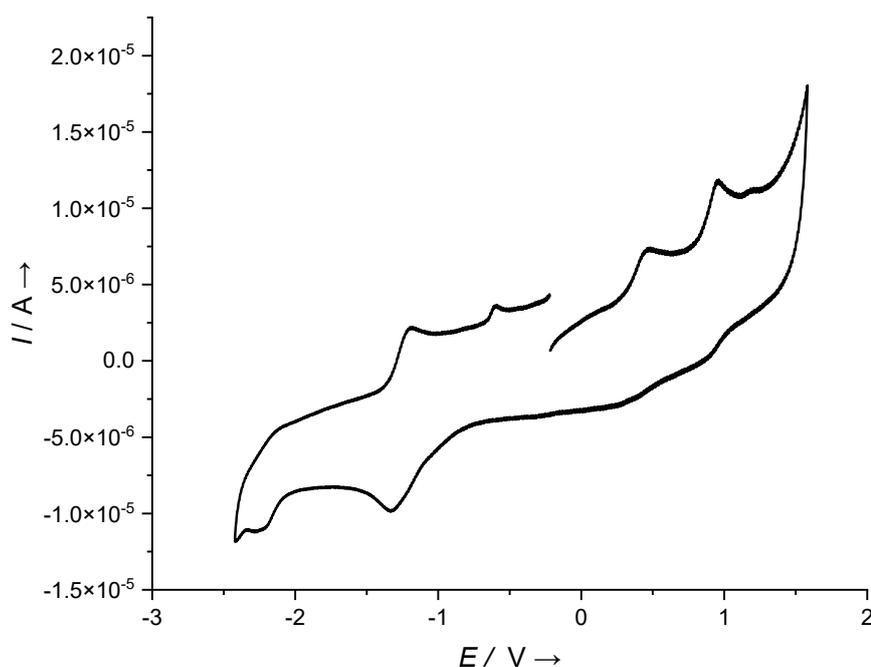


Abbildung 14 Cyclovoltammogramm der Koordinationsverbindung in MeCN (Leitsalz $\text{N}(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$, gegen Ag/AgCl , $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Um die Reaktion im ^1H -NMR Spektrum verfolgen zu können, wird dieselbe Reaktion in $\text{DCM-}d_2$ durchgeführt, da der GFA darin sehr viel besser löslich, aber nur begrenzt stabil ist. Dabei ist zunächst im ^{11}B -NMR Spektrum ausschließlich das Edukt bei 60 ppm erkennbar. Nach einer Stunde wächst ein breites Signal bei etwa 44 ppm an, welches nach einem Tag zu einem scharfen Signal bei 44 ppm abnimmt. Zusätzlich dazu wächst ein Signal bei 53 ppm an, welches auf Grund der geringen chemischen Verschiebung im Vergleich zu dem Edukt Signal möglicherweise dem freien Borkation zugeordnet werden kann. Nach elf Tagen beginnt sich ein Signal bei 78 ppm zu bilden, welches auch nach vier Wochen noch sehr schwach ist. Dieser Peak kann in Reaktionen in Toluol nicht beobachtet werden. Braun *et al.* konnten für Alkin-Borbindungen Verschiebungen von 72,0 ppm (*n*-Hexan) und 65,0 ppm (THF) im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachten^[115], was die Vermutung nahelegt, dass es sich bei dem beobachteten Peak bei 78 ppm um das Zielprodukt handeln könnte. Die Entwicklung der Reaktion ist in Abbildung 15 dargestellt.

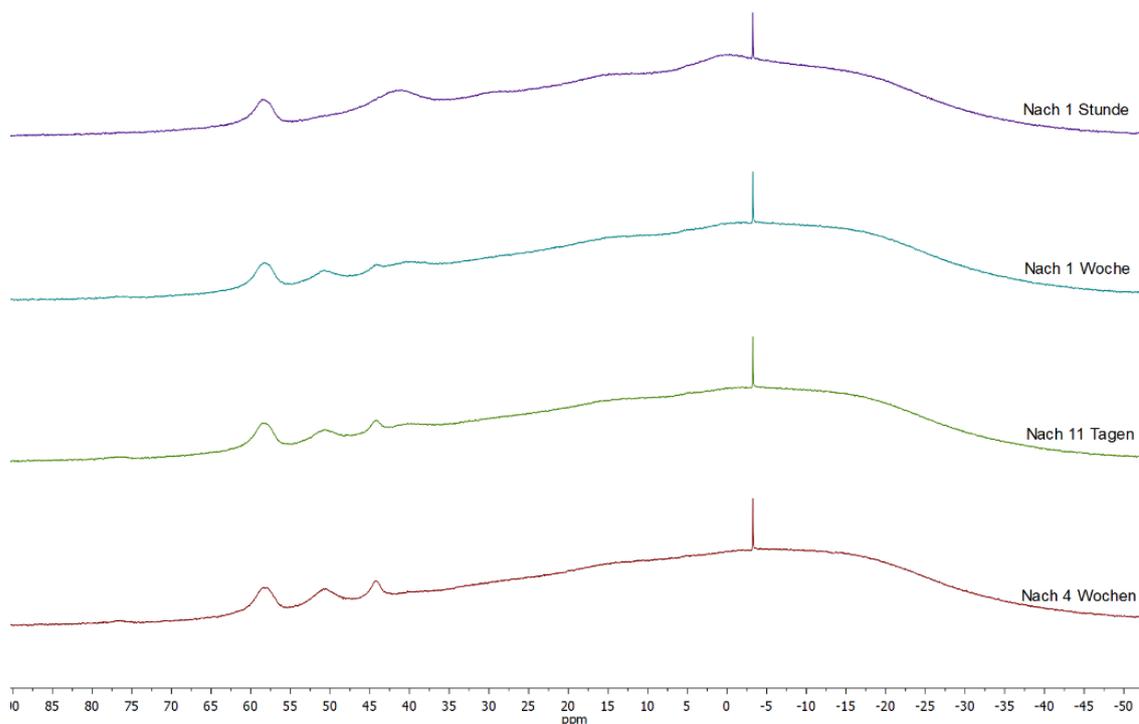
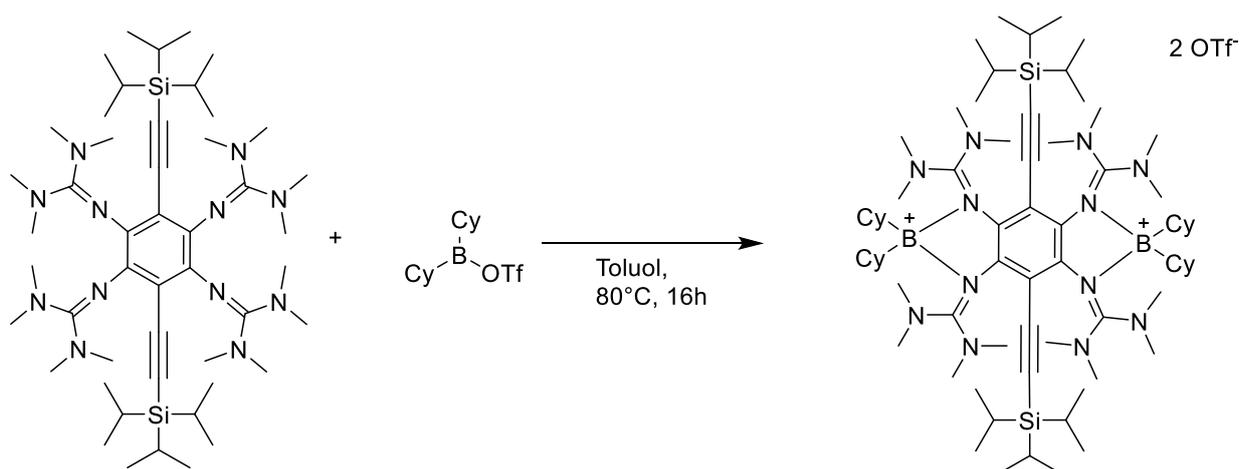


Abbildung 15 ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion zwischen BIS-Ethynyl-ttmgf und Biscyclohexylbortriflat im Laufe eines Monats (128,30 MHz, $\text{DCM-}d_2$).

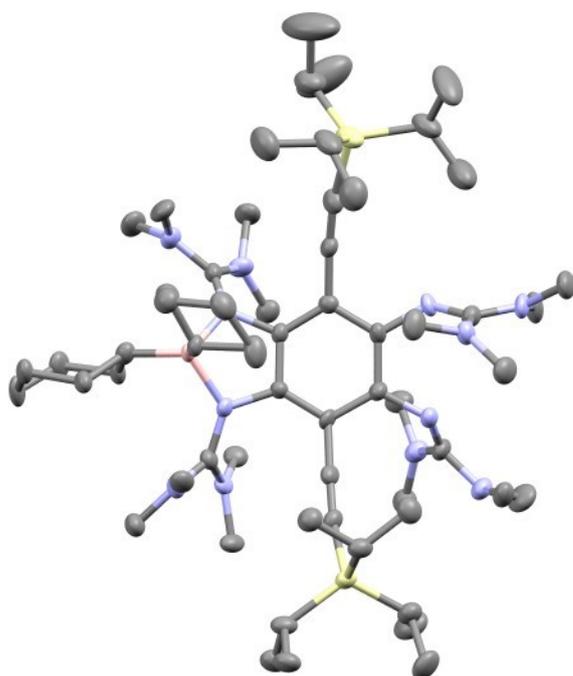
Da sich mit dem BIS-Ethinyl-ttmgb eine Koordinationsverbindung mit Borylierungsreagenzien bildet, wird angenommen, dass dies auch mit der silylgeschützten GFA Variante möglich ist. Die Reaktion wird unter den Bedingungen durchgeführt, die auch bei der Bildung der isolierbaren Bor-Koordinationsverbindung genutzt wurden (vgl. Schema 20).



Schema 20 Reaktionsschema für die Koordination von Dicyclohexylbortriflat an Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb.

Dabei entsteht zunächst eine orangene Lösung, die stark orange fluoresziert, und ein gelber Feststoff.

Im HR-ESI MS kann das erwartete Produkt nicht beobachtet werden. Lediglich die einfach koordinierte Borverbindung kann nachgewiesen werden ($[\text{GFAH}^{++} + [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+]^{2+}$ berechnet (m/z) 534,4416, gemessen 534,4419). Auch die aus der Reaktion erhaltenen Kristalle (Toluol in der Kälte), die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden, zeigen das im ESI Massenspektrum gefundene Produkt. Die erhaltene Festkörperstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt.



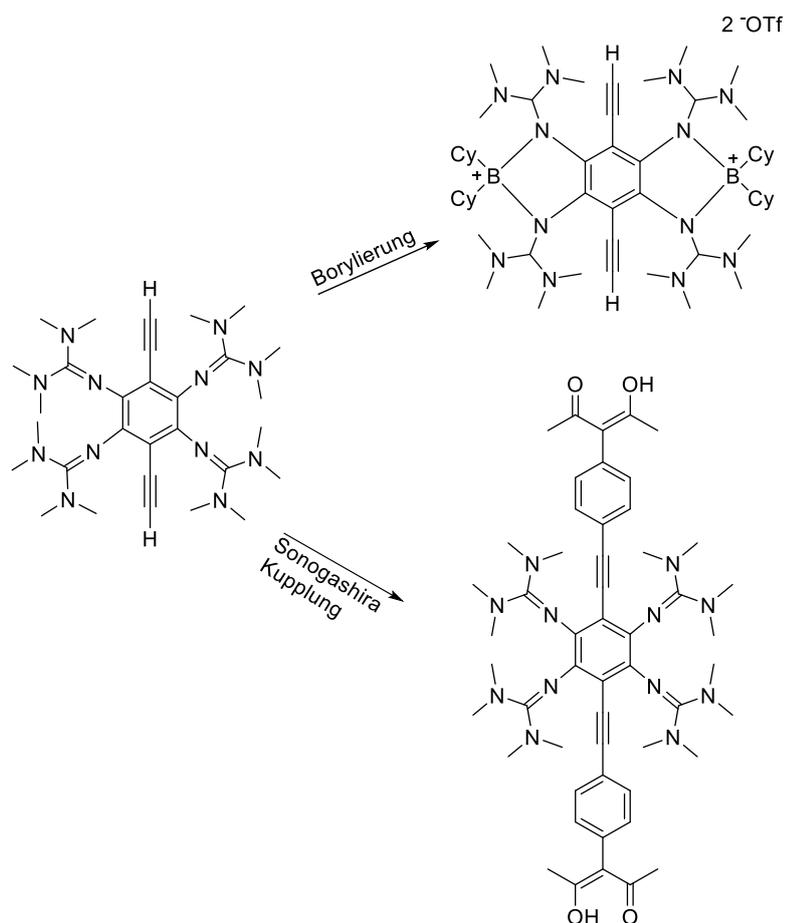
Parameter	Bindungslänge [Å]
C1–C2	1,368(13)
C2–C3	1,433(12)
C3–C4	1,429(12)
C4–C5	1,362(13)
C5–C6	1,397(12)
C6–C1	1,394(12)
C1–N1	1,418(11)
C2–N4	1,423(10)
B1–N1	1,640(14)
B1–N4	1,666(13)

Abbildung 16 Darstellung der Festkörperstruktur des Reaktionsproduktes aus Schema 20. Ellipsoide dargestellt bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau und Bor rosa, Silizium gelb. Gegenionen, Wasserstoff und Lösungsmittel werden auf Grund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Anders als bei dem alkinfunktionalisierten GFA wird der aromatische Grundkörper durch die einfache Koordination einer Borspezies nicht oxidiert. Zur Oxidation des GFA kommt es demnach nur durch die zweite Koordination einer Borverbindung. Dies wird durch die Bindungslängen im Aromaten von 1,368-1,433 Å bestätigt. Die C–N und die B–N Bindungslängen entsprechen den im entschützten Borkomplex beobachteten Bindungslängen. Ein Grund für die einfache Koordination der Verbindung könnte der sterische Einfluss der großen TIPS-Schutzgruppen sein, welche den Platz für die zweite Koordination deutlich einschränken.

Die Funktionalisierung der Alkingruppen am GFA ist komplexer als erwartet. Die Guanidinogruppen erschweren auf Grund von ihrer Basizität und ihrer Möglichkeit Koordinationsverbindungen einzugehen die gängigen Kupplungsreaktionen. So wird die Nutzung kupferbasierter Katalysatoren ausgeschlossen und die Bildung einer Alkin-Bor-Bindung erschwert.

Dennoch konnten im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Funktionalisierungen der Alkylgruppen des GFA realisiert werden. Die Ausbeuten der Produkte reichen jedoch nicht für weiterführende Untersuchungen aus. In Schema 21 sind die durch Massenspektrometrie und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie nachgewiesenen Verbindungen dargestellt.

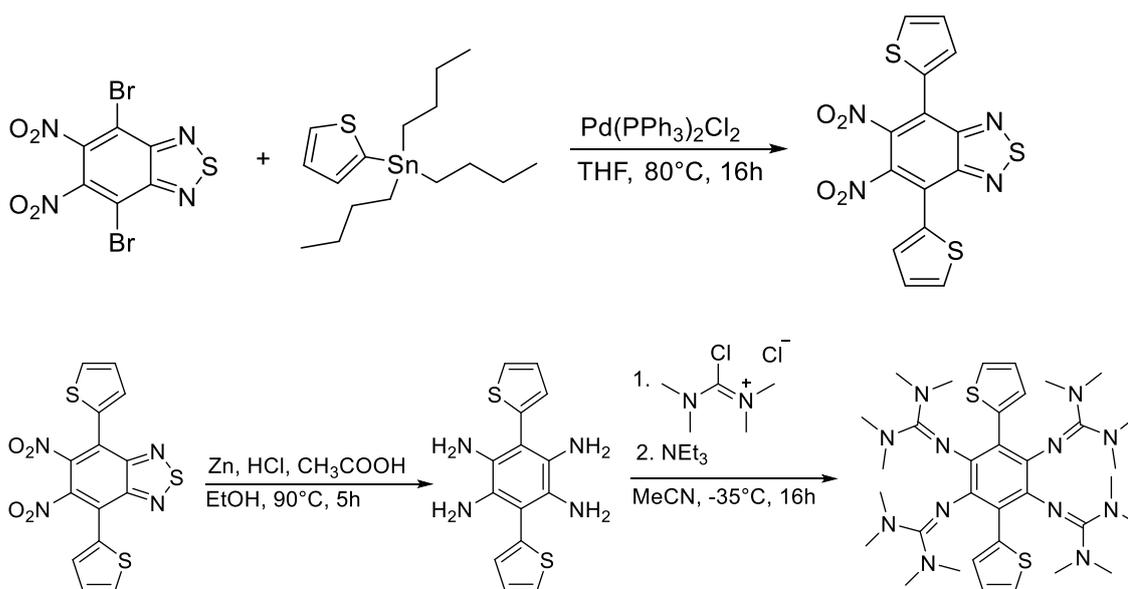


Schema 21 Durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesene Verbindungen dargestellt, ausgehend von Bis-Ethinyl-ttmgb.

Da eine nachträgliche Funktionalisierung des ttmgb Grundgerüsts nach der Guanidinylierung nicht in größerem Maßstab möglich ist, muss zur Einführung von zusätzlichen Funktionalitäten bereits früher in der Synthese eingesetzt werden.

2.2 Synthese von Bis-Thiophen-ttmgb

Neben der zusätzlichen Funktionalisierung der Alkylgruppen zur Änderung der Eigenschaften des Guanidins können statt der Alkylgruppe andere funktionelle Gruppen eingeführt werden. Das bromsubstituierte Benzothiadiazol, welches bereits für die Synthese von Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb genutzt wurde, eignet sich für verschiedene Kupplungsreaktionen. Da bereits für die Darstellung des Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb die Stillekupplung die geeignetste Kreuzkupplungsreaktion darstellt, wird auch für die Einführung von Thiophengruppen diese Kupplungsreaktion genutzt. In Schema 22 ist die Darstellung des thiophensubstituierten ttmgbs ausgehend von Dibromobenzothiadiazol, gezeigt.



Schema 22 Darstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-di(thiophen-2-yl)benzol, ausgehend von 4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol, mittels einer Stillekupplung.

Genau wie bei der Darstellung des Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb wird das Dibromosubstituierte-dinitrobenzothiadiazol mit dem entsprechenden Zinnorganyl in einer Stillekupplung umgesetzt. Die Aufreinigung des Produktes kann in diesem Schritt säulenchromatographisch erfolgen.^[116] Auch die Reduktion des Benzothiadiazols zum Tetramin erfolgt analog zur Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb Synthese.^[71] Während der Reaktion erfolgt ein Farbumschlag von orange zu farblos. Das Tetramin wird als hellbrauner Feststoff erhalten und wird aufgrund

seiner Empfindlichkeit ohne weitere Aufreinigung weiter mit dem aktivierten Harnstoff umgesetzt. Das Produkt wird als hellbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 20 % über beide Stufen erhalten.

Das Bis-Thiophen-ttmgb weist im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ein Signal bei 2,75 ppm auf, welches den Methylgruppen der Guanidine entspricht. Zusätzlich zeigt das Spektrum vier aromatische Protonensignale, die insgesamt sechs Protonen entsprechen. Dabei fällt auf, dass jeweils zwei der Protonen chemisch identisch sind. Die nicht vorhandene Äquivalenz der verbleibenden zwei Protonen kann auf die freie Rotation der Thiophengruppen zurückgeführt werden. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist in Abbildung 17 dargestellt. Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum lassen sich neben dem Signal der Methylgruppen keine weiteren Signale erkennen. Dies kann auf die Schwäche von C4 Signalen im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum zurückgeführt werden.

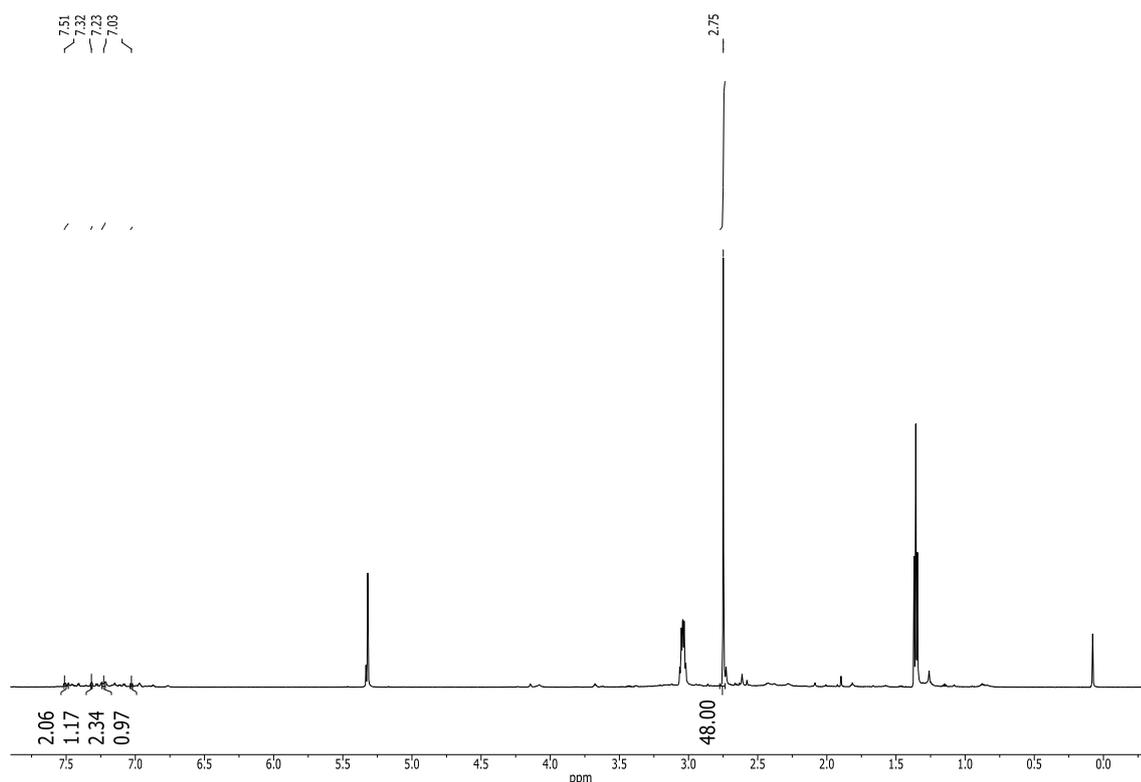


Abbildung 17 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (DCM-d_8) des Bis-Thiophen-ttmgb. Zusätzlich sind Lösungsmittelreste und Schliff fett erkennbar.

Das im HR-ESI MS gefundene Signal bei $m/z = 694,4096$ entspricht dem erwarteten Wert von L^+ mit $m/z = 694,4036$.

Die optischen Eigenschaften des Bis-Thiophen-ttmgb unterscheiden sich deutlich von denen des Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb. Im UV-Vis Spektrum sind zwei Banden bei 290 nm und 354 nm erkennbar, während bei Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb Banden bei 433, 331, 310, 297 und 269 nm vorhanden sind.^[71] Bei einer Fluoreszenzanregung von $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm kann im Fluoreszenzspektrum eine Bande bei 470 nm beobachtet werden. Es ist auf Grund der ähnlich zum Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb vorliegenden Kreuzform^[71] zu erwarten, dass das Bis-Thiophen-ttmgb ebenfalls fluoresziert. Anders als das Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb fluoresziert es jedoch orange. Die Spektren sind in Abbildung 18 dargestellt.

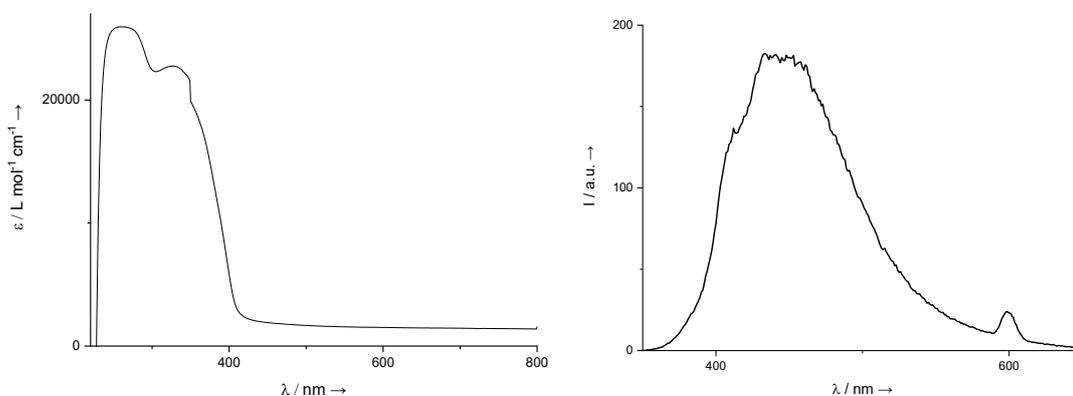
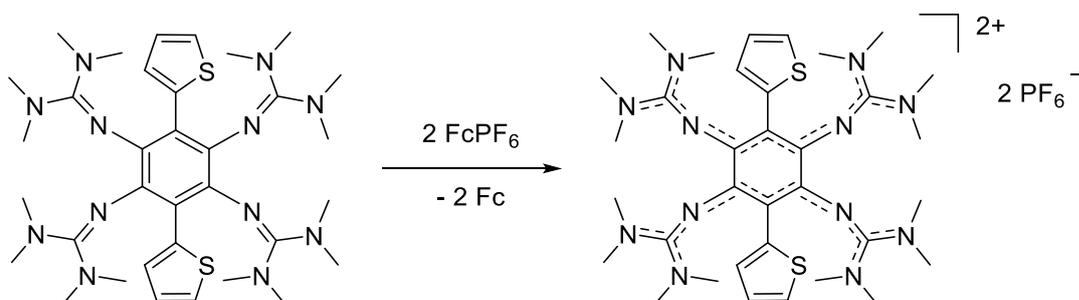


Abbildung 18 links: UV-Vis Spektrum (DCM, $c=3,2 \times 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$) und rechts Fluoreszenz Spektrum (DCM, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm) von Bis-Thiophen-ttmgb.

Neben den optischen Eigenschaften sind für die GFA die Redox Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Während das Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb zwei reversible Zwei-Elektronen-Schritte im Cyclovoltammogramm zeigt, wird bei Bis-Thiophen-ttmgb in DCM nur eine reversible Redoxbande bei 0,43 V (0,54 V/0,31 V) beobachtet. Erwartet werden würden ebenfalls zwei Zwei-Elektronen-Übergänge. Das Fehlen der zweiten Redoxbande könnte zum einen dadurch erklärt werden, dass die zwei Zwei-Elektronen-Übergänge auf dasselbe Potential fallen, wie es zum Beispiel bei vielen Bisguanidinen der Fall ist. Im Falle der Bisguanidine handelt es sich jedoch, anders als bei den Tetraguanidinen, um Ein-Elektronen-Schritte. Zum anderen könnte die zweite erwartete Redoxbande außerhalb des Lösungsmittel Fensters liegen.

Das CV zeigt, dass eine elektrochemische Oxidation der Verbindung möglich ist, diese aber nicht reversibel abläuft. Um zu überprüfen, ob die Oxidation, äquivalent zu anderen GFA, auch chemisch möglich ist, wird das Bis-Thiophen-ttmgb mit zwei Äquivalenten Ferroceniumhexafluorosphat umgesetzt (vgl. Schema 23).



Schema 23: Oxidation von Bis-Thiophen-ttmgb mit FcPF₆.

Der bei der Oxidation erhaltene Feststoff ist dunkelbraun-rot und fluoresziert weder im Festkörper noch in Lösung. Dieses Verhalten der Fluoreszenzlöschung durch die Oxidation der GFA wurde bereits durch C. Wagner *et al.* beobachtet.^[71] Auf Grund der schlechten Darstellbarkeit dieses Liganden können keine erfolgreichen Koordinationen von Metallen an das neutrale GFA durchgeführt werden.

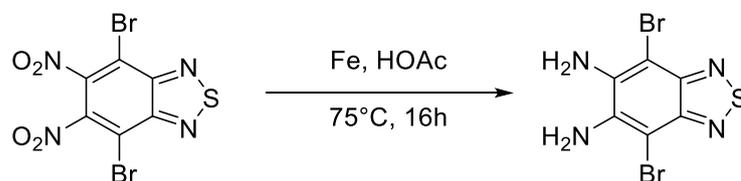
2.3 Einführung verschiedener Guanidinogruppen in ein GFA

Die Eigenschaften von Tetraguanidinen können nicht nur durch das Einführen verschiedener funktioneller Gruppen an den freien Positionen des Aromaten beeinflusst werden. Eine weitere Möglichkeit die Eigenschaften zu beeinflussen ist die Einführung zweier verschiedener Guanidinogruppen in einem GFA. Dabei eignet sich ebenfalls das zuvor genutzte Benzothiadiazol als Ausgangsverbindung. Durch die Einführung der Nitrogruppen im Rückgrat des Benzothiadiazols befinden sich verschieden geschützte Stickstoffatome in der Ausgangsverbindung, die auf Grund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften unabhängig

voneinander entschützt werden können. Um das System möglichst einfach zu halten, wird zunächst 1,4-Dibrom benzothiadiazol eingesetzt. Prinzipiell wäre auch die Nutzung des unfunctionalisierten Benzothiadiazols denkbar. Bei der Nitrierung dieser Verbindung könnte es jedoch zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, wie die Nitrierung in 1 oder 4 Position.

2.3.1. Reduktion zum Diamin

Die Nitrogruppen am Benzothiadiazol werden zunächst nach einer literaturbekannten Vorschrift mit Eisenpulver und Essigsäure zum Amin umgesetzt (Schema 24).^[117]



Schema 24 Reduktion der Nitrogruppen im 4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol.

Da neben den Aminprotonen keine weiteren Protonen in der Verbindung vorliegen, und das freie Amin in Lösung schnell oxidiert wird, erfolgt die Charakterisierung des Reaktionsproduktes über das HR-ESI MS (m/z : berechnet 323,8503; gefunden 323,8495) und die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 19).

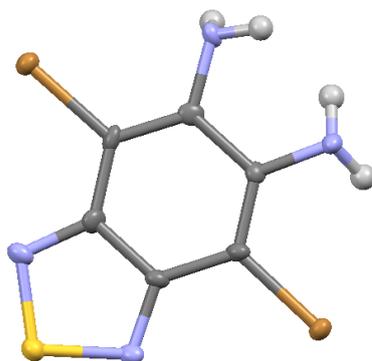
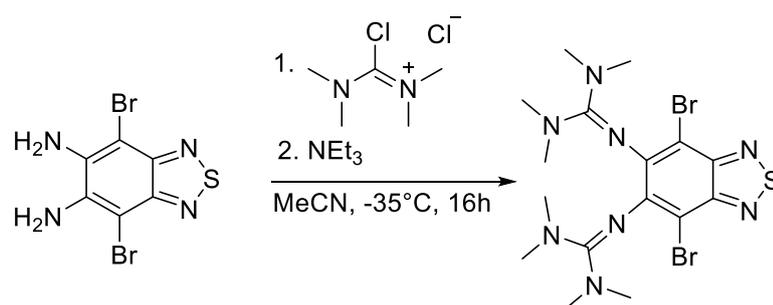


Abbildung 19 Festkörperstruktur von Diaminobenzothiadiazol. Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Schwefel gelb, Brom orange und Wasserstoff weiß. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Einführung verschiedener Guanidinogruppen in ein GFA

Das in guten Ausbeuten sauber erhaltene Produkt wird im Folgenden auf Grund der Empfindlichkeit desamins sofort mit aktiviertem Tetramethylharnstoff weiter umgesetzt. Bei der klassischen GFA Synthese ist das Amin, welches zum Guanidin umgesetzt wird, an ein aromatisches System gebunden. Im Fall des Benzothiadiazols handelt es sich nicht um einen Aromaten, was die Reaktivität gegenüber dem aktivierten Harnstoff oder dem entstehenden Guanidin beeinflussen kann (Schema 25).



Schema 25 Guanidinylierung des Diaminobenzothiadiazols mittels aktiviertem Tetramethylharnstoff.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der erhaltenen Verbindung zeigt lediglich ein Signal für die Protonen der Methylgruppen des Tetramethylguanidins bei 2,75 ppm (vgl. Abbildung 20).

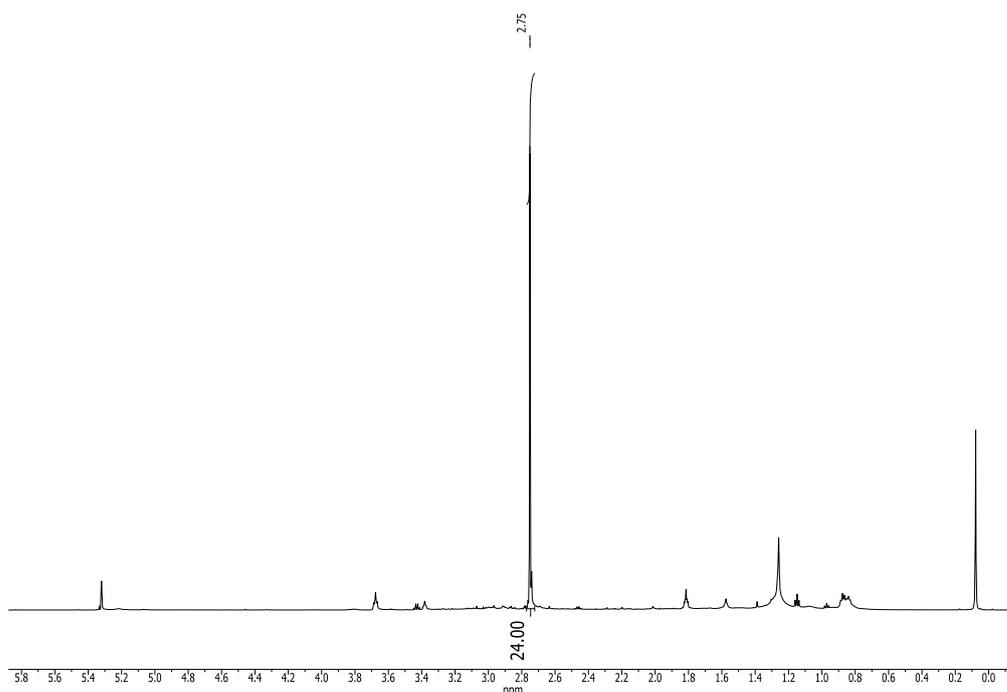
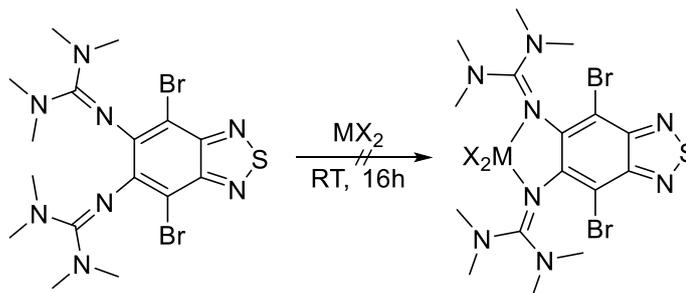


Abbildung 20 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (DCM-d_2) des bisguanidinofunktionalisierten Benzothiadiazols. Weitere Signale sind auf Lösungsmittelreste und Schliffett zurückzuführen.

Auch das HR-ESI-MS zeigt die Masse des Zielprodukts (m/z : berechnet 520,0191, gefunden 520,0173). Auf Grund des nicht aromatischen Grundgerüsts ist von Interesse, ob eine Komplexierung von Übergangsmetallen auch mit diesem System äquivalent wie mit GFA möglich ist. Dazu wird das Guanidin mit verschiedenen 3d Übergangsmetallsalzen umgesetzt. Unter anderem werden die Chloride von Zink, Cobalt und Kupfer eingesetzt (vgl. Schema 26).



Schema 26 Allgemeines Reaktionsschema für die Koordination von Metallsalzen an das bisguanidinofunktionalisierte Benzothiadiazol.

Für Cobalt- und Zinksalze wird keine Reaktion beobachtet. Lediglich das CuCl_2 sorgt für eine Umsetzung des Guanidins. Eine Komplexierung des Kupfers kann jedoch nicht beobachtet werden. Stattdessen wird eine Guanidino-Gruppe vollständig abgespalten und ein Ringschlussprodukt gebildet. Die Festkörperstruktur dieser Verbindung ist in Abbildung 21 dargestellt.

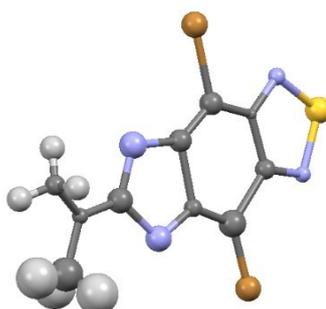


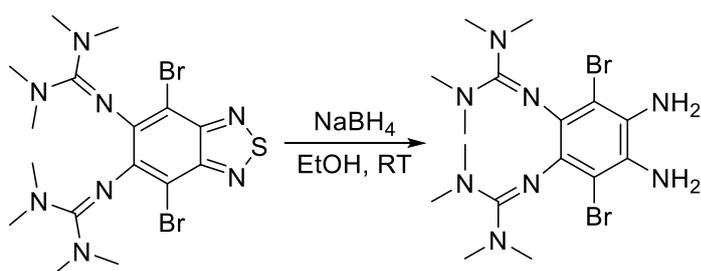
Abbildung 21 Festkörperstruktur des Ringschlussproduktes aus der Reaktion des guanidinofunktionalisierten Benzothiadiazols mit CuCl_2 . Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Schwefel gelb, Brom orange und Wasserstoff weiß. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Wird das Guanidin mit $\text{Co}(\text{acac})_2$ umgesetzt, erfolgt ebenfalls keine Komplexierung des Cobalts. Stattdessen findet eine Redoxreaktion statt in der das Co^{2+} zu Co^{3+} oxidiert wird. Das dementsprechende reduzierte Guanidin kann

jedoch nicht isoliert werden. Eine Reduktion des Guanidins hätte eine Öffnung des Thiadiazols zur Folge.

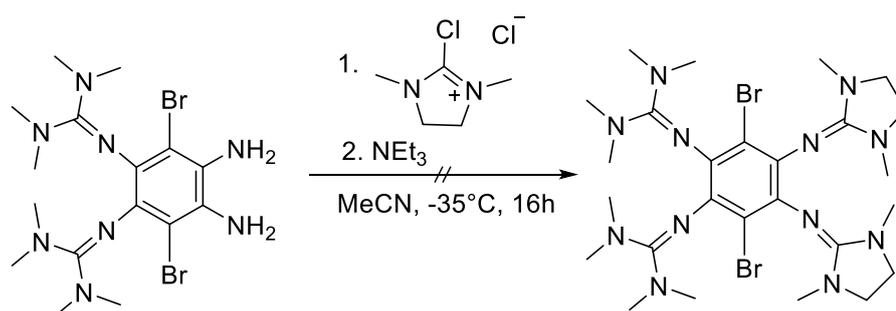
2.3.2. Zweite Reduktion

Die Thiadiazolgruppe soll gezielt dafür genutzt werden, eine weitere Art von Guanidinogruppen in den GFA einzuführen. Dafür muss zunächst das Benzothiadiazol zum Amin reduziert werden (Schema 27).



Schema 27 Reduktion der Thiadiazolgruppe zum Diamin um eine weitere Art Guanidingruppen einzuführen.

Es gibt verschiedene Methoden, um diese Reaktion durchzuführen. Zunächst wird wie bei *Wagner et al.*^[71] Zink und HCl zur Reduktion genutzt, dabei kann im Produkt jedoch keine Guanidinogruppe mehr beobachtet werden. Ebenso verhält es sich bei der Reduktion mit reiner HCl. Eine mildere Reduktion mit Natriumborhydrid führt zwar zur Öffnung des Benzothiadiazols (Schema 27).

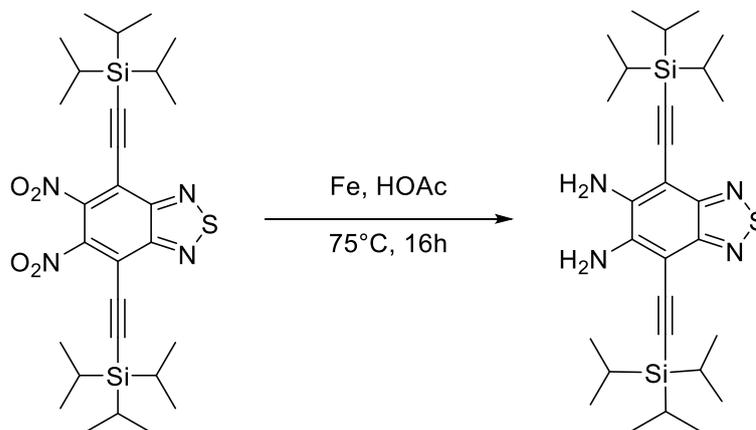


Schema 28 Mögliche Reaktion des reduzierten Benzothiadiazol zum asymmetrisch funktionalisierten GFA.

Bei dem anschließenden Versuch der Guanidinylierung (Schema 28) kommt es jedoch zu keiner Reaktion. Um die Reaktivität des Benzothiadiazols zu ändern, könnten die Bromidreste wie in Kapitel 2.1. gegen TIPS-geschützte Alkine ausgetauscht werden.

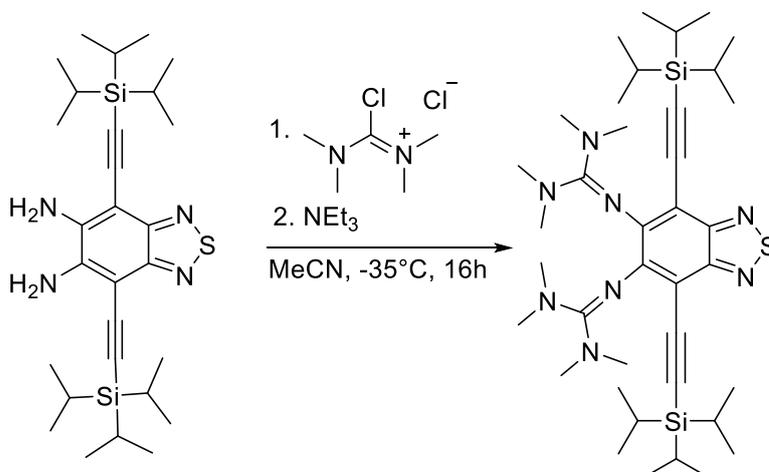
2.3.3. *Schrittweise Reduktion mit Triisopropylschutzgruppen*

Auch im Falle des 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol werden zunächst die beiden Nitrogruppen zum Amin reduziert (vgl. Schema 29).



Schema 29 Reduktion von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol zu 5,6-Diamino-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol.

Das dabei entstehende Diamin ist jedoch noch luftempfindlicher als das zuvor dargestellte Dibromodiaminobenzothiadiazol und kann daher ausschließlich mittels HR-ESI MS charakterisiert werden. Dies zeigt die für das Diamin zu erwartende Masse von $m/z = 526,2980$ (ber.: 526,2982). Das Diamin wird direkt weiter mit aktiviertem Tetramethylharnstoff umgesetzt. Das Reaktionsschema ist in Schema 30 dargestellt.



Schema 30 Reaktion des Diamins mit aktiviertem Harnstoff zur Darstellung eines Benzothiadiazol-Bisguanidins.

Das nach der Aufreinigung erhaltene Bisguanidin zeigt im in Abbildung 22 dargestellten $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zwei Signale bei 2,75 ppm und 1,17 ppm im Verhältnis 24:42, was den für das Produkt zu erwartenden Signalen entspricht. Das Singulett bei 2,75 ppm entspricht den Guanidingruppen, während das breite Multipllett bei 1,17 ppm den Silylschutzgruppen entspricht.

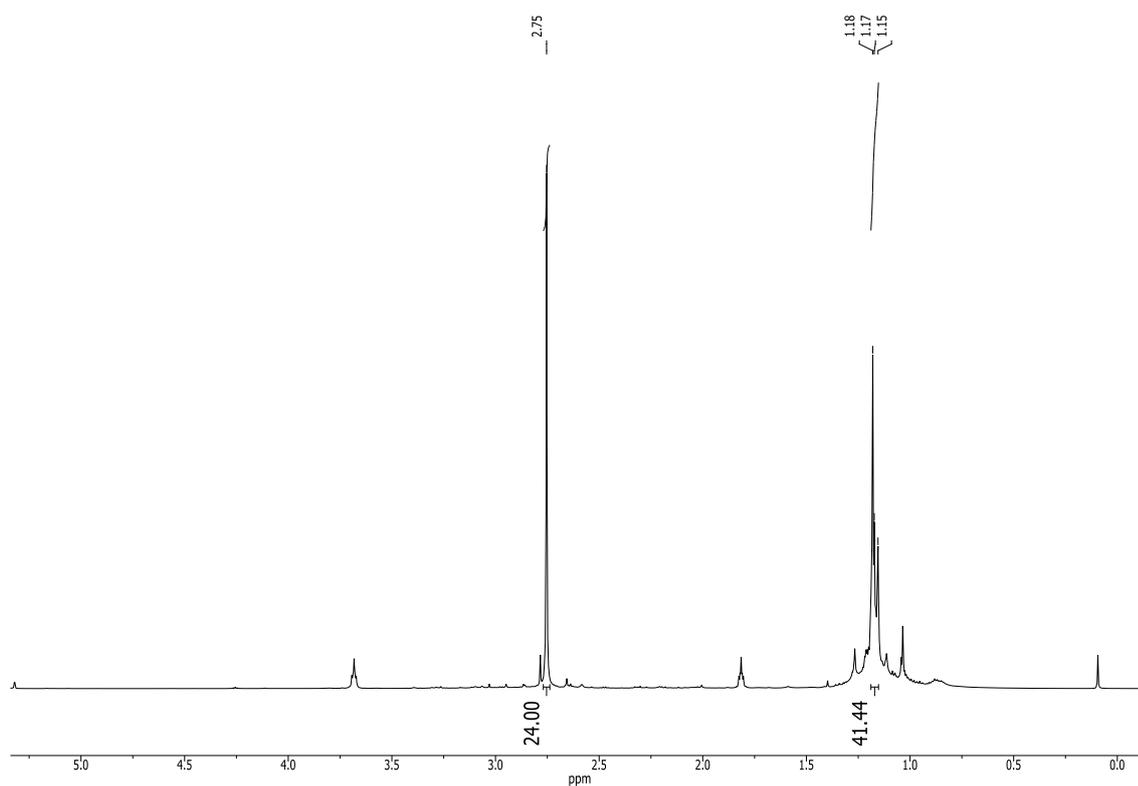


Abbildung 22 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (600,18 MHz, $\text{DCM-}d_2$) von Triisopropylsilyl-bisguanidinobenzothiadiazol. Die weiteren Signale sind auf Lösungsmittelreste wie Diethylether und Schliff fett zurückzuführen.

Genauso wie das äquivalente Tetraguanidin weist auch dieses Guanidin eine leichte Fluoreszenz auf. Dies weicht von der Erwartung ab, da das Bisguanidin vom elektronischen Aufbau auf Grund des fehlenden aromatischen Grundgerüsts eher dem oxidierten Tetraguanidin ähneln sollte, welches keine Fluoreszenz aufweist.^[71] Das UV-Vis und Fluoreszenzspektrum der Verbindung ist in Abbildung 23 dargestellt.

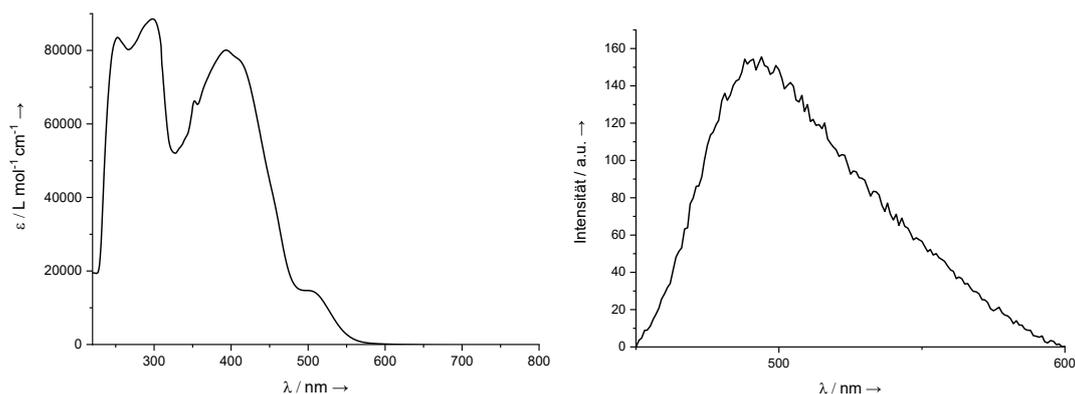


Abbildung 23 UV-Vis und Fluoreszenzspektrum des Triisopropylsilylbisguanidinobenzothiadiazol in DCM.

Das Fluoreszenzspektrum zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 312 nm eine Bande bei 490 nm. Dies unterscheidet sich nur geringfügig von der im Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb beobachteten Fluoreszenz bei 502 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 433$ nm).^[71] Die Anregungswellenlänge wird anhand der intensivsten Bande des UV-Vis Spektrums gewählt. Neben der Bande bei 297 nm zeigt das UV-Vis Spektrum weitere intensive Banden bei 251 und 393 nm und eine schwache Bande bei 506 nm. Eine solche bathochrome Verschiebung kann von *Wagner et al.* weder in der neutralen noch in der oxidierten Form des Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb beobachtet werden.^[71]

Auch in diesem Fall ist eine Komplexierung von Übergangsmetallen in den meisten Fällen nicht möglich. Lediglich mit Cobalt(II)acetylacetonat kann ein Komplex erhalten werden. Dabei kann zwar gezeigt werden, dass Guanidinogruppen in der Verbindung vorhanden sind, jedoch kann im Komplex lediglich eine Guanidinogruppe beobachtet werden und nicht zwei pro Ligand. Die Guanidinogruppen werden also möglicherweise während der Reaktion abgespalten. Die Festkörperstruktur der Koordinationsverbindung ist in Abbildung 24 dargestellt.

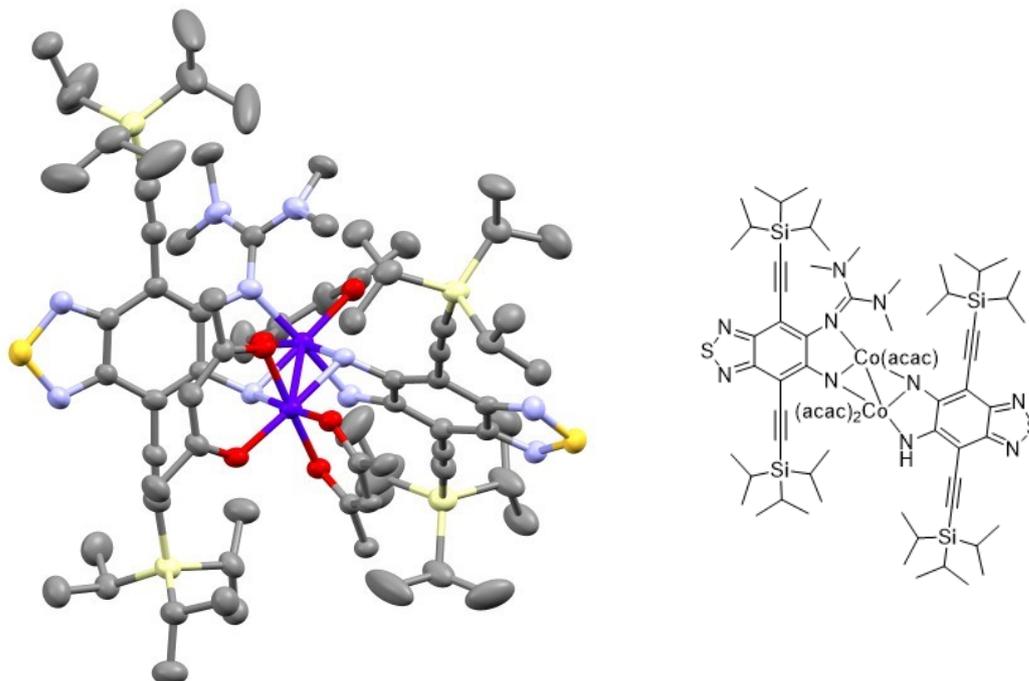
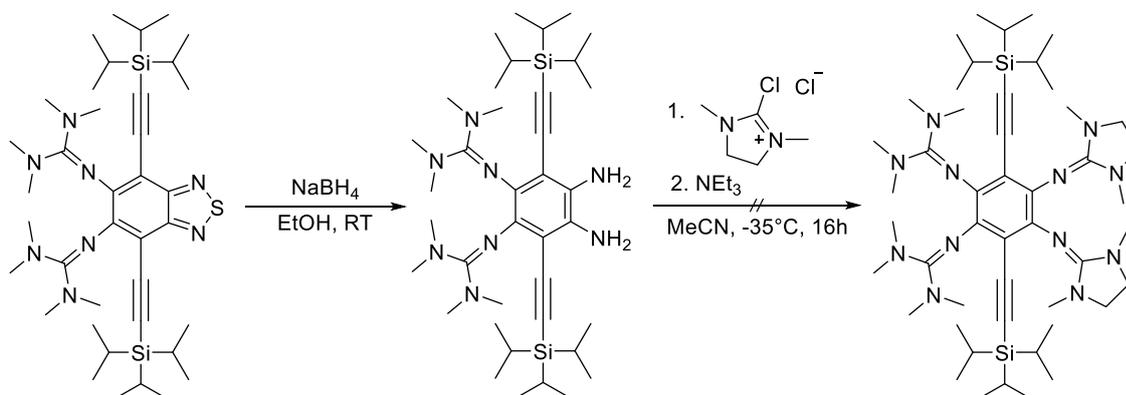


Abbildung 24 Darstellung der Festkörperstruktur eines erhaltenen Metallkomplexes und der entsprechenden Lewisstruktur. Ellipsoide dargestellt bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Silizium hellgelb, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Cobalt dunkelblau. Wasserstoff und Lösungsmittel werden nicht dargestellt.

Um nun eine weitere Art von Guanidinogruppen einführen zu können, wird zunächst das Benzothiadiazol unter Abspaltung des Schwefels zum Amin reduziert. Dazu wird die in Kapitel 2.4.2 entwickelte Synthese genutzt, unter deren Reaktionsbedingungen es nicht zur Abspaltung der Guanidinogruppen kommt. Dabei wird NaBH_4 als Reduktionsmittel in Ethanol eingesetzt (Schema 31).



Schema 31 Reduktion des Benzothiadiazols zum Diaminobenzol mit NaBH_4 und anschließende Umsetzung zum Tetraguanidinofunktionalisiertem Aromaten.

Das nach der Reduktion erhaltene Produkt wird auf Grund seiner Oxidationsempfindlichkeit direkt weiter umgesetzt. Zur Guanidinylierung wird ethylenverbrückter, aktivierter Harnstoff genutzt (Schema 31).

Das nach der Guanidinylierung erwartete Produkt sollte zwei verschiedene Guanidingruppen enthalten, welche im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum klar voneinander unterschieden werden können. Es wird für die Tetramethylguanidingruppen ein Signal erwartet und für die ethylenverbrückte Guanidingruppen zwei weitere Signale im Verhältnis 2:3. Das in Abbildung 25 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt jedoch nur zwei Guanidinsignale, die vom Integralverhältnis zueinander genau dem ethylenverbrückten Guanidin entsprechen. Werden die erhaltenen Guanidinsignalintegrale mit dem der Schutzgruppe verglichen, zeigt sich zudem, dass ausschließlich zwei und nicht wie erwartet vier Guanidinogruppen vorliegen.

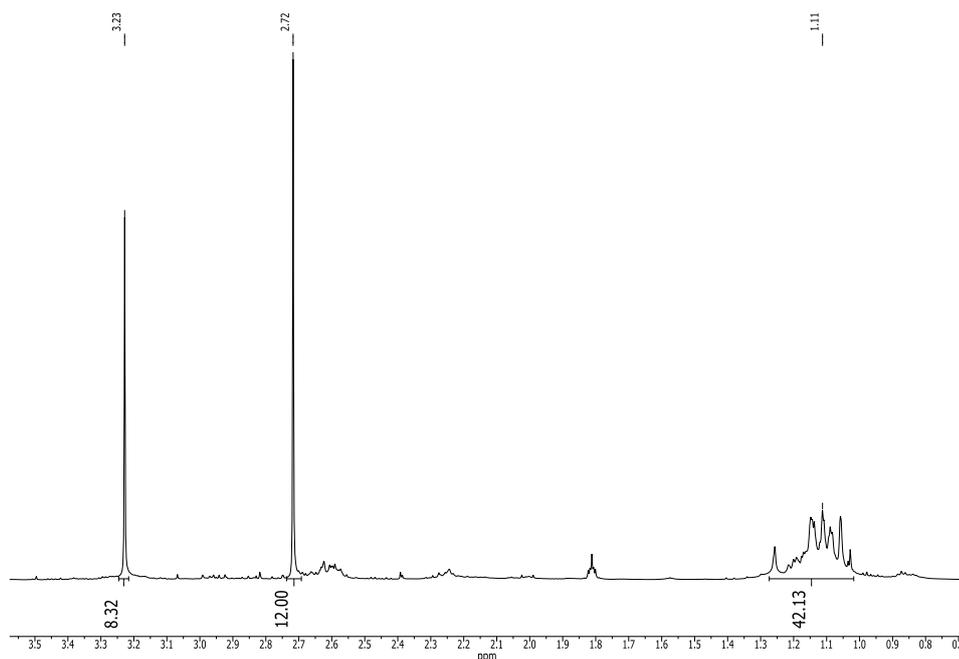


Abbildung 25 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (600,18 MHz, $\text{DCM-}d_2$) nach der zweiten Guanidinylierung der alkinfunktionalisierten Benzothiadiazolverbindung.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt, dass entweder im ersten Teilschritt der Reaktion das Benzothiadiazol nicht zum Amin umgesetzt wurde, und im zweiten Reaktionsschritt die Guanidingruppen ausgetauscht werden. Eine andere mögliche Reaktionsroute wäre die Bildung und Guanidinylierung des Amins unter Abspaltung der Tetramethylguanidingruppen.

Um festzustellen, ob die problematische zweite Guanidinylierung auf das Benzothiadiazol und dem daraus resultierenden, einem oxidierten GFA ähnlichen Grundgerüst zurückzuführen ist, wird überprüft, ob ein Austausch der Guanidinogruppen an einem neutralen Bisguanidin ebenfalls möglich wäre. Dazu wird mit btmg, ein einfaches Bisguanidin, verwendet und dieses, mit aktiviertem ethylenverbrücktem Harnstoff umgesetzt, in einer klassischen Guanidinylierungsreaktion umgesetzt. Wird die Synthese nach drei Stunden Reaktionsdauer aufgearbeitet, kann bereits festgestellt werden, dass die Guanidinogruppen ausgetauscht werden. In der Festkörperstruktur befindet sich eine ethylverbrückte Guanidinogruppe im Molekül. Zusätzlich dazu sind zwei Tetramethylharnstoffreste an eines der Iminstickstoffe gebunden (vgl. Abbildung 26).

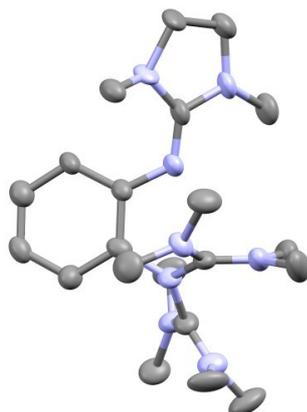


Abbildung 26 Festkörperstruktur eines GFA mit gemischten Guanidinogruppen. Ellipsoide dargestellt bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau. Gegenionen, Wasserstoff und Lösungsmittel werden nicht dargestellt.

Da eine Modifikation der funktionellen Gruppen nach der Guanidinylierung nicht oder nur in sehr schlechten Ausbeuten möglich ist, werden im folgenden Kapitel die Änderungen der Eigenschaften verschiedener Bisguanidine durch die Variation des Rückgrades oder der Guanidinogruppen untersucht.

2.4 Bisguanidine

2.4.1. Ligandensynthese

Bei den hier genutzten Ligandensystemen handelt es sich um die in Kapitel 1.4.1. vorgestellten Bisguanidine. Es soll untersucht werden, inwiefern die Variation des Rückgrates und der Guanidinofunktionen die Eigenschaften der guanidinofunktionalisierten Aromaten beeinflusst. Die in dieser Arbeit dargestellten Bisguanidine sind in Abbildung 27 gezeigt.

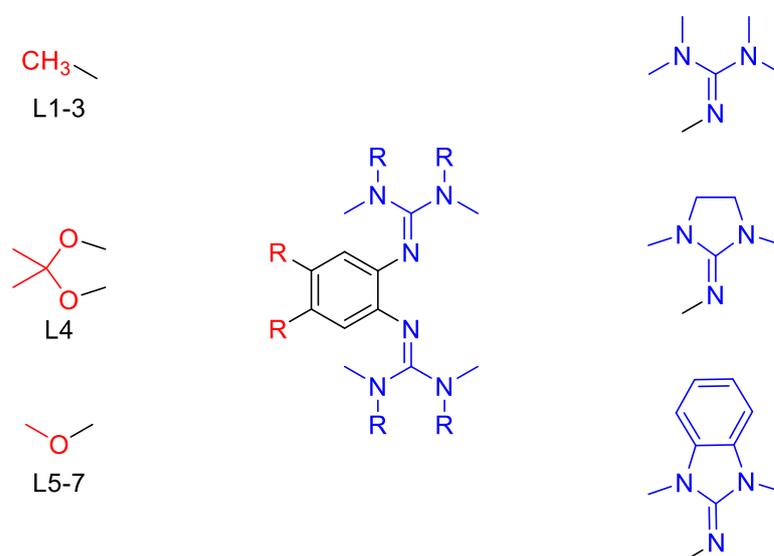
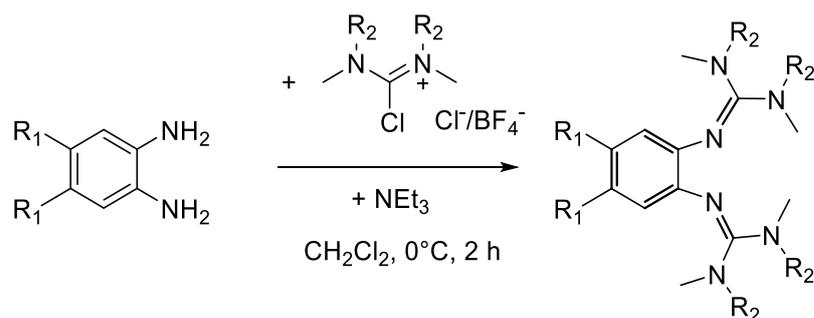


Abbildung 27 Variation des Rückgrats (rot) und der Guanidinogruppen (blau).

Zur Darstellung der hier gezeigten Verbindungen werden die Dinitrobenzole mit dem entsprechenden Rückgrat zum Amin reduziert und anschließend mit den entsprechenden aktivierten Harnstoffen oder im Fall des Benzimidazols dem entsprechenden Meerweinsalz zum Bisguanidin umgesetzt (vgl. Schema 32).



Schema 32 Schematische Darstellung der Reaktion desamins zum GFA.

Bisguanidine

Aus den erhaltenen Produkten können durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von L2-L7 erhalten werden. Bei L1 handelt es sich um ein Öl. Die Festkörperstrukturen der jeweiligen Liganden sind in Abbildung 28 dargestellt.

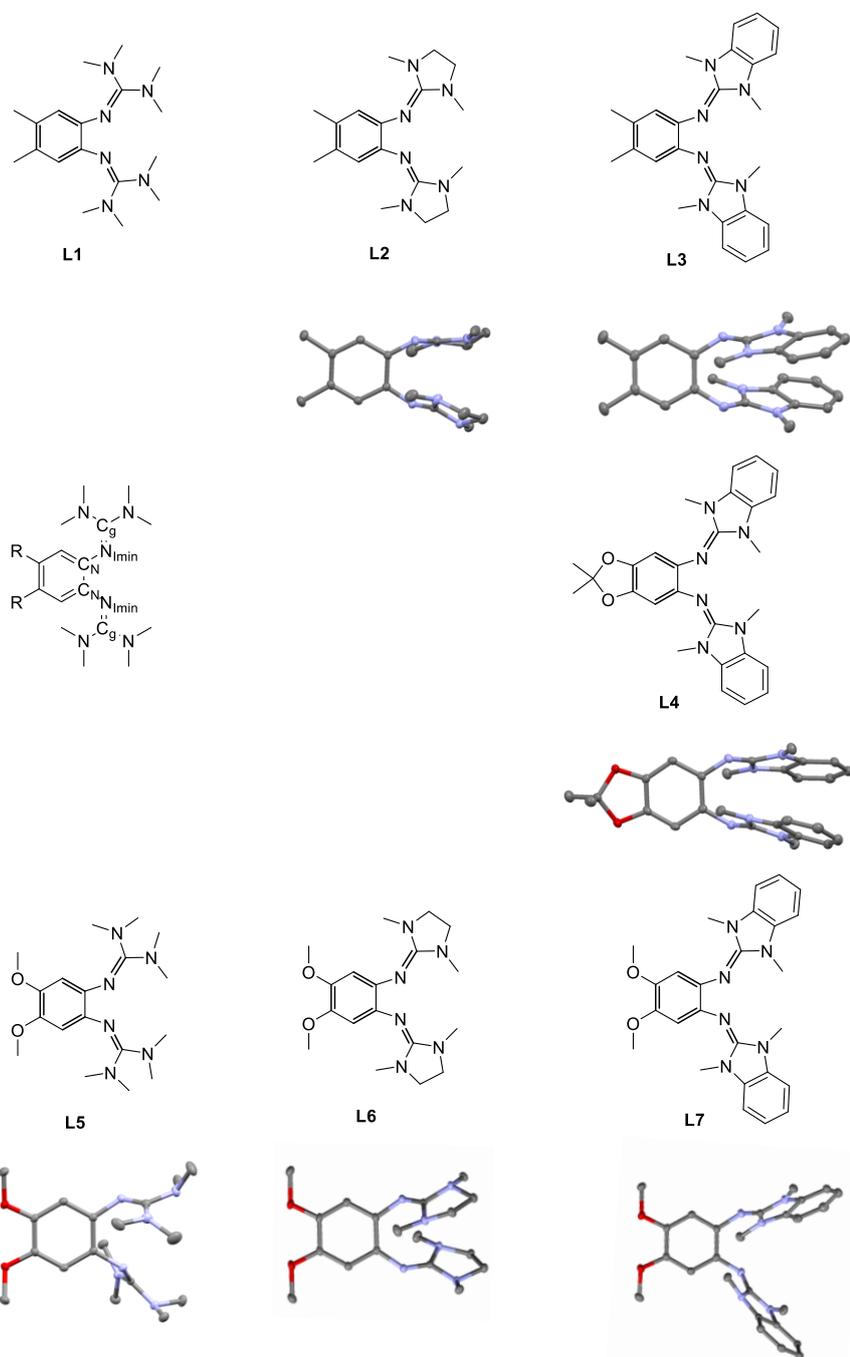


Abbildung 28 Schematische Darstellung der in dieser Arbeit genutzten Liganden sowie deren erhaltenen Festkörperstrukturen. Wasserstoffatome und cokrystallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Sauerstoff rot. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen der erhaltenen Festkörperstrukturen der Liganden L2-L7.

Bindung	L2	L3	L4	L5	L6	L7
C _N -C _N	1,4172(12)	1,417(2)	1,4136(19)	1.4014(11)	1,4138(19)	1,4026(15)
C _N -N _{imin}	1,4003(11), 1,4111(18), 1,4116(17), 1,4168(10), 1,4029(12)					1,4100(14), 1,4105(11)
N _{imin} -C _g	1,2876(12), 1,2870(19), 1,2943(18), 1,2948(11), 1,2869(12)					1,2864(15), 1,2907(12)
		1,4136(18)	1,4193(17)	1.4135(10)		1,4148(14)
		1,2889(19)	1,2876(18)	1.2894(11)		1,2869(15)

Die Bindungen im Aromaten zeigen die für ein aromatisches System zu erwartenden Längen von etwa 1,41 Å. Auch der Abstand zwischen Aromat und Iminostickstoff entspricht dem für neutrale GFA üblichen Wert von etwa 1,41 Å. Die Imindoppelbindung weist ebenfalls den erwarteten Wert von etwa 1,3 Å auf.^[30] Die CN₃-Ebenen der Guanidinogruppen sind gegenüber der zentralen aromatischen Einheit stark geneigt. Diese Konformation wird von GFA bevorzugt eingenommen.^[30]

Auch die NMR Spektren der Verbindungen zeigen jeweils die für die Liganden erwarteten Signale. Exemplarisch sind hier die Spektren von L4 in Abbildung 29 dargestellt. Alle weiteren NMR Daten sind im Experimententeil bei den Synthesen der jeweiligen Liganden aufgeführt.

