

**Vierfach Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten:  
Synthese, Eigenschaften und Anwendung als organische  
Elektronendonoren und redoxaktive Liganden**

*INAUGURAL DISSERTATION*

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

vorgelegt  
von Master of Science Viktoriia Vitske  
aus Sokoliw (Ukraine)

2012



# *INAUGURAL DISSERTATION*

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

vorgelegt  
von Master of Science Viktoriia Vitske  
aus Sokoliw (Ukraine)

Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 2012



**Vierfach Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten:  
Synthese, Eigenschaften und Anwendung als organische  
Elektronendonoren und redoxaktive Liganden**

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Prof. Dr. Gerald Linti

## Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of the new guanidinyll-functionalized aromatic compounds (GFA-4) 1,4,5,8-tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyll)naphthalene (ttmgn) and 1,4,5,8-tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidinyll)naphthalene (tdmegn) as well as on the coordination chemistry of these ligands and the use of the new coordination compounds to stabilize monoanionic polyhalides. ttmgn and tdmegn represent strong electron-donors and redox-active ligands. Investigation of the redox behavior using cyclic voltammetry showed the existence of two reversible oxidation processes (oxidation to two and fourfold oxidized species) respectively, where tdmegn is a slightly better electron donor in CH<sub>3</sub>CN than ttmgn. Two and fourfold oxidized ligands were obtained fully characterized. Study of the basic properties showed ttmgn to be a double proton sponge. The protonation experiments on these "superbases" were supported by quantum chemical calculations.

A general feature of the characterized coordination compounds was the displacement of the metals from the aromatic plane. The copper(I) complexes [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>] and [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>] were synthesized and their redox chemistry analyzed. Magnetic superexchange through the ligand unit is studied for the binuclear Co(II) complexes *trans*-[ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] and *cis*-[tdmegn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. SQUID measurements show an extremely weak antiferromagnetic coupling. The dynamic behavior of the metal centers was studied on the example of the Al(III) complex [ttmgn(AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> using NMR experiments. Furthermore, a number of new mono- and binuclear cationic boron complexes was prepared with the ligands ttmgn and btmgn (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyll)naphthalene). The exchange process between the BF<sub>2</sub> groups and BF<sub>4</sub> anions in the salt [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> measured with <sup>19</sup>F EXSY NMR spectroscopy points to a complexation equilibrium. It could be shown that the guanidine-boron bond is sufficiently weak to allow the presence of a small quantity of the redox-active ttmgn in solution. Finally, a strategy for the synthesis of polyhalide monoanions was introduced, in which the reducing agent ttmgn is in the cationic complex [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> "wrapped". Wrapped up in the cationic complex, the reduction power is evidently greatly reduced. Moreover, the relatively large size of the cationic complexes conduces to stabilize monoanionic polyhalides. So reaction of [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> with I<sub>2</sub> and Br<sub>2</sub> led respectively to the formation of [I<sub>7</sub>]<sup>-</sup> and [Br<sub>5</sub>]<sup>-</sup>. This work provides the first complete characterization of the [Br<sub>5</sub>]<sup>-</sup> monoanion including X-Ray crystal structure.

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung der neuen Guanidiny-funktionalisierten aromatischen Verbindungen (GFA-4) 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinylnaphthalin (ttmgn) und 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidinylnaphthalin (tdmgn) sowie der Koordinationschemie dieser Liganden und dem Einsatz der neuen Koordinationsverbindungen zur Stabilisierung monoanionischer Polyhalogenide. Bei ttmgn und tdmgn handelt es sich um starke Elektronendonoren und redoxaktive Liganden. Die Untersuchung des Redoxverhaltens mit Hilfe von Cyclovoltammetrie zeigte jeweils zwei reversible Oxidationsvorgänge (Oxidation zu zweifach und vierfach oxidierten Spezies), wobei tdmgn in CH<sub>3</sub>CN einen etwas besseren Elektronendonator als ttmgn darstellt. Die Untersuchung der basischen Eigenschaften zeigte, dass es sich bei ttmgn um einen zweifachen Protonenschwamm handelt. Die durchgeführten Protonierungsexperimente an diesen „Superbasen“ wurden durch quantenchemische Rechnungen unterstützt.

Ein generelles Merkmal der Koordinationsverbindungen war die Anordnung der Metalle versetzt von der aromatischen Ebene. Die Cu(I)-Komplexe [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>] und [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>] wurden hergestellt und auf ihr Redoxverhalten hin untersucht. Die mit Hilfe von SQUID-Messungen untersuchte magnetische Wechselwirkung der Metallzentren in den dinuklearen Co(II)-Komplexen *trans*-[ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und *cis*-[tdmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] zeigte extrem schwache antiferromagnetische Kopplungen. Das dynamische Verhalten der Metallzentren wurde am Beispiel des Al(III)-Komplexes [ttmgn(AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit Hilfe von NMR-Experimenten untersucht. Weiterhin wurde mit den Liganden ttmgn und btmgn (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinylnaphthalin) eine Reihe neuer ein- und zweikerniger kationischer Borkomplexe hergestellt. <sup>19</sup>F-EXSY-NMR spektroskopische Untersuchungen des Komplexes [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> wiesen auf einen Austausch zwischen dem Fluorsignal der BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anionen und dem des [ttmgn(BF)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Dikations hin. Somit konnte gezeigt werden, dass die Guanidin-Bor-Bindung ausreichend schwach ist, um das Vorhandensein von kleinen Mengen an redoxaktivem ttmgn in Lösung zu ermöglichen. Basierend auf diesen Beobachtungen wurde eine neue Strategie zur Synthese von Polyhalogenidmonoanionen entwickelt. Dabei ist das Reduktionsmittel ttmgn in einem kationischen Komplex verpackt, wodurch seine Reduktionsstärke stark vermindert ist. Darüber hinaus ist der große kationische Komplex gut geeignet zur Stabilisierung großer Anionen. So führte die Umsetzung von [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit I<sub>2</sub> bzw. Br<sub>2</sub> zu [I<sub>7</sub>]<sup>-</sup> bzw. [Br<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, das einschließlich der Einkristallstrukturanalyse erstmals vollständig charakterisiert wurde.



*Für meine Familie*



*„Zum Erfolg gibt es keinen Lift.  
Man muss die Treppe benutzen.“*

Emil Oesch



Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2008 bis Oktober 2012 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand .....</b>	<b>7</b>
2.1	Organische Superbasen und Elektronendonoren.....	7
2.1.1	Superbasen .....	7
2.1.2	Elektronendonoren .....	15
2.2	Guanidine.....	20
2.2.1	Allgemeines über Guanidine .....	20
2.2.2	Guanidiny-funktionalisierte Aromaten (GFA) .....	25
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>29</b>
3.1	Synthese und Charakterisierung von ttmgn und tdmegn.....	29
3.1.1	Synthese von ttmgn und tdmegn.....	29
3.1.2	Kristallstrukturanalyse der Liganden .....	33
3.1.3	Untersuchung basischer Eigenschaften.....	36
3.1.4	Untersuchung des Redoxverhaltens .....	41
3.1.4.1	Umsetzung mit I <sub>2</sub> .....	43
3.1.4.2	Umsetzung mit TCNQ.....	48
3.1.4.3	Umsetzung mit Br <sub>2</sub> .....	49
3.1.5	Guanidinborane als frustrierte Lewis-Paare (FLP).....	53
3.1.6	Untersuchung der Reaktivität der Liganden mit S <sub>8</sub> und S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ..	57
3.1.6.1	Umsetzung von ttmgn und tdmegn mit S <sub>8</sub> .....	57
3.1.6.2	Umsetzung von ttmgn und tdmegn mit S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	60
3.2	Synthese und Charakterisierung der Komplexe.....	63
3.2.1	[ $\mu$ -ttmgn(CuI) <sub>2</sub> ] und [ $\mu$ -ttmgn(CuBr) <sub>2</sub> ] .....	63
3.2.2	[ $\mu$ -ttmgn(CoCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] und [ $\mu$ -tdmegn(CoCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	69
3.2.3	[ $\mu$ -ttmgn(AlMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	75
3.2.4	[ $\mu$ -btmgn(BF <sub>2</sub> )] [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> und [ $\mu$ -ttmgn(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	78
3.2.4.1	Synthese kationischer Borkomplexe.....	78
3.2.4.2	Kristallstrukturanalyse der Borkomplexe .....	82
3.2.4.3	Untersuchung des Redoxverhaltens von [ttmgn(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	85
3.2.4.4	Optische Eigenschaften von [ttmgn(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> und [btmgn(BF <sub>2</sub> )] [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	86
3.2.4.5	<sup>19</sup> F-NMR-spektroskopische Untersuchungen von [ttmgn(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> und [btmgn(BF <sub>2</sub> )] [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	88

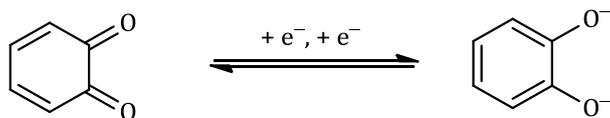
3.3	Anwendung kationischer Borkomplexe zur Stabilisierung monoanionischer Polyhalogenide.....	91
3.3.1	Einführung .....	91
3.3.2	[ttmgn(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> .....	93
3.3.3	[Br <sub>4</sub> -ttmgn(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][Br <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> und [Br <sub>x</sub> -btmgn(BF <sub>2</sub> )][Br <sub>5</sub> ].....	95
3.3.4	IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen monoanionischer Polyhalogenide .....	99
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>101</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>105</b>
5.1	Allgemeine Informationen .....	105
5.2	Synthese der Liganden .....	109
5.2.1	Nitrierung des 1,5-Dinitronaphthalins .....	109
5.2.2	Reduktion des 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalins.....	110
5.2.3	Aktivierung des <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoffs.....	111
5.2.4	Aktivierung des 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinons .....	112
5.2.5	Synthese von ttmgn .....	113
5.2.6	Synthese von tdmegn.....	115
5.3	Protonierungsreaktionen.....	117
5.3.1	Synthese von [ttmgnH <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> .....	117
5.3.2	Synthese von [ttmgnH <sub>4</sub> ][Cl] <sub>4</sub> .....	119
5.4	Oxidationsreaktionen .....	120
5.4.1	Oxidation von ttmgn mit Iod.....	120
5.4.2	Oxidation von ttmgn mit Brom .....	122
5.4.3	Oxidation von tdmegn mit Iod.....	123
5.4.4	Oxidation von tdmegn mit Brom.....	124
5.4.5	Oxidation von tdmegn mit TCNQ .....	125
5.4.6	Oxidation von [μ-ttmgn(CuBr) <sub>2</sub> ] mit Br <sub>2</sub> .....	126
5.5	Synthese der Komplexe.....	127
5.5.1	Synthese von [μ-ttmgn(CuI) <sub>2</sub> ] .....	127
5.5.2	Synthese von [μ-ttmgn(CuBr) <sub>2</sub> ] .....	129
5.5.3	Synthese von [μ-ttmgn(CoCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	131
5.5.4	Synthese von [μ-tdmegn(CoCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].....	133
5.5.5	Synthese von [μ-ttmgn(AlMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	135
5.5.6	Synthese von [μ-ttmgn(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	137
5.5.7	Synthese von [μ-btmgn(BF <sub>2</sub> )][BF <sub>4</sub> ] .....	139
5.5.8	Synthese von [μ-ttmgn(BH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][BH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	141
5.5.9	Synthese von [μ-btmgn(BH <sub>2</sub> )][BH <sub>4</sub> ].....	142
5.5.10	Synthese von [μ-ttmgn(9-BBN) <sub>2</sub> ][NTf <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	143
5.5.11	Synthese von [μ-btmgn(9-BBN)][NTf <sub>2</sub> ] .....	144
5.6	Synthese monoanionischer Polyhalogenide .....	145

---

5.6.1	Synthese von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$ .....	145
5.6.2	Synthese von $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$ .....	147
5.6.3	Synthese von $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$ .....	149
5.7	Versuche zur heterolytischen $\text{H}_2$ -Aktivierung mit ttmgn und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als frustriertes Lewis-Paar .....	151
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>153</b>
	<b>Publikationen</b> .....	<b>164</b>
	<b>Anhang</b> .....	<b>165</b>
	A Abkürzungsverzeichnis .....	165
	B Kristallografische Daten.....	167

# 1 Einleitung und Motivation

Redoxaktive Liganden werden aktuell intensiv erforscht. Sie spielen schon jetzt eine Rolle in katalytischen Umsetzungen<sup>[1]</sup> und zur Herstellung neuer Funktionsmaterialien. Darüber hinaus finden sich redoxaktive Liganden in biologischen Systemen.<sup>[2]</sup> Redoxaktive Moleküle, die in zwei oder mehreren realisierbaren Oxidationsstufen vorliegen können, werden zur Steuerung der Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen eingesetzt. Bei diesen Komplexen können die eigentlichen Redoxprozesse an den Liganden statt am Metall stattfinden, sodass die d-Elektronenkonfiguration erhalten bleibt. Solche redoxaktiven Liganden zeigen unter Umständen ein „nicht-unschuldiges“ Verhalten. Der Oxidationszustand redoxaktiver Liganden kann durch elektrochemische Oxidations- und Reduktionsprozesse reversibel verändert werden, ohne dass dabei ihre Struktur grundlegend geändert wird. Dies ermöglicht es die Reaktivität eines an solche Liganden gebundenen Übergangsmetalls zu kontrollieren. So können aus diesen Liganden aufgebaute Übergangsmetallkatalysatoren, die in einem Oxidationszustand inaktiv sind, durch eine Redoxreaktion in eine aktive Form überführt werden. Klassische Beispiele für redoxaktive Moleküle sind NO und O<sub>2</sub>. Durch kombinierte Anwendung von Elektronenspinresonanz (ESR) und Mößbauer-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Struktur des "braunen Ring"-Ions [Fe(NO)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> von den drei möglichen Redoxpaaren Fe<sup>I</sup>/NO<sup>+</sup>, Fe<sup>II</sup>/NO<sup>•</sup>, Fe<sup>III</sup>/NO<sup>-</sup> am besten durch das letzte beschrieben wird.<sup>[3]</sup> Darüber hinaus wurden zahlreiche Klassen organischer redoxaktiver Verbindungen entwickelt. So können von Chirik *et al.* synthetisierte, auf Basis von Bis(imino)pyridinliganden beruhende, Eisen- und Cobaltkatalysatoren in Mehrelektronenprozessen eingesetzt werden.<sup>[4]</sup> Sterisch anspruchsvolle Amidophenolate wurden seit 2000 durch die Arbeiten von Wieghardt *et al.* als redoxaktive Liganden gut untersucht und erfolgreich für C–C-Kreuzkupplungen nach Negishi eingesetzt.<sup>[5]</sup> Tanaka *et al.* gelang die Herstellung eines Rutheniumkomplexes unter Verwendung redoxaktiver Liganden auf der Grundlage von Chinon, der eine bemerkenswerte Aktivität in der Oxidation von Wasser aufweist.<sup>[6]</sup> Die struk-

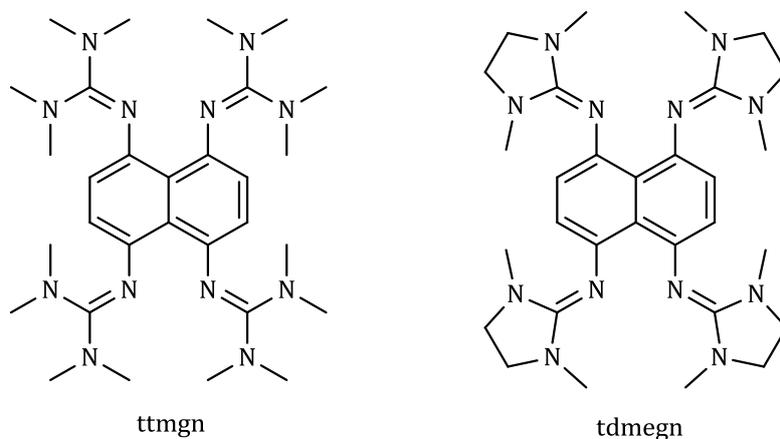


**Abbildung 1.1.** Strukturelle Änderung eines redoxaktiven *ortho*-Benzochinons durch Elektronentransferreaktion.

turelle Änderung des *ortho*-Benzochinons durch eine Elektronentransferreaktion ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

In den letzten Jahren sind mehrere Berichte erschienen, die verschiedene Aspekte der Guanidinverbindungen beleuchten, einschließlich neuer Strukturen,<sup>[7,8]</sup> theoretischer Rechnungen,<sup>[9,10]</sup> biomedizinischer Anwendungen<sup>[11]</sup> und Ausblicke auf neue Materialien.<sup>[12,13]</sup> Dank ihrer Fähigkeit eine positive Ladung über die ganze Guanidinyleinheit zu delocalisieren gehören sie zu den starken organischen Superbasen, die breite Anwendung in der organischen Chemie als Katalysatoren finden.<sup>[14,15]</sup> Seit ihrer ersten systematischen Einführung in die Koordinationschemie im Jahr 1965 von Drago *et. al.*<sup>[16]</sup> haben die Guanidinliganden immer mehr Aufmerksamkeit gewonnen. Aufgrund ihrer außergewöhnlich guten Donoreigenschaften zeichnen sich Guanidine als hervorragende Liganden zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen aus.<sup>[17]</sup> Die Entwicklung der Chemie mehrzähliger Guanidinliganden führte zu wertvollen Fortschritten in Forschungsbereichen, in denen zuvor Amine, Imine und azaaromatische Verbindungen als Bausteine dominierten.<sup>[18]</sup> NH-funktionalisierte Guanidine bieten die Möglichkeit, andere koordinierte Liganden über intramolekulare Ligand-Ligand-Wasserstoff-Bindungen, zu stabilisieren oder beeinflussen.<sup>[19]</sup>

Eine wichtige auf Guanidinen basierende Ligandenklasse sind die Guanidinylfunktionalisierten Aromaten (GFA).<sup>[20,21,22]</sup> Neben ihrer hohen Basizität zeichnen sich diese auch durch gute Elektronendonoreigenschaften aus, was sie nicht nur als redoxaktive Liganden, sondern auch für einen Einsatz in der organischen Elektronik interessant macht. Die elektronische und geometrische Struktur der GFA kann durch geeignete Wahl von elektronenziehenden oder -schiebenden Substi-



**Abbildung 1.2.** Die neuen GFA-4-Verbindungen 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinylnaphthalin) (ttmgn) und 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylen-guanidinylnaphthalin) (tdmegn).

tuenten abgestimmt werden, womit die Eigenschaften der resultierenden Bausteine gesteuert werden können.

In der vorliegenden Arbeit werden die neuen in Abbildung 1.2 aufgeführten GFA-4-Verbindungen 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)naphthalin (ttmgn) und 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidinyl)naphthalin (tdmegn) vorgestellt. Die basischen Eigenschaften sowie die Redoxchemie dieser Liganden werden ausführlich beschrieben. Weiterhin wird auf die Koordinationschemie und den Einsatz der basierend auf den neuen GFA-4 hergestellten Komplexe zur Stabilisierung monoanionischer Polyhalogenide eingegangen.

## 2 Kenntnisstand

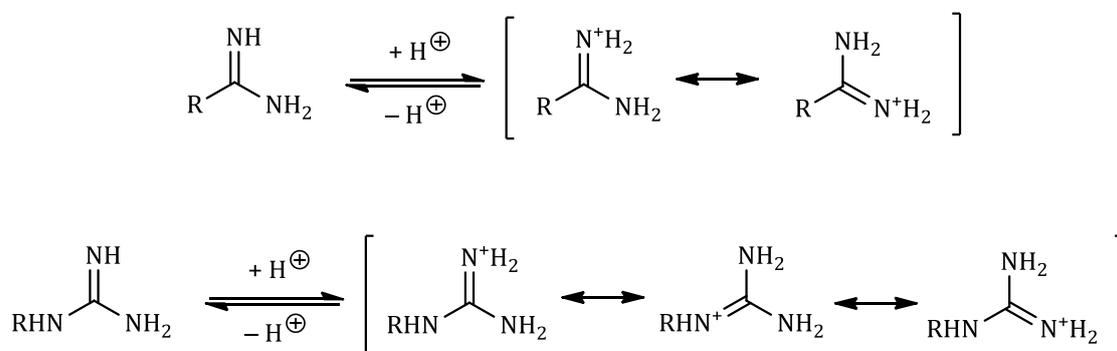
### 2.1 Organische Superbasen und Elektronendonoren

#### 2.1.1 Superbasen

Neutrale organische Basen mit chelatisierender Protonen-Akzeptor-Funktion haben in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihrer bedeutenden Rolle in der organischen Synthese und der Katalyse großes Interesse hervorgerufen.<sup>[23]</sup> In früheren Zeiten verstand man unter einer Base einen Stoff, dessen Lösung unangenehm scharf schmeckt, sich seifig anfühlt, Lakmus blau werden lässt und die Wirkung von Säuren aufhebt.<sup>[24]</sup> Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Säure-Base-Konzepte entwickelt, die auf unterschiedlichen Begriffsdefinitionen beruhen und eine wesentlich breitere Palette von chemischen Reaktionen beschreiben, als die gegenseitige Neutralisation. Die erste Definition einer Base geht auf Arrhenius (1859 – 1927) zurück, der in seiner „chemischen Theorie der Elektrolyte“ vorschlug, dass Elektrolyte in wässriger Lösung zu Ionen dissoziieren. Nach seiner Theorie sind die sauren Eigenschaften einer Verbindung nicht auf das Wasserstoffatom, sondern auf das Wasserstoffion zurückzuführen. Eine Base wird nach dem Arrhenius-Konzept als eine Hydroxylverbindung, die in wässriger Lösung OH<sup>-</sup>-Ionen bildet, definiert (z.B. MOH (M = Li, Na, K, Rb, Cs), M'(OH)<sub>2</sub> (M' = Ca, Sr, Ba)). Die Arrhenius-Definition hat als schwerwiegenden Nachteil die Beschränkung auf wässrige Lösungen. Im Jahre 1923 haben Brønsted<sup>[25,26]</sup> und Lowry<sup>[27,28]</sup> unabhängig voneinander eine weitere Säure-Base-Theorie publiziert, die den erwähnten Nachteil des Arrhenius-Konzeptes beseitigte und gleichzeitig in ihrer Definition umfassender war. Nach der Brønsted-Lowry-Theorie ist eine Base ein Protonen-Akzeptor, der über ein nichtbindendes Elektronenpaar verfügt, an welches ein H<sup>+</sup>-Ion angelagert werden kann. Zu diesem Zeitpunkt hat auch Lewis eine Beschreibung von Säure-Base-Wechselwirkungen eingeführt, die eine weithin akzeptierte, allgemeine Theorie zur chemischen Struktur und Reaktivität dieser Verbindungen begründete. Der nun 90 Jahre alten Lewis-Säure-Base-Theorie kommt nach wie vor eine überragende Rolle bei klassischen Untersuchungen der Katalyse in der organischen Synthese zu.<sup>[29]</sup> Die Lewis-Definition beruht auf der Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Säure und Base, wobei das Elektronenpaar für die Bindung jeweils von der Base zur Verfügung gestellt wird.<sup>[30]</sup> Eine Base nach Lewis ist also ein Elektronenpaar-Donor. Infolgedessen ist das Lewis-Konzept umfassen-

der als das von Brønsted, da es auch Systeme erfasst, in denen keine Protonen auftreten.

Auf dem Gebiet der organischen Chemie wird eine Base allgemein als Reagenz definiert, welches in der Lage ist, ein Proton zu abstrahieren, wobei meistens ein Carbanion entsteht.<sup>[31]</sup> Neutrale organische Basen haben aufgrund ihrer einfachen strukturellen Modifikation, wiederholten Verwendung und einfachen Bedienung basierend auf dem Brønsted-Lowry-Säure-Base-Konzept viel Aufmerksamkeit gewonnen. Im Gegensatz zu ionischen Basen haben diese viele wesentliche Vorteile wie mildere Reaktionsbedingungen, bessere Löslichkeit und die erhöhte Reaktivität dieser Verbindungen.<sup>[32,33]</sup> Organische Basen werden gemäß der obigen Definition auf die Amine, die als sehr schwache Basen gelten, begrenzt. Die Einführung einer Iminfunktion (=NH) an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Amine führt zur Erhöhung der Basizität. Guanidine enthalten drei Stickstofffunktionen (eine Imin- und zwei Aminogruppen) und zeigen die stärkste Brønsted-Basizität unter diesen Aminoderivaten. Somit ist die Basizität proportional zu der Anzahl der substituierten Stickstoff-Funktionen am gleichen Kohlenstoffatom. Die Basizität dieser Aminoderivate ist auf die Bildung ausgedehnter Konjugationssysteme nach der Protonierung zurückzuführen. Je größer die Anzahl der Resonanzstrukturen einer Verbindung ist, umso stärkere Basizität weist die Spezies auf. Dies ist einer der Gründe warum Guanidine stärkere Basen als Amidine sind (Abbildung 2.1).<sup>[9]</sup>

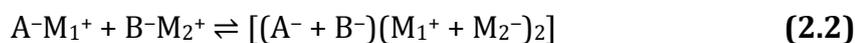
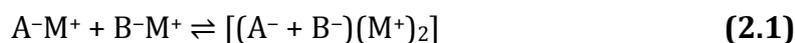


**Abbildung 2.1.** Resonanzstrukturen des Amidinium- (oben) und Guanidiniumions (unten).

Basizität wird als ein thermodynamisches Konzept definiert, das die Lage des Gleichgewichts zwischen einer Base und einem Proton beschreibt. Die Basizität von organischen Molekülen kann durch den Einsatz verschiedener physikalischer Methoden bestimmt werden. Dazu gehören Experimente in der Gasphase und unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie quantenchemische Rechnungen. Unter den diversen Skalen zur Beurteilung der Basizität sind der  $pK_{\text{BH}^\oplus}$ -Wert und die Protonenaffinität am gebräuchlichsten. Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO),

Acetonitril (MeCN) und Tetrahydrofuran (THF) finden breite Anwendung als Medium für Studien zu starken Basen. Am häufigsten wurden Messungen der Basizität in Acetonitril durchgeführt.

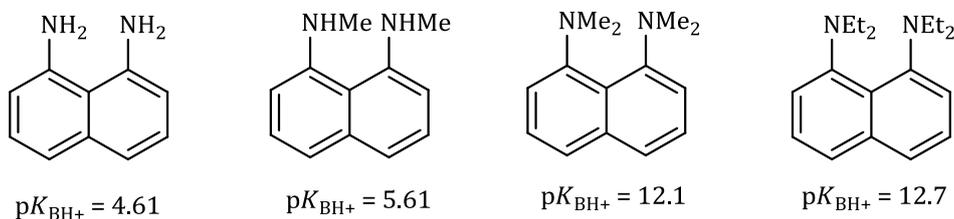
In den letzten Jahren wurden zahlreiche hochbasische organische Verbindungen synthetisiert und charakterisiert. Diese werden in der modernen organischen Chemie als Superbasen bezeichnet. Der Begriff „Superbase“ benennt ein System, das aus einer Mischung von zwei (oder mehrerer) Basen besteht, was zur Entstehung neuer basischer Spezies führt, welche inhärente neue Eigenschaften besitzen. Der Begriff „Superbase“ bedeutet nicht, dass eine Base thermodynamisch und/oder kinetisch stärker als andere ist, sondern, dass die basische Spezies aus der Kombination der verschiedenen Basen aufgebaut ist. Diese Definition wurde erstmals im Jahre 1993 von Caubère in seinem Artikel „Unimetal super bases“ eingeführt.<sup>[34]</sup> Allerdings wurde der Begriff zuerst nur auf die Mischungen aus ionischen Organometallverbindungen, die das gleiche Metall enthalten, bezogen (Gleichung 2.1). Schlosser hat die Definition „Superbase“ in seiner Arbeit „Superbases as powerful tools in organic syntheses“ auf die Mischungen aus Organolithiumverbindungen und Alkalimetallalkoxiden ROM (M = Na, K, Rb, Cs) wie BuLi/KOtBu (multimetal bases) erweitert (Gleichung 2.2).<sup>[35]</sup>



Eine der wichtigsten Eigenschaften einer organischen nichtionischen Superbase ist die Fähigkeit bei der Protonierungsreaktion eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu bilden, was schließlich zur energetischen Stabilisierung der entsprechenden konjugierten Säure führt. Da die Protonierung reversibel ist, finden starke organische Basen in verschiedenen organischen Synthesen als basische Katalysatoren eine breite Anwendung. Die wichtigsten Vertreter der Klasse der „Superbasen“ stellen solche nichtionischen Verbindungen wie Protonenschwämme,<sup>[36]</sup> Amino- oder Amidinoderivate, Guanidine, Phosphazene und Verkades Basen dar. Im Folgenden werden ausgewählte Beispiele sowie die basischen Eigenschaften dieser Verbindungen vorgestellt.

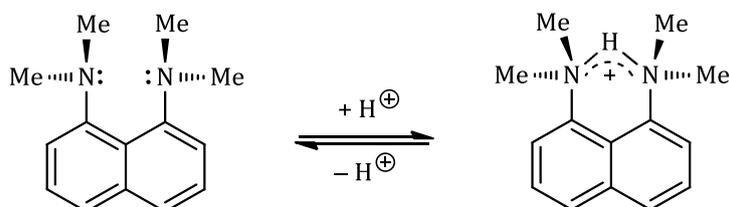
Das Konzept der starken organischen Basizität wird häufig mit Protonenschwämmen in Verbindung gesetzt. Bei der Untersuchung aromatischer Diamine wurde eine ungewöhnlich hohe Basizität bei verhältnismäßig einfachen organischen Verbindungen entdeckt. Während 1,8-Diaminonaphthalin ( $pK_{BH^+} = 4.61$ ) und 1,8-Bis(methylamino)naphthalin ( $pK_{BH^+} = 5.61$ ) nur einen geringen Unterschied in der Basizität zeigen, bewirkt die Einführung weiterer Methylgruppen in 1,8-Position eine sprunghafte Steigerung der Basizität um nahezu sechs Zehnerpoten-

zen und beträgt 12.1 (Abbildung 2.2). Die Substitution der Methyl- durch Ethylgruppen führt zur weiteren Zunahme der Basizität. So besitzt 1,8-Bis-(diethylamino)naphthalin einen  $pK_{BH^+}$ -Wert von 12.7. Dies legt die Annahme nahe, dass sterische Effekte bei der Erhöhung der Basizität eine entscheidende Rolle spielen.<sup>[36]</sup>



**Abbildung 2.2.** Basizität einiger substituierter 1,8-Diaminonaphthaline in  $CH_3CN$ .

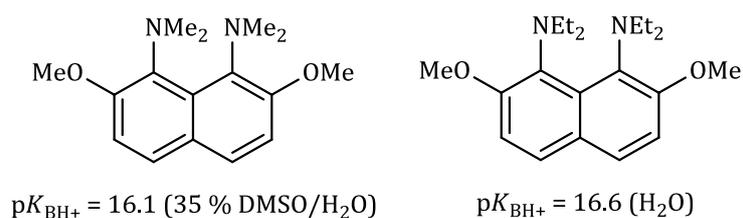
Der hohen thermodynamischen Basizität bei gleichzeitiger kinetischer Inaktivität hat diese Gruppe von Verbindungen den Namen „Protonenschwamm“ zu verdanken. Obwohl der Begriff eines Protonenschwammes für die 1968 von Alder *et al.* synthetisierte Verbindung 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN) eingeführt wurde<sup>[37]</sup> (Abbildung 2.3), wird er mittlerweile auch für andere organische Moleküle, welche ähnliche Eigenschaften wie DMAN besitzen, verwendet. In den letzten Jahren wurden zahlreiche neue Protonenschwämme durch die Variation der basischen Stickstoffzentren und deren Umgebung sowie der Modifizierung des aromatischen Grundkörpers hergestellt.



**Abbildung 2.3.** Protonierungsreaktion von DMAN.

Die erhöhte Basizität der Protonenschwämme ist sowohl auf die elektronische Destabilisierung der nichtbindenden Elektronenpaare an den Stickstoffatomen, die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke, als auch auf die sterische Entspannung durch Protonierung zurückzuführen.<sup>[38]</sup>

In folgenden Experimenten wurde die sterische Auswirkung verschiedener Substituenten in den 2,7-Positionen der oben betrachteten Systeme untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Einführung nukleophiler Gruppen zu einer weiteren Basizitätssteigerung führt. In Abbildung 2.4 sind zwei Protonenschwämme mit



**Abbildung 2.4.** Basizität substituierter 1,8-Diaminonaphthaline mit Substituenten in *ortho*-Position zu den Aminofunktionen.

Methoxygruppen gezeigt, die eine höhere Basizität im Vergleich zu denen mit Wasserstoffatomen besitzen.<sup>[31]</sup>

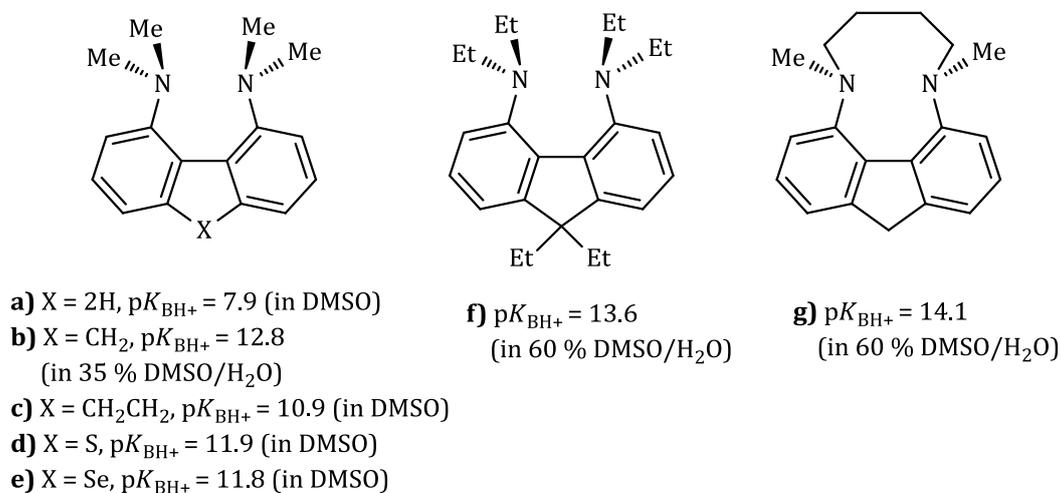
Die Steigerung der Basizität durch die Einführung der Substituenten in *ortho*-Stellung zur Aminofunktion ist auf den „Buttressing“-Effekt zurückzuführen.<sup>[39]</sup> Pozharskii hat in einer detaillierten Studie gezeigt<sup>[40]</sup>, dass der sogenannte „Buttressing“-Effekt das Ergebnis der komplexen Kombination verschiedener Wechselwirkungen von *ortho*-Substituenten mit Dimethylaminogruppen in entsprechenden Basen ist. Daher wird die Basizität durch die Zusammenwirkung mehrerer Faktoren bestimmt, darunter:

1. der polare Effekt von *ortho*-Substituenten (nukleophile Substituenten führen zur Erhöhung der Basizität);
2. die elektrostatische Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren der Dimethylaminogruppen (dieser Faktor spielt die wichtigste Rolle bei der Erhöhung der Basizität);
3. die Reduktion der Konjugation zwischen den *peri*-Dimethylaminogruppen und dem Naphthalinsystem (dies kann den  $pK_{BH^+}$ -Wert um 1.2 erhöhen);
4. Zunahme des p-Charakters der freien Stickstoffelektronenpaare;
5. Erhöhung der Stärke der intramolekularen Wasserstoffbrücke im Kation;
6. Abnahme der sterischen Spannung im Kation;
7. p,d-Wechselwirkung der Dimethylaminogruppen mit d-Elementen solcher *ortho*-Substituenten wie SCH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Brom;
8. Veränderungen in der Solvation durch Substituenten (während hydrophobe Gruppen die Solvation des Kations hemmen und so eine gewisse Verringerung der Basizität ausüben, bewirken hydrophile Gruppen einen gewissen Anstieg des  $pK_{BH^+}$ -Wertes).