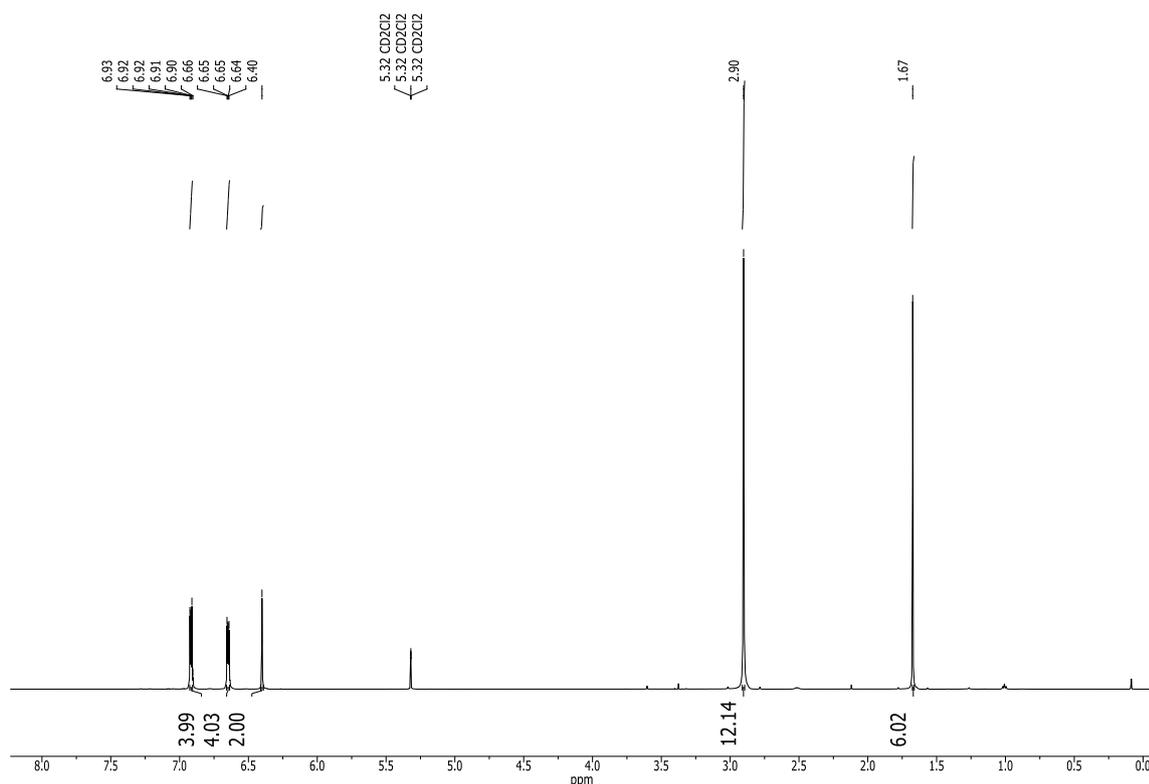


Abbildung 29 ^1H NMR Spektrum (600.13 MHz, in CH_2Cl_2) von L4.

Das ^1H NMR Spektrum von L4 zeigt drei Signale im aromatischen Bereich, welche den zwei am zentralen Aromaten verbleibenden Protonen (Singulett, 6,40 ppm) und den acht aromatischen Protonen des Benzimidazols (Quartett, 6,93-6,91 ppm und 6,66-6,64 ppm) entsprechen. Die Signale der sechs Protonen der Methylgruppen im Rückgrat befinden sich bei 1,67 ppm (Singulett). Die verbleibenden zwölf Protonen bei 2,90 ppm können den Methylgruppen der Guanidinofunktionen zugeordnet werden. Auch die entsprechenden ^{13}C -NMR Spektren zeigen die für die Liganden erwartbaren Signale.

Die so erhaltenen Verbindungen zeigen ähnliche optische Eigenschaften. Es handelt sich bei allen Produkten, ausgenommen L1, um farblose bis leicht gelbliche Feststoffe. Bei L1 handelt es sich um ein braunes Öl. Die UV-Vis Spektren der Liganden sind ebenfalls sehr ähnlich. Alle weisen in Acetonitril im Bereich von 220-300 nm zwei Banden auf. Lediglich die Intensität der Banden unterscheidet sich je nach Ligand (vgl.

Abbildung 30).

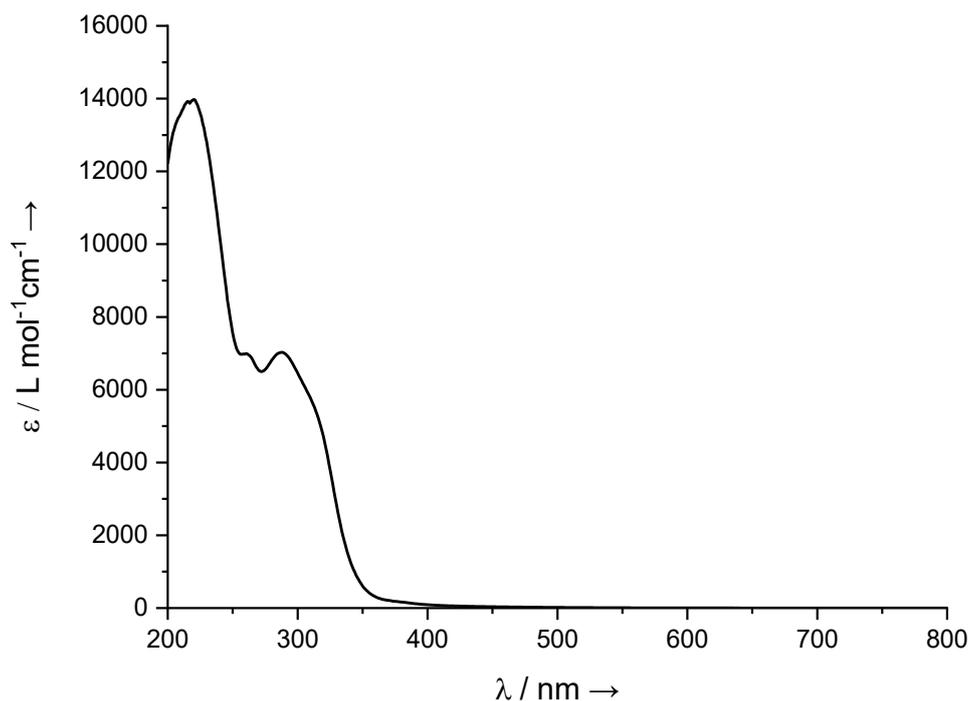


Abbildung 30 UV-Vis Spektrum (MeCN) von L1.

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die elektrochemischen Eigenschaften der Liganden deutlich. Werden die Liganden mittels Cyclovoltammetrie untersucht, zeigen sich sowohl Unterschiede in der Lage der Redoxbanden zueinander als auch des Potentialbereichs der Liganden. Alle Liganden lassen sich elektrochemisch zweifach reversibel oxidieren. Die Potentiale der Liganden für die einfache beziehungsweise zweifache Oxidation sind in

Abbildung 31 dargestellt.

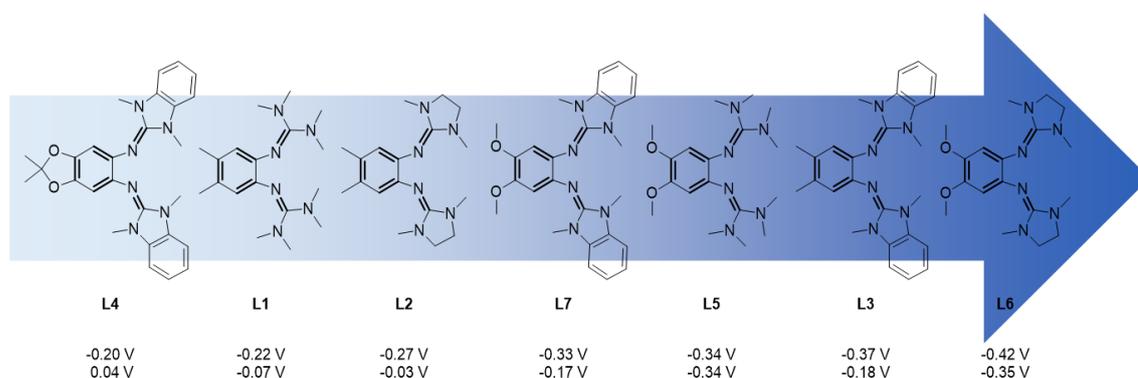


Abbildung 31 Einfluss der Guanidin- und Rückgratvariation auf die $E_{1/2}$ Werte der Liganden.

Wird zunächst die einfachste Verbindung dieser Reihe, L1 betrachtet, sind zwei Ein-Elektronen-Redoxschritte erkennbar. Wird das Rückgrat beibehalten und die Guanidinogruppe nur leicht modifiziert hin zum ethylverbrückten GFA, werden die beiden Ein-Elektronen-Schritte weiter aufgespalten, aber im Potentialbereich nur sehr leicht hin zu einem niedrigeren Potential verschoben. Dies ist durch die eingeschränkte Rotation der C–N Bindung durch C–C Verbrückung im Vergleich zum Tetramethylguanidino-Substituenten zu erklären. Die Ausrichtung der Stickstoff p-Orbitale wird fixiert, wodurch der elektronenschiebende Effekt des Guanidins verstärkt wird.^[118]

Die Erweiterung der Guanidinogruppen durch einen Benzolring erhöht das Potential deutlich auf $-0,37$ V. Außerdem entfernen sich die beiden $E_{1/2}$ -Werte der ersten und zweiten Oxidation weiter voneinander. Dies zeigt, dass die einfach oxidierte Spezies stabiler sein könnte als dies bislang bei anderen Bisguanidinliganden der Fall ist.

Durch die Wahl des Rückgrats wird die Lage der Redoxbanden ebenfalls beeinflusst. Der Wechsel des Rückgrats zur Methoxygruppe beeinflusst die elektrochemischen Eigenschaften des Tetramethylguanidins besonders. Dieses Guanidin weist als einziges der hier betrachteten Bisguanidine nur einen Zwei-Elektronen-Übergang auf. Der $E_{1/2}$ -Wert von L5 liegt deutlich unterhalb des Guanidins mit Methylgruppen als Rückgrat (L1). Das Methoxyrückgrat zeigt einen anderen Einfluss durch den Wechsel der Guanidingruppen. Die Lage der beiden Redoxbanden zueinander ändert sich durch das Rückgrat im Benzimidazolguanidin kaum. Die Redoxbanden sind in allen Fällen am besten voneinander separiert. Anders als bei den Liganden mit Methylrückgrat wird im Fall des Methoxyrückgrats das Potential des Liganden zu höheren Werten verschoben auf $E_{1/2} = -0,33$ V. Das Methoxyrückgrat zeigt einen großen Einfluss auf den Potentialabstand zwischen den beiden Ein-Elektronen-Übergängen. Im Falle des L5 fallen sie sogar zu einem Zwei-Elektronen-Übergang zusammen. Die Methoxygruppen scheinen demnach in diesen Liganden das Redoxpotential primär

zu bestimmen. Die beiden Extrema der Liganden bilden L4 ($E_{1/2} = -0,20$ V) mit dem höchsten und L6 ($E_{1/2} = -0,42$ V) mit dem niedrigsten Potential.

Der Unterschied der $E_{1/2}$ -Werte zwischen erstem und zweitem Ein-Elektronen-Übergang kann genutzt werden um die freie Gibbsenergie der Disproportionierung der monokationischen Spezies zu neutraler und dikationischer Form zu bestimmen.

$$\Delta G^0 = F \cdot \Delta E^0 \quad (1)$$

Außerdem kann die Gleichgewichtskonstante K mittels der Gleichung

$$K = \exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E^0\right) \quad (2)$$

bestimmt werden. Unter der Annahme, dass $E_{1/2} \approx E^0$ ist werden die in Tabelle 3 folgenden Werte erhalten.

Tabelle 3 Aus Cyclovoltammetrie Messungen bestimmte Potentiale der ersten und zweiten Oxidation der Liganden sowie die daraus berechneten Werte für ΔG^0 und K .

Ligand	1. redox	2. redox	Disprop. des Monokations	
	$E_{1/2} (E_{ox})$ [V]	$E_{1/2} (E_{ox})$ [V]	ΔG^0 [kJ mol ⁻¹]	K
L1	-0,22 (-0,18)	-0,07 (-0,03)	14,5	$2,91 \cdot 10^{-3}$
L2	-0,27 (0,02)	-0,03 (0,03)	23,2	$8,77 \cdot 10^{-5}$
L3	-0,37 (-0,30)	-0,18 (-0,12)	18,3	$6,14 \cdot 10^{-4}$
L4	-0,20 (-0,15)	0,04 (0,10)	23,2	$8,77 \cdot 10^{-5}$
L5	-0,34 (-0,24)			
L6	-0,42 (-0,35)	-0,35 (-0,28)	6,75	$6,56 \cdot 10^{-2}$
L7	-0,33 (-0,27)	-0,17 (-0,11)	15,4	$1,97 \cdot 10^{-3}$

In allen Fällen wird ein endergoner Wert für ΔG^0 bestimmt. Die höchste Stabilität der monokationischen Radikalspezies wird dabei mit einem ΔG^0 von 23,2 kJ mol⁻¹ für L2 und L4 bestimmt. In vorangegangenen Arbeiten konnte

gezeigt werden, dass das Monoradikalkation in *p*-Bisguanidinobenzol Verbindungen mit 1,3-dimethyl-2-iminobenzimidazolguanidin Gruppen am stabilsten ist.^[62] Dies ist ebenso der Fall im *o*-Bisguanidinobenzol mit zwei Methoxygruppen im Rückgrat (L5-7).

Wird die berechnete Stabilität der monokationischen Radikalspezies in Zusammenhang mit der Potentialdifferenz der ersten und zweiten Oxidation betrachtet, könnte eine direkte, einfache Oxidation der neutralen Verbindung möglich sein. Die Oxidation mit einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat führt jedoch nicht zur Bildung der einfach oxidierten Spezies, sondern zu einem Gemisch aus neutraler und zweifach oxidierten Spezies.

Um dennoch die optischen Eigenschaften der einfach oxidierten Spezies beobachten zu können werden ausgewählte Liganden mittels UV-Vis Titration in Acetonitril untersucht. Dazu werden schrittweise je 0,5 Äquivalente Ferroceniumhexafluorophosphatlösung zugegeben und nach jeder Zugabe ein UV-Vis aufgenommen. Das bei der Oxidation des Liganden entstehende Ferrocen beeinflusst das UV-Vis Spektrum dabei kaum, sodass gezielt die Änderung des Ligandenspektrums beobachtet werden kann. Die Ergebnisse der Titration sind in Abbildung 32 für L3 und L4 dargestellt.

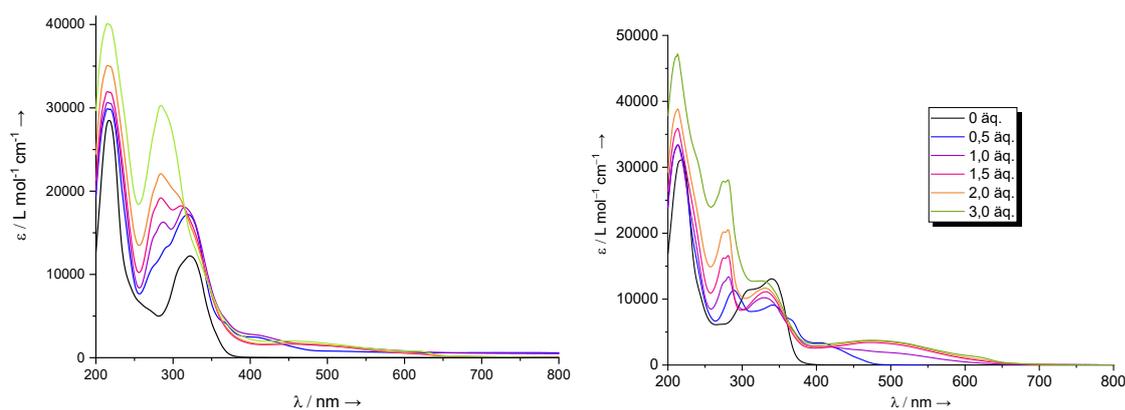


Abbildung 32 Links UV-Vis Spektren der Titration von L3 mit 0-3 Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat. Rechts UV-Vis Spektren der Titration von L4 mit 0-3 Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat. Farbschema: schwarz 0 äq., blau 0,5 äq., violett 1 äq., rot 1,5 äq., orange 2 äq., grün 3 äq..

In den beiden ausgewählten Beispielen ist schon ab der Zugabe von nur 0,5 Äquivalenten Oxidationsmittel eine deutliche Veränderung des Spektrums erkennbar. Die Banden im UV Bereich ändern sich während der Titration kaum, während bei einer Zugabe von 0,5 Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat eine neue Bande bei 420 nm entsteht. Diese Bande verschiebt sich bei weiterer Zugabe des Oxidationsmittels auf 500 nm und wird deutlich breiter. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass es bereits bei der Zugabe von einem Äquivalent Oxidationsmittel zu einem Gemisch aus neutraler, einfach oxidiertes und zweifach oxidiertes Spezies kommt. Die Titrations zeigen jeweils zwei, beziehungsweise drei Isosbestische Punkte. Für L4 liegen sie bei 359 und 419 nm und für L3 bei 315, 342 und 441 nm.

Die zweifach oxidierten Spezies können gezielt mittels Oxidation durch zwei Äquivalente Ferroceniumhexafluorophosphat erhalten werden. Durch die Oxidation färbt sich der Ligand intensiv rot. Neben der Farbe beeinflusst die Oxidation auch die Festkörperstruktur des Liganden. Durch die Oxidation wird die Aromatizität der Grundstruktur aufgehoben. Die C_N-C_N Bindungslänge erhöht sich auf 1.524(5) Å, während sich die Bindungslänge zwischen C_N-N_{imin} auf 1.294(5) Å verringert. Die Festkörperstrukturen der oxidierten, protonierten und neutralen Liganden L4 sind in Abbildung 33 dargestellt.

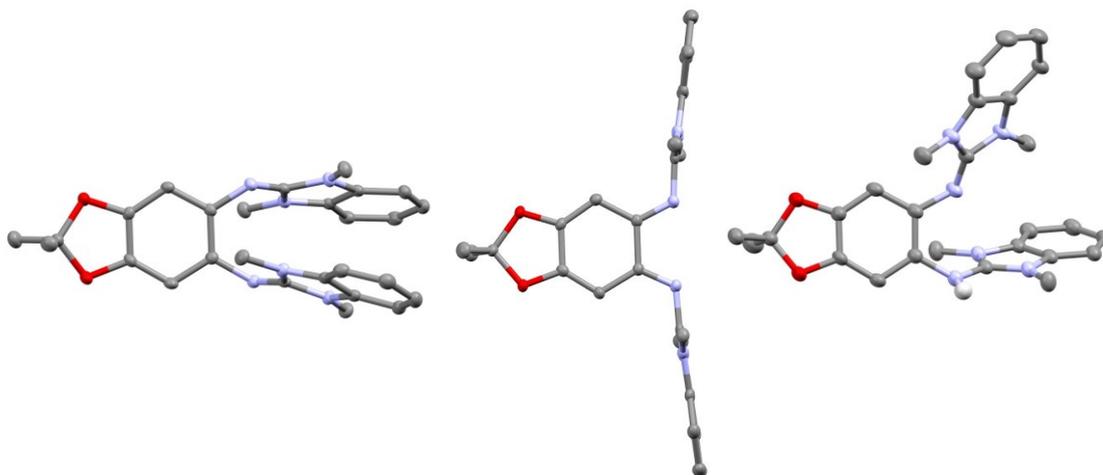


Abbildung 33 Festkörperstrukturen von Benzimidazolguanidinliganden in neutraler, oxidiertes und protonierter Form. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffe gebunden wären, und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Sauerstoff rot. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt

Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungsparameter der Festkörperstrukturen von Benzimidazolguanidinliganden in neutraler, oxidierter und protonierter Form.

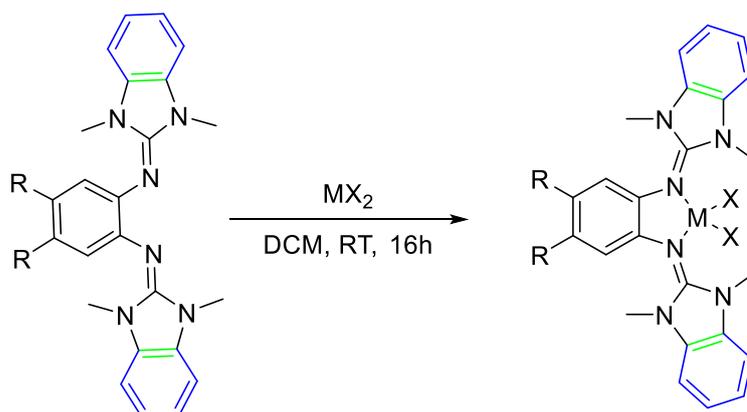
Parameter	neutral	oxidiert	protoniert
C_N-C_N	1,4136(19)	1,524(5)	1,397(2)
C_N-N_{imin}	1,4116(17), 1,4193(17)	1,294(5), 1,292(4)	1,4001(18), 1,4338(19)
$N_{imin}-C_g$	1,2943(18), 1,2876(18)	1,372(4), 1,373(4)	1,2880(19), 1,3383(19)

Neben den Bindungslängen ändert sich auch die Position der Guanidinfunktionen zueinander. Die Benzimidazolguanidingruppen richten sich im neutralen Zustand fast parallel zueinander aus. Der Abstand zwischen den beiden Benzolringen lässt darauf schließen, dass es zu π - π Wechselwirkungen kommt. Anders verhält es sich in der oxidierten Form. Die Guanidingruppen ordnen sich horizontal zueinander an. Die Benzolringe der Guanidingruppen sind im Festkörper maximal voneinander entfernt.

Auch eine Protonierung der Bisguanidinliganden ist auf Grund ihrer Basizität möglich. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten HCl in Diethylether werden die Iminstickstoffatome jeweils einfach protoniert. Die Bindungslängen im Festkörper ändern sich dabei kaum (vgl. Tabelle 4). Lediglich die Länge der $N_{imin}-C_g$ Bindung verlängert sich etwas auf 1,33 Å. Die Benzimidazolguanidingruppen befinden sich genau wie im neutralen Zustand senkrecht zum aromatischen Grundgerüst. Allerdings zeigen sich in diesem Fall keine π - π Wechselwirkungen. Die Protonen sind in einem 180 ° Winkel zueinander ausgerichtet und haben so den maximalen Abstand voneinander.

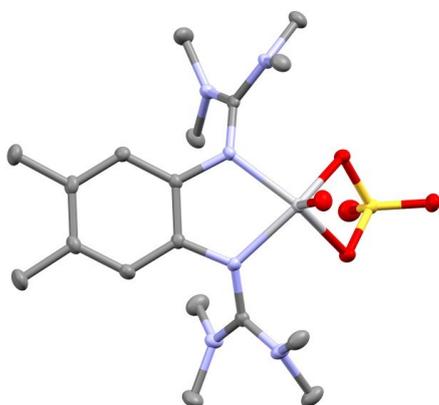
2.4.2. Darstellung verschiedener Metallkomplexe

Die in dieser Arbeit dargestellten Liganden können zur Herstellung von Metallkomplexen genutzt werden. Dazu werden die Bisguanidine mit verschiedenen Metallsalzen bei Raumtemperatur in beispielsweise Dichlormethan als Lösungsmittel umgesetzt (vgl. Schema 33).



Schema 33 Schematische Darstellung der Bildung von Metallkomplexen der in dieser Arbeit verwendeten Liganden.

GFA sind gut geeignete Liganden für die Komplexierung von späten Übergangsmetallen wie Kupfer und Cobalt. Die hier synthetisierten Liganden zeigen jedoch, dass auch eine Komplexierung von frühen Übergangsmetallen wie Vanadium möglich ist. Vanadium kann in Form von Vanadylsulfat von L1 gebunden werden. Die aus dieser Reaktion erhaltene Festkörperstruktur ist in Abbildung 34 dargestellt.



Parameter	Bindungslängen [Å]
C _N -C _N	1,393(2)
C _N -N _{imin}	1,419(2); 1,420(2)
N _{imin} -C _g	1,351(2); 1,352(2)

Abbildung 34 Festkörperstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen von [L1VO(SO₄)]. Wasserstoffatome und cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Sauerstoff rot, Schwefel gelb, Vanadium hellgrau. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Das Sulfat Gegenion wird bei der Komplexierung des Vanadyls durch das GFA nicht abgespalten. Das aromatische Grundgerüst des Guanidins bleibt dabei ebenfalls durch die Komplexierung des Vanadyls unverändert im aromatischen Zustand (C_N-C_N Bindungslänge 1,393 Å). Der Ligand liegt also in neutralem Zustand vor. Die Bindung zwischen Guanidin C und dem Imin Stickstoffatom verlängert sich durch die Komplexierung deutlich auf 1,35 Å. Auch im HR-ESI-Massenspektrum zeigt sich die für den neutralen Komplex erwartete Masse von $m/z = 496,1671 \text{ g mol}^{-1}$ ($M+H^+$, ber.: $496,1668 \text{ g mol}^{-1}$).

Die optischen Eigenschaften der Verbindung ändern sich durch die Komplexierung des Vanadyls kaum. Der zuvor farblose Ligand verfärbt sich durch die Komplexierung leicht violett. Das UV-Vis Spektrum zeigt lediglich eine zusätzliche Bande im UV-Bereich bei 214, 234, 306 nm. Es ist in

Abbildung 35 dargestellt.

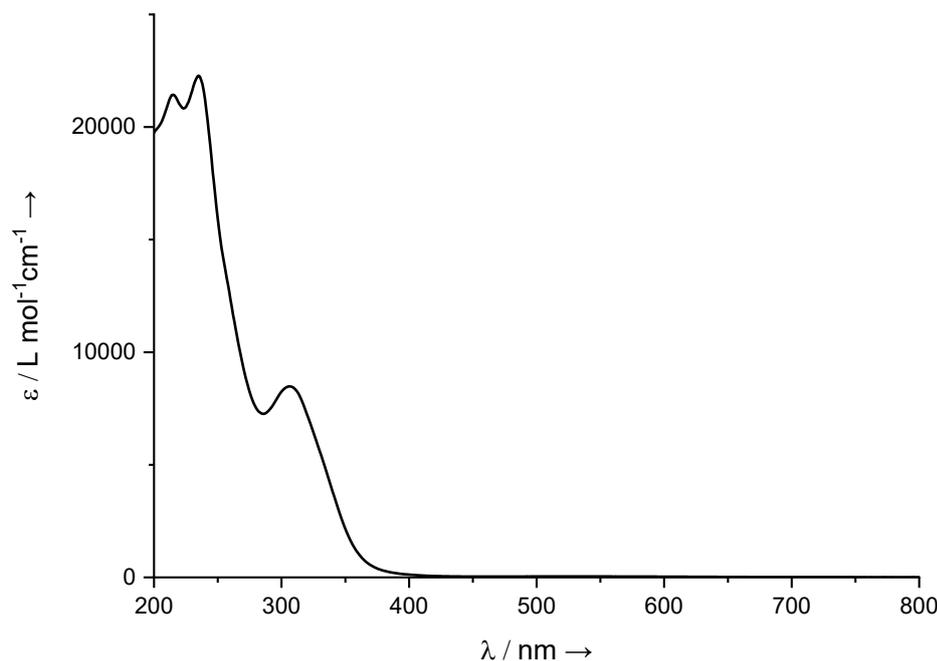


Abbildung 35 UV-Vis Spektrum (MeCN) von $L1VO(SO_4)$.

Die elektrochemischen Eigenschaften des Komplexes ändern sich jedoch deutlich im Vergleich zu denen des freien Liganden. Während der freie Ligand zwei reversible Redoxbanden im Cyclovoltammogramm zeigt, sind im Cyclovoltammogramm der Komplexverbindung lediglich irreversible Übergänge

erkennbar. Der Komplex zeigt drei Oxidationsbanden bei $-0,04$, $0,40$ und $1,00$ V und zwei Reduktionsbanden bei $-1,56$ und $-1,39$ V (vgl.

Abbildung 36). Der Komplex kann demnach nicht reversibel oxidiert oder reduziert werden.

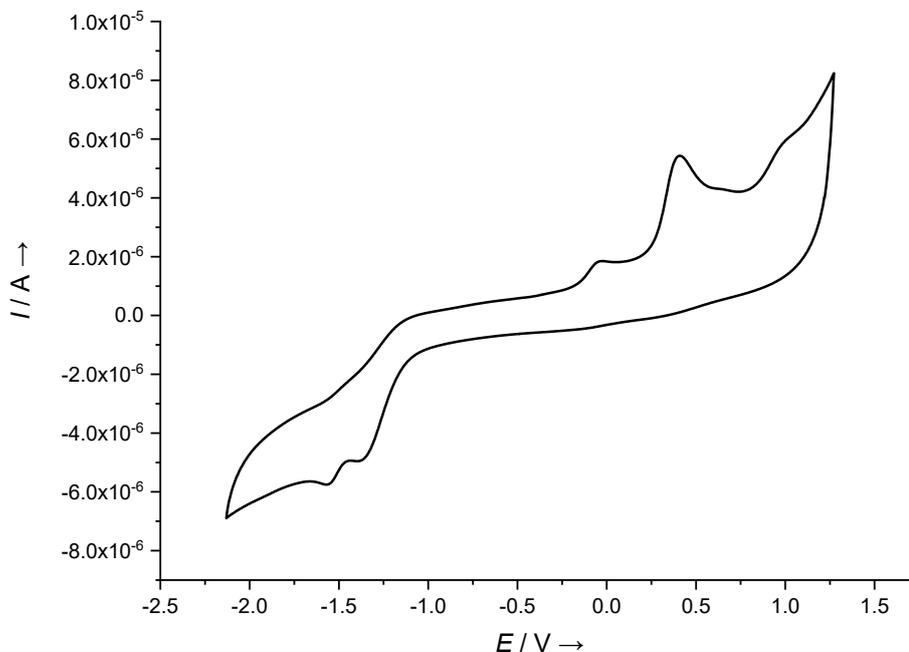


Abbildung 36 Cyclovoltammogramm von $LIVO(SO_4)$ in Dichlormethan. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $N(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz.

Der Vanadylkomplex kann zwar nicht reversibel oxidiert und reduziert werden, aber dennoch könnte eine chemische Oxidation möglich sein. Sie ist jedoch für die Nutzung der Komplexe in Anwendungen wie zum Beispiel der Redoxkatalyse nicht nützlich, da ein katalytischer Einsatz auf Grund des Mangels der Reversibilität nicht möglich ist.

2.4.3. Kupferkomplexe

Neben dem neuen, frühen Übergangsmetallkomplex werden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls mit den gängigen, späten Übergangsmetallen, wie Kupfer und Cobalt, Komplexe dargestellt. Dazu werden verschiedene Kupfer- und Cobaltsalze mit den jeweiligen Liganden umgesetzt, wobei es gezielt zur Bildung von homoleptischen oder heteroleptischen Komplexen kommen kann.

Heteroleptische Komplexe

Genau wie der Vanadylkomplex können mit den Liganden auch einfache Kupfer(II)-Komplexe dargestellt werden. Dabei werden Kupfer(II)bromid und Kupfer(II)chlorid mit den jeweiligen Liganden in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Es werden die entsprechenden einkernigen Komplexe erhalten. Die Bromid- bzw. Chlorid-Anionen bleiben dabei als Coliganden am Kupferzentrum gebunden. Zusätzlich dazu koordiniert der Ligand mit den beiden Iminstickstoffen das Kupferatom. Die aus DCM/*n*-Pentan erhaltenen Festkörperstrukturen sind in Abbildung 37 dargestellt.

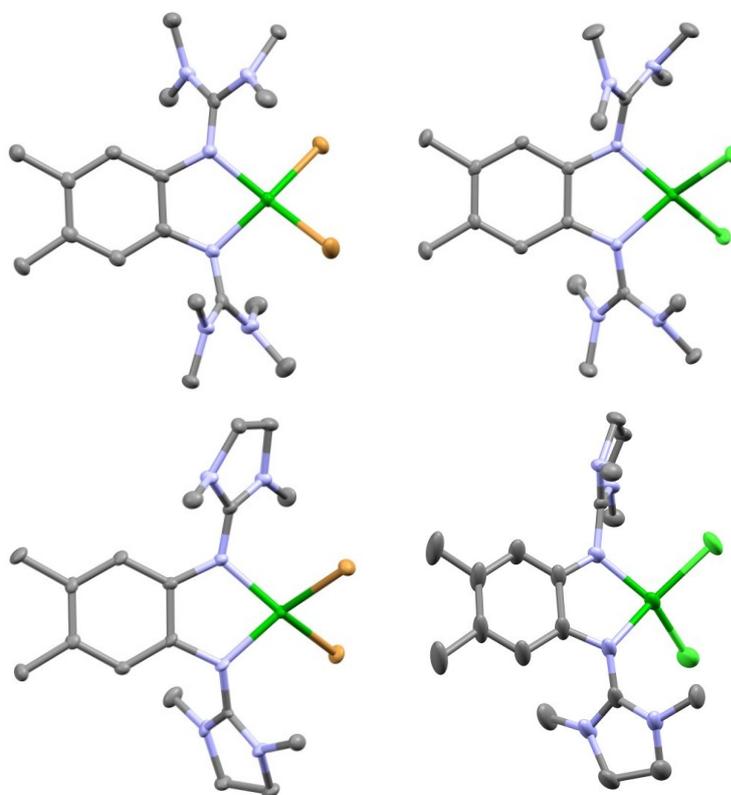


Abbildung 37 Festkörperstrukturen verschiedener heteroleptischer Kupferkomplexe (L1/L2CuBr₂ links, L1/L2CuCl₂ rechts). Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Kupfer orange, Brom dunkel gelb, Chlor grün. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Bindungslängen im Guanidin entsprechen denen des neutralen Liganden (vgl. Tabelle 5). Es handelt sich im Festkörper also bei den erhaltenen Verbindungen um Kupfer(II)-Komplexe mit jeweils einem neutralen Ligand. Die Koordination des Kupferzentrums erfolgt nahezu tetraedrisch (41,77-50,30°). Eine tetraedrische Koordination ist eher für einen Kupfer(I)-Komplex zu erwarten. Für

einen Kupfer(II)-Komplex wäre eine quadratisch planare Koordination zu erwarten. Die Koordination des GFA und der zwei Coliganden weist demnach bereits eine gewisse räumliche Vorordnung zwischen beiden Strukturen auf, was einem entatischen Zustand ähnelt.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen der Festkörperstrukturen verschiedener heteroleptischer Kupferkomplexe.

Parameter	L1CuCl ₂	L1CuBr ₂	L2CuCl ₂	L2CuBr ₂
C _N -C _N	1,4075(18)	1,411(8)	1,415(4)	1,414(7)
C _N -N _{imin}	1,4130(16), 1,4089(17)	1,415(7), 1,408(8)	1,396(3), 1,403(3)	1,419(8), 1,405(7)
N _{imin} -C _g	1,3382(17), 1,3434(17)	1,330(7), 1,339(7)	1,346(3), 1,393(5)	1,348(10), 1,333(7)
∠ _{dihedral} (CuN ₂ , CuN ₂)	49,99	50,30	41,77	56,21

Die HR-ESI Massenspektrometrie zeigt jeweils die Massen der Komplexe unter Abspaltung eines Coliganden. Dies ergibt zum Beispiel für [L1CuBr₂] m/z : M-Br⁻ (ber.: 476,1147g mol⁻¹) gef.: 476,1143g mol⁻¹ und für [L1CuCl₂] m/z : M-Cl⁻ (ber.: 430,1673g mol⁻¹) gef.: 430,1670g mol⁻¹.

In diesem Fall ändert die Komplexierung des Metalls die optischen Eigenschaften deutlich. Die Kupfer Komplexe weisen eine intensiv grüne Farbe auf. Die UV-Vis Spektren (vgl. Abbildung 38) ändern sich im UV-Bereich leicht. Lediglich die Intensität der Banden in diesem Bereich ändert sich. Zwischen 400 und 500 nm entsteht eine zusätzliche Bande, die sich in ihrer Intensität abhängig von Liganden und Coliganden unterscheiden.

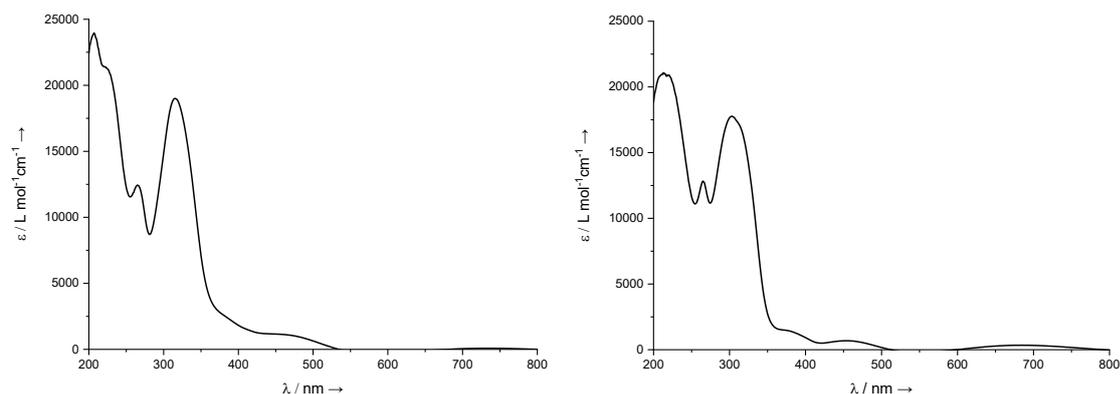


Abbildung 38 UV-Vis Spektren von L1CuBr₂ (links) und L2CuCl₂ (rechts) in Acetonitril.

Diese zusätzliche Bande könnte darauf hindeuten, dass sich in Acetonitril Lösung teilweise ein $[L^+Cu^I X_2]$ Komplex bildet. Diese Schlussfolgerung ergibt sich aus den Titrationen der Liganden (vgl. Abbildung 32), da sich auch im Falle der im UV-Vis beobachteten Oxidation des Liganden eine Bande zwischen 400 und 500 nm bildet. In der Verbindung $[L^+Cu^I X_2]$ läge der Ligand in einer einfach oxidierten Form vor.

Betrachtet man die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe zeigt sich, dass die Kupferkomplexe trotz der bereits hohen Oxidationszahl des Kupfers auch bei Messungen in die Oxidationsrichtung jeweils zwei reversible Redoxbanden aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Komplexe auch bei einer chemischen Oxidation stabil bleiben, und es nicht zu beispielsweise Ligandabspaltungen kommt. Beispielhaft sind in Abbildung 39 zwei ausgewählte Cyclovoltammogramme dargestellt. Die erste Oxidation kann jeweils dem Liganden zugeordnet werden, während die zweite Oxidation vermutlich metallzentriert ist.

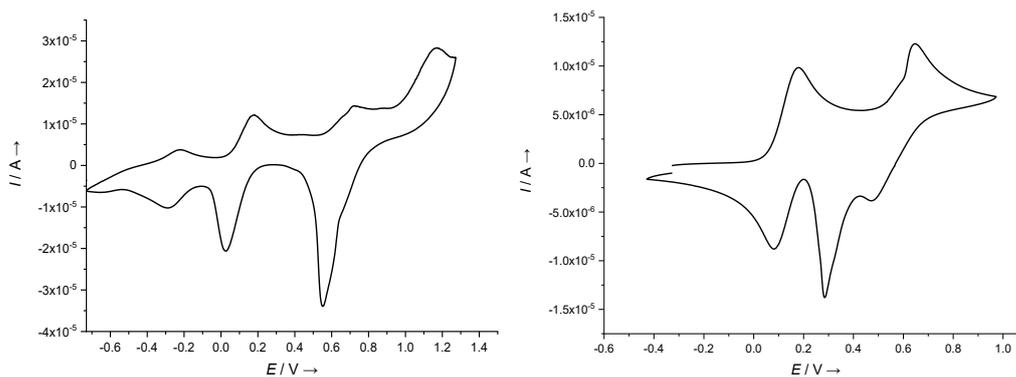
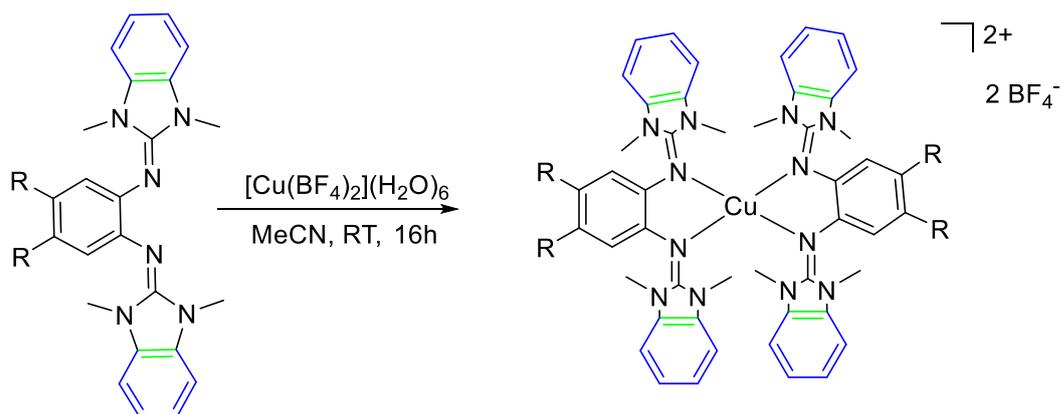


Abbildung 39 Cyclovoltammogramm von L1CuBr₂ (links) und L1CuCl₂ (rechts) in Dichlormethan. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV·s⁻¹, N(*n*-Bu)₄PF₆ als Leitsalz.

Die bereits durch die stark gebundenen Coliganden erreichte räumliche Vorordnung der Komplexstruktur zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch planaren Struktur, lässt im Zusammenspiel mit den UV-Vis Messungen den Schluss zu, dass ein Übergang zwischen der Verbindung [LCu^{II}X₂] und [L⁺Cu^IX₂] möglich ist. Um diesen Übergang durch verschiedene äußere Einflüsse, wie die Wahl des Lösungsmittels oder die Temperatur herbeizuführen wird die räumliche Vorordnung der Komplexe durch die Bildung homoleptischer Komplexe weiter beeinflusst.

Homoleptische Komplexe

Neben den fest an das Kupfer gebundenen harten Halogenid Coliganden können auch Kupfersalze mit weicheren, weniger stark an das Kupfer gebundenen Gegenionen wie Kupfertetrafluoroborat genutzt werden. Werden diese Kupfersalze mit zwei Äquivalenten der Bisguanidinliganden umgesetzt, können homoleptische Kupferkomplexe gebildet werden. Das heißt, dass statt nur einem Liganden und zwei Coliganden zwei Bisguanidinliganden an das Kupferzentralatom koordiniert werden, und das BF₄⁻ lediglich ungebunden als Gegenion für den Komplex vorliegt (vgl. Schema 34).



Schema 34 Darstellung der homoleptischen Kupferkomplexe, ausgehend von zwei Äquivalenten Bisguanidin.

Die Umsetzung der jeweiligen Liganden mit $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2]$ erfolgt bei Raumtemperatur. Es können verschiedene Lösungsmittel zur Synthese genutzt werden. In den meisten gängigen Lösungsmitteln bleibt auch der Komplex löslich. Wird ein unpolares Lösungsmittel wie Diethylether für die Synthese gewählt, fällt der Komplex direkt aus dem Reaktionsgemisch aus. Ein geringer Überschuss an Ligand begünstigt die vollständige Umsetzung des Kupfersalzes. Zudem kann dieser leicht durch Waschen mit Diethylether entfernt werden. Die Komplexe können in Ausbeuten von 90-97% erhalten werden. Die aus der Synthese erhaltenen Kupferkomplexe zeigen eine sehr intensive Farbe. Je nach Ligand können die Komplexe dunkelgrün, blau oder violett gefärbt sein. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung erhalten werden. Die Festkörperstrukturen sind in Abbildung 40 dargestellt.

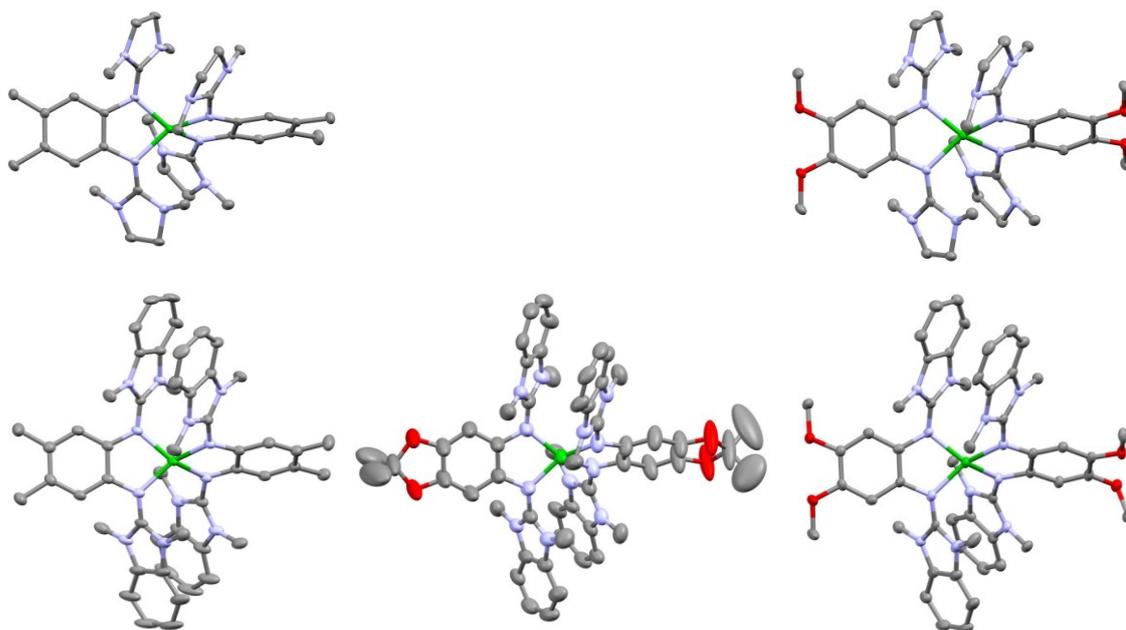


Abbildung 40 Festkörperstrukturen verschiedener homoleptischer Kupfer(II)-Komplexe (L2/L6 oben, L3/L4/L7 unten). Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Kupfer grün, Sauerstoff rot. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Wie erwartet, zeigen die Festkörperstrukturen ein Kupferatom, das von zwei Bisguanidinliganden koordiniert wird. Pro Metallkomplex liegen jeweils zwei BF_4^- Anionen in der Elementarzelle vor, was bedeutet, dass der Komplex nach außen zweifach positiv geladen ist. Für einen Kupfer(II)-Komplex würde in Anlehnung an *L. Yang et al.*^[118] eine quadratisch planare Koordinationsumgebung um das Kupfer erwartet werden. Die Koordination ist jedoch verzerrt tetraedrisch, was eher der Koordinationsumgebung eines Kupfer(I)-Komplexes entspricht. Dies spiegelt auch der anhand der Festkörperstruktur bestimmte τ_4 -Wert wider. Dieser Wert gibt Aufschluss darüber, inwieweit die Koordinationsumgebung einer quadratisch planaren (0) oder einer tetraedrischen (1) Koordination entspricht. Die für die hier dargestellten Kupferkomplexe aus

$$\tau_4 = (360 - a - b) / 141 \quad (3)$$

(mit a und b als größte Koordinationswinkel) berechneten τ_4 -Werte liegen zwischen 0,58 und 0,49 (vgl. Tabelle 6). Damit zeigt die Festkörperstruktur, dass die Koordinationsgeometrie genau zwischen den beiden extremen Strukturen liegt. Die Strukturen befinden sich in einem entatischen Zustand. Die Art der

Koordination erleichtert also den Übergang zwischen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen, da eine niedrige Reorganisationsenergie bei der Elektronenübertragung aufgewendet werden muss.^[63,119] Wie bereits in vorangegangenen Arbeiten beschrieben, sind die π -Donoreigenschaften der Guanidine verantwortlich für diese besondere Koordinationsgeometrie.^[13,30] Die besondere Koordinationsumgebung spricht für eine geringe interne Elektromerierbarriere.

Auch der Diederwinkel zwischen den beiden N–Cu–N Ebenen zeigt mit $53,3$ – $62,6^\circ$, dass die Koordinationsgeometrie zwischen den erwarteten Geometrien für einen Kupfer(I)- (0°) oder Kupfer(II)- (90°) Komplex liegt (vgl. Tabelle 6). Läge das Kupferzentrum einfach positiv geladen vor, müsste der nach außen zweifach positiv geladene Komplex einen oxidierten Liganden beinhalten. Die Liganden weisen jedoch in ihren Bindungslängen keine signifikanten Änderungen im Vergleich zum neutralen, unkomplexierten Liganden auf. Lediglich die Iminbindung ($N_{\text{imin}}\text{--}C_g$) verlängert sich etwas auf $1,330$ – $1,354$ Å, was auf den Metall-Ligand- π -Bindungsbeitrag zurückzuführen ist. Diese Verlängerung der Bindung trägt ebenfalls zur speziellen verzerrten Koordination bei.^[120] Auch die Cu–N Bindungslängen von $1,961$ – $1,995$ Å sprechen dafür, dass die Liganden neutral an das Kupfer(II)-Atom koordiniert werden. Die positiven Ladungen liegen also im Festkörper vermutlich trotz der räumlichen Verzerrung hauptsächlich am Kupferzentrum. Aufgrund der starken Verdrehung der CN_3 -Ebene gegenüber dem aromatischen π -System im neutralen Liganden kommt es im Komplex zu keiner sterischen Abstoßung zwischen den beiden Liganden.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungsparameter (Bindungslängen in Å und -winkel in °) der homoleptischen Kupfer(II)-Komplexe.

Parameter	[(L2) ₂ Cu] ²⁺	[(L3) ₂ Cu] ²⁺	[(L4) ₂ Cu] ²⁺	[(L6) ₂ Cu] ²⁺	[(L7) ₂ Cu] ²⁺
τ_4	0,58	0,54	0,50	0,49	0,51
χ _{dieder} (CuN ₂ , CuN ₂)	62,56	58,86	54,83	53,27	54,73
Cu–N _{imin}	1,974(5), 1,980(8) 1,971(4), 1,975(4)	1,972(3), 1,988(3), 1,971(3), 1,980(3)	1,969(5), 1,969(5)	1,973(2), 1,995(2)	1,988(5), 1,961(5) 1,978(5), 1,990(5)
C _N –C _N	1,419(7) 1,411(6)	1,397(5) 1,404(5)	1,397(9)	1,400(4)	1,401(8) 1,387(8)
C _N –N _{imin}	1,418(6), 1,427(6) 1,420(5), 1,432(5)	1,421(5), 1,421(5), 1,420(5), 1,419(5)	1,408(8), 1,409(7)	1,419(3), 1,422(3)	1,406(7), 1,413(7) 1,393(7), 1,412(7)
N _{imin} –C _g	1,341(6), 1,345(6) 1,345(5), 1,353(5)	1,334(5), 1,338(5), 1,332(5), 1,334(5)	1,341(7), 1,354(7)	1,330(4), 1,339(3)	1,340(7), 1,342(7) 1,334(7), 1,332(7)

$\tau_4 = (360-a-b)/141$, wobei a und b die zwei größten $\chi(\text{NCuN})$ Winkel sind ($\tau_4 = 1$ tetraedrisch und 0 quadratisch planar).

Die UV-Vis Spektren der sieben Komplexe zeigen eine neue Bande bei etwa 620 nm, welche auf das komplexierte Kupfer zurückzuführen ist. Zusätzlich dazu zeigen einige der UV-Vis Spektren eine zusätzliche Bande bei etwa 450 nm (vgl. Abbildung 41). Diese Bande kann mit der Oxidation des Liganden in Verbindung gebracht werden. Wie bereits durch die Titration der Liganden L3 und L4 gezeigt, entsteht bei der einfachen Oxidation der Liganden eine Bande in diesem Bereich (vgl. Abbildung 32). Die UV-Vis Spektren der Komplexverbindungen deuten demnach darauf hin, dass sich der Komplex in

Lösung zu einem $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2]^2+$ Komplex umgesetzt. Es kommt also in Lösung zu einem intramolekularen Elektronen Transfer (IET).

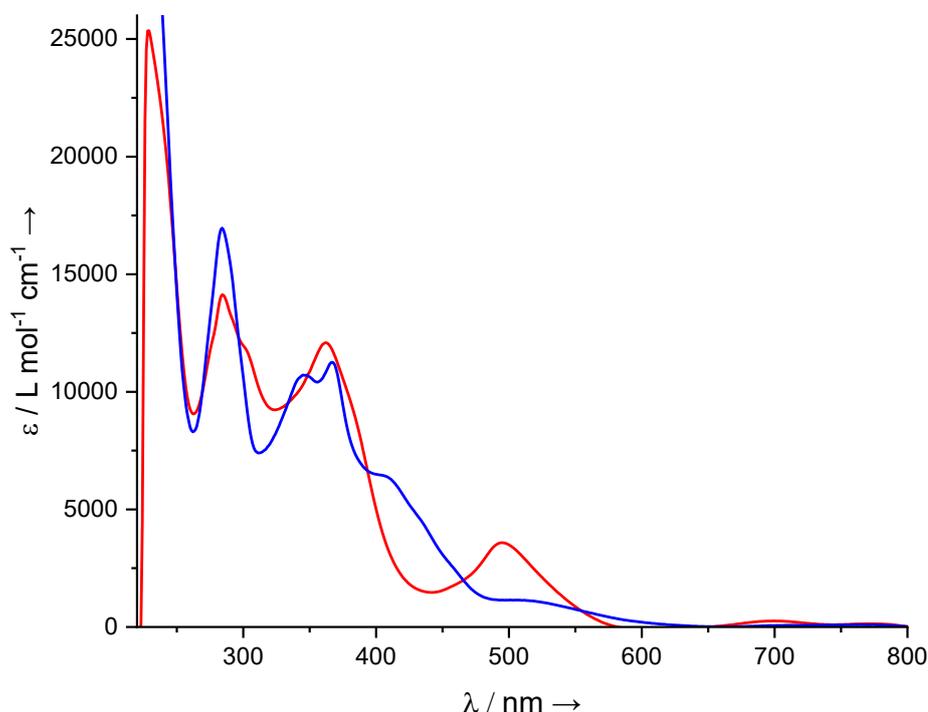
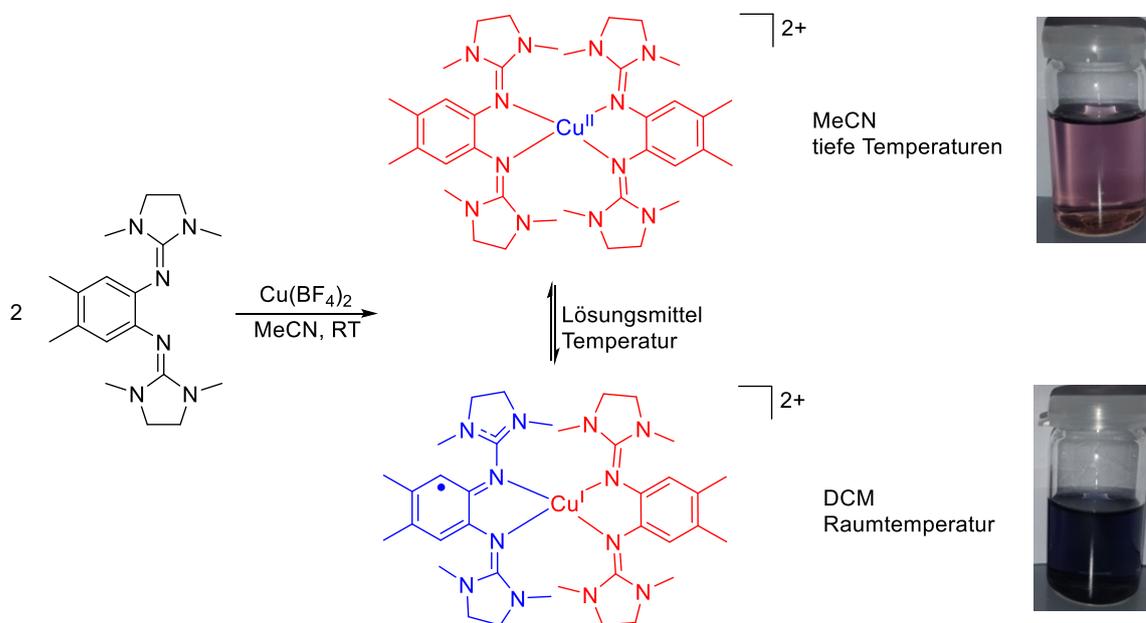


Abbildung 41 UV-Vis Spektren von $[\text{CuL}_3\text{2}](\text{BF}_4)_2$ in MeCN (blau) und DCM (rot).

Da bereits in vielen anderen Fällen von Bisguanidinkomplexen^[14,75] ein IET in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel beobachtet wurde, werden auch diese Kupferkomplexe in unpolarem DCM und polarem Acetonitril untersucht. Dabei zeigen einige der Verbindungen einen optisch erkennbaren Farbumschlag, wie im Beispiel von $[\text{CuL}_2\text{2}]^{2+}$ von rot (MeCN) zu intensiv dunkelblau (DCM). Dieser Farbumschlag kann auch durch das Abkühlen der DCM Lösung auf $-96\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden (vgl. Schema 35).

Bereits im UV-Vis ist im Falle vom entsprechenden L4 Komplex ein deutlicher Unterschied in den Spektren erkennbar (vgl. Schema 35). Während in Acetonitril nur eine sehr schwache Bande bei 450 nm erkennbar ist, nimmt diese in Dichlormethan deutlich zu. Die Zunahme der Bande deutet daraufhin, dass der IET in DCM gegenüber Acetonitril deutlich begünstigt ist. Bei in vorherigen Arbeiten untersuchten heteroleptischen Kupferkomplexen wurde der IET vom Liganden auf das Kupferzentrum jeweils durch das polarere Lösungsmittel

begünstigt.^[66] Im Falle der homoleptischen Kupferkomplexe ist die Ladungsseparation im Kupfer(I)-Elektromer besonders groß. Die Entropieänderung, die mit der Elektromerie einhergeht, sorgt für die bevorzugte Bildung des Kupfer(I)-Elektromers in Dichlormethan.



Schema 35 Beispielhafte Reaktion von L2 zu $[\text{CuL}_2]^{2+}$ in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur sowie Bilder der entsprechenden DCM Lösung bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur.

Um einen besseren Einblick in die Elektromerie der Kupfer(II)-Komplexe zu erhalten, werden ESR Spektren der Verbindungen aufgenommen. Diese Analytikmethode ermöglicht sowohl die Untersuchung der Verbindungen im Festkörper als auch in Lösung. Zusätzlich ist eine temperaturabhängige Untersuchung des IET möglich.

Da bereits in den Festkörperstrukturen der Komplexe eine verzerrt tetraedrische Struktur vorliegt, werden zunächst die Festkörperproben im ESR untersucht. Alle Proben weisen mit einer Ausnahme nur ein breites Signal mit einem g-Wert von 2,110 auf.

Nur in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum von $[\text{CuL}_2]^{2+}$ sind zwei Signale erkennbar (vgl. Abbildung 42). Ein breites Signal mit $g = 2,110$ und ein scharfes Signal mit $g = 2,003$. Das breite Signal kann dem Kupfer(II)-Elektromer zugeordnet werden, während das scharfe Signal dem Kupfer(I)-Elektromer

zugeordnet werden kann und auf das organische Ligandradikal zurückzuführen ist. Die Doppelintegration der beiden ESR Signale zeigt, dass das Kupfer(I)-Elektromer nur zu 4 % vorliegt. Wird die Probe auf 6 K gekühlt, verringert sich der Anteil auf weniger als 1 %. Es ist also bereits im Festkörper erkennbar, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Lage des Elektromeriegleichgewichts hat. Die Festkörperstruktur kann jedoch in allen Fällen fast ausschließlich als Kupfer(II)-Elektromer beschrieben werden.

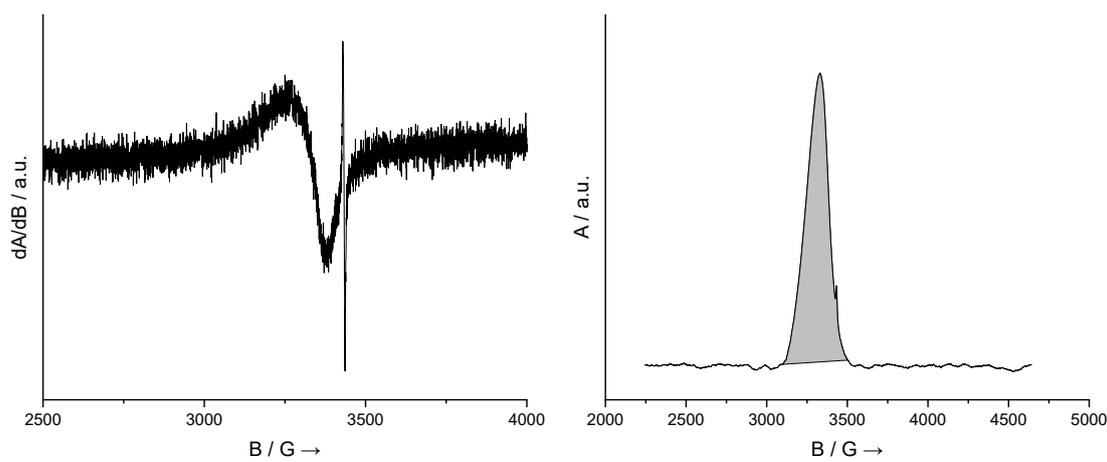


Abbildung 42 ESR Spektren (9,63 GHz, X-Band) von $[\text{CuL}_4]^{2+}$ im Festkörper bei RT (links). Ergebnis der Doppelintegration beider ESR Signale (rechts) mit einem Anteil von 4 %

Die UV-Vis Spektren deuten auf eine deutliche Abhängigkeit der Elektromerie vom Lösungsmittel hin. Eine Koordination der jeweiligen Lösungsmittel kann dabei ausgeschlossen werden, da weder bei einer Kristallisation aus Acetonitril noch aus DCM das jeweilige Lösungsmittel am Kupferzentrum koordiniert kokristallisiert.

In Abbildung 43 sind die ESR Spektren von $[\text{CuL}_7]^{2+}$, aufgenommen in Acetonitril und Dichlormethan, dargestellt.

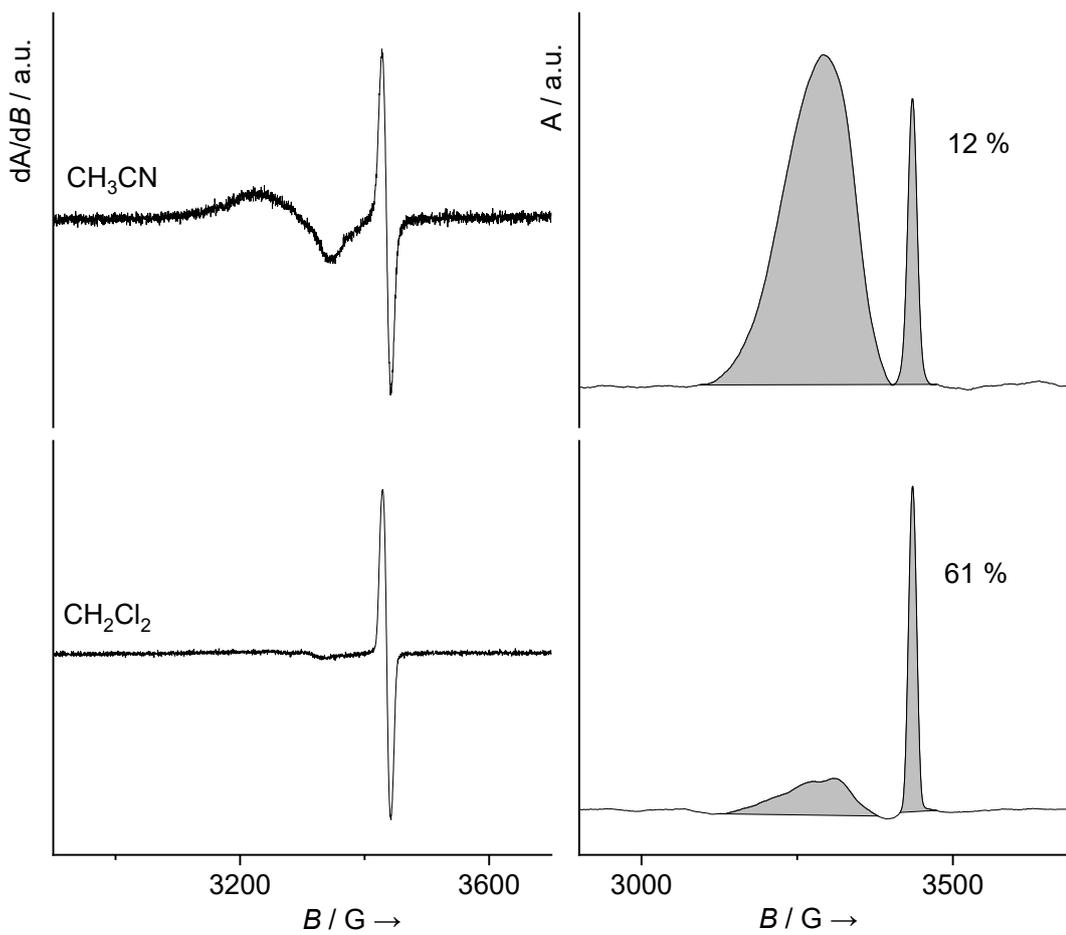


Abbildung 43 Vergleich der ESR Spektren (9,63 GHz, X-Band) (links) von $[\text{CuL7}_2]^{2+}$, aufgenommen in Acetonitril (oben) und DCM (unten), bei Raumtemperatur und den doppelt integrierten Signalen (rechts).

Aus den aufgenommenen Spektren wird deutlich, dass in Acetonitril bevorzugt das Kupfer(II)-Elektromer vorliegt, während in DCM das Kupfer(I)-Elektromer überwiegt. Dies wird auch durch die Doppelintegration der beiden im Spektrum erkennbaren Signale bestätigt. Die Integration ergibt einen Anteil von 61 % des Kupfer(I)-Elektromers in DCM und 12 % in Acetonitril. Auch die weiteren Benzimidazolguanidin-Kupferkomplexe zeigen dieses Verhalten. Das Kupfer(I) Elektromer wird bei Raumtemperatur in DCM besser stabilisiert. Das extremste Verhalten zeigt der $[\text{CuL4}_2]^{2+}$ Komplex (vgl. Abbildung 44). Dieser Komplex liegt bei Raumtemperatur in DCM zu 100 % in Form des Kupfer(I)-Elektromers vor, in Acetonitril jedoch nur zu 30 %. Dies zeigt deutlich den starken Einfluss des Lösungsmittels auf die elektronische Struktur des Komplexes. Trotz des Vorliegens einer reinen Kupfer(I)/Radikal Verbindung können keine Stickstoff oder Wasserstoff Hyperfeinkopplungen im ESR beobachtet werden. Dies kann auf die

hohe Anzahl an Stickstoff- und Wasserstoffatomen, die an der Delokalisierung der positiven Ladung über beide Liganden beteiligt sind, zurückgeführt werden.

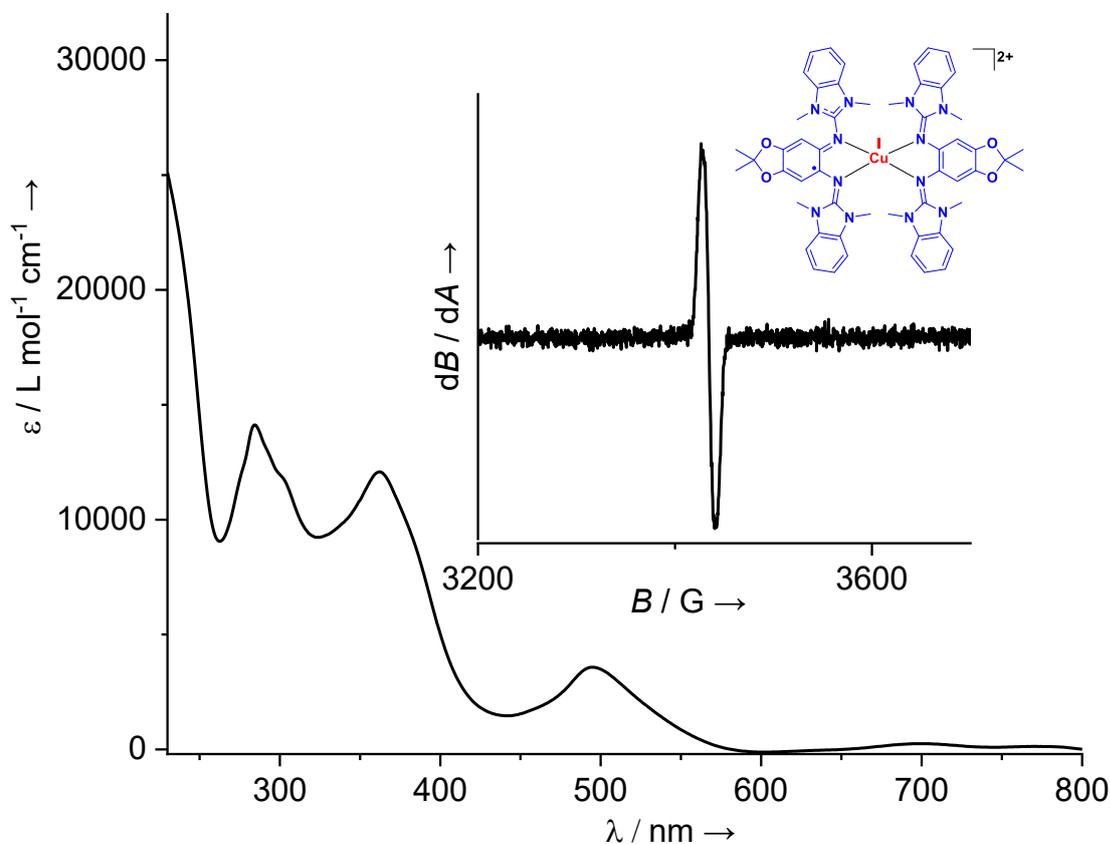


Abbildung 44 UV-Vis Spektrum von $[\text{CuL}_4_2]^{2+}$ in DCM bei Raumtemperatur und ESR Spektrum (9,63 GHz, X-Band) der gleichen Verbindung bei Raumtemperatur in DCM.

Wie schon durch die UV-Vis Spektren zu vermuten ist wird das Kupfer(I)-Elektromer im unpolaren DCM bevorzugt gebildet, während das Kupfer(II)-Elektromer im polaren Acetonitril verstärkt vorkommt. Die Erhöhung der Ladung am Kupferzentrum führt zu höherer Stabilität des Kupfer(II)-Elektromers in polaren Lösungsmitteln. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den in^[121] beschriebenen Kupferkomplexen, wo das Kupfer(II)-Elektromer mit neutralem Ligand bevorzugt in DCM vorliegt, während das Kupfer(I)-Elektromer in Acetonitril gebildet wird. In diesem Fall weist das Kupfer(I)-Elektromer eine hohe Ladungsseparation auf und wird daher in unpolaren Lösungsmitteln bevorzugt. Die Entropieänderung, die mit der Elektromerie einhergeht, wird stark von Lösungsmittelleffekten beeinflusst.

Dieser Einfluss kann in allen dargestellten Kupfer(II)-Komplexen beobachtet werden. Die Abhängigkeit des Elektromerenverhältnisses unterscheidet sich abhängig von den Resten im Rückgrat der GFA sowie in der Wahl der Guanidinogruppen. Die Anteile der Elektromere in allen untersuchten GFA sind in Tabelle 7 dargestellt.

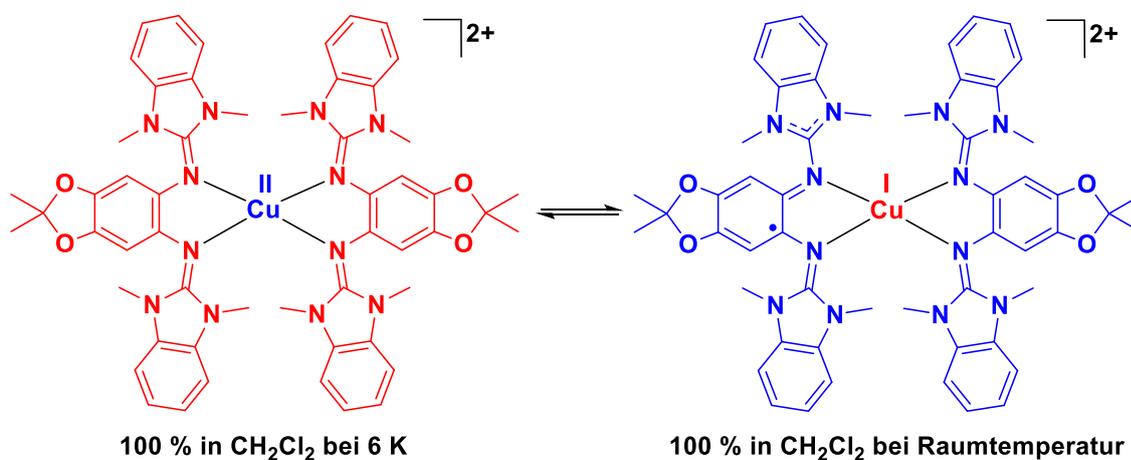
Tabelle 7 Vergleich der Elektromerenanteile ($\text{Cu}^{\text{II}} : \text{Cu}^{\text{I}}$) von allen untersuchten Kupferkomplexen in CH_3CN and CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

Verbindung	CH_3CN		CH_2Cl_2	
	$\text{Cu}^{\text{II}}:\text{Cu}^{\text{I}}$	Cu^{I} [%]	$\text{Cu}^{\text{II}}:\text{Cu}^{\text{I}}$	Cu^{I} [%]
$[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$	1:0	0	1:0	0
$[\text{Cu}(\text{L2})_2]^{2+}$	1:0	0	79.0:1	1.3
$[\text{Cu}(\text{L3})_2]^{2+}$	1:0	0	1:0	0
$[\text{Cu}(\text{L4})_2]^{2+}$	2.3:1	30.1	0:1	100
$[\text{Cu}(\text{L5})_2]^{2+}$	1:0	0	1:0	0
$[\text{Cu}(\text{L6})_2]^{2+}$	2.8:1	26.3	2.4:1	29.5
$[\text{Cu}(\text{L7})_2]^{2+}$	8.2:1	11.9	0.6:1	61.0

Die Benzimidazolguanidine (L3, L4 und L7) zeigen die größten Unterschiede innerhalb der Gruppe. Die Komplexe unterscheiden sich lediglich im Rückgrat des aromatischen Grundgerüsts. Während der L3 Komplex, mit Methylgruppen im Rückgrat, weder in Acetonitril noch in DCM Elektromerie aufweist, zeigt sich beim L7 Komplex, mit Methoxygruppen im Rückgrat, ein Kupfer(I)-Elektromerenanteil von 12 % in MeCN und 61 % in DCM. Im Fall des L4 Komplexes verhält es sich mit Anteilen von 30 % in MeCN und 100 % in DCM noch extremer. Der gleiche Einfluss des Rückgrats lässt sich auch im Vergleich vom L2 und L6 Komplex beobachten. Hier ist der Unterschied zwischen den zwei Lösungsmitteln jedoch weniger deutlich. Im L6 Komplex beträgt der Unterschied in den Elektromerenanteilen lediglich 3 %. Der Lösungsmiteleinfluss wirkt sich demnach unterschiedlich auf die Guanidinfunktion und das Rückgrat aus.

Weiterhin wird der Einfluss der Temperatur auf die Elektromerie untersucht. Dazu werden die Komplexe in DCM Lösung zunächst bei 6 K im ESR vermessen. Es wird DCM als Lösungsmittel gewählt, da zu erwarten ist, dass bei tiefen Temperaturen das Kupfer(II)-Elektromer bevorzugt vorliegt. Dabei zeigt sich, dass in allen Fällen bei dieser Temperatur ausschließlich das Kupfer(II)-Elektromer vorliegt, da nur ein breites Signal bei $g = 2,110$ erkennbar ist, welches charakteristisch für Kupfer(II)-Verbindungen ist. Dies bestätigt die Erwartungen. Die Kupferkomplexe, die schon bei Raumtemperatur ausschließlich als Kupfer(II) mit neutralem Ligand beschrieben werden können, können nun über den gesamten Temperaturbereich als solche beschrieben werden. Dazu zählt zum Beispiel der Komplex $[\text{CuL1}_2]^{2+}$, $[\text{CuL3}_2]^{2+}$ und $[\text{CuL5}_2]^{2+}$.

Auf der anderen Seite steht der $[\text{CuL4}_2]^{2+}$ Komplex. Dieser Komplex kann bei Raumtemperatur in DCM zu 100 % als Kupfer(I)-Komplex mit organischem Ligandradikal beschrieben werden (vgl. Schema 36).



Schema 36 Quantitative Elektromerie von $[\text{CuL4}_2]^{2+}$ in CH_2Cl_2 . Im Cu^{I} Elektromer ist das ungepaarte Elektron über beide Liganden delocalisiert. Rot entspricht den elektronenreichen Bereichen des Komplexes und blau den elektronenarmen Bereichen.

Um zu untersuchen wie die beiden Elektromere ineinander übergehen, entweder schlagartig bei einer bestimmten Temperatur oder stetig zunehmend über einen größeren Temperaturbereich, werden beginnend bei 6 K ESR Spektren aufgenommen und die beobachteten Signalverhältnisse durch Doppelintegration verglichen. Bei tiefen Temperaturen ist lediglich ein breites Signal bei $g = 2,110$

zu beobachten, welches sogar schwache Kupfer Hyperfeinkopplung aufweist. Es liegt also ausschließlich das Kupfer(II)-Elektromer vor. Dies zeigt, dass der Kupfer(I)-Komplex im thermischen Gleichgewicht mit dem Kupfer(II)-Komplex ist und das Kupfer(II)-Elektromer eine geringere Enthalpie aufweist (vgl. Schema 36).

Um jetzt den Verlauf des Gleichgewichtes über den gesamten Temperaturbereich zu beobachten und aus dem Verlauf die Gleichgewichtskonstante K bestimmen zu können, werden ESR Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Dazu müssen zwei Proben verwendet werden. Zunächst wird unterhalb des Gefrierpunktes von DCM eine Probe mit größerem Durchmesser direkt im ESR Röhrchen gemessen und anschließend, oberhalb des Gefrierpunktes, eine Probe mit sehr geringem Durchmesser in einer Kapillare. Eine Messung der ESR Spektren mit nur einer Probe ist nicht möglich.

In den ESR Spektren ist erkennbar, dass die Bildung der Kupfer(I)-Spezies bei einer Temperatur von 210 K beginnt. Durch Doppelintegration kann bestimmt werden, dass das Kupfer(I)-Elektromer bei dieser Temperatur zu 0,5 % vorliegt. Diese Temperatur liegt oberhalb des Schmelzpunktes von DCM, was beweist, dass die Änderung des Aggregatzustandes des Lösungsmittels nicht zu einer sprunghaften Änderung des Elektromerenverhältnisses führt. In den weiteren Spektren wird deutlich, dass mit steigender Temperatur der Anteil des Kupfer(I)-Elektromers steigt (vgl. Abbildung 45 a)).

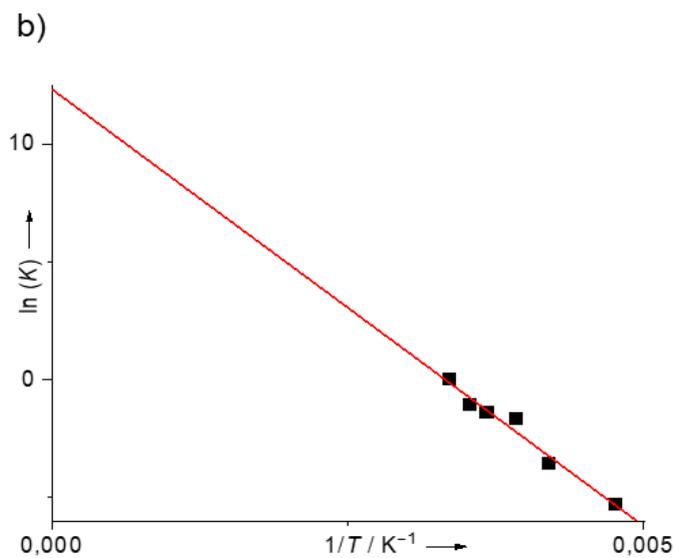
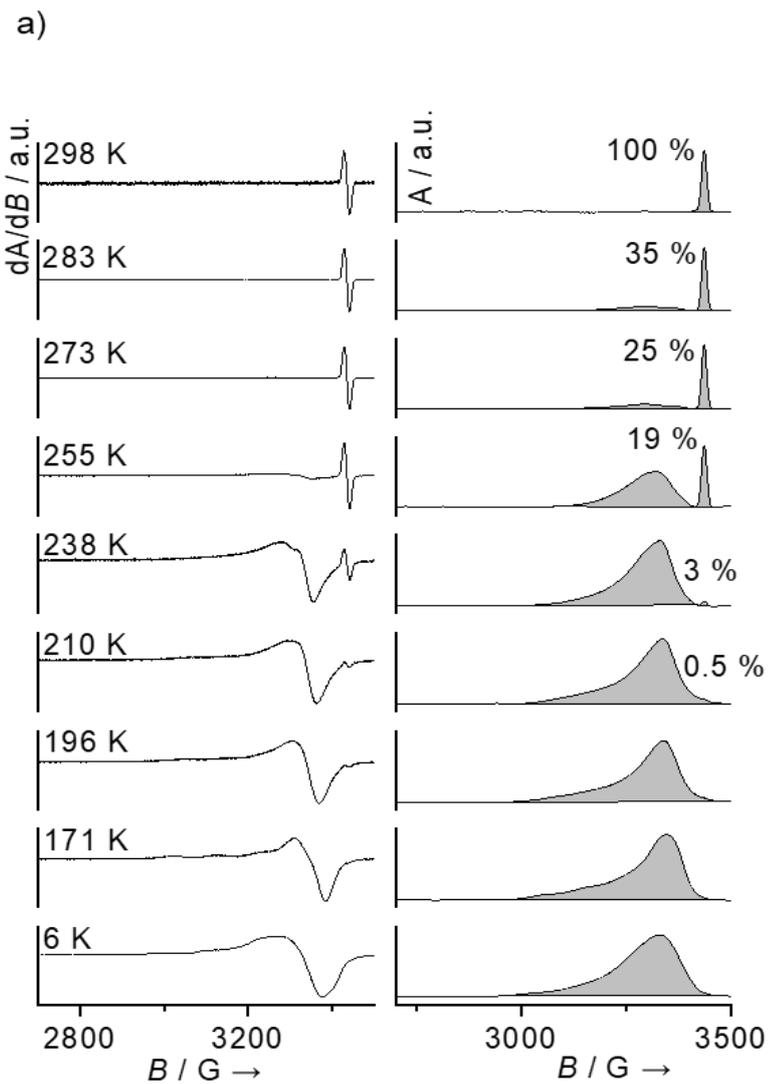


Abbildung 45 a) ESR Spektrum (X-Band, 9.63 GHz) von $[\text{Cu}(\text{L4})_2](\text{BF}_4)_2$ in CH_2Cl_2 bei variabler Temperatur. Links gemessene Spektren und rechts Doppelintegration der Signale. Die Zahlenwerte geben den Anteil des Kupfer(I)-Elektromers am Gesamtintegral an. b) Arrhenius Plot der Daten der temperaturabhängigen ESR Messungen.

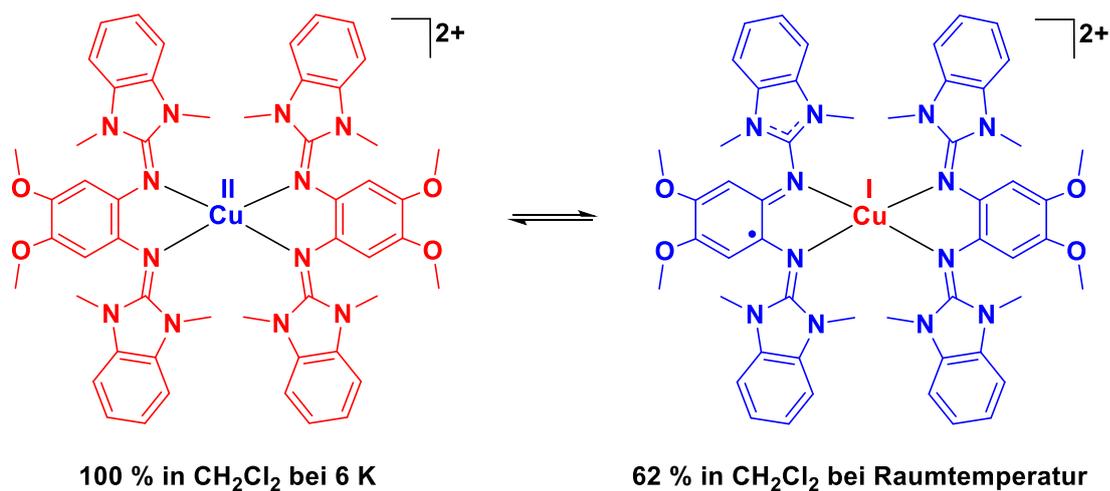
Die Gleichgewichtskonstante K entspricht dem Anteil des Kupfer(I)-Elektromers. Mit Hilfe von K können die Enthalpie und die Entropie zwischen den Elektromeren bestimmt werden. Dazu wird ein linearer Fit von $\ln(K)$ gegen $1/T$ genutzt (vgl. Abbildung 45 b)). Die Enthalpie- und die Entropiedifferenz zwischen beiden Elektromeren kann mittels

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

bestimmt werden.

Aus dem Fit ergibt sich für das Beispiel des $[\text{CuL}_4]^{2+}$ Komplexes eine Enthalpiedifferenz von $\Delta H = (30,8 \pm 2,6) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine Entropiedifferenz von $\Delta S = (102,6 \pm 10,2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für die Umwandlung des Kupfer(II)-Elektromers in das Kupfer(I)-Elektromer in DCM. Dieses Verhalten zeigt sich auch in der Natur. Dort wird zum Beispiel in Aminoxydaseenzymen bei tiefen Temperaturen die Kupfer(II)-Form bevorzugt, während mit steigender Temperatur der Kupfer(I)-Anteil zunimmt.^[4] Die Entropieänderung setzt sich hier sowohl aus internen als auch aus Lösungsmittelbeiträgen zusammen. Der interne Entropiegewinn entsteht hauptsächlich durch die Verlängerung und Schwächung der Cu-N Bindung im Kupfer(I)-Elektromer. Dies führt zu einer deutlich erhöhten Schwingungsentropie. Der Lösungsmittelbeitrag könnte über die Ladungsverteilung im Molekül erklärt werden. Während im Kupfer(II)-Elektromer die Ladung am Kupferatom akkumuliert wird und so die elektrostatischen Wechselwirkungen maximiert werden, wenn die Lösungsmittelmoleküle in der Nähe des Kupferatoms angeordnet sind, ist im Kupfer(I)-Elektromer die Hälfte der Ladung über beide Liganden delokalisiert. Dies führt zu schwächeren elektrostatischen Anziehungskräften und somit zu einer weniger geordneten Lösungsmittelanordnung um das Dikation. Somit wäre die Entropie im Kupfer(I)-Elektromer größer.

Auch im Fall des $[\text{CuL}_7]^{2+}$ Komplexes kommt es zu einer temperaturabhängigen Umwandlung der beiden Elektromere ineinander (vgl. Schema 37).



Schema 37 Quantitative Elektromerrie von $[\text{CuL7}_2]^{2+}$ in CH_2Cl_2 . Im Cu^{I} Elektromer ist das ungepaarte Elektron über beide Liganden delokalisiert. Rot entspricht den elektronenreichen Bereichen des Komplexes und blau den elektronenarmen Bereichen.

Die Umwandlung der Kupfer(II)-Verbindung zum Kupfer(I)-Elektromer beginnt bereits bei tieferen Temperaturen, sodass bei einer Temperatur von 6 K bereits ein geringer Kupfer(I)-Anteil vorliegt. Die Umwandlung ist jedoch bei Raumtemperatur noch nicht abgeschlossen. Dort liegt lediglich ein Kupfer(I)-Anteil von 62 % vor. Möglicherweise könnte der Kupfer(I)-Anteil mit einer weiteren Temperaturerhöhung weiter vergrößert werden. In Abbildung 46 sind die ESR Spektren der temperaturabhängigen Messungen für $[\text{CuL7}_2]^{2+}$ dargestellt.

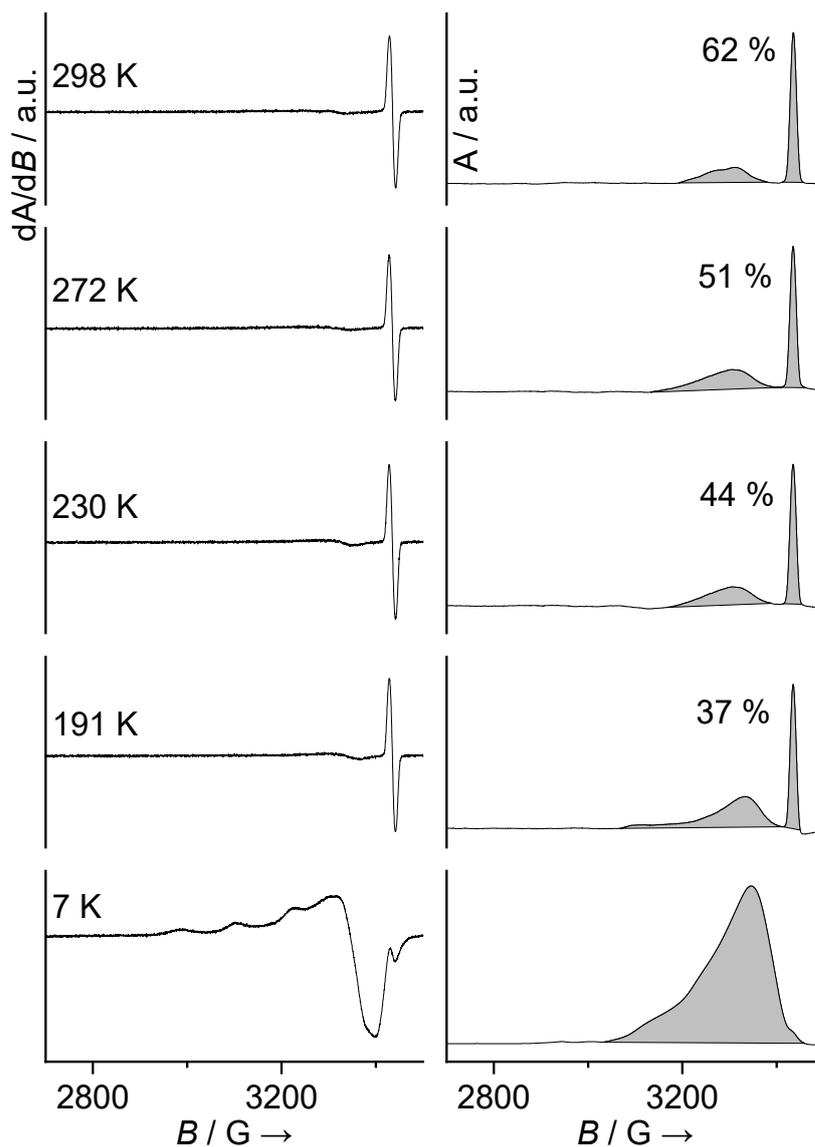


Abbildung 46 ESR Spektrum (X-Band, 9.63 GHz) von $[\text{Cu}(\text{L7})_2](\text{BF}_4)_2$ in CH_2Cl_2 bei variabler Temperatur. Links gemessene Spektren und rechts Doppelintegration der Signale. Die Zahlenwerte geben den Anteil des Kupfer(I)-Elektromers am Gesamtintegral an.

Auch hier kann durch die Auftragung von $\ln(K)$ gegen $1/T$ die Enthalpie beziehungsweise die Entropieänderung bestimmt werden (vgl.

Abbildung 47). Mit $\Delta H = (2,1 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S = (2,5 \pm 1,4) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ sind die Änderungen deutlich geringer als im $[\text{CuL}_4]^{2+}$ Komplex. Dies steht im Einklang mit der geringeren Temperaturabhängigkeit des ESR Signalverhältnisses.

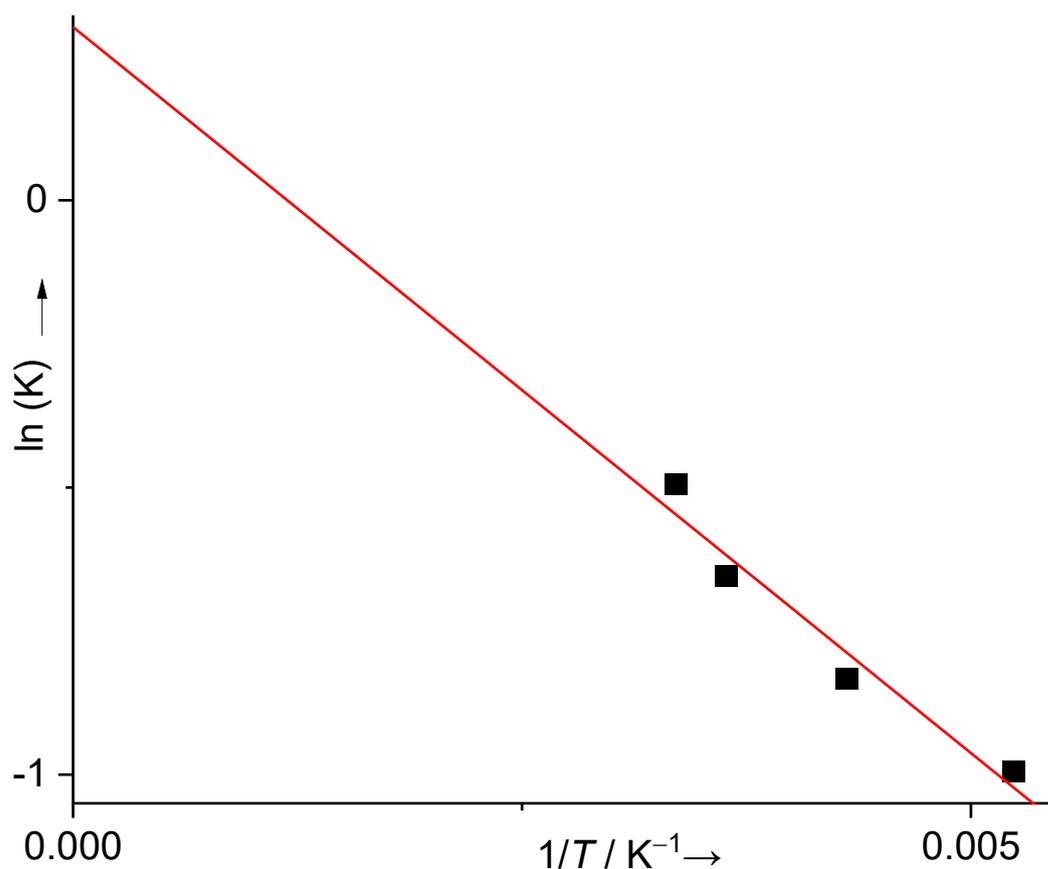


Abbildung 47 Arrhenius Plot der Daten der temperaturabhängigen ESR Messungen.

Der niedrigere Enthalpiewert steht im Einklang mit dem höheren Redoxpotential des Liganden L7 ($-0,33$ V) im Vergleich zum Liganden L4 ($-0,20$ V). Die Oxidation von L4 läuft demnach bevorzugt ab. Die Unterschiede in den Entropiewerten zwischen den beiden Komplexen kann jedoch nicht erklärt werden.

Alle drei hier diskutierten Komplexe weisen die gleiche Guanidinfunktion auf. Die sehr unterschiedlichen Elektronentransfereigenschaften dieser drei Komplexe zeigen wie empfindlich die Elektromerrie auf kleinste strukturelle Modifikationen reagiert. Neben der Reaktion auf Modifikationen im Rückgrat der Bisguanidinliganden wird auch der Einfluss der Änderungen der Guanidingruppen auf die temperaturabhängige Elektromerrie untersucht.

Wird zunächst der Wechsel auf den ethylverbrückten Liganden betrachtet, ist der Einfluss bereits bei Raumtemperatur deutlich erkennbar. Mit Methylgruppen im Rückgrat beträgt der Kupfer(I)-Anteil 1,3 %, was geringfügig höher liegt als bei dem entsprechenden Benzimidazolguanidin. Anders als die Liganden mit

Methylrückgrat verhalten sich die Liganden mit Methoxygruppen im Rückgrat. Hier sinkt der Anteil an Kupfer(I)-Komplex mit 29,5 %, was geringer ist als bei dem entsprechenden Benzimidazolguanidinkomplex. Ein temperaturabhängiger Verlauf des Kupfer(I)-Anteils kann auf Grund des bereits bei Raumtemperatur eher geringen Anteils nicht beobachtet werden. Wechselt man bei den Liganden mit Methylgruppen im Rückgrat von den ethylverbrückten Guanidingruppen auf die Tetramethylguanidine gibt es bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen genau wie bei dem L3 Komplex lediglich das Kupfer(II)-Elektromer. Auch im Komplex $[\text{CuL5}_2]^{2+}$ sinkt der Kupfer(I)-Elektromerenanteil im Vergleich zum entsprechenden Benzimidazol- und Ethylverbrücktenguanidin und ist damit im Einklang mit der Erwartung.

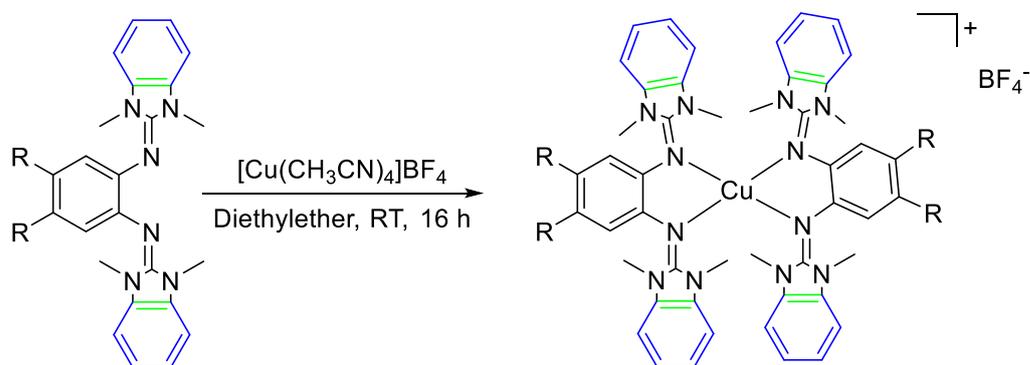
Die Betrachtung der weiteren Liganden zeigt also, dass eine einfache Korrelation der Elektromerie und der $E_{1/2}$ -Werte nicht besteht. Dies beweist beispielsweise der L3 Komplex. Der Ligand weist zwar ein relativ geringes Redoxpotential auf, liegt aber ausschließlich in der Kupfer(II)-Form vor. Einen deutlich größeren Einfluss haben dementsprechend Entropieeffekte.

Kupfer(I)-Komplexe

Da die homoleptischen Kupfer(II)-Komplexe bereits eine interessante räumliche Vorordnung zwischen den Strukturen von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen, einem entatischen Zustand ähnlich, zeigen, wäre von Interesse auch die homoleptischen Kupfer(I)-Komplexe der untersuchten Liganden darzustellen. Diese Komplexe sind nach außen einfach positiv geladen.

Die Kupfer(I)-Komplexe sind deutlich empfindlicher gegenüber Oxidation als die äquivalenten Kupfer(II)-Komplexe, daher erfolgt die Synthese in Diethylether. In diesem Lösungsmittel ist lediglich der Ligand löslich. Das Produkt fällt direkt als farbloser Feststoff aus. In fester Form ist der Komplex deutlich weniger oxidationsempfindlich als in Lösung. Die Reaktion zum homoleptischen Kupfer(I)-Komplex ist in Schema 38 dargestellt. Es werden jeweils zwei Äquivalente des

Bisguanidininliganden mit einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ umgesetzt. Die Komplexe werden in einer Ausbeute von 90-92 % erhalten.



Schema 38 Darstellung der homoleptischen Kupferkomplexe, ausgehend von zwei Äquivalenten Bisguanidinen.

Die dem Liganden ähnliche optische Erscheinung als farbloser Feststoff spiegelt sich auch in den UV-Vis Spektren der Komplexe wider. Beispielhaft ist hier in Abbildung 48 das UV-Vis Spektrum von $[\text{CuL}_2]^+$ verglichen mit dem Liganden L2 dargestellt.

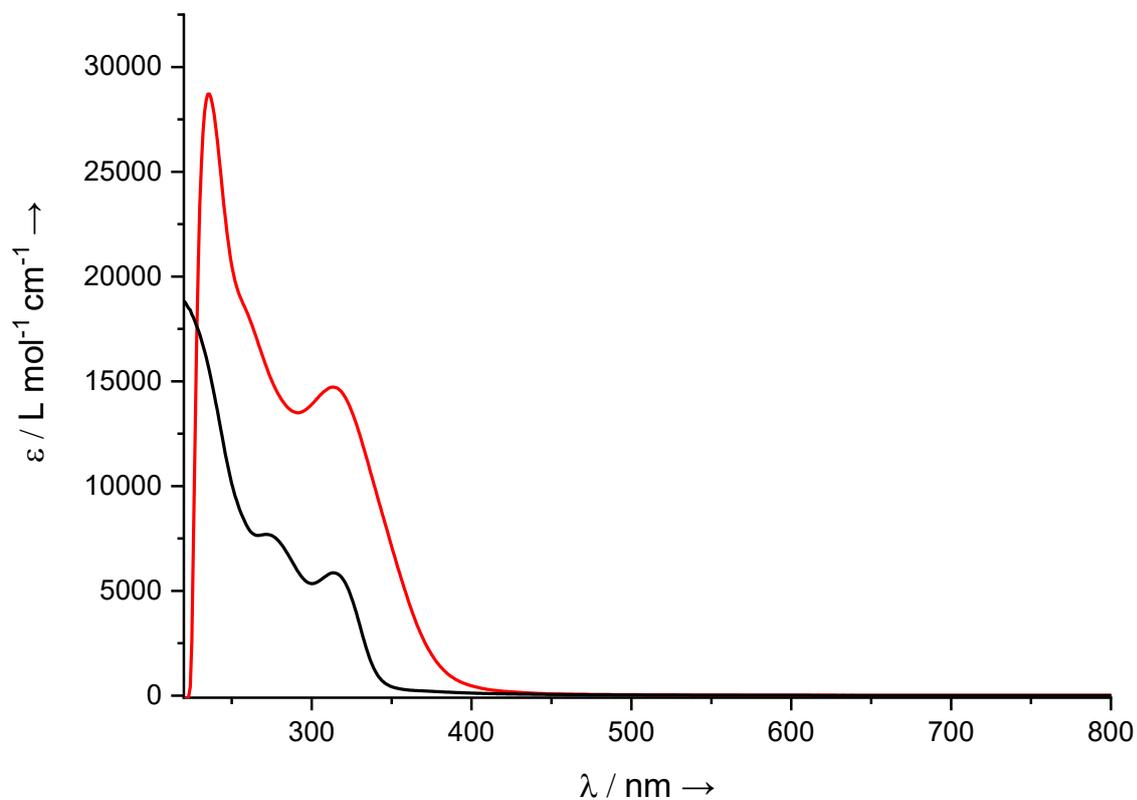


Abbildung 48 UV-Vis-Spektren von L2 (schwarz) in MeCN und $\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{BF}_4)$ (rot) in DCM.

Die intensive Bande bei 218 nm wird leicht bathochrom verschoben auf 236 nm. Statt einer weiteren Bande bei 294 nm liegt hier lediglich eine Schulter bei 259 nm vor. Die Bande bei 321 nm wird im Komplex leicht hypsochrom auf 313 nm verschoben.

Von einigen der durch die Komplexierung des Kupfer(I)-Salzes entstehenden homoleptischen Komplexe können aus einer konzentrierten Acetonitrillösung durch Diffusion von Diethylether für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Festkörperstrukturen sind in Abbildung 49 dargestellt.

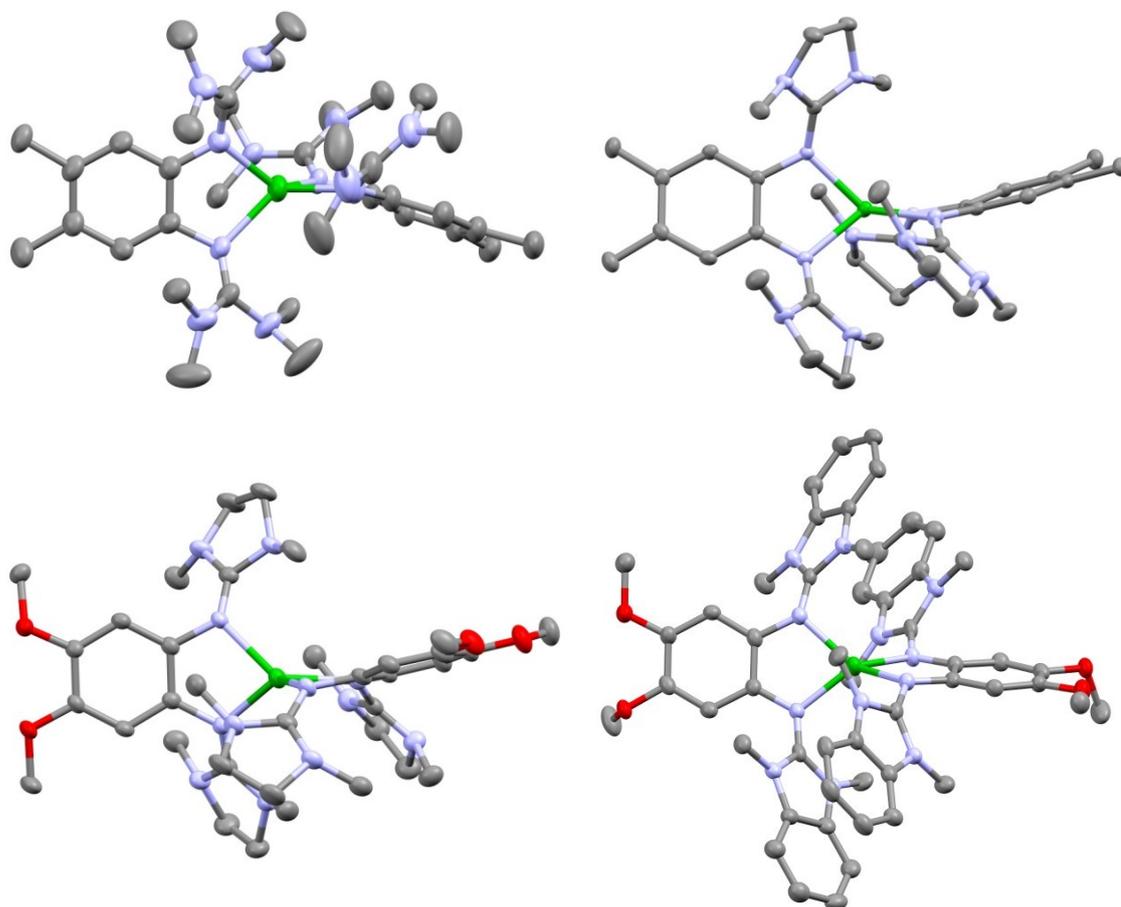


Abbildung 49 Festkörperstrukturen der homoleptischen Kupfer(I)-Komplexe. Wasserstoffatome, Gegenionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Kupfer grün, Sauerstoff rot. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Alle Komplexe sind genau wie die äquivalenten Kupfer(II)-Komplexe vierfach koordiniert. In allen Fällen binden nur die N-Iminstickstoffatome der

entatischen Zustandes deutlich leichter ineinander überführbar sind, da die räumliche Anordnung der Liganden in beiden Komplexen sehr ähnlich ist und genau zwischen einer tetraedrischen (1) und einer quadratisch planaren (0) Struktur liegen. Werden beide Strukturen mittels RMSD (*root-mean-square deviation of atomic position*) übereinander gelegt, wird auch optisch deutlich, wie ähnlich die räumliche Anordnung der Liganden um das Kupferzentrum ist (vgl. Abbildung 50).

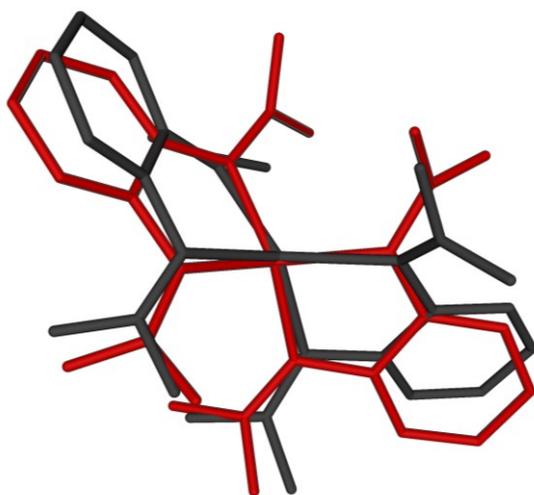


Abbildung 50 RMSD Modell des Kupfer(II)-Komplexes (rot) und des Kupfer(I)-Komplexes (schwarz). Beispielhaft werden hier die beiden Strukturen der L2 Komplexe dargestellt.

Die strukturelle Ähnlichkeit der mono- und dikationischen Komplexe spricht für eine geringe Reorganisationsenergie und damit auch eine niedrige Schwingungsbarriere für den Elektronentransfer. Um einen entatischen Zustand zu erreichen, gibt es verschiedene Strategien. Während beispielsweise durch makrozyklische Liganden eine sterische Verzerrung erzeugt wird, sorgen die hier genutzten Liganden durch ihre elektronische Struktur für das Erreichen eines entatischen Zustands. Die π -Donoreigenschaften der Guanidinliganden^[120] führen zu einem sehr schwachen Ligandenfeld.

Der Reorganisationsparameter λ kann aus Singlepointrechnungen unter Verwendung der Festkörperstrukturen abgeschätzt werden (vgl. Tabelle 9). Die Energiedifferenzen können zwischen den Energien der Mono- und Dikationen für ihre jeweiligen Strukturen berechnet und anschließend der

Reorganisationsparameter als Differenz zwischen den beiden Energieunterschieden bestimmt werden ($\lambda = [E_{(\text{Monokation})} - E_{(\text{Dikation})}]_{\text{Struktur des Dikations}} - [E_{(\text{Monokation})} - E_{(\text{Dikation})}]_{\text{Struktur des Monokations}}$).

Tabelle 9 Berechnung von λ , ausgehend von den Festkörperstrukturen verschiedener Komplexe, durch Bestimmung der Singlepoint Energien mittels DFT Rechnungen (B3LYP def2-TZVP).

	Diamagnetische Struktur			Paramagnetische Struktur			λ
	$E_{\text{el}} [E_{\text{H}}]$	(+) $E_{\text{el}} [E_{\text{H}}]$	(2+) ΔE [kJ/mol]	$E_{\text{el}} [E_{\text{H}}]$	(+) $E_{\text{el}} [E_{\text{H}}]$	(2+) ΔE [kJ/mol]	
L2	-3702.1535	-3701.8677	-750	-3702.1632	-3701.8791	-746	4
L6	-4002.9766	-4002.6931	-744	-4002.6617	-4002.3822	-734	10
L7	-4612.6773	-4612.4229	-668	-4612.6761	-4612.4253	-658	10

Auf diese Weise werden aus den Festkörperstrukturen $\lambda = 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^{2+} / [\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$, 10 kJ mol^{-1} für $[\text{Cu}(\text{L6})_2]^{2+} / [\text{Cu}(\text{L6})_2]^+$ und 10 kJ mol^{-1} für $[\text{Cu}(\text{L7})_2]^{2+} / [\text{Cu}(\text{L7})_2]^+$ erhalten. Diese Ergebnisse bestätigen die niedrige Reorganisationsenergie und Schwingungsbarriere für den Elektronentransfer.

Die geometrische Ähnlichkeit der beiden Strukturen deutet darauf hin, dass eine Oxidation des Kupfer(I)-Komplexes leicht möglich ist. Dies spiegelt sich auch in den Cyclovoltammogrammen der Komplexe wider (Abbildung 51).

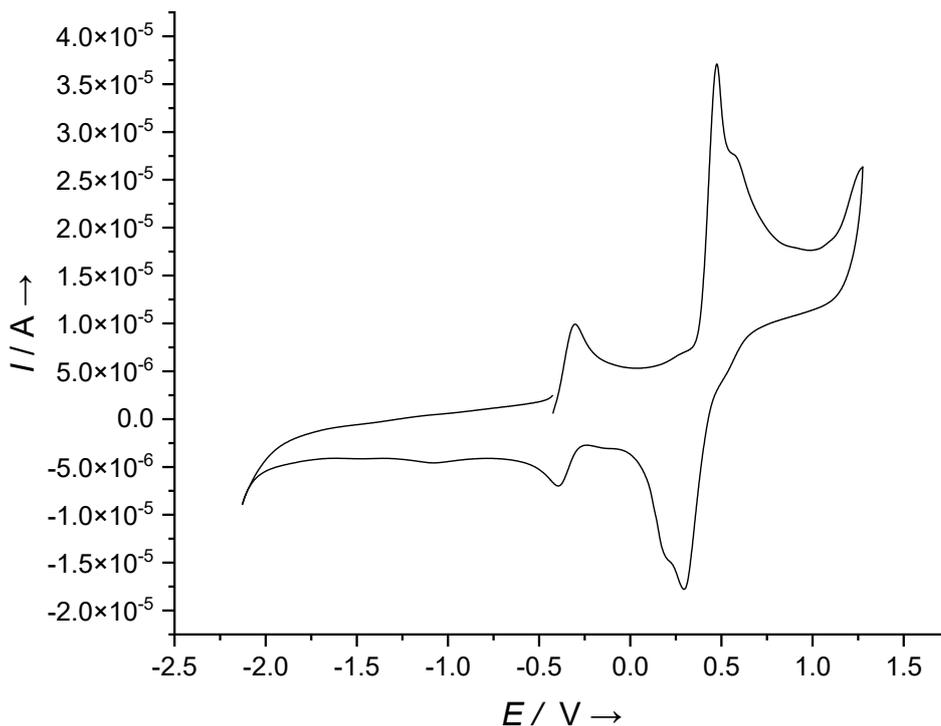


Abbildung 51 Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}(\text{L}2)_2](\text{BF}_4)$ in DCM. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{N}(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz.

Die Cyclovoltammogramme zeigen jeweils zwei reversible Redoxbanden. Beispielhaft ist hier in Abbildung 51 das CV von $[\text{CuL}2_2]^+$ dargestellt. Die erste Redoxbande des Komplexes ($E_{1/2} = -0,35 \text{ V}$) liegt dabei in der Nähe der ersten Ligandoxidation ($E_{1/2} = -0,27 \text{ V}$). Zusätzlich dazu zeigt sich eine Redoxbande bei $E_{1/2} = 0,38 \text{ V}$, die vermutlich dem Kupfer zugeordnet werden kann. Beide Redoxbanden können auch schon im entsprechenden Kupfer(II)-Komplex beobachtet werden.

Da in den monokationischen Komplexen weder paramagnetisches Kupfer(II) vorliegt noch ein radikalischer Ligand, können von den Komplexen ^1H -NMR Spektren aufgenommen werden. Die Spektren zeigen die gleichen Signale wie die jeweiligen Liganden. Auch die Signalverhältnisse zueinander entsprechen jeweils der Erwartung. Zusätzlich zu den erwarteten Signalen sind in den ^1H -NMR Spektren Lösungsmittelsignale von Diethylether und Acetonitril erkennbar. Diese Lösungsmittelreste können nicht aus dem Komplex entfernt werden, was auch in

den jeweiligen Elementaranalysen bestätigt wird, werden aber, was die Festkörperstruktur zeigt, nicht an das Metallzentrum koordiniert.

Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen den monokationischen und den dikationischen Komplexen sollte ein intermolekularer Elektronentransfer zwischen den beiden Komplexen leicht möglich sein. Um die Geschwindigkeit dieses Elektronenselbstaustauschs bestimmen zu können, kann unter anderem das ^1H -NMR genutzt werden. Hierbei wird ausgenutzt, dass, wenn nur die diamagnetische monokationische Kupfer(I)-Verbindung vorliegt, die NMR Signale scharf sind. Mit steigendem dikationischen Komplexanteil erhöht sich die paramagnetische Komponente und die NMR Signale verbreitern sich.^[95] Durch die lineare Auftragung der Änderung der Halbwertsbreite der ^1H -NMR Signale (W_{DP}) als Funktion der Konzentration der paramagnetischen dikationischen Verbindung ([P]) kann die Geschwindigkeitskonstante k_{ex} aus der Steigung einer linearen Anpassung bestimmt werden. Dies ergibt sich aus der Gleichung

$$W_{\text{DP}} \pi = W_{\text{D}} \pi + k_{\text{ex}} [\text{P}] \quad (5)$$

Dabei steht W_{DP} für die Halbwertsbreite der NMR Signale eines Kupfer(I)/Kupfer(II)-Gemisches und W_{D} für den entsprechenden Wert einer reinen diamagnetischen Lösung. Die Halbwertsbreite W ist über die Formel

$$W = 1/\pi T_2 \quad (6)$$

mit der transversalen Relaxationszeit T_2 verbunden. Die Gleichung 5 gilt in einem langsamen Austauschlimit und ist erfüllt für $k_{\text{ex}}[\text{T}] \ll (T_{2,\text{p}})^{-1}$ ([T] ist die Gesamtkonzentration der diamagnetischen und paramagnetischen Verbindung und $T_{2,\text{p}}$ die Relaxationszeit des paramagnetischen Moleküls).^[122] Synthetische Kupfer(II)-Komplexe erfüllen normalerweise die Kriterien für die Grenzen des langsamen Austauschs. Aus diesem Grund wird die Gültigkeit häufig ohne weitere Prüfung angenommen. Die Gültigkeit kann beispielsweise damit überprüft werden, ob die Änderung der Linienbreite im ^1H -NMR Spektrum in Abhängigkeit von der Konzentration [P] der paramagnetischen Komponente ein lineares Verhalten aufweist.

Für die praktische Durchführung der Bestimmung des Elektronenselbstaustausches wird jeweils die Konzentration der monokationischen Komponente, während der $^1\text{H-NMR}$ Versuche konstant gehalten. Die dikationische Komponente wird in verschiedenen geringen Mengen zugesetzt. Dabei muss beachtet werden, dass die paramagnetische Komponente nur in sehr geringen Konzentrationen hinzugegeben werden kann, da sich die $^1\text{H-NMR}$ Signale sehr schnell sehr stark verbreitern. Mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ Analyseprogrammes MestreNova kann jeweils die Halbwertsbreite der $^1\text{H-NMR}$ Signale bestimmt werden.

Abbildung 52 zeigt die Verbreiterung des aromatischen Signals im Komplex $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{BF}_4)$ in $\text{DCM-}d_2$ bei Zugabe verschiedener Mengen $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{BF}_4)_2$ im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum. Ebenfalls ist die Linienverbreiterung in Abhängigkeit von der Konzentration $[\text{P}]$ dargestellt.

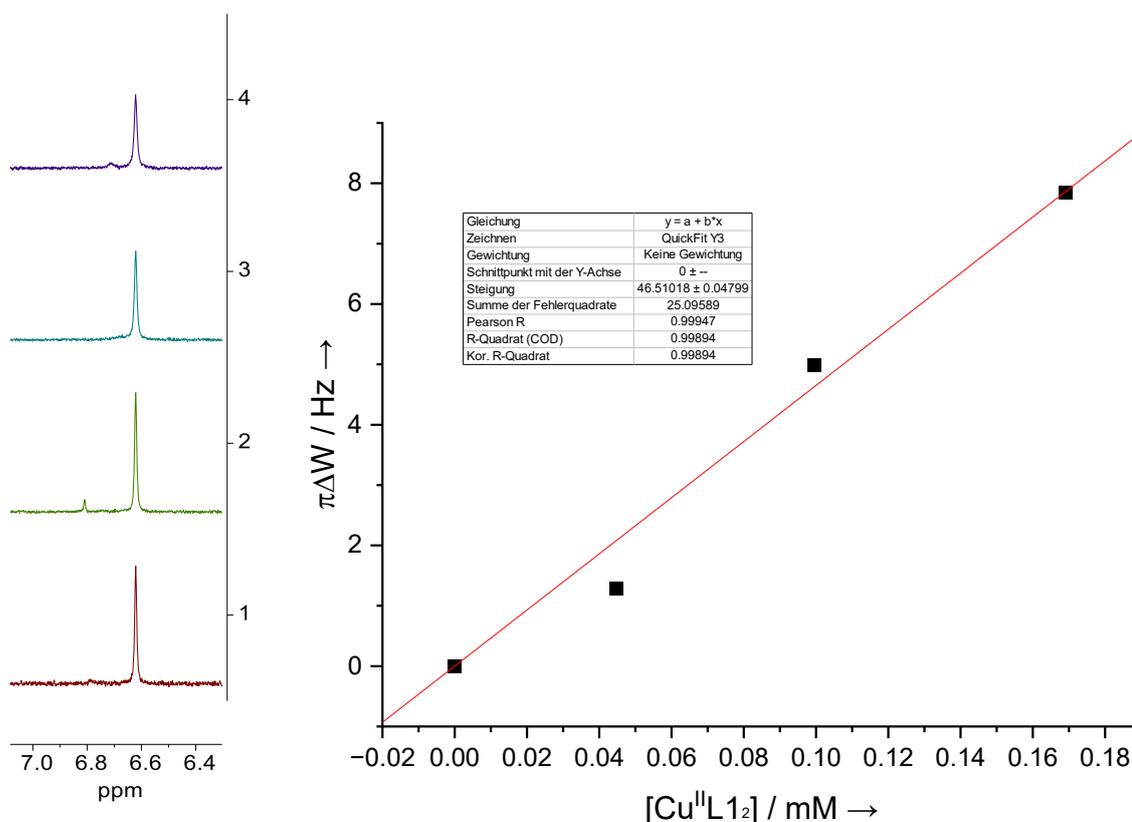


Abbildung 52 Links: $^1\text{H-NMR}$ (600,18 MHz) Verbreiterung des aromatischen Signals von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$ in $\text{DCM-}d_2$ mit verschiedenen Konzentrationen von $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{BF}_4)_2$ (0-0.169 mmol L^{-1}). Mit einer Konzentration der diamagnetischen Spezies von $c = 5 \text{ mmol L}^{-1}$. Rechts: Auftragung von $\pi \cdot \Delta W_{\text{dp}} = k_{\text{ex}} \cdot [\text{P}]$, wobei sich aus der Steigung die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit ergibt.

Mittels der Signalverbreiterung und der Konzentration [P] kann aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_{ex} als $4,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ bestimmt werden.

Um die Gültigkeit des langsamen Austauschs weiter zu bestätigen werden die k_{ex} Werte der verschiedenen Protonensignale (aromatisch und aliphatisch) einer Probe bestimmt. Dafür geeignet sind zum Beispiel die Komplexe von L7, da sich die aliphatischen Signale nicht überlappen. Die Auftragung der Linienverbreiterung in Abhängigkeit von der Konzentration [P] zeigt für alle drei Signale in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur ähnliche Werte für k_{ex} von $3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$, $3,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und $3,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. Dies zeigt, dass der k_{ex} Wert unabhängig vom Abstand des betrachteten Protons vom paramagnetischen Zentrum ist.

Zudem kann die Gültigkeit der Annahme über die Temperaturabhängigkeit des k_{ex} Wertes untersucht werden. Die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten sollten bei sinkender Temperatur ebenfalls abnehmen. Um diese Annahme zu überprüfen eignet sich besonders der Komplex $[\text{Cu}(\text{L3})_2](\text{BF}_4)$, da der Äquivalentendikationische Komplex keine temperaturabhängige Änderung der Struktur zeigt. Die Messungen zeigen eine Abnahme von $k_{\text{ex}} = 6,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ bei 298 K auf $2,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ bei 200 K.

Außerdem soll der k_{ex} Wert unabhängig von der Konzentration konstant bleiben. Dieses Kriterium kann ebenfalls mittels der Komplexe von L3 und L4 bestätigt werden. Neben der Kupfer(I)-Komplex Konzentration von $c = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ wird zusätzlich eine Konzentration von $c = 0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ untersucht. Durch die Halbierung der Konzentration ändert sich die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit in beiden Fällen nur geringfügig. Im Fall von den L3 Komplexen von $k_{\text{ex}} = 6,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ auf $k_{\text{ex}} = 7,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und im Fall von L4 von $k_{\text{ex}} = 1,9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ auf $k_{\text{ex}} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

Die durchgeführten Tests sprechen für die Gültigkeit des langsamen Austauschs. Auf dieser Grundlage können die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten verschiedener Bisguanidine bestimmt und verglichen werden. Bei der Untersuchung stellt sich die Frage, ob die Struktur der dikationischen Verbindung,

also das Vorliegen eines Kupfer(II)-Komplexes mit neutralen Liganden oder eines Kupfer(I)-Komplexes mit radikalischem Ligand, einen Einfluss auf die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit hat. Zunächst wird die einfachste Form der Kupfer(II)-Komplexe untersucht. Dort liegen die paramagnetischen Komplexe sowohl in DCM als auch in Acetonitril ausschließlich in der Form von Kupfer(II) mit neutralem Ligand vor. Dies ist in Komplexen mit den Liganden L1-L3 und L5 der Fall. Bei allen, immer als Kupfer(II) vorliegenden Komplexen werden ähnliche Elektronenaustauschgeschwindigkeiten bestimmt. Sie schwanken zwischen $6,1 \cdot 10^4$ und $4,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ in DCM (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10 Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} des Elektronenselbstaustauschs bei 298 K aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren.

Redoxpaar	$k_{\text{ex}} / \text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$
$[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4 / [\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{BF}_4)_2$	$4,7 \cdot 10^4$
$[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{BF}_4 / [\text{Cu}(\text{L2})_2](\text{BF}_4)_2$	$5,5 \cdot 10^4$
$[\text{Cu}(\text{L3})_2]\text{BF}_4 / [\text{Cu}(\text{L3})_2](\text{BF}_4)_2$	$6,1 \cdot 10^4$
$[\text{Cu}(\text{L4})_2]\text{BF}_4 / [\text{Cu}(\text{L4})_2](\text{BF}_4)_2$	$1,9 \cdot 10^6$
$[\text{Cu}(\text{L5})_2]\text{BF}_4 / [\text{Cu}(\text{L5})_2](\text{BF}_4)_2$	$4,7 \cdot 10^4$
$[\text{Cu}(\text{L6})_2]\text{BF}_4 / [\text{Cu}(\text{L6})_2](\text{BF}_4)_2$	$2,4 \cdot 10^5$
$[\text{Cu}(\text{L7})_2]\text{BF}_4 / [\text{Cu}(\text{L7})_2](\text{BF}_4)_2$	$3,2 \cdot 10^5$

In DCM zeigt der Komplex $[\text{CuL6}_2]^{2+}$ bei Raumtemperatur einen Kupfer(I)-Anteil von 29,5 %, was zu der Frage führt, ob der Anteil an Kupfer(I)-Verbindung zu einer schnelleren oder einer langsameren Elektronenübertragung führt. Wird auch hier die $^1\text{H-NMR}$ Signalverbreiterung untersucht, kann festgestellt werden, dass die Elektronenübertragung mit einer Geschwindigkeit von $2,4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ deutlich schneller abläuft (vgl. Abbildung 54).

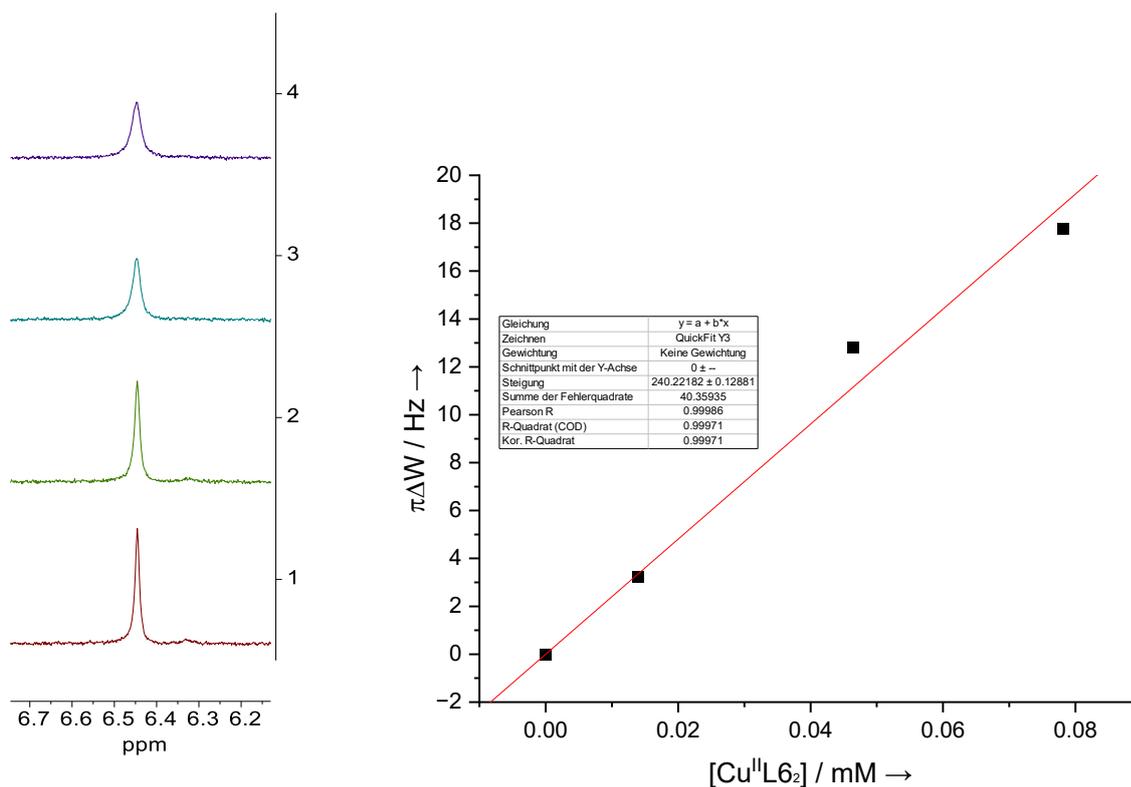


Abbildung 53 Links: $^1\text{H-NMR}$ (600,18 MHz) Verbreiterung des aromatischen Signals von $[\text{Cu}(\text{L}6)_2]\text{BF}_4$ in $\text{DCM-}d_2$ mit verschiedenen Konzentrationen von $[\text{Cu}(\text{L}6)_2](\text{BF}_4)_2$ (0-0.078 mmol L^{-1}). Mit einer Konzentration der diamagnetischen Spezies von $c = 5 \text{ mmol L}^{-1}$. Rechts: Auftragung von $\pi \cdot \Delta W_{\text{dp}} = k_{\text{ex}} \cdot [\text{P}]$, wobei sich aus der Steigung die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit ergibt.

Im dikationischen Kupferkomplex mit L7 als Ligand steigt in DCM der Kupfer(I)-Anteil weiter. Dies führt im Elektronenselbstaustausch ebenfalls zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit auf $3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. Der maximale Kupfer(I)-Anteil in der paramagnetischen Spezies, in der das freie Elektron über beide Liganden delokalisiert ist, liegt in $\text{DCM-}d_2$ im $[\text{CuL}_4]^{2+}$ Komplex vor. Dieser führt zu einer Austauschgeschwindigkeit von $1,9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$, was einer Geschwindigkeit des Elektronenaustausches in der Natur vorkommender Enzyme ähnelt (10^5 - $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[102] Die Geschwindigkeit ist höher, als die der meisten synthetischen Kupferkomplexe und ist etwa so hoch wie die von Liu *et al.* ermittelte Austauschgeschwindigkeit eines zweikernigen Kupferkomplexes.^[107] In Abbildung 54 sind die Auftragungen von $\pi \cdot \Delta W_{\text{dp}}$ gegen $[\text{P}]$ der drei diskutierten Komplexe mit der niedrigsten, mittleren und schnellsten Elektronenaustauschgeschwindigkeit dargestellt.

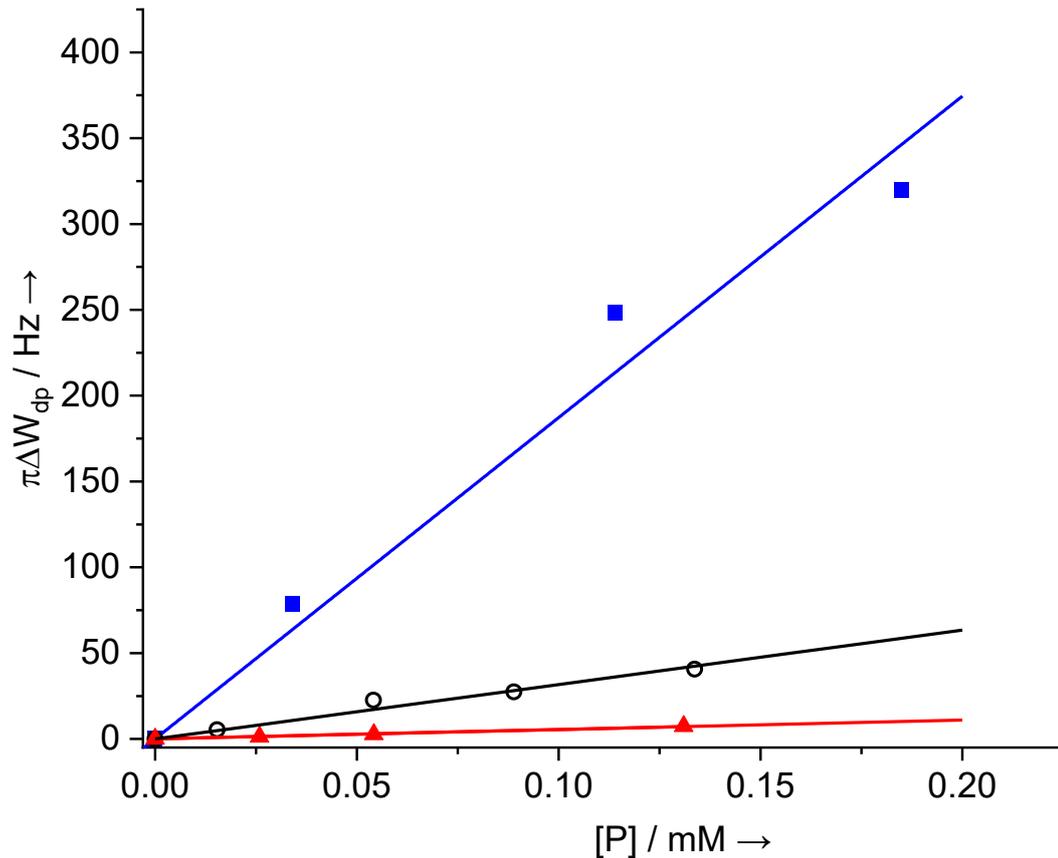


Abbildung 54 Vergleich der Auftragungen von $\pi \cdot \Delta W_{dp}$ vs. $[P]$ der Komplexe mit den Liganden L4 (blau), L7 (schwarz) und L2 (rot) in DCM- d_2 bei Raumtemperatur. Die Steigungen spiegeln jeweils die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit wider.

Diese beobachtete Geschwindigkeitserhöhung deutet darauf hin, dass die Austauschgeschwindigkeit abhängig von der Ladungsverteilung innerhalb des dikationischen Komplexes ist. Da alle Komplexe sich in einem entatischen Zustand zueinander befinden, ist es wahrscheinlich, dass die Lokalisierung der Ladung entscheidend ist. Ist die Ladung am zentralen Kupferatom akkumuliert und der Ligand liegt neutral vor, ist die Elektronenübertragung langsam, also sehr schwer. Ist die Ladung zusätzlich teilweise auf den Liganden delokalisiert, findet der Austausch sehr schnell statt. Es scheint also leichter zu sein ein Elektron auf den oxidierten Liganden zu übertragen als auf das zweifach oxidierte Kupferzentrum. Das Kupferzentrum wird sowohl von den neutralen Liganden als auch vom umgebenden Lösungsmittel abgeschirmt. Die neutralen Liganden selbst können das Elektron nicht aufnehmen. Es muss also entweder auf das gut abgeschirmte Kupferzentrum übertragen werden oder die Elektronenübertragung auf den

Liganden durch einen spontanen IET ermöglicht werden. Im Falle der L4 Komplexe liegt bei Raumtemperatur ein Kupfer(I)-Komplex mit radikalischem Ligand vor. Das Elektron kann also direkt auf den radikalischen Ligand übertragen werden und so zu einer erhöhten Selbstaustauschgeschwindigkeit führen. Die Anwesenheit des Ligandradikals führt zudem zu einer besonders hohen Redoxaktivität. Die hohe Austauschgeschwindigkeit könnte durch die Bildung eines Donor-Akzeptor Komplexes (π - π - Wechselwirkungen) zwischen den beiden Reaktanten erklärt werden. Dies gewährleistet eine große Nähe zwischen den beiden Reaktanten und gewährleistet so den einfachen Elektronentransfer.

Diese Ergebnisse bestätigen die Korrelation zwischen dem k_{ex} -Wert und dem Prozentsatz paramagnetischer, dikationischer Moleküle mit Ligandenradikalcharakter. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem Anteil an Komplexen mit Radikalliganden in Lösung.

Wie bereits im vorherigen Kapitel (*Homoleptische Kupfer(II)-Komplexe*) gezeigt, hat die Wahl des Lösungsmittels einen enormen Einfluss auf den elektronischen Zustand der paramagnetischen, dikationischen Kupferkomplexe. Die Elektronenselbstaustauschreaktion zwischen den Komplexen mit Ligand L7 eignet sich am besten für einen Vergleich des Elektronentransfers in deuteriertem Dichlormethan- und Acetonitrillösung, da die elektronische Struktur des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L7})_2]^{2+}$ sehr empfindlich auf Lösungsmittelaustausch reagiert. In dem polareren Acetonitril liegen die dikationischen Kupferkomplexe bevorzugt in Form von Kupfer(II)-Komplexen mit radikalischem Ligand vor. Die EPR-Messungen zeigen, dass 61 % des CuI-Elektromers in Dichlormethan vorhanden ist, aber nur 12 % in Acetonitril (vgl. Abbildung 55). Die Nutzung von deuteriertem Acetonitril anstelle von DCM sollte demnach dafür sorgen, dass die Selbstaustauschgeschwindigkeit deutlich zurückgeht. Das ^1H -NMR Experiment bestätigt diese Vermutung. Die Austauschgeschwindigkeit im CuL7 Komplex sinkt von $3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ auf $6,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und liegt damit im Bereich derjenigen Komplexe, die auch in DCM in der Kupfer(II)-Form vorliegen.

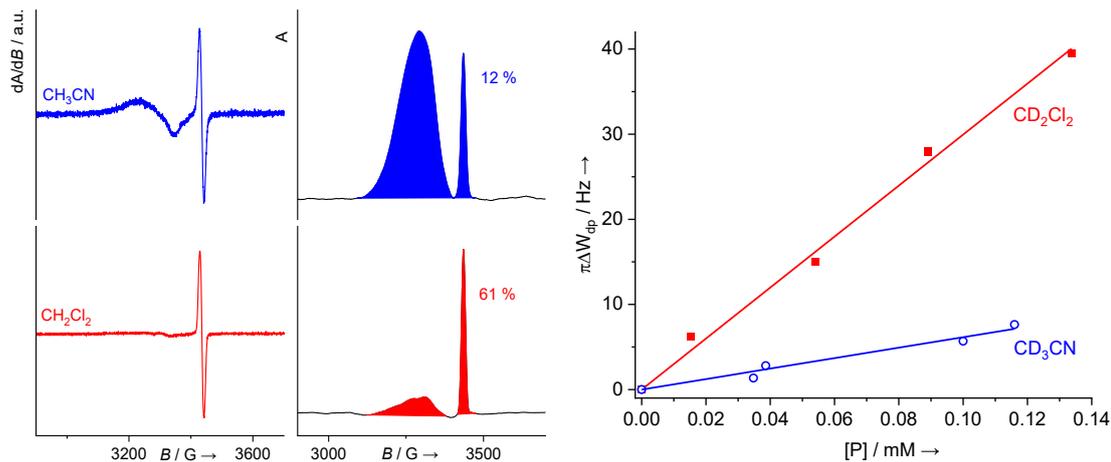


Abbildung 55 Links: ESR Spektrum (9,63 GHz, RT) von $[\text{Cu}(\text{L}7)_2(\text{BF}_4)_2]$ in CH_3CN und in CH_2Cl_2 und die Doppelintegration der Spektren. Rechts: Vergleich der Auftragung von $\pi \Delta W_{dp}$ vs. $[P]$ für die Zugabe von $[\text{Cu}(\text{L}7)_2](\text{BF}_4)_2$ zu einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{L}7)_2]\text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 (rot) und in CD_3CN (blau) bei Raumtemperatur.