Eine Palette von Protonenschwämmen basierend auf Naphthalin als Grundkörper und eine Studie zu ihrer Basizität wurde 1998 von Pozharskii in seinem Übersichtsartikel „Naphthalin-Protonenschwämme“ vorgestellt.<sup>[41]</sup>

Die Modifizierung des aromatischen Grundkörpers führt zu einer Variation des Abstands zwischen den Aminofunktionen. Dadurch werden die sterischen und

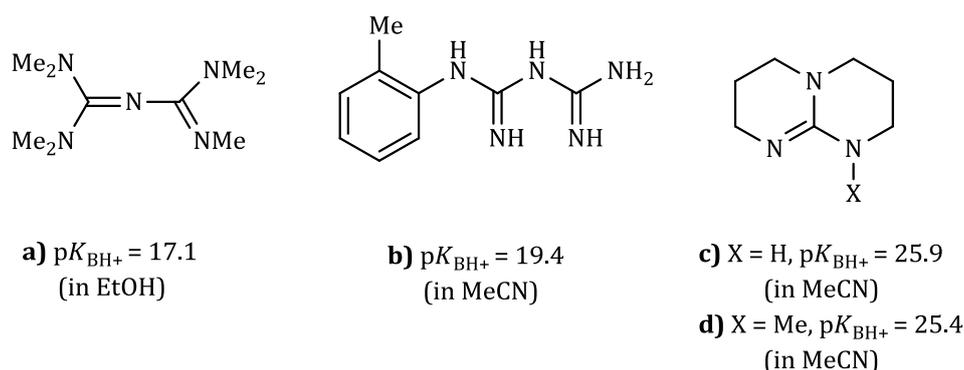
elektronischen Eigenschaften von Protonenschwämmen verändert, was unterschiedliche Basizitäten dieser Verbindungen zur Folge hat. So besitzen die in Abbildung 2.5. dargestellten Protonenschwämme  $pK_{BH^+}$ -Werte von 7.9 (4,5-Bis(dimethylamino)biphenyl (a), gemessen in DMSO) bis 14.1 (Verbindung (g), gemessen in 60 % DMSO/H<sub>2</sub>O).<sup>[42]</sup> Im Allgemeinen zeigen Fluorene höhere Basizität als DMAN. Bei der Verbindung 4,5-Bis(dimethylamino)fluoren (b) mit einem  $pK_{BH^+}$ -Wert von 12.8 spielt die Reduktion des N...N-Abstandes durch Protonierung eine wichtigere Rolle für die Erhöhung der Basizität, als die Bildung der intramolekularen Wasserstoffbindung.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 2.5.** Fluorenbasierende Protonenschwämme und ihre Basizität.

Eine wichtige Klasse stark basischer Verbindungen stellen Guanidine dar. Der gemessene  $pK_{BH^+}$ -Wert des Guanidins in H<sub>2</sub>O beträgt 13.6. Darüber hinaus hat die biologisch wichtige Verbindung Arginin superbasische Eigenschaften.<sup>[10]</sup> Die ungewöhnliche thermodynamische Stabilität der Guanidine und ihrer monoprotonierten Formen sind auf die folgenden Faktoren zurückzuführen: Resonanzstabilisierung,  $\gamma$ -Aromatizität,<sup>[44,45]</sup> günstige Verteilung der positiven Ladung, die zu einer günstigen Coulombwechselwirkung führt, Stabilisierung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken und Solvatationseffekt der protonierten Form (starke Wasserstoffbindung zwischen den Kationen und Lösungsmittelmolekülen). In Lösung ist die Basizität der Guanidine höher als in der Gasphase.

Ausgewählte Beispiele für Guanidinverbindungen und ihre  $pK_{BH^+}$ -Werte sind in Abbildung 2.6 aufgeführt. Verbindung (a) besitzt einen  $pK_{BH^+}$ -Wert von 17.1 in Ethanol, während Verbindung (b) einen  $pK_{BH^+}$ -Wert von 19.4 in Acetonitril hat. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD, Verbindung (c) in Abbildung 2.6) und 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-en (MTBD, Verbindung (d) in Abbil-

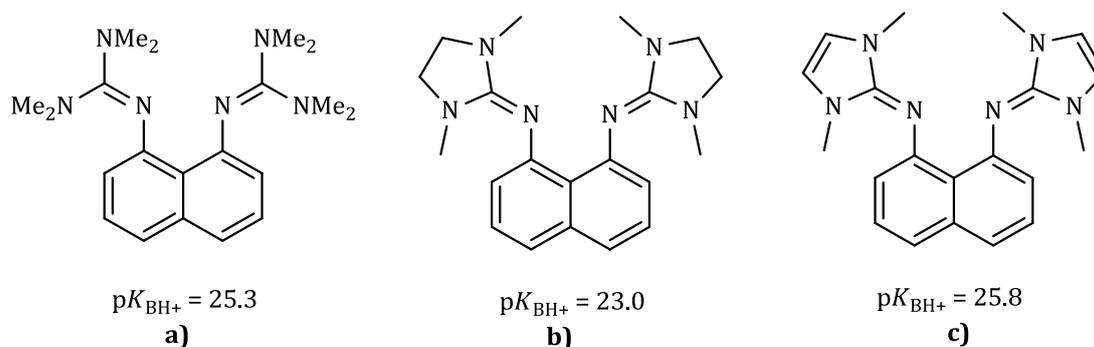


**Abbildung 2.6.** Guanidinverbindungen und ihre Basizität.

Abbildung 2.6) repräsentieren stark basische Guanidinspezies mit entsprechenden  $pK_{BH^+}$ -Werten von 25.9 (TDB) und 25.4 (MTDB).<sup>[46]</sup>

Durch Einführung von Guanidinygruppen in 1,8-Stellung des disubstituierten Naphthalins, welches als Grundgerüst für einen Protonenschwamm dient, konnte von Sundermeyer *et al.* im Jahre 2002 die stark basische Verbindung 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinylnaphthalin (btmgn) synthetisiert werden,<sup>[47]</sup> die auch zur Klasse der Protonenschwämme gehört. btmgn besitzt einen  $pK_{BH^+}$ -Wert von 25.3 in  $CH_3CN$  und zeigt im Gegensatz zu DMAN gute Koordinationseigenschaften (Abbildung 2.7 (a)).

Das verbrückte Analogon 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidinylnaphthalin (bdmegn) (Abbildung 2.7 (b)) weist im Vergleich zu btmgn eine etwa geringere Basizität auf. Die Abnahme der Basizität in bdmegn ist das Ergebnis der Einschränkungen, die durch die Geometrie des Imidazolinfünfrings verursacht werden. Sie führen zu einer erheblichen Pyramidalisierung der Ringstickstoffatome und verhindern so eine perfekte  $\pi$ -Konjugation der beiden Aminogruppen mit der  $CN_3$ -Einheit. In btmgn sind die  $N(CH_3)_2$ -Gruppen konformativ weniger einge-

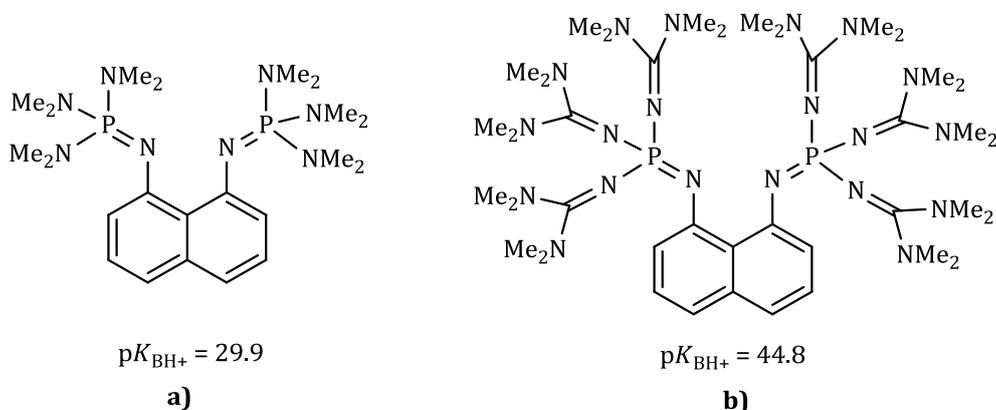


**Abbildung 2.7.** Guanidinhaltige Protonenschwämme und ihre  $pK_{BH^+}$ -Werte in  $CH_3CN$ .

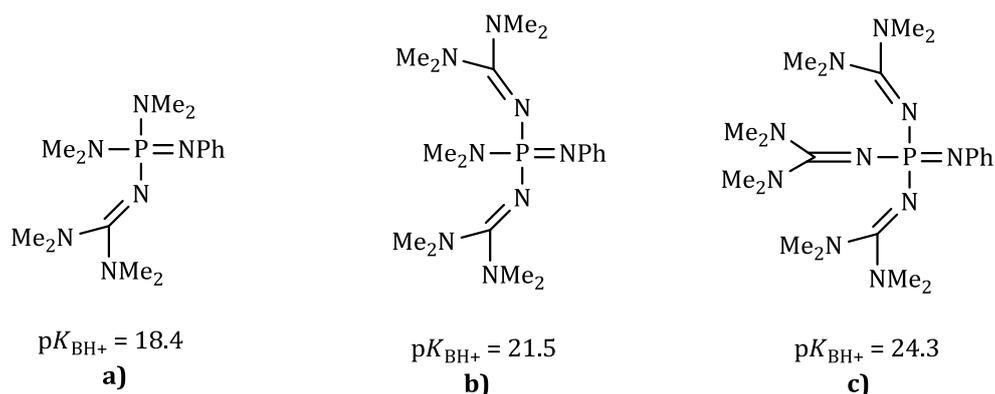
schränkt und stehen damit besser in Konjugation mit der  $\text{CN}_3$ -Einheit. Die Basizität kann durch die Beteiligung der peripheren Stickstoffatome in einem aromatischen planaren 1,3-Dimethylimidazol erhöht werden (z. B. durch die Einführung einer  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, Abbildung 2.7 (c)).

Eine weitere Klasse stark basischer Verbindungen, die hier Erwähnung finden soll, sind die Phosphazene, die von Schwesinger *et al.* intensiv untersucht wurden.<sup>[48]</sup> Zahlreiche theoretische Untersuchungen der Basizität von Phosphazenen wurden von Maksić *et al.* durchgeführt.<sup>[49]</sup> Durch eine Kombination von Schwesingers Phosphazenenbasen mit disubstituiertem 1,8-Naphthalin wurde 1,8-Bis(hexamethyltriaminophosphazanyl)naphthalin (HMPN) als eine weitere stark basische Verbindung mit einem  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Wert von 29.9 in  $\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten (Abbildung 2.8 (a)).<sup>[50]</sup> Die hohe Basizität dieser Verbindung ist auf den hohen Energiegehalt der Base in ihrem ursprünglichen neutralen Zustand und die zusätzliche Stabilisierung der konjugierten Säure durch starke intramolekulare Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Theoretische Rechnungen zeigen, dass eine Substitution der Methylgruppen in HMPN durch  $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen zu einer Superbase führen sollte, die einen  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Wert von 44.8 in  $\text{CH}_3\text{CN}$  besitzt (Abbildung 2.8 (b)).<sup>[51]</sup> Somit konnte gezeigt werden, dass durch Kombination von Guanidinen mit Phosphazenen eine erhebliche Steigerung der Basizität erreicht werden kann.

Weitere Beispiele für Guanidinphosphazene sind in Abbildung 2.9 aufgeführt. Die aufeinanderfolgende Einführung der Tetramethylguanidinygruppen trägt zu der Zunahme der Basizität der dargestellten Verbindungen bei. Eine Tetramethylguanidinygruppe (tmg) steigert die Basizität annähernd um 3.0  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Einheiten. Während der  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Wert von  $(\text{tmg})(\text{dma})_2\text{P}=\text{NPh}$  bei 18.4 liegt, erhöht sich dieser auf 21.5 bei  $(\text{tmg})_2(\text{dma})\text{P}=\text{NPh}$  und auf 24.3 bei  $(\text{tmg})_3\text{P}=\text{NPh}$ .<sup>[52]</sup> Die extrem hohe Basizität der Guanidinphosphazene kann mit Hilfe der elektronischen Effekte erklärt werden. Die Einführung der elektronenliefernden Tetramethylguanidi-



**Abbildung 2.8.** 1,8-Bis(hexamethyltriaminophosphazanyl)naphthalin (HMPN) (a) und 1,8-Bis(dodekamethylguanidintriaminophosphazanyl)naphthalin (b).



**Abbildung 2.9.** Guanidinphosphazene und ihre  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Werte gemessen in THF.

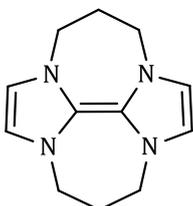
nylgruppen führt zu einer signifikanten Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte Guanidinyleinheit durch ihre Konjugation entweder mit einem Phosphoratom des Guanidinphosphazens oder mit einem Phosphoniumzentrum. Diese elektronischen Effekte reduzieren den elektrophilen Charakter des Phosphors und liefern der neu entstandenen Base eine erhöhte thermodynamische Stabilität.

Die Synthese und Entwicklung neuer Superbasen ist für die analytische, organische und medizinische Chemie von großer Bedeutung. Nichtionische superbasische Verbindungen bieten wesentliche Vorteile gegenüber ionischen metallhaltigen Basen. So werden sie immer öfter in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen aufgrund ihrer schwachen Nukleophilie, starken Basizität und guten Regioselektivität umgesetzt, was im Fall von ionischen Basen wegen nukleophiler Konkurrenzreaktionen oft zu geringeren Ausbeuten führt. Aus diesem Grund können nichtionische Superbasen breite Anwendung für den Einsatz als umweltfreundliche organische Katalysatoren und Reagenzien finden. Außerdem weisen organische basische Verbindungen im Allgemeinen eine starke Affinität zu Metallsalzen auf. Da es bekannt ist, dass Guanidine Komplexe mit einer Reihe von Metallen bilden, könnten diese Organosuperbasen als wirksame „Metallfänger“ dienen. Diese Chelat-Technik könnte angewendet werden, um seltene Metalle aus gebrauchten Materialien wiederzugewinnen.

### 2.1.2 Elektronendonoren

Einer der gegenwärtigen Trends in der modernen Chemie ist die Untersuchung von Verbindungen, die mehrere physikalische Eigenschaften vereinen wie elektrische Leitfähigkeit und magnetische Wechselwirkungen, optische und thermische Eigenschaften, gute Löslichkeit und chemische Beständigkeit usw.<sup>[53]</sup> Das Design von Materialien mit solchen Eigenschaften, die ein einzelnes Material normalerweise nicht aufweisen kann, ist deshalb eine besondere Herausforderung.

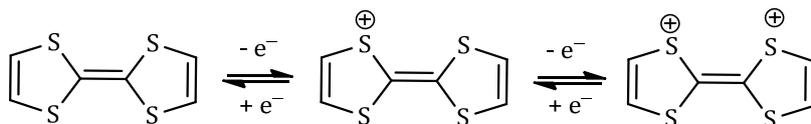
Es besteht immer noch ein zunehmendes Interesse an neuen starken molekularen organischen Elektronendonatoren, welche mit Elektronenakzeptoren kombiniert werden können, um ein elektrisch leitendes Material herzustellen. Die ersten Verbindungen sind bereits seit mehr als drei Jahrzehnten bekannt.<sup>[54]</sup> In der Vergangenheit beschäftigten sich einige Arbeiten mit der Synthese neuer Vertreter von Imidazolderivaten als Donoren. Bisimidazolylden (Tetraazafulvalen, Abbildung 2.10)<sup>[55]</sup> wurde wegen seiner einfachen Oxidierbarkeit als "organisches Natrium" bezeichnet.<sup>[56]</sup> Als mildes und selektives Reduktionsmittel wurde es in einer Reihe von Reaktionen angewendet, z. B. der reduktiven Spaltung von Sulfonyl- und Sulfonamiden<sup>[57]</sup> und der Reduktion von Aryliodiden.<sup>[58,59,60]</sup> Im Gegensatz zu herkömmlichen starken Reduktionsmitteln wie Magnesium oder Natriumnaphthalid ist Tetraazafulvalen nicht in der Lage Ketone zu reduzieren.



**Abbildung 2.10.** Tetraazafulvalen.

Als starke Elektronendonoren zur Entwicklung elektrisch leitender Materialien wurden bereits 1970 Verbindungen wie Tetrathiafulvalen (TTF) und seine Derivate synthetisiert.<sup>[61]</sup> Nach diesen ersten erfolgreichen Synthesen entwickelte sich in den nächsten Jahren ein ungemeines Interesse an der Erforschung dieser Stoffklasse, welches bis heute ungebrochen ist.<sup>[62]</sup> Tetrathiafulvalen-Tetracyano-p-chinodimethan (TTF-TCNQ) wurde als erstes „organisches Metall“ bezeichnet.<sup>[63]</sup> Die vielfältige Chemie von Tetrathiafulvalen und seine Anwendung als Elektronendonator sind bereits gut untersucht.<sup>[64,65]</sup>

Tetrathiafulvalen stellt ein nichtaromatisches  $14\pi$ -Elektronensystem dar. Die in Abbildung 2.11 dargestellte Oxidation der Verbindung zum Radikalkation und zum Dikation geschieht reversibel und stufenweise bei relativ niedrigen Potentialen ( $E^\circ = 0.37 \text{ V}$  und  $E^\circ = 0.67 \text{ V}$  in Dichlormethan gegen die gesättigte Kalomel-

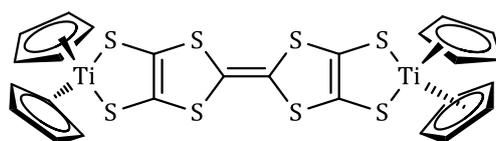


**Abbildung 2.11.** Oxidation des Tetrathiafulvalens zum Radikalkation und zum Dikation.

elektrode). Während das Radikalkation  $\text{TTF}^+$  und das Dikation  $\text{TTF}^{2+}$  eine  $D_{2h}$ -Symmetrie aufweisen, liegt das neutrale TTF hingegen eine wannenförmige Gleichgewichtsstruktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie vor.<sup>[66]</sup> Der Energieunterschied zwischen planarer und wannenförmiger Konformation ist sehr gering, wodurch TTF sehr flexibel ist und je nach Donor-Donor- und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im Kristall die verschiedensten Konformationen annehmen kann.

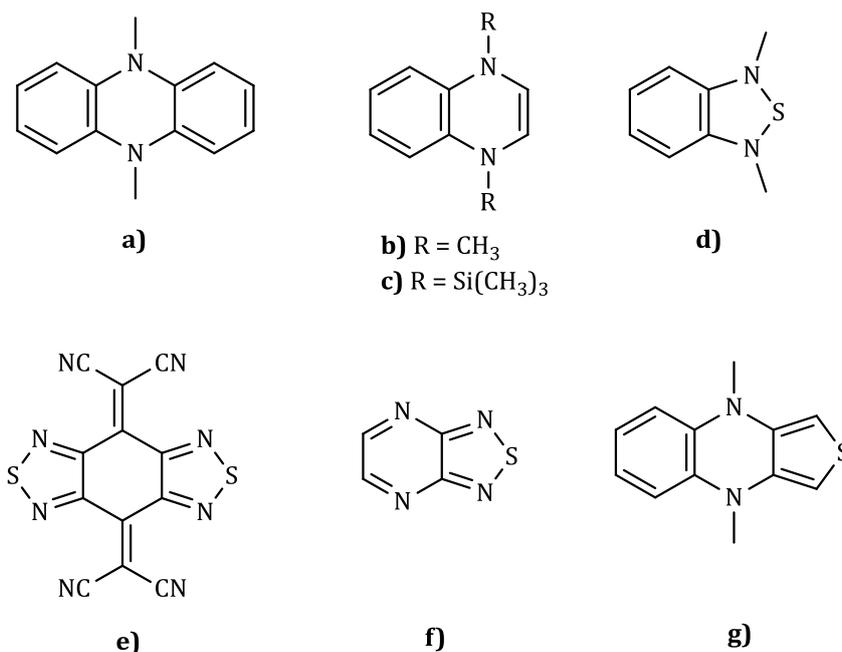
In den letzten Jahren wurde eine Reihe chemisch modifizierter Tetrathiafulvalenderivate synthetisiert. Eine Feinabstimmung der Donoreigenschaften kann durch Änderung der Substitutionsmuster erreicht werden. Die Einführung von Chalkogenen in periphere Stellen von TTF sowie der Austausch von Schwefel gegen andere Chalkogene führen zur Erhöhung der Überlappung zwischen den Chalkogenatomen. Dies führt zur Bildung von Dimeren, zweidimensionalen Schichten und hochgeordneten supramolekularen Strukturen. Solche Strukturen zeigen ein mehrstufiges Redoxverhalten, das durch die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den TTF-Einheiten verursacht wird. Da die Stöchiometrie und die molekulare Anordnung durch chemische Modifizierung geändert werden können, lassen sich die Eigenschaften der neuen leitenden Komplexe steuern.<sup>[67]</sup>

Im Jahre 1994 wurde von McCullough *et al.* über die erste Synthese und Charakterisierung von Metallkomplexen mit TTF als Bausteine für neue elektronische, optische und magnetische Materialien berichtet.<sup>[68]</sup> Eine der hergestellten Koordinationsverbindungen ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die elektrochemische Untersuchung dieses Komplexes zeigt zwei reversible Oxidationen der TTF-Einheit zusammen mit einer Reduktion des  $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$ -Redoxpaares bei  $-0.85\text{ V}$  (gemessen gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Elektrode in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



**Abbildung 2.12.** Koordinationsverbindung auf der Basis des Tetrathiafulvalens.

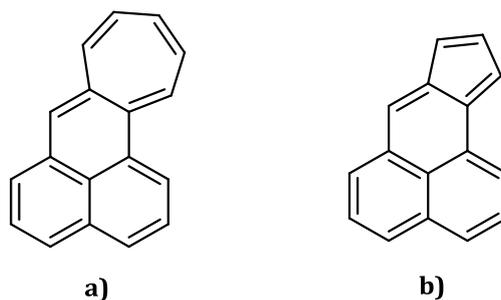
Repräsentative Beispiele starker Elektronendonoren, die mit Elektronenakzeptoren elektrisch leitfähige Charge-Transfer-Komplexe (CT) bilden können, sind in Abbildung 2.13 dargestellt. Die elektronenreiche Verbindung 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin (DMPH, (a))<sup>[69,70]</sup> mit einem  $16\pi$ -Elektronensystem sowie CT-Komplexe<sup>[71]</sup> auf der Basis von DMPH wurden hergestellt und vollständig charakterisiert. Während die Verbindung (c) erhalten werden konnte, schlugen die Versuche 1,4-Dimethyl-1,4-dihydrochinoxalin (Verbindung (b)) zu synthetisieren fehl.



**Abbildung 2.13.** Repräsentative Beispiele für starke Elektronendonoren.

Die Instabilität dieser Spezies ist auf ihre extremen Elektronendonoreigenschaften zurückzuführen. Eine Möglichkeit zur Stabilisierung von 1,4-Dimethyl-1,4-dihydrochinoxalin besteht im Austausch des Pyrazinringes durch einen elektronenziehenden Heterocyclus, z. B. 1,2,5-Thiadiazol. So konnte 4,7-Dimethyl-4,7-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-b]pyrazin (Verbindung (d)) mit einem 12 $\pi$ -Elektronensystem ausgehend von der Verbindung (f) synthetisiert werden.<sup>[72]</sup> Diese ist im Festkörper durch Wechselwirkungen zwischen den Schwefel- und Stickstoffatomen zusätzlich stabilisiert und weist dadurch im Vergleich zur Verbindung (b) eine größere Stabilität auf. Solche Wechselwirkungen treten bei Derivaten des Tetracyanochinodimethans (TCNQ) auf (als Beispiel ist Verbindung (e) aufgeführt).<sup>[73]</sup> Die cyclovoltammetrisch bestimmten Halbstufenoxidationspotentiale des 4,7-Dimethyl-4,7-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-b]pyrazins liegen bei  $E^\circ = 0.15$  V und  $E^\circ = 0.95$  V (irreversibel, gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode in CH<sub>3</sub>CN) und sind aufgrund des elektronenziehenden Heterocyclus höher als die von Verbindung (b). Die Werte sind jedoch immer noch sehr niedrig, was dafür spricht, dass diese Verbindung ein starker Elektronendonator ist. Die unter den gleichen Bedingungen bestimmten Oxidationspotentiale von Verbindung (g) betragen  $E^\circ = 0.54$  V und  $E^\circ = 1.30$  V (irreversibel).

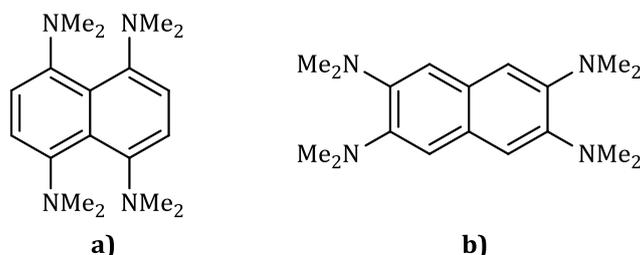
Von Murata *et al.* wurden 1987 die Elektronendonoreigenschaften der in Abbildung 2.14 gezeigten Verbindungen Cyclohepta[a]phenalen (Verbindung (a))<sup>[74]</sup> und Cyclopenta[a]phenalen (Verbindung (b))<sup>[75]</sup> untersucht, die als Reids Kohlenwasserstoffe bekannt sind. Beide Spezies stellen starke Elektronendonoren dar. Im Cyclovoltammogramm von Verbindung (a) konnten drei Oxidationsstufen bei 0.39,



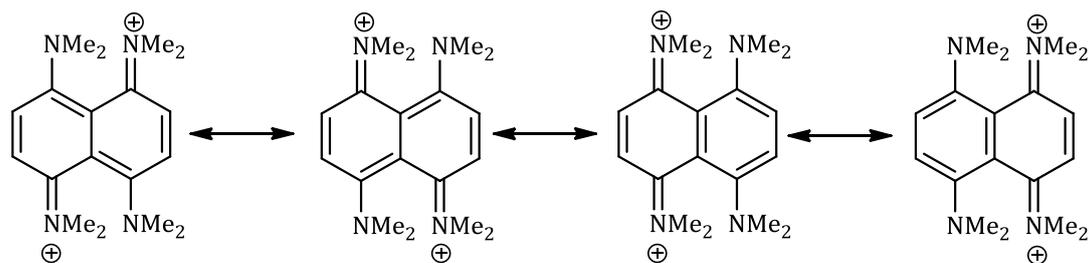
**Abbildung 2.14.** Cyclohepta[a]phenalen (a) und Cyclopenta[a]phenalen (b).

0.74 und 1.08 V (gegen SCE in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) nachgewiesen werden. Somit ähnelt das erste Oxidationspotential dem von Tetrathiafulvalen (0.34 V, gegen SCE in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).<sup>[76]</sup> Darüber hinaus reagiert diese Verbindung mit Tetracyanoethylen (TCNE) unter Eielektronen-Transfer zu einem Cycloaddukt.

Zum Schluss werden Elektronendonoren basierend auf Naphthalin als Grundgerüst vorgestellt und zwar 1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin<sup>[77]</sup> und 2,3,6,7-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin<sup>[78]</sup> (Abbildung 2.15). 1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin repräsentiert einen wesentlich stärkeren Elektronendonator als das 2,3,6,7-substituierte Isomer. Das Cyclovoltammogramm von Verbindung (b) zeigt zwei Eielektronenübergänge bei den entsprechenden Oxidationsstufen  $E^\circ = -0.01$  V und  $+0.07$  V (gemessen gegen eine Ag/AgCl-Elektrode in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Im Fall von Verbindung (a) ist im Cyclovoltammogramm unter den gleichen Bedingungen ein reversibler Zweielektronenübergang bei  $E^\circ = -0.50$  V zu sehen, der aus zwei überlagerten Eielektronenschritten besteht und zur Bildung des Dikations führt. Mögliche Resonanzstrukturen des Dikations sind in Abbildung 2.16 dargestellt. Die Stabilität dieses Dikations kann mit einer günstigen Ladungs- und Bindungsdelokalisation, an der alle vier Dimethylaminogruppen beteiligt sind, erklärt werden.



**Abbildung 2.15.** 1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin (a) und 2,3,6,7-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin (b).

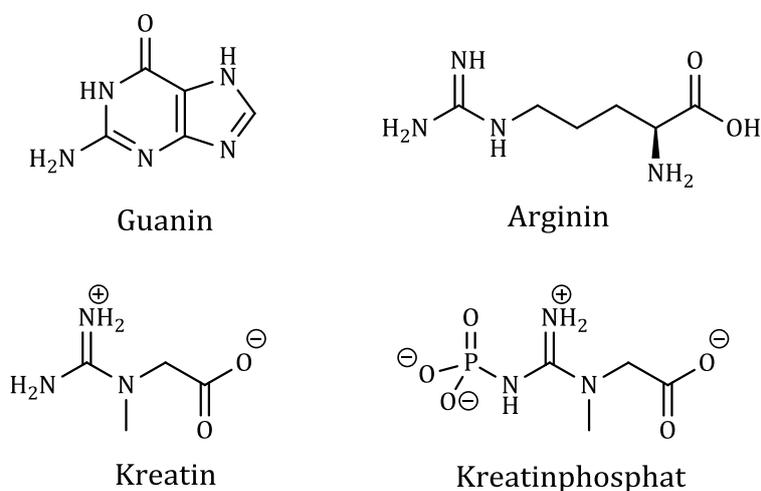


**Abbildung 2.16.** Mögliche Resonanzstrukturen des Dikations von 1,4,5,8-Tetrakis-(dimethylamino)naphthalin.

## 2.2 Guanidine

### 2.2.1 Allgemeines über Guanidine

Seit der Entdeckung des Guanidins durch Strecker im Jahre 1861<sup>[79]</sup> hat die Untersuchung dieser Verbindung und ihrer Derivate viele praktische und theoretisch interessante Ergebnisse gebracht. Eine Vielzahl der Guanidinderivate kommt in Naturstoffen sowie medizinischen Produkten vor. Einige Beispiele der in der Natur vorkommenden Guanidinderivate sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Guanin ist eine der vier Nucleobasen der DNA bzw. RNA und somit wesentlich an der Speicherung sowie Übertragung der Erbinformationen beteiligt.<sup>[80]</sup> In der Seitenkette der Aminosäure Arginin sorgt die Guanidinylgruppe aufgrund der Möglichkeit bis zu fünf Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden für die Stabilisierung von Proteinstrukturen. Darüber hinaus ist Arginin an der Entgiftung des Körpers von Am-



**Abbildung 2.17.** Beispiele für in der Natur vorkommende Guanidinderivate.

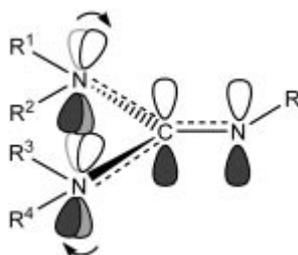
moniak beteiligt, dient in Pflanzen als Reservestoff für Stickstoff und im menschlichen Körper als Vorläufer des Neurotransmitters Stickstoffmonoxid. Weitere physiologisch wichtige Guanidinderivate sind Kreatin sowie dessen phosphorylierte Form Kreatinphosphat. Beide dienen nicht nur der Aufrechterhaltung hoher Konzentrationen energiereicher Verbindungen wie ATP im Muskelgewebe sondern scheinen auch entscheidend an der Funktionsweise des zentralen Nervensystems beteiligt zu sein. Einige synthetische Pharmazeutika enthalten Guanidinylfunktionen in der Molekülstruktur, die eine entscheidende Rolle für ihre biologische Aktivität spielen.<sup>[81]</sup>

Neben ihrem Vorkommen in vielen weiteren Naturstoffen<sup>[82]</sup> sowie in biologisch und pharmakologisch wirksamen Substanzen spielen Guanidinderivate aber auch in der synthetischen Chemie eine wichtige Rolle. Ihre Anwendung als starke organische Basen in der Katalyse wurde bereits in Kapitel 2.1 beschrieben.

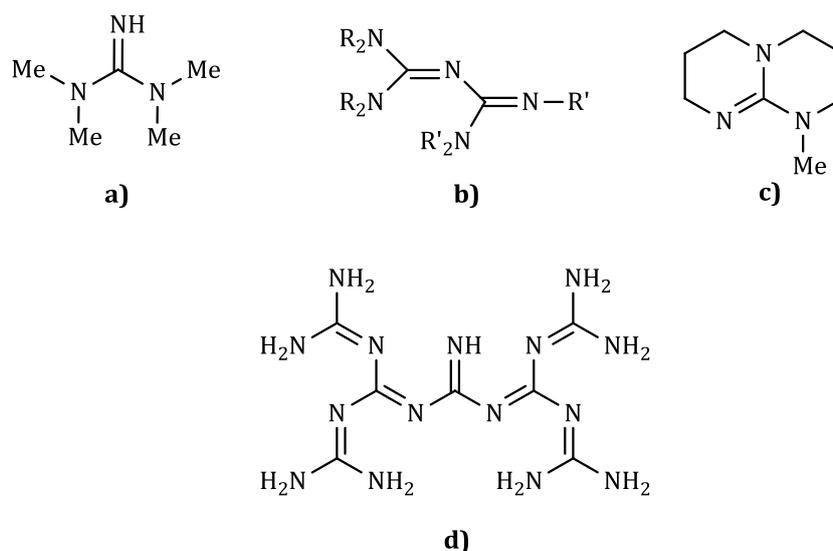
Eine Guanidinyleinheit ist aufgebaut aus einer Iminfunktion an deren Kohlenstoffatom zwei Aminogruppen gebunden sind. Die elektronische Bevorzugung einer planaren  $CN_3$ -Einheit steht vor allem bei substituierten Guanidinderivaten in Konkurrenz zu sterischen Repulsionen, die eine Drehung der Aminogruppen aus der Ebene heraus begünstigen und dadurch die  $p$ - $\pi$ -Konjugation schwächen (Abbildung 2.18). Das LUMO der Guanidinyleinheit wird angehoben und deren  $\pi^*$ -Akzeptorfähigkeit verringert.<sup>[83]</sup>

Die sterischen Wechselwirkungen lassen sich durch den Einbau des Guanidinfragments in ein starres bicyclisches Gerüst reduzieren. Durch die geeignete Wahl der Substituenten bzw. der Geometrie der neutralen Guanidinliganden wird die Steuerung zwischen hauptsächlich  $\sigma$ -Donor- hin zu zunehmend stärkeren  $\pi^*$ -Akzeptoreigenschaften ermöglicht.

Die strukturelle Vielfalt der in den letzten Jahren synthetisierten Guanidinderivate ist außerordentlich groß. In Abbildung 2.19 sind Vertreter von verschiedenen Gruppen der Guanidinstoffklasse wie Mono- (a), Bis- (b), cyclische (c) und Polyguanidine (d) zu sehen. *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (TMG, (a)) ist der einfachste

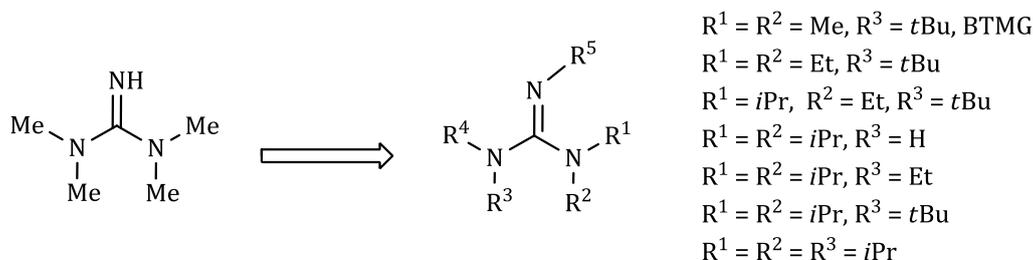


**Abbildung 2.18.** Konkurrenz zwischen  $p$ - $\pi$ -Konjugation und sterischer Repulsion in einer Guanidinyleinheit.

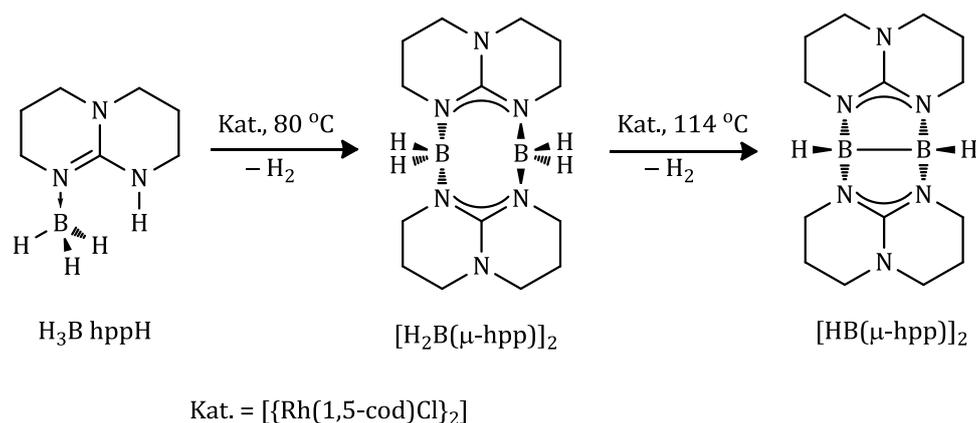


**Abbildung 2.19.** Beispiele für verschiedene Guanidine.

Vertreter der Guanidine, welcher breite Anwendung als Hilfsbase in katalytischen Reaktionen findet. Bicyclische Guanidine wie MTBD (7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, (c)) weisen eine besonders hohe Basizität auf.<sup>[84]</sup> Durch die Modifizierung des Grundgerüsts von TMG und die Einführung von Chiralität in das Molekül konnte eine Vielzahl von sterisch gehinderten Basen hergestellt werden, die als Barton-Basen bezeichnet werden (Abbildung 2.20).<sup>[85]</sup> *Tert*-Butyltetramethylguanidin (BTMG) fand bereits Anwendung bei der Alkylierung von sterisch gehinderten Carbonsäuren und  $\beta$ -Ketoethern<sup>[86]</sup> und bei der Synthese von Vinyl-iodiden ausgehend von Hydrazone und Iod.<sup>[87]</sup> Letzteres führt zu guten Ausbeuten der Vinyl-iodide, die bei der Verwendung anderer Herstellungsmethoden schwer zu erhalten sind. Barton-Basen wurden auch erfolgreich in der Katalyse von Ullmann Reaktionen eingesetzt.<sup>[88]</sup>



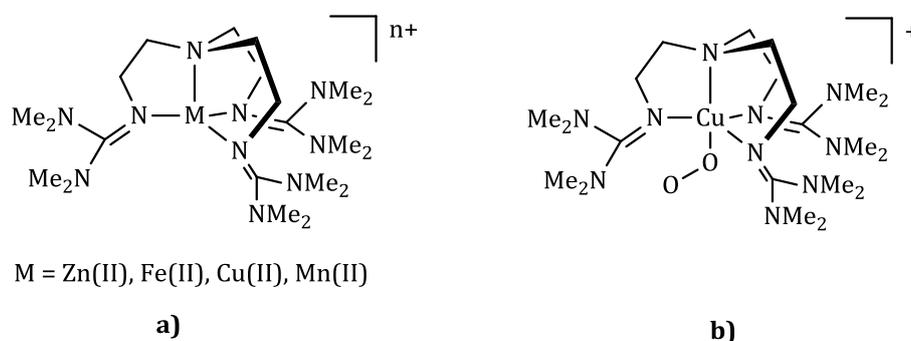
**Abbildung 2.20.** TMG und Barton-Basen.