Natürlich reagieren Elektronentransferraten im Allgemeinen empfindlich auf Lösungsmitteländerungen. Offensichtlich ist der Lösungsmittelbeitrag zur Elektronentransferbarriere groß, insbesondere im Fall geladener Komplexe, und daher ist es nicht ungewöhnlich, dass die Geschwindigkeit in Acetonitril abnimmt. Dennoch steht der Lösungsmittelleffekt im Einklang mit der Änderung des Gleichgewichts zwischen den beiden Elektromeren. Zusätzlich kann mit Hilfe der Elektronenaustauschgeschwindigkeiten der Komplexe mit L3 Liganden in beiden Lösungsmitteln bestätigt werden, dass die Geschwindigkeitsreduktion nicht auf eine allgemeine Reaktion auf die Lösungsmitteländerung zurückzuführen ist. Die Geschwindigkeitskonstanten ändern sich in diesem Fall kaum. Sie betragen $6,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ in $\text{MeCN-}d_3$ und $6,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ in $\text{DCM-}d_2$.

Nach diesen Erkenntnissen stellt sich die Frage, ob auch die Temperatur den erwarteten Einfluss auf die Elektronenaustauschgeschwindigkeit hat. Dafür werden die beiden Extrema der paramagnetischen Komplexe untersucht. Zum einen der $[\text{CuL}_3]^{2+}$ Komplex, der in DCM bei allen Temperaturen als Kupfer(II)-Komplex mit neutralem Ligand vorliegt, zum anderen der $[\text{CuL}_4]^{2+}$ Komplex, der in DCM mit steigender Temperatur einen steigenden Kupfer(I)-Anteil aufweist. Der untersuchte Temperaturbereich wird so gewählt, dass für den $[\text{CuL}_4]^{2+}$ Komplex der gesamte Bereich vom reinen Kupfer(II)-Komplex bis hin

zum bei Raumtemperatur vorliegenden reinen Kupfer(I)-Komplex mit radikalischem Ligand abgedeckt ist. Dies entspricht einem Bereich von 200-298 K.

Im Fall des $[\text{CuL}_3]^{2+}$ Komplexes wird über den gesamten Temperaturbereich eine ähnliche Geschwindigkeit für den Elektronenselbstaustausch beobachtet. Die Erhöhung der Temperatur führt in diesem Fall zu einer geringen Beschleunigung des Elektronenaustauschs (vgl.

Abbildung 56). Dies kann auf die höhere Molekularbewegung zurückgeführt werden. Da der paramagnetische Komplex über den gesamten Temperaturbereich nur als Kupfer(II)-Verbindung vorliegt, bestätigt dies, dass die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit fast ausschließlich von der Ladungsverteilung im paramagnetischen Komplex abhängt.

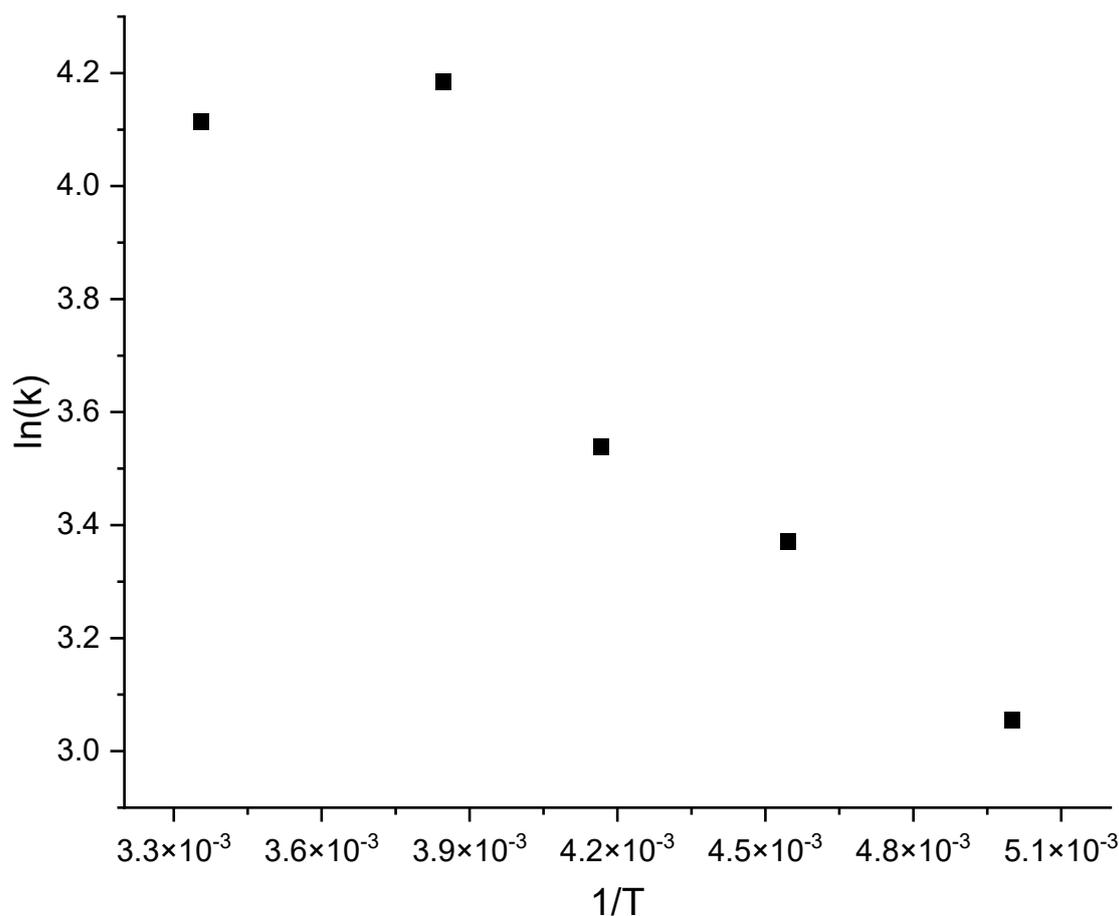


Abbildung 56 Linearisierte Auftragung der Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit von $[\text{CuL}_3]^{2+}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wird der Komplex $[\text{CuL}_4]^{2+}$ temperaturabhängig betrachtet, kann eine deutliche Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Mit sinkender Temperatur sinkt auch die Geschwindigkeit von $1,9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ bis hin zu $3,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (vgl. Abbildung 57). Diese Geschwindigkeit liegt im Bereich der anderen reinen Kupfer(II)-Komplexe und bestätigt somit ebenfalls die deutliche Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit vom Elektromerenverhältnis.

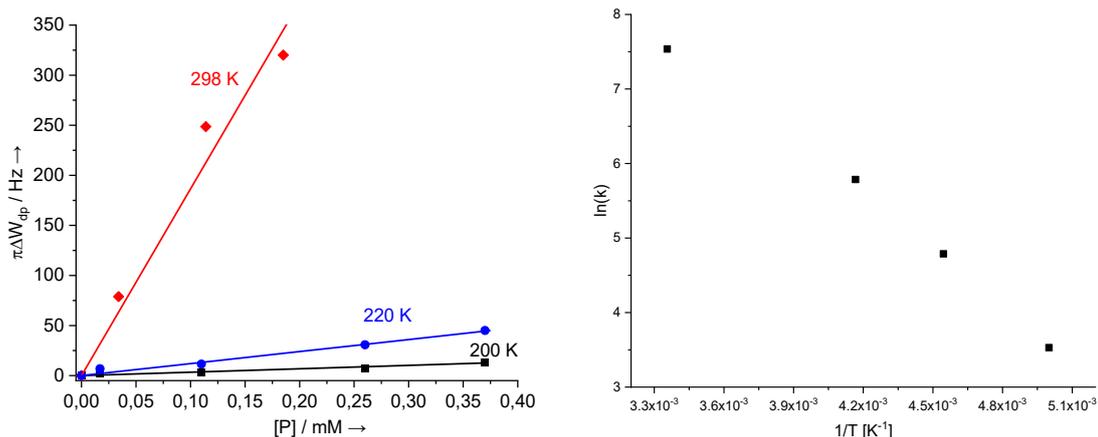


Abbildung 57 Links: Vergleich der $\pi \cdot \Delta W_{dp}$ vs. $[P]$ Auftragungen für den Komplex mit L4 bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Linearisierte Auftragung der Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit von $[\text{CuL}_4]^{2+}/[\text{CuL}_4]^{2+}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Neben der transversalen Relaxationszeit T_2 kann auch die longitudinale Relaxationszeit T_1 zur Bestimmung der Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit genutzt werden. Dazu werden die NMR Proben äquivalent zu den zuvor genutzten Proben präpariert. Jede Probe wird zur Bestimmung von T_1 jedoch nicht nur einmal gemessen, sondern mit verschiedenen Relaxationszeiten zwischen den Anregungspulsen. Aus den erhaltenen Messergebnissen können die T_1 Werte der jeweiligen Proben bestimmt werden. Aus der Steigung der Auftragung von R_1 gegen f_p , wobei $R_1 = 1/T_1$ und f_p dem Molenbruch des paramagnetischen Probenanteil entspricht, kann die Elektronenaustauschgeschwindigkeit bestimmt werden.^[96]

$$R_{io} = R_{id} + k_{ese} c f_p ; i = 1, 2 \quad (7)$$

Tabelle 11 zeigt die mit Hilfe der hier beschriebenen Methode erhaltenen Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten. Dabei zeigt sich, dass die

Geschwindigkeiten sowohl für die Komplexe mit L3 als auch mit L4 um jeweils ein Sechstel geringer sind als die über T2 bestimmten Werte. Trotz der geringeren Geschwindigkeit zeigt sich der gleiche Trend wie zuvor. Auch mit Hilfe dieser Methode kann der Einfluss der Elektromerie auf die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit bestätigt werden. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten von L3 zu L4 bleibt gleich. Auch hier ist die Austauschgeschwindigkeit zwischen den L3 Kupferkomplexen deutlich geringer als zwischen den jeweiligen L4 Komplexen.

Tabelle 11 Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten der Komplexe mit L3 und L4 bei verschiedenen Kupfer(I)-Konzentrationen.

$c(\text{Cu(I)}) / \text{mol L}^{-1}$	$k_{\text{ex}} (\text{L3}) / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{ex}} (\text{L4}) / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
0,0025	$7,48 \cdot 10^3$	$3,23 \cdot 10^5$
0,0050	$5,42 \cdot 10^3$	$3,09 \cdot 10^5$
0,0070	$1,16 \cdot 10^4$	$2,64 \cdot 10^5$

Die Vergleichbarkeit mit anderen Kupferkomplexen ist bei der Geschwindigkeitsbestimmung mittels T2 besser gegeben. Außerdem zeigen Canters *et al.*, dass die Erfüllung leichter über T2 möglich ist.^[122] Aus diesem Grund werden die über T1 bestimmten Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten lediglich für ausgewählte Komplexe mit den zuvor diskutierten Geschwindigkeiten verglichen.

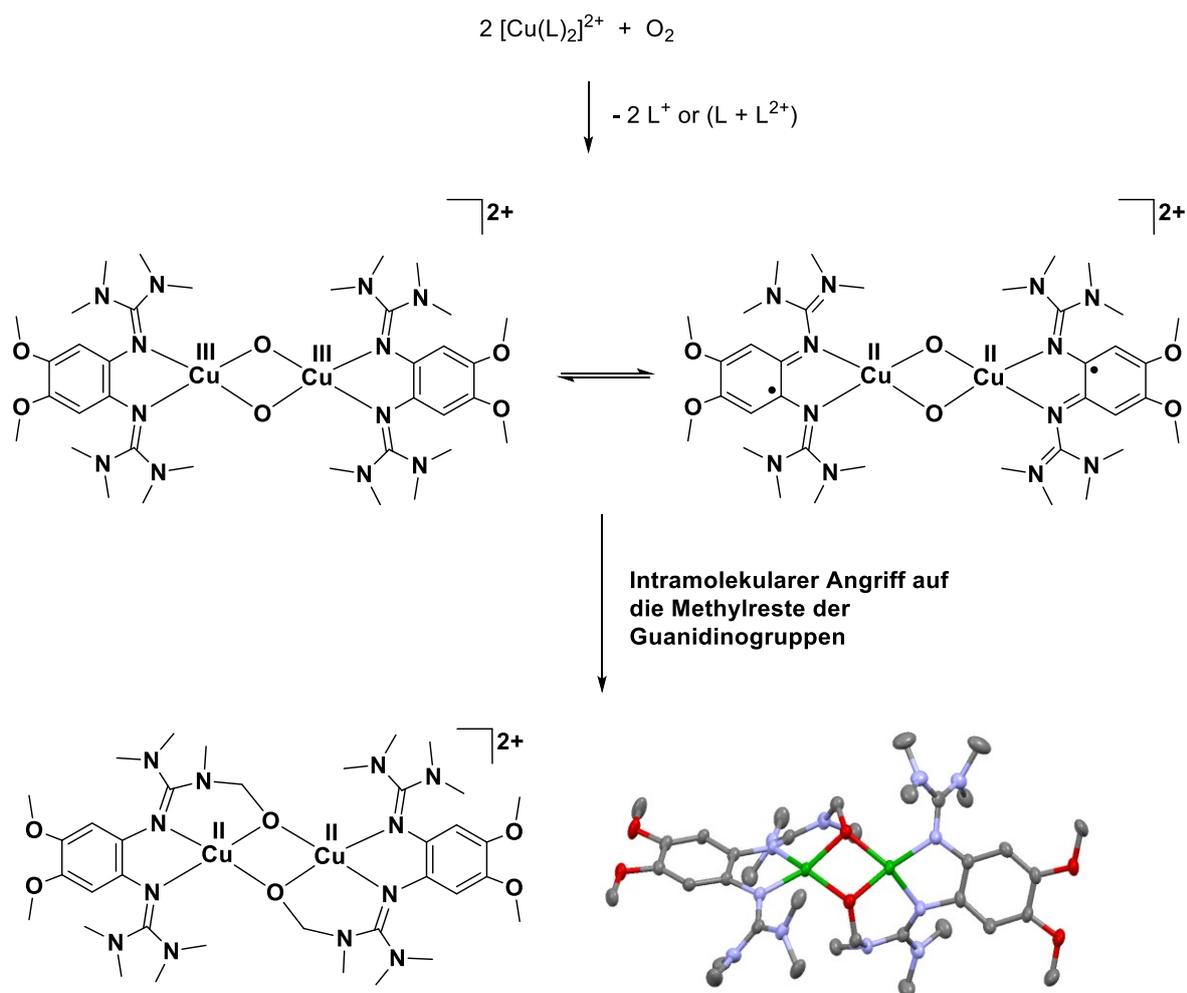
Die hier durchgeführten Elektronenaustauschreaktionen zeigen deutlich, dass die Geschwindigkeit des Austausches abhängig ist vom Elektromerengleichgewicht. Liegen die paramagnetischen Komplexe in der Form $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^0_2$ vor, ist der Elektronenselbstaustausch langsam. Liegt er jedoch in der Form $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2^+$ vor, liegt die Geschwindigkeit im Bereich des Austausches in natürlichen Enzymen. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Kupfer(I)-Elektromer des dikationischen Komplexes redoxreaktiver ist als das Kupfer(II)-Elektromer, und dass Elektromerie genutzt werden könnte, um die Redoxreaktivität von Kupferkomplexen im großen Maßstab einzustellen.

Kupfer-Sauerstoff-Komplexe

Neben der schnellen Elektronenübertragung durch den entatischen Zustand von aktiven Zentren in Enzymen werden kupferhaltige Redoxenzyme in der Natur für selektive aerobe Oxidationsreaktionen eingesetzt.^[108] Im Labor werden synthetische Kupferkomplexe als Katalysatoren in selektiven aeroben Oxidationsreaktionen eingesetzt.^[111] Eine Schwierigkeit dabei ist es die Anfälligkeit der Liganden gegenüber einem oxidativen intramolekularen Angriff durch die reaktiven Kupfer-Disauerstoff Spezies zu verringern, was zur Zerstörung des Katalysators führt.

Werden die zuvor diskutierten mononuklearen, homoleptischen Kupferkomplexe in Lösung der Luft ausgesetzt, entstehen verschiedene Oxidationsprodukte. So entsteht aus dem Komplex $[\text{CuL}_5]^{2+}$ ein Bis- μ -oxo-Komplex, das heißt ein dinuklearer Kupferkomplex, dessen Kupferatome über ein Disauerstoffmolekül verbrückt sind. Bei der Bildung dieses Komplexes werden zwei zweifach oxidierte Liganden von den mononuklearen Komplexen abgespalten (vgl.

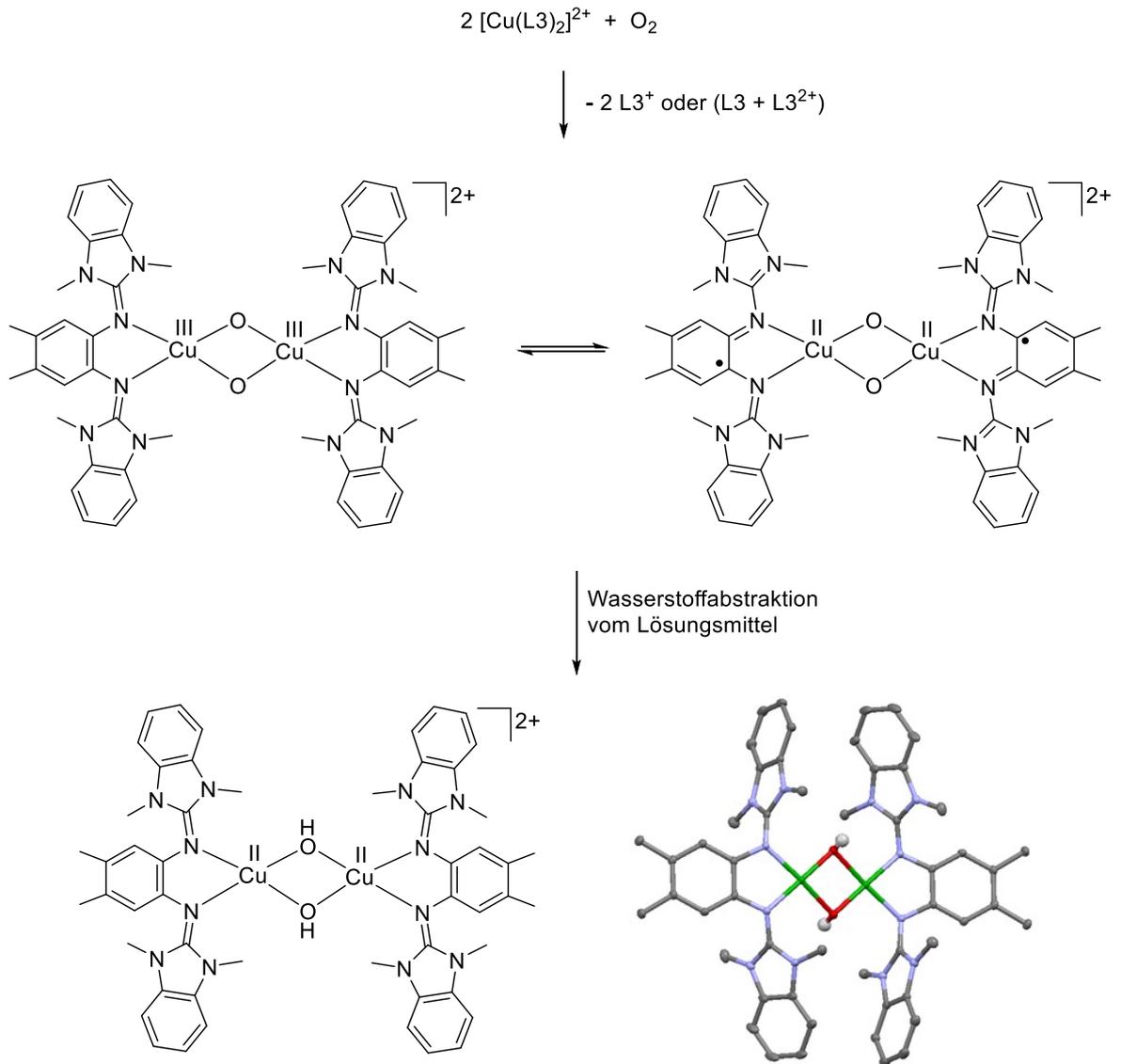
Schema 39). Der Kupfer-Sauerstoff Komplex liegt im Kristall mit neu gebildeten C–O Bindungen zu den Guanidingruppen vor. Dies bedeutet, dass der hochreaktive Komplex einen intramolekularen C–H Aktivierungsprozess initiiert, bei dem die Liganden oxidiert werden.



Schema 39 Mögliche Umsetzung des Komplexes $[\text{CuL}_5]^{2+}$ zum Bis- μ -oxo-Komplex.

Die Wahl dieses Liganden führt zu einem intramolekularen Angriff auf die Guanidinogruppe, was zur Zerstörung des Liganden führt und damit zum Verlust der Aktivität des Komplexes.

Wird hingegen der Komplex $[\text{CuL}_3]^{2+}$ Luftsauerstoff ausgesetzt, kommt es ebenfalls zur Bildung eines dinuklearen Kupfer-Sauerstoffkomplexes mit einem $\text{Cu}-\text{O}_2-\text{Cu}$ Zentrum. Im Zentrum des kristallisierten Komplexes befinden sich in diesem Fall jedoch zwei Hydroxygruppen. Die Protonen der Hydroxygruppen stammen dabei nicht vom Liganden, sondern müssen durch den hochreaktiven Bis- μ -oxo-Komplex vom Lösungsmittel abstrahiert worden sein (vgl. Schema 40).



Schema 40 Mögliche Umsetzung des Komplexes $[\text{CuL}_3]^{2+}$ zum Bis- μ -oxo-Komplex.

Bei dem Liganden L3 kommt es nicht zu einem intramolekularen Angriff auf die Guanidinogruppen. Der Komplex wird lediglich durch die Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel deaktiviert, was durch Reaktionen bei tieferen Temperaturen unterdrückt werden könnte.

Das Abbauprodukt des aktiven Bis- μ -oxo-Komplexes, entstehend aus homoleptischen Kupfer-L4 Komplexen, zeigt eine noch höhere Reaktivität gegenüber dem Lösungsmittel. In diesem Fall entsteht aus dem aktiven Komplex ein einkerniger heteroleptischer Kupferkomplex mit Chloriden als Coliganden.

Zunächst wird mittels Tieftemperatur UV-Vis Spektroskopie beobachtet, inwieweit sich die optischen Eigenschaften der Bis- μ -oxo-Komplexe durch das Erwärmen ändern. Theoretisch würde zunächst bei der Einleitung des Sauerstoffes bei tiefen Temperaturen eine Änderung in den Spektren erwartet werden, da sich der aktive Bis- μ -oxo-Kupfer-Komplex bildet und anschließend beim Erwärmen bis auf Raumtemperatur durch die Bildung des Bis- μ -hydroxo-Kupfer-Komplexes.

Da die aktive Bis- μ -oxo-Spezies lediglich bei tiefen Temperaturen stabil ist, wird mittels Tieftemperatur UV-Vis Spektroskopie untersucht, ob und aus welchem Lösungsmittel sich dieser aus den homoleptischen Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Komplexen der Liganden L3-5 bildet und stabil bleibt. Dazu werden die jeweiligen homoleptischen Komplexe in DCM oder Aceton gelöst und bei tiefen Temperaturen Sauerstoff in die Lösung eingeleitet. Dabei werden kontinuierlich UV-Vis Spektren aufgenommen und die Lösung langsam bis auf Raumtemperatur erwärmt. Beispielhaft sind hier in Abbildung 58 die UV-Vis Spektren vor und nach der Einleitung von Sauerstoff bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt.

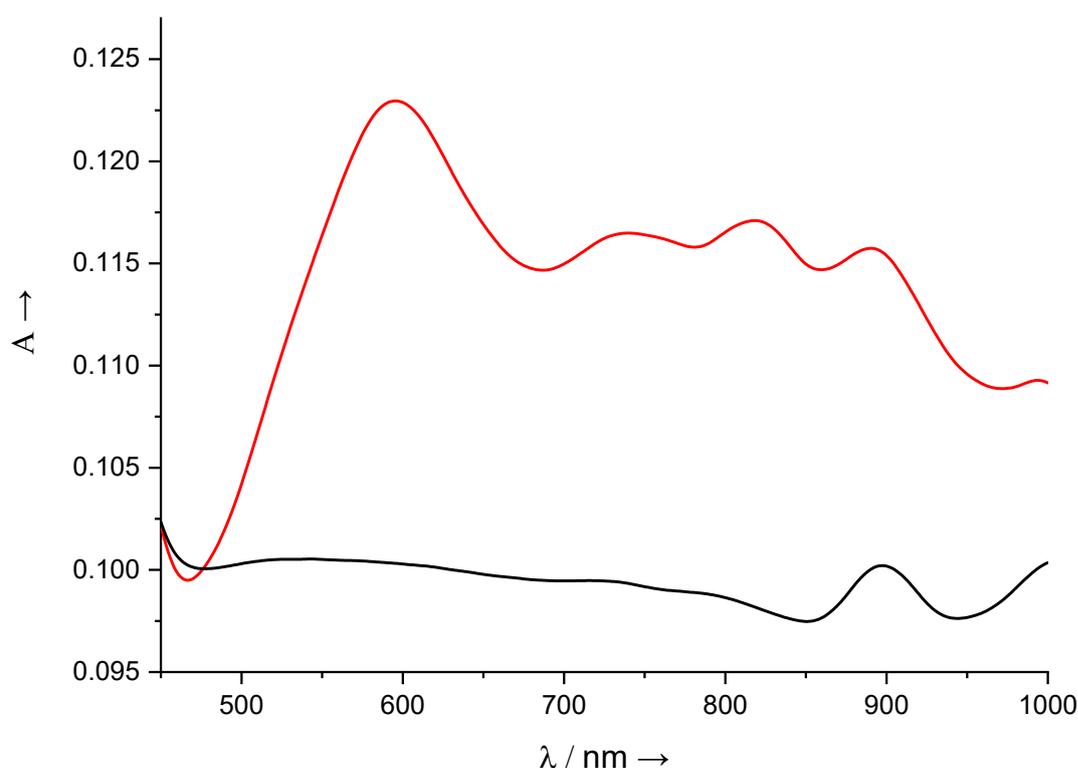


Abbildung 58 UV-Vis Spektren des Eduktkomplexes $[\text{CuL3}_2](\text{BF}_4)_2$ (schwarz) und nach der Einleitung von Sauerstoff bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rot)

Es kann festgestellt werden, dass im Falle von L5 Komplexen keine temperaturabhängige Änderung beobachtbar ist. Dies deutet darauf hin, dass der Bis- μ -oxo-Komplex direkt mit der Methylgruppe des Liganden reagiert. Im Falle von L3 zeigt sich in Aceton ein langsamer Anstieg einer Bande bei 592 nm, der bei einer Temperaturerhöhung wieder abnimmt.

Im Falle der homoleptischen L4 Komplexe kann eine sofortige Bildung der Bande bei 600 nm beobachtet werden. Auch diese Bande verschwindet mit zunehmender Temperatur. Diese Banden sprechen dafür, dass die aktive Kupfer-Sauerstoffspezies ein *trans*-1,2-Peroxodikupfer(II)-Komplex oder ein End-on Superoxokupfer(II)-Komplex ist.^[19] Beide Komplexe sind in Abbildung 59 dargestellt.

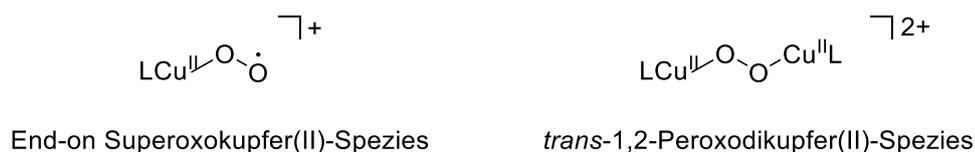


Abbildung 59 Schematische Darstellung von Kupfer-Oxo-Komplexen, die im UV-Vis Spektrum eine Bande bei etwa 600 nm aufweisen.^[19]

Dies zeigt, dass sich bei tiefen Temperaturen schnell ein aktiver Bis- μ -oxo-Komplex bildet, welcher bei höheren Temperaturen zu einer inaktiven Spezies abreagiert.

Durch diese Eigenschaften ist der Einsatz dieser Kupferkomplexe für die oxidative Katalyse möglich. Im Folgenden wird untersucht, inwiefern sich die Komplexe mit den Liganden L3 und L4 in katalytischen Reaktionen verhalten. Diese beiden Liganden werden auf Grund ihrer identischen Guanidinogruppen gewählt. Beide sollten nach den vorangegangenen Erkenntnissen inert gegenüber einem intramolekularen Angriff am Guanidin sein. Außerdem unterscheiden sich die Kupfer(II)-Komplexe dieser Liganden stark voneinander, was zu unterschiedlichen Reaktivitäten in der Katalyse führen kann.

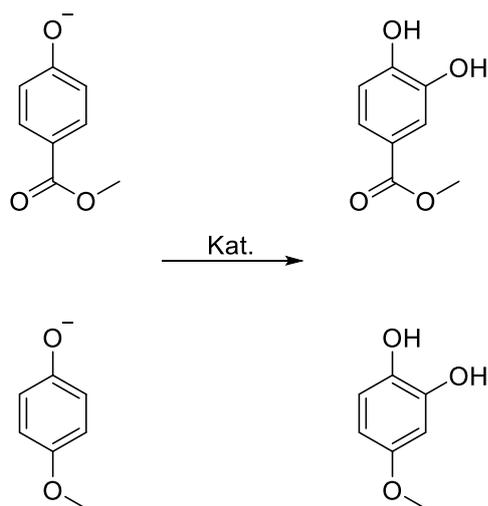
In der Katalyse werden in situ die Sauerstoffkomplexe hergestellt, indem bei tiefen Temperaturen (ca. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) Sauerstoff in die Lösungen der jeweiligen Kupfer(II)-

Komplexe eingeleitet wird. Bei diesen Temperaturen sind die jeweiligen aktiven Bis- μ -oxo-Komplexe stabil. Als Substrat dienen verschiedene Natriumphenolate, die bereits mit anderen Bis- μ -oxo-Kupfer-Komplexen unterschiedliche Reaktivitäten aufwiesen.^[111]

Durch Zugabe eines Natriumphenolats zum aktiven Bis- μ -oxo-Kupfer-Komplex soll die Möglichkeit überprüft werden, ob eine Oxidation durch den Kupferkomplex möglich ist. Durch die Nutzung verschiedener Lösungsmittel kann festgestellt werden, dass Aceton das geeignetste Lösungsmittel für diese Reaktion ist. Sowohl der Kupferkomplex als auch das Substrat und das Produkt sind in Aceton löslich. Bereits durch Zugabe des Natriumphenolats ist eine sofortige Farbänderung erkennbar. Die Lösung färbt sich sowohl mit dem Liganden L3 als auch mit dem Liganden L4 schnell intensiv rot.

Bei der Untersuchung der Reaktion mittels UV-Vis Spektroskopie zeigen sich einige Schwierigkeiten bezüglich der Basislinie der Spektren. Auf Grund der Zugabe des Substrats sowie der Temperaturänderung und des Rührens zum Konzentrationsausgleich verschiebt sich die Basislinie im Vergleich zu ihrem Referenzspektrum. Um dies auszugleichen, werden die Spektren auf einen Punkt, der sich während der Messung nicht durch die Bildung oder Abnahme von Banden verändert, normiert. Zusätzlich dazu werden alle Spektren geglättet, um das Rauschen zu minimieren.

Betrachtet wird die Umsetzung von *para* substituierten Phenolaten, wie 4-Methoxycarbonylphenolat und 4-Methoxyphenolat (vgl. Schema 41).



Schema 41 Schematische Reaktion der Phenolate zum Catechol.

Das Phenolat wird im Überschuss eingesetzt, da der Kupfer-Sauerstoffkomplex als Katalysator fungieren soll. In anderen Arbeiten wurde beschrieben, dass die Oxidation des 4-Methoxyphenolats deutlich schneller abläuft als die des 4-Methoxycarbonylphenolats.^[111] Zunächst wird die Umsetzung des 4-methoxyphenolats mit den verschiedenen Sauerstoffkomplexen mit den Liganden L3 und L4 untersucht. In Abbildung 60 sind zeitabhängig Ausschnitte der UV-Vis Spektren der Reaktion von 4-Methoxyphenolat mit dem Kupfer-L3-Sauerstoffkomplex dargestellt.

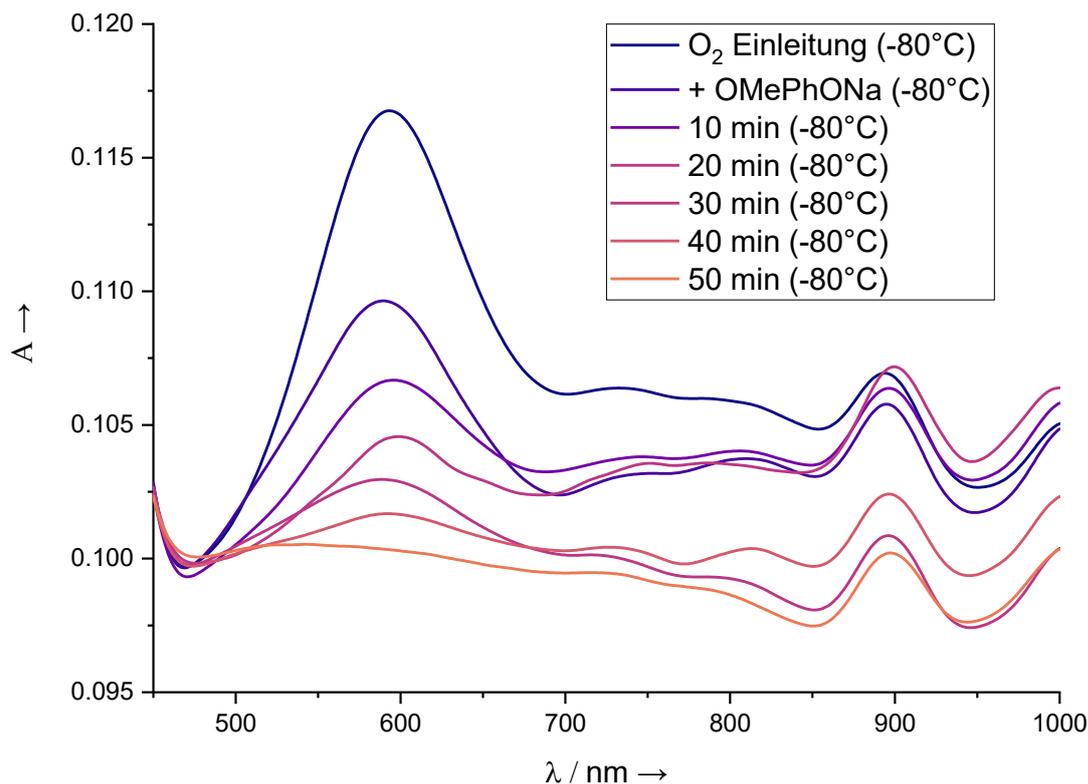


Abbildung 60 Ausschnitt der UV-Vis Spektren (Aceton) der Reaktion von 4-Methoxyphenolat und dem aus $[\text{CuL}_3]^{2+}$ gebildeten Sauerstoffkomplex bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Von dunkelblau direkt nach dem Einleiten des Sauerstoffes über blau mit der Zugabe des Phenolats bis orange. Alle Messungen erfolgen im Abstand von zehn Minuten.

Durch das Einleiten des Sauerstoffes bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zum Komplex $[\text{CuL}_3]^{2+}$ wird eine Bande bei etwa 600 nm gebildet. Bereits durch die Zugabe des Phenolats nimmt die Intensität der Bande bei 600 nm ab. Über die Zeit von einer Stunde nimmt die Bande langsam ab, was das Verschwinden der aktiven Spezies andeutet. Gleichzeitig muss eine Reaktion mit dem Phenolat stattfinden. Im UV-Vis ist jedoch nicht erkennbar, welches Produkt bei dieser Reaktion entsteht. Wird die Reaktion in größerem Maßstab wiederholt und durch Zugabe von HCl und anschließender Extraktion aufgearbeitet, zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum das gewünschte Produkt. Leider kann auf Grund der Verunreinigungen keine Ausbeute bestimmt werden.

Auch mit dem Liganden L4 wird zunächst durch den Sauerstoff im UV-Vis Spektrum eine Bande bei 600 nm gebildet (vgl. Abbildung 60).

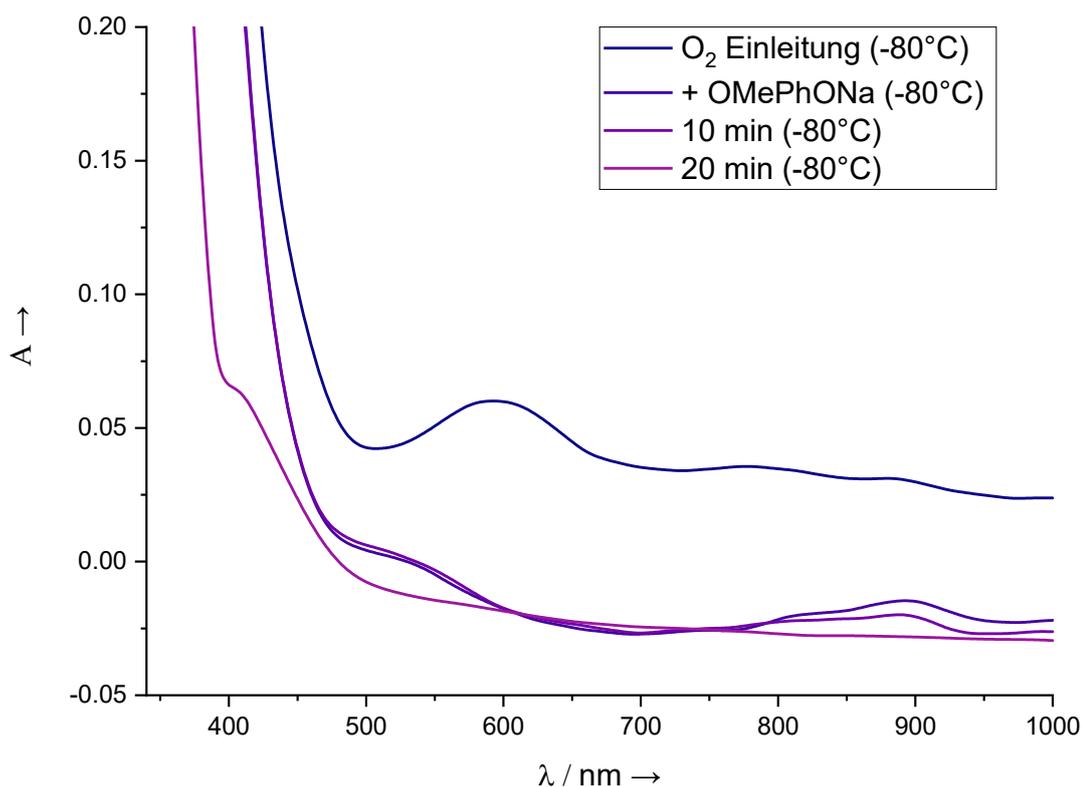


Abbildung 61 Ausschnitt der UV-Vis Spektren (Aceton) der Reaktion von 4-Methoxyphenolat und dem aus $[\text{CuL}_4]^{2+}$ gebildeten Sauerstoffkomplex bei -80 °C . Von dunkelblau direkt nach dem Einleiten des Sauerstoffes über blau mit der Zugabe des Phenolats bis violette. Alle Messungen erfolgen im Abstand von zehn Minuten.

Anders als bei dem entsprechenden Experiment mit L3 verschwindet hier die Bande bei 600 nm sofort bei Zugabe des Phenolats. Stattdessen wird eine Bande bei 550 nm gebildet. Erst nach dem Erwärmen verschwindet diese Bande wieder.

Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion mit dem Phenolat deutlich schneller abläuft als bei dem entsprechenden L3 Komplex. Zusätzlich dazu deutet die Bildung der Bande bei 550 nm auf die Bildung eines Bis- μ -oxo-Kupfer-Komplex hin. Das Verschwinden dieser Bande ist dann im Einklang mit der Deaktivierung des Sauerstoffkomplexes.

Wird nun statt des 4-Methoxyphenolats das 4-Methoxycarbonylphenolat eingesetzt, können leicht veränderte Reaktivitäten beobachtet werden. Die UV-Vis Messungen mit dem L3-Kupfer-Sauerstoff Komplex sind in Abbildung 62 dargestellt.

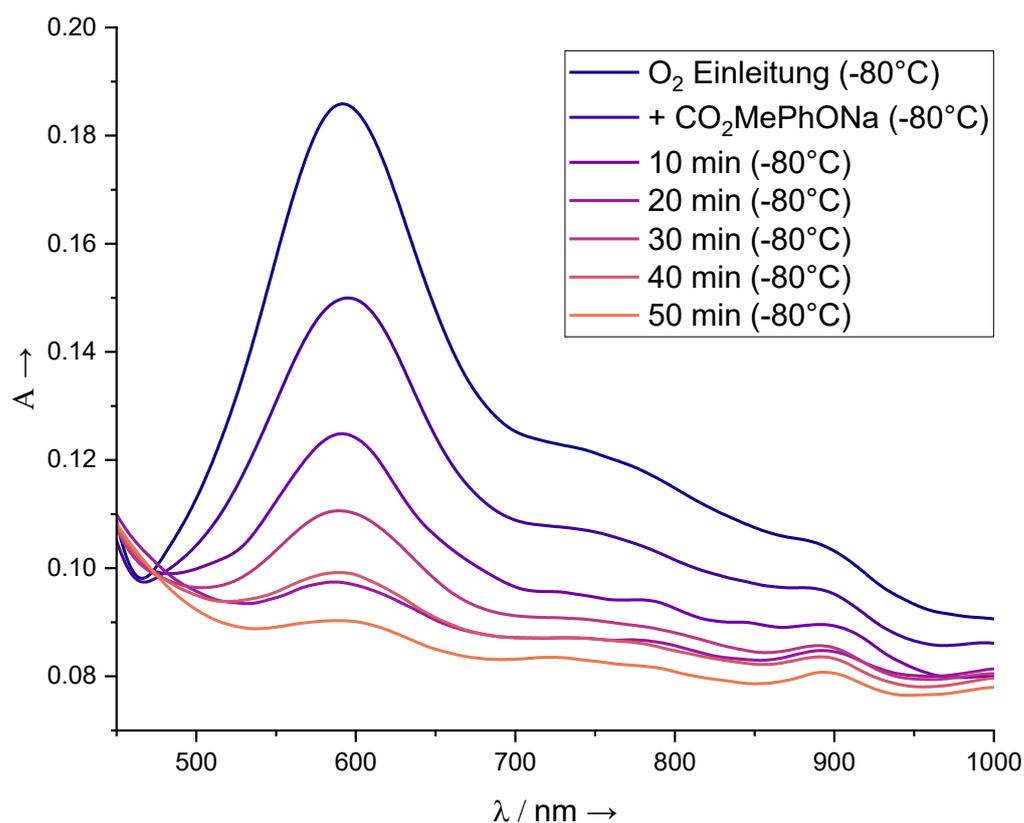


Abbildung 62 Ausschnitt der UV-Vis Spektren (Aceton) der Reaktion von 4-Methoxycarbonylphenolat und dem aus $[CuL3_2]^{2+}$ gebildeten Sauerstoffkomplex bei $-80^\circ C$. Von dunkelblau direkt nach dem Einleiten des Sauerstoffes über blau mit der Zugabe des Phenolats bis orange. Alle Messungen erfolgen im Abstand von zehn Minuten.

Genau wie bei der zuerst durchgeführten Umsetzung des 4-Methoxyphenolats nimmt die Bande bei 600 nm direkt ab. Anders als bei dieser Umsetzung verschwindet sie jedoch auch nach einer Stunde Reaktionszeit nicht vollständig. Dies zeigt, dass die Reaktion zum Methyl-3,4-hydroxybenzoat langsamer abläuft als die Bildung des 4-Methoxybenzo-1,2-diol. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von *Liebhäuser et al.*^[111] Die Verlangsamung der Reaktion wird mit dem Liganden L4 noch deutlicher. Während zuvor die Bande bei 600 nm sofort durch die Zugabe des Phenolats verschwindet, nimmt sie hier (Abbildung 63) über eine Stunde langsam ab.

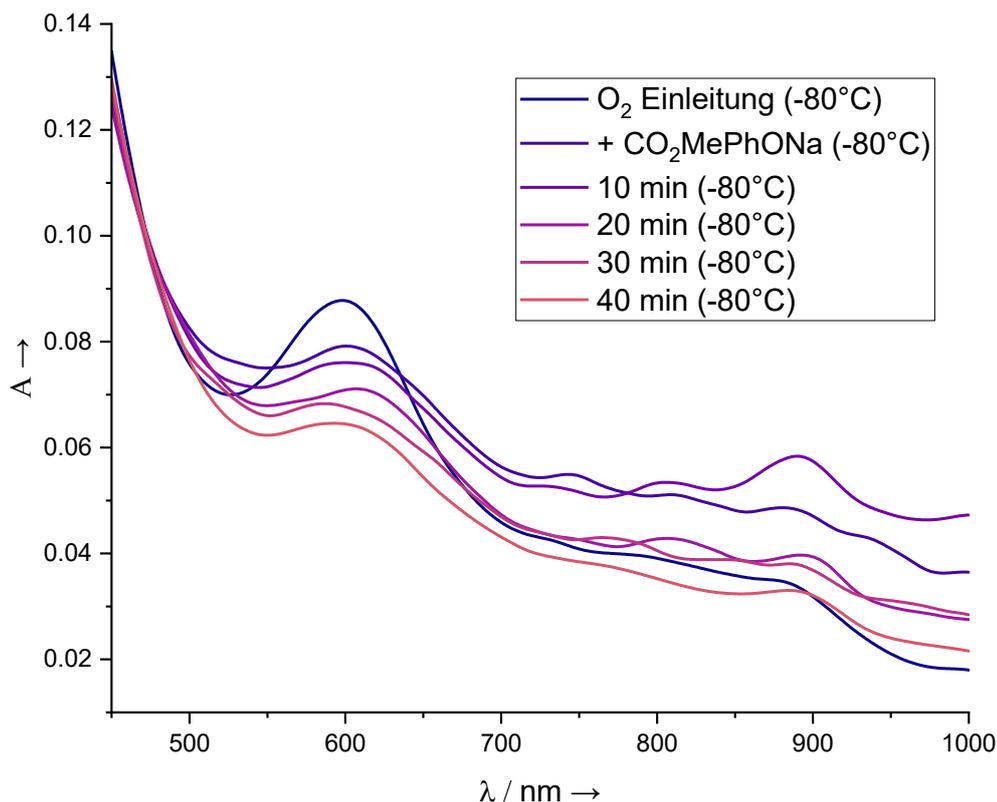


Abbildung 63 Ausschnitt der UV-Vis Spektren (Aceton) der Reaktion von 4-Methoxycarbonylphenolat und dem aus $[\text{CuL}_4]^{2+}$ gebildeten Sauerstoffkomplex bei -80 °C . Von dunkelblau direkt nach dem Einleiten des Sauerstoffes über blau mit der Zugabe des Phenolats bis rost. Alle Messungen erfolgen im Abstand von zehn Minuten.

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen L3 und L4 stehen im Einklang mit den vorherigen Ergebnissen, in denen ebenfalls der L4 Komplex, hier jedoch ausschließlich als mononuklearer Kupferkomplex, die höhere Reaktivität aufweist.

Die Ergebnisse zeigen in ersten Versuchen, dass mit Hilfe der Kupfer-Sauerstoffkomplexe eine Oxidation von Phenolaten möglich ist. Zur Bestimmung, ob der Komplex als Katalysator dient oder nur eine einfache Umsetzung des Phenolats stattfindet, muss eine Aufreinigungsmethode entwickelt werden, mit der das reine Produkt erhalten werden kann.

2.6.4 Cobaltkomplexe

Neben der Redoxchemie der Kupferkomplexe rückt auch die Chemie der Cobaltverbindungen immer weiter in den Vordergrund. Dabei wurden im Arbeitskreis *Himmel* bereits verschiedene Bisguanidinkomplexe mit Cobalt(II)salzen und verschiedenen Acetylacetonaten als Coliganden untersucht.

Auch in dieser Arbeit wurden zunächst die neutralen Cobalt(II)acetylacetonat Komplexe dargestellt. Als Coliganden werden Acetylacetonat, Trifluoroacetylacetonat und Hexafluoroacetylacetonat genutzt. Die neutralen Komplexe können mit allen Liganden L1-L7 erhalten werden. Zur besseren Übersicht werden jedoch im Folgenden nur die Komplexe der Liganden L5-L7 betrachtet. Alle Verbindungen zeigen eine intensiv rote Färbung. Das UV-Vis Spektrum der Komplexe ist unabhängig vom Coliganden sehr ähnlich. Lediglich die Wahl des Liganden führt zu geringen Änderungen in den Spektren. Die UV-Vis Spektren der Verbindungen zeigen ausschließlich Absorptionsbanden im UV Bereich. Dabei sind in Komplexen mit L5 und L6 jeweils zwei Banden erkennbar. Sie liegen im Falle von L5 bei 230 nm und 294 nm und sind im Komplex mit L6 nur leicht auf 223 nm und 280 nm, mit einer leichten Schulter bei 323 nm ,verschoben. Die Banden können primär auf die jeweiligen Liganden zurückgeführt werden, da sie im Vergleich zum freien Liganden nur sehr leicht verschoben sind. Die Komplexe, die den Ligand L7 beinhalten, zeigen drei Banden im UV Bereich. Sie liegen bei 215 nm, 280 nm und 331 nm. Auch hier können die Banden auf den Liganden zurückgeführt werden. Die UV-Vis Spektren der Acetylacetonatkomplexe sind in Abbildung 64 dargestellt.

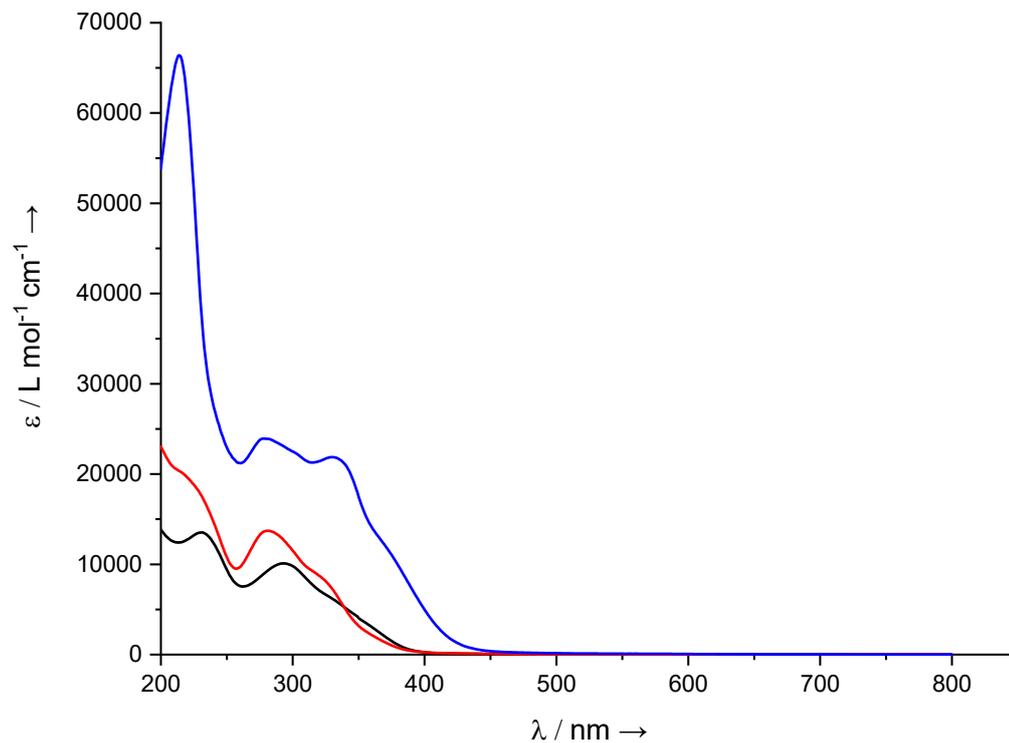


Abbildung 64 UV-Vis Spektren (MeCN) der Acetylacetonat-Cobalt-Komplexe von L5 (schwarz), L6 (rot) und L7 (blau).

Anders als auf die optischen Eigenschaften haben die Coliganden einen deutlichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften. Beispielhaft sind in Abbildung 65 die Cyclovoltammogramme der L6 Komplexe mit den verschiedenen Acetylacetonaten dargestellt.

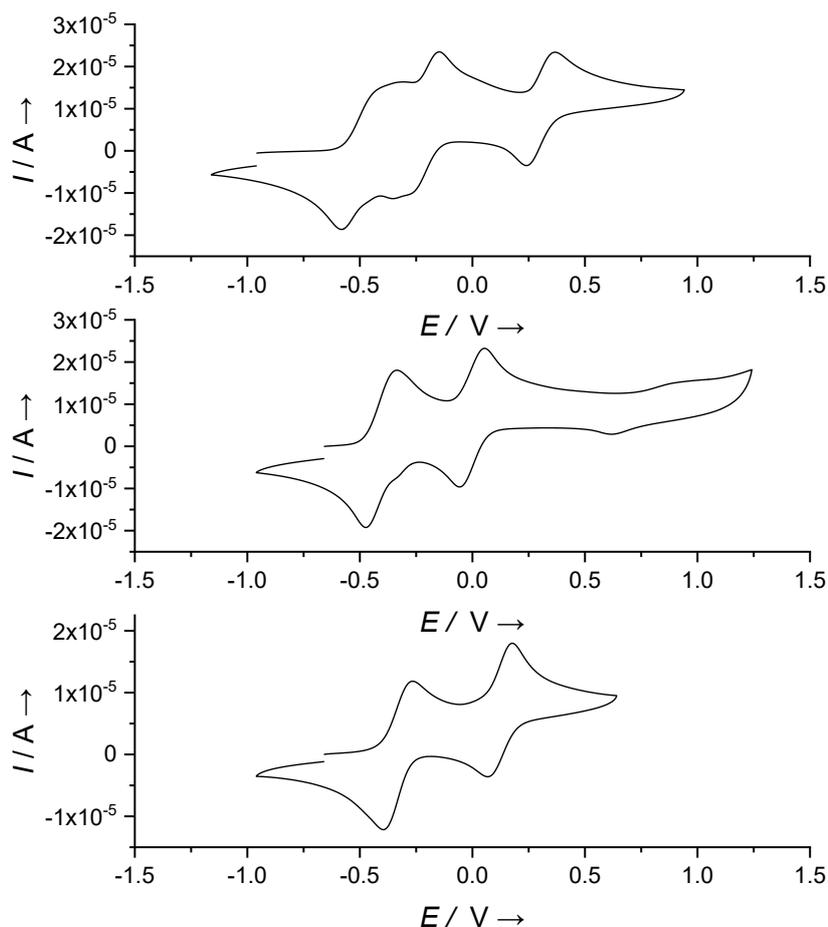


Abbildung 65 Cyclovoltammogramme der Cobalt-L6 Komplexe mit Acetylacetonat $[L6Co(acac)_2]$ (oben), Trifluoroacetylacetonat $[L6Co(tfacac)_2]$ (mitte) und Hexafluoroacetylacetonat $[L6Co(hfacac)_2]$ (unten).

Die Acetylacetonatkomplexe zeigen jeweils drei reversible Redoxprozesse, während Komplexe mit Trifluoroacetylacetonat Coliganden lediglich zwei reversible Übergänge sowie einen nicht eindeutig reversiblen Übergang zeigen. Dieser letzte Übergang bei hohen Spannungen ist zudem stark abhängig vom Liganden. Die Oxidationsbanden sind jeweils sehr breit und weniger intensiv als die zugehörigen Reduktionsbanden, was für eine instabile Verbindung nach der dritten Oxidation des Komplexes spricht. Dies geht sogar so weit, dass im $L5Co(tfacac)_2$ Komplex keine dritte Oxidation, sondern nur die Reduktion erkennbar ist. Hexafluoroacetylacetonatkomplexe zeigen nur zwei reversible Redoxprozesse. Eine dritte Oxidation des Komplexes findet entweder nicht statt oder liegt außerhalb des in DCM möglichen Messbereichs (vgl. Tabelle 12).

Tabelle 12 Halbwertspotentiale der verschiedenen Cobaltacetylacetonatkomplexe mit den Liganden L5-7.

Coligand	$E_{1/2}(\text{L5CoX})$ (E_{ox}) [V]	$E_{1/2}(\text{L6CoX})$ (E_{ox}) [V]	$E_{1/2}(\text{L7CoX})$ (E_{ox}) [V]
acac	-0,32 (-0,29)	-0,46 (-0,33)	-0,47 (-0,40)
	-0,04 (0,03)	-0,25 (-0,15)	-0,13 (-0,06)
	0,40 (0,46)	0,31 (0,37)	0,37 (0,42)
tfacac	-0,29 (-0,24)	-0,41 (-0,36)	-0,36 (-0,29)
	0,06 (0,10)	0,01 (0,05)	0,10 (0,16)
	0,68 (irrev.)	0,75 (0,86)	0,68 (0,77)
hfacac	-0,19 (-0,13)	-0,33 (-0,27)	-0,23 (-0,15)
	0,19 (0,24)	0,13 (0,18)	0,24 (0,32)

Der steigende Anteil an Fluoratomen in den Komplexen zeigt deutliche Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe. Dies ist zum Beispiel im dritten Redoxschritt erkennbar, der zunächst ohne Fluoratome deutlich reversibel abläuft, dann mit dem Coliganden Trifluoroacetylacetonat eher irreversibel wird und schließlich mit Hexafluoracetylacetonat nicht mehr stattfindet. Zusätzlich dazu erhöhen sich mit steigendem Fluoranteil die gesamten Halbstufenpotentiale. Dies ist auf die veränderten Donoreigenschaften der Coliganden zurückzuführen. Die Elektronendonorfähigkeit des Acetylacetonats wird durch den -I-Effekt der Fluoratome verringert, was die Struktur und damit die Eigenschaften des gesamten Cobaltkomplexes inklusive des Guanidinliganden verändert.^[80]

Die Trifluoroacetylacetonat und Hexafluoracetylacetonat Komplexe zeigen von L5 bis L7 eine größere Potentialdifferenz zwischen den ersten beiden Redoxschritten. Dieser lineare Anstieg ist für die Acetylacetonatkomplexe nicht beobachtbar. Der Komplex $[\text{L6Co}(\text{acac})_2]$ zeigt mit 0,21 V die geringste Differenz zwischen dem ersten und dem zweiten Redoxprozess. Die Oxidations- und Reduktionsbanden dieses Komplexes sind sehr viel breiter als bei anderen Komplexen, was darauf

hindeuten könnte, dass die jeweiligen Redoxprozesse nicht eindeutig dem Liganden oder dem Cobaltzentrum zuzuordnen sind. Wird die Differenz der Redoxpotentiale im Vergleich zwischen den Coliganden betrachtet, nimmt sie zwischen den beiden Redoxprozessen mit der Zunahme an Fluoratomen zu. Die extremste Änderung erfolgt dabei beim Wechsel von Acetylacetonat auf Trifluoroacetylacetonat. Der weitere Wechsel auf den Hexafluoroacetylacetonat Coliganden sorgt jedoch nur noch für eine geringere Erhöhung der Potentialdifferenz.

Die große Potentialdifferenz in den L7Cobalt Komplexen deckt sich mit der großen Potentialdifferenz im reinen Liganden. Dies deutet darauf hin, dass die ersten beiden Redoxprozesse auf die Liganden zurückzuführen sind.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte DCM Lösung erhalten werden. Die daraus resultierenden Festkörperstrukturen (Abbildung 67) sind sich strukturell sehr ähnlich.

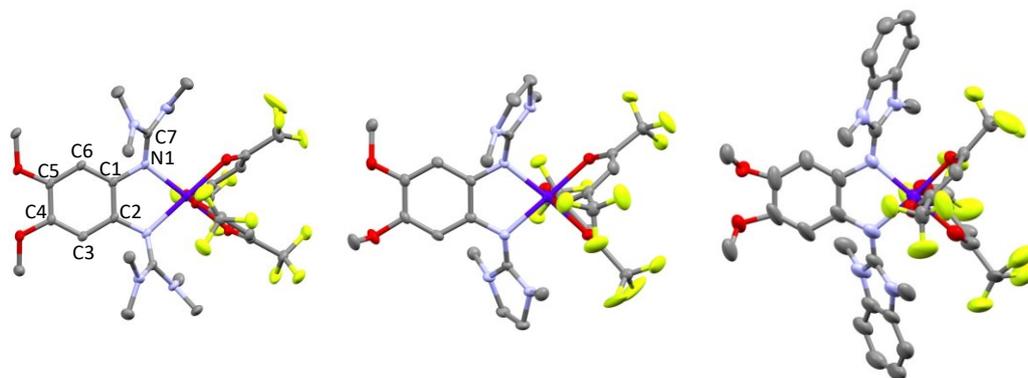


Abbildung 66 Hexafluoroacetylacetonatkomplexe mit den Liganden L5-L7. $[L5Co(hfacac)_2]$ (links), $[L6Co(hfacac)_2]$ (mitte) und $[L7Co(hfacac)_2]$ (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, O rot, F gelb, Co dunkelblau.

Die Cobalt(II)-Atome sind jeweils oktaedrisch koordiniert. Der Ligand koordiniert, wie für GFA üblich, über die Iminostickstoffe mit einer Bindungslänge von etwa 2,1 Å zum Metallzentrum. Die Acetylacetonat-Coliganden bleiben mit den Sauerstoffatomen an das Cobaltzentrum koordiniert. Die C=N

Doppelbindung verlängert sich durch die Koordination auf etwa 1,32 Å (Ligand ca. 1,29 Å). Damit sind die C–N Bindungslängen um das zentrale C Atom etwa gleich lang (vgl. Tabelle 13). Dies wird durch die starke Metall-Ligandbindung mit σ - und π -Bindungsanteilen erklärbar.^[30]

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) der Hexafluoroacetylacetonat Komplexe mit den Liganden L5-L7.

Bindung	Co(hfacac) ₂ L5	Co(hfacac) ₂ L6	Co(hfacac) ₂ L7
N1–C1	1,413(2)	1,406(3)	1,406(3)
N1–C7	1,328(2)	1,324(3)	1,324(3)
N2–C7	1,347(2)	1,349(3)	1,349(3)
N3–C7	1,364(2)	1,359(3)	1,359(3)

Die weiteren Bindungslängen im Guanidin ändern sich durch die Koordination nicht.

Einfache Oxidation der Cobaltkomplexe

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Cobaltkomplexe auch chemisch oxidiert werden können.^[69] Eine einfache Oxidation zeigt, dass diese abhängig von den Coliganden entweder ligandenzentriert oder metallzentriert ablaufen kann.^[80]

Die Synthese dieser einfach oxidierten Spezies erfolgt ausgehend von den neutralen Cobaltkomplexen mit Ferroceniumhexafluorophosphat als Oxidationsmittel. Die bei der Synthese entstehenden einfach oxidierten Komplexe zeigen bereits optisch unterschiedliche Eigenschaften, so nehmen sie Farben von grün über braun bis rot an. Die Aufnahme von UV-Vis Spektren in Acetonitril bestätigt die unterschiedlichen Eigenschaften. Im UV Bereich zeigen die Spektren verschiedene Banden, die auf die jeweiligen Liganden zurückzuführen sind. Im Vis Bereich zwischen 500 nm und 800 nm sind breite Banden erkennbar, die für die Farbigkeit der Komplexe verantwortlich sind.

Ein wichtiger Hinweis darauf, ob es sich bei den jeweiligen Oxidationen um eine liganden- oder eine metallzentrierte Oxidation handelt, ist das Auftreten einer Bande im Bereich von 450 nm bis 480 nm. Diese deutet auf das Vorhandensein eines einfach oxidierten Liganden hin, was bereits durch die Redox titration des freien Liganden gezeigt wurde (vgl. Abbildung 32). Alle einfach oxidierten Komplexe mit Trifluoroacetylacetonat und Hexafluoroacetylacetonat als Coliganden weisen diese Banden im UV-Vis Spektrum auf und liegen somit in Lösung als Cobalt(II)-Komplexe mit einem einfach oxidierten, radikalischen Ligand vor (vgl. Abbildung 67).

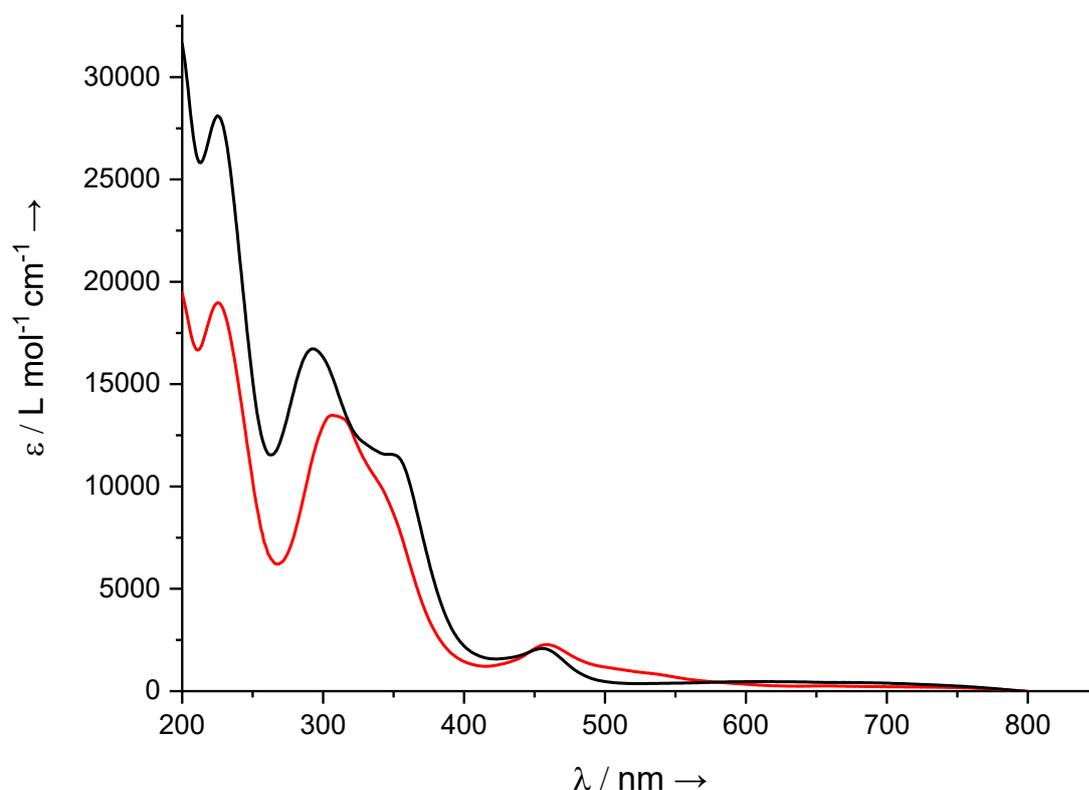


Abbildung 67 UV-Vis Spektren (MeCN) der einfach oxidierten L6-Cobaltkomplexe mit Trifluoroacetylacetonat (schwarz) und Hexafluoroacetylacetonat (rot).

Die Oxidationsprodukte der Acetylacetonatkomplexe zeigen nicht diese eindeutigen Ergebnisse (vgl. Abbildung 68).

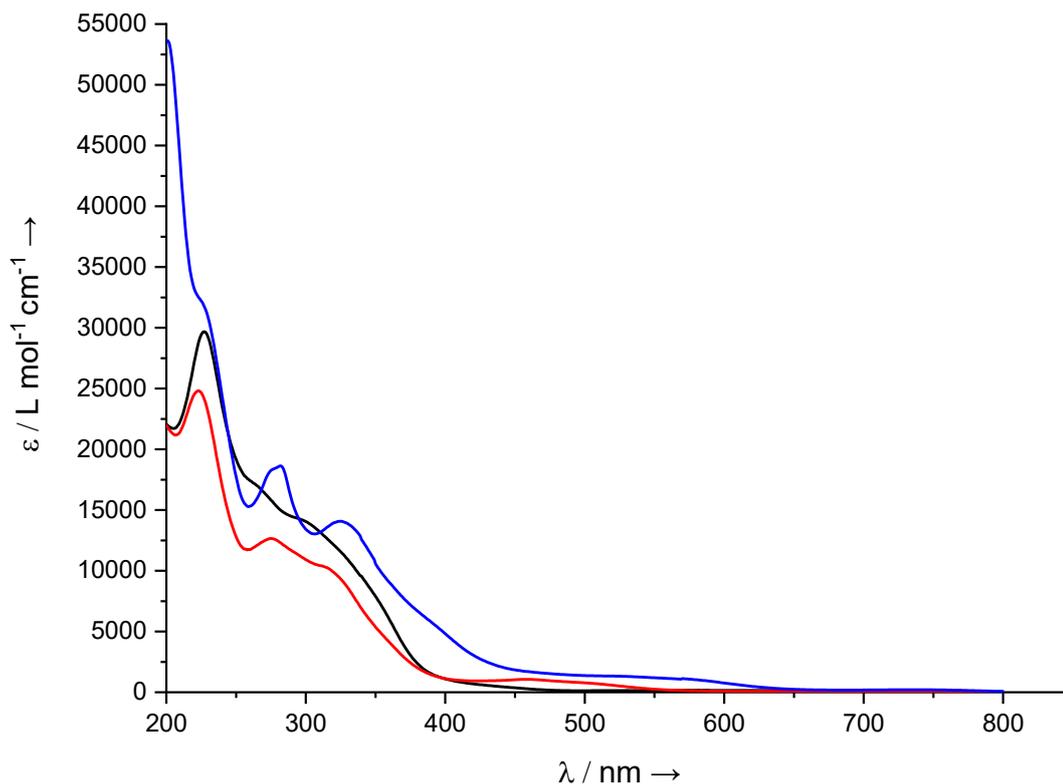
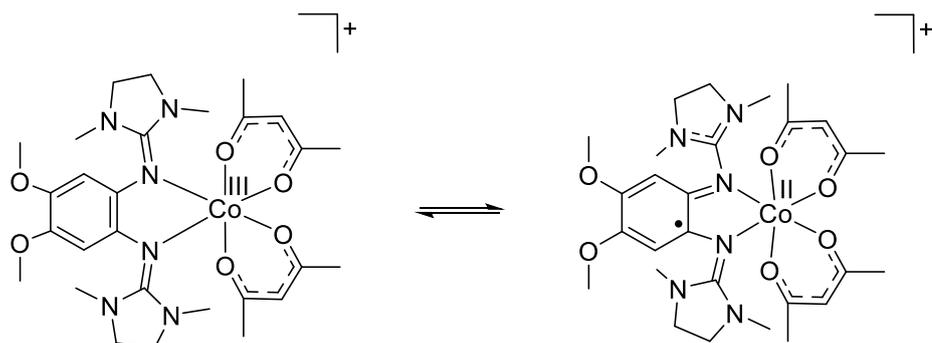


Abbildung 68 UV-Vis Spektren (MeCN) der einfach oxidierten Acetylacetonat-Cobalt-Komplexe von L5 (schwarz), L6 (rot) und L7 (blau).

Das Oxidationsprodukt des Komplexes $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$ zeigt keine Bande in diesem Bereich, was bedeutet, dass es sich nach der Oxidation in Acetonitril um einen Cobalt(III) Komplex handelt, und der Ligand in neutralem Zustand vorliegt. Das UV-Vis Spektrum von $[\text{L6Co}(\text{acac})_2]^+$ zeigt eine sehr breite Bande zwischen 400 nm und 500 nm, die darauf hindeuten könnte, dass eine Elektromerie vorliegt, da weder eindeutig eine metallzentrierte Oxidation (keine Bande in diesem Bereich) noch eine ligandenzentrierte Oxidation (scharfe Bande bei etwa 450 nm) erkennbar ist. Die breite Bande könnte darauf hindeuten, dass der Komplex in Lösung zwischen der elektronischen Struktur $[\text{L6}^+\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^+$ und $[\text{L6Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2]^+$ wechselt (vgl. Schema 42). Das UV-Vis Spektrum von $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L7}]^+$ zeigt eine breite Bande bei 350 nm-450 nm. Die Bande wird zudem von einer sehr breiten Bande bei 550 nm überlagert, wodurch nicht erkennbar ist, ob es eine für die Oxidation des Liganden sprechende Bande gibt.



Schema 42 Mögliche Strukturen des Komplexes $[L6Co(acac)_2]^+$.

Auf Basis des UV-Vis Spektrums kann demnach nicht identifiziert werden, ob es sich bei der Oxidation des Komplexes um eine liganden- oder eine metallzentrierte Oxidation handelt. Die Oxidation der Acetylacetonatkomplexe führt demnach zur Bildung von Komplexen, die gegebenenfalls eine Elektromerie in Lösung aufweisen. Die Verbindungen mit Trifluoroacetylacetonat und Hexafluoroacetylacetonat als Coliganden zeigen auch in der Festkörperstruktur, dass es sich um Cobalt(II)-Verbindungen mit einem oxidierten Ligand handelt (Abbildung 69).

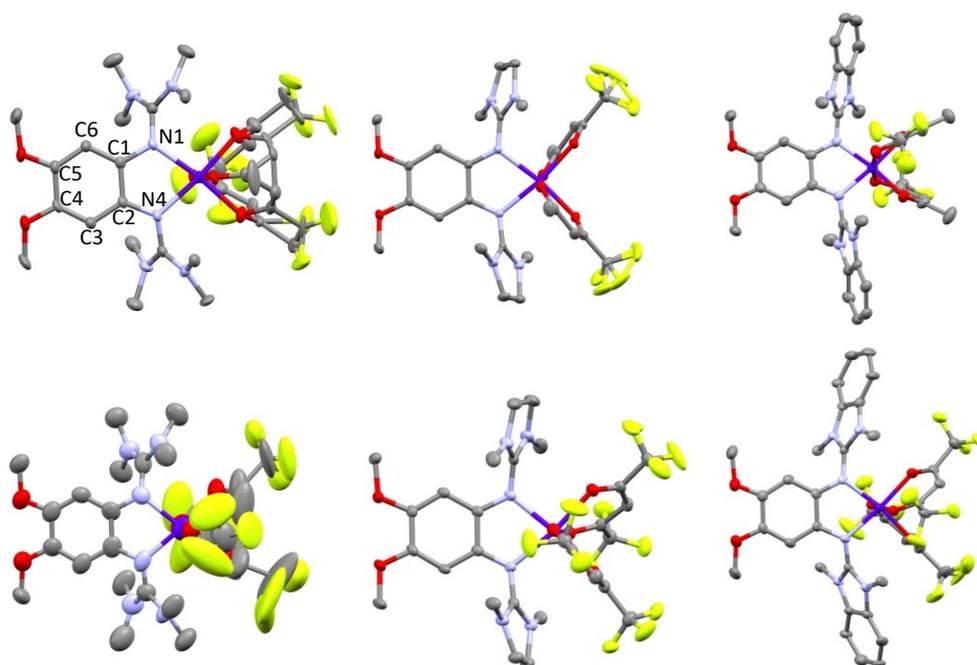


Abbildung 69 Oxidierte Trifluoro- und Hexafluoroacetylacetonatkomplexe mit den Liganden L5-L7. Reihe oben $[L5Co(tfacac)_2]^+$ (links), $[L6Co(tfacac)_2]^+$ (mitte) und $[L7Co(tfacac)_2]^+$ (rechts) und Reihe unten $[L5Co(hfacac)_2]^+$ (links), $[L6Co(hfacac)_2]^+$ (mitte) und $[L7Co(hfacac)_2]^+$ (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome, Gegenionen und kokristallisierte Lösungsmittel dargestellt. Die

Ergebnisse und Diskussion

Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, O rot, F gelb, Co dunkelblau.

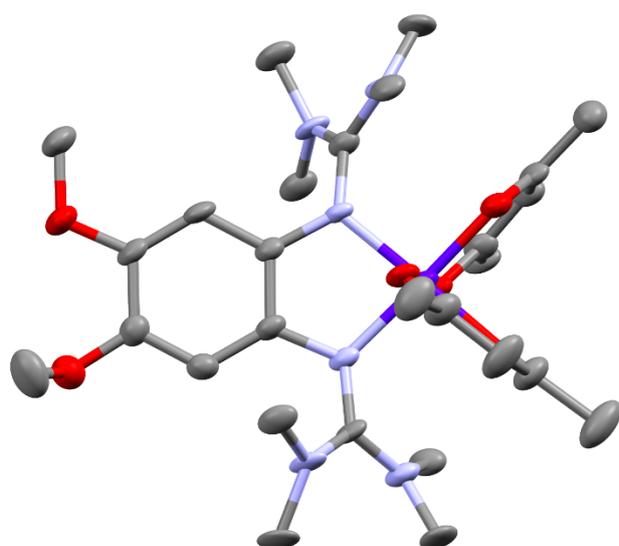
Die Bindungslängen im Aromaten werden zwischen C1–C2 und C4–C5 elongiert auf etwa 1,440 Å und zwischen C3–C4 und C5–C6 deutlich verkürzt auf 1,370 Å. In einem Aromaten würde eine Bindungslänge von 1,400 Å erwartet werden.^[69] Die Verlängerung der Bindungen zeigt den Aromatizitätsverlust, der mit der Oxidation des Liganden einhergeht. Die Planarität des C6-Ringes bleibt trotz des Aromatizitätsverlustes erhalten. Ausgewählte Bindungslängen der einfach oxidierten Hexafluoroacetylacetonat Komplexe sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14 Vergleich einer Bindungslängenauswahl von mit [Co(hfacac)₂L5]⁺, [Co(hfacac)₂L6]⁺ und [Co(hfacac)₂L7]⁺.

Bindung	[Co(hfacac) ₂ L5] ⁺	[Co(hfacac) ₂ L6] ⁺	[Co(hfacac) ₂ L7] ⁺
C1–C2	1.467(15)	1.450(3)	1.459(9)
C1–C6	1.407(15)	1.400(3)	1.422(9)
C2–C3	1.379(13)	1.417(3)	1.404(9)
C3–C4	1.384(14)	1.374(3)	1.374(10)
C4–C5	1.457(15)	1.442(4)	1.453(10)
C5–C6	1.368(13)	1.368(4)	1.369(9)
Co1–N1	2.085(9)	2.092(2)	2.123(5)
Co1–N4	2.102(8)	2.095(2)	2.088(5)
N1–C1	1.357(12)	1.350(3)	1.353(8)
N1–C7	1.343(13)	1.366(3)	1.345(8)
N2–C7	1.321(11)	1.323(4)	1.350(8)
N3–C7	1.359(12)	1.333(3)	1.358(8)

Die Bindungslängen zwischen Cobalt und den Iminstickstoffen bleibt im Vergleich zur neutralen Verbindung konstant, was zeigt, dass es sich auch nach der Oxidation um einen Cobalt(II) Komplex handelt.^[69] Es liegt demnach eine ligandenzentrierte Ein-Elektronen-Oxidation im Komplex im Festkörper vor.

Die Ergebnisse der Festkörperstrukturanalyse, der UV-Vis Spektren und der elektrochemischen Oxidation stimmen überein und deuten bei den Trifluor- und Hexafluoroacetylacetonatkomplexen auf einen ligandenzentrierten Übergang zwischen neutraler und einfach oxidiertes Spezies hin. Die einfach oxidierten Acetylacetonatkomplexe können lediglich mit L5 kristallisiert werden. Die Struktur und ausgewählte Bindungslängen dieser Verbindung sind in Abbildung 70 dargestellt.



Bindung	[Co(acac) ₂ L5] ⁺
C1–C2	1.404(15)
C1–C6	1.409(15)
C2–C3	1.374(13)
C3–C4	1.406(14)
C4–C5	1.375(15)
C5–C6	1.388(13)

Abbildung 70 Festkörperstruktur und ausgewählte Bindungslängen von [Co(acac)₂L5]⁺. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome, Gegenionen und kokristallisierte Lösungsmittel dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, O rot, Co dunkelblau.

Die Struktur und Bindungslängen zeigen, dass die einfach oxidierte [Co(acac)₂L5]PF₆ Verbindung im Festkörper in Form eines Cobalt(III)-Atoms und eines neutralen Liganden vorliegt. Die beiden anderen einfach oxidierten Acetylacetonatkomplexe konnten nicht kristallisiert werden. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Strukturen in Lösung nach den Ergebnissen aus der UV-Vis Spektroskopie als Gemisch der beiden möglichen Elektromere vorliegen, was eine Kristallisation erschweren würde.

Von besonderem Interesse ist das temperaturabhängige Verhalten der oxidierten Verbindungen im Festkörper, da eine von äußeren Einflüssen wie der Temperatur gesteuerte Elektromerie neue Möglichkeiten für vielseitige Anwendung bietet. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP, def2-TZVP) deuten darauf hin, dass

besonders die Trifluoracetylacetonatkomplexe mit den Liganden L6 und L7 für eine Elektromerumwandlung zwischen einem *high-spin* $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^+(\text{tfacac})]^+$ und einem *low-spin* $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}(\text{tfacac})]^+$ geeignet sind. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen ist mit Energieunterschieden von 7 beziehungsweise 3 kJmol^{-1} minimal.

Zur temperaturabhängigen Bestimmung der magnetischen Eigenschaften werden SQUID Messungen durchgeführt (vgl. Abbildung 71). Für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tfacac})_2\text{L6}]^+$ wurde ein χT Wert von $2,74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 300 K und für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tfacac})_2\text{L7}]^+$ ein χT Wert von $2,58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ gemessen, welche auf eine Spinmultiplizität von 5 mit einem Cobalt(II) Zentralatom und einem einfach oxidierten Liganden hindeutet. Diese Werte liegen geringfügig niedriger als der durch das Curie Gesetz berechnete Wert für χT von $3,001 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $S = 2$. Dies kann auf den Einfluss der Liganden zurückgeführt werden. Die χT -Werte der Komplexe sinken bis 50 K leicht ab auf $2,16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L6}(\text{tfacac})_2]^+$ und $2,45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L7}(\text{tfacac})_2]^+$. Ab einer Temperatur von 15 K nimmt der χT -Wert drastisch ab bis auf einen Wert von $0,54 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (L6) und $0,85 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (L7) bei einer Temperatur von 2 K. Die Reduktion des χT -Werts bei niedrigen Temperaturen kann auf verschiedene Einflüsse zurückzuführen sein. Dazu gehören Parameter wie Spin-Bahn-Kopplung, Ligandenfeld, magnetische Kopplung oder Elektromerie. Auf Grund der Vielzahl der möglichen Einflüsse kann keine eindeutige Aussage über die magnetische Struktur der Komplexe bei niedrigen Temperaturen getroffen werden. Wahrscheinlich ist jedoch, dass die Komplexe auch bei niedrigen Temperaturen als Cobalt(II) Komplex mit einem einfach oxidierten Liganden vorliegen.

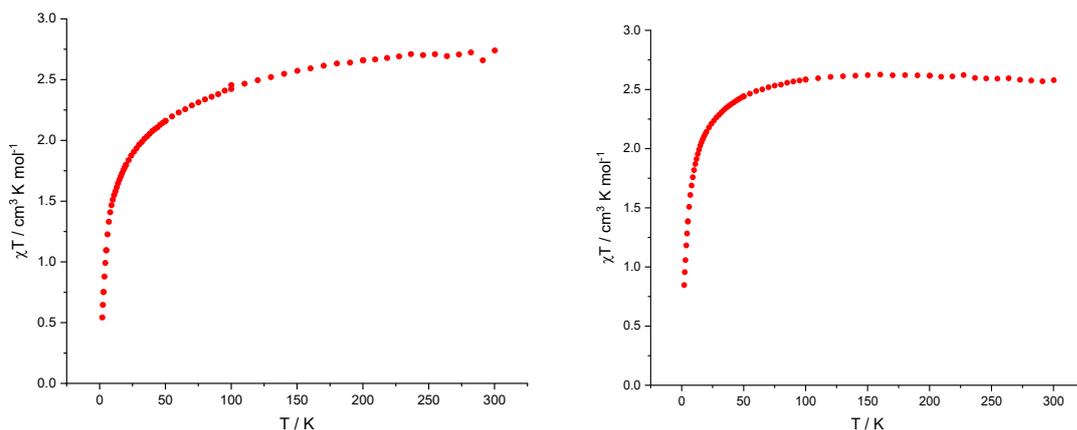


Abbildung 71 Plot der magnetometrischen (SQUID) Daten für $[\text{Co(II)(tfacac)}_2\text{L6}]\text{PF}_6$ und $[\text{Co(II)(tfacac)}_2\text{L7}]\text{PF}_6$ im Temperaturbereich 2-300 K, gemessen bei 50 mT.

Im UV-Vis kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob die Verbindungen $[\text{L6Co(acac)}_2]^+$ und $[\text{L7Co(acac)}_2]^+$ in Lösung als Cobalt(II)-Komplex mit einem radikalischen Liganden oder als Cobalt(III)-Komplex mit neutralem Ligand vorliegt. Aus diesem Grund werden magnetometrische Messung der Festkörper dieser Komplexe durchgeführt (vgl. Abbildung 72)

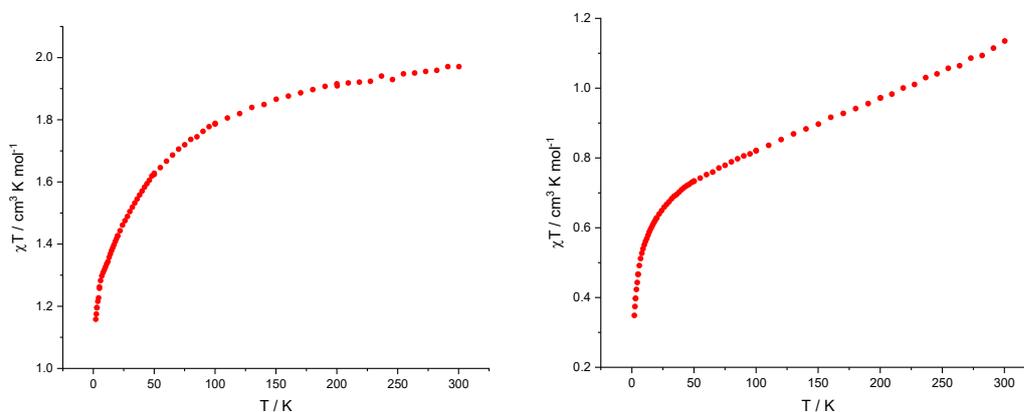


Abbildung 72 Plot der magnetometrischen (SQUID) Daten für $[\text{Co(acac)}_2\text{L6}]\text{PF}_6$ und $[\text{Co(acac)}_2\text{L7}]\text{PF}_6$ im Temperaturbereich 2-300 K, gemessen bei 50 mT.

Die Messungen zeigen bei 300 K jeweils deutlich niedrigere χT -Werte ($1,98 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für L6 und $1,19 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für L7) als für einen Cobalt(II)-Komplex mit radikalischem Ligand erwartet werden würde ($3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), aber höhere, als für einen Cobalt(III)-Komplex mit neutralem Ligand zu erwarten wären. In beiden Fällen sinkt der χT -Wert bis 50 K zunächst langsamer und danach sehr stark ab, bis er bei 4 K einen Wert von $1,16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für L6 und $0,33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für L7 annimmt. Der beobachtete Abfall der Kurven bis 50 K

unterscheidet sich demnach deutlich von den zuvor durchgeführten Messungen der Trifluoroacetylacetonatkomplexe. Während diese über den Temperaturverlauf bis 50 K annähernd einen konstanten χ_T -Wert aufweisen, fallen die Werte in den entsprechenden Acetylacetonatkomplexen deutlich ab. Dies könnte darauf hindeuten, dass im Falle der beiden Acetylacetonatkomplexe tatsächlich eine Elektromerrie im Festkörper beobachtet werden kann. Die unterschiedlichen χ_T -Werte bei 300 K könnten dann ein Indiz für einen unterschiedlichen Anteil der zwei Elektromere $[L^+Co^{II}(acac)_2]^+$ und $[LCo^{III}(acac)_2]^+$ sein.

3. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde durch das gezielte Design redoxaktiver Guanidinliganden Einfluss auf die elektronische Struktur von Kupfer- und Cobaltkomplexen genommen und diese gezielt beeinflusst.

Um Einfluss auf die elektronische Struktur zu nehmen, ist es notwendig die Tetraguanidine zu modifizieren, beispielsweise durch eine Weiterfunktionalisierung am Benzolgerüst. In Abbildung 73 sind die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen mit einer solchen Funktionalisierung am Tetraguanidinofunktionalisierten Aromaten dargestellt.

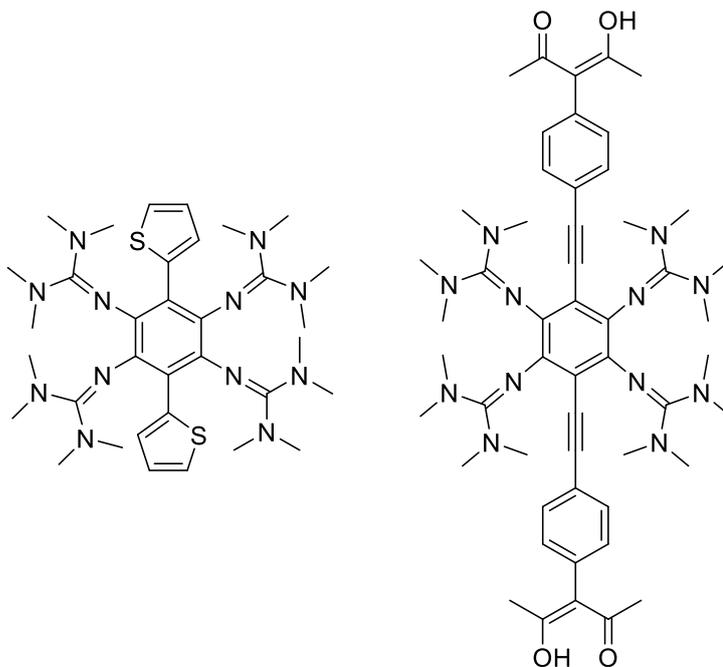


Abbildung 73 Zielmoleküle der Funktionalisierung an Tetraguanidinofunktionalisierten Aromaten.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass am GFA befindliche Alkylgruppen mit Hilfe einer Sonogashirakupplung funktionalisiert werden können. Eine zusätzliche Funktionalisierung der Alkylgruppen durch eine Borylierung mit Dicyclohexylborontriflat ist nicht möglich. Statt einer Bindung an das Alkin wird das Bor durch die Guanidinogruppen komplexiert. Zudem konnte gezeigt werden, dass vor der Guanidinylierung mittels einer Stillekupplung zusätzliche Thiophengruppen in den GFA eingebracht werden können. Auf Grund

der hohen Oxidationsempfindlichkeit der Edukte und der guten Komplexbildeneigenschaften der GFA sind diese Synthesen jedoch nur in geringem Maßstab und einem hohen Anteil an Nebenprodukten möglich. Eine Verbesserung der Synthese könnte möglicherweise durch die Einführung anderer Guanidinogruppen erreicht werden.

Zur Komplexierung von Metallen besser geeignet sind aromatische Bisguanidine, wie die in dieser Arbeit dargestellten Liganden L1-7. Diese Liganden unterscheiden sich in ihrem Rückgrat und in ihrer Guanidinofunktion (vgl. Abbildung 74).

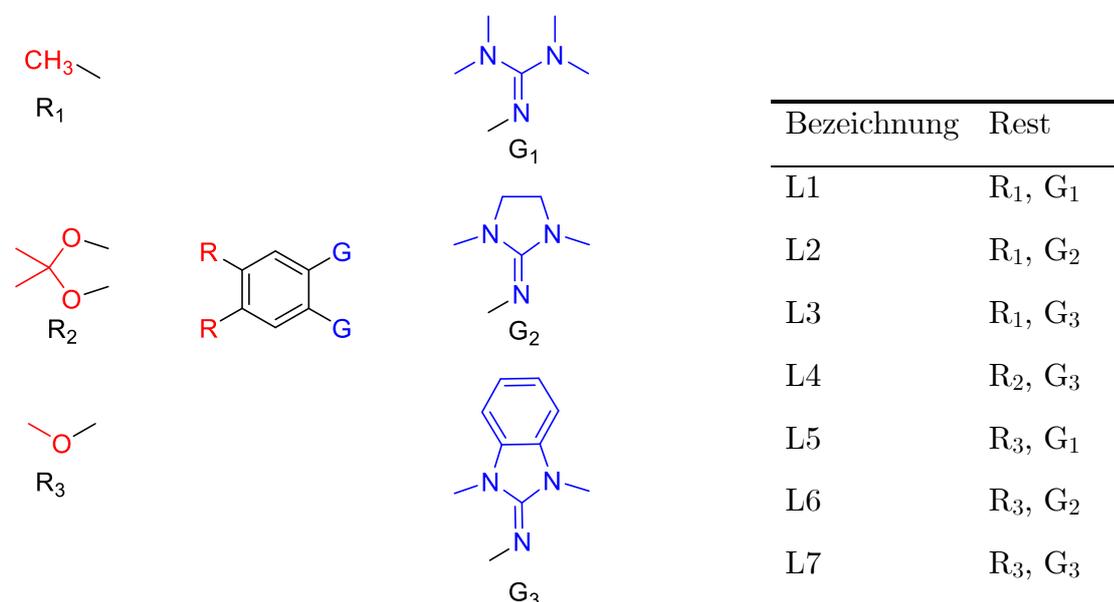
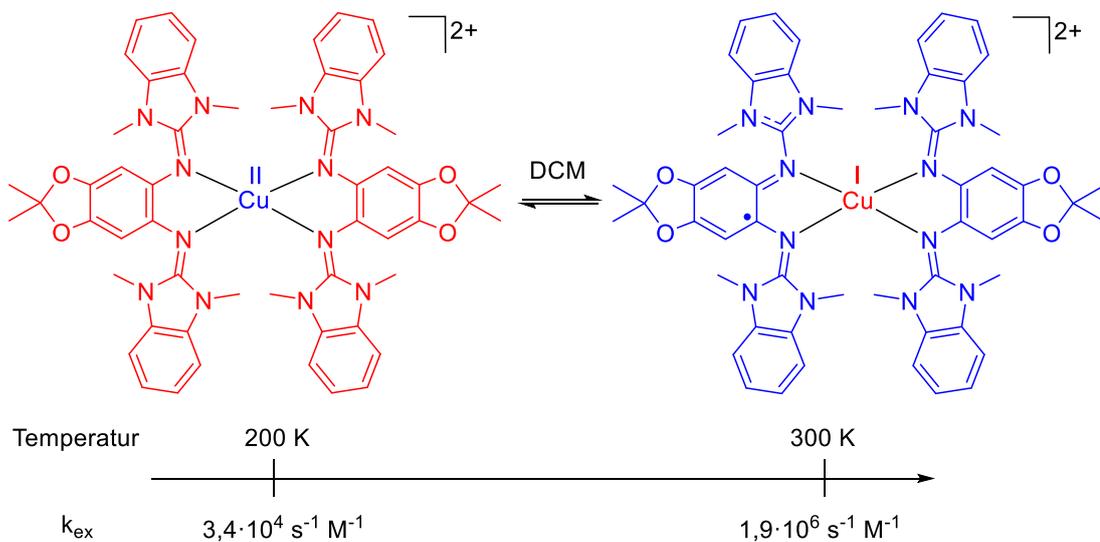


Abbildung 74 Übersicht über die Bisguanidinliganden L1-7. Rot, verschiedene Rückgratvarianten; blau Guanidinvarianten.

Die Bisguanidine lassen sich jeweils aus *o*-Diaminobenzol mit dem entsprechenden Rückgrat darstellen. Abhängig von Rückgrat und Guanidinofunktion zeigen diese GFA unterschiedliches Redoxverhalten. Dabei wird sowohl das Potential der Ein/Zwei-Elektronenoxidationsschritte im CV, als auch die Lage der Redoxbanden zueinander beeinflusst. Alle Liganden zeigen reversible Redoxbanden und weisen, bis auf L5, jeweils zwei reversible Ein-Elektronen-Schritte auf. Der Ligand L5 zeigt nur einen Zwei-Elektronen-Schritt.

Die Liganden können nicht nur wie für GFA bereits untersucht späte Übergangsmetalle koordinieren, sondern auch das erste Mal ein frühes Übergangsmetall wie Vanadium. Diese Komplexe sind allerdings nicht redoxaktiv, weshalb der Fokus auf die späten Übergangsmetalle wie Kupfer und Cobalt gelegt wurde.

Mit L1-7 können Kupferkomplexe synthetisiert und im Hinblick auf intramolekulare Elektronentransferprozesse systematisch im Festkörper, in Acetonitril und in Dichlormethan untersucht werden. Temperaturabhängige Elektromerrie wurde für zwei Komplexe mit identischer Kupfer-Guanidin Bindung, aber unterschiedlicher Substituenten, beobachtet. Es konnte das erste Beispiel für einen definierten, stabilen, einkernigen Kupferkomplex dargestellt werden, welcher über einen Temperaturbereich nahe Raumtemperatur (200-300 K) eine quantitative Elektromerrie zeigt (vgl. Schema 43).



Schema 43 Temperaturabhängige Elektromerrie und Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit des Komplexes $[\text{CuL}_4\text{2}]^{2+}$.

Bei Raumtemperatur liegt in DCM das reaktive Kupfer(I)-Elektromer mit oxidiertem, radikalischem Ligand vor, während unterhalb von 200 K das Kupfer(II)-Elektromer mit reduzierten, neutralen Liganden vorliegt. Das Verhältnis der Elektromere in Abhängigkeit von der Temperatur konnte aus der Doppelintegration der ESR-Signale bestimmt werden. Dies ermöglicht die Abschätzung der Enthalpie- und Entropieunterschiede zwischen den beiden

Elektromeren. Die großen Unterschiede hinsichtlich der Enthalpie- und der Entropieänderung im Zuge der Elektromerie konnte nicht durch interne Parameter, wie das Redoxpotential, erklärt werden. Dies unterstreicht die Bedeutung des Lösungsmittelleffektes. Während die mit der Elektromerie verbundene Enthalpiedifferenz zumindest teilweise mit den Unterschieden in den Redoxpotentialen der redoxaktiven Bisguanidinliganden übereinstimmt, wird die Entropieänderung durch den Lösungsmittelleffekt dominiert.

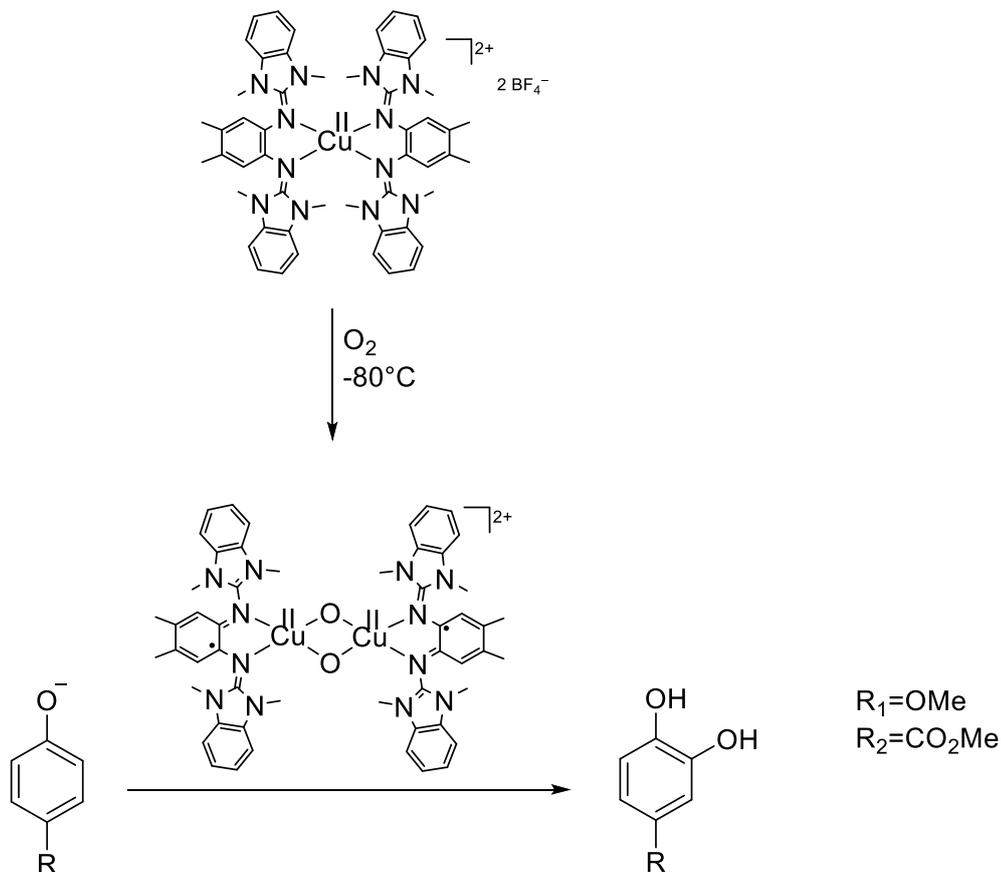
Die Elektromerie kann genutzt werden, um die Redoxaktivität von Kupferkomplexen zu beeinflussen. In einer systematischen Analyse wurden die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten der diamagnetischen, monokationischen Kupfer(I)-Komplexe der Liganden L1-7 und der entsprechenden paramagnetischen, dikationischen Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ Linienverbreiterung bestimmt. Die sich unterscheidenden elektronischen Strukturen der paramagnetischen, dikationischen Komplexe beeinflussen die Elektronenaustauschgeschwindigkeit stark.

Die diamagnetischen Komplexe, die bei Raumtemperatur in DCM ausschließlich als Kupfer(II)-Elektromer vorliegen (L1-3 und L5), zeigen dabei die langsamste Elektronenaustauschgeschwindigkeit mit ihren Äquivalenten Kupfer(I)-Komplexen ($k_{\text{ex}} = 4,7 \cdot 10^4 - 6,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$). Für die paramagnetischen Komplexe der Liganden L6 und L7 wurde bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Elektromer bestimmt. Die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem Kupfer(I)-Elektromerenanteil bis hin zu dem L4 Komplex, in dem ausschließlich das Kupfer(I)-Elektromer vorliegt und der eine Geschwindigkeit von $1,9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ aufweist.

Im Falle von den L4 Komplexen stellt sich in DCM ein temperaturabhängiges Gleichgewicht ein, in dem bei 200 K nur noch das Kupfer(II)-Elektromer vorliegt. Dementsprechend nimmt die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur ab, bis auf einen mit den L1-3 und L5 Komplexen (bei Raumtemperatur) vergleichbaren Wert von $k_{\text{ex}} = 3,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (vgl. Schema 43).

Wird die gleiche Messung für die Komplexe des Liganden L3 durchgeführt, zeigt sich im Ergebnis, dass die Geschwindigkeiten sich angleichen ($k_{\text{ex}} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$). Die Elektromerrie kann demnach genutzt werden, um die Redoxreaktivität von Kupferkomplexen in großem Maßstab einzustellen.

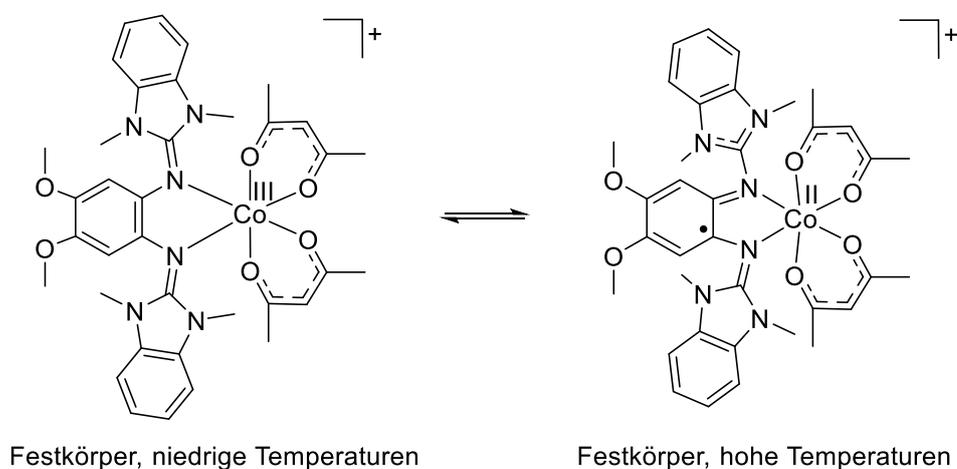
Sowohl die dargestellten Kupfer(I)- als auch Kupfer(II)-Komplexe reagieren mit Disauerstoff. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in erster Linie reaktive Dikupfer-bis-(μ -oxo)-Komplexe gebildet werden. Abhängig von den Guanidinogruppen bildet der Komplex, entweder durch Ligandenoxidation (Tetramethylharnstoff), oder durch Protonen aus dem Lösungsmittel (Benzimidazolharnstoff), einen stabilen Dikupfer-bis-(μ -hydroxy)-Komplex. Der aktive Dikupferkomplex ist nur bei tiefen Temperaturen stabil. Im aktiven Zustand sind die Komplexe mit Benzimidazolguanidinresten dazu geeignet Natriumphenolate zum jeweiligen Catechol zu oxidieren (vgl. Schema 44).



Schema 44 Schematische Darstellung der Umsetzung von Phenolaten zu den entsprechenden Catecholen mit Hilfe von katalytisch aktiven Kupfer-Sauerstoffkomplexen.

Werden die Sauerstoffkomplexe der Liganden L3 und L4 im Hinblick auf ihre Reaktivität verglichen, zeigt sich wieder, dass der L4 Komplex, der auch zuvor als mononuklearer Komplex die größte Reaktivität aufweist, die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

Neben der Darstellung der Kupferkomplexe konnten ebenfalls Komplexe mit verschiedenen Cobaltacetylacetonaten dargestellt werden. Auf Grund ihrer reversiblen Oxidierbarkeit, lassen sich auch die einfach oxidierten Komplexe dieser Verbindungen darstellen. Dabei zeigen besonders die Acetylacetonatkomplexe der Liganden L6 und L7 ein interessantes Verhalten. Während die entsprechenden Trifluoroacetylacetonatkomplex über den gesamten Temperaturbereich (4-300 K) als Cobalt(II)-Komplex mit einem radikalischen Liganden vorliegen, weisen die Acetylacetonatkomplexe von L6 und L7 eine temperaturabhängige Veränderung ihrer elektronischen Struktur auf. SQUID-Messungen zeigen eine stetige Abnahme des Cobalt(II)-Anteils mit sinkender Temperatur (vgl. Schema 45).



Schema 45 Verschiedene elektronische Strukturen des Komplexes $[L7Co(acac)_2]^+$.

Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem von *Lohmeyer et al.* beobachteten, bei dem die Acetylacetonatkomplexe immer als Cobalt(III)-Komplexe vorlagen und lediglich bei zweifach oxidierten Komplexen mit Trifluoroacetylacetonat-Coliganden eine temperaturabhängige Änderung der elektronischen Struktur vermutet wurde.^[14,80] Womit erstmals in einem Acetylacetonatkomplex ein solches Verhalten beobachtet werden konnte.

All diese Ergebnisse zeigen, dass sowohl in Kupfer-, als auch in Cobaltkomplexen das Design der Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur der Komplexe hat. Mit Hilfe der hier dargestellten Liganden lassen sich die elektronischen Eigenschaften solcher Komplexe sowohl über das Lösungsmittel als auch über die Temperatur gezielt steuern.

4. Experimenteller Teil

4.1. Verwendete Chemikalien und Analytikmethoden

4.1.1 Allgemeines

Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Alle Chemikalien wurden wie vom Hersteller erhalten ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Liganden, die nicht eigenständig synthetisiert wurden, lagen bereits im Arbeitskreis vor.

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Reaktionen in einer Atmosphäre aus getrocknetem Argon, nach Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden aus einem MBraun Solvent Purification System entnommen und mit der *freeze-pump-thaw*-Methode entgast. Die Aufbewahrung erfolgte über Molsieb (4 Å).

4.1.2 Methoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten BRUKER Avance DPX 200, BRUKER Avance II 400, BRUKER Avance III 600 und BRUKER 600 Ultrashield system aufgenommen. Die Messungen erfolgten soweit nicht anders angegeben bei 298 K.

Massenspektrometrie (HR-ESI-MS)

Alle Massenspektren wurden an einem BRUKER ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR in der Abteilung für Massenspektrometrie des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen.

Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden durch das Mikroanalytische Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit den Geräten vario EL und vario MICRO cube von der Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis Spektren wurden mit einem Varian Cary 5000 Spectrophotometer aufgenommen. Die Messungen wurden als verdünnte Lösungen (ca. 10^{-5} mol L⁻¹) in Quarzglas-Küvetten durchgeführt.

Fluoreszenzspektroskopie

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

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektren wurden an einem BRUKER Alpha FTIR-Spektrometer auf einem ATR-Kristall aufgenommen.

Cyclovoltammetrie (CV)

Die Cyclovoltammogramme wurden mit dem Gerät Metrohm Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat aufgenommen. Die Messungen erfolgten gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode. Zudem werden eine Carbon und eine Platinelektrode genutzt. (*n*-Bu)₄N(PF₆) wurde als Leitsalz (0,1 M) verwendet. Die Messungen werden auf Ferrocen/Ferrocenium referenziert.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturen wurden an einem BRUKER D8 Venture^[123] bei 100 K oder 120 K aufgenommen und mit APEX III und IV bearbeitet.^[124] Die Einkristalle

wurden der Mutterlauge entnommen und in perfluoriertem Polyetheröl auf einer Nylonschlaufe gemessen. Zur Messung wurde Mo-K α -Strahlung und der Detektor Photon III verwendet. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mithilfe des Programms OLEX2^[125], wobei SHELXT^[126,127] und SHELXL^[127,128] zum Lösen und Verfeinern implementiert wurden.

Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

ESR-Spektren (X-Band 9,63 GHz) wurden an einem BRUKER Elexsys E500 ESR-Spektrometer mit dem ER4116DM CW dual mode resonator durchgeführt. Die Messungen bei Raumtemperatur (298 K) und die Tieftemperaturmessungen von Feststoffen wurden in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von etwa 1 mm, welche keine eigenen ESR-Signale zeigen, durchgeführt. Bei den Tieftemperaturmessungen in Lösung wurde die Probe direkt im ESR-Quarzglasröhrchen gemessen und die Tieftemperatureinheit ER 4112HV-CF58nc In-Cavaty Crygen Free VT System verwendet.

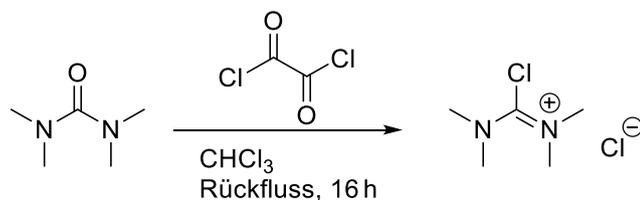
Quantenchemische Rechnungen

Die in dieser Arbeit aufgeführten quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Softwarepaket *ORCA* in der aktuellen Version 5 durchgeführt.^[129] Strukturoptimierungen fanden mit dem Funktional B3-LYP statt.^[130] Als Basissätze wurde def2-TZVP verwendet.^[131] Die durch Strukturoptimierung erhaltenen Strukturen wurden einer Frequenzanalyse unterzogen, um das Vorliegen eines globalen Energieminimums der Potentialenergiehyperfläche zu bestätigen.

4.2. Synthesevorschriften

4.2.1. Synthese der aktivierten Harnstoffe

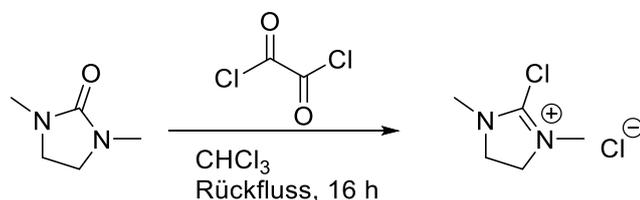
Synthese von Chloro-N,N,N',N' tetramethylformamidiniumchlorid^[48]



Tetramethylharnstoff (3,30 mL, 27,5 mmol, 1,00 äq.) wird in Chloroform (20 mL) vorgelegt. Anschließend wird zu dem Gemisch langsam Oxalylchlorid (12,0 mL, 142 mmol, 5,00 äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 16 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3·20 ml) gewaschen. Das farblose Produkt Chloro- N,N,N',N'tetramethylformamidiniumchlorid wird in Acetonitril (27,0 mL, 1,00 M) gelöst und bei -20 °C gelagert. Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

¹H-NMR (199,87 MHz, CDCl₃): $\delta = 3,79$ (s, 12H, CH₃) ppm.

Synthese von Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid^[73]

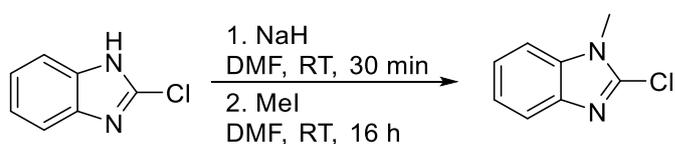


1,3-Dimethylimidazolin-2-on (2,70 mL, 25,0 mmol, 1,00 äq.) wird in Chloroform (20 mL) vorgelegt. Anschließend wird zu dem Gemisch langsam Oxalylchlorid (10,5 mL, 123 mmol, 5,00 äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 16 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3·20 mL)

gewaschen. Das farblose Produkt wird in Acetonitril (25,0 mL, 1,00 M) gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

$^1\text{H-NMR}$ (199,87 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 3,79$ (s, 6H, CH_3), 3,79 (s, 4H, CH_2) ppm.

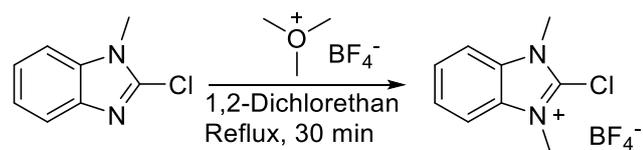
Synthese von 2-Chloro-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol^[56]



Natriumhydrid (248 mg, 10,3 mmol, 1,05 äq) werden in DMF (10 mL) suspendiert und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 2-Chloro-1*H*-benzo[*d*]imidazol (1,50 g, 9,80 mmol, 1,00 äq) wird portionsweise zugegeben, wobei sich eine Lösung bildet. Sie wird für weitere 15 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird Methyljodid (0,650 mL, 10,3 mmol, 1,05 äq) zugetropft, das Eisbad entfernt und die Reaktion für weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf Wasser (110 mL) gegeben wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt. Das Präzipitat wird filtriert, mit Wasser (3·30 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet (1,16 g, 9,96 mmol, 71 %). Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

$^1\text{H-NMR}$ (199,87 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7,76\text{-}7,72$ (m, 1H, CH_{Ar}), 7,32-7,27 (m, 3H, CH_{Ar}), 3,79 (s, 3H, CH_3) ppm.

Synthese von 2-Chloro-1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium(BF₄)^[55]

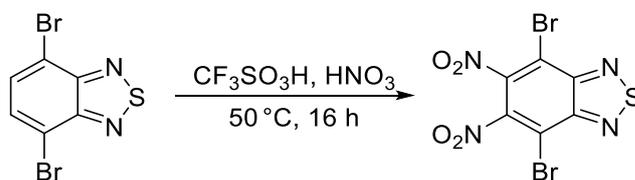


2-Chloro-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol (1,18 g, 7,10 mmol, 1,00 äq) wurde in 1,2-Dichloroethan (7,5 ml) gelöst und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (1,21 g, 8,20 mmol, 1,15 äq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min refluxiert und im Anschluss über Nacht bei $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Das Präzipitat wurde filtriert und mit einem kalten Lösungsmittelgemisch (1,2-Dichloroethan:Diethylether, 10:1, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3·3 ml) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet (1,77 g, 6,60 mmol, 93 %). Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

¹H-NMR (199,87 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): $\delta = 8,10\text{-}8,05$ (m, 2H, CH_{Ar}), 7,80-7,76 (m, 2H, CH_{Ar}), 4,26 (s, 6H, CH₃) ppm.

4.2.2. Synthese der Tetraguanidinfunktionalisierten Aromaten

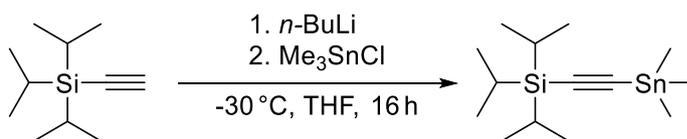
Synthese von 4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol^[117]



Trifluormethansulfonsäure (10,6 ml, 120 mmol, 11,8 äq.) wird vorgelegt und bei 0 °C unter starkem Rühren Salpetersäure (1,30 ml, 28,6 mmol, 2,80 äq.) zugetropft. Es bildet sich eine viskose Masse, zu der über einen Zeitraum von 30 min 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol (3,00 g, 10,2 mmol, 1,00 äq.) portionsweise zugegeben wird. Die dunkelgelbe Lösung wird für 16 h bei 50 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird auf Eiswasser (20 g) gegeben, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Es wird unter Rühren mit Natronlauge (25 %ig, ca. 20 ml) neutralisiert, wodurch die Lösung von gelb nach rot umschlägt, und der Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird mit wenig Eiswasser gewaschen und anschließend aus Ethanol (ca. 150 ml) umkristallisiert. Das gelbe Produkt wird abfiltriert und mit kaltem Ethanol (25 ml) gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 2,66 g, (6,88 mmol, 67 %) Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

¹³C-NMR (150,90 MHz): δ (DMSO-d₆) = 152,0; 144,2; 111,9 ppm.

Synthese von Triisopropylsilyl(trimethylstannyl)ethin^[117]



Triisopropylsilylacetylen (4,50 g, 5,50 mL, 25,0 mmol, 1,00 äq.) und THF (50 mL) werden auf -30 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 15 min wird *n*-Butyllithium (2,5 M in *n*-Hexan, 10,0 mL, 25,0 mmol, 1,00 äq.) zugetropft. Es wird 15 min bei

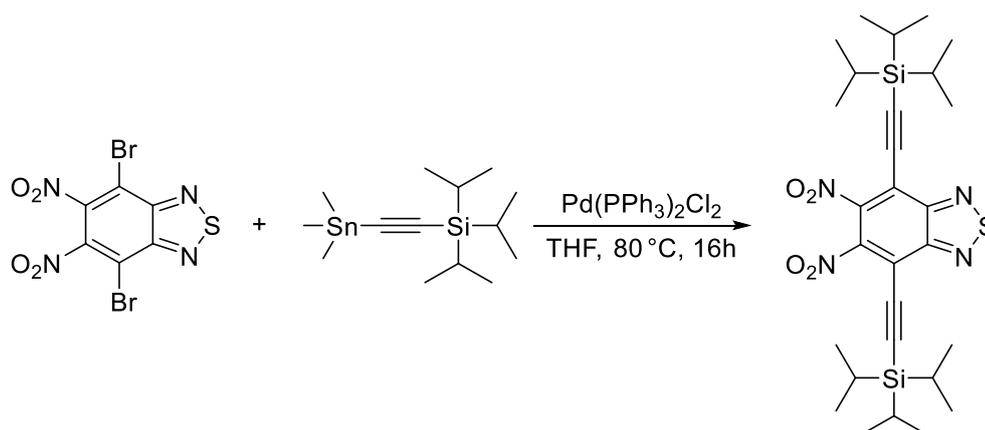
Experimenteller Teil

-30 °C weiter gerührt und anschließend Trimethylzinnchlorid (1 M in THF, 25,0 mL, 25,0 mmol, 1,00 äq.) zugegeben und das gelbliche Reaktionsgemisch für 30 min in der Kälte gerührt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und rührt anschließend für eine weitere Stunde. Es wird *n*-Hexan (100 mL) zugegeben, wodurch sich eine Trübung einstellt. Es wird mit Wasser (25 mL) gewaschen, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das gelbliche Rohprodukt mittels Vakuumdestillation aufgereinigt (2. Fraktion, Kopftemperatur ca. 110 °C bei 4·10⁻² mbar). Das farblose, flüssige Produkt wird in einer Ausbeute von 7,01 g (20,3 mmol, 81 %) erhalten. Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

¹H-NMR (399,89 MHz): δ (Chloroform-d₁) = 1,07 (s, 21 H); 0,28 (s, 9 H) ppm.

¹³C-NMR (100,55 MHz): δ (Chloroform-d₁) = 115,3; 113,7; 18,8; 11,3; -7,4 ppm.

Synthese von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethinyl]-2,1,3-benzothiadiazol^[117]



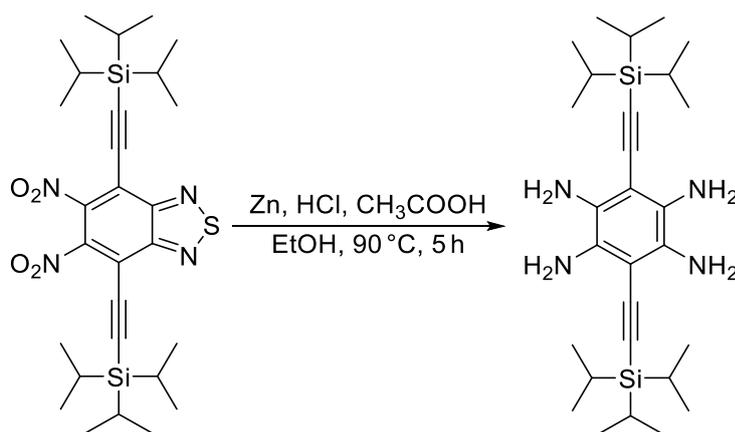
4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol (2,46 g, 6,40 mmol, 1,00 äq.), Triisopropylsilyl- (trimethylstannyl)ethin (5,10 g, 14,8 mmol, 2,30 äq.) und [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0,460 g, 0,640 mmol, 0,100 äq.) werden in 80 mL THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h unter Rückfluss gerührt, wodurch eine dunkle Reaktionslösung erhalten wird. Das Lösungsmittel wird

unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, PE:DCM = 8:1 → 4:1). Das Produkt wird als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 3,46 g (5,90 mmol, 92 %) erhalten. Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

¹H-NMR (600,13 MHz): δ (Dichlormethan-d₂) = 1,18 (m, 42H) ppm.

¹³C-NMR (150 92 MHz): δ (Dichlormethan-d₂) = 153,7; 146,2; 115,6; 113,2; 95,5; 18,9; 11,7 ppm.

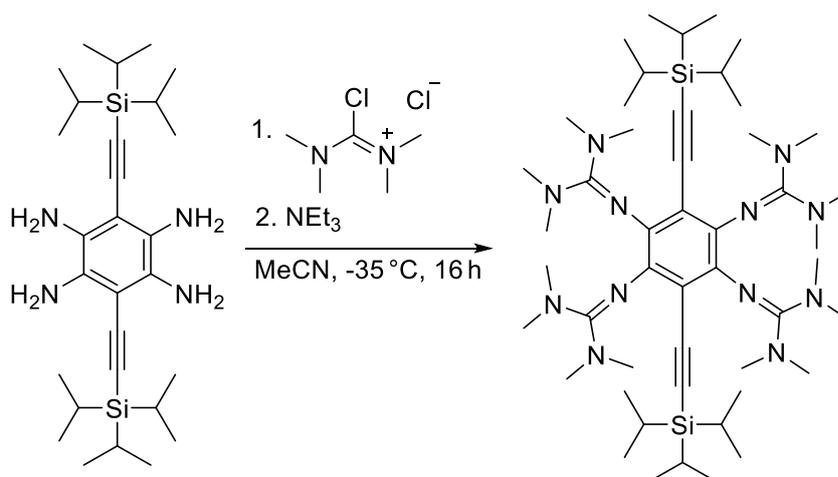
Synthese von 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis[(triisopropylsilyl)ethinyl]-benzol^[117,71]



5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethinyl]-2,1,3-benzothiadiazol (650 mg, 1,11 mmol, 1,00 äq.) und Zinkpulver (1,42 mg, 22,2 mmol, 20,0 äq.) werden vorgelegt und mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol (50 mL), Eisessig (12 mL) und Salzsäure (1 M, 6 mL) versetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Nutzung im Ultraschallbad entgast. Die grüne Suspension wird für 5 h bei 90 °C unter Rückfluss gerührt, wodurch eine deutliche Gelbfärbung auftritt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 200 mL 5%ige NaOH gegeben. Der pH-Wert wird mit 10%iger NaOH auf einen Wert von 6-7 eingestellt. Das Gemisch wird mit Diethylether (6 · 20 mL) extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es wird 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-146

bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]-benzol als gelb-brauner Feststoff erhalten. Aufgrund seiner Empfindlichkeit wird er ohne weitere Aufreinigung in der anschließenden Guanidinylierung eingesetzt.

Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bis-[(triisopropylsilyl)ethynyl]-benzol (Bis-TIPS-ethynyl-ttmgb)^[72]

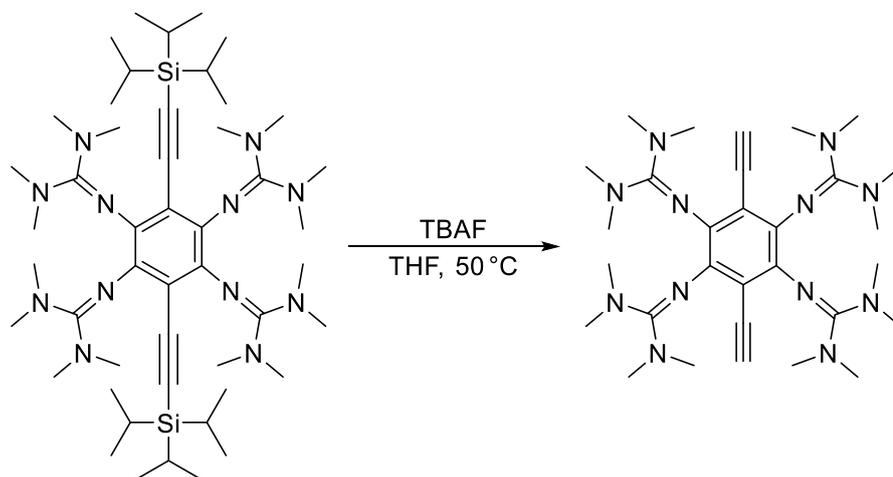


Zu 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis- [(triisopropylsilyl)ethynyl]benzol (550 mg, 1,10 mmol, 1,00 äq.) wird bei -35 °C langsam eine gekühlte Lösung Chloro-N,N,N',N'-tetramethylformamidiniumchlorid (1,00 M Lösung in Acetonitril, 8,80 mL, 8,80 mmol, 8,00 äq.) gegeben. Die Suspension wird für 30 min gerührt und anschließend Triethylamin (2,30 mL, 16,5 mmol, 15,0 äq.) tropfenweise zugegeben. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension sofort auf dunkelbraun bis schwarz. Das Reaktionsgemisch wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, wobei aus der dunkelbraunen Lösung ein neongelber Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C gekühlt und anschließend filtriert. Der verbleibende Feststoff wird mit kaltem Acetonitril ($2 \cdot 5\text{ mL}$) gewaschen und in HCl (10%ig, 8 mL) aufgenommen. Dies führt zu einer farblosen Lösung, die erneut filtriert wird. Das Filtrat wird mit NaOH (25 %ig) versetzt, bis ein pH-Wert von 14 erreicht wird, wobei ein leuchtendgelber Feststoff ausfällt welcher mit THF ($8 \cdot 20\text{ mL}$) extrahiert wird, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten

organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit kaltem Acetonitril gewaschen (396 mg, 0,440 mmol, 40 %). Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

$^1\text{H-NMR}$ (399,89 MHz): δ (Toluol- d_8) = 2,71 (s, 48H), 1,22 (s, 36H), 1,11 (sept, 6H) ppm.

Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bis-(ethinyl)-benzol (Bis-ethinyl-ttmgb)^[72]

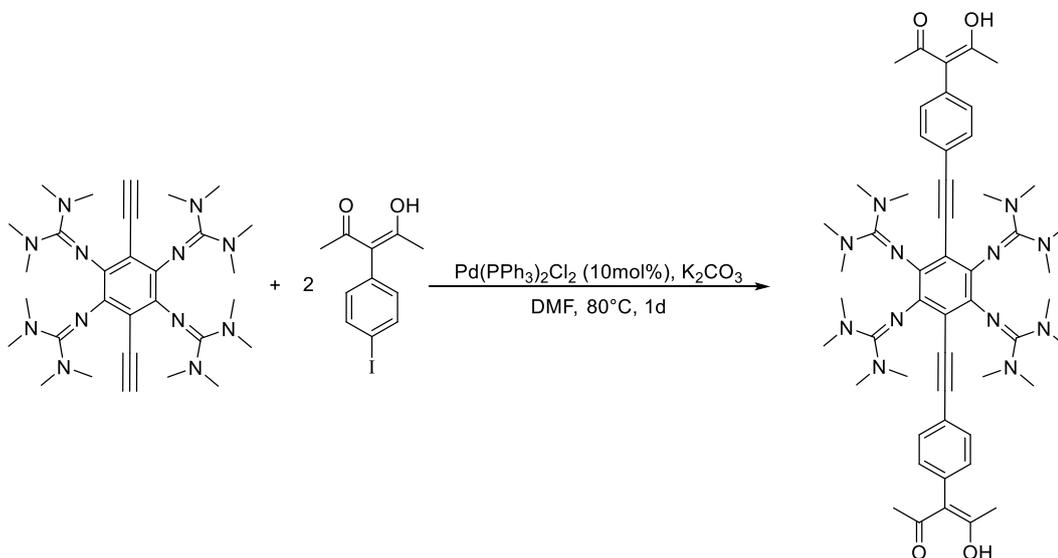


Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb (400 mg, 0,448 mmol, 1,00 äq.) wird in THF (15 mL, 50 °C) gelöst. Tetrabutylammoniumfluorid (1,00 mL, 1,00 mmol, 1,00 M in THF, 2,20 äq.) wird zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei 50 °C gerührt. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Nach umkristallisieren in Toluol (18 mL) wird das Produkt als gelbe Kristalle erhalten (203 mg, 0,350 mmol, 78 %). Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

$^1\text{H-NMR}$ (399,89 MHz): δ (DCM- d_2) = 3,05 (s, 2H), 2,74 (s, 48H) ppm.

Experimenteller Teil

Synthese von 2',2'',2''',2''''-(3,6-bis((4-((Z)-2-hydroxy-4-oxopent-2-en-3-yl)phenyl)ethynyl)benzene-1,2,4,5-tetrayl)tetrakis(1,1,3,3-tetramethylguanidine)



Bis-Ethynyl-ttmgb (17,0 mg, $3,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq.), 4-Iodophenylacetylacetonat^[132] (21,0 mg, $7,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 2,30 äq.), Kaliumcarbonat (5 mg) und [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (10,0 mg, 10,0 mol%) werden in DMF (3 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort intensiv rot und wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Anschließend wird es auf Raumtemperatur abgekühlt und Wasser (3 mL) zugegeben. Das Gemisch wird mit Ethylacetat (5 · 5 mL) extrahiert. Dabei färbt sich das Ethylacetat orange-braun. Es enthält den deaktivierten Katalysator. Die wässrige Phase wird unter vermindertem Druck getrocknet und in DCM (3 mL) aufgenommen, wobei ein farbloser Rückstand (K₂CO₃) zurückbleibt. Die verbleibende Lösung wird mit Wasser (5 · 3 mL) extrahiert, wobei sich die wässrige Phase grün färbt und intensiv türkis fluoresziert. Die DCM Phase ist nach der Extraktion rot und fluoresziert nicht. In der wässrigen Phase befindet sich der protonierte GFA und in DCM befindet sich ein Gemisch aus dem neutralen GFA und dem überschüssigen 4-Iodophenylacetylacetonat. Zur vollständigen Deprotonierung des GFA wird dieser mit NaOH gefällt und mit DCM (3 · 3 mL) extrahiert (5,00 mg, $5,41 \cdot 10^{-3}$ mmol, 18 %).

$^1\text{H-NMR}$ (399,89 MHz, D_2O): $\delta = 7,55$ (s, 4H), 6,25 (s, 4H) 3,00-2,84 (m, 48H), 1,85 (s, 12H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,55 MHz, D_2O): $\delta = 228,22, 164,89, 123,26, 111,38, 91,10, 39,39-36,88, 31,35, 23,22$ ppm, quartäre C werden nicht detektiert.

HR-ESI MS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet 927,5716, beobachtet 927,4152.

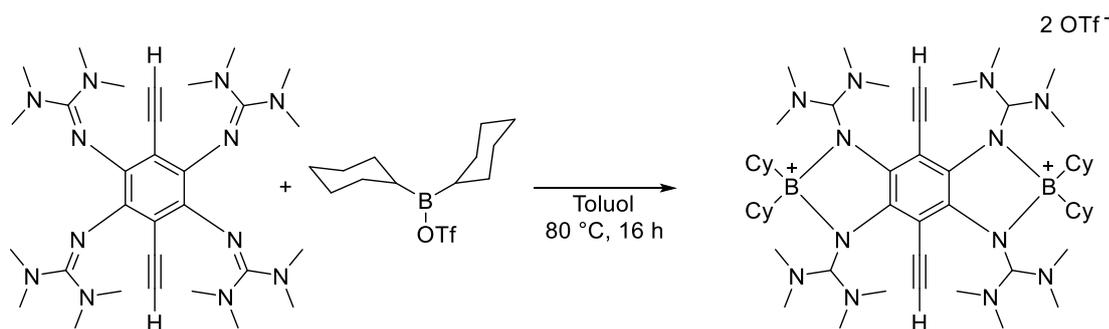
UV-Vis (H_2O): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 294 ($6,66 \cdot 10^4$), 585 ($0,03 \cdot 10^4$) nm.

UV-Vis (DCM): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 258 ($7,90 \cdot 10^4$), 297 ($8,24 \cdot 10^4$), 381 ($7,02 \cdot 10^4$), 462 ($3,56 \cdot 10^4$) nm.

Fluoreszenz ($1,96 \cdot 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$, H_2O , 1 cm, $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$.

Fluoreszenz ($1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$, DCM, 1 cm, $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}$.

Synthese von 1,3,5,7-tetrakis(bis(dimethylamino)methyl)-2,2,6,6-tetracyclohexyl-4,8-diethynyl-1,2,3,5,6,7-hexahydrobenzo[1,2-d:4,5-d']bis([1,3,2]diazaborole)-2,6-diyliumtri_ at



Bisethynylttmgb (17,0 mg, 29,4 μmol , 1,00 äq) und Dicyclohexylborantriflat (22,0 mg, 67,6 μmol , 2,30 äq) in 2,00 mL werden in Toluol bei 80 °C für 16 h gerührt. Dabei scheidet sich ein rotes Öl an der Gefäßwand ab. Die gelbe Lösung wird abgenommen und das Öl in 1 mL THF gelöst, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Die überstehende rote Lösung wird abgenommen und in der Kälte

Experimenteller Teil

kristallisiert. Das Produkt (8,00 mg, 8,56 μmol , 29 %) wird als rote Kristalle gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (399,89 MHz, MeCN-d_3): $\delta = 3,85$ (s, 2H), 2,89 (s, 12H), 2,77 (s, 14H), 2,72 (s, 10H), 2,55 (s, 10H), 1,57-1,53 (m, 8H), 1,42-1,40 (m, 7H), 1,24 (s, 7H), 1,02-0,98 (m, 8H), 0,90-0,89 (m, 6H), 0,67-0,55 (m, 8H) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128,30 MHz, DCM-d_2): $\delta = 32,90$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,55 MHz, MeCN-d_3): $\delta = 163,93$, 141,79, 123,71, 120,52, 106,02, 90,17, 77,45, 44,40, 42,01, 41,61, 41,03, 30,06, 30,00, 28,89, 28,42 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (367,27 MHz, MeCN-d_3): $\delta = -79,26$ ppm.

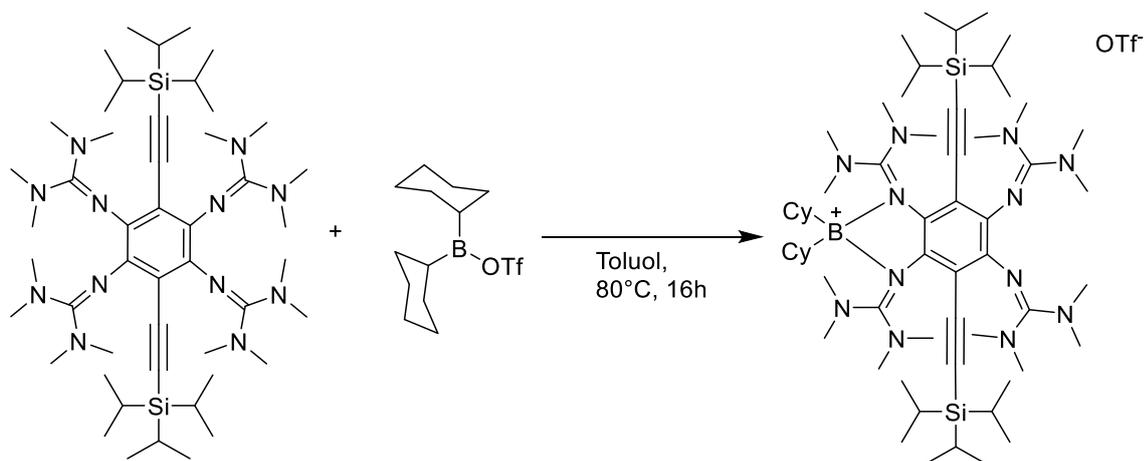
HR-ESI MS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet 1081,7421, beobachtet 1081,7436.

UV-Vis (H_2O): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 279 ($1,83 \cdot 10^4$), 306 ($1,88 \cdot 10^4$), 350 ($0,82 \cdot 10^4$), 456 ($0,57 \cdot 10^4$) nm.

Fluoreszenz ($1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$, THF, 1 cm, $\lambda_{\text{ex}} = 349 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): $E_{1/2} = -1,26$ (-1,326/-1,193), -0,596 (irrev.), 0,464 (irrev.), 0,956 (irrev.), 1,205 (irrev.) V.

Synthese von 1,3,5,7-tetrakis(bis(dimethylamino)methylene)-2,2,6,6-tetracyclohexyl-4,8-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-1,2,3,5,6,7-hexahydro-2H,3H,5H,6H-benzo[1,2-d:5,4-d']bis([1,3,2]diazaborole)-1,7-diumtri_ at



Bis-TIPS-ethynyl-ttmgb (26,7 mg, 29,4 μmol , 1,00 äq) und Dicyclohexylborantriflat (22,0 mg, 67,6 μmol , 2,30 äq) in 2,00 mL werden in Toluol bei 80 °C für 16 h gerührt. Dabei scheidet sich ein rotes Öl an der Gefäßwand ab. Die gelbe Lösung wird abgenommen und das Öl in 1 mL THF gelöst, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Die überstehende rote Lösung wird abgenommen und in der Kälte kristallisiert. Das Produkt (10,4 mg, 8,56 μmol , 29 %) wird als rote Kristalle gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (399,89 MHz, $\text{MeCN} - d_3$): $\delta = 3,85$ (s, 2H), 2,89 (s, 12H), 2,77 (s, 14H), 2,72 (s, 10H), 2,55 (s, 10H), 1,57 – 1,53 (m, 8H), 1,42 – 1,40 (m, 7H), 1,24 (s, 7H), 1,02 – 0,98 (m, 8H), 0,90 – 0,89 (m, 6H), 0,67 – 0,55 (m, 8H) ppm.