**Abbildung 2.21.** Beispiel für ein guanidinatstabilisiertes Borhydrid und dessen Dehydrierung.

Cyclische Guanidinatverbindungen können als Substituenten zur Stabilisierung von Hauptgruppenelementen und deren Verbindungen verwendet werden. So wurden in unserem Arbeitskreis guanidinstabilisierte Bor- und Galliumhydride hergestellt. Diese lassen sich thermisch sowie katalytisch unter Dimerisation und Ausbildung von B–B- bzw. Ga–Ga-Bindungen dehydrieren.<sup>[89]</sup> Ein Beispiel eines solchen Systems, das als molekularer Wasserstoffspeicher oder Wasserstofftransferreagenz dienen könnte, ist in Abbildung 2.21 dargestellt.

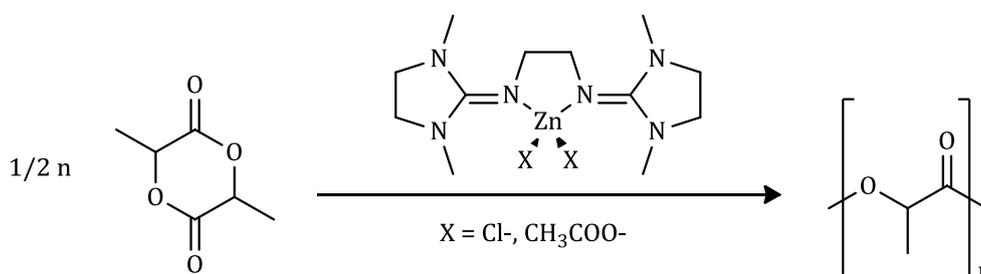
Obwohl Strecker die Chemie des Guanidins bereits im Jahre 1861 entdeckte, wurde erst 1965 von Drago<sup>[16]</sup> über einen Metallkomplex mit Guanidinliganden berichtet. Diese späte Entwicklung der Koordinationschemie der Guanidine hängt mit deren hoher Basizität und der entsprechend leichten Bildung von Guanidiniumkationen zusammen. Während die Guanidiniumkationen nur noch vernachlässigbare basische Eigenschaften besitzen und sich daher schlecht als Liganden für Metallzentren eignen, weisen neutrale Guanidine dagegen außergewöhnlich gute Donoreigenschaften auf, was auf ihre Fähigkeit, eine positive Ladung über die ganze Guanidinyleinheit delocalisieren zu können, zurückzuführen ist.



**Abbildung 2.21.** Tripodligandkomplexe: a) M(II)-Komplexe mit dem TMG<sub>3</sub>tren-Liganden; b) End-on-Cu/O<sub>2</sub>-Komplex.

Wegen ihrer hohen Basizität werden Guanidine sowie Guanidinate häufig in der Koordinationschemie verwendet.<sup>[90,91]</sup> Interessante Beispiele der Guanidinkomplexe sind Zn(II)-, Fe(II)- Cu(II)- und Mn(II)-Koordinationsverbindungen mit mehrzähligen chelatisierenden Guanidinliganden, die von Henkel, Herres-Pawlis, Sundermeyer, Tamm *et al.* synthetisiert wurden (Abbildung 2.21 (a)).<sup>[92,93,94,95]</sup> Kürzlich wurde über den ersten 1:1 Cu/O<sub>2</sub>-Komplex mit end-on koordiniertem O<sub>2</sub> und seine interessante Chemie berichtet (Abbildung 2.21 (b)).<sup>[96]</sup> In diesem Komplex ist Cu an dem tripodalen, superbasischen und sterisch gehinderten Tris(tetramethylguanidino)tren-Liganden (TMG<sub>3</sub>tren) koordiniert.

Weiterhin zeigten Herres-Pawlis *et al.*, dass guanidinstabilisierte Zinkkomplexe hochaktive, luft- und feuchtigkeitsstabile Katalysatoren für die ringöffnende Polymerisation (ROP) von D,L-Lactid zu Polylactid darstellen (Abbildung 2.22).<sup>[97]</sup>



**Abbildung 2.22.** Ringöffnende Polymerisation von D,L-Lactid zu Polylactid.

Frühere Studien unserer Gruppe waren auf die Herstellung einer Vielzahl von Metallkomplexen mit 1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)l)benzol (btmgb) und 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)l)naphthalin (btmgn) fokussiert. Eine Reihe chelatisierender Bisguanidin-Übergangsmetallkomplexe wurde bereits hergestellt und charakterisiert.<sup>[98]</sup> Interessanterweise ist Alders Protonenschwamm 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin aufgrund der sterischer Hinderung an den Stickstoffaminoatomen als Ligand kaum geeignet. Bislang ist nur ein einziges Beispiel für einen Übergangsmetallkomplex dieses Moleküls bekannt.<sup>[99]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass btmgn im Gegensatz zu DMAN ein vielseitiger Ligand ist.<sup>[100]</sup> Die Metallionen in Komplexen mit btmgn werden oft erheblich aus der Ebene des Naphthalingerüsts verlagert, wie z. B. im Komplex [btmgn(PtCl<sub>2</sub>)].

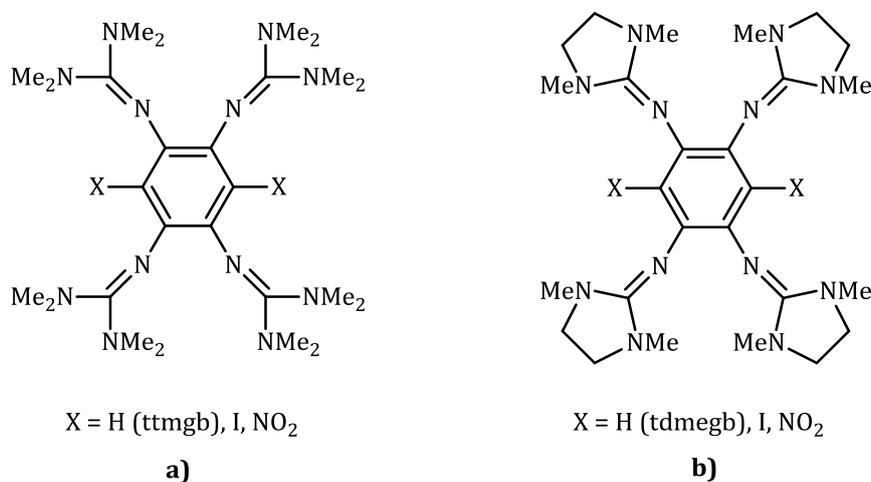
Guanidine gewinnen viel Aufmerksamkeit als einzigartige synthetische Werkzeuge mit vielseitigen Funktionen in der organischen Synthese, als organische Superbasen in der Katalyse und als Ausgangsstoffe für ionische Flüssigkeiten. Der Ursprung ihrer Funktionalitäten ist das konjugierte Dreistickstoffsystem der Guanidinyleinheit. Die einfache strukturelle Modifikation ermöglicht die Gestaltung neuer funktionalisierter Verbindungen mit vielfältigen Potenzialen. Somit kann

erwartet werden, dass in der Zukunft mehrere umfangreiche Studien zur Guanidinchemie durchgeführt werden.

### 2.2.2 Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten (GFA)

In unserem Arbeitskreis wurde durch Einführung weiterer Guanidinyleinheiten am aromatischen Grundgerüst eine neue Klasse aromatischer Stickstoffbasen und redoxaktiver Liganden entwickelt, die als GFA- $n$  (Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten, wobei  $n$  ( $n \geq 4$ ) für die Anzahl der Guanidinyleinheiten steht) bezeichnet wird. GFA zeichnen sich durch eine große Variationsbreite aus, die eine Optimierung der Eigenschaften ermöglicht. Durch Änderung des aromatischen Rückgrats sowie der Guanidinylfunktionen lassen sich die Elektronendoneigenschaften über einen weiten Bereich einstellen.

Die ersten synthetisierten Vertreter der Klasse der GFA sind 1,2,4,5-Tetrakis-( $N,N,N',N'$ -tetramethylguanidinyl)benzol (ttmgb)<sup>[101]</sup> und 1,2,4,5-Tetrakis-( $N,N,N',N'$ -dimethylethylenguanidinyl)benzol (tdmeqb),<sup>[108]</sup> die in Abbildung 2.23 dargestellt sind. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um starke Elektronendonoren, wobei tdmeqb im Vergleich zu ttmgb einen etwas stärkeren Elektronendonorcharakter aufweist. So liegen die Oxidationspotentiale des Zweielektronenübergangs bei  $-0.32$  V für ttmgb und bei  $-0.36$  V für tdmeqb (gemessen gegen eine gesättigte Kalomelektrode in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Die mit Hilfe einer empirischen Formel quantenchemisch berechneten  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Werte in  $\text{CH}_3\text{CN}$  betragen 25.3 für ttmgb und 23.8 für tdmeqb. Durch die Einführung elektronenziehender Substituenten (I-,  $\text{NO}_2$ -Gruppen) in den Benzolring konnten weitere substituierte Aromaten erhalten werden, deren basische Eigenschaften und Redoxverhalten untersucht wurden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich ebenfalls um starke Elektronendonoren und redoxaktive Liganden (Abbildung 2.23).<sup>[21]</sup> Sie können leicht chemisch und

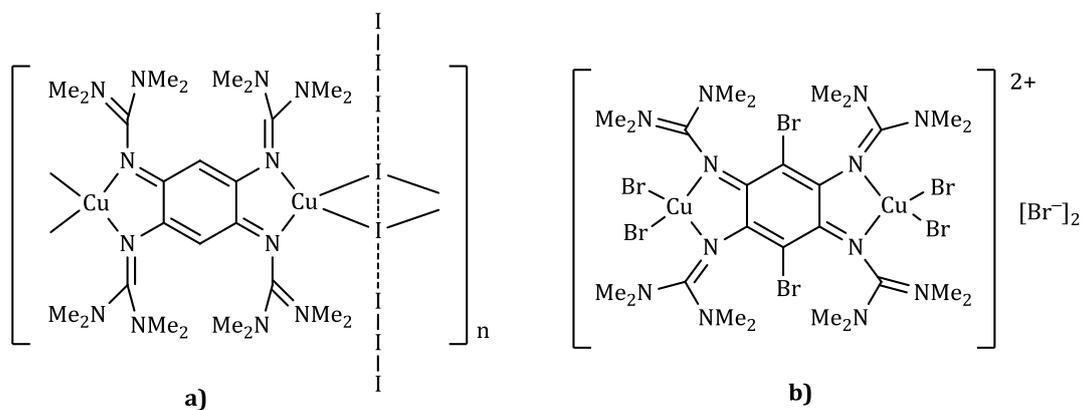


**Abbildung 2.23.** Beispiele für in unserem Arbeitskreis hergestellte GFA-4-Verbindungen.

elektrochemisch reversibel zum Dikation oxidiert werden. Die Basizität neuer Verbindungen wird durch die Substitution der beiden verbliebenen Protonen am Benzol durch Iod bzw. Nitrogruppen etwas erniedrigt, wobei die Verbindungen mit zyklischen Guanidiny substituenten (Abbildung 2.23 (b)) etwas schwächere Basen im Vergleich zu ihren azyklischen Derivaten (Abbildung 2.23 (a)) darstellen.

Eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen mit diesen redoxaktiven Liganden wurde bereits hergestellt und ihre Redoxchemie untersucht. Die Komplexbildung von ttmgb und tdmegb mit *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> führte zur Bildung kationischer dinuklearer Komplexe mit, je nach verwendetem Lösungsmittel, unterschiedlichen Anionen. Die Komplexe [(ttmgb)Pt<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Pt(DMSO)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, [(ttmgb)Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und [(tdmegb)Pt<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> konnten in kristalliner Form erhalten und strukturell charakterisiert werden.<sup>[102,103]</sup> Darüber hinaus wurde der dinukleare Pt(II)-Komplex [(tdmegb)Pt<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>][Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> isoliert, in dem der Ligand als Dikation vorliegt. Damit konnte gezeigt werden, dass tdmegb auch in der zweifach oxidierten Form noch als Ligand bei Pt(II)-Komplexen fungieren kann.

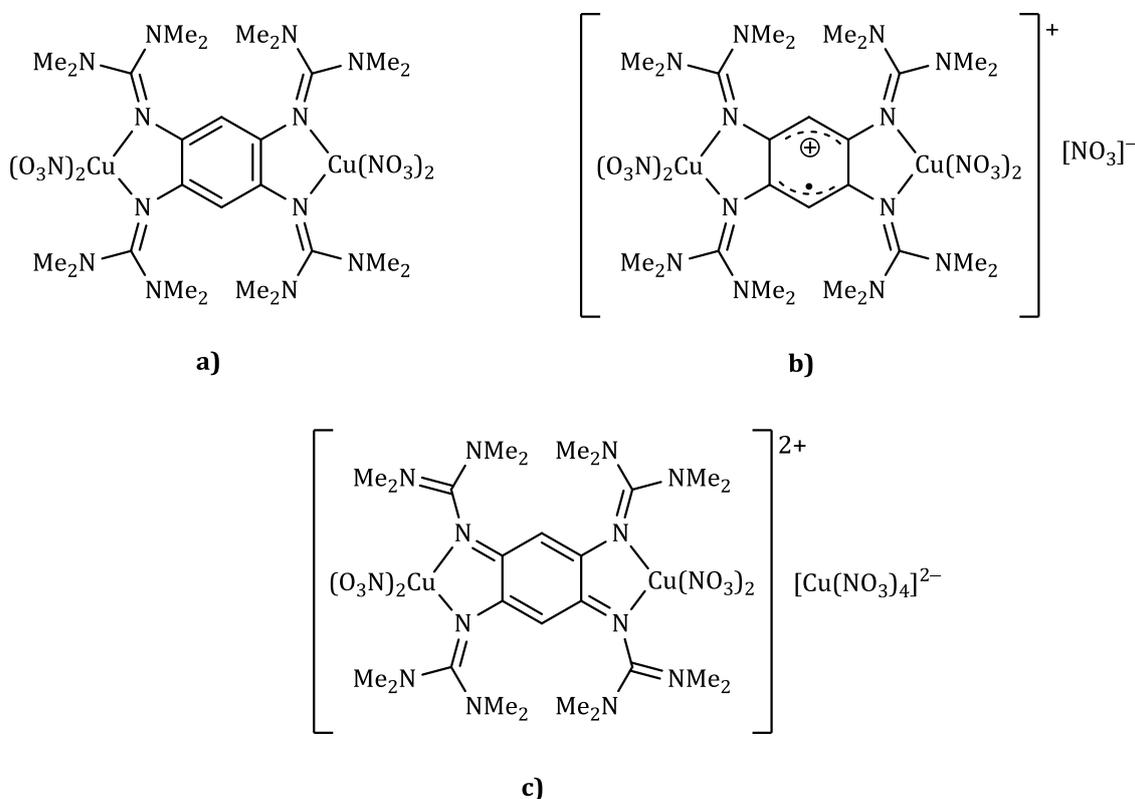
Des Weiteren wurden zweikernige Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe mit ttmgb, in denen der Ligand in neutraler, einfach und zweifach oxidierten Form vorliegen kann, synthetisiert und charakterisiert. Die Umsetzung von ttmgb mit CuI bzw. CuBr führt zur Bildung der dinuklearen Cu(I)-Komplexe [ttmgb(CuI)<sub>2</sub>] bzw. [ttmgb(CuBr)<sub>2</sub>], in denen der Ligand in neutraler Form auftritt. Durch die Reaktion des Komplexes [ttmgb(CuI)<sub>2</sub>] mit Iod konnte der Ligand in die zweifach oxidierte Form überführt werden, wobei das Koordinationspolymer {[ttmgb(CuI)<sub>2</sub>][I<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sub>n</sub> als metastabiles Intermediat mit Halbleitereigenschaften entstand (Abbildung 2.24 (a)). Diese Verbindung weist eine relativ kleine Bandlücke von 1.05 eV auf. Bei der Umsetzung des Komplexes [ttmgb(CuBr)<sub>2</sub>] mit dem stärkeren Oxidationsmittel Brom kommt es zur gleichzeitigen Oxidation des Liganden und des Metalls von Cu(I) zu Cu(II) sowie einer Substitution am Aromaten. Der entstandene zweikernige Cu(II)-Komplex ist in Abbildung 2.24 (b) dargestellt.<sup>[133]</sup>



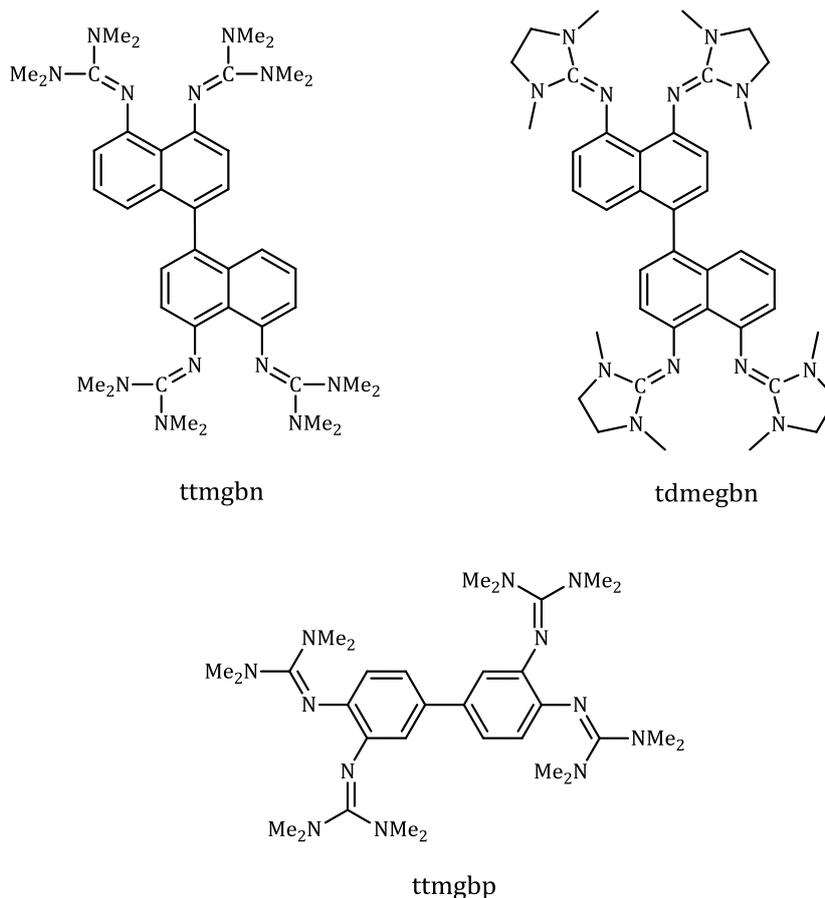
**Abbildung 2.24.** Produkte der Oxidation von ttmgb-Cu(I)-Komplexen mit Iod und Brom.

Die Reaktion von ttmgb mit Cu(II)-Salzen führt meistens zur Bildung zweiker-niger Cu(II)-Komplexe mit zweifach oxidiertem Liganden. Einige Beispiele dieser Komplexe sind  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$  und  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{NCMe})_4\}][\text{BF}_4]_6$ .<sup>[102]</sup> Durch die Umsetzung von ttmgb mit Cu(II)-Nitrat unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gelang es drei unterschiedliche Cu(II)-Komplexe zu isolieren, in denen der Ligand neutral, radikalkationisch oder zweifach oxidiert vorliegt.<sup>[104]</sup> Die erhaltenen Komplexe sind in Abbildung 2.25 aufgeführt. Der im Zuge der Reaktion vermutlich zunächst gebildete  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}]$ -Komplex ist jedoch sehr oxidationsempfindlich und reagiert zu dem thermodynamisch stabilen  $[(\text{ttmgb})\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2]^{2+}$ -Komplex in Lösung weiter. Der radikalkationische Komplex  $[(\text{ttmgb})\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2][\text{NO}_3]$  repräsentiert ein Dreispin-System mit einer starken ferromagnetischen Kopplung von Metall und Ligand.

Weitere Beispiele für in unserer Gruppe hergestellte GFA-4-Verbindungen stellen 4,4',5,5'-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)binaphthyl (ttmgbn), 4,4',5,5'-Tetrakis(*N,N'*-dimethylethylenguanidinyl)binaphthyl (tdmegbn)<sup>[22]</sup> und 3,3',4,4'-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)-1,1'-biphenyl (ttmgbp)<sup>[20]</sup> dar (Abbildung 2.26). Bei ttmgbn und tdmegbn handelt es sich um Protonenschwämme. Die Umsetzung beider Liganden mit  $\text{I}_2$  oder  $\text{AgPF}_6$  führt durch eine oxidative C–C-Kupplung zur Bildung neuer Tetraguanidinylperylenderivate. Darüber hinaus wurden die dinuk-



**Abbildung 2.25.** Komplexe mit dem ttmgb-Liganden in neutraler, einfach und zweifach oxidierter Form.



**Abbildung 2.26.** Weitere Beispiele für in unserer Arbeitsgruppe hergestellte GFA-4-Verbindungen.

learen Zn(II)-Komplexe  $[\text{ttmgbn}(\text{ZnCl}_2)_2]$  und  $[\text{tdmegbn}(\text{ZnCl}_2)_2]$  hergestellt. Durch die Umsetzung des  $[\text{ttmgbn}(\text{ZnCl}_2)_2]$ -Komplexes mit Iod konnte die Verbindung  $[\text{ttmgbnH}_2][\text{ZnI}_2\text{Cl}]$  erhalten werden, in der der Ligand zweifach oxidiert ist und durch zusätzliche Diprotonierung als Tetrakation vorliegt.

Die hier dargestellten Beispiele für GFA zeigen die Anwendung dieser Verbindungen als redoxaktive Liganden zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen. Die Elektronendonoreigenschaften der GFA können durch Variation des Grundgerüsts, der Guanidinylfunktion und Einführung elektronenziehender Substituenten am aromatischen System über einen weiten Bereich verändert werden. Die Möglichkeit der Einstellung der Eigenschaften macht diese Verbindungsklasse interessant für die organische Elektronik und den Einsatz als Bausteine in polymeren Netzwerken und leitenden Koordinationspolymeren.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

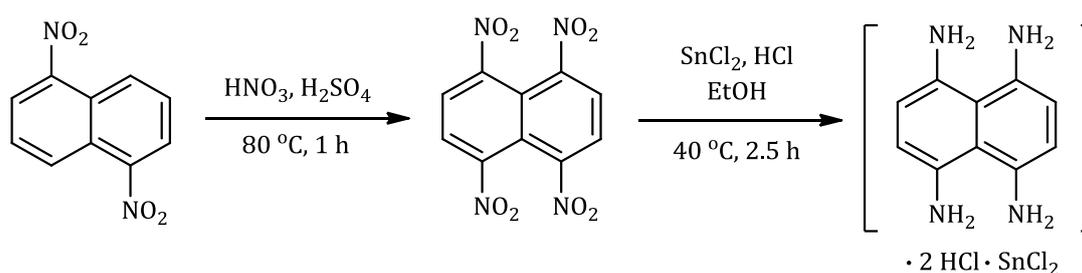
### 3.1 Synthese und Charakterisierung von ttmgn und tdmegn

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung der neuen GFA-4-Verbindungen 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinylnaphthalin (ttmgn) und 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidinylnaphthalin (tdmegn) sowie der Untersuchung ihrer Redoxaktivität und ihrer basischen Eigenschaften. Dabei wird auch die Auswirkung der Variation der Guanidinylfunktionen auf die Elektronendonoreigenschaften untersucht. Weiterhin werden die Untersuchungen der Reaktivität der neuen GFA-4 gegenüber elementarem Schwefel und Dischwefeldichlorid sowie die Anwendung von Guanidinboranen als frustrierte Lewis-Paare zur heterolytischen H<sub>2</sub>-Aktivierung beschrieben.

#### 3.1.1 Synthese von ttmgn und tdmegn

##### Allgemeiner Vorgang

1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin wurde nach literaturbekannten Vorschriften<sup>[105,106]</sup> ausgehend von 1,5-Dinitronaphthalin synthetisiert. Eine schematische Beschreibung des eingesetzten Verfahrens ist in Abbildung 3.1 dargestellt.



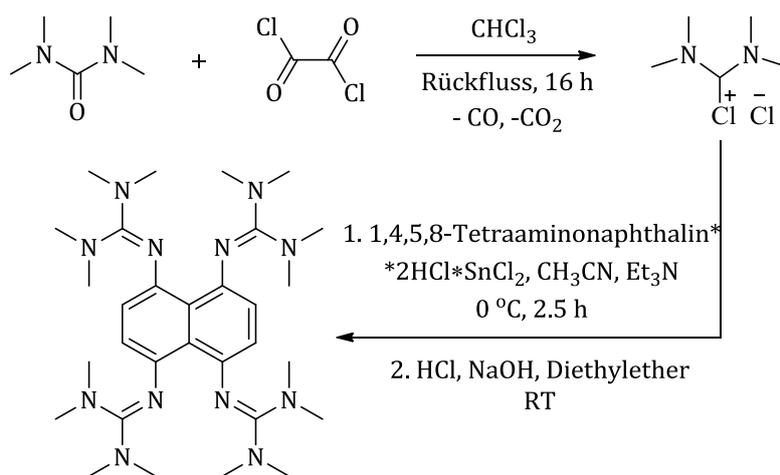
**Abbildung 3.1.** Synthese des 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalins.

Im ersten Schritt wurde das kommerziell erhältliche 1,5-Dinitronaphthalin mit Nitriersäure bei 80 °C umgesetzt. Die Nitrierung führte zu einem Isomerengemisch, wobei das gewünschte 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin durch Umkristallisation aus heißem Ethanol von seinem Regioisomer 1,3,5,8-Tetraaminonaphthalin abgetrennt werden konnte. Nach erneuter Umkristallisation aus Aceton wurde 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin als weißes Pulver in einer Ausbeute von 52 % erhalten.

Im nächsten Schritt wurde 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin zu 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin reduziert. Auf der Suche nach einem geeigneten Reduktionsmittel wurden verschiedene Reagenzien wie  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{FeCl}_3/\text{C}$  und  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}$  getestet. Diese erwiesen sich als ungeeignet, da es nur zu einer teilweisen Reduktion an den Positionen 1 und 5 kam. Die Umsetzung mit Zinnchlorid führte zur Bildung des gewünschten 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalins, welches als Dihydrochlorid und Zinnchlorid-Addukt isoliert werden konnte. Das freie 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin ist eine sehr instabile Substanz, die sofort oxidiert wird, weshalb auf eine Isolierung des freien Amins verzichtet wurde.

### ttmgn

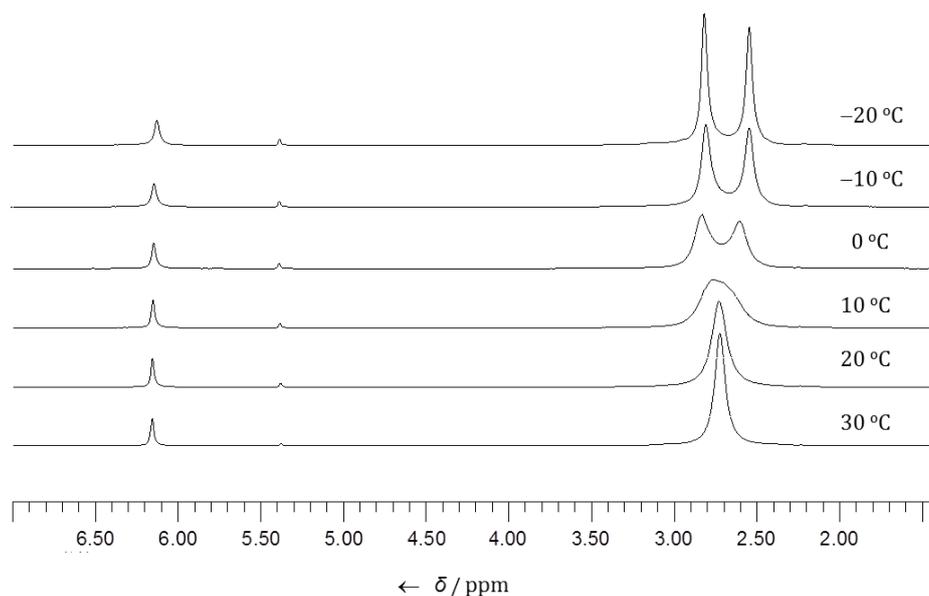
Die Synthese des ttmgn-Liganden erfolgte durch direkte Umsetzung des aktivierten Tetramethylharnstoffs mit 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin als Dihydrochlorid und Zinnchlorid-Addukt. Eine Übersicht über den Syntheseweg hin zum Liganden bietet folgendes Reaktionsschema (Abbildung 3.2).



**Abbildung 3.2.** Synthese des ttmgn-Liganden.

*N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff wurde mit Oxalylchlorid zum 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiumchlorid umgesetzt. Der erhaltene Feststoff wurde in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und langsam bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zu der Suspension aus 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin und Triethylamin in  $\text{CH}_3\text{CN}$  hinzugegossen. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 %iger  $\text{HCl}$  gelöst und anschließend mit 25 %iger  $\text{NaOH}$  versetzt, um das übrige Triethylamin und den Liganden zu deprotonieren. Nach Extraktion mit Ether und Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  konnte das Zielmolekül als gelber Feststoff mit 22 %iger Ausbeute erhalten werden. Dieser ist in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich und nur noch wenig oxidationsempfindlich, sodass er kurze Zeit an Luft gehandhabt werden kann.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *ttmgn* in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt bei RT ein Singulett bei  $\delta = 2.65$  ppm für die 48 Protonen der Methylgruppen und ein Singulett bei  $\delta = 6.02$  ppm für die vier aromatischen Protonen. Die VT (*engl.* variable temperature)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von einer Lösung des Liganden in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigen bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung des Signals der Methylgruppen in zwei Signale, die dadurch entsteht, dass die Rotation um die vier C=N-Bindungen eingefroren ist. Im aromatischen Bereich wurden keine Änderungen beobachtet. Die erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Temperaturbereich von 30 °C bis –20 °C sind in Abbildung 3.3 dargestellt.



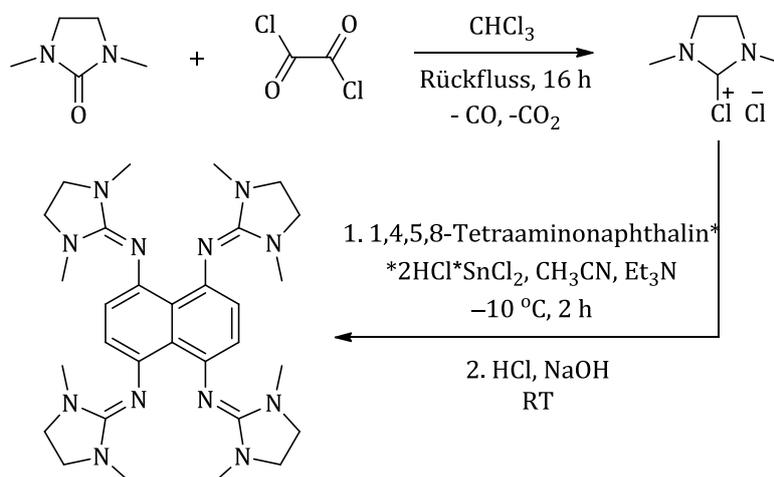
**Abbildung 3.3.** VT  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von *ttmgn* in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$  enthält ein Signal bei  $\delta = 154.26$  ppm, das dem quartären Kohlenstoffatom der vier Guanidinyllgruppen zugeordnet werden kann. Das Signal der Methylgruppen liegt bei  $\delta = 39.76$  ppm. Die Peaks der aromatischen C-Atome treten bei  $\delta = 143.06$ , 125.15 und 116.33 ppm auf.

### **tdmagn**

Die Synthese des *tdmagn*-Liganden gestaltete sich im Vergleich zu *ttmgn* schwieriger. Erst nach mehreren Versuchen konnte der Ligand durch Variation der verwendeten Temperaturen und Isolierungsmethoden erhalten werden. 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wurde analog zum Methylharnstoff aktiviert. (1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid wurde bei –10 °C mit 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin umgesetzt, wobei die Temperatur während der Zugabe des aktivierten Dimethylethylenharnstoffs konstant gehalten werden sollte (Abbildung 3.4). Ein Temperaturanstieg über –10 °C führt zur Bildung mehrerer Nebenprodukte und Verringerung der Ausbeute des Hauptprodukts. Nach Beendigung

der Reaktion und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand in 10 %iger HCl gelöst und dann 25 %ige NaOH hinzugegeben, wobei das gewünschte Produkt in Form eines gelben Niederschlages ausfällt. Dieser wurde sofort unter Schutzgas abfiltriert, mit CH<sub>3</sub>CN gewaschen und getrocknet.



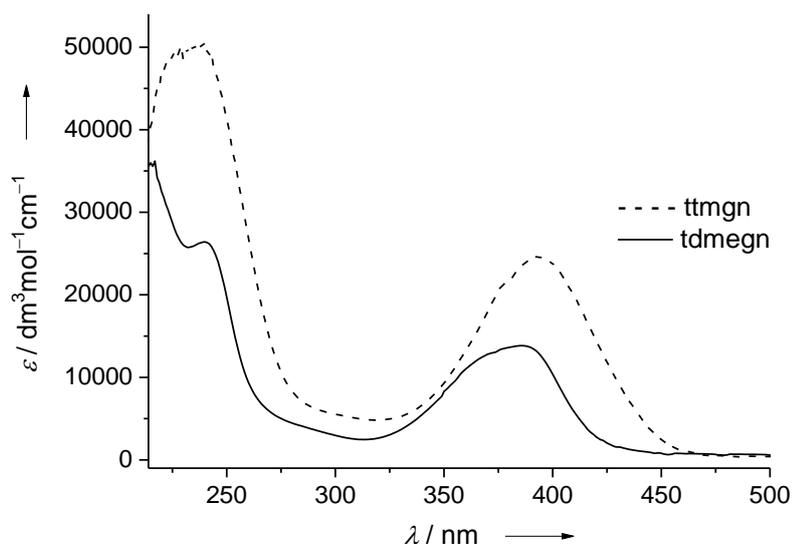
**Abbildung 3.4.** Synthese des tdmegn-Liganden.

Wie sich herausstellte, ist tdmegn eine sehr oxidationsempfindliche Substanz, deshalb empfiehlt es sich möglichst schnell die Aufarbeitung durchzuführen und das Reaktionsprodukt als Feststoff zu isolieren.

Die Charakterisierung des Produktes erfolgte mittels gängiger Analytikmethoden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind drei Singulets bei  $\delta = 2.55$  (CH<sub>3</sub>), 3.17 (CH<sub>2</sub>) und 6.36 ppm (aromatische H's) in CD<sub>3</sub>CN zu beobachten. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der vier Guanidinygruppen im charakteristischen Bereich bei  $\delta = 154.53$  ppm. Die Peaks der Methyl- und Ethylengruppen liegen jeweils bei  $\delta = 34.75$  und 48.63 ppm. Eine weitere Bestätigung für das Vorliegen von tdmegn lieferte die Massenspektrometrie. Im ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum ist der Molpeak des Liganden [M + H]<sup>+</sup> bei 573.4 *m/z* zu sehen.