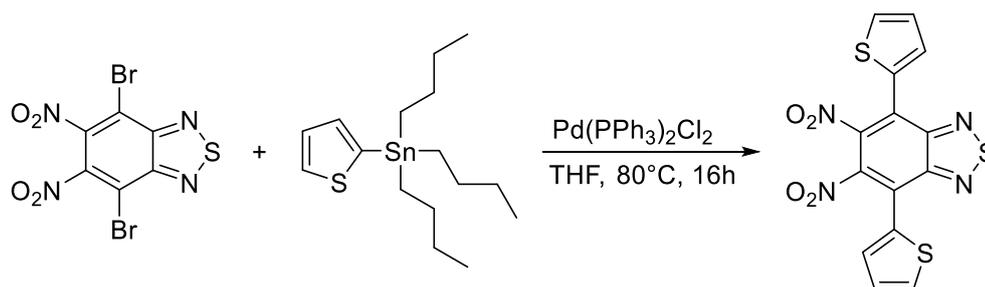
$^{11}\text{B-NMR}$ (128,30 MHz, $\text{DCM} - d_2$): $\delta = 32,90$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,55 MHz, $\text{MeCN} - d_3$): $\delta = 163,93$, 141,79, 123,71, 120,52, 106,02, 90,17, 77,45, 44,40, 42,01, 41,61, 41,03, 30,06, 30,00, 28,89, 28,42 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (367,27 MHz, $\text{MeCN} - d_3$): $\delta = -79,26$ ppm.

MS (HR-ESI): berechnet: 534,4416, gemessen: 534,4419

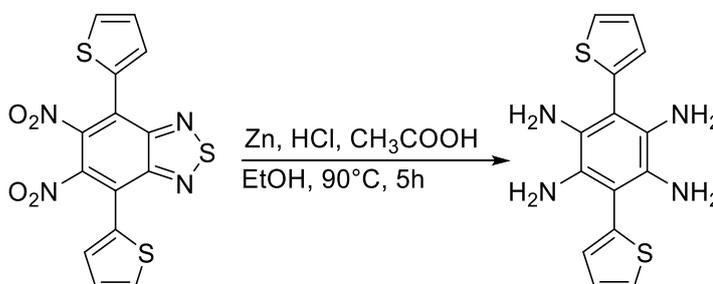
Synthese von 5,6-Dinitro-4,7-bisthiophenyl-2,1,3- benzothiadiazol^[116]



4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol (2,46 g, 6,40 mmol, 1,00 äq.), 2-tributylstannyl-thiophen (5,10 g, 14,8 mmol, 2,30 äq.) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0,460 g, 0,640 mmol, 0,100 äq.) werden vorgelegt und mit 80 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h unter Rückfluss gerührt, wodurch man eine dunkle Reaktionslösung erhält. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , PE:DCM = 2:1 \rightarrow 0:1). Es wird ein brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 3,46 g (5,90 mmol, 92 %). Kristalle können aus einer gesättigten Dichlormethanolösung gewonnen werden. Die Analytik des Produktes steht im Einklang mit der Literatur.

$^1\text{H-NMR}$ (199,87 MHz): (DCM-d_2) δ = 7,78 (d, J = 4,0 Hz, 1H), 7,53 (d, J = 2,6 Hz, 1H), 7,32 – 7,19 (m, 2H) ppm.

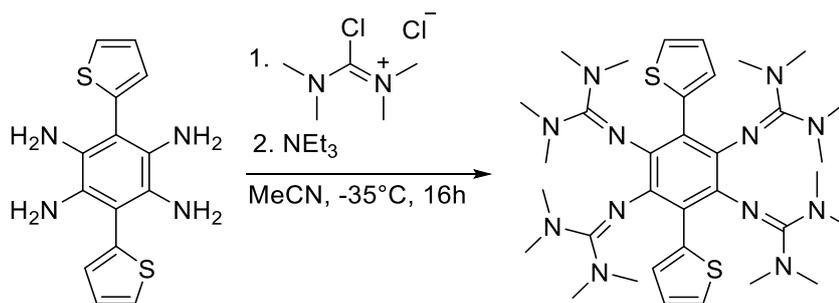
Synthese von 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bisthiophenbenzol^[116]



5,6-Dinitro-4,7-bisthiophen-2,1,3-benzothiadiazol (390 mg, 1,00 mmol, 1,00 äq.) wird zusammen mit Zinkpulver (1,30 g, 18,9 mmol, 20,0 äq.) vorgelegt und mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol (42 mL), Eisessig (10,5 mL) und

Salzsäure (1 M, 5,3 mL) versetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Nutzung im Ultraschallbad entgast. Die grüne Suspension wird für 5 h bei 90 °C unter Rückfluss gerührt, wodurch eine deutliche Entfärbung auftritt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 200 mL 5%ige NaOH gegeben. Der pH-Wert wird mit 10%iger NaOH auf einen Wert von 6-7 eingestellt. Dabei führt ein zu niedriger pH-Wert dazu, dass Essigsäure in der organischen Phase zurückbleibt. Ein zu hoher pH-Wert erhöht die Oxidationsempfindlichkeit des Tetraamins extrem. Zusätzlich dazu verschlechtert sich die Phasentrennung bei der anschließenden Extraktion. Das Gemisch wird mit Diethylether (6 · 20 mL) extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es wird 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-bis[(thiophenyl]-benzol als farbloser bis leicht brauner Feststoff erhalten. Aufgrund seiner Empfindlichkeit wird er ohne weitere Aufreinigung in der anschließenden Guanidinylierung eingesetzt.

Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bisthiophenbenzol (Bis-Thiophen-ttmgb)



Eine gekühlte Lösung Chloro-N,N,N',N'-tetramethylformamidiniumchlorid (1,00 M Lösung in Acetonitril, 8,00 mL, 8,00 mmol, 8,00 äq.) wird bei -35 °C langsam zu 1,2,4,5-Tetra(amino)-3,6-dithiophenbenzol (302 mg, 1,00 mmol, 1,00 äq.) gegeben und 30 min gerührt. Dann wird Triethylamin (2,10 mL, 15,0 mmol, 15,0 äq.) tropfenweise zugegeben, was eine sofortige Farbänderung der Suspension bewirkt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei einer Temperatur von

-35 °C gerührt, bevor es über Nacht langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der entstandene Feststoff anschließend mit wässriger HCl (10%ig, 8 mL) versetzt, was zu einer fast farblosen Lösung führt. Die Lösung wird filtriert und dem Filtrat NaOH (25%ig, 4 mL) zugegeben, bis der pH-Wert 14 erreicht ist. Es fällt ein brauner Feststoff aus, der unter Schutzgasbedingungen mit THF (ca. 8 · 20 mL) extrahiert wird, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (112 mg 161 mmol, 16 %).

¹H-NMR (600,18 MHz): δ (CD₂Cl₂) = 7,81 (m, 6H), 2,75 (s, 48H) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz): δ (CD₂Cl₂) = 165,88; 134,47; 129,50; 70,65; 67,76; 23,12; 13,96; 11,01 ppm.

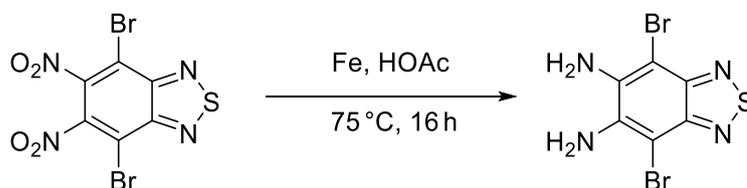
MS (HR-ESI⁺): m/z = ber. 694.4036 [M]⁺, gef. 694.4069.

UV-Vis (H₂O): λ_{\max} (ϵ / M⁻¹ cm⁻¹) = 264 (2,59·10⁴), 328 (2,28·10⁴) nm.

Fluoreszenz (1,83·10⁻⁵ mmol mL⁻¹, DCM, 1 cm, λ_{ex} = 320 nm): λ_{\max} = 440 nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *m*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E_{1/2} = 0,43 V (0,54 V/0,31 V)

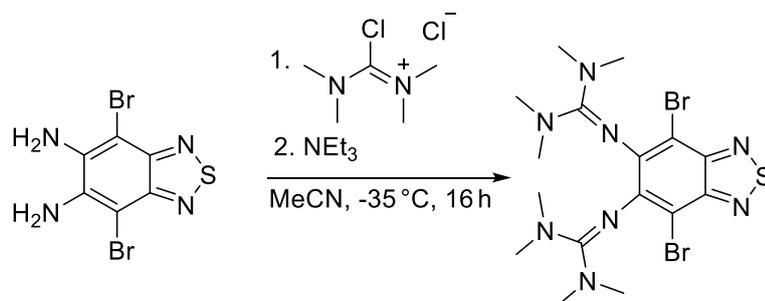
Synthese von 5,6-Diamino-4,7-bisbromo-2,1,3-benzothiadiazol^[117]



5,6-Dinitro-4,7-bisbromo-2,1,3-benzothiadiazol (300 mg, 0,78 mmol, 1 äq.) wird zusammen mit Eisenpulver (516,3 mg, 9,22 mmol, 11,8 äq.) vorgelegt und mit Eisessig (30 mL) versetzt. Die gelb-braune Suspension wird für 16 h bei 75 °C gerührt, wodurch sich eine deutliche Entfärbung einstellt. Nach dem Abkühlen

wird das Gemisch in einen Kolben mit Wasser (200 mL) überführt. Der pH-Wert wird mit NaOH (25%ig) auf einen Wert von 6-7 eingestellt (etwa 40 mL). Die Lösung wird mit Diethylether (etwa 8 · 20 mL) extrahiert und die organische Phase anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das 5,6-Diamino-4,7-bisbromo-2,1,3- benzothiadiazol als oranger Feststoff erhalten. Auf Grund der geringen Stabilität des Diamins wird das Produkt ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

Synthese von 5,6-Ditetramethylguanidino-4,7-bisbromo-2,1,3-benzothiadiazol



Eine gekühlte Lösung Chloro-N,N,N',N'-tetramethylformamidiniumchlorid (1,00 M Lösung in Acetonitril, 3,30 mL, 3,30 mmol, 4,00 äq.) wird bei -35 °C langsam zu 5,6-Diamino-4,7-bisbromo-2,1,3-benzothiadiazol (250 mg, 0,780 mmol, 1,00 äq.) gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wird Triethylamin (0,830 mL, 15,0 äq.) tropfenweise zugegeben, was eine sofortige Farbänderung der Suspension bewirkt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei einer Temperatur von -35 °C gerührt, bevor es über Nacht langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der entstandene Feststoff anschließend mit wässriger HCl (10%ig, 2 mL) versetzt, was zu einer fast farblosen Lösung führt. Die Lösung wird filtriert und dem Filtrat NaOH (25%ig, etwa 1 mL) zugegeben, bis der pH-Wert 14 erreicht ist. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der unter Schutzgasbedingungen mit THF (ca. 8 · 20 mL) extrahiert wird, bis die organische Phase farblos bleibt. Die

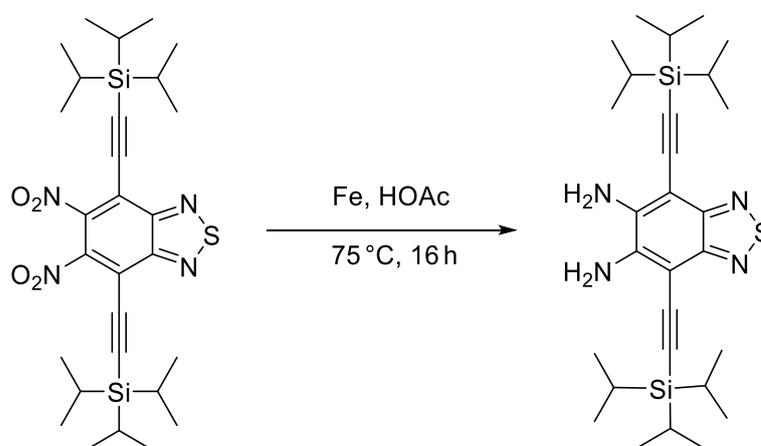
Experimenteller Teil

vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

1H -NMR (600,18 MHz): δ (CD_2Cl_2) = 2,75 (s, 24H) ppm.

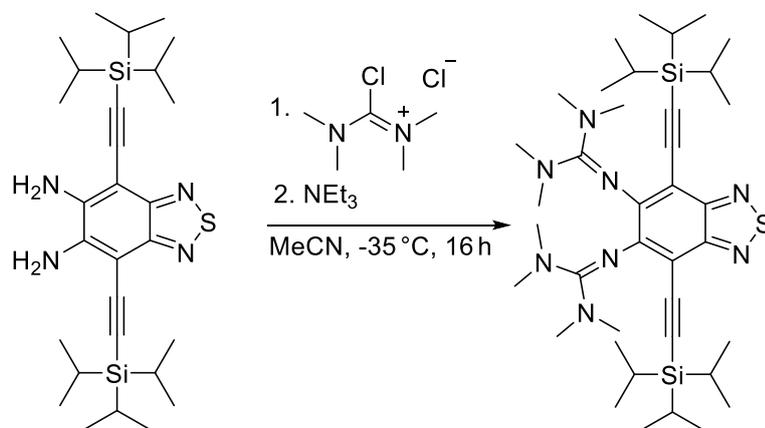
MS (HR-ESI⁺): m/z = ber. 520,0191, gef. 520,0173

4,7-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin^[117]



4,7-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin (200 mg, 0,342 mmol, 1,00 äq.) wird zusammen mit Eisenpulver (226 mg, 11,8 mmol, 4,04 äq.) vorgelegt und mit entgastem Eisessig (30 mL) versetzt. Die gelb-braune Suspension wird für 16 h bei 75 °C gerührt, wodurch sich eine deutliche Entfärbung einstellt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in einen Kolben mit 200 mL Wasser überführt. Der pH-Wert wird mit 25%iger NaOH auf einen Wert von 6-7 eingestellt (etwa 40 mL). Die Lösung wird mit Diethylether (etwa 8 · 20 mL) extrahiert und die organische Phase anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das 4,7-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-5,6-diamine als oranger Feststoff erhalten. Auf Grund der geringen Stabilität des Diamins wird das Produkt ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

2,2'-(4,7-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-5,6-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidine)



Eine gekühlte Lösung Chloro-N,N,N',N'-tetramethylformamidiniumchlorid (1,00 M Lösung in Acetonitril, 1,45 mL, 1,45 mmol, 4,00 äq.) wird bei -35 °C langsam zu 4,7-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-5,6-diamine (180 mg, 0,342 mmol, 1,00 äq.) gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wird Triethylamin (0,36 mL, 15,0 äq.) tropfenweise zugegeben, was eine sofortige Farbänderung der Suspension bewirkt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei einer Temperatur von -35 °C gerührt, bevor es über Nacht langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der entstandene Feststoff anschließend mit wässriger HCl (10%ig, 2 mL) versetzt, was zu einer fast farblosen Lösung führt. Die Lösung wird filtriert und dem Filtrat NaOH (25%ig, etwa 1 mL) zugegeben, bis der pH-Wert 14 erreicht ist. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der unter Schutzgasbedingungen mit THF (ca. $8 \cdot 20\text{ mL}$) extrahiert wird, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

$^1\text{H-NMR}$ (600,18 MHz): δ (CD_2Cl_2) = 2,75 (s, 24H), 1,17 (m, 42H) ppm.

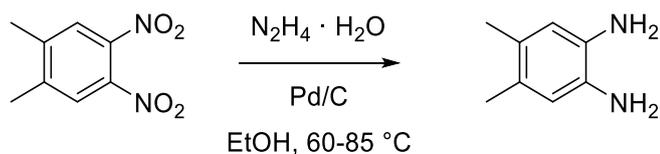
MS (HR-ESI⁺): m/z = ber. 520,0191, gef. 520,0173

UV-Vis (DCM): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 251 ($8,38 \cdot 10^4$), 297 ($8,88 \cdot 10^4$), 395 ($8,03 \cdot 10^4$), 506 ($1,47 \cdot 10^4$) nm.

Fluoreszenz ($1,96 \cdot 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$, DCM, 1 cm, $\lambda_{\text{ex}} = 312 \text{ nm}$):
 $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$.

4.2.3. Synthese der Bisguanidine

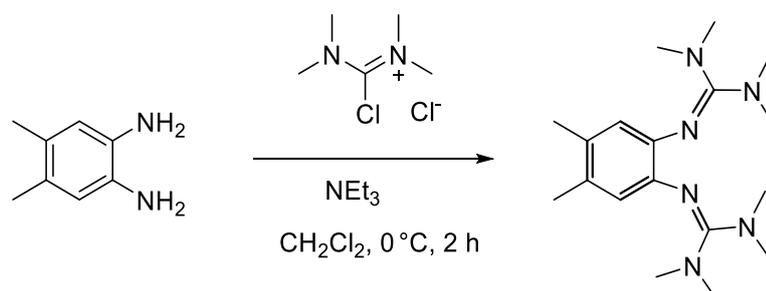
Synthese von 1,2-Diamin-4,5-dimethylbenzol^[133]



1,2-Dinitro-4,5-dimethylbenzol (2,00 g, 8,77 mmol, 1,00 äq.) und Palladium auf Aktivkohle (0,880 g, ω : 10 %) wurden mit Ethanol (30 mL) versetzt. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren Hydrazin-Hydrat (10 mL) zugetropft, wobei sich die Suspension dunkelrot färbte. Nach Beenden der Zugabe wurde die Reaktion für 60 min bei 60 °C und anschließend für 30 min bei 85 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde filtriert und nach Trocknen unter vermindertem Druck wurde das beige Produkt (1,31 g, 7,30 mmol, 83,4 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (199,87 MHz, CD_3CN): $\delta = 6,36$ (s, 2H); 3,66 (s, 6H); 3,39 (s, 4H) ppm.

Synthese von 2',2'-(4,5-dimethyl-1,2-phenylen)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L1)



Das Dimethyldiamin (0,750 g, 5,50 mmol, 1,00 äq.) wird mit Triethylamin (3,30 mL, 23,7 mmol, 4,40 äq.) bei -5°C in DCM (10 mL) vorgelegt. Der aktivierte Harnstoff (2,30 g, 12,0 mmol, 1,00 M in DCM, 2,20 äq.) wird zugegeben und die Suspension wird für zwei Stunden bei 0°C gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Feststoff in HCl (10%ig) aufgenommen. Der pH-Wert wird mit NaOH (25%ig) auf 14 eingestellt und das Produkt mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt um das gelbliche Produkt (1,29 g, 3,26 mmol, 60 %) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600,13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6,20$ (s, 2 H); 2,65 (s, 24 H); 2,12 (s, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158,33$; 141,21; 127,65; 122,93; 39,29; 35,99; 18,87 ppm.

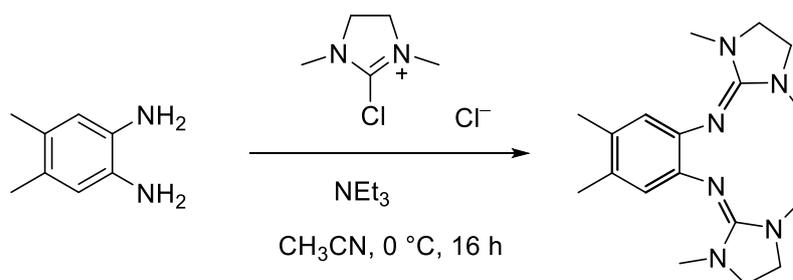
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 232 ($1,37 \cdot 10^4$), 285 ($0,70 \cdot 10^4$), 302 ($0,71 \cdot 10^4$) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} , Referenziert auf Fc^+/Fc): $E_{1/2} = -0,22 \text{ V (L}^+ / \text{L)}$, $-0,07 \text{ V (L}^{2+} / \text{L}^+)$.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet 333,2761, gefunden 333,2763.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 420, 468, 490, 499, 509, 519, 530, 542, 552, 565, 573, 598, 628, 651, 657, 670, 678, 719, 734, 748, 758, 769, 777, 832, 851, 878, 896, 905, 923, 944, 966, 991, 1247, 1280, 1486, 1632, 1650, 1659, 1665, 2322, 2349.

4,5-Dimethyl-1,2-bis(dimethylethyleneguanidino)benzol (L2)



Das Dimethyldiamin (0,750 g, 5,50 mmol) wird mit Triethylamin (3,30 mL, 23,7 mmol) bei -5 °C in MeCN (10 mL) vorgelegt. Der aktivierte Harnstoff (2,30 g, 12,0 mmol, gelöst in 10 mL MeCN) wird zugegeben und 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Feststoff in HCl (10%ig) aufgenommen. Der pH-Wert wird mit NaOH (25%ig) auf 14 eingestellt und das Produkt mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff (1,37 g, 3,24 mmol, 59 %) erhalten.

EA (C₁₈H₂₈N₆ · 0,17 CH₂Cl₂, M = 328,4640 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 63,69 H: 8,34 N: 24,53

gefunden (%): C: 64,28 H: 8,22 N: 24,24

¹H-NMR (600,13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6,47 (s, 2 H), 3,17 (s, 8 H), 2,59 (s, 12 H), 2,11 (s, 6 H) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153,23, 139,15, 127,89, 123,63, 48,48, 34,44, 18,73 ppm.

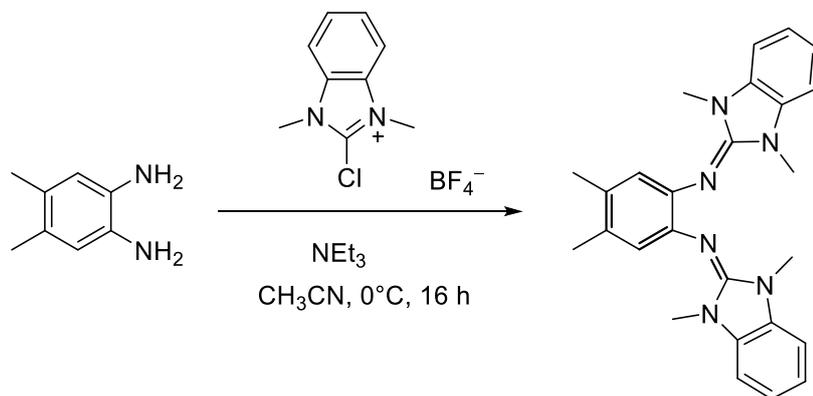
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 218 (1,98·10⁴), 294 (0,72·10⁴), 321 (0,61·10⁴) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E_{1/2} = -0,27 V (L⁺ / L), -0,03 V (L²⁺ / L⁺).

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M+H]⁺: berechnet 329,2448, gefunden 329,2451.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 420, 468, 490, 499, 509, 519, 530, 542, 552, 565, 573, 598, 628, 651, 657, 670, 678, 719, 734, 748, 758, 769, 777, 832, 851, 878, 896, 905, 923, 944, 966, 991, 1247, 1280, 1486, 1632, 1650, 1659, 1665, 2322, 2349.

N,N'-(4,5-dimethyl-1,2-phenylen)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin) (L3)



Das Dimethyldiamin (0,750 g, 5,50 mmol, 1,00 äq.) wird mit Triethylamin (3,30 mL, 23,7 mmol, 4,00 äq.) bei -5 °C in MeCN (10 mL) vorgelegt. Der aktivierte Harnstoff (3,21 g, 12 mmol, gelöst in 10 mL MeCN) wird zugegeben und 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Feststoff in HCl (10%ig) aufgenommen. Der pH-Wert wird mit NaOH (25%ig) auf 14 eingestellt und das Produkt mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff (1,60 g, 4,86 mmol, 88 %) erhalten.

EA (C₂₇H₂₈N₆, M = 424,55 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 73,56 H: 6,65 N: 19,80

gefunden (%): C: 73,43 H: 6,47 N: 19,71

$^1\text{H-NMR}$ (600,13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6,90$ (dd, $J = 5,7; 3,1$ Hz, 4 H), 6,69 (s, 2 H), 6,62 (dd, $J = 5,6; 3,2$ Hz, 4 H), 2,89 (s, 12 H), 2,19 (s, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145,68, 138,79, 132,30, 128,49, 123,75, 120,00, 105,44, 28,39, 18,87$ ppm.

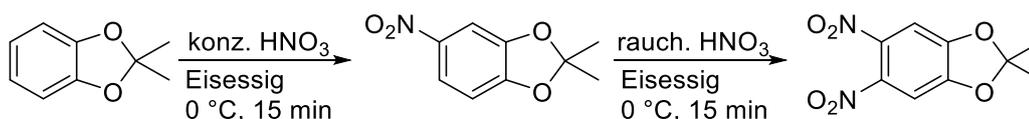
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 217 ($3,79 \cdot 10^4$), 250 ($1,21 \cdot 10^4$), 329 ($1,44 \cdot 10^4$) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): $E_{1/2} = -0,37$ V (L⁺ / L), $-0,18$ V (L²⁺ / L⁺).

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z [M+H]⁺: berechnet 425,2348, gefunden 425,2451.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 433, 497, 519, 558, 577, 595, 614, 631, 661, 668, 676, 699, 725, 744, 764, 808, 835, 845, 855, 878, 896, 913, 944, 966, 981, 997, 1014, 1133, 1162, 1172, 1193, 1234, 1273, 1298, 1325, 1389, 1444, 1486, 1500, 1585, 1632, 2330, 2345, 2355.

Synthese von 2,2-Dimethyl-5,6-dinitro-[1,3]-benzodioxol

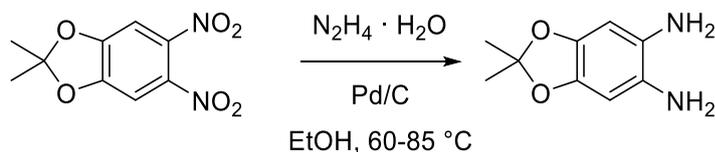


Konzentrierte Salpetersäure (12 mL) und Eisessig (6 mL) werden vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Tropfenweise wird 2,2-Dimethyl-[1,3]-benzo-dioxol (2,89 g 19,2 mmol, 1,00 äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 15 min gerührt. Durch Zugabe von Eiswasser (75 mL) fällt ein gelber Feststoff aus, welcher mit kaltem Wasser gewaschen wird. Der Filterkuchen wird in DCM gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird im Anschluss direkt weiter umgesetzt.

Rauchende Salpetersäure (15 mL) und Eisessig (6 mL) werden vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Portionsweise wird 2,2-Dimethyl-5-nitro-[1,3]-benzo-dioxol (3,51 g 18,0 mmol, 1,00 äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 15 min gerührt. Durch Zugabe von Eis (100 g) und Eiswasser (100 mL) fällt ein gelber Feststoff aus, welcher mit kaltem Wasser gewaschen wird. Der Filterkuchen wird in DCM gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt (3,12 g, 13,0 mmol, 72 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600,13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,21$ (s, 2 H), 1,78 (s, 6 H) ppm.

5,6-Diamino-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol^[133]

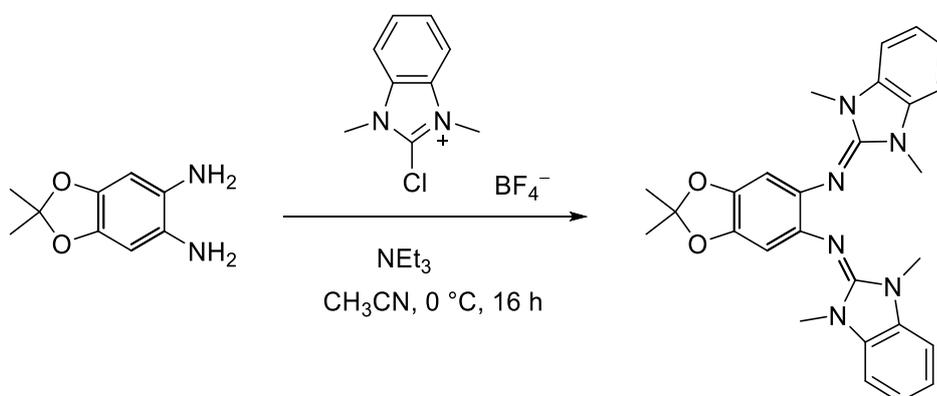


2,2-Dimethyl-5,6-dinitro-[1,3]-benzodioxol (2,40 g, 10,0 mmol, 1,00 äq) und Palladium auf Aktivkohle (0,880 g, ω : 10 %) wurden eingewogen und mit Ethanol (30 mL) versetzt. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren Hydrazin-Hydrat (10 mL) zugegeben, wobei sich die Suspension dunkelrot färbte. Nach Beenden der Zugabe wurde die Reaktion für 60 min bei 60 °C und danach für 30 min bei 85 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde filtriert und nach Trocknen unter Vakuum wurde das beige Produkt (1,71 g, 9,50 mmol, 95 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (199,87 MHz, CD_3CN): $\delta = 6,80$ (s, 2 H), 1,67 (s, 6 H) ppm.

Experimenteller Teil

N,N'-(2,2-dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-5,6-diyl)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin) (L4)



Das Dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-5,6-diamin (0,990 g, 5,5 mmol, 1,00 äq.) wird mit Triethylamin (3,3 mL, 23,7 mmol, 4,00 äq.) bei -5 °C in MeCN (10 mL) vorgelegt. Der aktivierte Harnstoff (3,21 g, 12 mmol, gelöst in 10 mL MeCN) wird zugegeben und 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Feststoff in HCl (10%ig) aufgenommen. Der pH-Wert wird mit NaOH (25%ig) auf 14 eingestellt und das Produkt mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff (1,39 g, 2,96 mmol, 66 %) erhalten.

EA (C₂₇H₂₈N₆O₂, M = 468,55 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 69,21 H: 6,02 N: 17,94

gefunden (%): C: 68,77 H: 6,14 N: 17,94

¹H-NMR (600,13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6,91 (dd, J = 5,7; 3,1 Hz, 4 H), 6,65 (dd, J = 5,6; 3,2 Hz, 4 H), 6,40 (s, 2 H), 2,90 (s, 12 H), 1,67 (s, 6 H) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 146,03, 141,76, 132,29, 120,07, 116,76, 105,51, 105,49, 103,28, 46,21, 28,41, 25,35 ppm.

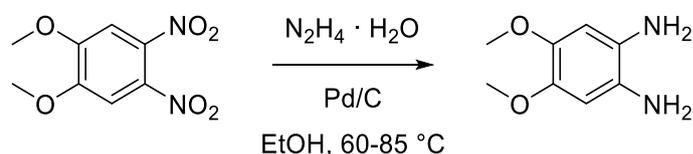
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 232 (3,10·10⁴), 309 (1,53·10⁴), 340 (1,75·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E_{1/2} = -0,20 V (L⁺ / L), 0,04 V (L²⁺ / L⁺).

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M+H]⁺: berechnet 469,2347, gefunden 469,2350.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 416, 433, 525, 560, 622, 659, 672, 682, 692, 699, 727, 822, 839, 870, 909, 975, 1014, 1030, 1090, 1119, 1150, 1187, 1205, 1232, 1255, 1269, 1329, 1385, 1440, 1459, 1482, 1500, 1597, 1613, 1634, 1657.

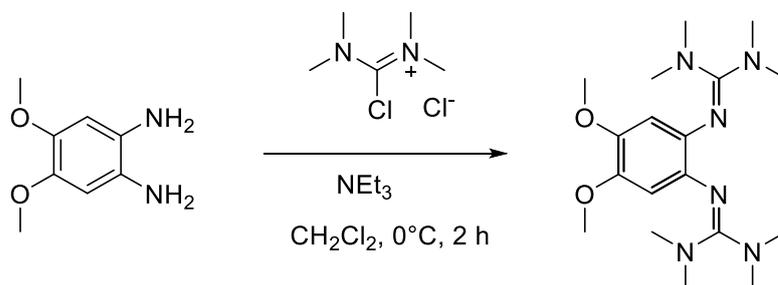
1,2-Diamin-4,5-dimethoxybenzol^[133]



1,2-dimethoxy-4,5-dinitrobenzene (2,00 g, 8,77 mmol, 1,00 äq) und Palladium auf Aktivkohle (0,880 g, ω : 10 %) wurden eingewogen und mit Ethanol (30 mL) versetzt. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren Hydrazin-Hydrat (10 ml) zugegeben, wobei sich die Suspension dunkelrot färbte. Nach Beenden der Zugabe wurde die Reaktion für 60 min bei 60 °C und danach für 30 min bei 85 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde filtriert und nach Trocknen unter Vakuum wurde das beige Produkt (1,31 g, 7,30 mmol, 83,4 %) erhalten.

¹H-NMR (199,87 MHz, CD₃CN): δ = 6,36 (s, 2 H), 3,66 (s, 6 H), 3,39 (s, 4 H) ppm.

2',2'-(4,5-dimethoxy-1,2-phenylen)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)
(L5)



1,2-Diamino-4,5-dimethoxybenzol (0,310 g, 1,80 mmol, 1,00 äq.) wurde auf 0 °C gekühlt. Weiterhin wurde der aktivierte Harnstoff (4,50 mL, 4,50 mmol, 1,00 M in CH₃CN, 2,50 äq.) und im Anschluss Triethylamin (1,50 mL, 10,5 mmol, 5,80 äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h bei 0 °C gerührt und anschließend über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein Feststoff ausfiel. Das Precipitat wurde filtriert und in HCl (10%ig) aufgenommen. Der pH-Wert wurde mit NaOH (25%ig) auf 14 eingestellt. Das Produkt wurde mit DCM (4·10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff (353 mg, 0,970 mmol, 54 %) erhalten.

EA (C₁₈H₂₉N₆O₂, M = 365,33 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 59,31 H: 8,85 N: 23,06

gefunden (%): C: 59,01 H: 8,96 N: 22,72

¹H-NMR (600,13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6,09 (s, 2 H), 3,70 (s, 6 H), 2,65 (s, 24 H) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 146,03, 141,76, 132,29, 120,07, 116,76, 105,51, 105,49, 103,28, 46,21, 28,41, 25,35 ppm.

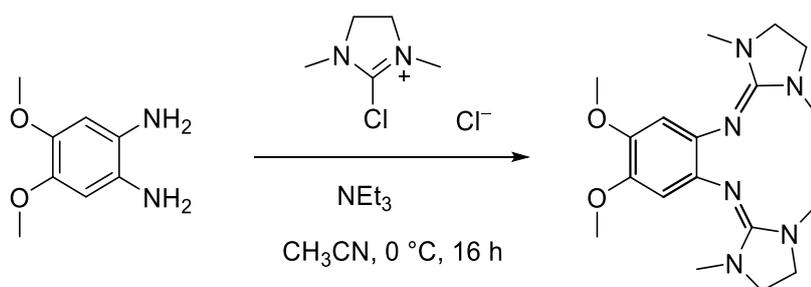
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 228 (3,60·10⁴), 295 (1,22·10⁴), 320 (1,16·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E_{1/2} = -0,34 V (L²⁺ / L).

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M+H]⁺: berechnet 365,3347, gefunden 365,3348.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 422, 443, 466, 497, 509, 527, 542, 569, 587, 614, 643, 672, 690, 715, 744, 754, 779, 832, 857, 892, 938, 962, 971, 989, 1006, 1034, 1119, 1139, 1160, 1168, 1197, 1243, 1282, 1337, 1389, 1414, 1436, 1461, 1486, 1498, 1512, 1593, 1648, 1663, 2844, 2940.

N,N'-(4,5-dimethoxy-1,2-phenylen)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) (L6)



1,2-Dimethoxy-4,5-diaminobenzol (0,320 g, 1,90 mmol, 1,00 äq.) wurde vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es wurde zuerst der aktivierte Harnstoff (1,00 M in MeCN, 4,20 mL, 4,20 mmol, 2,20 äq.) und dann Triethylamin (1,50 mL, 10,5 mmol) zutropft. Dabei färbte sich das Gemisch dunkelbraun. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Acetonitril (3 mL) gewaschen und getrocknet. Der entstandene Feststoff wurde mit Natronlauge (3 mL, 25%ig) versetzt und mit Dichlormethan (2·10 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als weißer Feststoff (477 mg, 1,05 mmol, 55 %) erhalten.

EA (C₁₈H₂₅N₆O₂ · 0,5 CH₂Cl₂, M = 402,93 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 55,15 H: 7,25 N: 20,86

gefunden (%): C: 54,60 H: 7,58 N: 20,08

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600,13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6,27$ (s, 2 H), 3,68 (s, 6 H), 3,15 (s, 8 H), 2,56 (s, 12 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 153,41, 143,08, 134,51, 107,38, 56,00, 48,49, 34,41$ ppm.

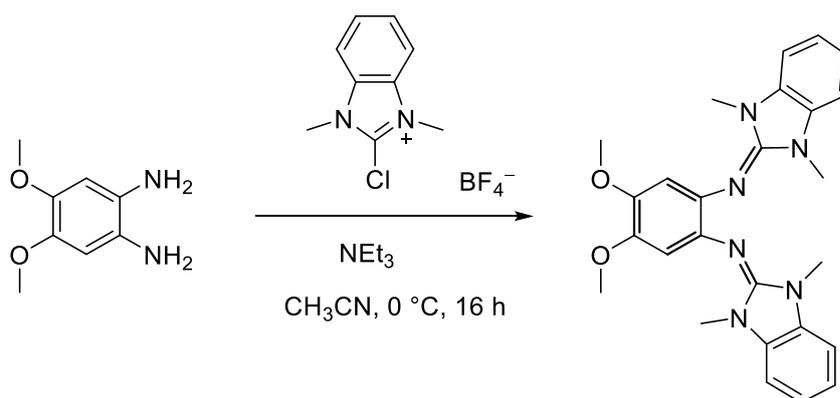
UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 200 ($1,65 \cdot 10^4$), 267 ($0,46 \cdot 10^4$), 323 ($0,44 \cdot 10^4$) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): $E_{1/2} = -0,39$ V (L²⁺ / L).

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z [M+H]⁺: berechnet 361,2347, gefunden 361,2348.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 422, 443, 466, 497, 509, 527, 542, 569, 587, 614, 643, 672, 690, 715, 744, 754, 779, 832, 857, 892, 938, 962, 971, 989, 1006, 1034, 1119, 1139, 1160, 1168, 1197, 1243, 1282, 1337, 1389, 1414, 1436, 1461, 1486, 1498, 1512, 1593, 1648, 1663, 2844, 2940.

N,N'-((4,5-dimethoxy-1,2-phenylen)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin)) (L7)



1,2-Dimethoxy-4,5-diaminobenzol (0,310 g, 1,80 mmol, 1,00 äq.) wurde vorgelegt, in MeCN (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde zuerst der aktivierte Harnstoff (1,11 g, 4,14 mmol, 2,30 äq.) und dann Triethylamin (1,50 mL, 10,5 mmol) zugetropft. Dabei färbte sich das Gemisch dunkelbraun und wurde für

60 min bei 0 °C und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und getrocknet. Der entstandene Feststoff wurde mit Natronlauge (4 mL, 25%ig) versetzt und mit Diethylether (2 · 10 mL) und mit Dichlormethan (2 · 10 mL) extrahiert. Die Lösungsmittel wurden unter Vakuum entfernt und das gelbe Produkt (360 mg, 1,00 mmol, 55,5 %) erhalten.

EA (C₂₆H₂₈N₆O₂ · 0,14 CH₂Cl₂, M = 456,55 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 67,00 H: 6,08 N: 17,93

gefunden (%): C: 67,11 H: 6,24 N: 17,72

¹H-NMR (600,13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6,92 (dd, J = 5,7; 3,1 Hz, 4 H), 6,70 (dd, J = 5,6; 3,2 Hz, 4 H), 6,52 (s, 2 H), 3,76 (s, 6 H), 2,89 (s, 12 H) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 146,13, 143,59, 133,93, 132,29, 120,08, 107,49, 105,52, 56,06, 28,38 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 217 (3,79·10⁴), 250 (1,21·10⁴), 329 (1,44·10⁴) nm.

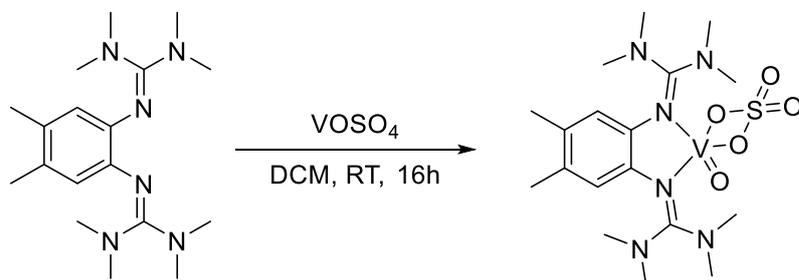
CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E_{1/2} = -0,33 V (L⁺ / L), -0,17 V (L²⁺ / L⁺).

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M+H]⁺: berechnet 457,2347, gefunden 457,2346.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 433, 525, 560, 571, 657, 670, 690, 727, 742, 754, 820, 832, 857, 892, 907, 962, 971, 1008, 1034, 1071, 1090, 1117, 1135, 1168, 1183, 1203, 1236, 1280, 1337, 1385, 1438, 1461, 1498, 1585, 1630, 1644.

4.2.4. Darstellung von Bisguanidin-Metallkomplexen

[L1VOSO₄]



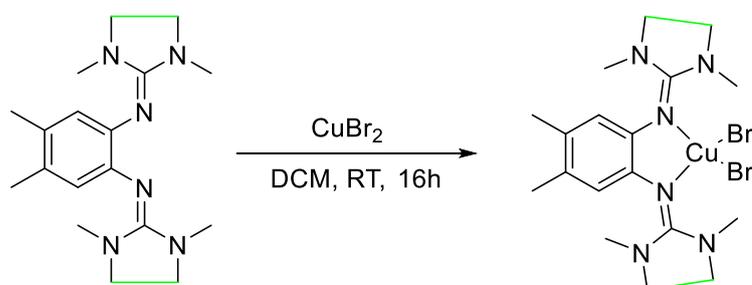
L1 (33,2 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq.) und Vanadylsulfat (16,3 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq.) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Das Gemisch entfärbt sich sofort. Nach 16 h wird das Lösungsmittel entfernt, das Produkt mit Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wird als rosa Feststoff (45,5 mg, 0,0920 mmol, 92 %) erhalten.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 232 (2,14•10⁴), 253 (2,20•10⁴), 333 (0,87•10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E_{ox} = -0,04, 0,40, 1,00 V; E_{red} = -1,56, -1,39 V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M+H]⁺: berechnet 496,1668, gefunden 496,1671.

[LCuBr₂]



L1 (33,2 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq.) oder L2 (32,8 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq.) und Kupferbromid (20,1 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq.) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Das Gemisch färbt sich sofort dunkelgrün. Nach 16 h wird das Lösungsmittel

entfernt, das Produkt mit Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wird als grüner Feststoff ([L1CuBr₂] 51,0 mg, 0,960 mmol, 96 % bzw. [L2CuBr₂] 51,0 mg, 0,970 mmol, 97 %) erhalten.

[L1CuBr₂]

EA (C₁₈H₂₈N₆CuBr₂, M = 549,00 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 38,90 H: 5,80 N: 15,12

gefunden (%): C: 38,23 H: 5,76 N: 14,49

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 221 (2,38·10⁴), 249 (2,19·10⁴), 272 (1,24·10⁴), 323 (1,92·10⁴), 462 (0,19·10⁴) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-Br⁻]⁺: berechnet 476,1147, gefunden 476,1143.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2917, 1558, 1541, 1517, 1508, 1498, 1490, 1457, 1438, 1395, 1327, 1280, 1261, 1230, 1185, 1160, 1140, 1094, 1063, 1016, 1004, 913, 882, 863, 820, 737, 700, 669, 664, 664, 597, 517, 472, 455, 413.

[L2CuBr₂]

EA (C₁₈H₃₂N₆CuBr₂, M = 555,05 g mol⁻¹):

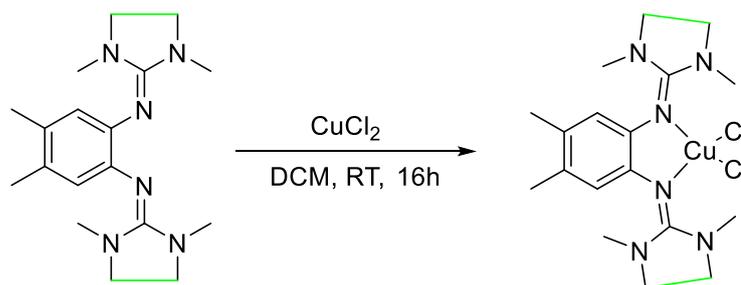
berechnet (%): C: 39,18 H: 5,11 N: 15,23

gefunden (%): C: 40,02 H: 6,01 N: 15,44

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 212 (2,82·10⁴), 217 (2,79·10⁴), 297 (0,88·10⁴), 312 (0,88·10⁴), 372 (0,33·10⁴) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2922, 2862, 1558, 1539, 1533, 1525, 1508, 1496, 1471, 1457, 1409, 1376, 1286, 1234, 1203, 1022, 1006, 973, 893, 830, 785, 729, 626, 606, 598, 530, 519, 484, 453, 435, 424.

[LCuCl₂]



L1 (33,2 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq.) oder L2 (32,8 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq.) und Kupferchlorid (12,1 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq.) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Das Gemisch färbt sich sofort dunkelgrün. Nach 16 h wird das Lösungsmittel entfernt, das Produkt mit Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wird als grüner Feststoff ([L1CuCl₂] 0,420 g, 0,940 mmol, 94 % bzw. [L2CuCl₂] 0,440 g, 0,980 mmol, 98 %) erhalten.

[L1CuCl₂]

EA (C₁₈H₂₈N₆CuCl₂, M = 461,10 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 46,30 H: 6,91 N: 18,00

gefunden (%): C: 45,42 H: 6,53 N: 18,90

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 242 (1,63·10⁴), 263 (1,19·10⁴), 337 (1,46·10⁴) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-Cl]⁺: berechnet 430,1673, gefunden 430,1670.

IR (ATR): ν̄ (cm⁻¹) = 2922, 2854, 1558, 1515, 1457, 1391, 1331, 1280, 1259, 1232, 1187, 1160, 1142, 1094, 1063, 1041, 1016, 1006, 915, 878, 868, 818, 804, 738, 701, 599, 519, 474, 455, 410.

[L₂CuCl₂]

EA (C₁₈H₃₂N₆CuCl₂, M = 467,15 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 46,70 H: 6,10 N: 18,16

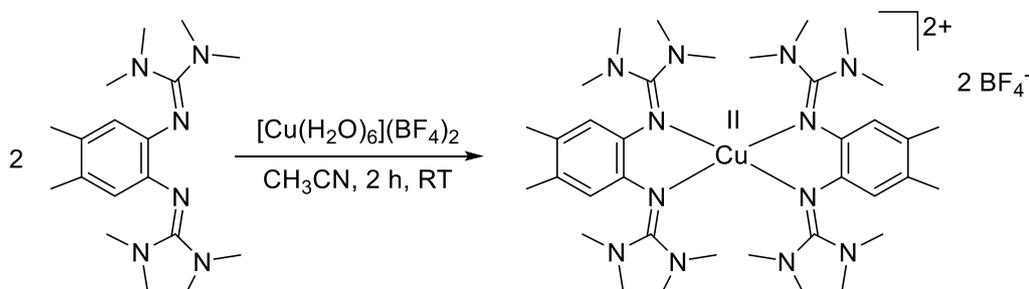
gefunden (%): C: 46,70 H: 6,08 N: 17,82

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 232 (2,08·10⁴), 264 (1,33·10⁴), 321 (1,80·10⁴), 455 (0,02·10⁴) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2916, 2883, 2860, 1585, 1543, 1523, 1498, 1471, 1451, 1399, 1374, 1329, 1282, 1228, 1195, 1181, 1125, 1092, 1020, 997, 971, 896, 863, 830, 783, 752, 727, 692, 668, 631, 598, 560, 554, 538, 503, 484, 455.

Darstellung homoleptischer Kupfer(II)-Komplexe

Kupfer(II)-2,2-(4,5-dimethyl-1,2-phenyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)-di(tetrafluoroborat) $[\text{CuL}_2](\text{BF}_4)_2$



Ligand L1 (81,3 mg, 0,250 mmol, 2,00 äq) und $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (42,1 mg, 0,120 mmol, 1,00 äq) wurden vorgelegt und mit Acetonitril (6 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für drei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelviolett färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether ($2 \cdot 2$ mL) gewaschen. Durch Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt (92,6 mg, 0,100 mmol, 85,5 %) erhalten.

EA ($\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{CuF}_8\text{B}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 977,36 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 45,02 H: 6,74 N: 17,03

gefunden (%): C: 44,26 H: 6,007 N: 16,72

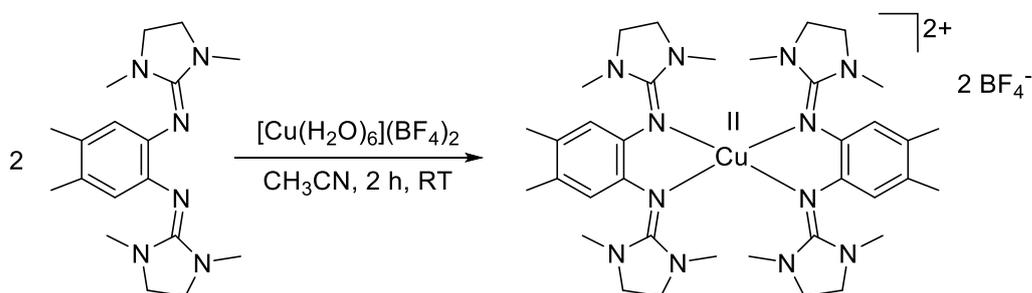
UV-Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 228 (4,13 \cdot 10^4), 290 (2,07 \cdot 10^4) \text{ nm}$.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,27 (irrev., -0,27/-), 0,31 (irrev., 0,31/-), 0,59 (irrev., 0,59/-) V.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet 901,3363, gefunden 901,3731.

IR (ATR): $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 470, 519, 567, 575, 789, 868, 894, 1014, 1026, 1055, 1113, 1146, 1166, 1230, 1311, 1331, 1403, 1430, 1465, 1504, 1521, 1550, 1632, 1739$.

Kupfer(II)-2,2-(4,5-dimethyl-1,2-phenyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin)-di(tetrafluoroborat) $[\text{CuL}_2](\text{BF}_4)_2$



Ligand L2 (82,0 mg, 0,250 mmol, 2,00 äq) und $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (42,1 mg, 0,120 mmol, 1,00 äq) wurden vorgelegt und mit Acetonitril (6 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für drei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelviolett färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether ($2 \cdot 2$ mL) gewaschen. Durch Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt (98,4 mg, 0,110 mmol, 92 %) erhalten.

EA ($\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{CuF}_8\text{B}_2$, $M = 893,41 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 48,36 H: 6,31 N: 18,80

gefunden (%): C: 47,57 H: 6,33 N: 18,32

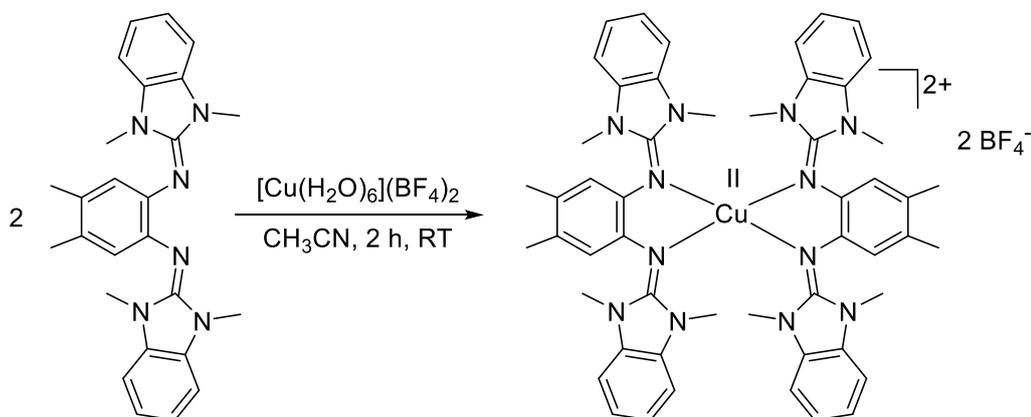
UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 202 ($2,31 \cdot 10^4$), 248 ($1,75 \cdot 10^4$), 273 ($0,81 \cdot 10^4$), 339 ($0,74 \cdot 10^4$) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} , Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,30 (-0,24/-0,35), -0,11 (red.), 0,06 (red.), 0,36 (ox.), 0,57 (ox.) V.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet 893,4105, gefunden 893,4138.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2930, 2920, 2883, 1667, 1541, 1523, 1496, 1490, 1457, 1409, 1383, 1298, 1284, 1255, 1234, 1210, 1090, 1047, 1032, 973, 898, 830, 781, 732, 696, 657, 626, 554, 519, 503, 482, 470, 453, 447, 420.

Kupfer(II)-2,2 -(4,5-dimethyl-1,2-phenyl)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin)- di(tetrafluorborat) $[\text{CuL}_3\text{L}_2](\text{BF}_4)_2$



Ligand L3 (46,0 mg, 0,110 mmol, 2,00 äq) und $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (22,0 mg, $5,50 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq) wurden vorgelegt und mit Acetonitril (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für zwei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelblau färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether ($3 \cdot 2$ mL) gewaschen. Durch Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt (49,4 mg, $4,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 89 %) erhalten.

EA ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{CuF}_8\text{B}_2 \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 1127,39 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 55,87 H: 5,09 N: 14,88

gefunden (%): C: 55,38 H: 5,69 N: 14,62

UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 206 ($3,69 \cdot 10^4$), 281 ($0,66 \cdot 10^4$), 301 ($0,63 \cdot 10^4$), 352 ($1,09 \cdot 10^4$), 597 ($0,10 \cdot 10^4$) nm.

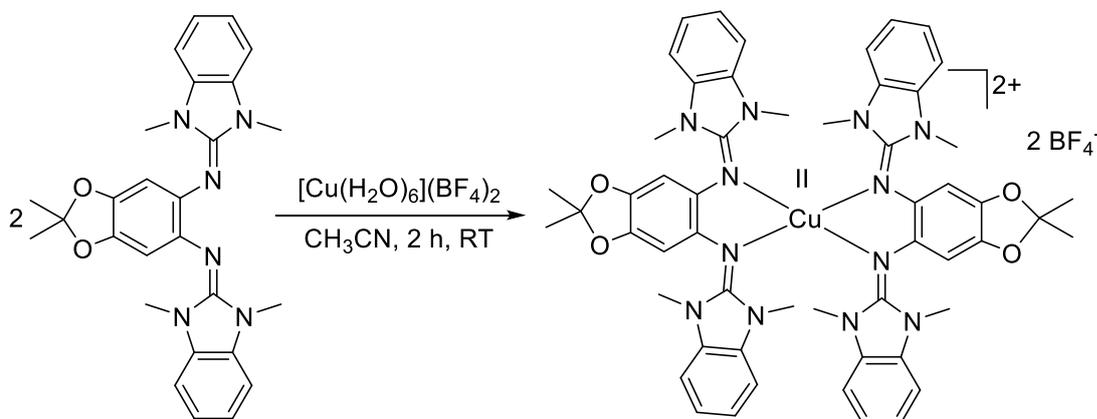
CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} , Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,41 (-0,35/-0,48), 0,24 (red.), 0,45 (ox.), 0,68 (0,72/0,65) V.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{+}$: berechnet 911,4047, gefunden 911,4043.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 435, 453, 466, 474, 519, 563, 670, 699, 744, 802, 882, 896, 1016, 1024, 1057, 1086, 1172, 1197, 1253, 1286, 1337, 1391, 1422, 1455, 1496, 1529, 1603, 1636.

Kupfer(II)-N,N -(2,2-dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-5,6diyl)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin)-

di(tetrafluoroborat) [CuL₂](BF₄)₂



Ligand L4 (46,8 mg, 0,110 mmol, 2,00 äq) und Cu(BF₄)₂(H₂O)₆ (22,0 mg, 5,50·10⁻² mmol, 1,00 äq) wurden vorgelegt und mit Acetonitril (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für zwei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether (3 · 2 mL) gewaschen. Durch Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt (50,0 mg, 4,00·10⁻² mmol, 85 %) erhalten.

EA (C₅₄H₅₆N₁₂CuF₈B₂ · CH₂Cl₂, M = 1193,36 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 52,46 H: 4,64 N: 13,35

gefunden (%): C: 52,53 H: 5,08 N: 13,76

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ / M⁻¹cm⁻¹) = 207 (7,86·10⁴), 284 (1,70·10⁴), 345 (1,07·10⁴), 367 (1,13·10⁴), 501 (0,11·10⁴) nm.

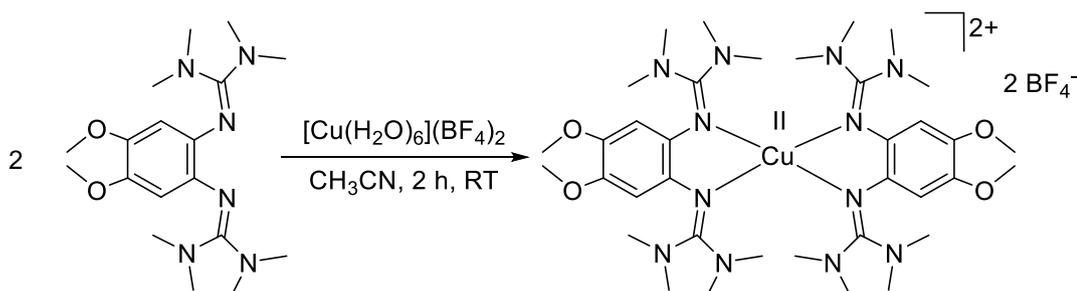
Experimenteller Teil

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} , Referenziert auf Fc^+/Fc): $E = -1,11$ ($-1,00/-1,22$), $-0,69$ (red.), $-0,48$ (ox.), $-0,21$ ($-0,15/-0,28$), $0,91 \text{ V}$.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}-\text{BF}_4^-]^+$: berechnet $1087,6903$, gefunden $1087,6906$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = $435, 460, 519, 558, 653, 752, 760, 791, 802, 816, 837, 882, 903, 979, 1014, 1024, 1036, 1051, 1168, 1218, 1240, 1280, 1341, 1414, 1471, 1494, 1521$.

Kupfer(II)-2,2-(4,5-dimethoxy-1,2-phenyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)-di(tetrafluoroborat) $[\text{CuL}_5\text{2}](\text{BF}_4)_2$



Ligand L_5 ($37,7 \text{ mg}$, $0,100 \text{ mmol}$, $2,00 \text{ äq}$) und $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($17,6 \text{ mg}$, $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$, $1,00 \text{ äq}$) wurden vorgelegt und mit Acetonitril (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für drei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether ($2 \times 2 \text{ mL}$) gewaschen. Durch Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt ($38,6 \text{ mg}$, $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$, $79,7 \%$) erhalten.

EA ($\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{N}_{12}\text{CuF}_8\text{B}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $M = 966,14 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 45,32 H: 6,71 N: 18,08

gefunden (%): C: 46,26 H: 6,97 N: 17,42

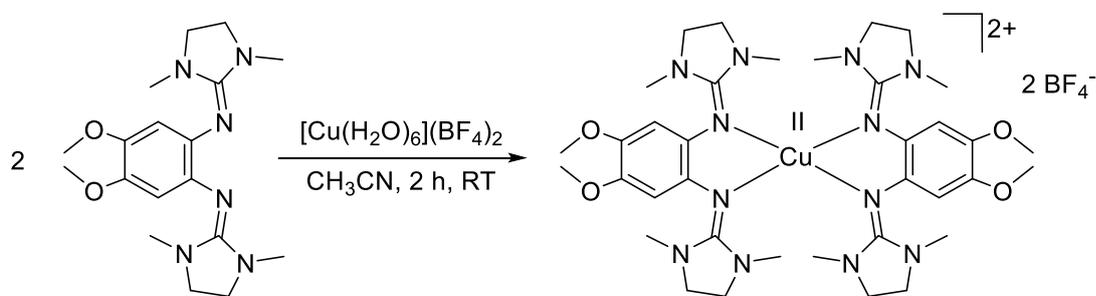
UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 316 (1,27·10⁴), 464 (0,15·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,18 (irrev.), 0,032 (0,03/0,03), 0,14 (0,17/0,11) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M+H]⁺: berechnet 901,3363, gefunden 901,3731.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3857, 3622, 2934, 2767, 2344, 2330, 2163, 2109, 2093, 2050.

Kupfer(II)-2,2-(4,5-dimethoxy-1,2-phenyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin)-di(tetrafluoroborat) [CuL6₂](BF₄)₂



Ligand L6 (30,0 mg, 8,00·10⁻² mmol, 2,00 äq) und Cu(BF₄)₂(H₂O)₆ (13,8 mg, 4,00·10⁻² mmol, 1,00 äq) wurden vorgelegt und mit Acetonitril (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für drei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether (2 · 2 mL) gewaschen. Durch Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt (36,0 mg, 3,80·10⁻² mmol, 93 %) erhalten.

EA (C₃₆H₅₆N₁₂CuF₈B₂ · CH₂Cl₂, M = 942,40 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 42,61 H: 5,61 N: 13,35

gefunden (%): C: 42,53 H: 5,08 N: 13,76

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 222 (5,66·10⁴), 308 (1,92·10⁴), 337 (1,55·10⁴), 384 (0,50·10⁴), 458 (0,14·10⁴) nm.

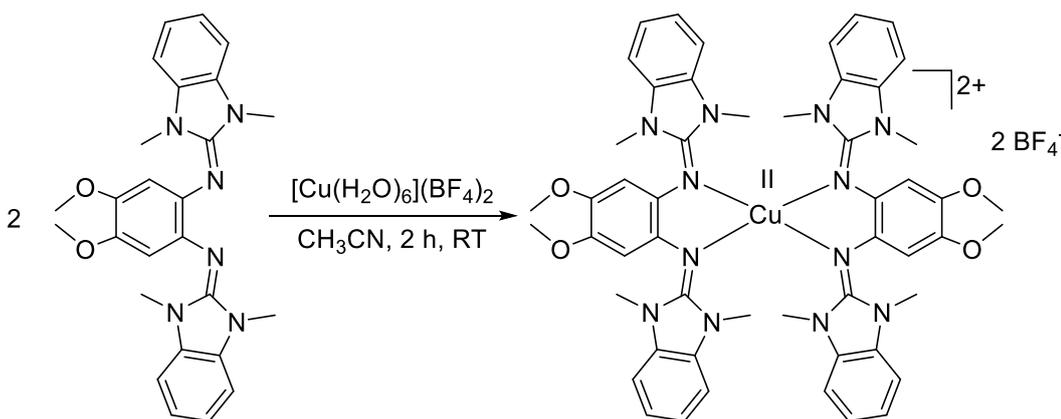
Experimenteller Teil

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} , Referenziert auf Fc^+/Fc): $E = -0,31$ ($-0,24/-0,39$), $-0,16$ (red.), $0,04$ (red.) V.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet 893,4105, gefunden 893,4138.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 521, 624, 653, 667, 673, 836, 879, 910, 966, 1001, 1034, 1052, 1092, 1114, 1180, 1207, 1215, 1246, 1285, 1296, 1351, 1380, 1395, 1413, 1440, 1454, 1489, 1506, 1528, 1553, 1644, 1739.

Kupfer(II)-N,N-(4,5-dimethoxy-1,2-phenyl)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin)-di(tetrafluoroborat)
 $[\text{CuL}_7_2](\text{BF}_4)_2$



Ligand L7 (46,2 mg, 0,100 mmol, 2,00 äq) und $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (15,7 mg, $5,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq) wurden vorgelegt und mit Acetonitril (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für zwei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether ($3 \cdot 2 \text{ mL}$) gewaschen. Durch Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt (47,8 mg, $4,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 83 %) erhalten.

EA ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{CuF}_8\text{B}_2 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 1253,32 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 49,13 H: 4,64 N: 12,73

gefunden (%): C: 48,93 H: 4,78 N: 12,98

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 208 (8,44·10⁴), 290 (1,96·10⁴), 335 (2,36·10⁴), 605 (0,04·10⁴) nm.

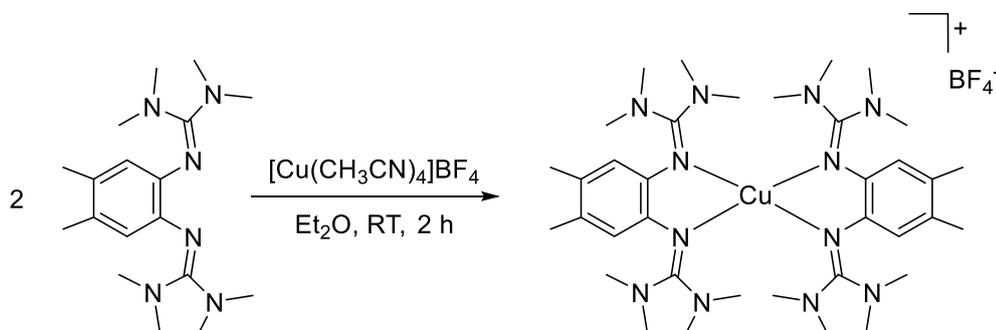
CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,37 (-0,32/-0,42), -0,13(red.), 0,16 (ox.), 0,30 (0,48/0,13) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-2BF₄⁻]⁺: berechnet 975,3843, gefunden 975,3841.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 435, 523, 560, 678, 690, 738, 748, 775, 822, 835, 863, 905, 1012, 1026, 1055, 1162, 1195, 1216, 1249, 1360, 1387, 1401, 1424, 1444, 1469, 1492, 1504, 1512, 1543, 1587, 1605, 1630.

Darstellung homoleptischer Kupfer(I)-Komplexe

Kupfer(I)-2,2-(4,5-dimethyl-1,2-phenyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$



Ligand L1 (34,1 mg, 0,100 mmol, 2,00 äq.) und $\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{MeCN})_4$ (17,2 mg, $5,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq.) wurden vorgelegt und mit Diethylether (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 2 h bei RT gerührt, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether ($2 \cdot 2$ mL) gewaschen. Durch Trocknen unter vermindertem Druck wurde das Produkt (40,0 mg, 0,0440 mmol, 90 %) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399,89 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6,21$ (s, 4 H); 2,79 (s, 24 H); 2,59 (s, 24 H); 2,19 (s, 12 H) ppm.

EA ($\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{CuF}_4\text{B} \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 844,35 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 53,03 H: 7,91 N: 20,62

gefunden (%): C: 53,56 H: 6,99 N: 20,82

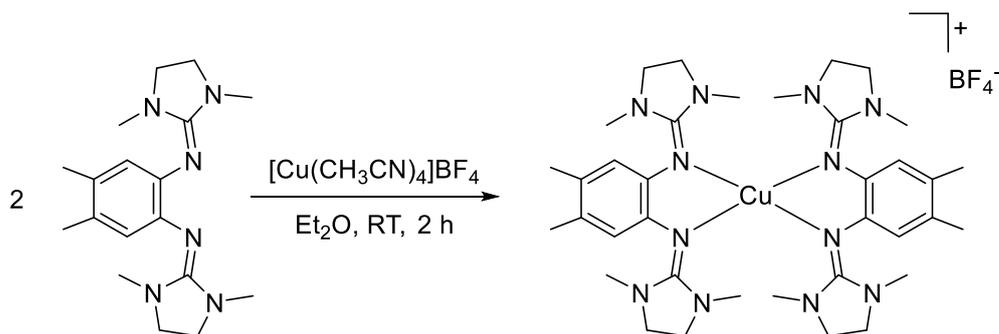
UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 211 ($2,80 \cdot 10^4$), 345 ($1,47 \cdot 10^4$) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,19(red.), -0,02(ox.), 0,05(red.), 0,26 (ox.) V.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$: berechnet 727,4673, gefunden 727,4671.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 432, 519, 562, 632, 680, 715, 733, 760, 836, 890, 976, 1015, 1026, 1052, 1125, 1160, 1207, 1232, 1376, 1454, 1481, 1561, 1601.

Kupfer(I)-2,2-(4,5-dimethyl-1,2-phenyl)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin) tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]\text{BF}_4$



Ligand L2 (32,8 mg, 0,100 mmol, 2,00 äq.) und $\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{MeCN})_4$ (20,0 mg, $5,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq.) wurden vorgelegt und mit Diethylether (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 2 h bei RT gerührt, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether ($3 \cdot 2$ mL) gewaschen. Durch Trocknen unter vermindertem Druck wurde das Produkt (41,0 mg, 0,0460 mmol, 92 %) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399,89 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6,62$ (s, 4 H); 3,42 (s, 12 H); 3,27 (s, 12 H); 2,63 (s, 16 H); 2,17 (s, 12 H) ppm.

EA ($\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{CuF}_4\text{B} \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 848,38 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 53,56 H: 6,99 N: 20,82

gefunden (%): C: 52,79 H: 6,49 N: 19,85

UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 236 ($2,80 \cdot 10^4$), 313 ($1,47 \cdot 10^4$) nm.

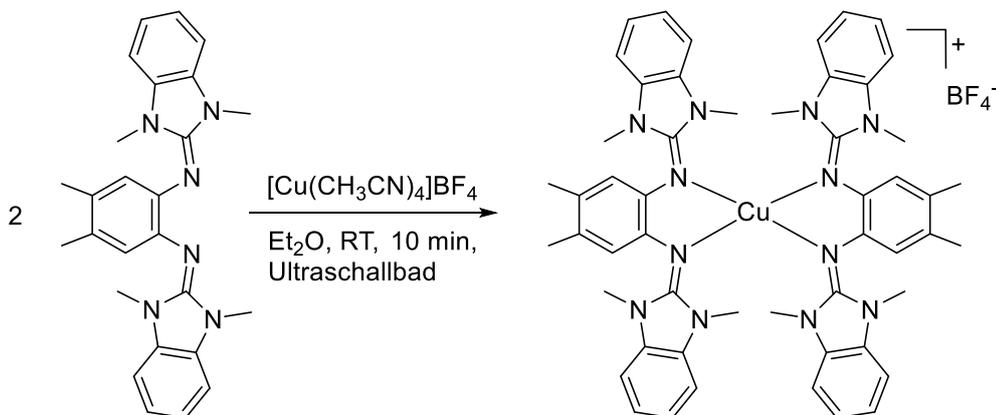
CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} , Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,36 (-0,31/-0,40), 0,38 (0,48/0,29), 0,44 (0,58/0,30) V.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}-\text{BF}_4]^{+}$: berechnet 719,4047, gefunden 719,4055.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 403, 601, 723, 818, 875, 966, 1001, 1026, 1050, 1236, 1287, 1399, 1413, 1450, 1485, 1568, 1605, 2006, 2015.

Experimenteller Teil

Kupfer(I)-N,N -(4,5-dimethyl-1,2-phenyl)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin) tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{L}3)_2]\text{BF}_4$



Ligand L3 (49,5 mg, 0,100 mmol, 2,00 äq.) und $\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{MeCN})_4$ (18,3 mg, $5,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq.) wurden vorgelegt und mit Diethylether (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für zehn Minuten bei RT im Ultraschallbad gerührt, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether ($3 \cdot 2$ mL) gewaschen. Durch Trocknen unter vermindertem Druck wurde das Produkt (41,0 mg, 0,0460 mmol, 92 %) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399,89 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6,93$ (s, 8 H); 6,64 (s, 4 H); 3,29 (s, 24 H); 2,15 (s, 12 H) ppm.

EA ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{CuF}_4\text{B} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $M = 1034,43 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 60,32 H: 5,84 N: 16,23

gefunden (%): C: 60,07 H: 5,80 N: 16,19

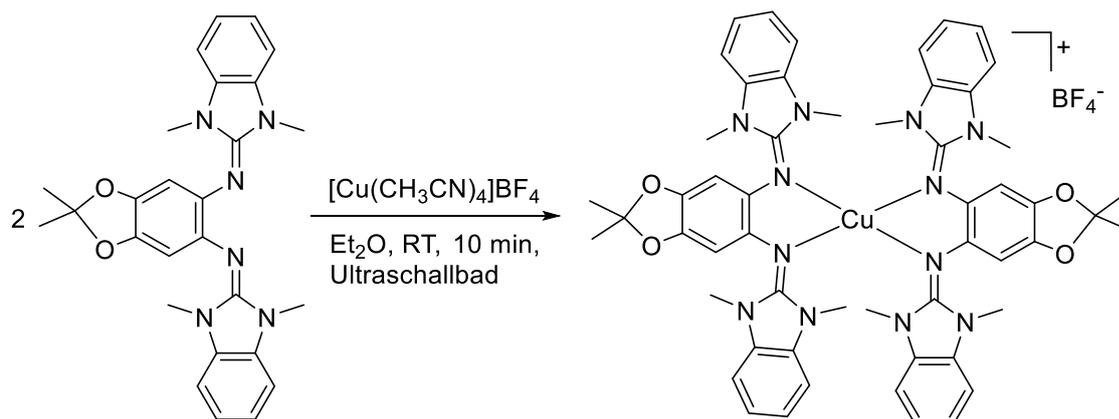
UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 212 ($4,38 \cdot 10^4$), 330 ($1,73 \cdot 10^4$), 597 ($0,06 \cdot 10^4$) nm.

CV (CH_2Cl_2 , Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} , Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,40 (-0,36/-0,43), -0,04 (red.), 0,13(ox.), 0,33 (0,46/0,20), 0,62 (0,64/0,60) V.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}-\text{BF}_4]^{+}$: berechnet 911,4047, gefunden 911,4047.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3902, 3869, 3853, 3839, 3820, 3802, 3750, 3750, 3736, 3711, 3688, 3676, 3649, 3628, 3587, 3467, 3566, 3546, 3525, 2930.

Kupfer(I)-N,N -(2,2-dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-5,6-diyl)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin) tetrafluoroborat
[Cu(L4)₂]BF₄



Ligand L4 (46,8 mg, 0,100 mmol, 2,00 äq.) und Cu(BF₄)(MeCN)₄ (15,9 mg, 5,00·10⁻² mmol, 1,00 äq.) wurden vorgelegt und mit Diethylether (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für zehn Minuten bei RT im Ultraschallbad gerührt, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether (3 · 2 mL) gewaschen. Durch Trocknen unter vermindertem Druck wurde das Produkt (41,1 mg, 0,0460 mmol, 92 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (399,89 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6,92 (s, 8 H); 6,65 (s, 4 H); 3,34 (s, 12 H); 2,90 (s, 12 H); 1,60 (s, 12 H) ppm.

EA (C₅₄H₅₆N₁₂CuF₄BO₄, M = 1087,47 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 59,64 H: 5,19 N: 15,46

gefunden (%): C: 58,68 H: 5,39 N: 15,16

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ / M⁻¹cm⁻¹) = 231 (5,45·10⁴), 295 (2,90·10⁴) nm.

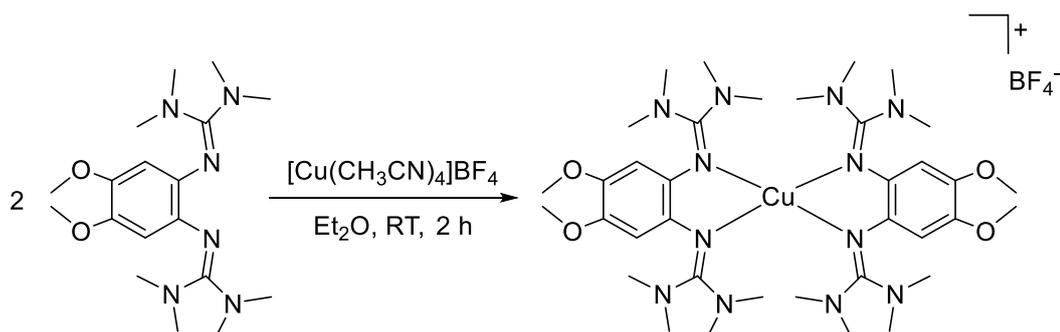
CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,26 (red.), 0,18(red.), 0,36(ox.), 0,50 (ox.) V.

Experimenteller Teil

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-BF₄⁻]⁺: berechnet 999,3834, gefunden 999,3847.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 434, 519, 562, 632, 715, 733, 760, 838, 890, 976, 1015, 1028, 1055, 1125, 1160, 1209, 1232, 1386, 1454, 1481, 1493, 1557, 1601.

Kupfer(I)-2,2 -(4,5-dimethoxy-1,2-phenyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) tetrafluoroborat [Cu(L5)₂]BF₄



Ligand L5 (36,8 mg, 0,100 mmol, 2,00 äq.) und Cu(BF₄)(MeCN)₄ (15,7 mg, 5,00·10⁻² mmol, 1,00 äq.) wurden vorgelegt und mit Diethylether (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 2 h bei RT gerührt, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether (2 · 2 mL) gewaschen. Durch Trocknen unter vermindertem Druck wurde das Produkt (41,0 mg, 0,0460 mmol, 92 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (399,89 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6,11 (s, 4 H); 3,70 (s, 12 H); 2,66 (d, J = 71,1 Hz, 48 H) ppm.

EA (C₃₆H₆₄N₁₂CuF₄BO₄ · 4 H₂O, M = 950,49 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 45,45 H: 7,63 N: 17,67

gefunden (%): C: 44,52 H: 6,84 N: 18,01

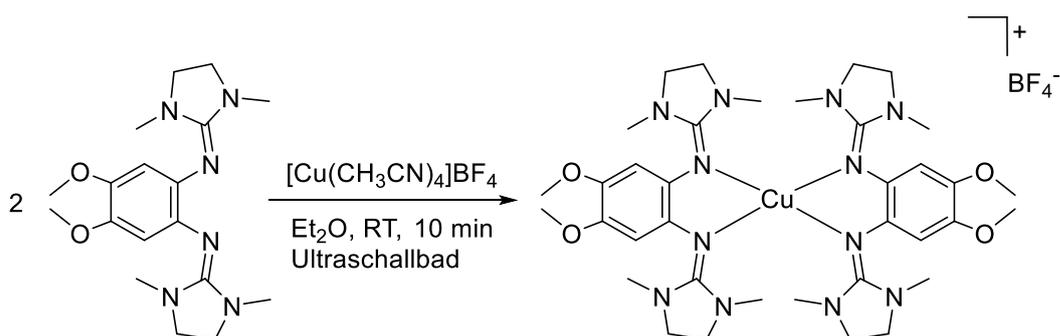
UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ / M⁻¹cm⁻¹) = 230 (4,04·10⁴), 301 (2,08·10⁴), 344 (1,21·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,08(red.), 0,17(ox.), 0,44 (ox.) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-BF₄⁻]⁺: berechnet 791,4469, gefunden 791,4466.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 519, 760, 805, 848, 875, 991, 1019, 1034, 1048, 1092, 1120, 1139, 1166, 1184, 1207, 1234, 1388, 1421, 1465, 1493, 1520, 1533, 1559, 1566.

Kupfer(I)-N,N -(4,5-dimethoxy-1,2-phenyl)bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) tetrafluoroborat [Cu(L6)₂]BF₄



Ligand L6 (39,4 mg, 0,100 mmol, 2,00 äq.) und Cu(BF₄)(MeCN)₄ (15,7 mg, 5,00·10⁻² mmol, 1,00 äq.) wurden vorgelegt und mit Diethylether (3 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für zehn Minuten bei RT im Ultraschallbad gerührt, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether (3 · 2 mL) gewaschen. Durch Trocknen unter vermindertem Druck wurde das Produkt (41,0 mg, 0,0460 mmol, 92 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (399,89 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6,32 (s, 4 H); 3,72 (s, 12 H); 3,17 (s, 16 H); 2,60 (s, 24 H) ppm.

EA (C₃₆H₆₅N₁₂CuF₄BO₄, M = 879,46 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 49,63 H: 6,48 N: 19,29

gefunden (%): C: 49,78 H: 6,91 N: 19,19

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ / M⁻¹cm⁻¹) = 296 (2,28·10⁴) nm.

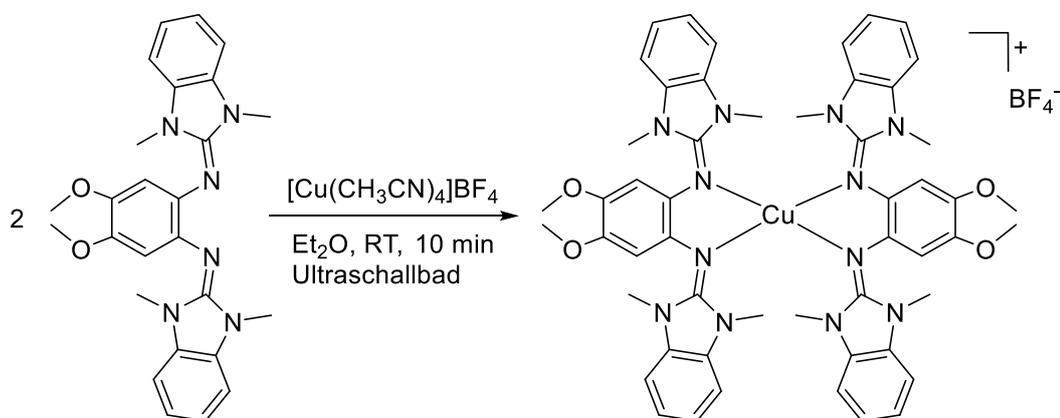
CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,22 (-0,18/-0,26), 0,03 (0,05/0,02), 0,15 (ox.) V.

Experimenteller Teil

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-BF₄⁻]⁺: berechnet 783,3837, gefunden 783,3838.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 644, 669, 690, 715, 743, 752, 793, 818, 848, 855, 890, 964, 1003, 1032, 1055, 1116, 1168, 1197, 1240, 1283, 1337, 1392, 1413, 1438, 1450, 1458, 1491, 1576, 1603, 1642.

Kupfer(I)-N,N -(4,5-dimethoxy-1,2-phenyl)bis(1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin) tetrafluoroborat [Cu(L7)₂]BF₄



Ligand L7 (47,0 mg, 0,100 mmol, 2,00 äq.) und Cu(BF₄)(MeCN)₄ (15,7 mg, 5,00·10⁻² mmol, 1,00 äq.) wurden vorgelegt und mit Diethylether (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für zehn Minuten bei RT im Ultraschallbad gerührt, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether (3 · 2 mL) gewaschen. Durch Trocknen unter vermindertem Druck wurde das Produkt (41,0 mg, 0,0460 mmol, 92 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (399,89 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,30 (s, 4 H); 7,25 (s, 4 H); 6,41 (s, 4 H); 3,71 (s, 12 H); 3,53 (s, 12 H); 1,53 (s, 12 H) ppm.

EA (C₅₂H₅₆N₁₂CuF₄BO₄ · 2 H₂O, M = 1098,41 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 56,81 H: 5,50 N: 15,29

gefunden (%): C: 56,87 H: 4,62 N: 14,99

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 213 (4,95·10⁴), 335 (1,87·10⁴), 603 (0,03·10⁴) nm.

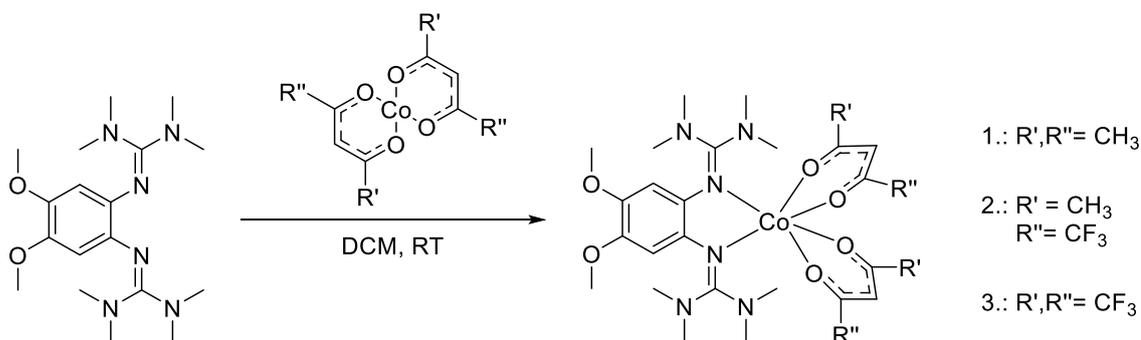
CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,27 (ox.), 0,09 (0,12/0,06), 0,33(ox.) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-BF₄]⁺: berechnet 975,3843, gefunden 975,3841.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 432, 521, 562, 657, 686, 735, 764, 793, 869, 1011, 1088, 1193, 1209, 1259, 1397, 1452, 1469, 1496, 1545, 1561, 2921, 2961.

Darstellung Cobaltkomplexe

Cobalt L5 Komplexe



[L5Co(acac)₂]: L5 (36,4 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(acac)₂ (36,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag zu dunkelrot. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und 60,0 mg (0,0970 mmol, 97 %) des dunkelroten Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₄₆CoN₆O₆, M = 621,65 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 54,10 H: 7,46 N: 13,52

gefunden (%): C: 53,26 H: 7,49 N: 13,57

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 231 (1,36·10⁴), 293 (1,01·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,32 (-0,29/-0,35), -0,04 (0,03/-0,10), 0,40 (0,46/0,34) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 621,2811, gefunden 621,2813.

[L5Co(tfacac)₂]: L5 (36,4 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(tfacac)₂ (36,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte sofort ein Farbumschlag zu rot. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und 69,0 mg (0,0950 mmol, 95 %) des roten Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₄₀CoN₆O₆F₆, M = 772,05 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 44,34 H: 5,35 N: 10,89

gefunden (%): C: 44,86 H: 6,08 N: 10,82

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 230 (3,29·10⁴), 297 (2,76·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹,

Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,29 (-0,24/-0,34), 0,06 (0,10/0,01),

0,68 (irrev.) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 729,2246, gefunden 729,2244.

[L5Co(hfacac)₂]: L5 (36,4 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(hfacac)₂ (47,5 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag zu rot. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und 81,0 mg (0,0970 mmol, 97 %) des roten Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₃₄CoN₆O₆F₁₂, M = 837,53 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 40,06 H: 4,32 N: 10,01

gefunden (%): C: 40,45 H: 4,21 N: 10,38

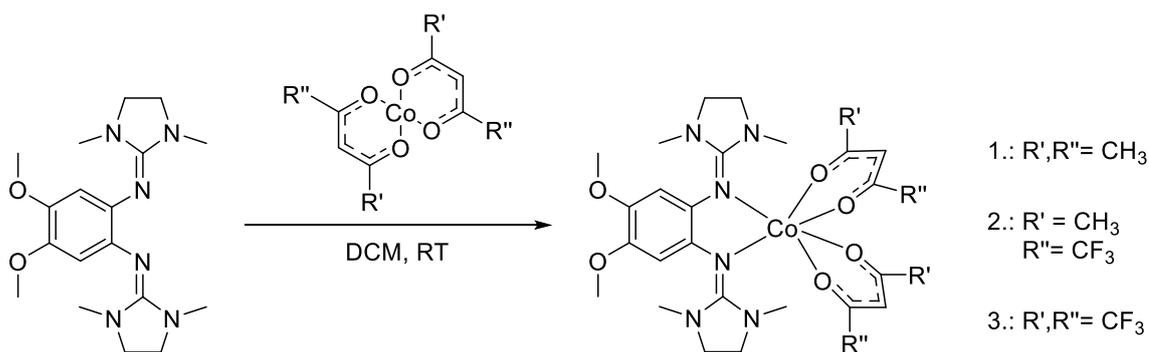
UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 231 (2,78·10⁴), 304 (2,74·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹,

Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,19 (-0,13/-0,25), 0,19 (0,24/0,13) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 837,1680, gefunden 837,1676.

Cobalt L6 Komplexe



[L6Co(acac)₂]: L6 (36,0 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(acac)₂ (36,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte ein Farbumschlag zu intensiv orange. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und 59,0 mg (0,0950 mmol, 95 %) des orangen Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₄₂CoN₆O₆ · C₅H₁₂ · 0,5 CH₂Cl₂, M = 732,23 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 54,95 H: 7,57 N: 11,48

gefunden (%): C: 54,74 H: 8,19 N: 12,40

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 215 (2,03·10⁴), 280 (1,38·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,46 (-0,33/-0,58), -0,25 (-0,15/-0,35), 0,31 (0,37/0,24) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-acac]⁺: berechnet 518,2052, gefunden 518,2046.

[L6Co(tfacac)₂]: L6 (36,0 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(tfacac)₂ (36,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte ein Farbumschlag zu rot. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und 71,0 mg (0,0980 mmol, 98 %) des roten Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₃₆CoN₆O₆F₆, M = 725,56 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 46,35 H: 5,00 N: 11,58

gefunden (%): C: 46,05 H: 5,15 N: 12,05

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / M^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 221 (2,42·10⁴), 291 (1,98·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹,
Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,41 (-0,36/-0,46), 0,01 (0,05/-0,04),
0,75 (0,86/0,64) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 725,1933, gefunden 725,1929.

[L6Co(hfacac)₂]: L6 (36,0 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(hfacac)₂ (47,5 mg,
0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte ein Farbumschlag
zu rot. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel
entfernt und 80,0 mg (0,0960 mmol, 96 %) des roten Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₃₀CoN₆O₆F₁₂ · 0,5 CH₂Cl₂, M = 768,02 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 40,35 H: 3,63 N: 10,08

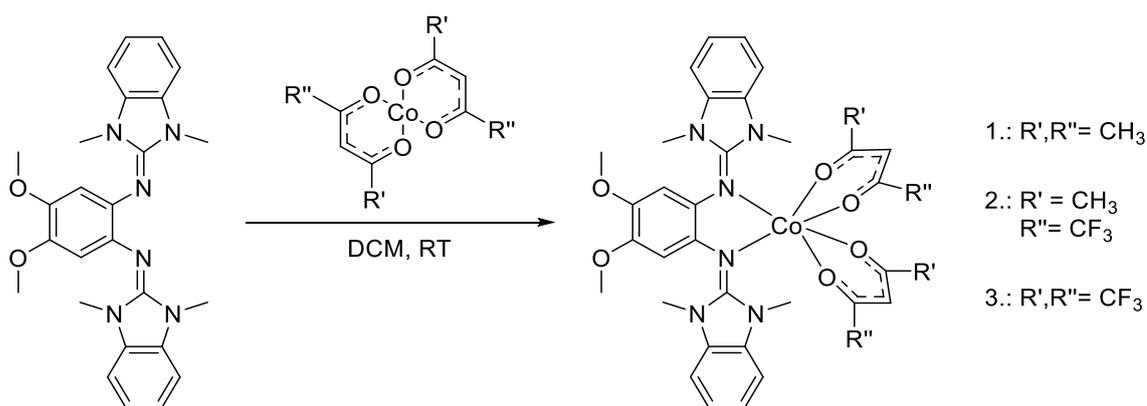
gefunden (%): C: 41,10 H: 4,20 N: 10,03

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / M^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 223 (1,67·10⁴), 303 (1,53·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹,
Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,33 (-0,27/-0,39), 0,13 (0,18/0,07) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 833,1367, gefunden 833,1358.

Cobalt L7 Komplexe



[L7Co(acac)₂]: L7 (45,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(acac)₂ (36,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte ein Farbumschlag zu braun. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und 70,0 mg (0,0980 mmol, 98 %) des orange-braunen Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₄₂CoN₆O₆ · CH₂Cl₂, M = 798,63 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 55,65 H: 5,55 N: 10,52

gefunden (%): C: 55,97 H: 6,24 N: 9,54

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 213 (6,62·10⁴), 278 (2,40·10⁴), 331 (2,20·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,47 (-0,40/-0,54), -0,13 (-0,06/-0,19), 0,37 (0,42/0,31) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-acac⁻]⁺: berechnet 614,2052, gefunden 614,2050.

[L7Co(tfacac)₂]: L7 (45,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(tfacac)₂ (36,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte ein Farbumschlag zu rot-braun. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und 79,0 mg (0,0960 mmol, 96 %) des rot-braunen Feststoffs erhalten.

EA (C₃₆H₃₆CoN₆O₆F₆ · 2 CH₂Cl₂ M = 991,50 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 46,03 H: 4,07 N: 8,48

gefunden (%): C: 46,99 H: 4,91 N: 7,99

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 203 (6,55·10⁴), 288 (2,83·10⁴), 349 (2,35·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,36 (-0,29/-0,42), 0,10 (0,16/0,04), 0,68 (0,77/0,58) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 821,1933, gefunden 821,1925.

[L7Co(hfacac)₂]: L7 (45,7 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) und Co(hfacac)₂ (47,5 mg, 0,100 mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Es erfolgte ein Farbumschlag zu dunkelrot. Nach 2 h Rühren wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt und 91,0 mg (0,0980 mmol, 98 %) des dunkelroten Feststoffs erhalten.

EA (C₃₆H₃₀CoN₆O₆F₁₂ · CH₂Cl₂ · C₅H₁₂, M = 1086,66 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 46,42 H: 4,08 N: 7,73

gefunden (%): C: 45,65 H: 4,52 N: 7,28

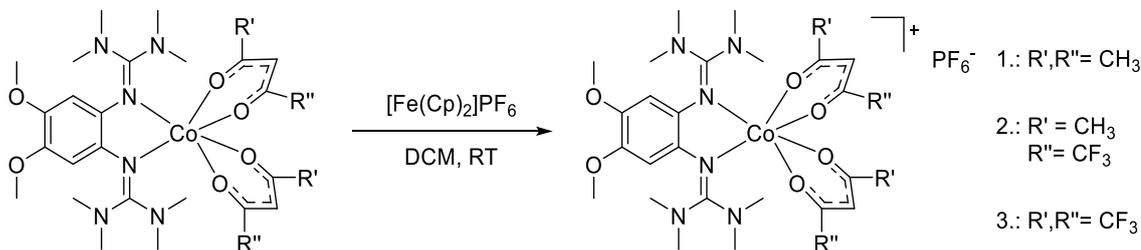
UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 201 (3,39·10⁴), 317 (1,37·10⁴), 346 (1,24·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, Ag/AgCl, *n*-Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Referenziert auf Fc⁺/Fc): E = -0,23 (-0,15/-0,31), 0,24 (0,32/0,16) V.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 929,1367, gefunden 929,1361.

Einfach Oxidation von Co-Komplexen

Cobalt L5 Komplexe



[L5Co(acac)₂]PF₆: [L5Co(acac)₂] (17,0 mg, 3,00·10⁻² mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (9,93 mg, 3,00·10⁻² mmol, 1,00 äq) wurden in 3 mL DCM gelöst. Die grüne Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen (2 · 5 mL) und 22,0 mg (2,90·10⁻² mmol, 96 %) des grünen Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₄₆CoN₆O₆F₆P · 0,5 CH₂Cl₂ · C₅H₁₂, M = 809,07 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 42,31 H: 5,86 N: 10,39

gefunden (%): C: 41,41 H: 6,12 N: 10,97

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 227 (2,97·10⁴), 264 (1,71·10⁴), 293 (1,43·10⁴) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 621,2805, gefunden 621,2807.

[L5Co(tfacac)₂]PF₆: [L5Co(tfacac)₂] (18,2 mg, 2,50·10⁻² mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (8,28 mg, 2,50·10⁻² mmol, 1,00 äq) wurden in 3 mL DCM gelöst. Die rote Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen (2 · 5 mL) und 20,0 mg (2,30·10⁻² mmol, 91 %) des roten Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₄₀CoN₆O₆F₁₂P · CH₂Cl₂, M = 959,48 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 36,30 H: 4,41 N: 8,76

gefunden (%): C: 35,74 H: 4,78 N: 8,55

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 232 (2,11·10⁴), 294 (1,48·10⁴), 362 (0,80·10⁴), 470 (0,08·10⁴) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 729,2240, gefunden 729,2239.

[L5Co(hfacac)₂]PF₆: [L5Co(hfacac)₂] (20,0 mg, 2,40·10⁻² mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (7,90 mg, 2,40·10⁻² mmol, 1,00 äq) wurden in 3 mL DCM gelöst. Die dunkle Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen (3 · 5 mL) und 23,0 mg (2,30·10⁻² mmol, 97 %) des schwarzen Feststoffs erhalten.

EA (C₂₈H₃₄CoN₆O₆F₁₈P, M = 982,49 g mol⁻¹):

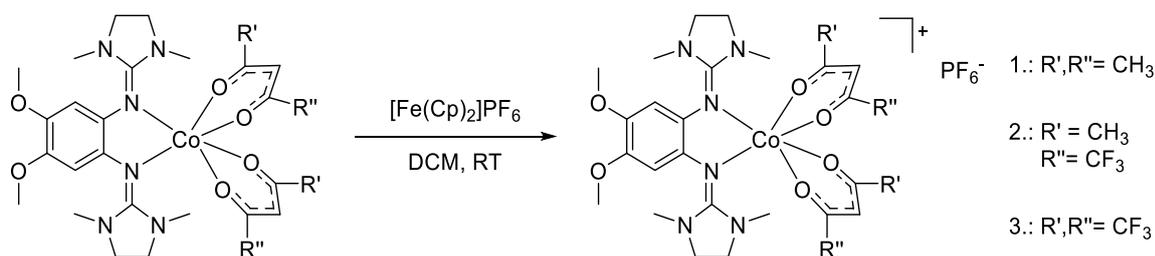
berechnet (%): C: 34,23 H: 3,49 N: 8,55

gefunden (%): C: 33,85 H: 4,05 N: 9,12

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 230 (3,18·10⁴), 305 (2,21·10⁴), 470 (0,15·10⁴), 470 (0,08·10⁴) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M]⁺: berechnet 837,1675, gefunden 837,1671.

Cobalt L6 Komplexe



[L6Co(acac)₂]PF₆: [L6Co(acac)₂] (15,4 mg, 2,50·10⁻² mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (8,28 mg, 2,50·10⁻² mmol, 1 äq) wurden in 3 mL DCM gelöst. Die braune Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen (2 · 5 mL) und 18,0 mg (2,40·10⁻² mmol, 94 %) des rot braunen Feststoffs erhalten.

Experimenteller Teil

EA ($\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{F}_6\text{P} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 932,43 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 38,64 H: 4,97 N: 9,01

gefunden (%): C: 38,32 H: 5,35 N: 10,01

UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 223 ($2,48 \cdot 10^4$), 275 ($1,27 \cdot 10^4$), 314 ($1,04 \cdot 10^4$), 462 ($0,11 \cdot 10^4$) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}-\text{Co}(\text{acac})_2\text{PF}_6]^+$: berechnet 361,2347, gefunden 361,2348.

$[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$: $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]$ (21,9 mg, $3,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (9,93 mg, $3,00 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq) wurden in 3 mL DCM gelöst. Die grüne Lösung wurde für 2h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen ($3 \cdot 5$ mL) und 24,0 mg (0,028 mmol, 92 %,.) des grünen Feststoffs erhalten.

EA ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{F}_{12}\text{P} \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 912,98 \text{ g mol}^{-1}$):

berechnet (%): C: 37,49 H: 4,09 N: 9,21

gefunden (%): C: 37,49 H: 4,53 N: 9,71

UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 224 ($2,82 \cdot 10^4$), 293 ($1,67 \cdot 10^4$), 350 ($1,16 \cdot 10^4$), 457 ($0,22 \cdot 10^4$) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}-\text{PF}_6^-]^+$: berechnet 725,1927, gefunden 725,1930.

$[\text{L6Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$: $[\text{L6Co}(\text{hfacac})_2]$ (20,8 mg, $2,50 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (8,28 mg, $2,50 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,00 äq) wurden in 3 mL DCM gelöst. Die grüne Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen ($2 \cdot 5$ ml) und 23,0 mg ($2,40 \cdot 10^{-2}$ mmol, 94 %) des grünen Feststoffs erhalten.

EA ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{F}_{18}\text{P}$, $M = 978,46 \text{ g mol}^{-1}$):

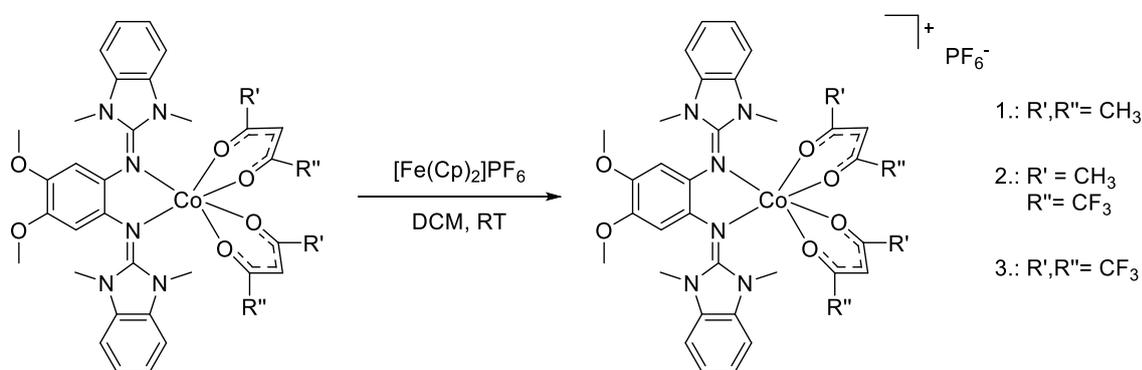
berechnet (%): C: 34,37 H: 3,09 N: 8,59

gefunden (%): C: 33,76 H: 3,64 N: 8,44

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 226 (1,90·10⁴), 306 (1,35·10⁴), 460 (0,23·10⁴) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-PF₆⁻]⁺: berechnet 833,1362, gefunden 833,1360.

Cobalt L7 Komplexe



[L7Co(acac)₂]PF₆: [L7Co(acac)₂] (17,8 mg, 2,50·10⁻² mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (8,28 mg, 2,50·10⁻² mmol, 1,00 äq) wurden in 3 mL DCM gelöst. Die rote Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen (2 · 5 mL) und 21,0 mg (2,40·10⁻² mmol, 98 %) des rotbraunen Feststoffs erhalten.

EA (C₃₆H₄₂CoN₆O₆F₆P · 2 CH₂Cl₂, M = 1028,52 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 44,38 H: 4,51 N: 8,17

gefunden (%): C: 44,85 H: 4,99 N: 8,50

UV-Vis (CH₃CN): λ_{\max} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 200 (5,36·10⁴), 282 (1,87·10⁴), 327 (1,40·10⁴), 525 (0,13·10⁴) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-Co(acac)₂PF₆]⁺: berechnet 456,2274, gefunden 456,2269.

Experimenteller Teil

[L7Co(tfacac)₂]PF₆: [L7Co(tfacac)₂] (24,7 mg, 3,00·10⁻² mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (9,93 mg, 3,00·10⁻² mmol, 1,00 äq) wurden in 3 mL DCM gelöst. Die grüne Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen (3 · 5 mL) und 28,0 mg (2,90·10⁻² mmol, 97 %,) des grünen Feststoffs erhalten.

EA (C₃₆H₃₆CoN₆O₆F₁₂P, M = 966,61 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 44,73 H: 3,75 N: 8,69

gefunden (%): C: 44,49 H: 4,09 N: 7,97

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 201 (5,36·10⁴), 287 (2,73·10⁴), 379 (0,99·10⁴), 464 (0,12·10⁴), 531 (0,13·10⁴) nm.

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-PF₆⁻]⁺: berechnet 821,1927, gefunden 821,1927.

[L7Co(hfacac)₂]PF₆: [L7Co(hfacac)₂] (23,2 mg, 2,50·10⁻² mmol, 1,00 äq) und Ferrocenium-hexafluorophosphat (8,28 mg, 2,50·10⁻² mmol, 1,00 äq) wurden in DCM (3 mL) gelöst. Die braune Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Hexan gewaschen (2 · 5 mL) und 25,5 mg (2,40·10⁻² mmol, 96 %) des dunkel braunen Feststoffs erhalten.

EA (C₃₆H₃₀CoN₆O₆F₁₈P · C₅H₁₂ · 2 CH₂Cl₂, M = 1231,63 g mol⁻¹):

berechnet (%): C: 40,96 H: 3,60 N: 6,82

gefunden (%): C: 40,12 H: 3,83 N: 6,83

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 200 (5,20·10⁴), 285 (2,08·10⁴), 316 (1,61·10⁴), 463 (0,24·10⁴).

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z [M-PF₆⁻]⁺: berechnet 929,1362, gefunden 929,1361.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Mure, S. A. Mills, J. P. Klinman, *Biochemistry* **2002**, *41*, 9269.
- [2] M. R. Parsons, M. A. Convery, C. M. Wilmot, K. D. Yadav, V. Blakeley, A. S. Corner, S. E. Phillips, M. J. McPherson, P. F. Knowles, *Structure* **1995**, *3*, 1171.
- [3] E. L. Green, N. Nakamura, D. M. Dooley, J. P. Klinman, J. Sanders-Loehr, *Biochemistry* **2002**, *41*, 687.
- [4] D. M. Dooley, M. A. McGuirl, D. E. Brown, P. N. Turowski, W. S. McIntire, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *349*, 262.
- [5] N. A. Vázquez-Mera, F. Novio, C. Roscini, C. Bellacanzone, M. Guardingo, J. Hernando, D. Ruiz-Molina, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5879.
- [6] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U. S. Schubert, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438.
- [7] J. I. van der Vlugt, *Eur J Inorg Chem* **2012**, *2012*, 363.
- [8] F. Schön, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8279.
- [9] J. I. van der Vlugt, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2651.
- [10] U. Wild, F. Schön, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16630.
- [11] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951.
- [12] a) E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11*, 1137; b) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 5049; c) C. Fleming, D. Chung, S. Ponce, D. J. R. Brook, J. DaRos, R. Das, A. Ozarowski, S. A. Stoian, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4400.
- [13] H.-J. Himmel, *Synlett* **2018**, *29*, 1957.
- [14] L. Lohmeyer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8440.
- [15] J. A. Kowalski, M. D. Casselman, A. P. Kaur, J. D. Milshtein, C. F. Elliott, S. Modekrutti, N. H. Attanayake, N. Zhang, S. R. Parkin, C. Risko et al., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 24371.
- [16] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Revi.* **2017**, *117*, 2059.
- [17] *Copper Oxygen Chemistry, Vol. 4* Wiley, Hoboken, NJ, **2011**.
- [18] T. Inoue, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16890.

- [19] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013.
- [20] W. Brackman, C. J. Gaasbeek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, *85*, 221.
- [21] a) M. Réglier, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1752; b) M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 6438; c) J. Schottenheim, N. Fateeva, W. Thimm, J. Krahmer, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1491; d) J. N. Hamann, F. Tuczek, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2298.
- [22] a) C. Wilfer, P. Liebhäuser, A. Hoffmann, H. Erdmann, O. Grossmann, L. Runtsch, E. Paffenholz, R. Schepper, R. Dick, M. Bauer et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17639; b) C. Citek, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, *Nature chemistry* **2012**, *4*, 317; c) F. Wendt, C. Näther, F. Tuczek, *J. Biol. Inorg.* **2016**, *21*, 777.
- [23] a) L. Casella, M. Gullotti, R. Radaelli, P. Di Gennaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1611; b) G. Battaini, M. de Carolis, E. Monzani, F. Tuczek, L. Casella, *Chem. Commun.* **2003**, 726; c) S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18031.
- [24] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659.
- [25] a) H. Rieck, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 2687; b) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566; c) G. Helmchen, A. Dahnz, P. Dübon, M. Schelwies, R. Weihofen, *Chem. Commun.* **2007**, 675.
- [26] a) R. J. Lundgren, M. Stradiotto, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9758; b) R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461.
- [27] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270.
- [28] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440.
- [29] C. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [30] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940.
- [31] S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, M. Malacria, V. Mouriès-Mansuy, *Eur J Inorg Chem* **2012**, *2012*, 376.
- [32] L. A. Berben, B. de Bruin, A. F. Heyduk, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1553.
- [33] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580.

-
- [34] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45.
- [35] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492.
- [36] J. Binoy, *J. Mol. Struct.*, *784*, 32.
- [37] E. D. Raczyńska, M. K. Cyrański, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J of Physical Organic Chem* **2003**, *16*, 91.
- [38] a) J. T. Brosnan, M. E. Brosnan, *Mol. Genet. Metab.* **2010**, *100 Suppl 1*, S49-52; b) G. J. Bartlett, C. T. Porter, N. Borkakoti, J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **2002**, *324*, 105; c) J. Kim, J. Mao, M. R. Gunner, *J. Mol. Biol.* **2005**, *348*, 1283.
- [39] W. M. Heckl, *Phys. Bl.* **1993**, *1993*, 417.
- [40] *The Lancet* **1998**, *352*, 854.
- [41] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985.
- [42] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91.
- [43] S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorganica Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089.
- [44] a) K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727; b) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Morooka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277; c) M. A. Thorseth, C. S. Letko, T. B. Rauchfuss, A. A. Gewirth, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6158; d) H. Decker, N. Hellmann, E. Jaenicke, B. Lieb, U. Meissner, J. Markl, *Integr Comp Biol* **2007**, *47*, 631.
- [45] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur J Inorg Chem* **2001**, *2001*, 1937.
- [46] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 3867.
- [47] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur J Inorg Chem* **2011**, *2011*, 1302.
- [48] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur J Org Chem* **2008**, *2008*, 5907.
- [49] O. Siri, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2000**, 2223.
- [50] T. Wenderski, K. M. Light, D. Ogrin, S. G. Bott, C. J. Harlan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6851.
- [51] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidincer, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232.

- [52] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1927**, *60*, 119.
- [53] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Let.* **1989**, *30*, 1927.
- [54] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Tetrahedron: Asym* **1998**, *9*, 1729.
- [55] D. Harrison, J. T. Ralph, A. C. B. Smith, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2930.
- [56] F. Kilchmann, M. J. Marcaida, S. Kotak, T. Schick, S. D. Boss, M. Awale, P. Gönczy, J.-L. Reymond, *J. Med. Chem* **2016**, *59*, 7188.
- [57] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Braeuner, H. Hagen, *Chem. Informationsdienst* **1984**, *15*.
- [58] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur J Inorg Chem* **2012**, *2012*, 1620.
- [59] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111.
- [60] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3408.
- [61] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16187.
- [62] P. Walter, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11943.
- [63] D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13607.
- [64] J. Hornung, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 39323.
- [65] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1023.
- [66] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10438.
- [67] S. Haaf, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 959.
- [68] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst E* **2006**, *62*, o3301-o3302.
- [69] L. Lohmeyer, F. Schön, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 10415.
- [70] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578.

-
- [71] C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3781.
- [72] C. Wagner, F. Kreis, D. Popp, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10336.
- [73] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **2010**, *2010*, 1839.
- [74] H. Herrmann, A. Ziesak, U. Wild, S. Leingang, D. Schrempp, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Phys. Chem.* **2014**, *15*, 351.
- [75] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **2018**, *2018*, 3660.
- [76] 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.
- [77] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 99.
- [78] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827.
- [79] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9876.
- [80] L. Lohmeyer, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11852.
- [81] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **2011**, *2011*, 1593.
- [82] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **2010**, *2010*, 4770.
- [83] a) B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1683; b) U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **2015**, *2015*, 4848; c) R. Lorenz, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11016.
- [84] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **2010**, *2010*, 3102.
- [85] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **2009**, *2009*, 3791.

- [86] a) E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Hertel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3467; b) S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **2013**, *2013*, 163.
- [87] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9430.
- [88] L. Lohmeyer, M. Werr, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201789.
- [89] L. W. Jones, *Science* **1917**, *46*, 493.
- [90] a) D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221; b) D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1481; c) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [91] a) C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdagner, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2846; b) J. S. Miller, K. S. Min, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 262.
- [92] Vande Linde, Ana M. Q., K. L. Juntunen, O. Mols, M. B. Ksebati, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5037.
- [93] J. Stanek, N. Sackers, F. Fink, M. Paul, L. Peters, R. Grunzke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15738.
- [94] J. M. de Korte, G. D. Owens, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1538.
- [95] C. A. Koval, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2311.
- [96] M. R. Jensen, D. F. Hansen, J. J. Led, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4093.
- [97] a) C. M. Wilmot, J. Hajdu, M. J. McPherson, P. F. Knowles, S. E. Phillips, *Science* **1999**, *286*, 1724; b) S. Kishishita, T. Okajima, M. Kim, H. Yamaguchi, S. Hirota, S. Suzuki, S. Kuroda, K. Tanizawa, M. Mure, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1041.
- [98] G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2041.
- [99] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2802.
- [100] W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Zálíš, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 163.

-
- [101] G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5653.
- [102] E. W. Dahl, N. K. Szymczak, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3153.
- [103] C. Dennison, P. Kyritsis, W. McFarlane, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, *0*, 1959.
- [104] E. J. Pulliam, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1172.
- [105] P. Wijetunge, C. P. Kulatilleke, L. T. Dressel, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2897.
- [106] K. Krylova, C. P. Kulatilleke, M. J. Heeg, C. A. Salhi, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4322.
- [107] Y. Liu, S. G. Resch, H. Chen, S. Dechert, S. Demeshko, E. Bill, S. Ye, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215840.
- [108] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 465.
- [109] D. T. Sawyer, *Oxygen chemistry*, Oxford University Press, New York, **2020**.
- [110] E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4570.
- [111] P. Liebhäuser, K. Keisers, A. Hoffmann, T. Schnappinger, I. Sommer, A. Thoma, C. Wilfer, R. Schoch, K. Stührenberg, M. Bauer et al., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12171.
- [112] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **2005**, *2005*, 3815.
- [113] A. Company, S. Palavicini, I. Garcia-Bosch, R. Mas-Ballesté, L. Que, E. V. Rybak-Akimova, L. Casella, X. Ribas, M. Costas, *Chemistry* **2008**, *14*, 3535.
- [114] Y.-H. Zhang, G.-F. Shi, J.-Q. Yu, *3.23 Carbon–Carbon σ -Bond Formation via CH Bond Functionalization*.
- [115] M. Gazvoda, M. Virant, B. Pinter, J. Košmrlj, *Nat Commun* **2018**, *9*, 4814.
- [116] A. P. Zoombelt, M. Fonrodona, M. M. Wienk, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 903.
- [117] C. An, X. Guo, M. Baumgarten, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 5240.
- [118] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.
- [119] a) J. Stanek, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *365*, 103; b) B. Dicke, A. Hoffmann, J. Stanek, M. S. Rampp, B. Grimm-Lebsanft,

- F. Biebl, D. Rukser, B. Maerz, D. Göries, M. Naumova et al., *Nature Chem* **2018**, *10*, 355.
- [120] L. Steuer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9467.
- [121] U. Wild, O. Hübner, L. Greb, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur J Inorg Chem* **2018**, *2018*, 5910.
- [122] C. M. Groeneveld, J. van Rijn, J. Reedijk, G. W. Canters, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4893.
- [123] Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**.
- [124] a) G. Sheldrick, *B. A. SADABS*, J. Appl. Crystallogr, **2015**; b) G. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2014**.
- [125] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Cryst* **2009**, *42*, 339.
- [126] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [127] G. M. Sheldrick, *Acta crystallogr. Section A* **2008**, *64*, 112.
- [128] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **2017**.
- [129] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2022**, *12*, e1606.
- [130] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B, Condensed matter* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [131] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143; c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [132] H. Gildenast, S. Nölke, U. Englert, *Cryst Eng Comm* **2020**, *22*, 1041.
- [133] P. Yang, Z. Wu, S. Wang, M. Li, H. Chen, S. Qian, M. Zheng, Y. Wang, S. Li, J. Qiu et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, *62*, e202311460.

Danksagung

Nun möchte ich mich von Herzen bei allen bedanken, die mich in der Zeit der Promotion unterstützt haben. Ohne euch wäre ich nicht so weit gekommen.

Zuallererst möchte ich mich bei *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* für die Möglichkeit bedanken in deiner Arbeitsgruppe meine Doktorarbeit schreiben zu können. Vielen Dank für deine stets offene Tür und die sich dadurch immer ergebenden Gelegenheiten für Anregungen und Ideen.

Bei *Priv. Doz. Joachim Ballmann* möchte ich mich ganz herzlich für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Von ganzem Herzen bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des AK Himmel. Ihr habt meine Zeit in unserem AK zu einer ganz besonderen gemacht. Sei es im Labor oder außerhalb bei unseren ganzen Aktivitäten und Ausflügen. Ihr alle zusammen habt wie Marco es so treffend formuliert hat ein „forschen unter Freunden“ ermöglicht.

Liebe *Karin*, liebe *Silke* euch beiden danke ich sehr dafür, dass ihr immer an uns glaubt und immer aufbauende Worte für mich gefunden habt. Natürlich danke ich euch auch für die Hilfe bei allen Verwaltungsfragen, insbesondere wenn es mal wieder an die Abrechnung des Skiseminars ging.

Den Kristallteams vom AK Greb und Linti danke ich für die viele gemeinsame Zeit, die wir zusammen am Diffraktometer gearbeitet und es repariert haben.

Ganz besonders danke ich meinen beiden Laborpartner:innen im Blondinenlabor, *Lukas* und *Eliane*. *Lukas*, du hast auf deine ruhige Norddeutsche Art immer geschafft, dass ich mich in unserem Labor zu Hause gefühlt habe. Danke auch für die Bereitschaft jeder Zeit mit mir über meine Forschung zu diskutieren und den Gemeinschaftlichen Aufbau von all unseren Laborplätzen – demnächst sind sie sogar längerfristig komplett ausgelastet. *Eliane*, wo soll ich anfangen. Schon während deiner Bachelorarbeit bei uns im Labor habe ich dich ins Herz

Danksagung

geschlossen. Seit wir uns das Labor teilen wirst du immer wichtiger für mich. Mit dir kann ich über alles reden und mich immer auf dich verlassen, seien es einfach Wordprobleme oder kompliziertere persönliche Fragen. Vielen Dank, dass du es schaffst mich egal wie es mir geht zum Lachen zu bringen und mit mir Sport machst, wenn ich es brauche.

Franka, angefangen mit der Bachelorarbeit, die du schon zuTeilen in unserem Labor verbracht hast geht es jetzt mit der Promotion weiter. Vielen Dank für die schönen Urlaube, die wir bei dir in den Bergen verbringen durften. Ich wünsche dir, dass du die Zeit bei uns genießen wirst.

Olaf, vielen dank für deine immer freundliche Art und deine Komplimente über mein Skifahrkönnen. *Stefan*, vielen dank, dass du immer für jegliche IT Fragen zur Verfügung stehst und die Anschaffung unserer neuen UV-Vis-Sonde organisiert hast. Vielen Dank für unsere gemeinsamen Praktikumpausen. Lieber *Jean*, lange hatten wir nicht viel miteinander zu tun, bis zu deinem Plan selbst eine Substanz zur Erforschung in der Matrix herzustellen. Dafür brauchtest du einen Platz im Labor, in unserem Labor. Vielen dank für unsere schöne gemeinsame Zeit im Labor, unsere gemeinsamen Skifahrten, deine unendliche Geduld beim Erklären vom rechnen und die Einladungen zum Abendessen. Ich wünsche dir alles Gute für die Zukunft.

Simone vielen dank für deinen unermüdlichen Einsatz immer wieder meine verschiedensten Liganden für mich herzustellen. *Petra*, dir danke ich sehr für das Teilen deiner Liganden mit mir und die Möglichkeit dich immer um Rat zu fragen. Liebe *Ute*, vielen dank für den Austausch über die Guanidinchemie und die Erweiterung unserer Laborpflanzensammlung durch immer neue selbstgezogene Ableger deiner Pflanzen. *Lizzy*, danke, dass du es mir ermöglichst das coolste Messgerät, was wir haben zu betreuen und mich immer wieder zum Reparieren des Diffraktometers mitnimmst und natürlich, dass du so viele meiner Kristallstrukturen für mich gelöst hast.

Erik, vielen dank für deine gelassene Art und deine immer vorhandene Hilfsbereitschaft und in letzter Zeit vorallem für die Gespräche über das Schreiben. Eurem Labor verdanke ich das Wissen über alles Mögliche, mit dem man im Wasser Spaß haben kann, wenn man gerade mal nicht Unterwasser-Hockey spielt. Ausflüge ins Schwimmbad oder den Neckar mit Spielen wie „Stein“ und „heiße Kartoffel“ waren besonders an heißen Sommertagen eine willkommene Abkühlung. *Markus* vielen dank für die schönen Stunden im Neckar, bei AK-Feiern und für dein immer offenes, manchmal sehr grünes Ohr. Daniel, wir haben fast unsere gesamte Promotion zusammen im AK verbracht und teilen so viele gemeinsame Erlebnisse. Danke, dass du immer verstehst, was mich gerade beschäftigt.

Roxi, auch wenn unsere Zeit im AK sich nur kurz überschritten hat habe ich mich damals schon sehr über Horst-Emilio gefreut und auch jetzt über jeden AK Himmel Frauen Sushinachmittag oder Bowlingabende. *Basti* vielen dank für die unendlich vielen ESR Messungen, die du für mich gemacht hast und natürlich für unsere Ausflüge zu Sportveranstaltungen jeglicher Art und die Diskussionen über Bremen, Bayern und Waldhilsbach. *Lucas*, ich danke dir für deine lebensfrohe Art mit der du jedem begegnest und für so manche schöne Disco Fox Tänze nicht nur bei Partys sondern auch mal im Labor. *Carmen*, danke für deinen unermüdlichen Einsatz für andere und deine Motivation beim Kristalle messen. Ich bin froh, dass du diese Aufgabe übernimmst. Danke *Lea* für deine sympathische und hilfsbereite Art.

Hendrik, eigentlich warst schon quasi weg, als ich angefangen habe, aber dennoch beantwortest du mir gerne bei Hockeyevents jegliche Chemiefragen. Außerdem hast du mir das Wissen über das Linsen kochen im Skiseminar weiter gegeben. Vielen Dank dafür. *Max*, vielen Dank für deine Unterstützung bei den SQUID Messungen und den Diskussionen der Ergebnisse. Vielen dank *Sebastian* für die ESR Messungen, die du für mich gemacht hast und die ganzen furchtbaren Ohrwurm Songs auf der Skiseminarplaylist und natürlich die Weiterführung des

Danksagung

Laborschnapsvorrats. *Marco*, danke für deine immer fröhliche Art und die Versorgung mit der besten Serie (Ted Lasso) während ich krank war. Danke, dass du auch wenn wir länger nichts voneinander gehört haben direkt wieder ein Freund bist.

Lena danke dir für unsere wunderbare gemeinsame Zeit im AK. Nicht nur mit deinem unerschöpflichen Wissen über Guanidine warst du immer für mich da, sondern auch mit dem Laborschnaps, wenn es nötig war oder morgendlichem Ballwurftraining beobachtet von Frau Ischenko. Und auch jetzt obwohl du nicht mehr in Heidelberg bist, bist du für mich und alle deine Freunde hier immer erreichbar.

Conrad, in dir habe ich den besten Freund gefunden. Während unserer gemeinsamen Zeit im AK hattest du immer ein offenes Ohr für mich, auch wenn ich dein Thema nicht so weiterführen konnte wie geplant. Von dir habe ich nicht nur vieles über Guanidine gelernt, sondern auch darüber, wie man das Praktikum betreut. Danke, dass du mich mitgenommen hast um den coolsten Sport und das beste Team der Welt kennenzulernen obwohl ich mich wirklich schlecht angestellt habe. Auch nach unserer gemeinsamen AK-Zeit warst du immer für mich da, wenn ich dich brauche, sei es um mich zu trösten, mir Mut zuzusprechen oder mich einfach nur abzulenken, dafür danke ich dir sehr. Für mich bist du ein Teil meiner Familie.

Liebe *Coco* vielen Dank für deine wunderbare herzliche und hilfsbereite Art, die du jedem Menschen entgegen bringst. Auf dich kann man sich immer verlassen. Ich habe dich sehr lieb.

Meinen fleißigen Korrekturleser:innen *Eliane*, *Carmen*, *Papa* und *Daniel* danke ich sehr.

Ich danke meinen Bachelorant:innen und Forschungspraktikant:innen *Melina*, *Senta*, *Hanna*, *Meret*, *Fabricio*, *Sebastian* und *Marko*. Ihr habt mit eurem fleißigen Einsatz viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. *Meret* du bist nicht nur eine super Forschungspraktikantin, sondern auch die perfekte Trainingspartnerin und

Zimmernachbarin. *Hanna* und *Meret* euch beiden zu gleich als Bachelorantin und Forschungspraktikantin zu haben war die perfekte Kombination. Von euch habe ich gelernt, dass man wenn es zu heiß wird im Labor, dringend mal die Notdusche testeten muss :) *Marko*, du warst in meiner ersten Praktikumsgruppe und jetzt bist du mein letzter Forschungspraktikant. Für mich ist das ein perfekter Abschluss. Es ist eine wunderbare Zeit mit dir in unserem Labor. Ich hoffe es hat dir Spaß gemacht auch wenn „nichts“ geklappt hat.

Als ich hier hin gezogen bin, konnte ich mir nicht vorstellen, dass ich hier so glücklich werde, aber durch den TCO und dabei vorallem durch unser Unterwasser-Hockey Team habe ich ein ganz besonders neues zu Hause gefunden. Ihr seid für mich ein Familienersatz geworden. Danke, dass ihr mir zu jeder Zeit der Promotion ein Abschalten von allem ermöglicht.

Liebe *Nina*, du hast es geschafft mir innerhalb kürzester Zeit so viel Sicherheit zu geben, dass ich das Gefühl habe, dass wir uns schon ewig kennen, auch wenn wir uns im Winter erst das erste mal getroffen haben. Danke für all deine Unterstützung in Sachen Hockeyorganisation und dafür, dass wir durch dich einen echten Fan unserer Sportart haben. Danke für deine verständnivolle, hilfsbereite und liebenswerte Art.

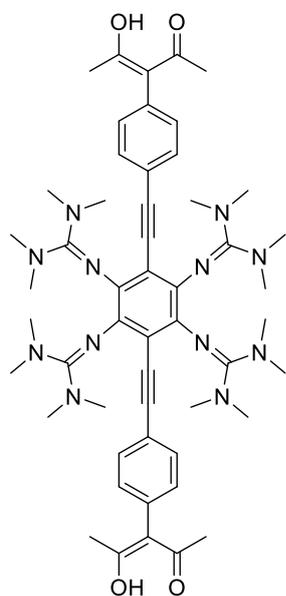
Ohne den *Social Mittwoch* hätte ich es nie geschafft so weit zu kommen. Seien es das gemeinsame Lernen in Hans Wohnzimmer mit Schokolade und Schaukeln, das Übungszettel machen, die Praktika mit drei bis vier Blondinen oder aber natürlich die Mittwochs Koch- und Spielrunden, ihr wart immer für mich da. Auch wenn wir jetzt über das ganze Land verteilt sind schaffen wir es weiterhin Freunde zu sein. Das bedeutet mir sehr viel. Danke euch allen!

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Auch wenn ich wie Oma angekündigt hat als ich ausgezogen bin, jemand aus dem Süden kennengelernt habe und dorthin gezogen bin, weiß ich, dass ich immer nach Hause kommen könnte. Vielen Dank, dass ihr mich mein ganzes Studium über unterstützt habt.

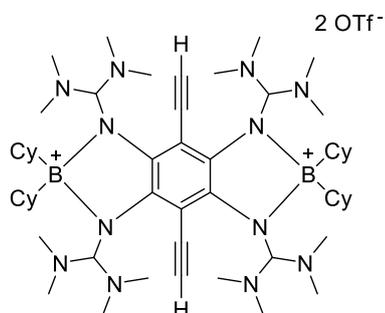
Danksagung

Lieber *Daniel*, du begleitest mich nun fast schon mein ganzes Studium, gehst mit mir durch jedes Hoch und Tief. Auch ohne, dass ich dir immer erzähle, was gerade in mir vorgeht bist du immer für mich da. Du weißt, wann ich es brauche einfach nur in den Arm genommen zu werden ohne dass ich erzählen muss was los ist, von ganzem Herzen vielen Dank dafür. Ein Leben ohne dich kann ich mir nicht mehr vorstellen und jetzt können wir endlich mit unserer Zukunft anfangen:)

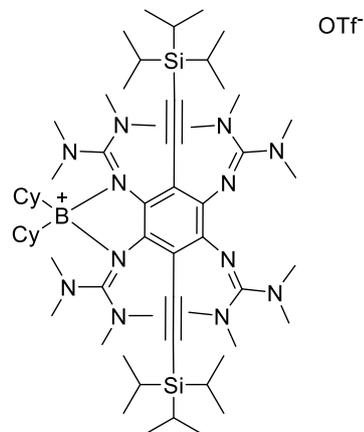
Verbindungsverzeichnis



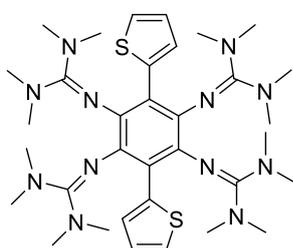
$C_{52}H_{70}N_{12}O_4$
926,56 $g\text{mol}^{-1}$



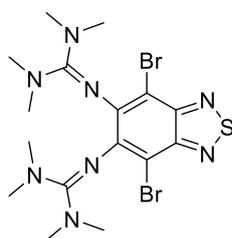
$C_{54}H_{98}B_2N_{12}^{2+}$
936,82 $g\text{mol}^{-1}$



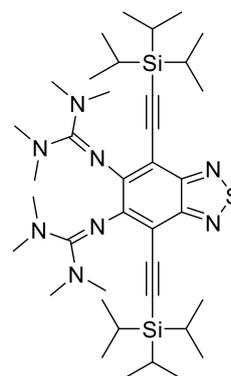
$C_{60}H_{112}BN_{12}Si_2^+$
1067,88 $g\text{mol}^{-1}$



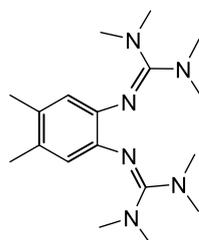
Bis-Thiophen-ttmgb
 $C_{34}H_{54}N_{12}S_2$
694,40 $g\text{mol}^{-1}$



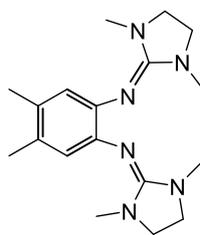
$C_{16}H_{24}Br_2N_8S$
518,02 $g\text{mol}^{-1}$



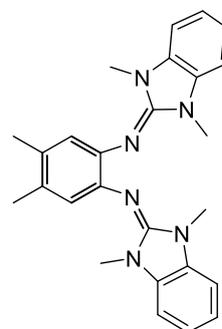
$C_{38}H_{66}N_8SSi_2$
722,47 $g\text{mol}^{-1}$



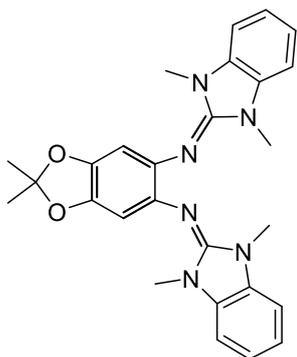
L1
 $C_{18}H_{32}N_6$
332,27 $g\text{mol}^{-1}$



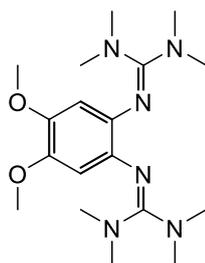
L2
 $C_{18}H_{28}N_6$
328,24 $g\text{mol}^{-1}$



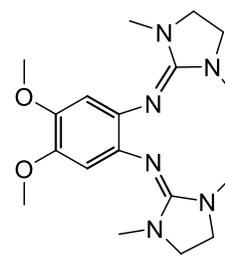
L3
 $C_{26}H_{28}N_6$
424,24 $g\text{mol}^{-1}$



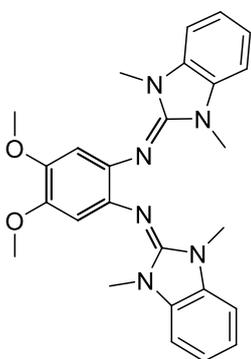
L4
 $C_{27}H_{28}N_6O_2$
 468,23 $g\text{mol}^{-1}$



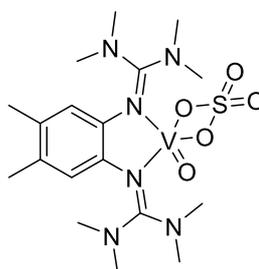
L5
 $C_{18}H_{32}N_6O_2$
 364,26 $g\text{mol}^{-1}$



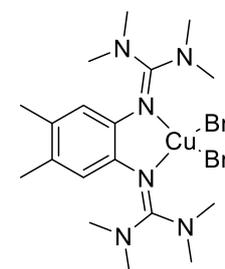
L6
 $C_{18}H_{28}N_6O_2$
 360,23 $g\text{mol}^{-1}$



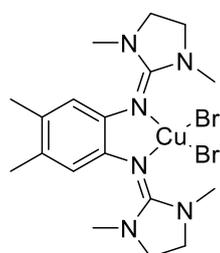
L7
 $C_{26}H_{28}N_6O_2$
 456,23 $g\text{mol}^{-1}$



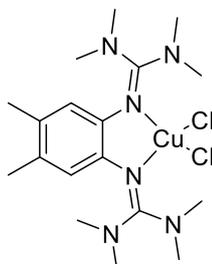
[L1VOSO₄]
 $C_{18}H_{32}N_6O_5SV$
 495,16 $g\text{mol}^{-1}$



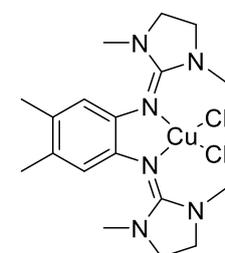
[L1CuBr₂]
 $C_{18}H_{32}Br_2CuN_6$
 553,04 $g\text{mol}^{-1}$



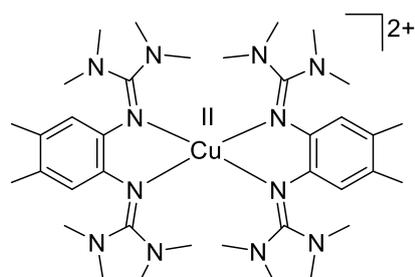
[L2CuBr₂]
 $C_{18}H_{28}Br_2CuN_6$
 549,00 $g\text{mol}^{-1}$



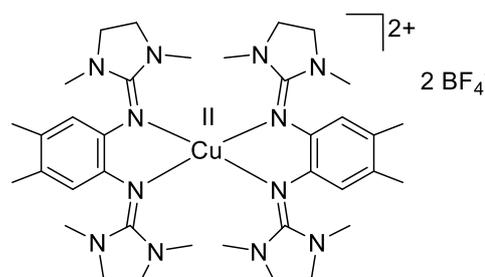
[L1CuCl₂]
 $C_{18}H_{32}Cl_2CuN_6$
 465,14 $g\text{mol}^{-1}$



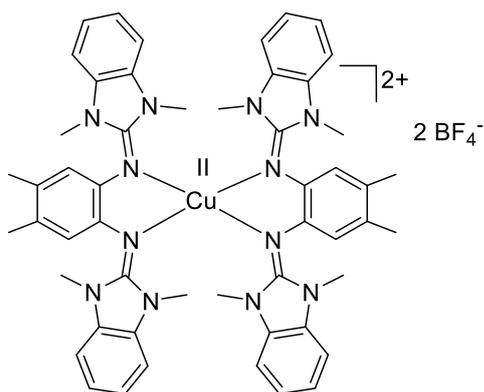
[L2CuCl₂]
 $C_{18}H_{28}Cl_2CuN_6$
 461,10 $g\text{mol}^{-1}$



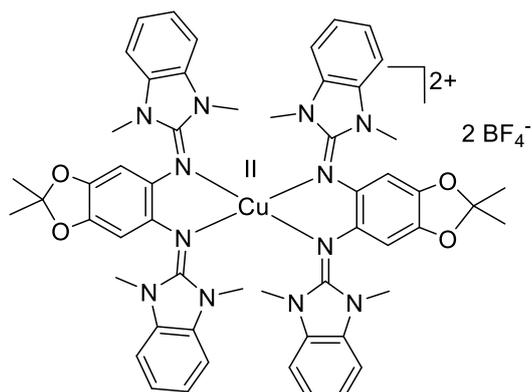
[CuL₁₂](BF₄)₂
 $C_{36}H_{64}CuN_{12}B_2F_8$
 901,47 $g\text{mol}^{-1}$



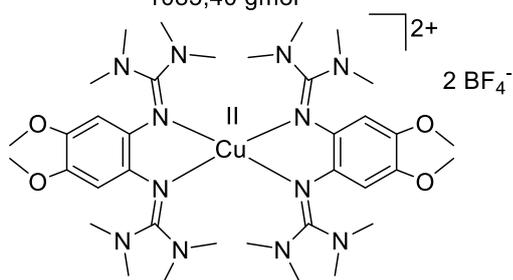
[CuL₂₂](BF₄)₂
 $C_{36}H_{56}CuN_{12}B_2F_8$
 893,40 $g\text{mol}^{-1}$



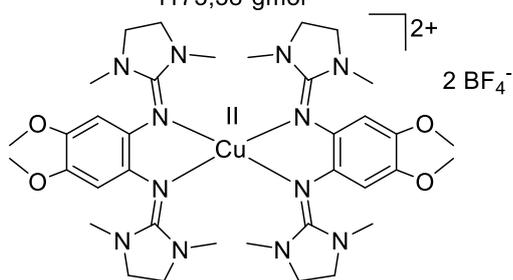
[CuL3₂](BF₄)₂
 C₅₂H₅₆CuN₁₂B₂F₈
 1085,40 gmol⁻¹



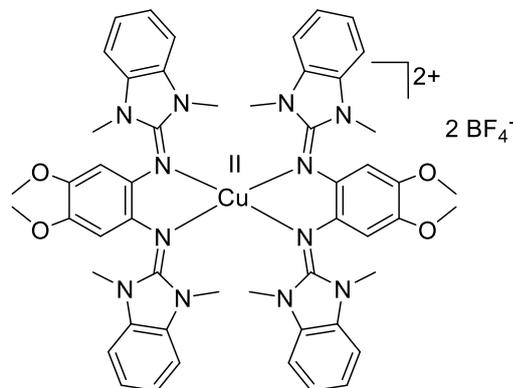
[CuL4₂](BF₄)₂
 C₅₄H₅₆CuN₁₂O₄B₂F₈
 1173,38 gmol⁻¹



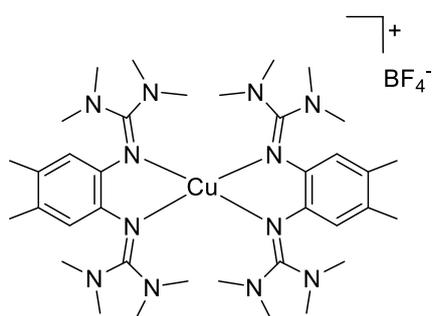
[CuL5₂](BF₄)₂
 C₃₆H₆₄CuN₁₂O₄
 965,45 gmol⁻¹



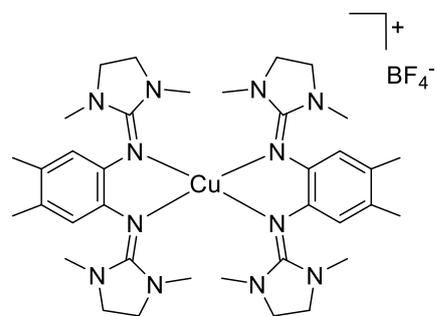
[CuL6₂](BF₄)₂
 C₃₆H₅₆CuN₁₂O₄B₂F₈
 957,38 gmol⁻¹



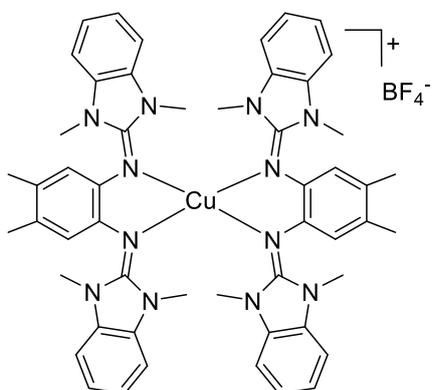
[CuL7₂](BF₄)₂
 C₅₂H₅₆CuN₁₂O₄B₂F₈
 1149,38 gmol⁻¹



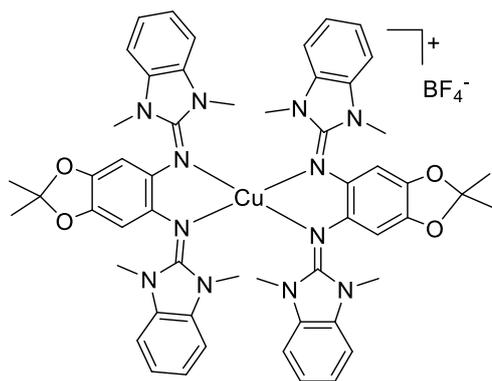
[CuL1₂]BF₄
 C₃₆H₆₄CuN₁₂BF₄
 814,47 gmol⁻¹



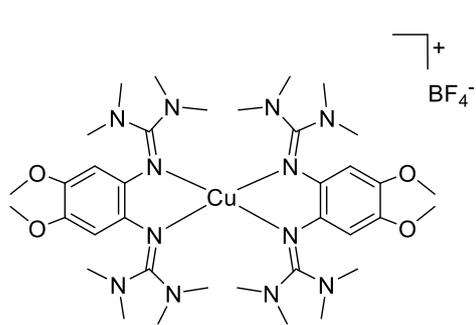
[CuL2₂]BF₄
 C₃₆H₅₆CuN₁₂BF₄
 806,40 gmol⁻¹



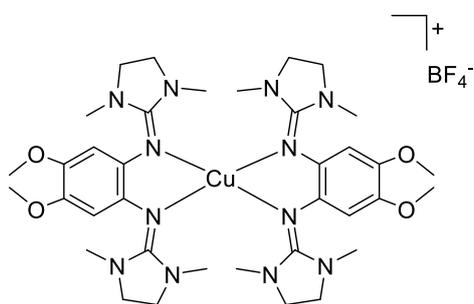
[CuL3₂]BF₄
 C₅₂H₅₆CuN₁₂BF₄
 998,40 gmol⁻¹



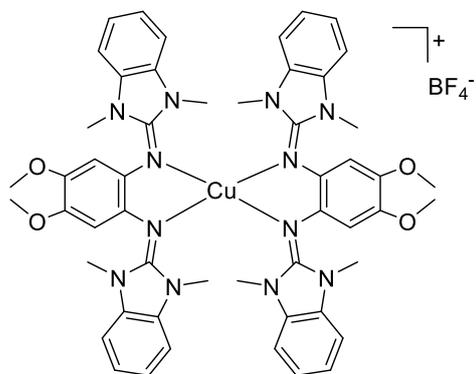
[CuL4]BF₄
C₅₄H₅₆CuN₁₂O₄BF₄
1086,38 g mol⁻¹



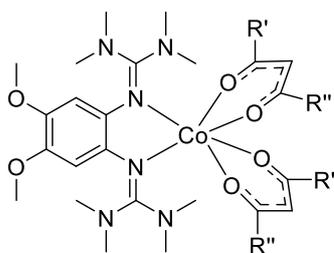
[CuL5]BF₄
C₃₆H₆₄CuN₁₂O₄BF₄
878,45 g mol⁻¹



[CuL6]BF₄
C₃₆H₅₆CuN₁₂O₄BF₄
870,38 g mol⁻¹



[CuL7]BF₄
C₅₂H₅₆CuN₁₂O₄BF₄
1062,38 g mol⁻¹

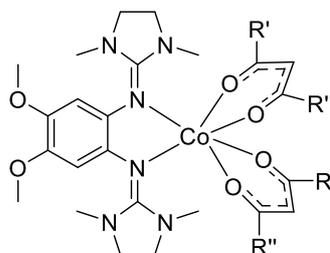


- 1.: R', R'' = CH₃
- 2.: R' = CH₃
R'' = CF₃
- 3.: R', R'' = CF₃

1.
[L5Co(acac)₂]
C₂₈H₄₆CoN₆O₆
621,28 g mol⁻¹

2.
[L5Co(tfacac)₂]
C₂₈H₄₀CoF₆N₆O₆
729,22 g mol⁻¹

3.
[L5Co(hfacac)₂]
C₂₈H₃₄CoF₁₂N₆O₆
837,17 g mol⁻¹

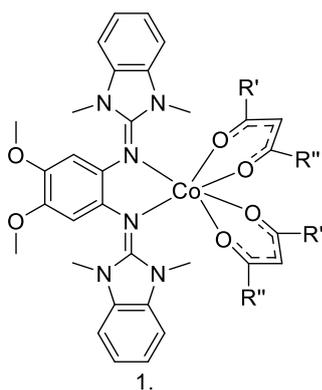


- 1.: R', R'' = CH₃
- 2.: R' = CH₃
R'' = CF₃
- 3.: R', R'' = CF₃

1.
[L6Co(acac)₂]
C₂₇H₄₀CoN₆O₆
603,23 g mol⁻¹

2.
[L6Co(tfacac)₂]
C₂₈H₃₆CoF₆N₆O₆
725,19 g mol⁻¹

3.
[L6Co(hfacac)₂]
C₂₈H₃₀CoF₁₂N₆O₆
833,14 g mol⁻¹



1.: R',R''= CH₃

2.: R' = CH₃
R''= CF₃

3.: R',R''= CF₃

1.