### UV/Vis- und IR-spektroskopische Untersuchungen

Weitere Untersuchungen der Liganden wurden mit Hilfe der UV/Vis- und IR-Spektroskopie durchgeführt. In Abbildung 3.5 sind die UV/Vis-Spektren der betrachteten Verbindungen in CH<sub>3</sub>CN wiedergegeben. In beiden Fällen konnte zusätzlich zu intensiven Banden bei  $\sim 240$  nm, die durch  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des aromatischen Systems der Liganden hervorgerufen werden, eine Absorption bei niedrigerer Energie beobachtet werden. Die Absorptionsmaxima liegen jeweils bei 394 nm (ttmgn) und 385 nm (tdmegn). Vergleicht man die Spektren mit literaturbekanntem analogen Systemen (ttmgb: 329 nm<sup>[107]</sup>, tdmegb: 345 nm<sup>[108]</sup>) so ist eine Ten-



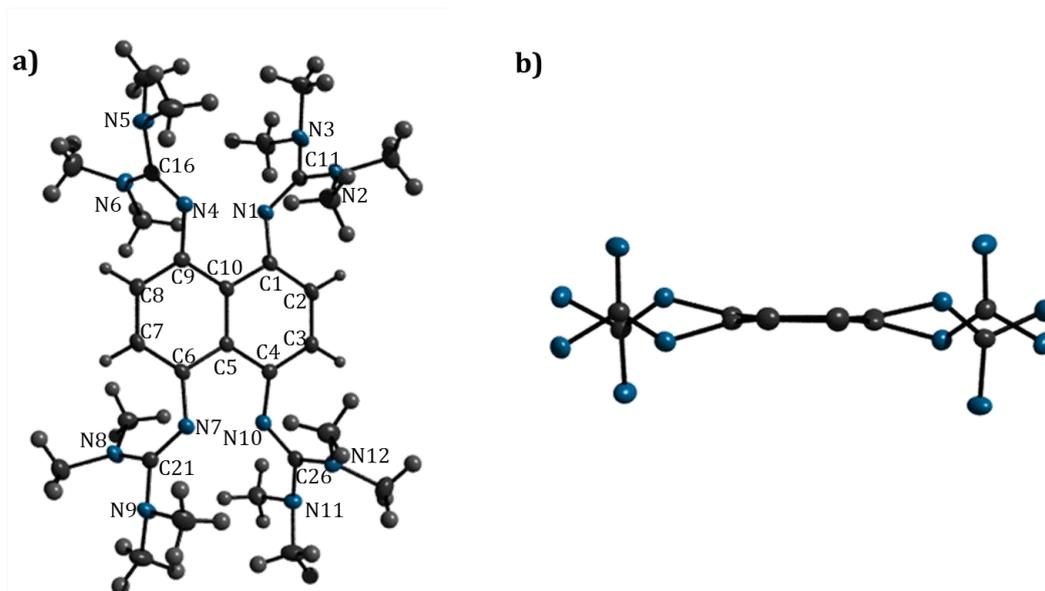
**Abbildung 3.5.** UV/Vis-Spektren von ttmgn und tdmegn in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

denz zur Verschiebung dieses Absorptionsmaximums in den längerwelligen Bereich zu erkennen. Dies ist auf die Ausweitung des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems zurückzuführen.

Die IR-Spektren beider Liganden werden durch eine große Gruppe der für Guanidine charakteristischen Banden mit signifikantem Anteil an C=N-Streckschwingungen im Bereich  $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$  dominiert. Wegen des komplizierten Kopplungsmusters konnte eine Zuordnung der Peaks in diesem Bereich nicht mit letzter Sicherheit vorgenommen werden. Des Weiteren zeigen die IR-Spektren Signale bei  $1140 \text{ cm}^{-1}$  (ttmgn) bzw.  $1143 \text{ cm}^{-1}$  (tdmegn), welche die Gegenwart von  $\text{CH}_3$ -Gruppen anzeigen. Die C–H-Streckschwingungen erscheinen bei typischen Werten von ca.  $2926, 2999, 2884$  und  $2803 \text{ cm}^{-1}$  (ttmgn) bzw.  $3025, 2939, 2933, 2790 \text{ cm}^{-1}$  (tdmegn). Der Spektralbereich unterhalb von  $1110 \text{ cm}^{-1}$  enthält viele Banden geringer Intensität; eine Zuordnung dieser ist jedoch schwierig.

### 3.1.2 Kristallstrukturanalyse der Liganden

Die für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von ttmgn wurden aus einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei RT erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/c$ . Während in Abbildung 3.6 (a) das vollständige ttmgn-Molekül dargestellt ist, hebt die Ansicht entlang der Naphthalinebene in Abbildung 3.6 (b) die Propeller-ähnliche Konformation der vier C–N-Bindungen (C1–N1, C4–N10, C6–N7 und C9–N4) hervor. Hier wurden alle Methylgruppen und Wasser-



**Abbildung 3.6.** (a) Molekülstruktur von ttmgN. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalinebene, zur besseren Übersicht ohne Methylgruppen und Wasserstoffatome.

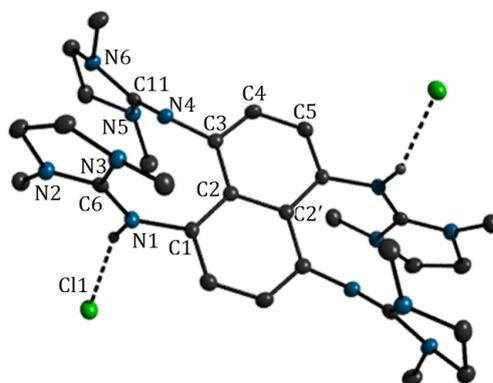
**Tabelle 3.1.** Ausgewählte Bindungslängen (pm) von ttmgN und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/SV(P)).

	exp.	theor.		exp.	theor.
C1–N1	141.5(2)	140.0	N12–C26	138.35(19)	139.8
C9–N4	140.9(2)	140.0	C1–C2	137.5(2)	139.2
C6–N7	141.4(2)	140.0	C2–C3	140.1(2)	140.4
C4–N10	140.5(2)	140.0	C3–C4	137.9(2)	139.2
N1–C11	127.7(2)	128.7	C4–C5	144.0(2)	144.3
N4–C16	127.9(2)	128.7	C5–C6	143.4(2)	144.3
N7–C21	128.6(2)	128.7	C6–C7	137.7(2)	139.2
N10–C26	128.0(2)	128.7	C7–C8	139.8(2)	140.4
N2–C11	138.19(19)	139.8	C8–C9	137.7(2)	139.2
N3–C11	140.7(2)	139.8	C9–C10	143.5(2)	144.3
N5–C16	140.2(2)	139.8	C10–C1	144.8(4)	144.3
N6–C16	138.62(19)	139.8	C5–C10	143.8(2)	145.1
N8–C21	138.13(19)	139.8	N1⋯N4	271.7(2)	271.3
N9–C21	139.7(2)	139.8	N7⋯N10	268.8(3)	271.3
N11–C26	140.5(2)	139.8			

stoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Winkel zwischen den Paaren der Bindungen C1–N1/C9–N4 und C4–N10/C6–N7 betragen jeweils  $27.6^\circ$  und  $30.9^\circ$ . Interessanterweise sind die N1...N4- und N7...N10-Abstände mit 271.7(2) und 268.8(3) pm verglichen mit den jeweiligen N...N-Abständen in 1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin (DMAN) (274.5(1) pm) deutlich verkürzt. Die größere N...N-Entfernung in DMAN kann mit der erhöhten sterischen Hinderung an den Stickstoffatomen erklärt werden. Im Gegensatz zur Situation in DMAN ist die aromatische Einheit in ttmgn nur leicht verdreht, was wiederum zeigt, dass die sterische Belastung von Guanidinyllgruppen viel kleiner ist. Informative Indikatoren der Bindungseigenschaften sind relativ kleine Winkel C4–C5–C6 ( $120.92(15)^\circ$ ) und C9–C10–C1 ( $121.59(15)^\circ$ ), die im Vergleich zu denen in btmgn ( $122.6^\circ$ ) und DMAN ( $123.6^\circ$ ) kleiner sind.

Die Struktur wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/SV(P)-Niveau optimiert, wobei  $C_{2h}$ -Symmetrie für ttmgn gezeigt wurde. Die durch DFT-Rechnungen erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkel zeigen zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wobei die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Abständen kleiner als 2 pm sind. Die berechneten Bindungswinkel unterscheiden sich um weniger als  $2^\circ$  von den experimentellen Werten. Im Falle der Torsionswinkel sind die Abweichungen etwas größer ( $< 5^\circ$ ). Die Bindungsparameter des ttmgn-Liganden sowie die berechneten Strukturdaten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Obwohl tdmegn in reiner Form als Pulver erhalten werden konnte, waren Versuche zur Kristallisation der neutralen Verbindung aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht erfolgreich. Es ist jedoch gelungen den Liganden bei der Aufarbeitung in kristalliner Form als das zweifach protonierte Chloridsalz  $[\text{tdmegnH}_2][\text{Cl}]_2$  zu iso-

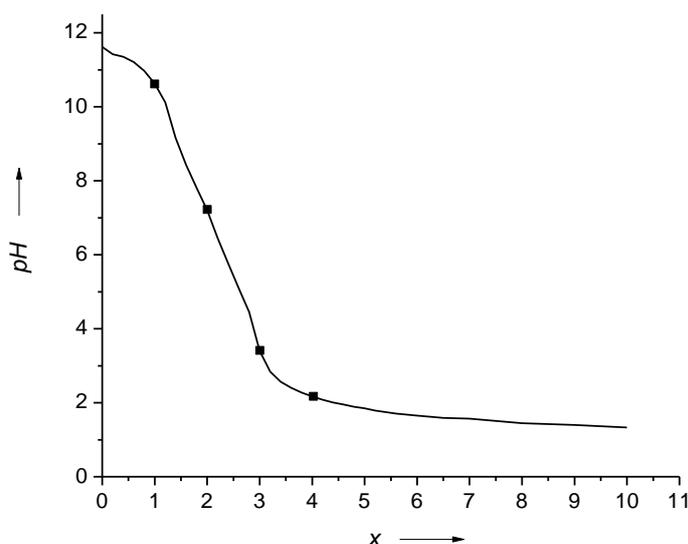


**Abbildung 3.7.** Molekülstruktur von  $[\text{tdmegnH}_2][\text{Cl}]_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Guanidinyllgruppen und des Naphthalinrings.

lieren, was eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichte (Abbildung 3.7). Die Protonierung erfolgt ausschließlich an den Iminstickstoffatomen, während die Chloridanionen über N–H...Cl-Kontakte verknüpft sind. Die Protonierung führt zur Verlängerung der N=C-Doppelbindungen. Daher ist die N1–C6-Bindungslänge mit 133.05(19) pm signifikant länger als die N4–C11-Bindungslänge mit 128.4(2) pm. Gleichzeitig sind die N2–C6- (135.46(19) pm) und N3–C6- (132.9(2) pm) Bindungslängen deutlich kürzer als die N5–C11- (138.02(19) pm) und C11–N6- (138.79(19) pm) Bindungslängen, was auf eine Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb der NCN<sub>2</sub>-Gruppe hindeutet.

### 3.1.3 Untersuchung basischer Eigenschaften

Wie bereits im Kapitel 2.1 beschrieben, bewirkt höherer sterischer Anspruch der Substituenten an Basizitätszentren in 1- und 8-Positionen einen sprunghaften Anstieg der Basizität im Vergleich zu 1,8-Diaminonaphthalin. Aufgrund elektronischer Destabilisierung durch die starke Abstoßung der nichtbindenden Elektronenpaare der Guanidinylgruppen und sterischer Entspannung durch Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken bei der Protonierung besitzen Guanidine eine hohe Protonenaffinität und eine relativ schwache N-Nucleophilie, wodurch sie eine breite Anwendung als Katalysatoren für organische Reaktionen finden.<sup>[7,109]</sup> Zur Bestimmung der Basizität der oben besprochenen Liganden wurden Protonierungsexperimente sowie quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Außerdem wird mittels Röntgenstrukturanalyse der konjugierten Säure des ttmgn-Liganden die Struktur näher diskutiert und mit der Struktur der freien Base verglichen.



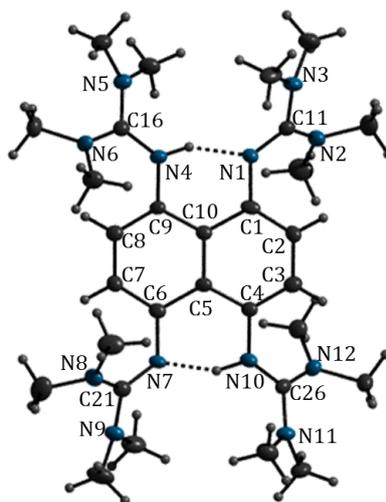
**Abbildung 3.8.** Titrationskurve einer 0.5 mM Lösung von ttmgn mit 0.1 M HCl in Wasser (x stellt die Anzahl der zugegebenen Äquivalente an HCl dar).

Eine 0.5 mM wässrige Lösung von ttmgn wurde mit 0.1 M wässriger HCl-Lösung titriert (Abbildung 3.8). Die Zugabe von zwei Äquivalenten HCl zur wässrigen Lösung des Liganden bewirkte eine Abnahme des pH-Wertes von 11.6 auf 7. Der pH-Wert 2.2 wurde nach der Zugabe von vier Äquivalenten HCl erreicht, wobei sich die Farbe der Lösung während der Protonierung von gelb nach rot verändert hat. Wegen der hohen Reaktivität und Luftempfindlichkeit des Liganden wurde auf eine experimentelle Bestimmung des  $pK_{BH^+}$ -Wertes verzichtet.

Zweifach und vierfach protonierte Formen des ttmgn-Liganden ließen sich in kristalliner Form als  $[ttmgnH_2][PF_6]_2$  und  $[ttmgnH_4][Cl]_4$  isolieren. Die detaillierte Strukturaufklärung der Verbindungen wird im Folgenden gegeben.

Die Diprotonierung erfolgte in einer  $CH_3CN$ -Lösung durch Umsetzung des Liganden mit zwei Äquivalenten  $(NH_4)PF_6$ , wobei  $[ttmgnH_2][PF_6]_2$  erhalten wurde. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sieht man drei Signale bei  $\delta = 2.83$ , 6.45 und 14.45 ppm, die jeweils den Protonen der Methylgruppen, den aromatischen Protonen und den N–H-Protonen zugeschrieben werden können. Der  $\delta$ -Wert von 14.45 ppm ist vergleichbar mit dem für btmgn von 14.28 ppm und weist somit auf die Bildung einer nichtsymmetrischen intramolekularen N–H...N Wasserstoffbrücke hin, was dem Konzept der Protonenschwämme entspricht. Bei Vorliegen einer symmetrischen N–H–N-Brücke erfährt das Signal der Protonen dieser Brücke im  $^1H$ -NMR-Spektrum eine noch signifikantere Tieffeldverschiebung. So liegt der Peak von  $[TDMANH_2][BF_4]_2$  bei  $\delta = 18.80$  ppm.<sup>[110]</sup>

Orangefarbene Kristalle von  $[ttmgnH_2][PF_6]_2$ , die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer  $CH_3CN$ -Lösung bei RT gezüchtet werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.9 wiedergegeben. In Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Bindungsparameter der Kristallstruktur zusammengefasst und der optimierten Struktur aus der DFT-Rechnung gegenüber gestellt. Protonierung führt zu einer weiteren Reduktion der N...N-Abstände zwischen den Iminstickstoffatomen zweier benachbarter Guanidinyllgruppen (N1...N4 und N7...N10) zu 252.3(3)/252.5(3) pm. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen weist die röntgenkristallografische Strukturanalyse die Anwesenheit einer nichtsymmetrischen N–H...N-Brücke auf. Eine exakte Bestimmung der Wasserstoffatome ist jedoch nur durch Neutronenbeugungsanalyse möglich. Allerdings lässt sich durch quantenchemischen Rechnungen (B3LYP/6-311++G\*\*) eindeutig vorhersagen, dass eine nichtsymmetrische N–H...N-Brücke vorliegt. So betragen die durch DFT-Rechnungen ermittelten N–H-Bindungslängen 104.9 pm für N1–H und 166.9 pm für H...N4. Weiterhin sind die N=C-Bindungen in  $[ttmgnH_2][PF_6]_2$  wesentlich länger. Während sich die N1–C11-, N4–C16-, N7–C21- und N10–C26-Abstände im ttmgn-Molekül im Bereich von 127.7 bis 128.6 pm erstrecken, dehnen sie sich nach der Protonierung auf 131.9



**Abbildung 3.9.** Molekülstruktur von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{PF}_6]_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

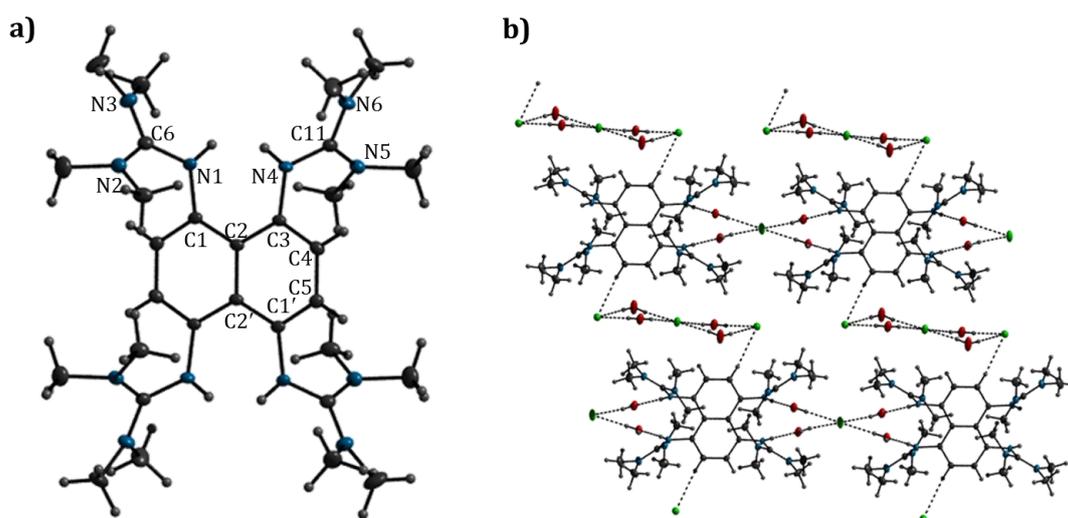
**Tabelle 3.2.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{PF}_6]_2$  und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/6-311++G\*\*).

	exp.	theor.		exp.	theor.
C1–N1	141.7(4)	141.9	N9–C21	136.2(4)	137.3
C9–N4	141.1(4)	139.5	N11–C26	135.8(4)	136.4
C6–N7	140.4(4)	139.5	N12–C26	133.9(4)	135.3
C4–N10	142.3(4)	142.0	N1...N4	252.3	258.3
N1–C11	132.6(4)	132.5	N7...N10	252.5	258.3
N4–C16	134.3(4)	134.6	N1...H	87.7	104.9
N7–C21	131.9(4)	132.5	N4–H	170.9	166.9
N10–C26	134.0(4)	134.6	N7–H	95.2	104.9
N2–C11	136.6(4)	137.3	N10...H	163.9	166.9
N3–C11	135.6(4)	136.4	N1–H–N4	153.3	142.58
N5–C16	133.6(4)	135.3	N7–H–N10	153.1	142.56
N8–C21	134.0(4)	135.3			

bis 134.3 pm aus. Gleichzeitig verkürzen sich bei der Protonierung die durchschnittlichen C–N-Bindungslängen vom zentralen C-Atom zu den NMe<sub>2</sub>-Gruppen in den Guanidinyleinheiten. Diese Veränderungen zeigen eine Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb der Guanidinylgruppen an.

In weiteren Experimenten wurde [ttmgnH<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> mit drei Äquivalenten HCl umgesetzt, wobei [ttmgnH<sub>4</sub>][Cl]<sub>4</sub> entstand. Das nach der Reaktion aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 10.84$  ppm, die den vier N–H-Protonen zugeordnet werden kann. Durch das Lagern der Reaktionslösung bei –18 °C konnten nach einigen Tagen Kristalle des vierfach protonierten Liganden erhalten werden, die auch einer röntgenographischen Untersuchung genügten. Die kristalline Phase der Verbindung enthält acht Äquivalente Kristallwasser, damit resultiert ein raumerfüllendes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken, welches durch den in Abbildung 3.10 (b) dargestellten Ausschnitt aus der Kristallstruktur verdeutlicht wird. Bedingt durch die beidseitige Koordination der Wassermoleküle an die Wasserstoffatome des Naphthalinsystems über Cl<sup>–</sup> erfolgt eine Verknüpfung in Form unendlicher eindimensionaler Ketten.

Des Weiteren ist der N1...N4-Abstand im vierfach protonierten Molekül im Vergleich zu der Ausgangsverbindung signifikant größer (277.1 pm). Die Tetraprotonierung hat auch eine Angleichung der N–C-Bindungslängen innerhalb der Guanidinylgruppen (C6–N3, C6–N2 oder C11–N6, C11–N5) zur Folge, was wiederum auf eine Stabilisierung der positiven Ladung durch Delokalisierung über alle Nicht-Wasserstoffatome hinweist. Die C–C-Abstände innerhalb der Naphthalinebene zeigen, dass das aromatische System intakt bleibt.



**Abbildung 3.10.** (a) Molekülstruktur von [ttmgnH<sub>4</sub>][Cl]<sub>4</sub>. Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (b) Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [ttmgnH<sub>4</sub>][Cl]<sub>4</sub>.

Weitere Untersuchungen der Basizität der Liganden wurden mithilfe der DFT-Rechnungen durchgeführt. Anhand einer empirischen Formel von Maksić *et al.*<sup>[111]</sup> (Gleichung 3.1) wurden die  $pK_{\text{BH}^+}$ -Werte von ttmgN und tdmegn in  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Verwendung des elektrostatischen IPCM (*engl.* isodensity polarization continuum model) Reaktionsfeldmodells bestimmt:

$$pK_{\text{BH}^+}(\text{theor}) = 0.4953 PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7 \quad (3.1)$$

$$PA(B) = [E_{el}(B) - E_{el}(\text{BH}^+)] + [ZPVE(B) - ZPVE(\text{BH}^+)] = \Delta E_{el} + \Delta ZPVE \quad (3.2)$$

Dafür wird in der Regel die Protonenaffinität ( $PA$ ) unter Einberechnung der Nullpunktsenergien ( $ZPVE$ , *engl.* zero-point vibrational energy) und der elektronischen Energien ( $E_{el}$ , Einfluss des Lösungsmittels) bestimmt (Gleichung 3.2).  $B$  repräsentiert hier die freie Base bzw. den neutralen Liganden,  $\text{BH}^+$  entspricht der konjugierten Säure bzw. dem einfach protonierten Liganden. Zuerst wurden DFT-Rechnungen für ttmgN/ttmgnH<sup>+</sup> und tdmegn/tdmegnH<sup>+</sup> zur Ermittlung der  $ZPVE$  auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311G\*\* in der Gasphase durchgeführt, gefolgt von B3LYP-Rechnungen mit einem größeren Basissatz 6-311+G\*\* und unter Anwendung des CPCM (*engl.* conductor-like polarizable model), das den Einfluss des Lösungsmittels einbezieht (für  $\text{CH}_3\text{CN}$  die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 36.64$  und Isodichte 0.0004). Die ermittelten  $pK_{\text{BH}^+}$ -Werte betragen jeweils 27.4 für ttmgN und 24.5 für tdmegn. Diese sind vergleichbar mit dem experimentell bestimmten Wert für btmgN, der in  $\text{CH}_3\text{CN}$  25.1 beträgt. In Tabelle 3.3 sind die berechneten Energien  $E_{el}$  und  $ZPVE$  sowie  $PA$  und  $pK_{\text{BH}^+}$  aufgeführt.

**Tabelle 3.3.** Totale molekulare Energien berechnet auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311+G\*\*/B3LYP/6-311G\*\* in Gasphase sowie  $ZPVE$ -Korrekturen, Protonenaffinitäten und  $pK_{\text{BH}^+}$ -Werte in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

<i>Molekül</i>	$E_{el}$ <i>Hartree</i>	$ZPVE$ <i>kcal mol<sup>-1</sup></i>	$PA$ <i>kcal mol<sup>-1</sup></i>	$pK_{\text{BH}^+}$
ttmgN	-1831.937400	510.54	296.97	27.4
ttmgNH <sup>+</sup>	-1832.425082	519.59		
tdmegn	-1827.162172	459.52	291.09	24.5
tdmegnH <sup>+</sup>	-1827.640519	468.59		

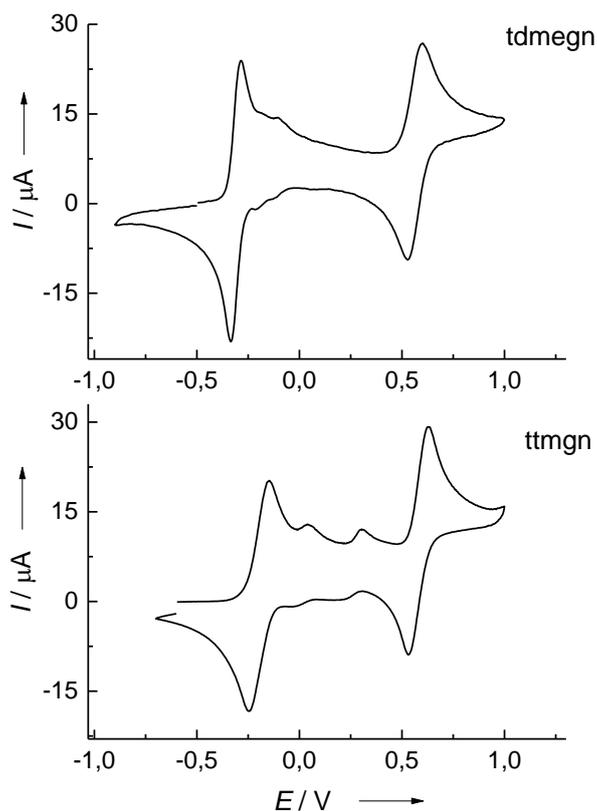
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ttmgN und tdmegn ausgezeichnete Protonenakzeptoren repräsentieren. Protonierungsexperimente zeigten, dass es sich bei ttmgN um einen zweifachen Protonenschwamm handelt, der sogar als Superbase bezeichnet werden kann. Die zwei- und vierfach protonierte Formen des Liganden wurden als Kristalle erhalten. Röntgenkristallographische Daten weisen

auf Anwesenheit von nichtsymmetrischen N-H...N-Brücken hin, deren Bildung auch mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestätigt wurde. Anhand einer empirischen Formel von Maksić *et al.* wurden  $pK_{BH^+}$ -Werte beider Liganden bestimmt.

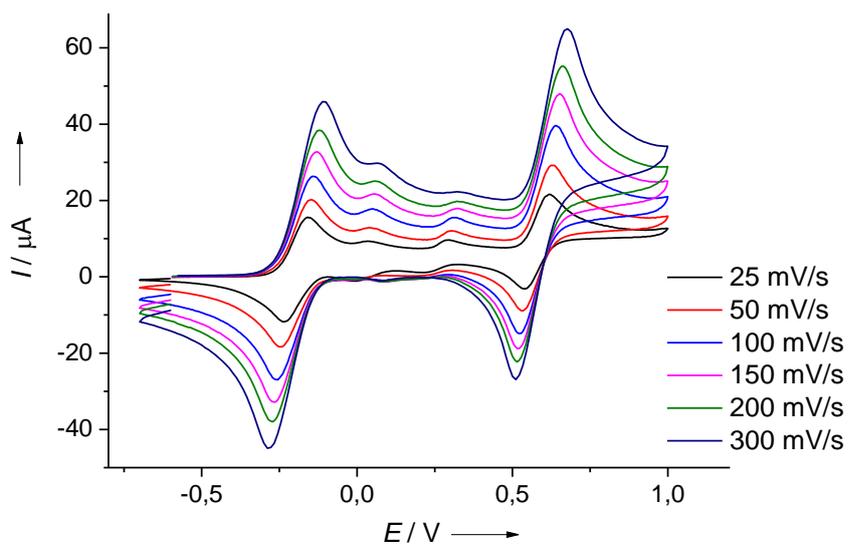
### 3.1.4 Untersuchung des Redoxverhaltens

Die Fähigkeit eine positive Ladung über die ganze Guanidinyleinheit zu delokalisieren verleiht dieser Verbindungsklasse außergewöhnlich gute Donoreigenschaften. In Kapitel 2.2.4 ist eine Reihe der in unserem Arbeitskreis hergestellten redoxaktiven GFA, die sich als besonders starke Elektronendonoren erwiesen haben, aufgeführt. Aufgrund dieser Eigenschaften – und besonders wegen der Möglichkeit, sie durch Variation des aromatischen Rückgrats sowie der Guanidinylfunktionen einzustellen – eröffnen sich vielversprechende Perspektiven für die Herstellung von Molekülen mit gezielt manipulierbaren elektronischen Eigenschaften. Eine effektive Strategie für das gezielte Design von Molekülen mit bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften und somit eine Verknüpfung der GFA zu Funktionsmaterialien wäre die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit anschließender Oxidation, wodurch polymere Materialien mit leitenden Eigenschaften erhalten werden könnten. Ein Beispiel für solche Materialien stellt der in unserer Gruppe hergestellte Komplex  $\{[ttmgb(Cu)_2][I_3]_2\}_n$  dar, der Leitfähigkeit und thermische Stabilität aufweist.<sup>[112]</sup> In diesem Zusammenhang wurde die Redoxaktivität von *ttmgn* und *tdmegn* untersucht und die erhaltenen Ergebnisse in diesem Kapitel vorgestellt.

Die Untersuchung des Redoxverhaltens wurde mit Hilfe von Cyclovoltammetrie durchgeführt. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme von *ttmgn* und *tdmegn* sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Dabei wurde in  $CH_2Cl_2$  gegen die Kalomelektrode (SCE) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 50$  mV/s gemessen. Als Leitsalz wurde  $[n-Bu_4N][PF_6]$  in einer Konzentration von 0.1 M zugesetzt. Die CV-Messungen von beiden Liganden zeigen ein sehr ähnliches elektrochemisches Verhalten und weisen jeweils zwei reversible Oxidationsvorgänge auf. Beim ersten Vorgang handelt es sich wahrscheinlich um einen Zweielektronen-Übergang, dessen Formalpotenzial für *ttmgn*  $E^\circ = -0.20$  V (Oxidation zu *ttmgn*<sup>2+</sup>) bzw. für *tdmegn*  $E^\circ = -0.31$  V (Oxidation zu *tdmegn*<sup>2+</sup>) beträgt. Der zweite Schritt weist eine weitere Oxidation der zweifach oxidierten Spezies zum vierfach oxidierten Liganden auf. Die Formalpotenziale liegen dabei bei  $E^\circ = 0.56$  V (*ttmgn*<sup>2+</sup> → *ttmgn*<sup>4+</sup>) und  $E^\circ = 0.57$  V (*tdmegn*<sup>2+</sup> → *tdmegn*<sup>4+</sup>). Des Weiteren sind jeweils zwei Schultern in beiden Cyclovoltammogrammen zu erkennen (besonders ausgeprägt bei *ttmgn*), die vermutlich auf das Vorhandensein kleiner Mengen an protonierten Spezies in  $CH_2Cl_2$ -Lösung zurückzuführen sind. Somit handelt es sich um zwei Zweielektro-



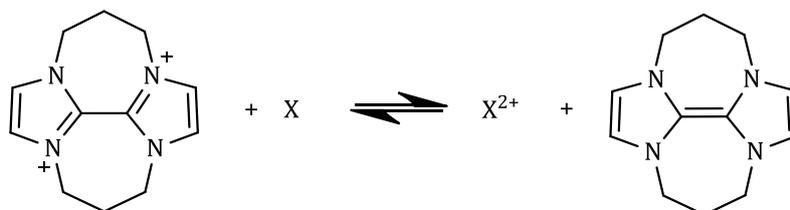
**Abbildung 3.11.** Cyclovoltammogramme von ttmgm (unten) und tdmegn (oben) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen SCE bei  $v = 50 \text{ mV/s}$  und mit  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz.



**Abbildung 3.12.** Cyclovoltammogramme von ttmgm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen SCE bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten und mit  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz.

nen-Übergänge, wobei tdmegn etwas bessere Elektronendonoreigenschaften als ttmgm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt. Als nächstes wurden CV-Messungen zusätzlich gegen eine Pt-, Ag/AgCl- und eine Kalomelelektrode (SCE) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt. In Abbildung 3.12 sind als Beispiel die Cyclovoltammogramme von ttmgm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen SCE bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten und mit  $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz wiedergegeben. Der allgemeine Verlauf der Cyclovoltammogramme bleibt unter verschiedenen getesteten Bedingungen weitgehend konstant, was auf relativ schnelle Prozesse hindeutet. Allerdings werden die Peakpotenziale der Oxidation etwas in positive Richtung und die Reduktionssignale etwas in negative Richtung verschoben, was leicht erhöhte Werte der Formalpotenziale bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten zur Folge hat.

Die CV-Untersuchungen stehen gut im Einklang mit den durchgeführten DFT-Rechnungen. Der Vergleich des Elektronendonorcharakters der Liganden mit Tetraazafulvalen in der Gasphase zeigt, dass es sich bei ttmgm und tdmegn um starke Elektronendonoren handelt (Abbildung 3.13). Die  $\Delta G^\circ$ -Werte betragen jeweils  $-95 \text{ kJ mol}^{-1}$  für ttmgm und  $-132 \text{ kJ mol}^{-1}$  für tdmegn. Die  $\Delta H^\circ$ -Werte wurden ebenfalls bestimmt und betragen dementsprechend  $-85 \text{ kJ mol}^{-1}$  für ttmgm und  $-121 \text{ kJ mol}^{-1}$  für tdmegn. Die erhaltenen  $\Delta G^\circ$ - und  $\Delta H^\circ$ -Werte beziehen sich auf die Gasphasen-Zweielektronen-Reduktion des Tetraazafulvalen-Dikations mit ttmgm bzw. tdmegn. Ein negativer Wert bedeutet einen höheren Elektronendonorcharakter bezüglich des Tetraazafulvalens.



**Abbildung 3.13.** Vergleich des Elektronendonorcharakters der Liganden (X steht für ttmgm bzw. tdmegn) mit dem „organischen Natrium“.

Um weitere Einblicke in die Redoxchemie der Liganden zu erhalten und deren zweifach und vierfach oxidierte Formen isolieren zu können, wurden sie mit verschiedenen Oxidationsmitteln umgesetzt. Im Folgenden wird auf die Umsetzungen mit  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und TCNQ und die dabei entstandenen Spezies sowie ihre Eigenschaften detailliert eingegangen.

#### 3.1.4.1 Umsetzung mit $\text{I}_2$

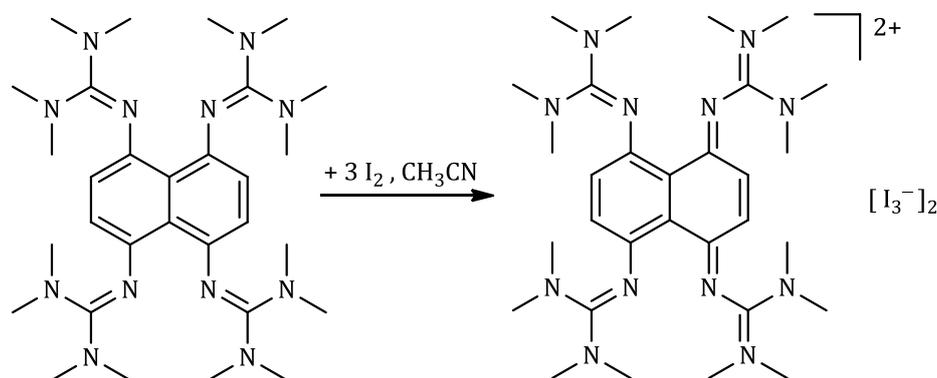
Die neuen Elektronendonoren lassen sich chemisch relativ einfach oxidieren. Als erstes sollte das Verhalten von ttmgm gegenüber  $\text{I}_2$  untersucht werden. Am soforti-

gen Farbumschlag von gelb nach dunkelgrün lässt sich leicht erkennen, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Das anschließend aufgenommene UV/Vis-Spektrum zeigt zwei starke Absorptionsbanden bei 294 und 367 nm, die dem  $[I_3]^-$ -Anion zugeschrieben werden können.<sup>[113]</sup> Durch die hohe Intensität dieser Banden werden alle möglichen Banden der oxidierten Spezies überlagert. Dennoch konnte daraus geschlossen werden, dass eine Redoxreaktion eingetreten ist, infolgedessen Iod reduziert wurde, jedoch ohne direkten Hinweis auf die Oxidation des Liganden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man zwei Signale bei  $\delta = 6.62$  ppm von aromatischen Protonen und  $\delta = 2.89$  ppm von Methylgruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 12. Eine Tieffeldverschiebung beider auftretender Signale im Vergleich zum freien Liganden signalisiert eine erfolgreiche Oxidation.