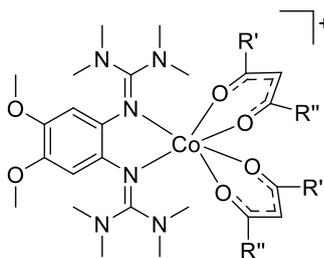
[L7Co(acac)₂]
C₃₆H₄₂CoN₆O₆
713,25 gmol⁻¹

2.

[L7Co(tfacac)₂]
C₃₆H₃₆CoF₆N₆O₆
821,19 gmol⁻¹

3.

[L7Co(hfacac)₂]
C₃₆H₃₀CoF₁₂N₆O₆
929,14 gmol⁻¹



1.: R',R''= CH₃

2.: R' = CH₃
R''= CF₃

3.: R',R''= CF₃

1.

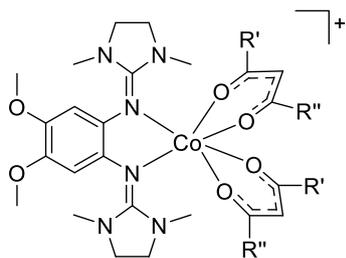
[L5Co(acac)₂]PF₆
C₂₈H₄₆CoN₆O₆PF₆
766,24 gmol⁻¹

2.

[L5Co(tfacac)₂]PF₆
C₂₈H₄₀CoF₁₂N₆O₆P
874,18 gmol⁻¹

3.

[L5Co(hfacac)₂]PF₆
C₂₈H₃₄CoF₁₈N₆O₆P
982,13 gmol⁻¹



1.: R',R''= CH₃

2.: R' = CH₃
R''= CF₃

3.: R',R''= CF₃

1.

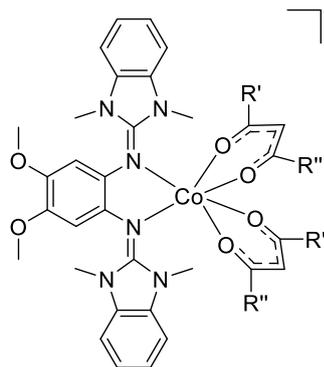
[L6Co(acac)₂]PF₆
C₂₇H₄₀CoN₆O₆PF₆
748,19 gmol⁻¹

2.

[L6Co(tfacac)₂]PF₆
C₂₈H₃₆CoF₁₂N₆O₆P
870,15 gmol⁻¹

3.

[L6Co(hfacac)₂]PF₆
C₂₈H₃₀CoF₁₈N₆O₆P
978,10 gmol⁻¹



PF₆⁻

1.: R',R''= CH₃

2.: R' = CH₃
R''= CF₃

3.: R',R''= CF₃

1.

[L7Co(acac)₂]PF₆
C₃₆H₄₂CoN₆O₆PF₆
858,21 gmol⁻¹

2.

[L7Co(tfacac)₂]PF₆
C₃₆H₃₆CoF₁₂N₆O₆P
966,15 gmol⁻¹

3.

[L7Co(hfacac)₂]PF₆
C₃₆H₃₀CoF₁₈N₆O₆P
1074,10 gmol⁻¹

Liste wissenschaftlicher Beiträge

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

Publikationen:

- I. „*Quantitative Electromerism of a Well-defined Mononuclear Copper Complex Through Reversible Intramolecular Metal-Ligand Electron Transfer*“

J. Osterbrink, P. Walter, S. Leingang, H. Pfisterer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry, A European Journal* 2023, 29, e202300514

Doi: 10.1002/chem.202300514

- II. „*Redox Reactivity Control Through Electromerism*“

J. Osterbrink, F. Dos Santos, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2024, e202400070

Doi: 10.1002/ejic.202400070

Die Rechte zur Adaption der oben genannten Publikationen wurden über RightsLink® eingeholt.

Beiträge auf Konferenzen:

- I. „*Guanidino-funktionalisierte Aromaten als redoxaktive, fluoreszierende Liganden*“

Tandemvortrag, Skilizium, Lenzerheide, Schweiz, 2019

- II. „*Guanidino-funktionalisierte Aromaten als redoxaktive, fluoreszierende Liganden*“

Vortrag, Skilizium, Engelberg, Schweiz, 2020

- III. „*Darstellung von Bisguanidinmetallkomplexen*“

Vortrag, Skilizium, Portes du Soleil, Schweiz, 2022

- IV. „*Electron Transfer in Copper Complexes with Redox-Active Guanidine Ligands*“

Posterpräsentation, 17. Koordinationschemietreffen, Jena, 2022

V. *„Reversibler Intramolekularer Elektronentransfer in Mononuklearen Kupfer-Guanidin-Komplexen“*

Vortrag, Skilizium, Andermatt, Schweiz, 2023

Kristallstrukturdaten

CCDC number			
Verbindung	jomm8rot_0m	mo_joCo_1_0ma	mo_jocwco_0m
Empirical formula	BC ₂₈ F ₃ N ₆ O ₃ S	C ₇₀ H ₆₀ B ₂ N ₁₂ Si ₂ S _{0.1} 7F _{0.17} O _{0.17}	C _{38.25} H _{60.5} C _{10.5} CoN ₅ O ₃ SSi ₂
Formula weight	568.21	1158.27	803.31
Temperature/K	100.0	100.00	100.00
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P1	P21	P-1
a / Å	15.453(6)	14.5961(16)	15.5797(18)
b / Å	16.019(7)	38.314(5)	17.420(2)
c / Å	32.008(14)	15.0488(18)	18.229(2)
α / °	90.410(11)	90	68.142(4)
β / °	90.045(11)	95.359(4)	87.940(5)
γ / °	90.134(11)	90	80.950(5)
Volume/Å ³	7923(6)	8379.1(17)	4533.2(10)
Z	4	6	4
ρ _{calc} / g cm ⁻³	0.476	1.377	1.177
μ / mm ⁻¹	0.062	0.130	0.545
F(000)	1128.0	3645.0	1714.0
Crystal size/mm ³	0.5 × 0.3 × 0.3	? × ? × ?	? × ? × ?
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	3.868 to 50	3.718 to 55.08	3.952 to 56.278
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19, -38 ≤ l ≤ 38	-18 ≤ h ≤ 18, -49 ≤ k ≤ 49, -19 ≤ l ≤ 19	-20 ≤ h ≤ 20, -22 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	201728	460521	245230
Independent reflections	55184 [Rint = 0.2041, Rsigma = 0.1974]	38543 [Rint = 0.1997, Rsigma = 0.0990]	21136 [Rint = 0.2683, Rsigma = 0.1275]
Data/restraints /parameters	55184/311/673	38543/1/1740	21136/0/969
Goodness-of-fit on F ²	2.251	1.694	1.025
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.3138, wR2 = 0.6172	R1 = 0.1176, wR2 = 0.2866	R1 = 0.0952, wR2 = 0.2471

Final R indexes	R1 = 0.3675,	R1 = 0.1815,	wR2 R1 = 0.1831,	wR2 =
[all data]	wR2 = 0.6382	= 0.3133	0.3270	
Largest diff.				
peak/hole / e	2.88/-1.12	1.94/-1.03	2.79/-0.97	
\AA^{-3}				
Flackparameter	0.50(4)	0.31(4)	0.50(4)	

Kristallstrukturdaten

CCDC number		2240867	2240863
Verbindung	mo_jo510_0ma	L2	L3
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₀ N ₆ ClO _{0.12}	C ₁₈ H ₂₈ N ₆	C ₂₉ H ₃₄ N ₆ O
Formula weight	346.42	328.46	482.62
Temperature/K	120.00	100.00	100.00
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	P21/n	C2/c	Pbca
a / Å	18.413(3)	36.1004(19)	13.3050(11)
b / Å	8.2680(12)	11.2103(5)	15.5373(11)
c / Å	21.994(3)	14.2118(7)	25.316(2)
α / °	90	90	90
β / °	97.269(5)	109.800(3)	90
γ / °	90	90	90
Volume/Å ³	3321.5(8)	5411.4(5)	5233.4(7)
Z	8	12	8
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.386	1.209	1.225
μ / mm ⁻¹	0.088	0.076	0.077
F(000)	1464.0	2136.0	2064.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?	0.353 × 0.265 × 0.189	0.5 × 0.3 × 0.3
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	4.46 to 56.352	4.63 to 57.512	4.34 to 52.996
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 24, -10 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 28	-48 ≤ h ≤ 48, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 19, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	216228	103463	368449
Independent reflections	7795 [R _{int} = 0.1528, R _{sigma} = 0.0517]	7000 [R _{int} = 0.0333, R _{sigma} = 0.0121]	5426 [R _{int} = 0.0975, R _{sigma} = 0.0175]
Data/restraints /parameters	7795/0/315	7000/0/334	5426/0/333
Goodness-of-fit on F ²	5.477	1.046	1.135
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.3156, wR ₂ = 0.6601	R ₁ = 0.0386, wR ₂ = 0.1030	R ₁ = 0.0506, wR ₂ = 0.1235
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.3605, wR ₂ = 0.6861	R ₁ = 0.0425, wR ₂ = 0.1067	R ₁ = 0.0547, wR ₂ = 0.1277
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	10.01/-0.99	0.35/-0.26	0.28/-0.30

CCDC number	2240864	2324405	2240866
Verbindung	L4	L5	L6
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₀ N ₆ O ₃	C ₁₈ H ₃₂ N ₆ O ₂	C ₁₈ H ₂₈ N ₆ O ₂
Formula weight	486.57	364.49	360.46
Temperature/K	105.00	100.00	100.00
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P21/c	P-1	C2/c
a / Å	12.5967(9)	7.8398(7)	12.7865(6)
b / Å	14.4273(10)	8.8052(7)	11.4914(6)
c / Å	14.9534(15)	16.233(2)	13.0685(8)
α / °	90	103.982(4)	90
β / °	114.689(3)	93.250(4)	110.592(3)
γ / °	90	111.150(6)	90
Volume/Å ³	2469.2(4)	1001.24(18)	1797.53(17)
Z	4	2	4
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.309	1.209	1.332
μ / mm ⁻¹	0.088	0.082	0.091
F(000)	1032.0	396.0	776.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.2 × 0.1	0.422 × 0.222 × 0.134	0.613 × 0.411 × 0.24
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	4.118 to 51.992	5.096 to 57.572	4.914 to 54.988
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21	-16 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	158835	48463	27860
Independent reflections	4850 [R _{int} = 0.1102, R _{sigma} = 0.0265]	5209 [R _{int} = 0.0369, R _{sigma} = 0.0206]	2057 [R _{int} = 0.0521, R _{sigma} = 0.0250]
Data/restraints/parameters	4850/0/334	5209/0/245	2057/0/121
Goodness-of-fit on F ²	1.081	1.037	1.078
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0811	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0930	R ₁ = 0.0383, wR ₂ = 0.0993
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0464, wR ₂ = 0.0914	R ₁ = 0.0381, wR ₂ = 0.0954	R ₁ = 0.0402, wR ₂ = 0.1013
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.24/-0.25	0.35/-0.28	0.29/-0.35

Kristallstrukturdaten

CCDC number	2240865		
Verbindung	L7	mo_2022_johp3_0m_tw	mo_2023_joml03_0ma
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₀ Cl ₂ N ₆ O ₂	C ₃₁ H ₃₄ B ₂ F ₈ N ₈ O ₂	C _{29.5} H ₃₅ BF ₄ N ₆ O ₂
Formula weight	541.47	724.28	592.44
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P-1	C2/c
a / Å	10.9431(11)	9.5911(10)	41.335(3)
b / Å	11.2752(11)	9.8446(10)	13.8658(8)
c / Å	11.7522(11)	18.1345(16)	10.7645(6)
α / °	97.717(4)	92.073(4)	90
β / °	115.719(3)	90.498(4)	104.457(4)
γ / °	94.504(4)	92.912(4)	90
Volume/Å ³	1279.3(2)	1708.8(3)	5974.2(6)
Z	2	2	8
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.406	1.408	1.317
μ / mm ⁻¹	0.292	0.120	0.101
F(000)	568.0	748.0	2488.0
Crystal size/mm ³	0.421 × 0.362 × 0.19	0.526 × 0.341 × 0.194	0.285 × 0.161 × 0.064
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	3.916 to 57.538	4.146 to 52.038	4.07 to 54.484
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 22	-52 ≤ h ≤ 53, -17 ≤ k ≤ 17, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	63020	6680	175040
Independent reflections	6636 [R _{int} = 0.0517, R _{sigma} = 0.0268]	6680 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0.0368]	6657 [R _{int} = 0.0717, R _{sigma} = 0.0198]
Data/restraints/parameters	6636/0/340	6680/0/470	6657/0/372
Goodness-of-fit on F ²	1.054	1.103	1.045
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0334, wR ₂ = 0.0874	R ₁ = 0.0782, wR ₂ = 0.2802	R ₁ = 0.0435, wR ₂ = 0.1112
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0365, wR ₂ = 0.0899	R ₁ = 0.0819, wR ₂ = 0.2842	R ₁ = 0.0574, wR ₂ = 0.1216
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.41/-0.34	0.72/-0.48	0.39/-0.34

CCDC number			
Verbindung	mo_joco3_0m	mo_2021_jo198C uBr2_0m	mo_2021jo199CuBr 2_0ma_pl
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₂ N ₆ O ₅ SV	C ₁₈ H ₃₂ Br ₂ CuN ₆	C ₁₉ H ₃₀ Br ₂ Cl ₂ CuN ₆
Formula weight	495.49	555.85	636.75
Temperature/K	100.0	100.00	100.15
Crystal system	triclinic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P-1	P212121	Pna21
a / Å	8.2927(11)	10.0891(9)	17.5431(12)
b / Å	12.2710(16)	13.5048(13)	14.8583(13)
c / Å	14.4311(15)	16.9201(12)	19.0242(17)
α / °	111.394(4)	90	90
β / °	98.368(5)	90	90
γ / °	94.199(5)	90	90
Volume/Å ³	1340.0(3)	2305.4(3)	4958.9(7)
Z	2	4	8
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.228	1.601	1.706
μ / mm ⁻¹	0.483	4.429	4.338
F(000)	522.0	1124.0	2552.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.3 × 0.3	0.162 × 0.123 × 0.051	0.682 × 0.358 × 0.116
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	5.012 to 55.074	3.858 to 52.996	4.182 to 54.996
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	-22 ≤ h ≤ 22, -19 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	45012	79406	256044
Independent reflections	6171 [Rint = 0.0844, Rsigma = 0.0442]	4777 [Rint = 0.1564, Rsigma = 0.0510]	11390 [Rint = 0.0908, Rsigma = 0.0287]
Data/restraints/parameters	6171/0/290	4777/0/254	11390/1/554
Goodness-of-fit on F ²	1.040	1.051	1.099
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0788	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0833	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0656
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0868	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0899	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0682
Largest diff. peak/hole / e ⁻	0.37/-0.43	0.76/-0.49	1.36/-0.55

Kristallstrukturdaten

CCDC number	2240857		
Verbindung	mo_2021_jo198C uCl2_0m	mo_2021_jo199C uCl2_0ma	[CuL2 ₂](BF ₄) ₂
Empirical formula	C ₁₉ H ₃₄ Cl ₄ CuN ₆	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₆	C ₃₉ H ₆₃ B ₂ CuF ₈ N ₁₃ O
Formula weight	551.86	462.90	967.18
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P-1	P21/c	P-1
a / Å	10.2997(14)	13.4641(9)	11.1374(8)
b / Å	12.2600(16)	12.6953(8)	11.9979(9)
c / Å	12.7286(15)	12.4510(8)	21.1918(16)
α / °	63.561(4)	90	74.431(3)
β / °	69.182(4)	96.242(3)	87.629(3)
γ / °	73.152(5)	90	64.519(3)
Volume/Å ³	1328.5(3)	2115.6(2)	2453.6(3)
Z	2	4	2
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.380	1.453	1.309
μ / mm ⁻¹	1.242	1.300	0.520
F(000)	574.0	964.0	1014.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.3 × 0.3	0.273 × 0.097 × 0.064	0.719 × 0.137 × 0.066
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	3.706 to 54.256	4.422 to 54.288	3.87 to 52.996
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	44837	112096	84616
Independent reflections	5883 [Rint = 0.0433, Rsigma = 0.0236]	4661 [Rint = 0.0902, Rsigma = 0.0233]	10169 [Rint = 0.1109, Rsigma = 0.0564]
Data/restraints/parameters	5883/0/290	4661/3/315	10169/97/627
Goodness-of-fit on F ²	1.041	1.026	1.027
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0219, wR2 = 0.0545	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0870	R1 = 0.0456, wR2 = 0.1032
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0560	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0951	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1145
Largest diff. peak/hole / e ⁻ Å ⁻³	0.38/-0.32	0.57/-0.90	0.52/-0.49

CCDC number	2240858	2240859	2240861
Verbindung	[CuL3 ₂](BF ₄) ₂	[CuL4 ₂](BF ₄) ₂	[CuL6 ₂](BF ₄) ₂
Empirical formula	C _{169.6} H _{195.2} B ₆ C _{127.2}	C _{40.5} H ₄₂ B _{1.12} Cu _{0.75}	C ₃₈ H ₆₀ B ₂ Cl ₄ CuF ₈
Formula weight	4413.73	869.52	1127.94
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	monoclinic	trigonal	monoclinic
Space group	C2/c	P3121	C2/c
a / Å	38.212(7)	16.4723(8)	22.298(4)
b / Å	20.303(3)	16.4723(8)	15.969(4)
c / Å	31.706(6)	20.0327(15)	15.877(4)
α / °	90	90	90
β / °	121.346(10)	90	120.482(11)
γ / °	90	120	90
Volume/Å ³	21008(6)	4707.4(6)	4872(2)
Z	4	4	4
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.396	1.227	1.538
μ / mm ⁻¹	0.724	0.420	0.752
F(000)	9041.0	1800.0	2332.0
Crystal size/mm ³	0.233 × 0.206 × 0.143	0.409 × 0.164 × 0.161	0.192 × 0.166 × 0.075
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	3.8 to 52.998	4.946 to 55.244	4.24 to 53.998
Index ranges	-47 ≤ h ≤ 47, -25 ≤ k ≤ 25, -39 ≤ l ≤ 39	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 26	-28 ≤ h ≤ 28, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	465067	263238	46837
Independent reflections	21776 [Rint = 0.1161, Rsigma = 0.0382]	7304 [Rint = 0.1216, Rsigma = 0.0309]	5333 [Rint = 0.0957, Rsigma = 0.0483]
Data/restraints/parameters	21776/12/1293	7304/0/383	5333/0/318
Goodness-of-fit on F ²	1.042	1.052	1.051
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R1 = 0.0673, wR2 = 0.1807	R1 = 0.0834, wR2 = 0.2311	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1127
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0945, wR2 = 0.2103	R1 = 0.1001, wR2 = 0.2584	R1 = 0.0683, wR2 = 0.1255
Largest diff. peak/hole / e ⁻	1.88/-1.21	0.95/-0.79	0.69/-0.45

Kristallstrukturdaten

CCDC number	2240862	2240861	
Verbindung	[CuL7 ₂](BF ₄) ₂	[Cu(L1) ₂]BF ₄	[Cu(L2) ₂]BF ₄
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₁ BCu _{0.5} F ₄ N ₇ O ₂	C ₃₆ H ₆₃ BCuF ₄ N ₁₂	C ₄₀ H ₆₄ BCuF ₄ N ₁₂ O
Formula weight	616.18	814.33	879.38
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P21/c	C2/c	C2/c
a / Å	11.4455(15)	43.297(7)	24.1702(19)
b / Å	31.763(4)	14.9709(16)	19.9996(19)
c / Å	15.2207(18)	14.7804(18)	23.212(2)
α / °	90	90	90
β / °	93.815(5)	108.255(7)	121.299(6)
γ / °	90	90	90
Volume/Å ³	5521.2(12)	9098(2)	9587.6(16)
Z	8	8	8
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.483	1.189	1.218
μ / mm ⁻¹	0.485	0.535	0.514
F(000)	2556.0	3464.0	3728.0
Crystal size/mm ³	0.153 × 0.107 × 0.068	0.159 × 0.148 × 0.1	0.479 × 0.309 × 0.174
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	3.71 to 51.996	3.874 to 51.998	4.058 to 54.386
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -39 ≤ k ≤ 39, -18 ≤ l ≤ 18	-53 ≤ h ≤ 53, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18	-30 ≤ h ≤ 31, -25 ≤ k ≤ 25, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	211509	183840	209922
Independent reflections	10847 [R _{int} = 0.2194, R _{sigma} = 0.0703]	8933 [R _{int} = 0.1756, R _{sigma} = 0.0594]	10628 [R _{int} = 0.0893, R _{sigma} = 0.0276]
Data/restraints/parameters	10847/0/781	8933/144/584	10628/0/545
Goodness-of-fit on F ²	1.143	1.046	1.027
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0920, wR ₂ = 0.2273	R ₁ = 0.0680, wR ₂ = 0.1779	R ₁ = 0.0392, wR ₂ = 0.1013
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1219, wR ₂ = 0.2474	R ₁ = 0.1093, wR ₂ = 0.2245	R ₁ = 0.0515, wR ₂ = 0.1077
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.79/-0.47	0.87/-0.78	1.15/-0.53

CCDC number			
Verbindung	[Cu(L6) ₂]BF ₄	[Cu(L7) ₂]BF ₄	mo_johp5_0m
Empirical formula	C ₃₆ H ₅₆ BCuF ₄ N ₁₂ O	C ₅₄ H ₆₀ BCl ₄ CuF ₄ N ₁₂ O ₄	C ₃₆ H ₆₂ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₁₂ O ₆
Formula weight	871.27	1233.29	1059.67
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	triclinic
Space group	Pbca	C2/c	P-1
a / Å	12.372(6)	19.646(3)	12.5492(10)
b / Å	20.073(13)	13.905(3)	14.5920(12)
c / Å	33.67(2)	23.236(4)	18.4741(17)
α / °	90	90	97.784(3)
β / °	90	100.503(10)	102.812(3)
γ / °	90	90	114.299(3)
Volume/Å ³	8361(9)	6241.5(19)	2907.0(4)
Z	8	4	2
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.384	1.312	1.211
μ / mm ⁻¹	0.594	0.585	0.803
F(000)	3664.0	2552.0	1100.0
Crystal size/mm ³	0.32 × 0.11 × 0.06	0.361 × 0.141 × 0.075	0.25 × 0.199 × 0.09
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	2.42 to 51.998	3.566 to 52	4.132 to 55.28
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 24, -41 ≤ l ≤ 41	-24 ≤ h ≤ 24, -17 ≤ k ≤ 17, -28 ≤ l ≤ 28	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	228992	137465	125313
Independent reflections	8214 [R _{int} = 0.2249, R _{sigma} = 0.0675]	6133 [R _{int} = 0.2344, R _{sigma} = 0.0745]	13423 [R _{int} = 0.1155, R _{sigma} = 0.0555]
Data/restraints/parameters	8214/0/536	6133/0/378	13423/158/658
Goodness-of-fit on F ²	1.084	1.070	1.059
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0519, wR ₂ = 0.1195	R ₁ = 0.0647, wR ₂ = 0.1596	R ₁ = 0.0556, wR ₂ = 0.1471
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0852, wR ₂ = 0.1491	R ₁ = 0.0979, wR ₂ = 0.1893	R ₁ = 0.0846, wR ₂ = 0.1629
Largest diff. peak/hole / e ⁻	0.44/-0.57	0.53/-0.40	2.01/-0.56

Kristallstrukturdaten

CCDC number			
Verbindung	mo_johp6Ox_0m	mo_2022_jomk1_0m	mo_2023_joCoacac_0ma
Empirical formula	C ₅₆ H ₆₄ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₁₄ O ₂	C ₂₈ H ₄₆ CoN ₆ O ₆	C ₂₈ H ₄₀ CoF ₆ N ₆ O ₆
Formula weight	1265.91	621.64	729.59
Temperature/K	293.15	100.00	100.00
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P21/c	P-1	P21/c
a / Å	13.568(3)	10.0548(12)	15.948(6)
b / Å	16.221(3)	10.4473(13)	13.116(5)
c / Å	14.261(3)	16.208(2)	16.355(5)
α / °	90	107.207(4)	90
β / °	112.684(7)	91.770(5)	102.518(13)
γ / °	90	103.927(4)	90
Volume/Å ³	2895.9(11)	1569.0(3)	3340(2)
Z	2	2	4
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.452	1.316	1.451
μ / mm ⁻¹	0.816	0.596	0.596
F(000)	1308.0	662.0	1516.0
Crystal size/mm ³	0.209 × 0.109 × 0.104	0.251 × 0.121 × 0.05	0.257 × 0.197 × 0.086
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	3.986 to 56.61	4.2 to 51.996	4.018 to 53
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	-20 ≤ h ≤ 20, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	195109	50720	144178
Independent reflections	7171 [Rint = 0.0642, Rsigma = 0.0178]	6161 [Rint = 0.1088, Rsigma = 0.0766]	6929 [Rint = 0.0984, Rsigma = 0.0305]
Data/restraints/parameters	7171/0/390	6161/6/384	6929/0/436
Goodness-of-fit on F ²	1.048	1.016	1.023
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0842	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1140	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1109
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0869	R1 = 0.0778, wR2 = 0.1287	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1187
Largest diff. peak/hole / e ⁻ Å ⁻³	0.45/-0.65	0.36/-0.74	0.96/-0.59

Verbindung	mo_2022_jomk3_0m	mo_2022_jomk1_0m	mo_jomk12_0m
CCDC number			
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₇ Co _{0.5} F ₆ N ₃ O ₃	C ₂₈ H ₄₆ CoN ₆ O ₆	C ₂₉ H ₃₈ Cl ₂ CoF ₆ N ₆ O ₆
Formula weight	418.77	621.64	810.48
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P-1	P2 ₁ /c
a / Å	10.2710(4)	10.0548(12)	8.2739(5)
b / Å	12.3112(4)	10.4473(13)	12.2328(8)
c / Å	15.5348(6)	16.208(2)	34.269(2)
α / °	86.2170(10)	107.207(4)	90
β / °	73.1280(10)	91.770(5)	92.477(2)
γ / °	67.3050(10)	103.927(4)	90
Volume/Å ³	1731.89(11)	1569.0(3)	3465.2(4)
Z	4	2	4
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.606	1.316	1.554
μ / mm ⁻¹	0.610	0.596	0.732
F(000)	854.0	662.0	1668.0
Crystal size/mm ³	0.443 × 0.181 × 0.128	0.251 × 0.121 × 0.05	0.3 × 0.3 × 0.3
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	4.404 to 57.578	4.2 to 51.996	4.092 to 55.164
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -44 ≤ l ≤ 44
Reflections collected	116181	50720	151625
Independent reflections	9007 [R _{int} = 0.0714, R _{sigma} = 0.0288]	6161 [R _{int} = 0.1088, R _{sigma} = 0.0766]	8022 [R _{int} = 0.0868, R _{sigma} = 0.0282]
Data/restraints/parameters	9007/90/542	6161/6/384	8022/7/488
Goodness-of-fit on F ²	1.051	1.016	1.174
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0382, wR ₂ = 0.0920	R ₁ = 0.0511, wR ₂ = 0.1140	R ₁ = 0.0627, wR ₂ = 0.1143
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0427, wR ₂ = 0.0952	R ₁ = 0.0778, wR ₂ = 0.1287	R ₁ = 0.0695, wR ₂ = 0.1173
Largest diff. peak/hole / e ⁻	0.99/-0.65	0.36/-0.74	0.49/-0.69

Kristallstrukturdaten

CCDC number			
Verbindung	mo_jomk13_1_0m	mo_2022_jomk1_0m	27
Empirical formula	C ₅₇ H ₆₂ Cl ₂ CO ₂ F ₂₄ N ₁₂ O ₁₂	C ₂₈ H ₄₆ CoN ₆ O ₆	C ₃₇ H ₃₈ Cl ₂ CoF ₆ N ₆ O ₆
Formula weight	1751.94	621.64	906.56
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P-1	P2 ₁ /n
a / Å	13.4180(4)	10.0548(12)	16.6332(17)
b / Å	16.3041(5)	10.4473(13)	15.8427(17)
c / Å	16.6630(5)	16.208(2)	16.8456(18)
α / °	83.0710(10)	107.207(4)	90
β / °	80.1960(10)	91.770(5)	113.967(4)
γ / °	82.4530(10)	103.927(4)	90
Volume/Å ³	3542.92(19)	1569.0(3)	4056.3(7)
Z	2	2	4
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.642	1.316	1.484
μ / mm ⁻¹	0.674	0.596	0.635
F(000)	1776.0	662.0	1860.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.3 × 0.2	0.251 × 0.121 × 0.05	0.356 × 0.271 × 0.236
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	3.774 to 51.998	4.2 to 51.996	3.876 to 51.998
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	-20 ≤ h ≤ 20, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	197300	50720	145114
Independent reflections	13921 [R _{int} = 0.1084, R _{sigma} = 0.0382]	6161 [R _{int} = 0.1088, R _{sigma} = 0.0766]	7979 [R _{int} = 0.0947, R _{sigma} = 0.0340]
Data/restraints/parameters	13921/52/1012	6161/6/384	7979/0/531
Goodness-of-fit on F ²	1.084	1.016	1.093
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0409, wR ₂ = 0.0889	R ₁ = 0.0511, wR ₂ = 0.1140	R ₁ = 0.0610, wR ₂ = 0.1641
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0549, wR ₂ = 0.1047	R ₁ = 0.0778, wR ₂ = 0.1287	R ₁ = 0.0691, wR ₂ = 0.1722
Largest diff. peak/hole / e ⁻ Å ⁻³	1.51/-0.67	0.36/-0.74	1.44/-0.71

CCDC number	mo_2022_jomk28_0 ma	mo_jomk21_2_0m	mo_2022_jomk24_0 m
Empirical formula	C ₃₆ H ₃₀ CoF ₁₂ N ₆ O ₆	C ₂₈ H ₄₆ CoF ₆ N ₆ O ₆ P	C ₂₈ H ₄₀ CoF ₁₂ N ₆ O ₆ P
Formula weight	929.59	766.61	874.56
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P-1
a / Å	11.538(3)	8.3445(7)	12.1355(10)
b / Å	22.843(6)	12.6404(12)	12.5385(10)
c / Å	15.708(4)	33.687(3)	16.8109(14)
α / °	90	90	108.369(3)
β / °	96.421(11)	90.776(3)	92.816(3)
γ / °	90	90	118.579(3)
Volume/Å ³	4114.0(18)	3552.9(6)	2069.6(3)
Z	4	4	2
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.501	1.433	1.403
μ / mm ⁻¹	0.522	0.607	0.551
F(000)	1884.0	1600.0	896.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?	0.2 × 0.01 × 0.01	0.295 × 0.18 × 0.147
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection / °	3.974 to 52	4.028 to 51.998	3.854 to 51.996
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -28 ≤ k ≤ 28, -19 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -41 ≤ l ≤ 41	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	83045	138968	85549
Independent reflections	8086 [R _{int} = 0.1421, R _{sigma} = 0.0632]	6993 [R _{int} = 0.1765, R _{sigma} = 0.0607]	8138 [R _{int} = 0.1209, R _{sigma} = 0.0602]
Data/restraints/parameters	8086/54/639	6993/5/497	8138/36/611
Goodness-of-fit on F ²	1.014	1.163	1.109
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0575, wR ₂ = 0.1263	R ₁ = 0.1004, wR ₂ = 0.2084	R ₁ = 0.0856, wR ₂ = 0.2131
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0871, wR ₂ = 0.1489	R ₁ = 0.1330, wR ₂ = 0.2260	R ₁ = 0.1033, wR ₂ = 0.2251
Largest diff. peak/hole / e ⁻ Å ⁻³	0.98/-0.46	0.94/-0.92	1.19/-0.56

Kristallstrukturdaten

CCDC number			
Verbindung	mo_jomk10_0m	mo_2022_jomk22_01 a	mo_2022_jomk26gru en_01a
Empirical formula	$C_{27.6}H_{34}Cl_{0.5}CoF_{16.55}N_6O_6P$	$C_{28}H_{36}CoF_{12}N_6O_6P$	$C_{28}H_{30}CoF_{18}N_6O_6P$
Formula weight	967.76	870.53	978.48
Temperature/K	100.00	100.00	100.00
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$Pcca$	$C2/c$
a / Å	21.521(2)	22.0821(10)	36.901(2)
b / Å	12.4886(13)	13.7960(7)	12.5342(7)
c / Å	16.8108(18)	11.9261(6)	16.6509(8)
α / °	90	90	90
β / °	110.258(4)	90	105.347(4)
γ / °	90	90	90
Volume/Å ³	4238.7(8)	3633.2(3)	7426.8(7)
Z	4	4	8
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.517	1.591	1.750
μ / mm ⁻¹	0.591	0.627	0.646
F(000)	1956.0	1776.0	3936.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?	0.402 × 0.337 × 0.237	0.254 × 0.229 × 0.17
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection /°	3.834 to 52	4.726 to 55.122	4.094 to 55.286
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	-28 ≤ h ≤ 28, -17 ≤ k ≤ 17, -15 ≤ l ≤ 15	-47 ≤ h ≤ 48, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	213114	207417	138189
Independent reflections	8339 [$R_{int} = 0.2087$, $R_{sigma} = 0.0706$]	4207 [$R_{int} = 0.0695$, $R_{sigma} = 0.0169$]	8610 [$R_{int} = 0.0978$, $R_{sigma} = 0.0335$]
Data/restraints/parameters	8339/4/600	4207/0/268	8610/0/556
Goodness-of-fit on F ²	1.793	1.083	1.041
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1743$, $wR_2 = 0.4517$	$R_1 = 0.0376$, $wR_2 = 0.0941$	$R_1 = 0.0451$, $wR_2 = 0.0984$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.2219$, $wR_2 = 0.4845$	$R_1 = 0.0385$, $wR_2 = 0.0948$	$R_1 = 0.0573$, $wR_2 = 0.1053$
Largest diff. peak/hole / e ⁻	1.83/-1.41	0.71/-0.57	0.72/-0.62

CCDC number		
Verbindung	mo_jomk36_0m	mo_2022_jomk37_0ma
Empirical formula	C ₇₄ H ₇₇ Cl ₄ Co ₂ F ₂₄	C ₃₆ H ₃₀ CoF ₁₈ N ₆ O ₆
Formula weight	1265.91	1074.56
Temperature/K	293.15	100.00
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P-1	P21/n
a / Å	13.3648(9)	10.2662(7)
b / Å	18.1051(11)	21.7820(15)
c / Å	21.3721(14)	22.8633(16)
α / °	66.755(2)	90
β / °	71.785(2)	99.698(3)
γ / °	89.892(3)	90
Volume/Å ³	4469.6(5)	5039.6(6)
Z	2	4
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.452	1.416
μ / mm ⁻¹	0.816	0.484
F(000)	1308.0	2160.0
Crystal size/mm ³	0.209 × 0.109 × 0.104	0.373 × 0.36 × 0.108
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection /°	3.986 to 56.61	4.07 to 53
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 12, -27 ≤ k ≤ 27, -28 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	195109	333450
Independent reflections	7171 [Rint = 0.0642, Rsigma = 0.0178]	10434 [Rint = 0.1146, Rsigma = 0.0258]
Data/restraints/parameters	7171/0/390	10434/12/628
Goodness-of-fit on F ²	1.048	1.101
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0842	R1 = 0.0814, wR2 = 0.1804
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0869	R1 = 0.0886, wR2 = 0.1849
Largest diff. peak/hole / e ⁻ Å ⁻³	0.45/-0.65	1.09/-0.98

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
äq.	Äquivalent(e)
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr
ber.	berechnet
Bis-ethinyl- ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bis- (ethinyl)-benzol
Bis- Thiophen- ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bisthiophenbenzol
Bis-TIPS- ethinyl- ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-bis- [(triisopropylsilyl)ethinyl]-benzol
btmgb	1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl.: <i>density functional theory</i>)
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (engl.: <i>deoxyribonucleic acid</i>)
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et ₂ O	Diethylether
<i>et al.</i>	und andere (lat. Et alii)
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocen
gef.	gefunden

GFA	Guanidinofunktionalisierte Aromaten
Hfacac	Hexafluoroacetylacetonat
HOMO	höchstes besetztes MO (engl.: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HSAB	Harte und weiche (Lewis)-Säuren und Basen (engl. <i>hard and soft</i> (Lewis) acids <i>and bases</i>).
IET	Intramolekularer Elektronentransfer (engl. <i>intramolecular electron transfer</i>)
IR	Infrarotstrahlung
LUMO	niedrigstes unbesetztes MO (engl.: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MeCN	Acetonitril
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butylgruppe
NMR	Kernresonanz (engl.: nuclear magnetic resonance)
ppm	Teile einer Millionen, Millionstel (engl. Parts per million)
RIET	Redoxinduzierter Elektronentransfer
RT	Raumtemperatur
SQUID	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (engl. Superconducting quantum interference device)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
tdmegb	1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol
tfacac	Trifluoroacetylacetonat
THF	Tetrahydrofuran
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgn	1,4,5,8- oder 1,2,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
UV	Ultraviolettstrahlung
Vis	sichtbarer Bereich des Lichts (engl.: visible)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Biologisch aktive Moleküle auf Guanidinbasis. Von links nach rechts Guanin, Arginin, Kreatin, Metformin.	5
Abbildung 2 Übersicht über die durch Substitution der aromatischen Protonen synthetisierten ttmgb-Derivate, mit X = Halogen. ^[58,70-72]	12
Abbildung 3 Verschieden funktionalisierte Bisguandine. Von links btmgb, 2,2'-(2,2-dimethylbenzo[d][1,3]dioxol-5,6-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin), 2,2'-(2,3-dihydrobenzo[b][1,4]dioxin-6,7-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin), 2,2'-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-decahydrobenzo[b][1,4,7,10,13,16]-hexaoxacyclooctadecin-18,19-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin).	13
Abbildung 4 Beispiele möglicher Guanidinreste. Von links: 1,1,3,3-tetramethylguanidin, 1,3-dimethylimidazolidin-2-imin, 1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-imin, 1,3-diisopropyl-2-methylguanidin.	13
Abbildung 5 Zweizählige Liganden zur Darstellung von stabilen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen. ^[100,101]	20
Abbildung 6 Makrocyclische Liganden zur Darstellung von Kupferkomplexen mit schnellem Elektronenselbstaustausch. ^[104,106]	21
Abbildung 7 Dinuklearer Kupferkomplex von Liu <i>et al.</i> , der eine hohe Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit zeigt. ^[107]	21
Abbildung 8 Untersuchung der Sonogashirakupplung mittels ³¹ P-NMR Spektroskopie in DMF-d ₇	26
Abbildung 9 ¹ H-NMR Spektrum (600,18 MHz, Toluol- <i>d</i> ₈) des Sonogashira-Kupplungsproduktes aus Schema 17. Der Ausschnitt bei 16,6 ppm zeigt die Protonen der Acetylacetonate.....	28
Abbildung 10 Oben in H ₂ O, 1,96 · 10 ⁻⁵ mmol mL ⁻¹ : Foto der Probe im UV-Licht, a) UV-Vis Spektrum und b) Fluoreszenzspektrum. Unten in DCM, 1,85 · 10 ⁻⁵ mmol mL ⁻¹ : Foto der Probe im UV-Licht, c) UV-Vis Spektrum und d) Fluoreszenzspektrum.	29
Abbildung 11 Reaktionsgleichung der tatsächlich ablaufenden Reaktion zwischen Dicyclohexylborontriflat und BIS-Ethynyl-ttmgb (links). Darstellung der Festkörperstruktur des Reaktionsproduktes (rechts). Ellipsoide dargestellt bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau und Bor rosa. Gegenionen, Wasserstoff und Lösungsmittel werden nicht dargestellt.	31
Abbildung 12 ¹ H-NMR Spektrum (399.89 MHz, MeCN- <i>d</i> ₃) der erhaltenen Koordinationsverbindung.....	33
Abbildung 13 Emissions- ($\lambda_{\text{ex}} = 349 \text{ nm}$) und Absorptionsspektrum ($1,83 \times 10^{-5} \text{ M}$, THF) der Koordinationsverbindung.	34
Abbildung 14 Cyclovoltammogramm der Koordinationsverbindung in MeCN (Leitsalz N(<i>n</i> -Bu) ₄ PF ₆ , gegen Ag/AgCl, V = 100 mV s ⁻¹).....	34

Abbildung 15 ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion zwischen BIS-Ethynyl-ttmgb und Biscyclohexylbortriflat im Laufe eines Monats (128,30 MHz, DCM- d_2).....	35
Abbildung 16 Darstellung der Festkörperstruktur des Reaktionsproduktes aus Schema 19. Ellipsoide dargestellt bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau und Bor rosa, Silizium gelb. Gegenionen, Wasserstoff und Lösungsmittel werden auf Grund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.	37
Abbildung 17 ^1H -NMR Spektrum (DCM- d_8) des Bis-Thiophen-ttmgb. Zusätzlich sind Lösungsmittelreste und Schliff fett erkennbar.	40
Abbildung 18 links: UV-Vis Spektrum (DCM, $c=3,2 \times 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$) und rechts Fluoreszenz Spektrum (DCM, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von Bis-Thiophen-ttmgb.	41
Abbildung 20 Festkörperstruktur von Diaminobenzothiadiazol. Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Schwefel gelb, Brom orange und Wasserstoff weiß. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.....	43
Abbildung 21 ^1H -NMR Spektrum (DCM- d_2) des bisguanidinofunktionalisierten Benzothiadiazols. Weitere Signale sind auf Lösungsmittelreste und Schliff fett zurückzuführen.....	44
Abbildung 22 Festkörperstruktur des Ringschlussproduktes aus der Reaktion des guanidinofunktionalisierten Benzothiadiazols mit CuCl_2 . Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Schwefel gelb, Brom orange und Wasserstoff weiß. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.....	45
Abbildung 23 ^1H -NMR Spektrum (600,18 MHz, DCM- d_2) von Triisopropylsilylbisguanidinobenzothiadiazol. Die weiteren Signale sind auf Lösungsmittelreste wie Diethylether und Schliff fett zurückzuführen.....	48
Abbildung 24 UV-Vis und Fluoreszenzspektrum des Triisopropylsilylbisguanidinobenzothiadiazol in DCM.....	49
Abbildung 25 Darstellung der Festkörperstruktur eines erhaltenen Metallkomplexes und der entsprechenden Lewisstruktur. Ellipsoide dargestellt bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Silizium hellgelb, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Cobalt dunkelblau. Wasserstoff und Lösungsmittel werden nicht dargestellt.	50
Abbildung 26 ^1H -NMR Spektrum (600,18 MHz, DCM- d_2) nach der zweiten Guanidinylierung der alkinfunktionalisierten Benzothiadiazolverbindung.	51
Abbildung 27 Festkörperstruktur eines GFA mit gemischten Guanidinogruppen. Ellipsoide dargestellt bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau. Gegenionen, Wasserstoff und Lösungsmittel werden nicht dargestellt.	52
Abbildung 28 Variation des Rückgrats (rot) und der Guanidinogruppen (blau).	53
Abbildung 29 Schematische Darstellung der in dieser Arbeit genutzten Liganden sowie deren erhaltenen Festkörperstrukturen. Wasserstoffatome und	

cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Sauerstoff rot. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.....	54
Abbildung 30 ^1H NMR Spektrum (600.13 MHz, in CH_2Cl_2) von L4.	56
Abbildung 31 UV-Vis Spektrum (MeCN) von L1.....	57
Abbildung 32 Einfluss der Guanidin- und Rückgratvariation auf die $E_{1/2}$ Werte der Liganden.....	57
Abbildung 33 Links UV-Vis Spektren der Titration von L3 mit 0-3 Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat. Rechts UV-Vis Spektren der Titration von L4 mit 0-3 Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat. Farbschema: schwarz 0 äq., blau 0,5 äq., violett 1 äq., rot 1,5 äq., orange 2 äq., grün 3 äq..	60
Abbildung 34 Festkörperstrukturen von Benzimidazolguanidinliganden in neutraler, oxidierter und protonierter Form. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffe gebunden wären, und cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Sauerstoff rot. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt	61
Abbildung 35 Festkörperstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen von $[\text{L1VO}(\text{SO}_4)]$. Wasserstoffatome und cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Sauerstoff rot, Schwefel gelb, Vanadium hellgrau. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.	63
Abbildung 36 UV-Vis Spektrum (MeCN) von $\text{L1VO}(\text{SO}_4)$	64
Abbildung 37 Cyclovoltammogramm von $\text{L1VO}(\text{SO}_4)$ in Dichlormethan. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{N}(\text{n-Bu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz.	65
Abbildung 38 Festkörperstrukturen verschiedener heteroleptischer Kupferkomplexe ($\text{L1}/\text{L2CuBr}_2$ links, $\text{L1}/\text{L2CuCl}_2$ rechts). Wasserstoffatome und cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Kupfer orange, Brom dunkel gelb, Chlor grün. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.....	66
Abbildung 39 UV-Vis Spektren von L1CuBr_2 (links) und L2CuCl_2 (rechts) in Acetonitril.	68
Abbildung 40 Cyclovoltammogramm von L1CuBr_2 (links) und L1CuCl_2 (rechts) in Dichlormethan. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{N}(\text{n-Bu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz.	69
Abbildung 41 Festkörperstrukturen verschiedener homoleptischer Kupfer(II)-Komplexe ($\text{L2}/\text{L6}$ oben, $\text{L3}/\text{L4}/\text{L7}$ unten). Wasserstoffatome und cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Kupfer grün, Sauerstoff rot. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.	71

Abbildung 42 UV-Vis Spektren von $[\text{CuL3}_2](\text{BF}_4)_2$ in MeCN (blau) und DCM (rot).....	74
Abbildung 43 ESR Spektren (9,63 GHz, X-Band) von $[\text{CuL4}_2]^{2+}$ im Festkörper bei RT (links). Ergebnis der Doppelintegration beider ESR Signale (rechts) mit einem Anteil von 4 %.....	76
Abbildung 44 Vergleich der ESR Spektren (9,63 GHz, X-Band) (links) von $[\text{CuL7}_2]^{2+}$, aufgenommen in Acetonitril (oben) und DCM (unten), bei Raumtemperatur und den doppelt integrierten Signalen (rechts).	77
Abbildung 45 UV-Vis Spektrum von $[\text{CuL4}_2]^{2+}$ in DCM bei Raumtemperatur und ESR Spektrum (9,63 GHz, X-Band) der gleichen Verbindung bei Raumtemperatur in DCM.....	78
Abbildung 46 a) ESR Spektrum (X-Band, 9.63 GHz) von $[\text{Cu}(\text{L4})_2](\text{BF}_4)_2$ in CH_2Cl_2 bei variabler Temperatur. Links gemessene Spektren und rechts Doppelintegration der Signale. Die Zahlenwerte geben den Anteil des Kupfer(I)-Elektromers am Gesamtintegral an. b) Arrhenius Plot der Daten der temperaturabhängigen ESR Messungen.	82
Abbildung 47 ESR Spektrum (X-Band, 9.63 GHz) von $[\text{Cu}(\text{L7})_2](\text{BF}_4)_2$ in CH_2Cl_2 bei variabler Temperatur. Links gemessene Spektren und rechts Doppelintegration der Signale. Die Zahlenwerte geben den Anteil des Kupfer(I)-Elektromers am Gesamtintegral an.	85
Abbildung 48 Arrhenius Plot der Daten der temperaturabhängigen ESR Messungen.	86
Abbildung 49 UV-Vis-Spektren von L2 (schwarz) in MeCN und $\text{Cu}(\text{L2})_2(\text{BF}_4)$ (rot) in DCM.	88
Abbildung 50 Festkörperstrukturen der homoleptischen Kupfer(I)-Komplexe. Wasserstoffatome, Gegenionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt. Farbcodierung: Kohlenstoff grau, Stickstoff hellblau, Kupfer grün, Sauerstoff rot. Die Ellipsoide werden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.	89
Abbildung 51 RMSD Modell des Kupfer(II)-Komplexes (rot) und des Kupfer(I)-Komplexes (schwarz). Beispielhaft werden hier die beiden Strukturen der L2 Komplexe dargestellt.....	91
Abbildung 52 Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}(\text{L2})_2](\text{BF}_4)$ in DCM. Potentiale (in V) auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{N}(\text{n-Bu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz.....	93
Abbildung 53 Links: $^1\text{H-NMR}$ (600,18 MHz) Verbreiterung des aromatischen Signals von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$ in $\text{DCM-}d_2$ mit verschiedenen Konzentrationen von $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{BF}_4)_2$ (0-0.169 mmol L^{-1}). Mit einer Konzentration der diamagnetischen Spezies von $c = 5 \text{ mmol L}^{-1}$. Rechts: Auftragung von $\pi\cdot\Delta W_{\text{dp}} = k_{\text{ex}}\cdot[\text{P}]$, wobei sich aus der Steigung die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit ergibt.	95

Abbildung 54 Links: $^1\text{H-NMR}$ (600,18 MHz) Verbreiterung des aromatischen Signals von $[\text{Cu}(\text{L6})_2]\text{BF}_4$ in $\text{DCM-}d_2$ mit verschiedenen Konzentrationen von $[\text{Cu}(\text{L6})_2](\text{BF}_4)_2$ (0-0.078 mmol L^{-1}). Mit einer Konzentration der diamagnetischen Spezies von $c = 5 \text{ mmol L}^{-1}$. Rechts: Auftragung von $\pi \cdot \Delta W_{\text{dp}} = k_{\text{ex}} \cdot [\text{P}]$, wobei sich aus der Steigung die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit ergibt.....	98
Abbildung 55 Vergleich der Auftragungen von $\pi \cdot \Delta W_{\text{dp}}$ vs. $[\text{P}]$ der Komplexe mit den Liganden L4 (blau), L7 (schwarz) und L2 (rot) in $\text{DCM-}d_2$ bei Raumtemperatur. Die Steigungen spiegeln jeweils die Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit wider.	99
Abbildung 56 Links: ESR Spektrum (9,63 GHz, RT) von $[\text{Cu}(\text{L7})_2(\text{BF}_4)_2]$ in CH_3CN und in CH_2Cl_2 und die Doppelintegration der Spektren. Rechts: Vergleich der Auftragung von $\pi \cdot \Delta W_{\text{dp}}$ vs. $[\text{P}]$ für die Zugabe von $[\text{Cu}(\text{L7})_2](\text{BF}_4)_2$ zu einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{L7})_2]\text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 (rot) und in CD_3CN (blau) bei Raumtemperatur.	101
Abbildung 57 Linearisierte Auftragung der Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit von $[\text{CuL3}_2]^+ / [\text{CuL3}_2]^{2+}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.....	102
Abbildung 58 Links: Vergleich der $\pi \cdot \Delta W_{\text{dp}}$ vs. $[\text{P}]$ Auftragungen für den Komplex mit L4 bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Linearisierte Auftragung der Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit von $[\text{CuL4}_2]^+ / [\text{CuL4}_2]^{2+}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.....	103
Abbildung 59 UV-Vis Spektren des Eduktkomplexes $[\text{CuL3}_2](\text{BF}_4)_2$ (schwarz) und nach der Einleitung von Sauerstoff bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ (rot).....	108
Abbildung 60 Schematische darstellung von Kupfer-Oxo-Komplexen, die im UV-Vis Spektrum eine Bande bei etwa 600 nm aufweisen. ^[19]	109
Abbildung 61 Ausschnitt der UV-Vis Spektren (Aceton) der Reaktion von 4-Methoxyphenolat und dem aus $[\text{CuL3}_2]^{2+}$ gebildeten Sauerstoffkomplex bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$. Von dunkelblau direkt nach dem Einleiten des Sauerstoffes über blau mit der Zugabe des Phenolats bis orange. Alle Messungen erfolgen im Abstand von zehn Minuten.....	112
Abbildung 62 Ausschnitt der UV-Vis Spektren (Aceton) der Reaktion von 4-Methoxyphenolat und dem aus $[\text{CuL4}_2]^{2+}$ gebildeten Sauerstoffkomplex bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$. Von dunkelblau direkt nach dem Einleiten des Sauerstoffes über blau mit der Zugabe des Phenolats bis violette. Alle Messungen erfolgen im Abstand von zehn Minuten.....	113
Abbildung 63 Ausschnitt der UV-Vis Spektren (Aceton) der Reaktion von 4-Methoxycarbonylphenolat und dem aus $[\text{CuL3}_2]^{2+}$ gebildeten Sauerstoffkomplex bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$. Von dunkelblau direkt nach dem Einleiten des Sauerstoffes über blau mit der Zugabe des Phenolats bis orange. Alle Messungen erfolgen im Abstand von zehn Minuten.....	114

Abbildung 64 Ausschnitt der UV-Vis Spektren (Aceton) der Reaktion von 4-Methoxycarbonylphenolat und dem aus $[\text{CuL}_4]^{2+}$ gebildeten Sauerstoffkomplex bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Von dunkelblau direkt nach dem Einleiten des Sauerstoffes über blau mit der Zugabe des Phenolats bis rost. Alle Messungen erfolgen im Abstand von zehn Minuten.	115
Abbildung 65 UV-Vis Spektren (MeCN) der Acetylacetonat-Cobalt-Komplexe von L5 (schwarz), L6 (rot) und L7 (blau).	117
Abbildung 66 Cyclovoltammogramme der Cobalt-L6 Komplexe mit Acetylacetonat $[\text{L6Co}(\text{acac})_2]$ (oben), Trifluoroacetylacetonat $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]$ (mitte) und Hexafluoroacetylacetonat $[\text{L6Co}(\text{hfacac})_2]$ (unten).	118
Abbildung 67 Hexafluoroacetylacetonatkomplexe mit den Liganden L5-L7. $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]$ (links), $[\text{L6Co}(\text{hfacac})_2]$ (mitte) und $[\text{L7Co}(\text{hfacac})_2]$ (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, O rot, F gelb, Co dunkelblau.	120
Abbildung 68 UV-Vis Spektren (MeCN) der einfach oxidierten L6-Cobaltkomplexe mit Trifluoroacetylacetonat (schwarz) und Hexafluoroacetylacetonat (rot).	122
Abbildung 69 UV-Vis Spektren (MeCN) der einfach oxidierten Acetylacetonat-Cobalt-Komplexe von L5 (schwarz), L6 (rot) und L7 (blau).	123
Abbildung 70 Oxidierte Trifluoro- und Hexafluoroacetylacetonatkomplexe mit den Liganden L5-L7. Reihe oben $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]^+$ (links), $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]^+$ (mitte) und $[\text{L7Co}(\text{tfacac})_2]^+$ (rechts) und Reihe unten $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]^+$ (links), $[\text{L6Co}(\text{hfacac})_2]^+$ (mitte) und $[\text{L7Co}(\text{hfacac})_2]^+$ (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome, Gegenionen und cokristallisierte Lösungsmittel dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, O rot, F gelb, Co dunkelblau.	124
Abbildung 71 Festkörperstruktur und ausgewählte Bindungslängen von $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L5}]^+$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine H-Atome, Gegenionen und cokristallisierte Lösungsmittel dargestellt. Die Ellipsoide sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Farbcodierung: C grau, N blau, O rot, Co dunkelblau.	126
Abbildung 72 Plot der magnetometrischen (SQUID) Daten für $[\text{Co}(\text{II})(\text{tfacac})_2\text{L6}]\text{PF}_6$ und $[\text{Co}(\text{II})(\text{tfacac})_2\text{L7}]\text{PF}_6$ im Temperaturbereich 2-300 K, gemessen bei 50 mT.	128
Abbildung 73 Plot der magnetometrischen (SQUID) Daten für $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L6}]\text{PF}_6$ und $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L7}]\text{PF}_6$ im Temperaturbereich 2-300 K, gemessen bei 50 mT. ...	128
Abbildung 74 Zielmoleküle der Funktionalisierung an Tetraguanidinfunktionalisierten Aromaten.	131

Abbildung 75 Übersicht über die Bisguanidinliganden L1-7. Rot, verschiedene Rückgratvarianten; blau Guanidinvvarianten. 132

Verzeichnis der Schemata

Schema 1 Oxidationsstufen des Catechols /Semichinons/ *ortho*-Chinons.^[33,34]....3
 Schema 2 Mesomeriestabilisierung des protonierten Guanidiniumkations.4
 Schema 3 Vereinfachte Darstellung der Aktivierung von Sauerstoff mit Hilfe von Kupfer-Guanidin-Komplexen ähnlich dem Hämocyanin.^[43]5
 Schema 4 Reversible Bindung von Sauerstoff an einen tripodalen Guanidinliganden.^[46]6
 Schema 5 Oxidationsempfindlichkeit von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol.^[49,50]7
 Schema 6 Harnstoffaktivierung mit Oxalylchlorid zum Vilsmeiersalz (oben) und Darstellung eines aktivierten Benzimidazolharnstoffes (unten).^[54-56]7
 Schema 7 Synthese von ttmgb ausgehend von 1,2,4,5 Tetraaminobenzol.7
 Schema 8 Angenommener Mechanismus der Ringschlussreaktion bei der Synthese von GFA mit Chlorotetramethylformamidiniumchlorid als Guanidinylierungsreagenz.^[13]8
 Schema 9 Synthese von Bisguanidinoliganden ausgehend von Diaminobenzolen.^[63]8
 Schema 10 Oxidation von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) zum zweifach oxidierten ttmgb²⁺.9
 Schema 11 Schrittweise Oxidation von Bisguanidinen zur zweifach oxidierten Spezies.^[61]11
 Schema 12 Kupfer-GFA Komplexe in verschiedenen Oxidationszuständen.14
 Schema 13 Darstellung homoleptischer Kupferkomplexe mit Bisguanidinen.^[63].15
 Schema 14 Temperaturabhängige Elektromerrie in dinuklearen Kupferkomplexen.^[66]16
 Schema 15 Elektronentransfer in zweifach positiven GFA-Cobalt-Komplexen. ..17
 Schema 16 Katalysezyklus der Reaktion von Tyrosin zu Dopachinon mittels Tyrosinase nach Inoue *et al.*^[18]22
 Schema 17 Synthese von Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb ausgehend von 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol.^[71]25
 Schema 18 Reaktionsbedingungen der kupferfreien Sonogashirakupplung von BIS-Ethinyl-ttmgb.27
 Schema 19 Mögliche Reaktion des BIS-Ethinyl-ttmgb mit Dicyclohexylbortriflat.30
 Schema 20 Reaktionsschema für die Koordination von Dicyclohexylbortriflat an Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb.36

Schema 21	Durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesene Verbindungen dargestellt, ausgehend von Bis-Ethynyl-ttmgb. ...	38
Schema 22	Darstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)-3,6-di(thiophen-2-yl)benzol, ausgehend von 4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol, mittels einer Stillekupplung.	39
Schema 23:	Oxidation von Bis-Thiophen-ttmgb mit FcPF_6	42
Schema 24	Reduktion der Nitrogruppen im 4,7-Dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazol.	43
Schema 25	Guanidinylierung des Diaminobenzothiadiazols mittels aktiviertem Tetramethylharnstoff.	44
Schema 26	Allgemeines Reaktionsschema für die Koordination von Metallsalzen an das bisguanidinofunktionalisierte Benzothiadiazol.	45
Schema 27	Reduktion der Thiadiazolgruppe zum Diamin um eine weitere Art Guanidingruppen einzuführen.	46
Schema 28	Mögliche Reaktion des reduzierten Benzothiadiazol zum asymmetrisch funktionalisierten GFA.	46
Schema 29	Reduktion von 5,6-Dinitro-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol zu 5,6-Diamino-4,7-bis[2-(triisopropylsilyl)ethynyl]-2,1,3-benzothiadiazol.	47
Schema 30	Reaktion des Diamins mit aktiviertem Harnstoff zur Darstellung eines Benzothiadiazol-Bisguanidins.	47
Schema 31	Reduktion des Benzothiadiazols zum Diaminobenzol mit NaBH_4 und anschließende Umsetzung zum Tetraguanidinofunktionalisiertem Aromaten. ...	50
Schema 32	Schematische Darstellung der Reaktion des Amins zum GFA.	53
Schema 33	Schematische Darstellung der Bildung von Metallkomplexen der in dieser Arbeit verwendeten Liganden.	63
Schema 34	Darstellung der homoleptischen Kupferkomplexe, ausgehend von zwei Äquivalenten Bisguanidin.	70
Schema 35	Beispielhafte Reaktion von L_2 zu $[\text{CuL}_2]^{2+}$ in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur sowie Bilder der entsprechenden DCM Lösung bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur.	75
Schema 36	Quantitative Elektromerrie von $[\text{CuL}_4]^{2+}$ in CH_2Cl_2 . Im Cu^{I} Elektromer ist das ungepaarte Elektron über beide Liganden delokalisiert. Rot entspricht den elektronenreichen Bereichen des Komplexes und blau den elektronenarmen Bereichen.	80
Schema 37	Quantitative Elektromerrie von $[\text{CuL}_7]^{2+}$ in CH_2Cl_2 . Im Cu^{I} Elektromer ist das ungepaarte Elektron über beide Liganden delokalisiert. Rot entspricht den elektronenreichen Bereichen des Komplexes und blau den elektronenarmen Bereichen.	84
Schema 38	Darstellung der homoleptischen Kupferkomplexe, ausgehend von zwei Äquivalenten Bisguanidinen.	88

Schema 39 Mögliche Umsetzung des Komplexes $[\text{CuL}_5]^{2+}$ zum Bis- μ -oxo-Komplex.	106
Schema 40 Mögliche Umsetzung des Komplexes $[\text{CuL}_3]^{2+}$ zum Bis- μ -oxo-Komplex.	107
Schema 41 Schematische Reaktion der Phenolate zum Catechol.	111
Schema 42 Mögliche Strukturen des Komplexes $[\text{L}_6\text{Co}(\text{acac})_2]^+$	124
Schema 43 Temperaturabhängige Elektromerie und Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeit des Komplexes $[\text{CuL}_4]^{2+}$	133
Schema 44 Schematische Darstellung der Umsetzung von Phenolaten zu den entsprechenden Catecholen mit Hilfe von katalytisch aktiven Kupfer-Sauerstoffkomplexen.	135
Schema 45 Verschiedene elektronische Strukturen des Komplexes $[\text{L}_7\text{Co}(\text{acac})_2]^+$	136

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Bindungslängen der in Abbildung 12 dargestellten Festkörperstruktur der Bis-TIPS-ethinyl-ttmgb Koordinationsverbindung.....	31
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen der erhaltenen Festkörperstrukturen der Liganden L2-L7.....	55
Tabelle 3 Aus Cyclovoltammetrie Messungen bestimmte Potentiale der ersten und zweiten Oxidation der Liganden sowie die daraus berechneten Werte für ΔG^0 und K.....	59
Tabelle 4 Ausgewählte Bindungsparameter der Festkörperstrukturen von Benzimidazolguanidinliganden in neutraler, oxidierter und protonierter Form.	62
Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen der Festkörperstrukturen verschiedener heteroleptischer Kupferkomplexe.	67
Tabelle 6 Ausgewählte Bindungsparameter (Bindungslängen in Å und -winkel in °) der homoleptischen Kupfer(II)-Komplexe.....	73
Tabelle 7 Vergleich der Elektromerenanteile ($\text{Cu}^{\text{II}} : \text{Cu}^{\text{I}}$) von allen untersuchten Kupferkomplexen in CH_3CN and CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.	79
Tabelle 8 Vergleich verschiedener Strukturparameter der monokationischen Kupfer(I)-Komplexe mit den Liganden L1, L2, L6 und L7.	90
Tabelle 9 Berechnung von λ , ausgehend von den Festkörperstrukturen verschiedener Komplexe, durch Bestimmung der Singlepoint Energien mittels DFT Rechnungen (B3LYP def2-TZVP).....	92
Tabelle 10 Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} des Elektronenselbstaustauschs bei 298 K aus den ^1H -NMR Spektren.	97
Tabelle 11 Elektronenselbstaustauschgeschwindigkeiten der Komplexe mit L3 und L4 bei verschiedenen Kupfer(I)-Konzentrationen.	104
Tabelle 12 Halbwertspotentiale der verschiedenen Cobaltacetylacetonatkomplexe mit den Liganden L5-7.....	119
Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) der Hexafluoroacetylacetonat Komplexe mit den Liganden L5-L7.....	121
Tabelle 14 Vergleich einer Bindungslängenauswahl von mit $[\text{Co}(\text{hfacac})_2\text{L5}]^+$, $[\text{Co}(\text{hfacac})_2\text{L6}]^+$ und $[\text{Co}(\text{hfacac})_2\text{L7}]^+$	125

Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der Promotionsordnung der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg.

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Elektronische Struktur und Elektromerrie von Koordinationsverbindungen mit redoxaktiven Guanidinliganden“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Datum, Ort

Unterschrift