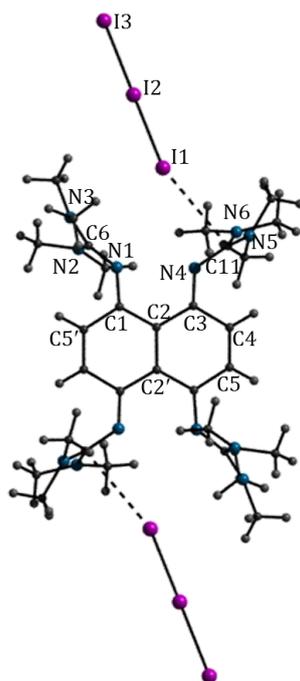
Ein weiterer Beweis für das Vorliegen des oxidierten Produkts liefert das IR-Spektrum. Dieses wird durch zwei starke Banden bei 1627 und 1540  $\text{cm}^{-1}$  dominiert, die verglichen mit den entsprechenden Banden des freien Liganden zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.

Die erhaltene Analytik lässt auf den folgenden Reaktionsablauf schließen (Abbildung 3.14):



**Abbildung 3.14.** Oxidation von ttmgn mit I<sub>2</sub>.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $[\text{ttmgn}][I_3]_2$  konnten aus einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei  $-20$  °C gewonnen werden. Die Molekülstruktur dieser Verbindung ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Interessanterweise wechselwirkt jede  $[I_3]^-$ -Einheit durch  $\text{I}\cdots\text{C}$ -Kontakte mit einer der Guanidinyllgruppen. Die  $\text{I1}\cdots\text{C11}$  Entfernung beträgt 351.9(1) pm. Dies führt zu einer Stabilisierung der positiven Ladung am C11-Atom (Carbokation-Charakter) durch die Verschiebung der Elektronendichte von  $[I_3]^-$ -Anionen. Aufgrund dieser Verschiebung ergibt sich mit 284.39(6) (I1–I2) und 300.51(7) (I3–I2) pm ein signifikanter Unterschied in den I–I-Bindungslängen innerhalb einer  $[I_3]^-$ -Einheit. Zum Vergleich sind die I–I-



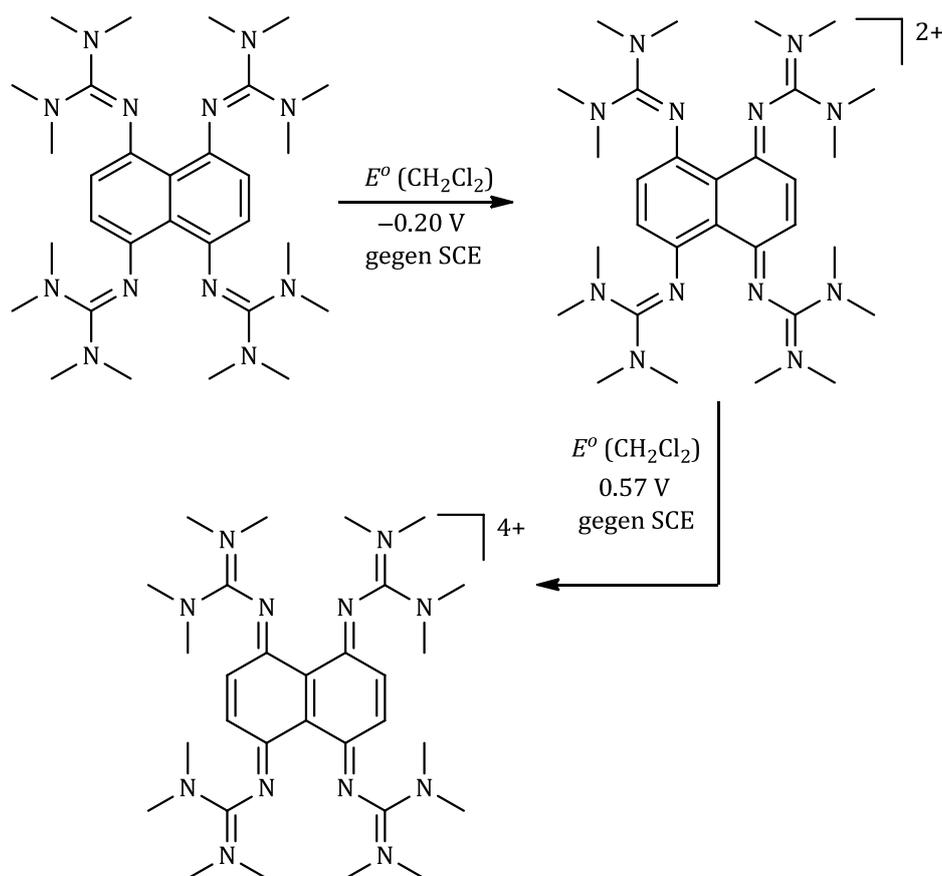
**Abbildung 3.15.** Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}][\text{I}_3]_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.4.** Ausgewählte Bindungslängen (pm) von  $[\text{ttmgn}][\text{I}_3]_2$  und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/SV(P)).

	exp.	theor.		exp.	theor.
C1–N1	135.3(4)	133.3	N2'–C6'	137.1(5)	136.9
C3–N4	132.5(4)	133.3	C1–C5'	143.5(5)	145.2
C1'–N1'	135.3(4)	133.3	C4–C5	135.6(5)	135,7
C3'–N4'	132.5(4)	133.3	C5–C1'	143.5(5)	145.2
N1–C6	131.3(5)	133.0	C1'–C2'	142.6(5)	144.1
N4–C11	135.3(5)	133.0	C2'–C3'	143.4(5)	144.1
N1'–C6'	131.3(5)	133.0	C3'–C4'	144.7(5)	145.2
N4'–C11'	135.3(5)	133.0	C4'–C5'	135.6(5)	135.7
N2–C6	137.1(5)	136.9	C5'–C1	143.5(5)	145.2
N3–C6	134.5(4)	135.8	C1–C2	142.6(5)	144.1
N5–C11	133.9(5)	135.8	C2–C3	143.4(5)	144.1
N6–C11	134.1(5)	136.9	C2–C2'	144.6(7)	145.3
N5'–C11'	133.9(5)	136.9	N1⋯N4	266.3(7)	267.0
N6'–C11'	134.1(5)	135.8	N1'⋯N4'	266.3(7)	267.0
N3'–C6'	134.5(4)	135.8			

Bindungen in  $[\text{btmgn}][\text{I}_3]_2$  gleich und weisen mit 293.05(9) pm in einer  $[\text{I}_3]^-$ -Einheit und mit 294.07(7) pm in der anderen  $[\text{I}_3]^-$ -Einheit mittlere Werte der I–I-Bindungslängen in  $[\text{ttmgn}][\text{I}_3]_2$  auf. Diese Wechselwirkung hat auch Konsequenzen für die Bindungsparameter innerhalb des  $\text{ttmgn}^{2+}$ -Dikation. Die C–N-Bindungen, die die Guanidinylgruppen mit der zentralen  $\text{C}_{10}$ -Einheit verbinden, sind mit 135.20(3) (C1–N1) und 132.50(8) (C3–N4) pm nicht gleich und weisen eine deutliche Verkürzung im Vergleich zu den entsprechenden Abständen im neutralen Liganden auf, was auf eine erweiterte Delokalisierung der positiven Ladung hindeutet.

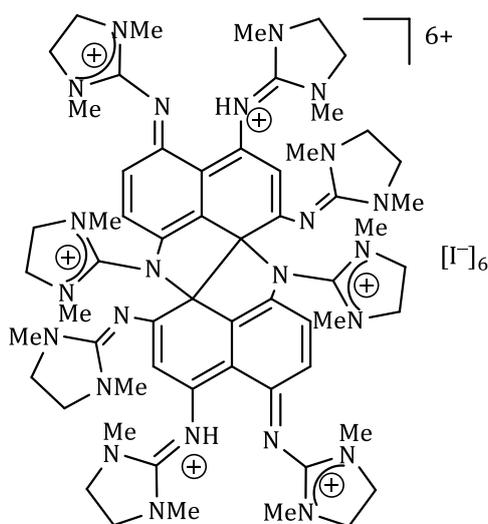
Ausgewählte Bindungslängen von  $\text{ttmgn}^{2+}$  sowie der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Aufgrund des Fehlens von  $[\text{I}_3]^-$ -Einheiten weicht die mittels B3LYP/SV(P) berechnete Struktur eines isolierten  $\text{ttmgn}^{2+}$ -Dikations von den aus der Röntgenbeugung abgeleiteten Strukturparametern geringfügig ab. Die Variationen der C–C-Bindungslängen innerhalb des Naphthalinrings im oxidierten Molekül zeigen den Verlust der Aromatizität. Somit ist der größte berechnete C–C-Abstand im Dikation



**Abbildung 3.16.** Lewis-Formeln von ttmgn und dessen oxidierten Formen ttmgn<sup>2+</sup> und ttmgn<sup>4+</sup>.

145.2 pm und der kleinste 135.7 pm. Die C–N-Bindungen zwischen C-Naphthyl-Atomen und N-Atomen der Guanidinylgruppen werden infolge der Oxidation deutlich kürzer (von der berechneten Bindung 140.0 pm in *ttmgn* auf 133.3 pm in *ttmgn*<sup>2+</sup>). Die experimentellen und berechneten Daten stimmen mit den entsprechenden Lewis-Strukturen der oxidierten Formen von *ttmgn* überein (Abbildung 3.16).

Die Untersuchung der Reaktivität von *tdmegn* gegenüber I<sub>2</sub> führte zu interessanten Ergebnissen. Obwohl der wie im vorherigen Fall sofortige Farbwechsel und die anschließend durchgeführten UV-spektroskopischen Untersuchungen eine erfolgreiche Oxidation signalisierten, wies das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein kompliziertes Kopplungsmuster auf, bei dem neben den drei erwarteten Singulets der Methyl- und Ethylengruppen sowie aromatischen Protonen weitere Resonanzen auftraten (siehe Exp. Teil). Während im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Oxidation von *ttmgn* mit I<sub>2</sub> zwei scharfe Singulets zu sehen sind, weist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Oxidation von *tdmegn* mit I<sub>2</sub> auf die Entstehung von Nebenprodukten hin. Eine eindeutige Interpretation des NMR-Spektrums wurde erst dann möglich, nachdem es gelungen war das Nebenprodukt in kleiner Menge aus der Reaktionslösung auszukristallisieren. Es stellte sich heraus, dass es sich hierbei um ein hydratisiertes Salz [C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>N<sub>24</sub>]<sup>6+</sup>·4.5H<sub>2</sub>O handelt, welches aus zwei Tetrakisguanidinyleinheiten aufgebaut ist. Die Lewis-Struktur der Verbindung ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Die für die Protonierung von zwei Guanidinylgruppen benötigten Protonen werden durch die Ausbildung der C–C-Bindungen zwischen den beiden C<sub>10</sub>-Ringen freigegeben. Auf einen möglichen Mechanismus, der das ungewöhnliche intermediäre Entstehen des dargestellten Adduktes erklärt, konnte nicht geschlossen werden.



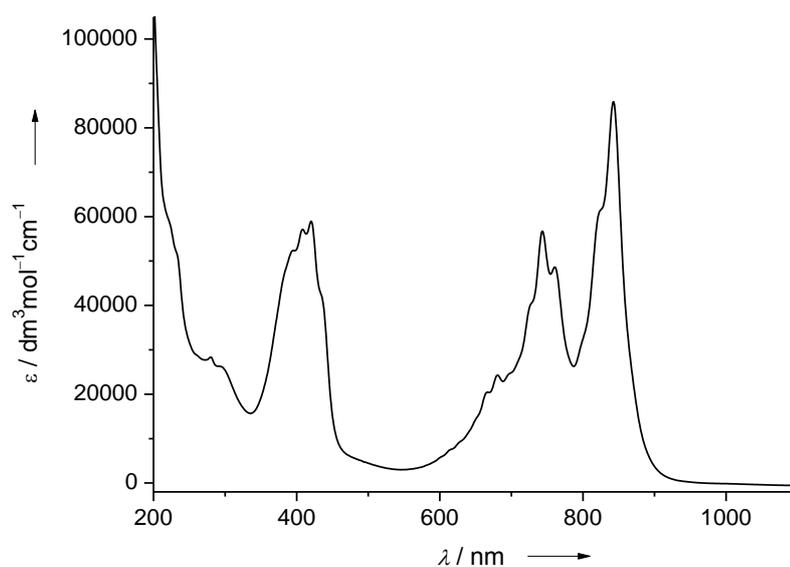
**Abbildung 3.17.** Lewis-Struktur des auskristallisierten Nebenprodukts, das bei der Oxidation von *tdmegn* mit I<sub>2</sub> entstand.

Die Isolierung des reinen [tdmegn][I<sub>3</sub>]<sub>2</sub> schlug trotz des Einsatz verschiedener Aufreinigungsmethoden und zahlreicher Kristallisationsansätze im Gegensatz zu [ttmgn][I<sub>3</sub>]<sub>2</sub> fehl.

### 3.1.4.2 Umsetzung mit TCNQ

Da durch die Umsetzung von tdmegn mit I<sub>2</sub> kein reines zweifach oxidiertes Produkt erhalten werden konnte, wurden weitere Versuche unternommen tdmegn<sup>2+</sup> in reiner Form zu isolieren. Nach der erfolgreichen Synthese von [btmgn][TCNQ]<sub>2</sub> sollte durch die Umsetzung von tdmegn mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) eine zu tdmegn<sup>2+</sup> führende Oxidation erfolgen.

Die Reaktion wurde in CH<sub>3</sub>CN bei RT durchgeführt, wobei sich die Farbe der Lösung sofort nach dunkelgrün veränderte. Das Produkt der Reaktion erhielt man in drei Tagen als dunkelgrünen Feststoff. Aufgrund der nachfolgenden Analytik wurde festgestellt, dass tatsächlich eine Oxidation zum zweifach oxidierten tdmegn<sup>2+</sup>, stattgefunden hat. Im ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum lässt sich der Molekülpeak von tdmegn<sup>2+</sup> bei 286.3 *m/z* identifizieren. Da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine Signale gefunden worden sind, wurde von einer paramagnetischen Verbindung ausgegangen. Da TCNQ durch die Aufnahme eines Elektrons ein Radikal [TCNQ]<sup>•-</sup> bilden kann, wurde dem erhaltenen Feststoff eine Zusammensetzung von [tdmegn][TCNQ]<sub>2</sub> zugeschrieben, die auch mithilfe der Elementaranalyse bestätigt wurde. Im UV/Vis-Spektrum sind starke Absorptionsbanden bei 650 – 900 und 350 – 500 nm zu sehen, die die Ausbildung eines [TCNQ]<sup>•-</sup>-Radikals beweisen.<sup>[114,115]</sup> Das UV/Vis-Spektrum des Produkts ist in Abbildung 3.18 dargestellt.



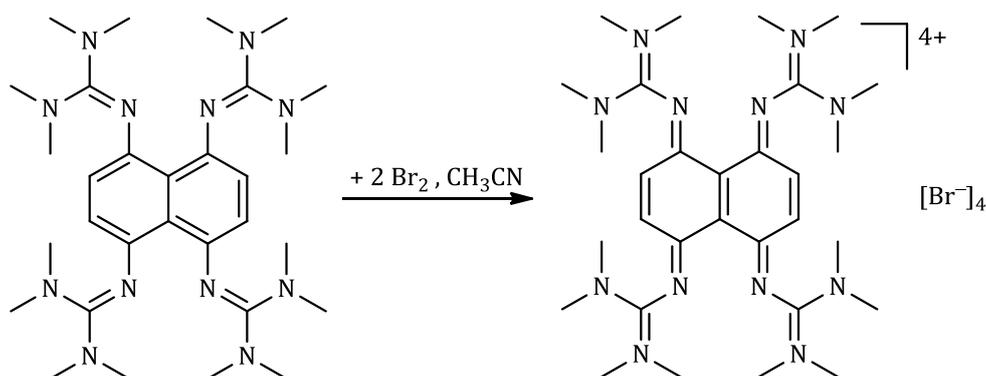
**Abbildung 3.18.** UV/Vis-Spektrum von [tdmegn][TCNQ]<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN.

Leider blieben sämtliche Versuche, die Verbindung [tdmegn][TCNQ]<sub>2</sub> in kristalliner Form zu erhalten, erfolglos. Allerdings konnte damit gezeigt werden, dass tdmegn in zweifach oxidierter Form isoliert werden kann.

### 3.1.4.3 Umsetzung mit Br<sub>2</sub>

In den folgenden Experimenten sollte das Verhalten der neuen Verbindungen gegenüber Br<sub>2</sub> untersucht werden. Als erstes wurde ttmgn mit einem Überschuss an Br<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN umgesetzt. Eine Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigt Signale der Methylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von 3.28 ppm und der aromatischen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 7.10 ppm, welche im Vergleich zum Edukt ( $\delta = 2.65$  und  $6.01$  ppm) außergewöhnlich stark tieffeldverschoben sind. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weist eine Tieffeldverschiebung des quartären Kohlenstoffatoms ( $\delta = 162.91$  ppm) sowie des Peaks der Methylgruppen ( $\delta = 39.76$  ppm) auf. Im IR-Spektrum ist das identische Muster der Schwingungskopplungen der hier diskutierten Verbindungen zu sehen, allerdings liegen zwei starke Banden, die vermutlich den C=N-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, bei etwas höheren Wellenzahlen ( $1632$  und  $1594$  cm<sup>-1</sup>) im Vergleich zum freien ttmgn.

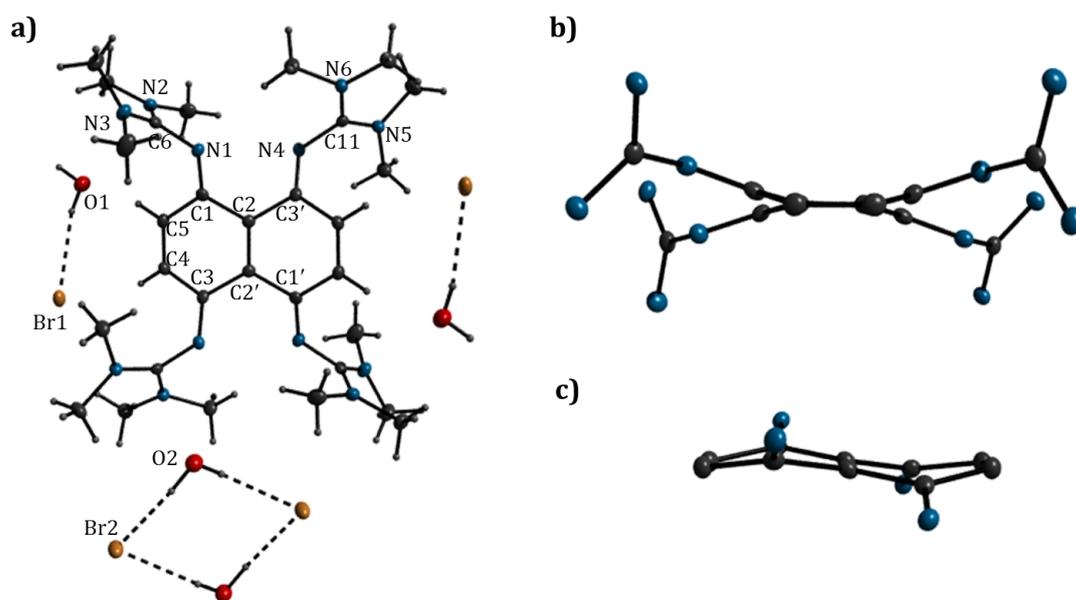
Die NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen legen eine höhere Oxidation von ttmgn nahe. Zusammenfassend lässt sich für die Reaktion von ttmgn mit Br<sub>2</sub> folgende Reaktionsgleichung formulieren (Abbildung 3.19):



**Abbildung 3.19.** Oxidation von ttmgn mit Br<sub>2</sub>.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von [ttmgn][Br]<sub>4</sub> konnten aus einer CH<sub>3</sub>CN-Lösung bei RT in Form von nadelförmigen braunen Kristallen erhalten werden. [ttmgn][Br]<sub>4</sub> kristallisiert in der Raumgruppe P2(1)/c und enthält vier Wassermoleküle in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.20 wiedergegeben. Wie erwartet weisen die N1–C1- und N4–C3'-Bindungslängen mit 129.1(3) und 128.5(3) pm einen Doppelbindungscharakter auf, während die N1–C6- und N4–C11-Bindungslängen einen Übergang von Dop-

pelbindungen im neutralen ttmgn (127.7(2) und 127.9(2) pm) zu Einfachbindungen in [ttmgn][Br]<sub>4</sub> (138.5(3) und 140.3(3) pm) aufzeigen. Eine Folge des Entfernens von vier Elektronen aus dem Naphthalinsystem ist der Verlust an Planarität der C<sub>10</sub>-Einheit. Wie es aus der Abbildung 3.16 (b) ersichtlich ist, nimmt der C<sub>10</sub>-Ring in [ttmgn][Br]<sub>4</sub> eine Sessel-Konformation an. Die Möglichkeit, ein ttmgn<sup>4+</sup>-Tetrakation durch Oxidation von ttmgn mit Br<sub>2</sub> auszubilden, steht in scharfem Kontrast zu der Reaktivität von btmg<sub>n</sub>, welches nur als Dikation erhalten werden konnte.

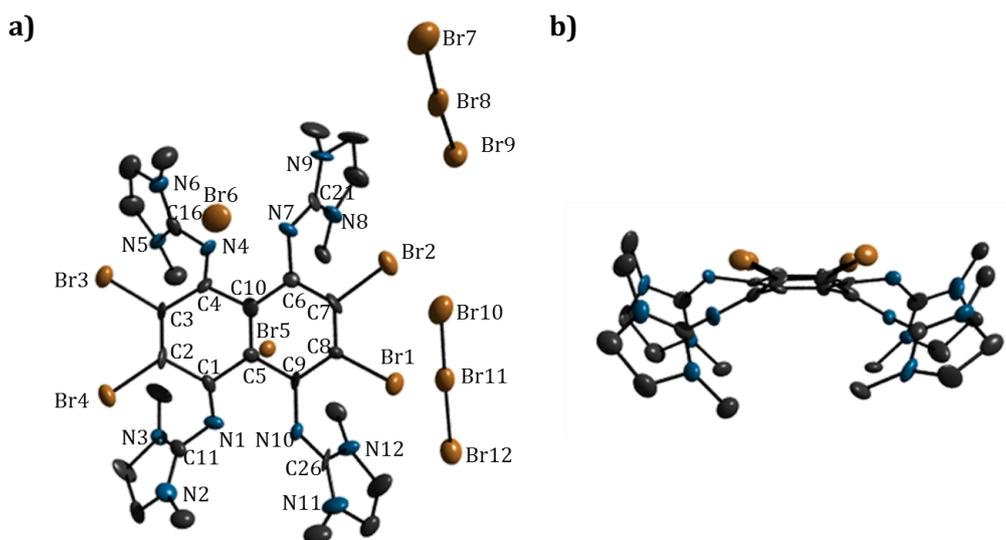


**Abbildung 3.20.** (a) Molekülstruktur von [ttmgn][Br]<sub>4</sub>. Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (b und c) Darstellung des zentralen nicht-planaren C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>-Gerüsts; zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. In (b) wurden die CH<sub>3</sub>-Gruppen und in (c) die C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten zur besseren Darstellung der Sessel-Konformation des C<sub>10</sub>-Rings weggelassen.

In einer weiteren Reaktion wurde die Reaktivität von tdmegn gegenüber Br<sub>2</sub> untersucht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des ausgefallenen Produkts wird eine Reihe an Signalen bei  $\delta = 2.88 - 3.91$  ppm beobachtet. Diese Signale weisen ein kompliziertes Kopplungsmuster auf und können den Methyl- und Ethylengruppen zugeordnet werden. Interessanterweise wurden keine Peaks im aromatischen Bereich gefunden, woraus auf eine Substitution durch Brom geschlossen werden konnte. Neben den NMR-spektroskopischen Daten konnte die Ausbildung eines vierfach substituierten Moleküls durch die Molpeaks im ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum bei 444.1 *m/z* von [Br<sub>4</sub>-tdmegn]<sup>2+</sup> mit der höchsten Intensität und bei 887.9 *m/z* von [Br<sub>4</sub>-tdmegn]<sup>+</sup> nachgewiesen werden. Das in CH<sub>3</sub>CN aufgenommene UV/Vis-Spektrum wird durch eine starke Bande bei 269 nm, die dem [Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion zugeordnet werden kann, dominiert.<sup>[116]</sup> Mit der Zeit verliert diese Bande langsam an

Intensität durch Zersetzung des  $[\text{Br}_3]^-$ -Anions zu  $\text{Br}_2$  und  $\text{Br}^-$ . Besonders auffällig ist, dass die für das neutrale tdmegn charakteristische Absorptionsbande bei 385 nm verschwunden ist, was wahrscheinlich auf die hohe Intensität der Bande von  $[\text{Br}_3]^-$  zurückzuführen ist, die alle Banden der oxidierten Spezies übertrifft. Die erhaltenen Ergebnisse aus den NMR-, IR- und UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen signalisieren eine massive Veränderung in der elektronischen Struktur von tdmegn bei der Oxidation.

Aus der Reaktionslösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  konnten über Nacht nadelförmige braune Kristalle von  $[\text{Br}_4\text{-tdmegn}][\text{Br}_3]_2[\text{Br}]_2$  für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die kristallografischen Daten stehen gut im Einklang mit den Ergebnissen der vorher verwendeten Analytikmethoden und zeigen wiederum, dass im Fall von tdmegn die Oxidation mit  $\text{Br}_2$  zum vierfach oxidierten Liganden führte. Die Kristallstruktur von  $[\text{Br}_4\text{-tdmegn}][\text{Br}_3]_2[\text{Br}]_2$  ist in Abbildung 3.21 wiedergegeben. Abbildung 3.21 (b) hebt die gewölbte Form des zentralen  $\text{C}_{10}\text{Br}_4$ -Gerüsts hervor. Die C–C-Bindungsängen innerhalb der zentralen  $\text{C}_{10}$ -Einheit variieren im Bereich von 132.6(2) (C2–C3) und 151.4(2) (C1–C2) pm. Die C1–N1- und N4–C4-Bindungsängen betragen jeweils 129.2 und 131.5 pm und sind somit kürzer als die N1–C11- und N4–C16-Abstände von 138.8 und 135.0 pm, die vor der Oxidation N=C-Doppelbindungscharakter aufwiesen. Daraus folgend trägt jede der beiden Guanidinyllgruppen auf der "linken Seite" formal eine positive Ladung, die in den N2–C11–N3- und N5–C16–N6-Atomgruppen delokalisiert ist. Hingegen zeigen



**Abbildung 3.21.** (a) Molekülstruktur von  $[\text{Br}_4\text{-tdmegn}][\text{Br}_3]_2[\text{Br}]_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalinenebene.

beide „rechtsseitige“ Guanidinyleinheiten der in Abbildung 3.21 dargestellten Struktur deutlich unterschiedliche Bindungsparameter. Die N7–C6- und N10–C9-Bindungslängen von 140.1 und 143.2 pm sind wesentlich länger als die N1–C1- und N4–C4-Bindungen. Damit bleiben die N7–C21- und N10–C26-Abstände von 133.1 und 132.3 pm relativ kurz. Daraus lässt sich schließen, dass nur zwei Guanidinylgruppen, die in *para*-Position zueinander stehen, oxidiert werden können. Die beiden verbleibenden positiven Ladungen scheinen in einigen der C-Atome des zentralen C<sub>10</sub>-Rings delokalisiert zu sein. Diese Situation unterscheidet sich von der in [ttmgn][Br]<sub>4</sub>, in welchem alle vier Guanidinylgruppen nahezu identisch sind.

Um weitere Informationen zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen für das freie Tetrakation [Br<sub>4</sub>-tdmegn]<sup>4+</sup> durchgeführt. In Tabelle 3.5 sind die

**Tabelle 3.5.** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von [Br<sub>4</sub>-tdmegn][Br<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Br]<sub>2</sub> und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur des Tetrakations [Br<sub>4</sub>-tdmegn]<sup>4+</sup> (B3LYP/6-311G\*\*).

	exp.	theor.		exp.	theor.
N1–C1	129.2(16)	127.8	C3–C4	144.2(16)	148.8
N1–C11	138.8(16)	137.9	C4–C5	150.7(16)	150.1
N2–C11	136.4(15)	133.2	C5–C6	141.1(16)	150.2
N3–C11	134.6(17)	132.9	C5–C10	134.7(18)	135.4
N4–C4	131.5(14)	127.8	C6–C7	140.8(17)	148.8
N4–C16	135.0(15)	137.9	C7–C8	137.2(18)	135.8
N5–C16	134.5(15)	133.2	C8–C9	138.5(15)	148.8
N6–C16	133.1(17)	132.9	C9–C10	145.2(15)	150.1
N7–C6	140.1(15)	127.8	Br7–Br8	247.8(3)	-
N7–C21	133.1(15)	137.9	Br8–Br9	255.2(3)	-
N8–C21	130.5(17)	133.2	Br10–Br11	246.7(3)	-
N9–C21	134.3(16)	132.9	Br11–Br12	263.1(3)	-
N10–C9	143.2(15)	127.8	C1–N1–C11	125.1(11)	130.97
N10–C26	132.3(14)	137.9	C4–N4–C16	126.7(11)	130.98
N11–C26	134.0(18)	133.2	C6–N7–C21	124.7(10)	130.98
N12–C26	131.4(16)	132.9	C9–N10–C26	124.3(9)	130.97
C2–Br1	187.8(12)	188.1	N2–C11–N3	113.2(11)	113.04
C3–Br2	187.6(11)	188.1	N5–C16–N6	112.4(11)	113.04
C7–Br3	188.4(11)	188.1	N8–C21–N9	112.6(11)	113.03
C8–Br4	189.3(11)	188.1	N11–C26–N12	112.8(11)	113.04
C1–C2	151.4(15)	148.8	Br7–Br8–Br9	175.47(10)	-
C1–C10	147.3(15)	150.1	Br10–Br11–Br12	179.97(9)	-
C2–C3	132.6(17)	135.8			

experimentell ermittelten Strukturdaten von  $[\text{Br}_4\text{-tdmegn}][\text{Br}_3]_2[\text{Br}]_2$  sowie die berechneten Werte für das Tetrakation  $[\text{Br}_4\text{-tdmegn}]^{4+}$  aufgeführt. B3LYP/6-311G\*\*-Rechnungen ergeben gleiche Bindungslängen für die vier Guanidinyllgruppen im freien Tetrakation. Die N1–C1-, C4–N4-, N7–C6- und C9–N10-Bindungen liegen bei 127.8 pm und sind somit kürzer als die N1–C11-, C16–N4-, N7–C21- und N10–C26-Abstände (137.9 pm). Der Unterschied in den Strukturen kann durch Kristallpackungseffekte sowie durch Polarisierungseffekte in Anwesenheit von  $[\text{Br}_3]^-$ - und  $\text{Br}^-$ -Anionen verursacht werden.

Die erfolgreiche Synthese von  $[\text{Br}_4\text{-tdmegn}][\text{Br}_3]_2[\text{Br}]_2$  kann als wichtiger Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung der Klasse der GFA dienen. Ausgehend von dieser Verbindung können neue halogenhaltige Derivate durch Reduktion gegebenenfalls mit anschließender Substitution der Bromatome durch weitere funktionelle Gruppen synthetisiert und charakterisiert werden. Nach dieser Syntheseroute wurde eine Reihe von GFA basierend auf *ttmgb* und *tdmegb* mit verschiedenen Substituenten (z.B.  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{I}$ ) bereits in unserem Arbeitskreis hergestellt und vollständig charakterisiert.<sup>[21]</sup>

### 3.1.5 Guanidinborane als frustrierte Lewis-Paare (FLP)

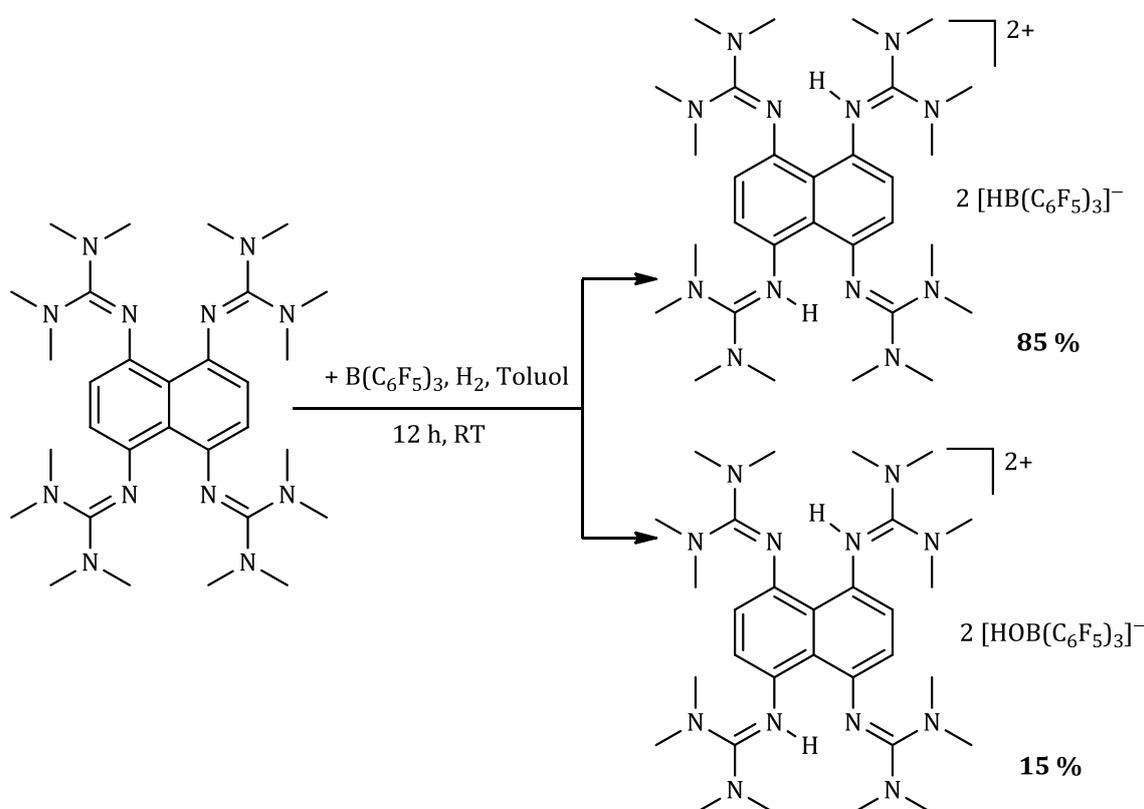
Angesichts des wachsenden Erfolgs beim Einsatz von FLP zur Aktivierung starker Bindungen sind diese in den letzten Jahren wieder verstärkt in das Zentrum des Interesses gerückt. Entscheidend für die Ausbildung eines frustrierten Lewis-Paars ist eine geeignete Kombination aus einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base, bei denen aufgrund sterischer Abschirmung die Bildung eines klassischen Lewis-Säure-Base-Adduktes verhindert wird.<sup>[117]</sup> Besondere Aufmerksamkeit hat die Anwendung von FLP in der heterolytischen Wasserstoffspaltung erlangt.<sup>[118]</sup> Bemerkenswert ist an dieser Stelle, dass viele dieser Reaktionen umkehrbar sind. Dies eröffnet vielversprechende Perspektiven für die Entwicklung neuer nichtmetallischer Katalysatoren in Hydrierungsreaktionen und in der Wasserstoffspeicherung. In letzter Zeit erschienen zahlreiche Berichte, bei denen verschiedene Kombinationen aus sperrigen Boranen mit voluminösen Phosphinen,<sup>[119,120,121,122]</sup> stickstoffhaltigen Heterocyclen bzw. Carbenen<sup>[123,124]</sup> und Aminen<sup>[125]</sup> als FLP zum Einsatz kommen.

Im Jahre 2009 wurde von Abacilar das erste frustrierte Lewis-Paar, das Guanidinspezies enthält, vorgestellt und seine Anwendung für die Aktivierung von H–H-Bindungen gezeigt.<sup>[126,127]</sup> Dazu wurden *btmgn* und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Toluol vorgelegt und unter Wasserstoffatmosphäre gerührt, wobei  $[\text{btmgnH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  entstand. Werden die entsprechende Aminoverbindung DMAN und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zusammen in einer Lösung vorgelegt, so führt es zur Bildung eines Salzes  $[\text{tmp}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ( $\text{tmp}^+$  - 1,1,3-Trimethyl-2,3-dihydroperimidin-1-iumkation).<sup>[128]</sup> Dies zeigt, dass

die basischen Zentren nicht stark genug durch die Methylgruppen abgeschirmt sind, um die Bildung höherer Aggregate zu vermeiden.

In dieser Arbeit sollte die Klasse der FLP um eine Guanidinboran-Spezies, aufgebaut aus  $\text{ttmgn}$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , erweitert und das Vermögen dieses Systems die Bindung im  $\text{H}_2$ -Molekül zu spalten untersucht werden.

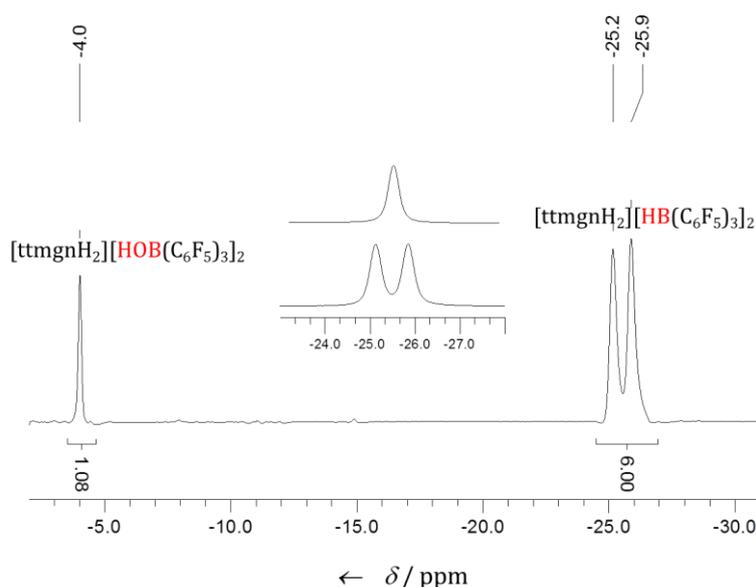
Die stöchiometrischen Mischungen aus  $\text{ttmgn}$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wurden in verschiedenen Lösungsmitteln mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Da in jedem Lösungsmittel unterschiedliches Verhalten beobachtet wurde, ist die Wahl des geeigneten Lösungsmittels für den Einsatz des untersuchten Guanidinborans als FLP entscheidend. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bereits nach dem Vermischen beider Verbindungen mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine Protonierung des Liganden (vermutlich durch Lösungsmittel) beobachtet. In  $\text{CH}_3\text{CN}$  weisen die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{ttmgn}$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  auf die Bildung eines  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  Komplexes hin.<sup>[129]</sup> Werden beide Verbindungen zusammen in Toluol vorgelegt, zeigen die NMR-Spektren keine Veränderungen im Vergleich zu den Stammverbindungen, was dem Konzept der FLP entspricht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind zwei Peaks bei  $\delta = 2.5$  und  $6.3$  ppm sichtbar, die jeweils den Guanidinygruppen und den aromatischen Protonen des Liganden zugeordnet werden



**Abbildung 3.22.** Heterolytische Wasserstoffspaltung durch ein Guanidinboran als frustriertes Lewis-Paar.

können. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sieht man ein breites Signal bei  $\delta = 61.1$  ppm, das dem B-Atom in  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zugeschrieben werden kann. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Resonanzen bei  $\delta = -128.7$ ,  $-141.9$  und  $-160.1$  ppm, welche von den Fluoratomen des Borans stammen.

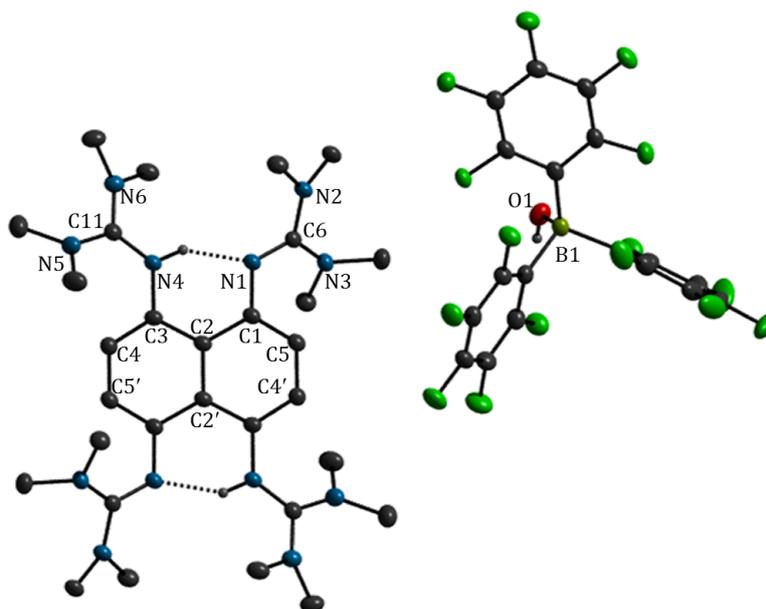
Als nächstes sollte dieses System auf seine Anwendbarkeit zur Wasserstoffaktivierung getestet werden. Da in Toluol keine Reaktionen eingetreten sind, wurde das untersuchte Guanidinboran, das aus  $\text{ttmgn}$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  besteht, als Toluollösung für weitere Experimente eingesetzt. Beide Substanzen wurden vor der Reaktion durch Sublimation gereinigt und in der Glovebox vermischt. Anschließend wurde in eine Toluollösung dieses Gemisches Wasserstoffgas für 15 Minuten eingeleitet. Währenddessen veränderte sich die Farbe von grün nach gelb. Die Reaktion wurde bei einem Wasserstoffdruck von 1 atm und RT durchgeführt. Die anschließend aufgenommenen  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren deuten darauf hin, dass die gewünschte Reaktion mit Ausbildung von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  tatsächlich stattgefunden hat, wobei  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  als Nebenprodukt entstanden ist. Die schematische Darstellung der Reaktion ist in Abbildung 3.22 zu sehen. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta = 4.0$  ppm, welches vom B-Atom der HO–B-Bindung stammt, und ein Dublett bei  $\delta = -25$  ppm ( $J_{\text{BH}} = 92.5$  Hz), das durch  $^1\text{H}$ -Entkopplung des  $^{11}\text{B}$ -Spektrums in ein Singulett übergeht und dadurch dem B-Atom der H–B-Bindung zugeordnet werden kann. Das Integral der Peaks zeigt, dass die Reaktionsprodukte im Verhältnis 6.0 : 1.1 (85 % : 15 %) vorhanden sind. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der erhaltenen Reaktionsmischung ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind ebenfalls die Peaks zweier Spe-



**Abbildung 3.23.**  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (kleine Abbildung) der erhaltenen Produkte der Wasserstoffaktivierung (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT).

zies zu erkennen. So liegen Signale der Fluoratome von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  bei  $\delta = -134.6$  (*o*-F),  $-164.9$  (*p*-F) sowie  $-168.2$  (*m*-F) ppm und von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  bei  $\delta = -136.6$  (*o*-F),  $-164.1$  (*p*-F) und  $-167.9$  (*m*-F) ppm vor. Aus den erhaltenen NMR-Spektren geht eindeutig hervor, dass das untersuchte System Wasserspuren enthält. Als mögliche Wasserquellen kommen sowohl unvollständig getrocknetes Lösungsmittel als auch die eingesetzten Feststoffe und das Wasserstoffgas in Frage. Obwohl ttmgn und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  jeweils frisch sublimiert eingesetzt wurden und das Wasserstoffgas zum Trocknen durch jeweils eine Säule mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  strömte, kann das Vorhandensein von Wasserspuren nicht ausgeschlossen werden.

Die anschließende Auftrennung der Reaktionsprodukte gestaltete sich schwierig, da  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  sehr luft- und wasserempfindlich ist und weitere Behandlungen immer zur Zersetzung der erhaltenen Verbindung führten. Die Versuche, das gewünschte Produkt aus der Reaktionslösung auszukristallisieren, blieben leider erfolglos. Dabei stellte sich heraus, dass  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  anscheinend ein besseres Kristallisationsvermögen besitzt als  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ . Einkristalle von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  ließen sich innerhalb von drei Tagen aus der Toluollösung des Gemisches erhalten. Abbildung 3.24 zeigt einen Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ . Die Verbindung kristallisiert in Form von gelben Nadeln, in der triklinen Raumgruppe P1. Der kationische Teil des Moleküls stellt die zweifach protonierte Form von ttmgn dar, deren Struktur ausführlich in Kapitel 3.1.3 diskutiert wurde.



**Abbildung 3.24.** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das untersuchte Guanidinboran einen Vertreter der FLP darstellt, welches erfolgreich zur heterolytischen Wasserstoffspaltung eingesetzt werden kann, selbst wenn die Versuche  $[\text{ttmgnH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  in reiner Form zu bekommen fehlgeschlagen sind.

### 3.1.6 Untersuchung der Reaktivität der Liganden mit $\text{S}_8$ und $\text{S}_2\text{Cl}_2$

Arbeiten der Gruppe von Ragona *et al.* demonstrierten, dass Reaktionen von N-heterocyclischen Diiminopyridin-Liganden mit Chalkogendihalogeniden zu stabilen Salzen dikationischer Schwefel- und Selenverbindungen führen.<sup>[130,131,132]</sup> Diese Substanzen dienen als potenziell mächtige Reagenzien für eine Vielzahl von stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen, daher sind ihre Struktur sowie ihre möglicherweise ungewöhnlichen Reaktivitäten von besonderem Interesse. Dies gab den Anlass die Reaktivität von *ttmgn* und *tdmgn* gegenüber Schwefel und Dischwefeldichlorid zu untersuchen. Im Mittelpunkt stand dabei die Frage, ob *ttmgn* und *tdmgn* zur Ausbildung analoger Komplexe befähigt sind und ob andere Reaktionen (z.B. im Falle von Dischwefeldichlorid eine Substitution durch Chloratome am aromatischen Ring) eintreten können.

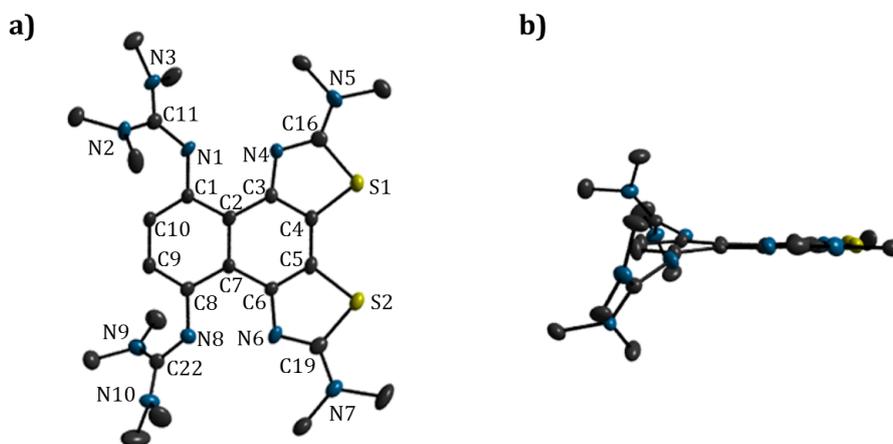
#### 3.1.6.1 Umsetzung von *ttmgn* und *tdmgn* mit $\text{S}_8$

Zuerst wurde die Umsetzung von *ttmgn* mit Schwefel bei RT untersucht. Die Reaktion wurde in verschiedenen Lösungsmitteln ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol) durchgeführt. Die Menge des eingesetzten Schwefels wurde dabei variiert (1, 4, 8 Äq. und Überschuss). Während der Reaktion trat jeweils eine Farbänderung von gelb nach orange auf. Nach 24 Stunden Rühren bei RT war aus der Reaktionsmischung ein brauner Niederschlag ausgefallen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowohl vom Niederschlag als auch der überstehenden Lösung zeigen jeweils drei Singulets bei  $\delta = 2.8$  (48H,  $\text{CH}_3$ ), 6.5 (4H), 14.5 (2H) ppm. Da die Peaks der Methylgruppen und Aromatenprotonen im Vergleich zu denen des freien Liganden eine Tieffeldverschiebung aufweisen und ein neues Signal bei  $\delta = 14.5$  ppm auftritt, das charakteristisch für die bei Protonenschwämmen aufgenommenen Protonen ist, konnten die Resonanzen dem protonierten Liganden zugeordnet werden. Röntgenstrukturanalysen von den aus der Toluollösung erhaltenen Kristallen bestätigen das Vorhandensein protonierter Spezies und zeigen gleichzeitig die Ausbildung des  $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ -Anions als Gegenion. Die Ergebnisse dieser Reaktion deuten auf die Anwesenheit von Wasser Spuren oder Sauerstoff im Reaktionsraum hin.

In weiteren Experimenten wurde versucht alle möglichen Wasserquellen zu beseitigen. Dies gelang erst nachdem der Schwefel vor dem Einsetzen frisch sublimiert wurde. Die analogen Umsetzungen von *ttmgn* und *tdmgn* mit elementarem Schwefel wurden unter den gleichen Bedingungen nochmals durchgeführt. In den

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der ausgefallenen Feststoffe weisen die Signale der Methylgruppen und der aromatischen Protonen in beiden Fällen eine Tieffeldverschiebung auf, allerdings ohne das Auftreten der zusätzlichen Peaks. Somit könnte es sich bei den isolierten Reaktionsprodukten um zweifach oxidierte Liganden handeln. Weitere Analytik lieferte leider keine eindeutigen Hinweise auf die Zusammensetzung der synthetisierten Spezies. Lösungsmittel und Menge des eingesetzten Schwefels beeinflussten die Reaktion nicht.

Wird die gleiche Reaktion bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, kommt es zur Bildung anderer Produkte. Zuerst erfolgte die Umsetzung von ttmgn mit 4 Äquivalenten Schwefel in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung braun verfärbte und ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und der weiteren Analytik unterzogen. Die ersten Aussagen über die entstandenen Verbindungen waren möglich, nachdem durch das Eindiffundieren des Toluols in die Reaktionslösung Kristalle erhalten wurden. Dabei handelte es sich um ein Molekül des Liganden bei dem zwei  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  abgespalten wurden und stattdessen zwei Schwefelatome an die quartären Kohlenstoffatome der Guanidinyllgruppen sowie die Kohlenstoffatome des Naphthalinrings verbrückend koordiniert sind. In Abbildung 3.25 ist die Molekülstruktur der auskristallisierten Spezies wiedergegeben.

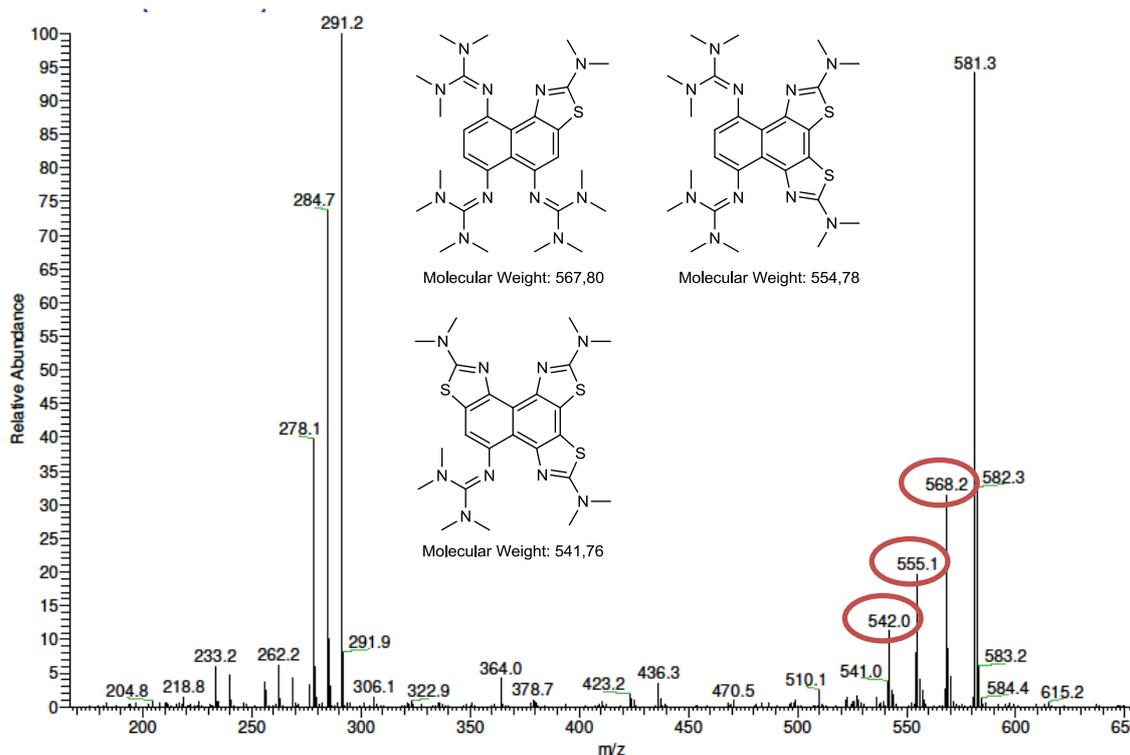


**Abbildung 3.25.** (a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgnS}_2\text{-}2\text{HN}(\text{CH}_3)_2]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalinebene.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P\ 2/n$ . Die Schwefelatome sind jeweils an zwei Kohlenstoffatome gebunden, wobei ein Ringschluss zum fünfgliedrigen Schwefel-Heterozyklus stattgefunden hat. Die C–C-Bindungslängen des Aromatensystems variieren zwischen  $144.8(5)$  (C1–C10) und  $135.2(5)$  (C2–C7) pm und zeigen damit nur eine kleine Abweichung von den Werten für den neutralen

Liganden (siehe Kapitel 3.1.2), d. h. durch den Einbau des Schwefels bleibt das aromatische System intakt. Der C4–C5-Abstand ist mit 142.5(6) pm etwas verlängert im Vergleich zum freien *ttmgn* (138.9(2) pm). Die N1–N4- und N8–N6-Abstände sind mit jeweils 266.5(4) und 264.2(4) pm in Folge der Komplexbildung kürzer als bei *ttmgn* (271.7(2) und 268.8(2) pm). Die C–S-Bindungslängen betragen jeweils 176.3(4) (C16–S1), 172.3(4) (C4–S1), 174.1(5) (C19–S2) und 172.6(4) (C5–S2) pm.

Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie die Massenspektren lieferten Hinweise auf die Entstehung mehrerer schwefelhaltiger Spezies. In Abbildung 3.26 sind ein ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum der erhaltenen Produkte aus der Umsetzung von *ttmgn* mit 4 Äquivalenten des elementaren Schwefels in CH<sub>3</sub>CN sowie die Verbindungen, denen die Signale im Spektrum zugeordnet werden können, gezeigt. Der Peak bei 568.2 *m/z* stammt wahrscheinlich von der Spezies mit nur einem eingebauten Schwefelatom, die Peaks bei 555.1 und 542.0 *m/z* gehören zu den Fragmenten mit jeweils zwei und drei koordinierten Schwefelatomen. Zudem sind weitere Signale bei 581.3 und 291.2 *m/z* im betrachteten Massenspektrum vorhanden, die dem neutralen Liganden zugeschrieben werden können. Das Vorliegen des neutralen *ttmgn* im ausgefallenen Feststoff weist darauf hin, dass die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist. Auch durch die Variation der Temperatur, des Lösungsmittels (CH<sub>3</sub>CN, Toluol, DMF) und der Reaktionszeit sowie durch



**Abbildung 3.26.** ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum (CH<sub>3</sub>CN) der erhaltenen Produkte aus der Umsetzung von *ttmgn* mit 4 Äquivalenten des elementaren Schwefels.

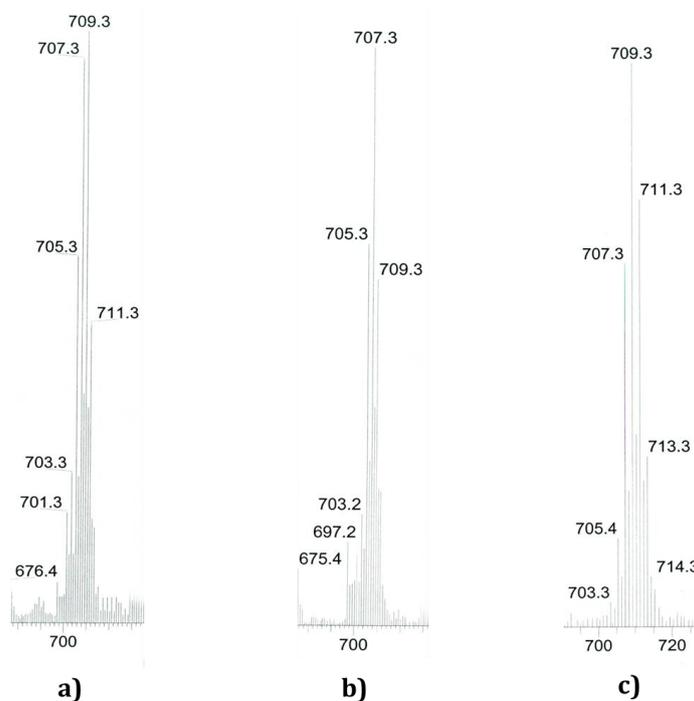
die Zugabe eines Überschusses an Schwefel konnte kein vollständiger Umsatz erreicht werden. In den weiteren ESI<sup>+</sup>-Massenspektren konnten verschiedene Muster von intensiven Signalen bei 568.2, 555.1, 542.0 und 528.1 *m/z* beobachtet werden, die jeweils von den Fragmenten [ttmgnS-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [ttmgnS<sub>2</sub>-2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [ttmgnS<sub>3</sub>-3HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [ttmgnS<sub>4</sub>-4HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] stammen. Eine Trennung und vollständige Charakterisierung des Produktgemisches gelang nicht.

Als nächstes sollte die Reaktivität des verbrückten Analogons gegenüber Schwefel bei 80 °C untersucht werden. Hierzu wurden Ansätze von tdmegn mit jeweils 1, 2, 3, 4 Äquivalenten und einem Überschuss an Schwefel durchgeführt, wobei sich rotbraune Niederschläge nach 20 h Rühren im absoluten CH<sub>3</sub>CN bildeten. In diesem Fall lieferten anschließende massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen keine eindeutigen Hinweise auf die Identität der entstandenen Reaktionsprodukte. Während in den ESI<sup>+</sup>-Massenspektren ausschließlich die Molpeaks bei 573 und 287 *m/z* für [M + H]<sup>+</sup> und [M + 2H]<sup>2+</sup> zu identifizieren sind, weisen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ein kompliziertes Kopplungsmuster der Methyl- und Ethylengruppen auf. Zudem sind weitere Signale im aromatischen Bereich vorhanden. Im Vergleich zu den Signalen im aliphatischen Bereich ist deren Intensität sehr gering, wodurch die Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erschwert ist.

### 3.1.6.2 Umsetzung von ttmgn und tdmegn mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

In weiteren Experimenten wurde die Reaktivität von ttmgn und tdmegn gegenüber Dischwefeldichlorid untersucht. Dazu wurden die gerade erwähnten Liganden mit verschiedenen Mengen des schwefelhaltigen Reagenzes bei RT und 80 °C im absoluten CH<sub>3</sub>CN umgesetzt. Dass eine Reaktion stattgefunden hat, wurde durch sofortige dunkelrote Verfärbung der Reaktionslösung nach der Zugabe des Dischwefeldichlorids angezeigt. In beiden Fällen konnte nach 1 h Rühren die Bildung eines weinroten Niederschlags beobachtet werden. Dieser wurde abfiltriert und die zurückbleibende Reaktionslösung im Gefrierschrank aufbewahrt, wobei über Nacht nochmals brauner Feststoff ausfiel. Nach erneuter Filtration wurden beide Fraktionen des ausgefallenen Rückstands mithilfe NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. Auffällig ist, dass alle Fraktionen nahezu identische <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ergeben. Bei der Umsetzung von ttmgn mit Dischwefeldichlorid sind viele Signale bei  $\delta = 2.67 - 3.46$  ppm zu sehen, die den Methylgruppen zugeschrieben werden können. Auch im Aromatenbereich sind mehrere Peaks bei  $\delta = 7.18 - 7.80$  ppm zu beobachten. Ausgehend davon kann behauptet werden, dass bei der Reaktion nicht ein Produkt sondern eine Mischung diverser Spezies angefallen ist. In den ESI<sup>+</sup>-Massenspektren zeigten sich mehrere Signale, allerdings war eine Identifizierung der Reaktionsprodukte durch die *m/z*-Werte und das Isotopenmuster nicht möglich.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von tdmegn mit Dischwefeldichlorid erhalten. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der ausgefallenen Feststoffe sieht man Signale bei  $\delta = 2.84 - 2.86$  ppm sowie bei  $\delta = 3.71 - 3.76$  ppm, deren Integrale im Verhältnis 1.5 : 1 zueinander stehen und somit den 24 Methyl- bzw. 16 Ethylenprotonen des Liganden zugeordnet werden können. Die chemischen Verschiebungen dieser Peaks stimmen mit denen der oxidierten Spezies  $[\text{Br}_4\text{-tdmegn}][\text{Br}_3]_2[\text{Br}]_2$  überein. Da im Aromatenbereich kaum Signale erkennbar sind, konnte von einer Substitution der entsprechenden Protonen ausgegangen werden. Die NMR-Spektren erlauben jedoch keine eindeutigen Rückschlüsse darauf, welches Element an ihre Stelle eingeführt wurde, denn Dischwefeldichlorid kann sowohl als Chlorierungs- als auch Schwefeltransferreagenz eingesetzt werden. Die von allen Fraktionen aufgenommenen ESI<sup>+</sup>-Massenspektren zeigen Signale im Bereich zwischen 705 und 713  $m/z$  mit einem Isotopenmuster welches für vier Chloratome charakteristisch ist. Ausschnitte aus den ESI<sup>+</sup>-Massenspektren sind in Abbildung 3.27 zu sehen. Dies könnte ein Hinweis auf das Vorliegen des vierfach chloresubstituierten Kations  $[\text{Cl}_4\text{-tdmegn}]^{x+}$  mit der exakten Masse von 705  $m/z$  sein, was mit den obigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gut übereinstimmen würde. Andererseits weisen die Peaks im Aliphatenbereich eine starke Tieffeldverschiebung auf, was auf eine Oxidation hinweist. Damit sollten die Signale des entsprechenden Kations in den Massenspek-



**Abbildung 3.27.** Ausschnitte aus den ESI<sup>+</sup>-Massenspektren ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) der bei der Umsetzung von tdmegn mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  erhaltenen Fraktionen. a). Umsetzung von ttmgn mit 4 Äq.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei RT, erste ausgefallene Fraktion – weinroter Feststoff. b). Umsetzung von ttmgn mit 4 Äq.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei RT, zweite nach 24 h ausgefallene Fraktion – violetter Feststoff. c). Umsetzung von ttmgn mit 4 Äq.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei 80 °C, schwarzer Feststoff.

tren bei niedrigeren  $m/z$  Werten auftreten. Des Weiteren wurden viele andere Peaks in Spektren detektiert, deren Zuordnung sich allerdings als schwierig erwies. Somit kann gesagt werden, dass es sich bei den isolierten Feststoffen um ein Gemisch handelt, darüber welche Spezies aber genau entstanden sind, konnten keine Aussagen getroffen werden.

Obwohl die Isolierung der einzelnen Produkte nicht erfolgreich war, konnte gezeigt werden, dass *ttmgn* und *tdmegn* reaktiv genug sind, um bereits bei RT mit elementarem Schwefel zu reagieren. Mithilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, dass bei den Umsetzungen von *ttmgn* und *tdmegn* mit elementarem Schwefel und Dischwefeldichlorid eine Reaktion stattfindet, selbst wenn eine Charakterisierung der entstandenen Spezies aufgrund der Entstehung mehrerer Reaktionsprodukte nicht möglich war.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die einzigartigen redoxaktiven und basischen Eigenschaften der im Abschnitt 3.1 vorgestellten GFA-4 *ttmgn* und *tdmegn* diese zu vielversprechenden Bauteilen für die Synthese neuer Koordinationsverbindungen machen. Auf den kommenden Seiten wird die Komplexchemie von *ttmgn* und *tdmegn* sowie einige Aspekte ihrer Anwendung zur Stabilisierung monoanionischer Polyhalogenide erläutert.

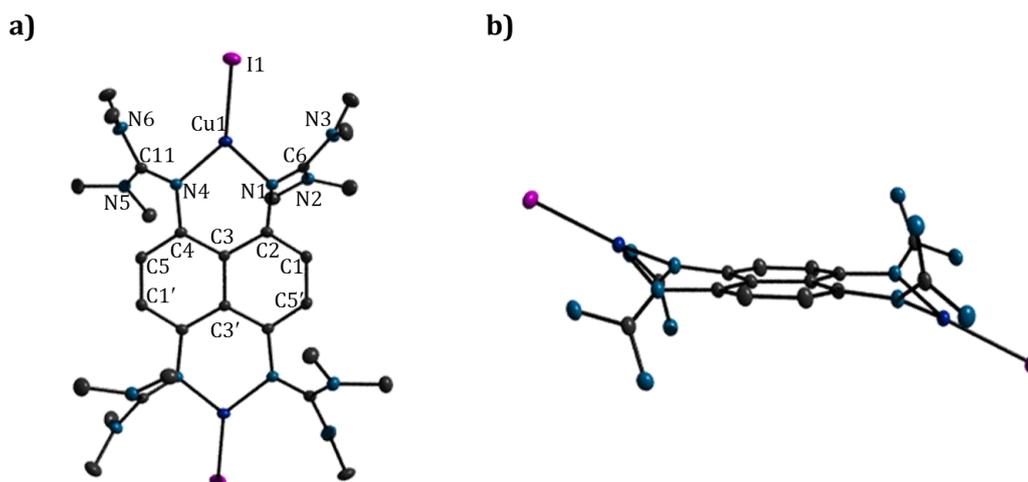
## 3.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Die erfolgreiche und vielseitige Anwendbarkeit von Komplexverbindungen basierend auf Guanidinliganden wurde in Kapitel 2.2.2 bereits ausführlich erläutert. Aufbauend auf den Ergebnissen dieser vorangegangenen Diskussion sollten die Liganden *ttmgn* und *tdmegn* weiter für die Darstellung neuer dinuklearer Komplexe mit Übergangsmetallen, sowie mit Elementen der 3. Hauptgruppe des Periodensystems umgesetzt werden. In diesem Abschnitt wird über die Synthese und Charakterisierung neutraler Cu(I)- und Co(II)- sowie kationischer B(III)- und Al(III)-Komplexe berichtet.

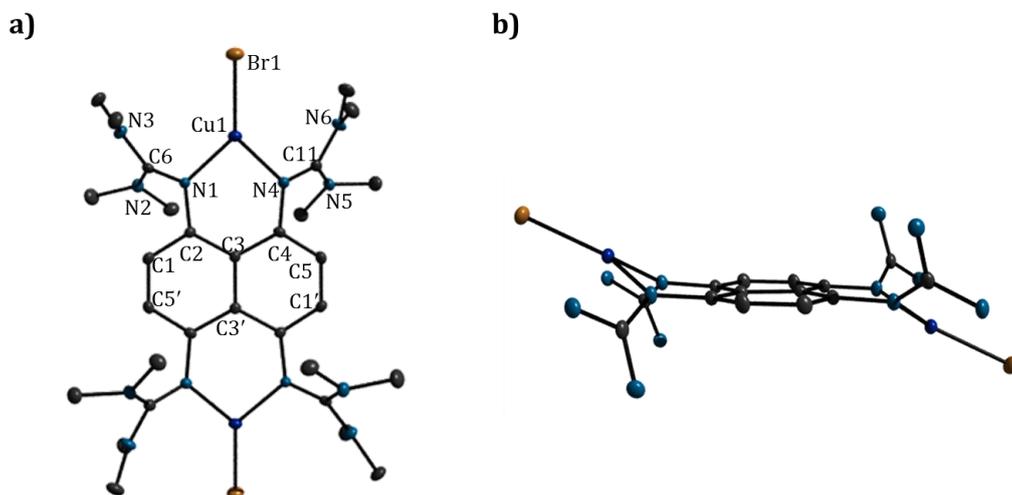
### 3.2.1 $[\mu\text{-ttmgn}(\text{CuI})_2]$ und $[\mu\text{-ttmgn}(\text{CuBr})_2]$

Die Darstellung von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  gelang durch Umsetzung des *ttmgn*-Liganden mit 2 Äquivalenten der entsprechenden Cu(I)-Halogensalze in absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Die intensiv grün gefärbten Reaktionslösungen wurden 15 min bei 80 °C unter einer Argonatmosphäre gerührt. Beide Komplexe kristallisierten aus ihren Reaktionslösungen beim Abkühlen auf RT in Form von plättchenförmigen grünen Kristallen aus, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die dadurch ermittelten Molekülstrukturen von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  sind jeweils in Abbildung 3.28 und Abbildung 3.29 wiedergegeben, die wichtigsten Strukturparameter finden sich in der Tabelle 3.6. Die beiden Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/n$ . Auffällig ist, dass sich die Metallatome nicht in der Ebene des Naphthalinsystems befinden, sondern *trans* zueinander stehen. Der Abstand des Cu-Atoms zur Naphthalinebene beträgt dabei in beiden Fällen 78.2 pm. Je zwei der Tetramethylguanidinygruppen nehmen eine *cis*-Konformation ein und sind somit auf der gleichen Seite der Aromatenebene. Bei beiden charakterisierten Cu(I)-Komplexen liegt eine verzerrte trigonal-planare Koordination des Zentralatoms vor. Dies wird durch deutlich unterschiedliche Cu–N-Bindungslängen ersichtlich (199.50(14) (Cu1–N1) und 200.56(14) (Cu1–N4) pm in  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  bzw. (199.31(16) (Cu1–N1) und 201.71(18) (Cu1–N4) pm in  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$ ). Die N1–Cu1–N4-Bisswinkel betragen jeweils 88.99° in  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  und 88.30° in  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  und liegen somit etwas über den Werten der homologen Komplexe  $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$  (83.45(8)°) und  $[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2]$  (82.89(12)°).<sup>[133]</sup> Die Ausbildung des sechsgliedrigen Metallzyklus führt im Vergleich zum freien Liganden (Mittelwert der C=N-Iminbindung und C–N-Aminbindung beträgt jeweils 128.05 und 139.40 pm in *ttmgn*) mit 132.7(2) (N1–C6), 132.4(2) (N4–C11) pm in  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  und 133.4(2) (N1–C6), 132.3(3) (N4–C11) pm in  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  zu einer Verlängerung der C=N-Iminbindungen und mit

137.0(2) (N2–C6), 135.3(2) (N3–C6), 136.4(2) (N5–C11), 136.8(2) pm (N6–C11) in [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>] und 137.2(3) (N2–C6), 135.1(3) (N3–C6), 136.4(3) (N5–C11), 136.7(3) pm (N6–C11) in [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>] zu einer Verkürzung der C–N–Aminbindungen innerhalb der Guanidinylgruppen. Dies kann als Beleg für eine Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb der Guanidinylgruppen gewertet werden. Der Einfluss der Komplexbildung auf die C–N–Aminbindungsängen, die den Aromatenring und die Guanidinylgruppen miteinander verbinden, ist vernach-



**Abbildung 3.28.** (a) Molekülstruktur von [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>]. Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalinebene.



**Abbildung 3.29.** (a) Molekülstruktur von [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>]. Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalinebene.

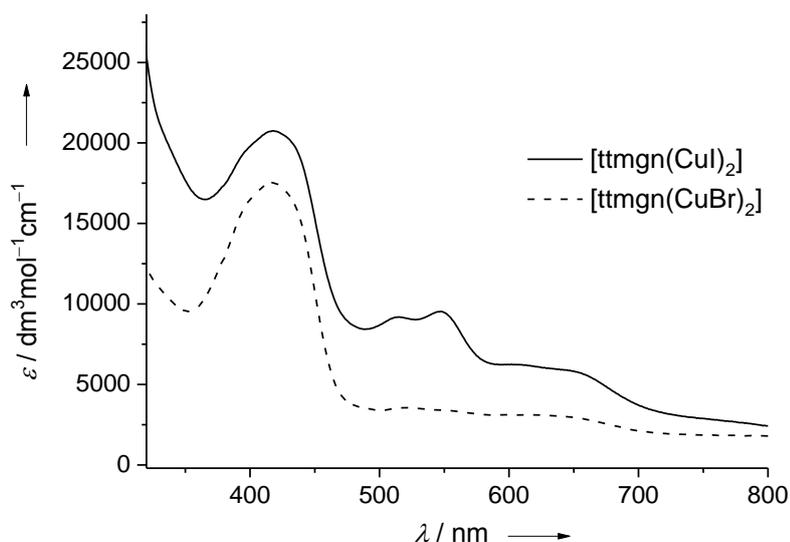
lässigbar klein. Im aromatischen Ringsystem sind die C–C-Bindungslängen annähernd gleich und liegen im erwarteten Bereich für aromatische Verbindungen. Die Cu–X-Abstände (X = I, Br) entsprechen mit 245.69(10) (Cu1–I1) und 230.41(9) (Cu1–Br1) pm denen in [ttmgb(CuI)<sub>2</sub>] mit 244.15(7) pm und in [ttmgb(CuBr)<sub>2</sub>] mit 228.80(8) pm.

Die beiden Komplexe sind in relativ guten Ausbeuten (um 50 %) in kristalliner Form erhältlich und können anschließend mittels NMR-, IR-, UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der neuen Koordinationsverbindungen sind jeweils zwei Singulets bei 2.77 und 6.03 ppm ([ttmgn(CuI)<sub>2</sub>]) bzw. bei 2.75 und 6.04 ppm ([ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>]) zu sehen. Diese stehen im Verhältnis 12 : 1 zueinander und können dementsprechend den 48 Protonen der Methylgruppen und den 4 aromatischen Protonen zugeordnet werden. Im Vergleich zum freien Liganden weisen diese Signale eine minimale Hochfeldverschiebung auf, die auf die elektronenziehende Wirkung der koordinierten Metallatome zurückzuführen ist. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wird im Vergleich zum freien Liganden eine starke koordinationsinduzierte Verschiebung des Signals der quartären Kohlenstoffatome (bei 163.81 in [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>] bzw. 163.12 ppm in [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>]) um etwa 10 ppm zu tiefem Feld beobachtet. Die Peaks der Methylgruppen zeigen im Gegensatz dazu nur eine schwache Hochfeldverschiebung und befinden sich bei 40.17 ([ttmgn(CuI)<sub>2</sub>]) und 39.87 ppm ([ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>]).

In den IR-Spektren der beiden Komplexe sind im Bereich zwischen 3006 und 2791 cm<sup>-1</sup> mehrere  $\tilde{\nu}(\text{C–H})$ -Streckschwingungen mit relativ geringen Intensitäten zu finden. Die zwei intensiven Banden der C=N- und C=C-Valenzschwingungen erscheinen bei 1529 und 1459 cm<sup>-1</sup> in [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>] und bei 1525 und 1462 cm<sup>-1</sup> in [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>]. Sie liegen daher im Vergleich zum freien Liganden (bei 1612 und 1560 cm<sup>-1</sup>) im Bereich niedrigerer Wellenzahlen. Die IR-Spektren weisen unterhalb von 1400 cm<sup>-1</sup> zahlreiche Absorptionen mittlerer Intensität auf, weshalb eine eindeutige Zuordnung der auftretenden Schwingungsbanden nicht möglich ist.

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Komplexe ergab jeweils lediglich drei Absorptionsmaxima. Die stärkste Absorption im freien Liganden (394 nm) erfährt durch die Komplexbildung eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen. Sie erscheint in beiden Verbindungen bei 420 nm und kann den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des aromatischen Systems zugeschrieben werden. Die weiteren Absorptionsbanden treten bei 547 und 647 nm in [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>] und bei 548 und 641 nm in [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>] auf und sind unterschiedlich stark ausgeprägt. Die UV/Vis-Spektren der Cu(I)-Komplexe in CH<sub>3</sub>CN sind in Abbildung 3.30 dargestellt.

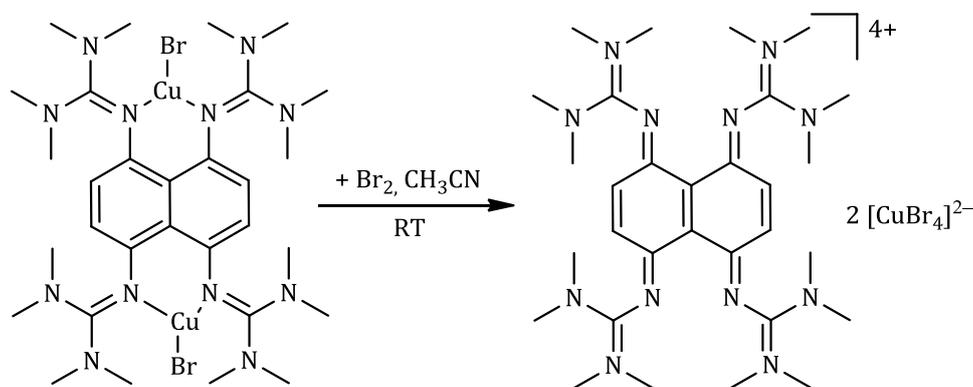
In den ESI<sup>+</sup>-Massenspektren sind die Molekülpeaks der Komplexe nicht zu finden, dafür sind verschiedene Fragmente, die durch Abspaltung einer NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe aus den Koordinationsverbindungen entstanden sind, detektiert worden.



**Abbildung 3.30.** UV/Vis-Spektren von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Die Daten der CHN-Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten Werten überein und bestätigen damit zusätzlich die Identität und Reinheit der hergestellten Komplexe.

Aufbauend auf der erfolgreichen Synthese von  $\{[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]_2\}_n$ , bei der das Produkt durch die Oxidation des entsprechenden Cu(I)-Komplexes mit  $\text{I}_2$  gebildet wurde, wurde zunächst versucht unter den gleichen Reaktionsbedingungen die dargestellten Komplexe mit  $\text{I}_2$  zu oxidieren. Die Lösungen verfärbten sich sofort nach der Zugabe des Oxidationsmittels dunkelbraun. NMR-spektroskopische Daten wiesen auf die Bildung mehrerer Spezies hin, wodurch eine Interpretation erschwert war. Die Isolierung der einzelnen Reaktionsprodukte sowie die Auftrennung des Gemisches sind leider nicht gelungen. In einer Reihe von weiteren Oxidationsversuchen wurde die Verbindung  $[\text{ttmgn}][\text{CuBr}_4]_2$ , als das Produkt der Um-

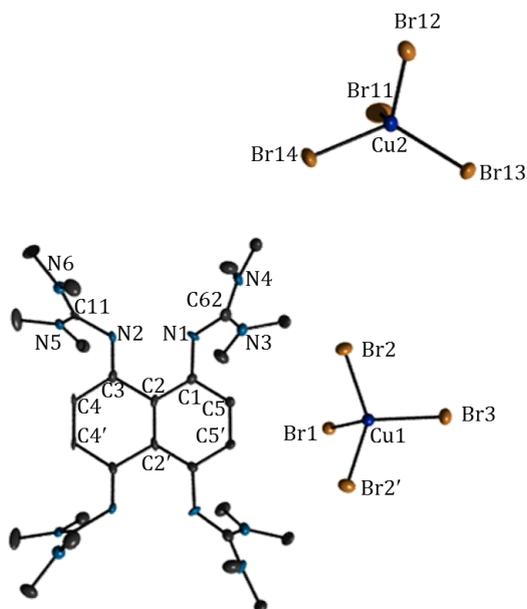


**Abbildung 3.31.** Oxidation von  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

setzung von  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  mit  $\text{Br}_2$  isoliert. Die schematische Darstellung der Reaktion ist in Abbildung 3.31 zu sehen. Die Reaktion wurde bei RT durchgeführt, wobei sich die Farbe der Lösung sofort nach der Zugabe des Broms von gelb nach dunkelbraun änderte. Im Zuge der Reaktion werden Cu(I) zu Cu(II) und ttmgn zu  $\text{ttmgn}^{4+}$  oxidiert.

Die für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle konnten in Form brauner Plättchen aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.32 wiedergegeben. Die strukturellen Daten dieser Verbindung sowie die Strukturparameter von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  sind zu Vergleichszwecken ebenfalls in Tabelle 3.6 aufgeführt. Aus Abbildung 3.23 geht eindeutig hervor, dass die direkten Bindungen zwischen dem oxidierten ttmgn und den Metallionen nicht mehr vorhanden sind. Das Vorliegen des vierfach oxidierten Liganden in der Elementarzelle wird durch die C=N-Imin- und Aminbindungen sowie die C–C-Bindungen des aromatischen Rings bestätigt, die in guter Übereinstimmung mit denen in  $[\text{ttmgn}][\text{Br}]_4$  stehen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung erkennt man erneuter zwei Singulets bei  $\delta = 3.26$  (48H,  $\text{CH}_3$ ) und  $7.44$  (4H) ppm, die im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschoben sind. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird das Signal der Methylgruppen bei  $\delta = 42.05$  ppm sowie das Signal des quartären Kohlenstoffs bei  $\delta = 162.19$  ppm detektiert. Dies liegt im für die vierfach oxidierte Spezies erwarteten Bereich. Die



**Abbildung 3.32.** Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}][\text{CuBr}_4]_2$ . Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome.

**Tabelle 3.6.** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>], [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>] und [ttmgn][CuBr<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

[ttmgn(CuI) <sub>2</sub> ]		[ttmgn(CuBr) <sub>2</sub> ]		[ttmgn][CuBr <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	
Cu1–N1	199.50(14)	Cu1–N1	199.31(16)	-	-
Cu1–N4	200.56(14)	Cu1–N4	201.71(18)	-	-
N1–C2	141.6(2)	N1–C2	141.4(2)	N1–C1	140.2(7)
N1–C6	132.7(2)	N1–C6	133.4(2)	N1–C62	136.6(8)
N2–C6	137.0(2)	N2–C6	137.2(3)	N3–C62	133.8(1)
N3–C6	135.3(2)	N3–C6	135.1(3)	N4–C62	133.7(1)
N4–C4	142.50(19)	N4–C4	142.4(3)	N2–C3	127.6(8)
N4–C11	132.4(2)	N4–C11	132.3(3)	N2–C11	138.6(8)
N5–C11	136.4(2)	N5–C11	136.4(3)	N5–C11	134.4(1)
N6–C11	136.8(2)	N6–C11	136.7(3)	N6–C11	129.0(1)
C1–C2	138.3(2)	C1–C2	138.2(3)	C1–C2	140.3(8)
C1–C5'	138.6(2)	C1–C5'	138.4(3)	C1–C5	141.8(8)
C2–C3	143.7(2)	C2–C3	144.0(3)	C2–C3	152.1(8)
C3–C3'	147.2(3)	C3–C3'	147.1(4)	C3–C4	145.5(8)
C3–C4	144.8(2)	C3–C4	144.6(3)	C4–C4'	133.6(11)
C4–C5	137.6(2)	C4–C5	137.8(3)	C5–C5'	136.7(11)
N1–Cu1–I1	131.87(4)	N1–Cu1–Br1	134.69(5)	-	-
N4–Cu1–I1	137.93(4)	N4–Cu1–Br1	135.68(5)	-	-
C2–N1–Cu1	123.74(10)	C2–N1–Cu1	123.34(13)	-	-
C2–N1–C6	116.57(13)	C2–N1–C6	116.19(16)	-	-
C4–N4–Cu1	121.28(10)	C4–N4–Cu1	123.18(13)	-	-
C4–N4–C11	117.91(13)	C4–N4–C11	118.42(17)	-	-
N1–Cu–N4	88.99	N1–Cu–N4	88.30	-	-
Cu1–I1	245.69(10)	Cu1–Br1	230.41(9)	Cu1–Br1	237.17(14)
				Cu1–Br2	240.47(8)
				Cu1–Br3	236.79(14)
				Cu2–Br11	235.90(12)
				Cu2–Br12	239.66(11)
				Cu2–Br13	239.63(10)
				Cu2–Br14	235.31(11)

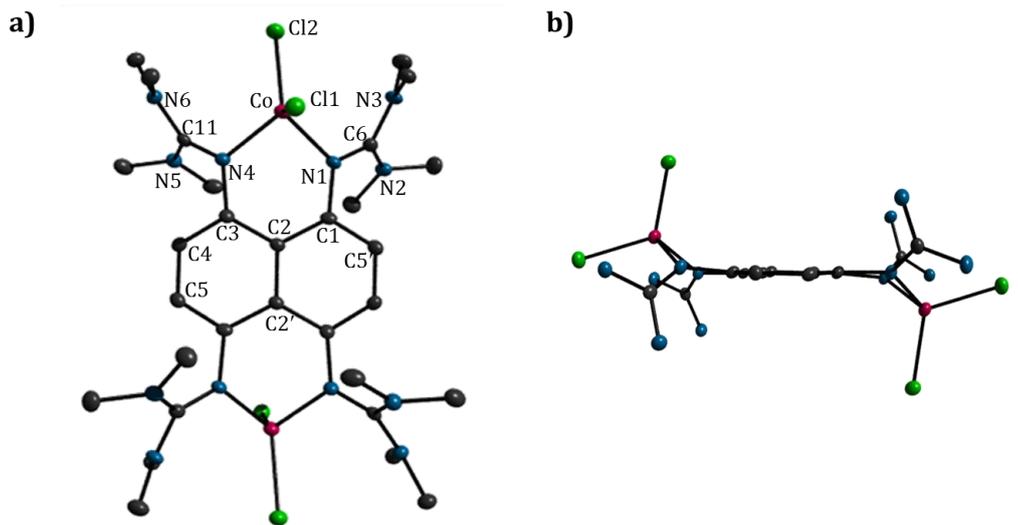
Identität des vierfach oxidierten Liganden wurde auch mit Hilfe von der IR-Spektroskopie bestätigt. So treten die C=N- und C=C-Valenzschwingungen bei kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Liganden auf und stimmen somit mit den entsprechenden Banden in [ttmgn][Br]<sub>4</sub> überein.

Das Verhalten des dinuklearen Komplexes [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>] bei der Reaktion mit Br<sub>2</sub> steht im scharfen Kontrast zu dem in [ttmgb(CuBr)<sub>2</sub>], dessen Oxidation unter Ausbildung des zweikernigen Cu(II)-Komplexes [(Br<sub>2</sub>-ttmgn)(CuBr)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> mit intakten Cu–N-Bindungen verläuft. Während ttmgn bei der Oxidation vier Elektronen entzogen werden können, bietet ttmgb nur zwei Elektronen an. Aufgrund der starken Basizität von Guanidinen, ist ttmgb nach Zweielektronen-Oxidation noch in der Lage als Ligand zu fungieren. Mit weiterer Entfernung von zwei Elektronen zum vierfach oxidierten ttmgn werden die Guanidin-Metall-Wechselwirkungen jedoch zu schwach und ein Salz wird gebildet.

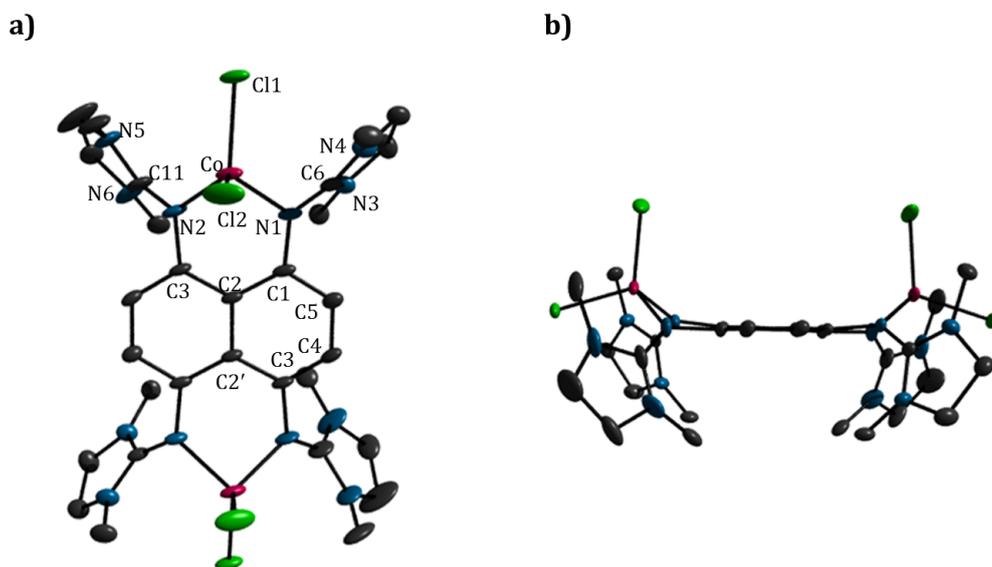
### 3.2.2 [ $\mu$ -ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und [ $\mu$ -tdmegn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die neuen GFA als Liganden zur Herstellung zweikerniger Metallkomplexe mit Cu(I)-Salzen eingesetzt werden können. In diesem Abschnitt wird die Synthese und Charakterisierung neuer Co(II)-Komplexe mit paramagnetischen Eigenschaften vorgestellt.

Zur erfolgreichen Darstellung von [ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und [tdmegn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] wurden zwei Äquivalente des entsprechenden Liganden mit zwei Äquivalenten CoCl<sub>2</sub> in absolutem CH<sub>3</sub>CN zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischungen wurden 4 h unter Rückfluss erhitzt, bis beide Substanzen komplett gelöst sind. Anschließend wurden die erhaltenen Lösungen auf RT gebracht, wobei die gewünschten Komplexe als grüne Feststoffe ausfielen. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von [ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] konnten durch Übersichten von CH<sub>3</sub>CN mit Toluol bei RT erhalten werden. Die Molekülstruktur von [ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ist in Abbildung 3.33 wiedergegeben. Wie in den zuvor diskutierten Komplexen [ttmgn(CuI)<sub>2</sub>] und [ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>], ragen die Co-Atome aus der Ebene des aromatischen Systems heraus, wobei die Metallzentren *trans* zueinander stehen. Der Abstand der Metallatome zur Aromatenebene beträgt 103.5 pm und ist somit größer als der in den Cu(I)-Komplexen (78.2 pm). Die Entfernung der Metallzentren voneinander beträgt 805.5 pm. Im Vergleich zum freien Liganden sind die C=N-Iminbindungen mit 133.4(4) (C6–N1) und 133.2(3) (C11–N4) pm im Komplex etwas verlängert (der Mittelwert der C=N-Iminbindung in ttmgn beträgt 128.05 pm) während die C–N-Aminbindungen innerhalb der Guanidinygruppen mit 136.2(3) (C11–N5), 135.1(3) (C11–N6), 136.4(3) (C6–N2) und 134.7(3) (C6–N3) pm



**Abbildung 3.33.** (a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalinebene.



**Abbildung 3.34.** (a) Molekülstruktur von  $[\text{tdmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalinebene.

verkürzt werden (der Mittelwert der C–N-Aminbindung in  $\text{ttmgn}$  beträgt 139.4 pm). Vergleicht man die Mittelwerte der entsprechenden Bindungen des Co(II)-Komplexes (C=N-Iminbindung 135.6 pm und C–N-Aminbindung 133.3 pm) mit denen der Cu(I)-Komplexe (C=N-Iminbindung 136.4 pm in  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$ , 136.3 pm in  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  und C–N-Aminbindung 132.6 pm  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$ , 132.9 pm in  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$ ), so kann hier von einer stärker ausgeprägten Elektrolendelokalisierung in den Guanidinyleinheiten ausgegangen werden. Der N1–Co–N4-Bisswinkel sowie die Co–N-Bindungen sind mit  $87.83^\circ$  und 199.6(2) pm vergleichbar mit denen des Komplexes  $[\text{btmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  ( $83.50^\circ$  und 201.7(1) pm). Die C1–N1- und C3–N4-Bindungen sind geringfügig verlängert und betragen 142.3(3) und 142.6(3) pm. Die Co–Cl-Bindungen betragen 225.1(1) (Co1–Cl1) und 229.0(1) (Co1–Cl1) pm. Die C–C-Bindungen des Naphthalinrings liegen im Bereich klassischer C–C-Bindungen des aromatischen Systems.

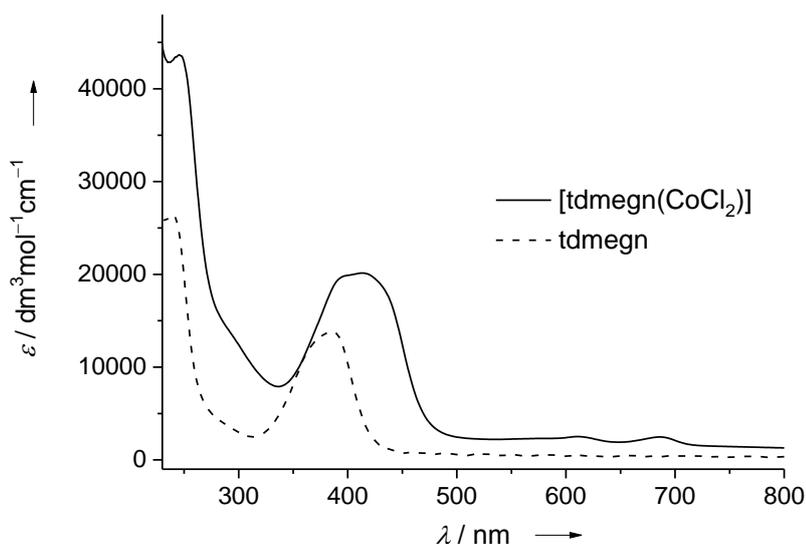
Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $[\text{tdmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  wurden durch Überschichten einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung mit Diethylether bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 3.34 vorgestellt. Im Gegensatz zu  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$ , in dem eine Sessel-Konformation eingenommen wurde, liegt das Molekül in einer Boot-Konformation vor. Dies hat zur Folge, dass der Co...Co-Abstand mit 772.9 pm signifikant kleiner als in  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  (805.7 pm) ist. Dies spiegelt sich wiederum in leicht unterschiedlichen paramagnetischen Eigenschaften dieser Komplexe wider, die im Folgenden diskutiert werden. Des Weiteren nehmen die Guanidinylgruppen „von jeder Seite“ eine *cis*-Anordnung bezüglich der Aromatenebene ein. Alle anderen strukturellen Parameter weisen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  auf. Die C=N-Iminbindungen mit 132.94(5) (C6–N1) und 130.36(4) pm (C11–N4) liegen in der Kristallstruktur etwas verlängert vor und die C–N-Aminbindungen der Guanidinylgruppen mit 136.54(7) (C11–N5), 133.87(5) (C11–N6), 132.70(5) (C6–N2) und 134.13(5) (C6–N3) pm sind etwas verkürzt. Die generelle Verlängerung der C=N-Iminbindungen bzw. Verkürzung der C–N-Aminbindungen gegenüber C=N-Doppel- bzw. C–N-Einfachbindungen beruht hierbei auf der  $\pi$ -Elektronen-Delokalisierung über die Guanidinyleinheiten, die durch die elektronenziehende Wirkung bzw. den Elektronenbedarf des formal ungesättigten Co-Atoms verursacht wird. Während der N–Co–N-Bisswinkel mit  $88.0(2)^\circ$  in  $[\text{tdmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  etwas größer als in  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  ( $87.8(1)^\circ$ ) ist, ist der Cl–Co–Cl-Bisswinkel mit  $111.63(7)^\circ$  als etwas kleiner ( $116.6(1)^\circ$ ). Die Co–N-Abstände betragen 198.0(4) (Co1–N1) bzw. 198.4(6) (Co1–N2) pm.

Die erhaltenen Co(II)-Komplexe wurden zusätzlich mit Hilfe von IR-, UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. NMR-spektroskopische

Untersuchungen scheiterten an der begrenzten Löslichkeit der Verbindungen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

In den IR-Spektren beider Komplexe sind die starken Banden der C=N- und C=C-Valenzschwingungen bei  $1555$  und  $1566\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  und bei  $1529$  und  $1581\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{tdmegn}(\text{CoCl}_2)_2]$  zu finden. Die Schwingungen liegen im Vergleich zum freien Liganden bei niedrigeren Frequenzen, was auf eine Koordination hindeutet.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zeigen typische Absorptionsmaxima hoher Intensität bei  $394\text{ nm}$  für  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  und bei  $407\text{ nm}$  für  $[\text{tdmegn}(\text{CoCl}_2)_2]$ . Im Vergleich zu den freien Liganden sind diese zu höheren Wellenlängen verschoben. Zusätzlich treten in beiden Verbindungen zwei weitere Absorptionsmaxima niedriger Intensität bei  $611$  und  $686\text{ nm}$  auf, die den d-d-Übergängen zugeschrieben werden können. In Abbildung 3.35 ist eine direkte Gegenüberstellung der UV/Vis-Spektren von dem unkoordinierten Liganden und dem Komplex  $[\text{tdmegn}(\text{CoCl}_2)_2]$  aufgeführt.



**Abbildung 3.35.** UV/Vis-Spektren von  $[\text{tdmegn}(\text{CoCl}_2)_2]$  und  $\text{tdmegn}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Die zweikernigen Komplexe  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  und  $[\text{tdmegn}(\text{CoCl}_2)_2]$  wurden mithilfe eines SQUID-Magnetometers<sup>[134]</sup> (SQUID = *engl.* Superconducting Quantum Interference Device) auf ihr magnetisches Verhalten untersucht. Die Co(II)-Ionen liegen in beiden Verbindungen verzerrt tetraedrisch koordiniert vor, was einem elektronischen Quartett-Grundzustand ( $S = 3/2$ ) entspricht.<sup>[135,136]</sup> Die Entfernung der paramagnetischen Metallzentren zueinander beträgt  $805.7\text{ pm}$  in

[ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und 772.9 pm in [tdmagn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], was eine Austauschwechselwirkung zwischen den beiden magnetisch aktiven Zentren erwarten lässt.

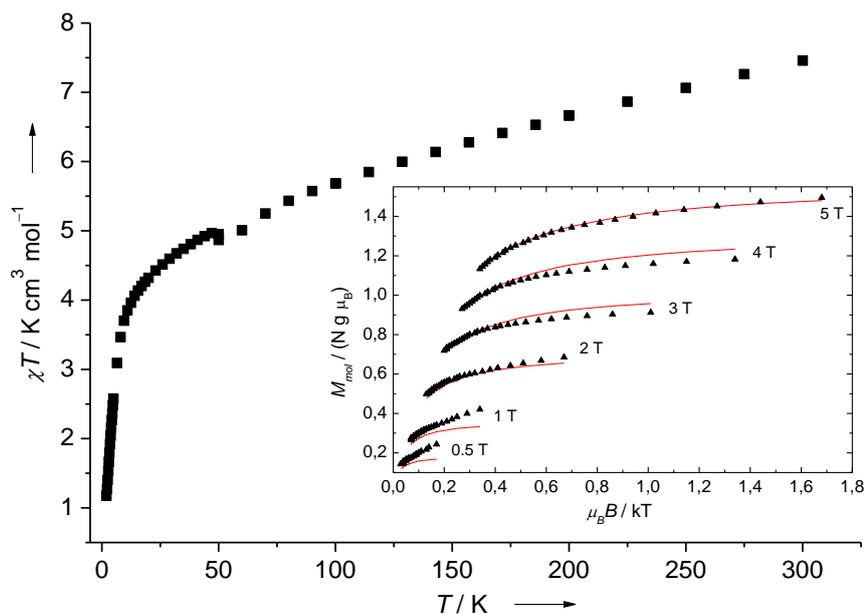
In den Abbildungen 3.36 und 3.37 sind  $\chi T$  vs. T-Diagramme für [ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und [tdmagn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] aufgeführt (wobei  $\chi$  die molare magnetische Suszeptibilität pro Formeleinheit ist). Die ermittelte magnetische Suszeptibilität der gemessenen Substanzen ist um den diamagnetischen Beitrag mit Hilfe der Pascal-Konstanten korrigiert.<sup>[137]</sup> Bei Temperaturerniedrigung von 300 auf 2 K nimmt  $\chi T$  in beiden Fällen ab, was auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet. Um den Grad der Austauschkopplung der benachbarten Metallzentren bei tiefen Temperaturen abzuschätzen, sollten der  $g$ -Wert, der Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  und die Kopplungskonstante  $J$  bestimmt werden. Dafür wurden feld- und temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung der Substanzen durchgeführt. Die erhaltenen Magnetisierungskurven lassen sich unter Verwendung des unten aufgeführten Spin-Hamilton-Operators mit Hilfe des *julX* Programms<sup>[138]</sup> simulieren (Gleichung 3.3):

$$\hat{H} = g\beta\hat{S} \cdot \vec{B} + D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) + \frac{E}{D}(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right) \quad (3.3)$$

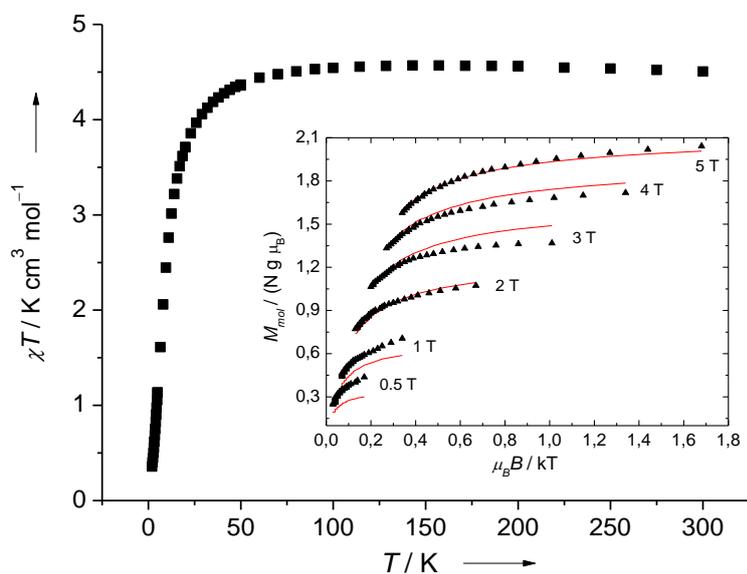
Die isotrope Wechselwirkung wird mit folgendem Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Hamilton-Operator beschrieben und in die Gleichung 3.3 einberechnet (Gleichung 3.4):

$$H_{HDVV} = -2J \cdot (S_{Co1} \cdot S_{Co2}) \quad (3.4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung sowie die angepassten Fit-Kurven, aus denen  $g$ ,  $J$ ,  $D$ ,  $E/D$ ,  $\theta_{CW}$  (die Curie-Weiss-Temperatur) und  $TIP$  (der temperaturunabhängige Paramagnetismus) abgeleitet wurden, sind in Abbildungen 3.36 und 3.37 wiedergegeben. In der Tabelle 3.7 sind die erhaltenen Parameter für die dinuklearen Komplexe [ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und [tdmagn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] zusammengefasst. Aus den simulierten Werten wird deutlich, dass in beiden Verbindungen die benachbarten Metallatome in einer antiferromagnetischen Weise miteinander koppeln. Da die Kopplungskonstanten  $J$  sehr klein sind, wird von einer schwachen antiferromagnetischen Kopplung der magnetischen Zentren ausgegangen. Die  $g$ -Werte und Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  sind in beiden Komplexen ziemlich ähnlich und liegen in dem für tetraedrische Anordnung erwarteten Bereich.<sup>[139]</sup> Eine schwache antiferromagnetische Kopplung in [ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und [tdmagn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] wird wahrscheinlich durch die ungewöhnliche Geometrie der Komplexe, bei der sich die Metallatome nicht in der Ebene des aromatischen



**Abbildung 3.36.**  $\chi T(T)$ -Diagramm von  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 – 300K) und die Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung (siehe Kasten) inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 – 10K.



**Abbildung 3.37.**  $\chi T(T)$ -Diagramm von  $[\text{tdmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 – 300K) und die Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung (siehe Kasten) inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 – 10K.

**Tabelle 3.7.** Die aus den Regressionskurven der molaren Magnetisierung erhaltenen Parameter für [ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und [tdmegn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

	[ttmgn(CoCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	[tdmegn(CoCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
$g_1 = g_2$	2.55	2.50
$J / \text{cm}^{-1}$	7.90	4.60
$D_1 = D_2 / \text{cm}^{-1}$	19.5	21.0
$E/D_1 = E/D_2$	0.30	0.00
$\theta_{CW} / \text{K}$	-10.0	-18.4
$TIP / 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	2.0	60.0

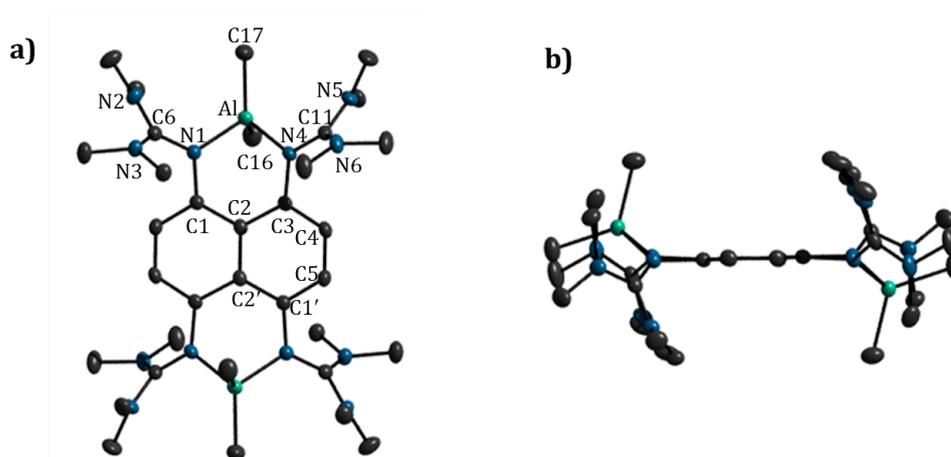
Systems befinden, sondern *trans* oder *cis* zueinander stehen, verursacht. Zum Vergleich betragen die Kopplungskonstanten  $J = -1.5 \text{ cm}^{-1}$  in [ttmgb(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[140]</sup> und  $J = -2.2 \text{ cm}^{-1}$  in [(TPyA)Co<sup>II</sup>(DBQ<sup>2-</sup>)Co<sup>II</sup>(TPyA)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (TPyA = Tris(2-pyridylmethyl)amin, DBQ<sup>2-</sup> = 2,5-di-*tert*-butyl-3,6-dihydroxy-1,4-benzo-quinonate).<sup>[141]</sup> Angemerkt sei dabei, dass die Bestimmung der magnetischen Parameter bei den letzten Verbindungen unter Verwendung einer anderen Fit-Funktion erfolgte.

### 3.2.3 [ $\mu$ -ttmgn(AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Kationische Alkyl- und Arylmetallkomplexe des Aluminiums sind in den letzten Jahren immer stärker in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Neben ihrem breiten Einsatz als Alkylierungsreagenzien haben sie sich als vielversprechende Systeme für den Einsatz in der Olefinpolymerisationskatalyse herausgestellt.<sup>[142,143]</sup> Die Vorteile gegenüber den klassischen Übergangsmetallbasierten Ziegler-Natta-Systemen<sup>[144,145,146]</sup> sind ihre kostengünstige Herstellung und geringe Toxizität. Schnöckel *et al.* berichtete im Jahre 1993 über die Synthese und Struktur des zweifach koordinierten Al(III)-Komplexes [(C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al]<sup>+</sup>[MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,<sup>[147]</sup> der sich in späteren Studien als Initiator für die kationische Polymerisation von Isobutylen und die Synthese von Butylkautschuk erwiesen hat.<sup>[148,149]</sup> Ähnliche kationische Komplexe des Aluminiums wurden später basierend auf verschiedenen Aminotropiminaten,<sup>[150]</sup> bidentaten Aminophenolen,<sup>[151]</sup> Iminamiden und Iminphenoxiden<sup>[152]</sup> beschrieben und ihre Anwendung als Katalysatoren in Polymerisationsreaktionen gezeigt.

Da die Alkylkomplexe des Aluminiums nützliche Benchmark-Systeme für die Untersuchung des dynamischen Verhaltens darstellen,<sup>[153]</sup> war das nächste Ziel den entsprechenden Komplex basierend auf ttmgn herzustellen und seine Eigenschaften mithilfe NMR-Spektroskopie zu ermitteln. Dazu wurde Triethylaluminium zu einer CH<sub>3</sub>CN-Lösung von [ttmgnH<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei 60 °C gerührt, wobei das gewünschte Produkt [ttmgn(AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> als gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit

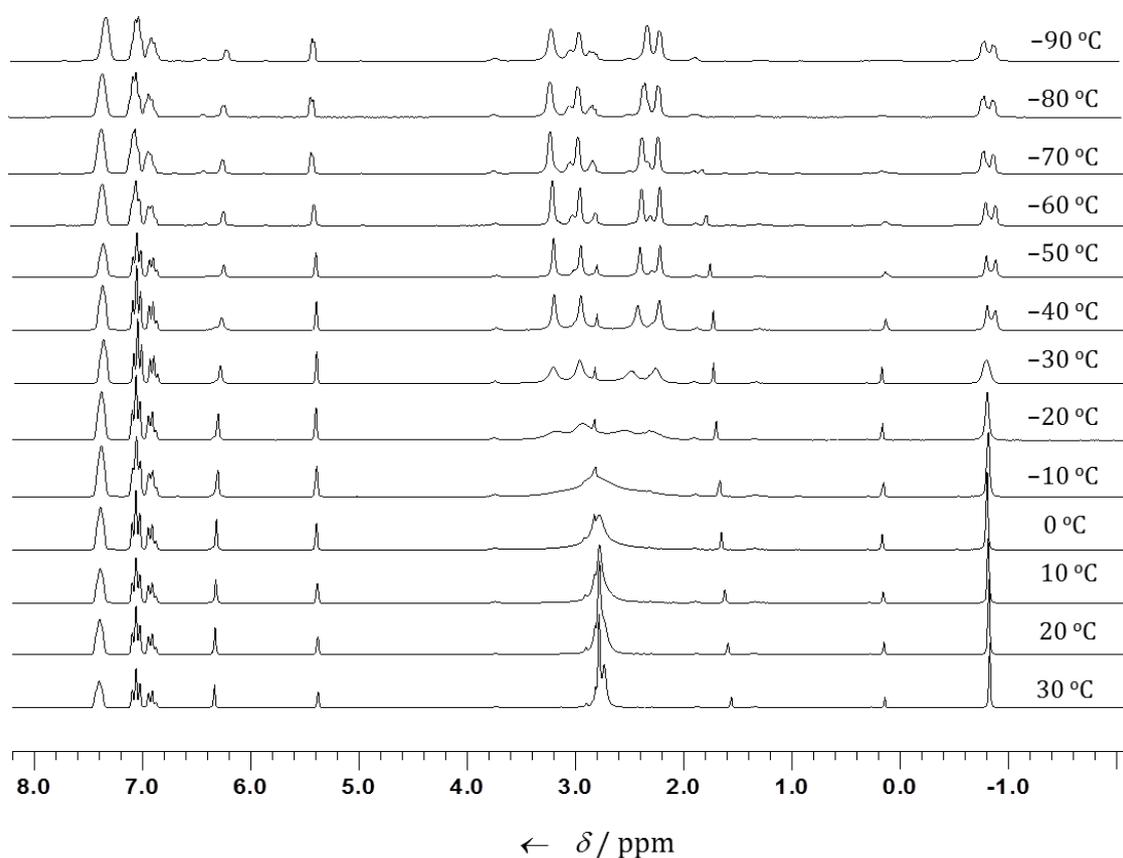
absolutem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nadelförmige Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden bei Überschichten von  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit Toluol bei RT gezüchtet. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.38 aufgeführt. Der Komplex kristallisiert in zwei leicht unterschiedlichen Molekülen pro Elementarzelle. Wie in den bereits vorgestellten  $\text{Cu(I)}$ - und  $\text{Co(II)}$ -Komplexen befinden sich die Metallatome in  $[\text{ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2]^{2+}$  nicht in der Ebene des aromatischen Systems. Die Al-Atome liegen mit einem Abstand von 96.2 und 84.4 pm über der aromatischen Ebene (für zwei Moleküle in der Elementarzelle). Die Al–C- und Al–N-Bindungen sind mit 195.9(3) (Al1–C16), 196.3(3) (Al1–C17) pm und 190.8(2) (Al1–N1), 191.6(2) (Al1–N4) pm gut mit denen in  $[\text{btmgn}(\text{AlMe}_2)]^+$  vergleichbar (197.0(5) (Al1–C13), 197.3(5) (Al1–C14) und 191.8(3) (Al1–N1) pm).<sup>[153]</sup> Die C=N-Iminbindungen mit 134.3(3) (C6–N1) und 134.7(3) pm (C11–N4) und die C–N-Aminbindungen der Guanidinylgruppen mit 135.2(3) (C11–N5), 133.7(3) (C11–N6), 135.0(3) (C6–N2) und 134.0(3) (C6–N3) pm erfahren im Zuge der Koordination eine tendenzielle Vergrößerung bzw. Verkürzung im Vergleich zum freien Liganden. In  $[\text{ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2]^{2+}$  sind diese deutlich ausgeprägter, woraus auf einen beträchtlichen  $\pi$ -Anteil an der Al–N-Bindung geschlossen werden kann. Der N1–Al1–N4-Bisswinkel beträgt  $90.74(9)^\circ$  und ist somit etwas größer als im Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  ( $87.8(1)^\circ$ ). Die C–C-Bindungen des Naphthalins bleiben nach der Koordination unbeeinflusst.



**Abbildung 3.38.** (a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2][\text{BPh}_4]_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalin-ebene.

Die Ausbildung des Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2][\text{BPh}_4]_2$  wurde auch durch IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt. So sind im IR-Spektrum die C=N- und C=C-Valenzschwingungen bei  $1577$  und  $1527\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum unkoordinierten Liganden stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was eine Koordination andeutet. Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum konnten die Fragmente  $[(\text{ttmgn}-\text{CH}_3)(\text{AlMe}_2)_2]^+$  bei  $679.3\text{ m/z}$  und  $[\text{ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2]^+$  bei  $637.4\text{ m/z}$  gefunden werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des dikationischen Al(III)-Alkylkomplexes  $[\text{ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2][\text{BPh}_4]_2$  treten zwei Signale für die Methylprotonen bei  $\delta = 2.86$  und  $3.08$  ppm auf. Diese Aufspaltung ist auf die Koordination zurückzuführen. Das Signal für die aromatischen Protonen des Naphthalinrings ist bei  $\delta = 6.67$  ppm zu finden. Außerdem erscheinen im Vergleich zur Ausgangsverbindung neue Peaks bei  $\delta = -0.76$  ppm, die den Al-gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden können und bei  $\delta = 6.98$  (t),  $7.13$  (t),  $7.41$  (s), die von den Protonen des anionischen Teils des Komplexes stammen. Um das dynamische Verhalten des Metallzentrums in der Koordinationsverbindung zu untersuchen, wurden Tieftemperatur-NMR-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 3.39 dargestellt sind. So sieht



**Abbildung 3.39.** VT  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2][\text{BPh}_4]_2$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

man bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung des Signals der an das Aluminium gebundenen Methylgruppen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei RT ein Durchschwingen der Metallzentren durch die Aromatenebene stattfindet. Bezüglich der NMR-Zeitskala ist diese Fluktuation sehr schnell, deshalb erscheint nur ein Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Bei tiefen Temperaturen ist diese Bewegung eingefroren und die Methylgruppen sind nicht mehr äquivalent, was zum Auftreten zweier Signale führt.

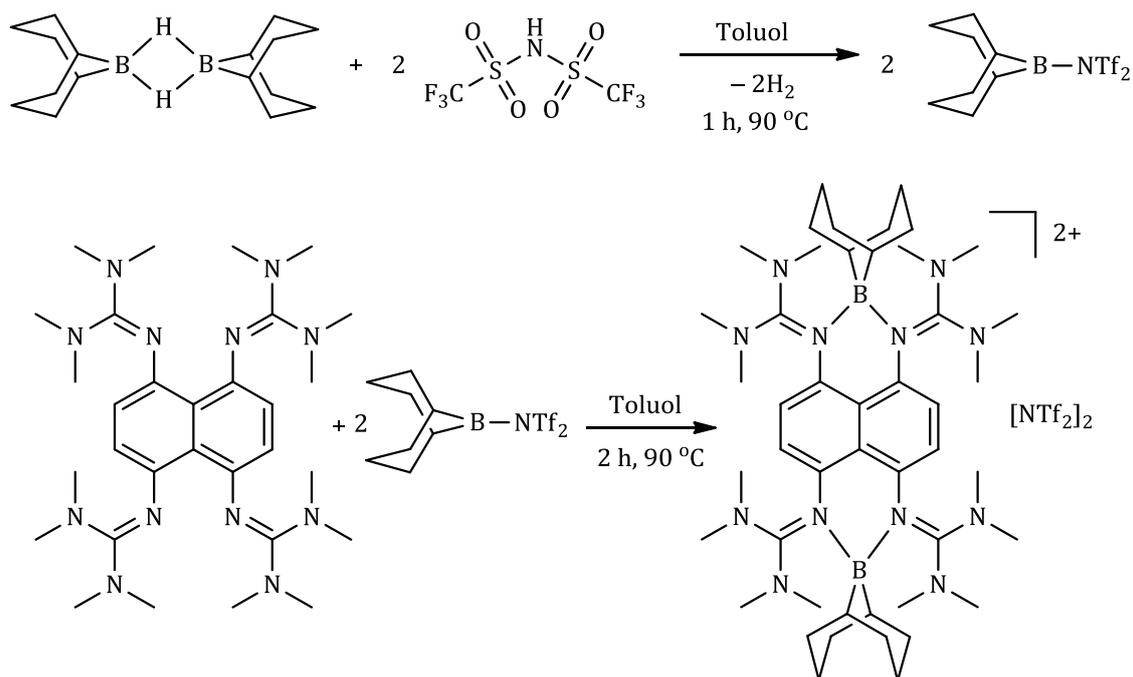
### 3.2.4 $[\mu\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$ und $[\mu\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$

Vierfach koordinierte kationische Borkomplexe, die aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften stabiler als zwei- und dreifach koordinierte Borspezies sind, stellen die bekanntesten und am häufigsten beschriebenen kationischen Borverbindungen dar.<sup>[154]</sup> Während einkernige Boroniumspezies längst zum Standardrepertoire der gesamten Borverbindungen gehören, sind Boroniumkationen mit zwei Borzentren bislang viel weniger untersucht. Im Folgenden sollten daher die Synthese und die Charakterisierung der neuen ein- sowie zweikernigen kationischen Borkomplexe basierend auf ttmgn und btmgn ausführlich beschrieben und der Einfluss der Liganden auf die kationischen Systeme und ihre Eigenschaften diskutiert werden.

#### 3.2.4.1 Synthese kationischer Borkomplexe

Zur Herstellung neuer kationischer borhaltiger Komplexe kamen verschiedene elektrophile Reagenzien wie 9-BBN-NTf<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>-NMe<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O zum Einsatz.

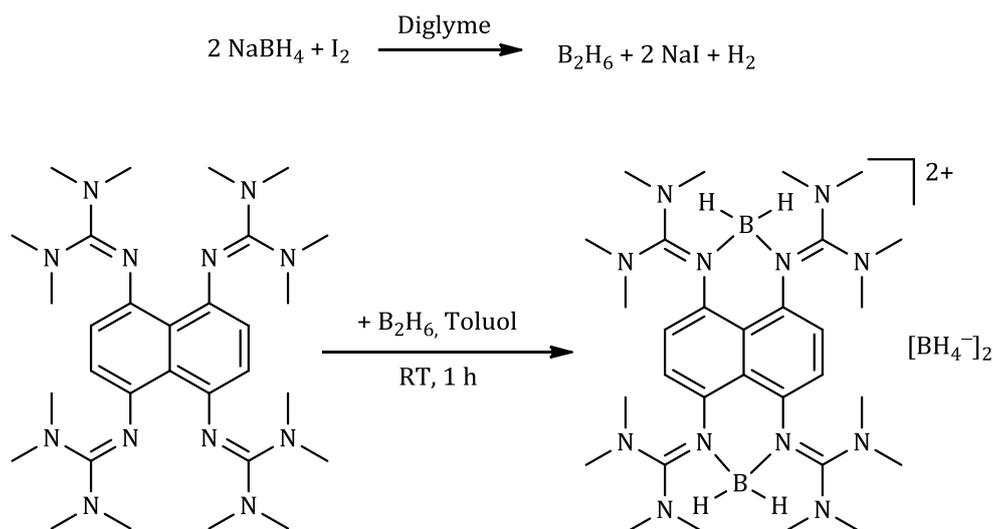
In der kürzlich erschienenen Publikation von Vedejs *et al.*<sup>[155]</sup> wurde gezeigt, dass DMAN trotz des transannularen sterischen Anspruchs des 9-BBN-Kerns im Gegensatz zur analogen Aminoverbindung<sup>[156]</sup> in der Lage ist mit dem stark elektrophilen 9-BBN-NTf<sub>2</sub> den kationischen Komplex [DMAN(9-BBN)][NTf<sub>2</sub>] auszubilden. Inspiriert durch diese Erkenntnis wurden Versuche unternommen den entsprechenden Komplex mit ttmgn herzustellen. Die Synthese erfolgte nach dem in Abbildung 3.40 vorgestellten Schema. Zuerst wurde 9-BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonan Dimer) mit Bis(trifluoromethansulfonyl)imid (HNTf<sub>2</sub>) für 1 h in Toluol erhitzt. Die frisch hergestellte Lösung von 9-BBN-NTf<sub>2</sub> wurde langsam auf RT gebracht und zu einer ttmgn-Lösung in Toluol hinzugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Reaktionsmischung für weitere 2 h unter Rückfluss gerührt. Eine partielle Entfernung des Lösungsmittels führte zur Bildung eines gelben Niederschlags, der weiterer Analytik unterzogen wurde.



**Abbildung 3.40.** Synthese von  $[\text{ttmgn}(9\text{-BBN})_2][\text{NTf}_2]_2$ .

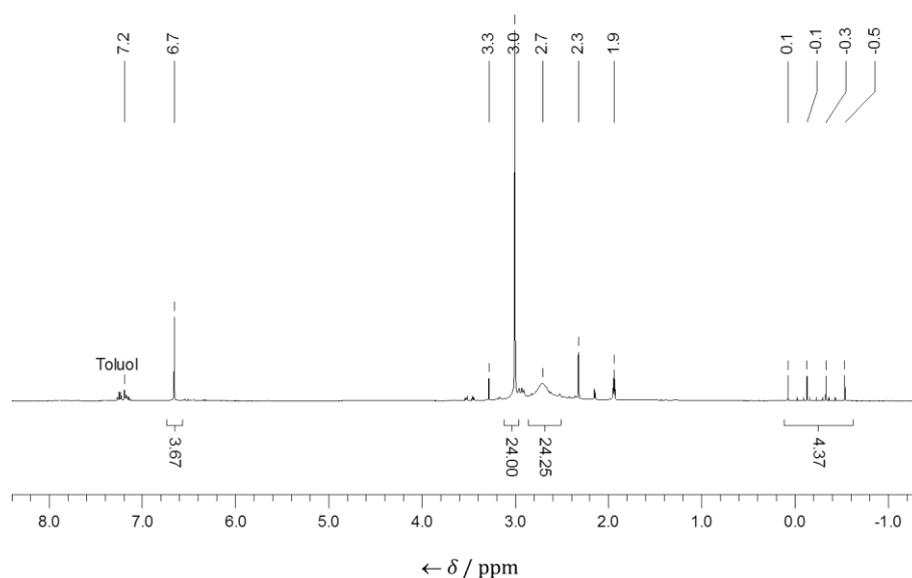
Den eindeutigen Hinweis auf die Bildung der gewünschten Verbindung  $[\text{ttmgn}(9\text{-BBN})_2][\text{NTf}_2]_2$  lieferte das ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum, in dem der Molekülpeak von  $[\text{ttmgn}(\text{BBN})_2]^{2+}$  bei  $411.2\ m/z$  gefunden wurde. Allerdings erwies sich die Isolierung des reinen Produkts als besonders schwierig, da bei der Reaktion viele Nebenprodukte entstanden. Ebenso schwierig wie die Synthese gestaltete sich die Charakterisierung des Borkations. Die Identität dieses Salzes konnte durch <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie nicht bestätigt werden, da die Abtrennung der zahlreichen Nebenprodukte nicht gelungen ist. Die analoge Umsetzung von btmgn mit 9-BBN-NTf<sub>2</sub> führte zum gleichen Ergebnis. So konnte im ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum der Molekülpeak von  $[\text{btmgn}(\text{BBN})]^+$  bei  $475.3\ m/z$  beobachtet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuteten auf die Bildung eines Gemisches hin, dessen Auftrennung erfolglos war.

Werden ttmgn und btmgn mit dem in situ erzeugten Diboran<sup>[157]</sup> umgesetzt, so konnten die entsprechenden Borkomplexe  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2][\text{BH}_4]_2$  und  $[\text{btmgn}(\text{BH}_2)][\text{BH}_4]$  in reiner Form isoliert werden. Die Darstellung von  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2][\text{BH}_4]_2$  ist in Abbildung 3.41 gezeigt. Durch die Reaktion von Natriumborhydrid mit Iod in Ethylenglycoldimethylether wurde Diboran gewonnen, welches sofort in eine Lösung des entsprechenden Liganden in Toluol eingeleitet wurde. Beide Verbindungen fallen als gelbe Feststoffe an, die in Lösung Zersetzungserscheinungen zeigen.



**Abbildung 3.41.** Synthese von  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2][\text{BH}_4]_2$ .

Die Charakterisierung dieser Salze beschränkte sich aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit jedoch auf Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beider Komplexe sieht man bei  $\delta = 2.7 - 3.0$  ppm eine Aufspaltung des Peaks von den Methylgruppen in zwei Signale (Abbildung 3.42). Bei  $\delta = 0.1 - (-0.5)$  ppm erscheint ein neues Quartett im Vergleich zu den unkoordinierten Liganden, welches wahrscheinlich von den  $\text{BH}_2$ -Protonen stammt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben Resonanzen bei  $\delta = -21.9$  (ein Triplet,  $^1J_{\text{BH}} = 95.6$  Hz) und  $\delta = -37.5$  ppm (ein Quintett,  $^1J_{\text{BH}} = 81.5$  Hz), die jeweils den Boratomen der  $\text{BH}_2^+$ - und  $\text{BH}_4^-$ -Einheiten zuzuordnen sind. Das entkoppelte  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum enthält erwartungsgemäß zwei Singulets. In den ESI-



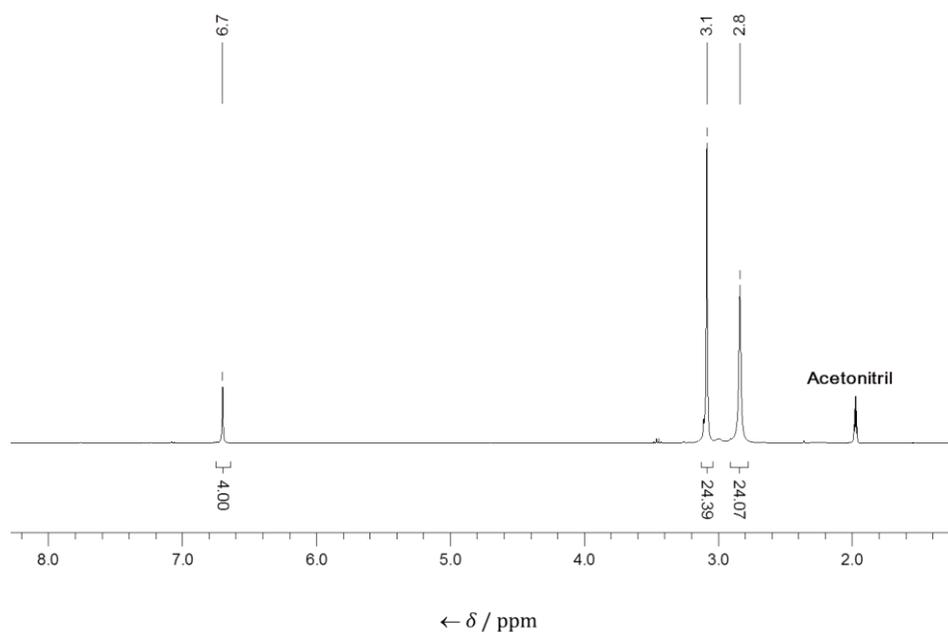
**Abbildung 3.42.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2][\text{BH}_4]_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Massenspektren konnten die gewünschten Kationen  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2]^{2+}$  bei  $303.2 m/z$  und  $[\text{btmgn}(\text{BH}_2)]^+$  bei  $367.3 m/z$  gefunden werden.

Bei der Reaktion von  $\text{ttmgn}$  und  $\text{btmgn}$  mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  erfolgte keine Umsetzung zu den gewünschten Boroniumkationen, obwohl verschiedene Reaktionsbedingungen getestet wurden. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Reaktivität von  $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  im Vergleich zu Diboran zurückzuführen.

Als nächstes wurden  $\text{ttmgn}$  und  $\text{btmgn}$  mit der starken Lewis-Säure  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in Toluol umgesetzt. Die kationischen Borkomplexe  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  wurden als Niederschläge aus den Reaktionsmischungen in guten Ausbeuten isoliert und untersucht. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist eine Aufspaltung der Methylgruppen und eine Tieffeldverschiebung der Signale der aromatischen Protonen im Vergleich zu den freien Liganden zu sehen, was auf eine Koordination hinweist. In Abbildung 3.43 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  dargestellt. Im Einklang mit dem Vorliegen von vierfach koordiniertem Bor lieferten  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren ein Singulett des  $\text{BF}_4^-$ -Anions bei  $\delta = -1.2 \text{ ppm}$  und ein Triplett der  $\text{BF}_2$ -Einheit bei  $\delta = 0.3 - (-0.2) \text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{BF}} = 32.21 \text{ Hz}$ ).

Die  $\text{ESI}^+$ -Massenspektren von beiden Komplexen weisen lediglich die Molekülpeaks der Kationen bei  $339.3 m/z$  für  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$  bzw. bei  $403.4 m/z$  für  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)]^+$  auf und können als weiterer Nachweis einer erfolgreichen Umsetzung gewertet werden.



**Abbildung 3.43.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Das Salz  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  ist bis ca. 350 °C stabil. Es schmilzt bei ca. 370 °C, wobei dieser Prozess von einer Zersetzung der Substanz begleitet wird. Im Fall des Komplexes  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  liegt der Schmelzpunkt bei 320 °C, wobei bereits ab 300 °C Anzeichen thermischer Zersetzung auftreten.

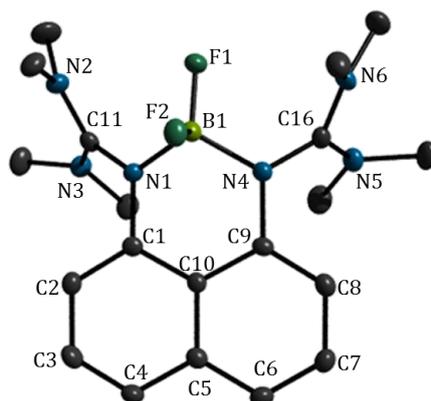
Da sich die Isolierung der reinen Verbindungen  $[\text{ttmgn}(\text{9-BBN})_2][\text{NTf}_2]_2$ ,  $[\text{btmgn}(\text{9-BBN})][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2][\text{BH}_4]_2$  und  $[\text{btmgn}(\text{BH}_2)][\text{BH}_4]$  als besonders schwierig erwiesen hat und keine ausreichende Menge an kristallinem Material von diesen Verbindungen für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnte, wird im Weiteren nur auf die Eigenschaften der kationischen Borkomplexe  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  eingegangen.

#### 3.2.4.2 Kristallstrukturanalyse der Borkomplexe

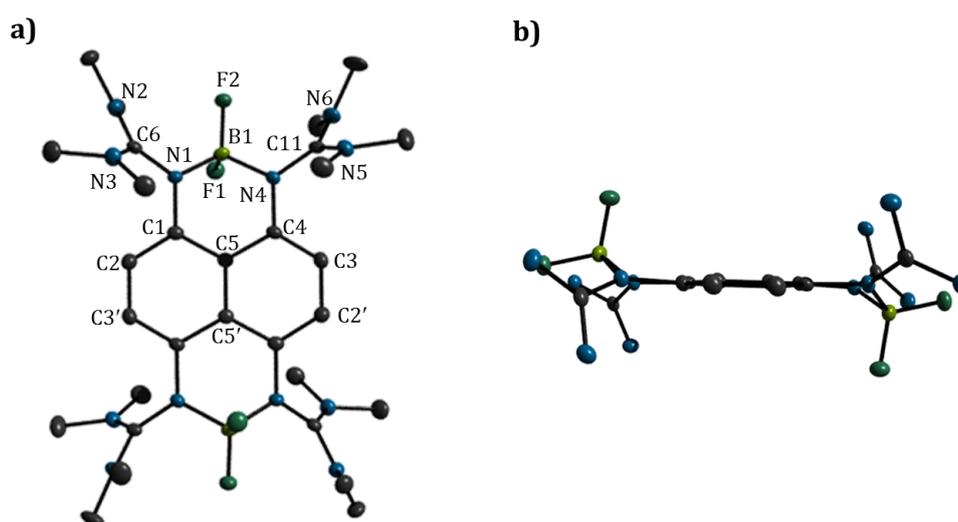
Das Boroniumsalz  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  konnte aus seiner gesättigten  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei  $-20$  °C kristallisiert werden. Abbildung 3.44 zeigt die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$ . Die Verbindung kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da die beiden Moleküle eine große Ähnlichkeit aufweisen, wird nur eine der beiden Einheiten in der folgenden Strukturdiskussion zur Bindungsanalyse herangezogen.

Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  sollte versucht werden, das  $\text{BF}_4^-$ -Anion in dieser Verbindung gegen ein anderes Anion auszutauschen. Um mit dem Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  den gewünschten Anionenaustausch durchzuführen, wurde eine Probe der Verbindung in Toluol mit 2 Äq.  $[\text{ttmgn}][\text{TCNQ}]_2$  für 1 h bei RT gerührt. Durch das Lagern der Reaktionslösung bei 0 °C konnten nach einigen Tagen Kristalle von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{TCNQ}]_2$  erhalten werden, die eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten. Die Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)][\text{TCNQ}]_2$  ist in Abbildung 3.45 wiedergegeben.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bindungsdaten beider Komplexe sowie der Vergleich mit den durch DFT-Rechnungen optimierten Strukturen ist in Tabelle 3.8 aufgeführt. Die  $\text{BF}_2$ -Einheiten in beiden Verbindungen sind an zwei Iminstickstoffatome  $\kappa^2$ -symmetrisch gebunden und die dativen B–N-Bindungen liegen mit 155.9(2) und 156.3(3) pm in  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  sowie mit 156.4(2) und 157.2(3) pm in  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)][\text{TCNQ}]_2$  im normalen Bindungslängenbereich vierfach koordinierter Borkationen. Ein wichtiges strukturelles Detail ist eine bemerkenswerte Verlängerung der C=N-Iminbindungen. Während der mittlere C=N-Iminbindungsabstand in den freien Liganden mit 128.1 pm in  $\text{btmgn}$  und mit 127.8 pm in  $\text{ttmgn}$  einer C=N-Doppelbindung entspricht, zeigt der jeweilige mittlere C=N-Abstand mit 137.0 pm in  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  und mit 136.5 pm in  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{TCNQ}]_2$  eine deutliche Verlängerung der Iminbindungen. Sie sind sogar länger als die C–NMe<sub>2</sub>-Bindungsabstände (mittlerer Wert 133.7 pm in



**Abbildung 3.44.** Molekülstruktur von  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome und Gegenion.

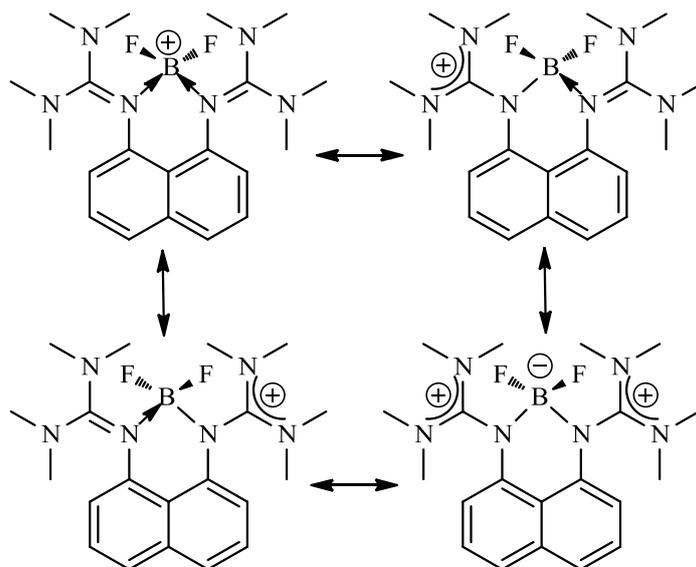


**Abbildung 3.45.** (a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{TCNQ}]_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome und Gegenion. (b) Ansicht der Verbindung entlang der Naphthalinebene.

$[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  und 133.8 pm in  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{TCNQ}]_2$ , was auf eine Delokalisierung der positiven Ladung über die  $\text{C}-(\text{NMe}_2)_2$ -Einheit hinweist. Aufgrund von  $\pi$ -Wechselwirkungen des Bors mit beiden Stickstoffatomen wird das Elektronendefizit am Bor verringert und die positive Ladung teilweise ausgeglichen. Denkbare Lewis-Strukturen des Moleküls sind in Abbildung 3.46 dargestellt. Der Vergleich der experimentell erhaltenen Bindungslängen mit den Daten aus quantenchemischen Rechnungen belegt eine gute Übereinstimmung der betrachteten Parameter.

**Tabelle 3.8.** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) von [btmgn(BF<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub> bzw. [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][TCNQ]<sub>2</sub> und der Vergleich mit den aus DFT-Rechnungen optimierten Strukturen der Kationen [btmgn(BF<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> bzw. [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (B3LYP/6-311G\*).

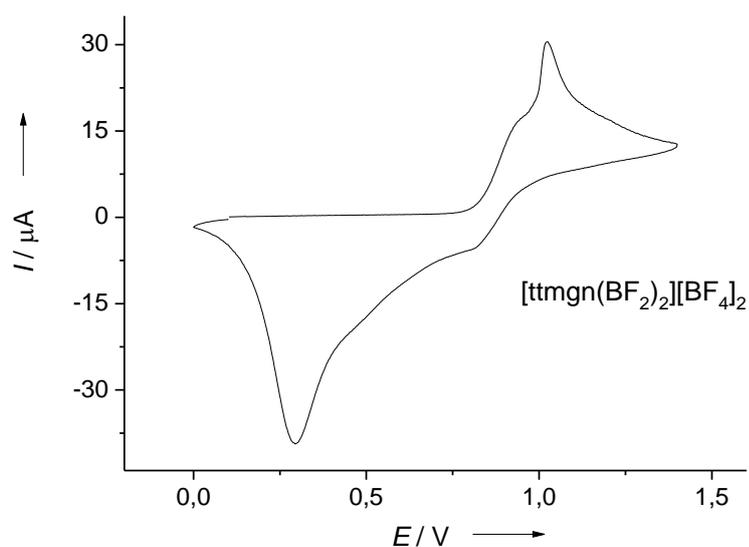
[btmgn(BF <sub>2</sub> )]BF <sub>4</sub>			[ttmgn(BF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][TCNQ] <sub>2</sub>		
	exp.	theor.		exp.	theor.
B1–F1	137.7(2)	138.9	B1–F1	138.0(3)	139.1
B1–F2	140.5(2)	139.5	B1–F2	139.2(8)	139.0
B1–N1	155.9(2)	157.6	B1–N1	156.4(3)	157.3
B1–N4	156.3(3)	157.6	B1–N4	157.2(3)	157.3
N1–C1	142.1(2)	142.4	N1–C1	141.6(3)	141.9
N1–C11	136.6(2)	135.5	N1–C6	136.3(2)	136.2
N2–C11	133.4(2)	134.6	N2–C6	133.2(3)	134.6
N3–C11	133.9(2)	135.8	N3–C6	133.8(3)	135.6
N4–C9	142.0(2)	142.4	N4–C4	142.4(3)	141.9
N4–C16	136.6(2)	135.5	N4–C11	135.6(2)	136.2
N5–C16	134.2(2)	135.8	N5–C11	134.4(3)	135.6
N6–C16	133.6(2)	134.6	N6–C11	133.7(3)	134.3
C1–C2	137.9(2)	138.2	C1–C2	137.7(3)	138.1
C2–C3	140.5(3)	140.8	C2–C3'	138.8(3)	139.9
C3–C4	136.9(3)	137.2	C3'–C1'	137.2(3)	138.1
C4–C5	141.8(3)	141.7	C1'–C5'	142.9(3)	143.1
C5–C6	141.7(3)	141.7	C5'–C4'	142.9(3)	143.1
C6–C7	136.5(3)	137.2	C4'–C2'	137.7(3)	139.9
C7–C8	140.6(3)	140.8	C2'–C3	138.8(3)	138.1
C8–C9	137.4(2)	138.2	C3–C4	137.2(3)	143.1
C9–C10	143.2(2)	142.8	C4–C5	142.9(3)	143.1
C5–C10	142.4(2)	143.4	C5'–C5'	143.0(4)	144.1
C10–C1	142.6(3)	142.8	C5–C1	142.9(3)	143.1
F1–B1–F2	110.68(15)	112.49	F1–B1–F2	111.95(19)	112.86
N1–B1–N4	106.45(14)	105.77	N1–B1–N4	105.21(17)	105.25
C1–N1–C11	119.42(14)	121.16	C1–N1–C6	120.50(17)	121.66
N2–C11–N3	119.12(16)	118.17	N2–C6–N3	119.67(17)	118.69
C9–N4–C16	119.11(15)	121.16	C4–N4–C11	119.78(16)	121.66
N5–C16–N6	119.35(17)	118.17	N5–C11–N6	119.08(17)	118.70



**Abbildung 3.46.** Lewis-Strukturen von  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)]^+$  mit Delokalisierung der positiven Ladung.

### 3.2.4.3 Untersuchung des Redoxverhaltens von $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$

Die redoxchemischen Eigenschaften des Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  wurden mittels Cyclovoltammetrie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz untersucht. Es wurde gegen eine Kalomelektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 100 \text{ mV/s}$  gemessen. Das dabei erhaltene Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 3.47 dargestellt. Es sind zwei aufeinanderfolgende Oxidationen bei  $+0.99 \text{ V}$

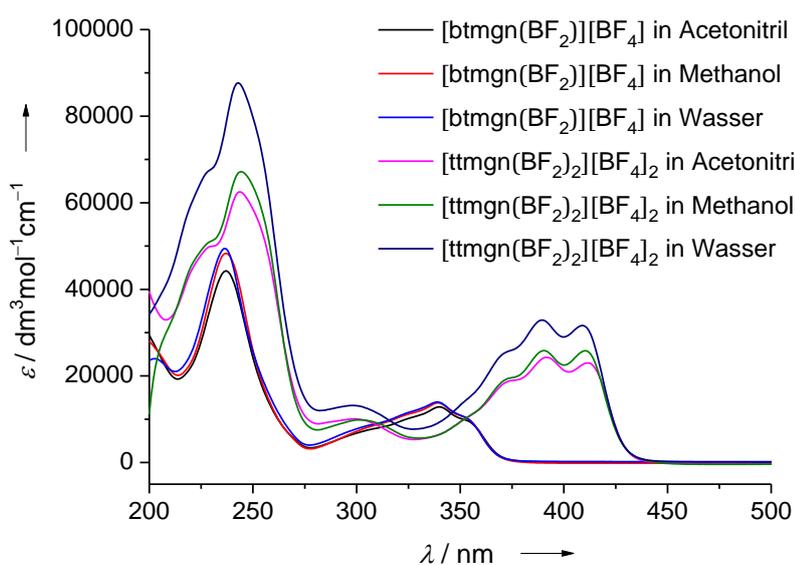


**Abbildung 3.47.** Cyclovoltammogramm von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen SCE bei  $v = 100 \text{ mV/s}$  und mit  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz.

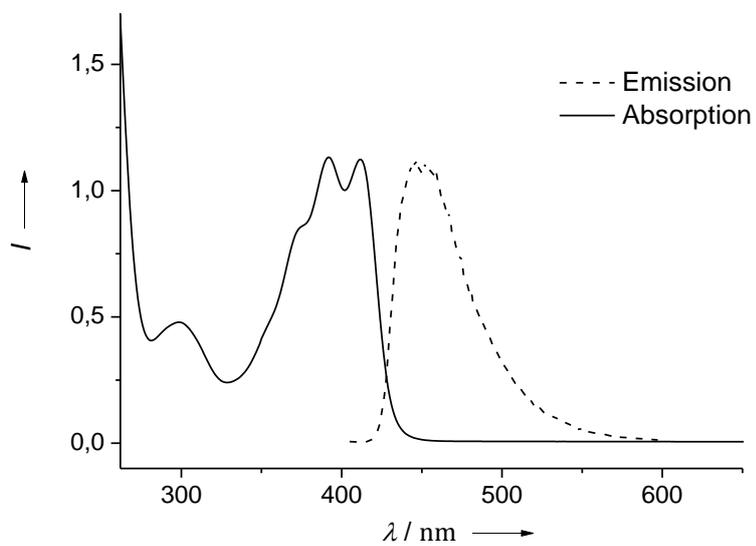
(eine Schulter) und bei +1.07 V zu erkennen. Bei den beiden Redoxvorgängen handelt es sich um irreversible Prozesse. Darüber hinaus ist ein relativ breiter Reduktionspeak bei +0.33 V zu sehen. Damit weist der Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  im Vergleich zum freien Liganden, bei dem zwei reversible Oxidationen beobachtet wurden ( $E^\circ = -0.20 \text{ V}$ ,  $\text{ttmgn} \rightarrow \text{ttmgn}^{2+}$ ;  $E^\circ = 0.56 \text{ V}$   $\text{ttmgn}^{2+} \rightarrow \text{ttmgn}^{4+}$ ), ein anderes Redoxverhalten auf. Daraus kann geschlossen werden, dass der Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  schwieriger zu oxidieren ist, wobei der Oxidationsprozess durch eine Zersetzung begleitet wird.

### 3.2.4.4 Optische Eigenschaften von $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$ und $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$

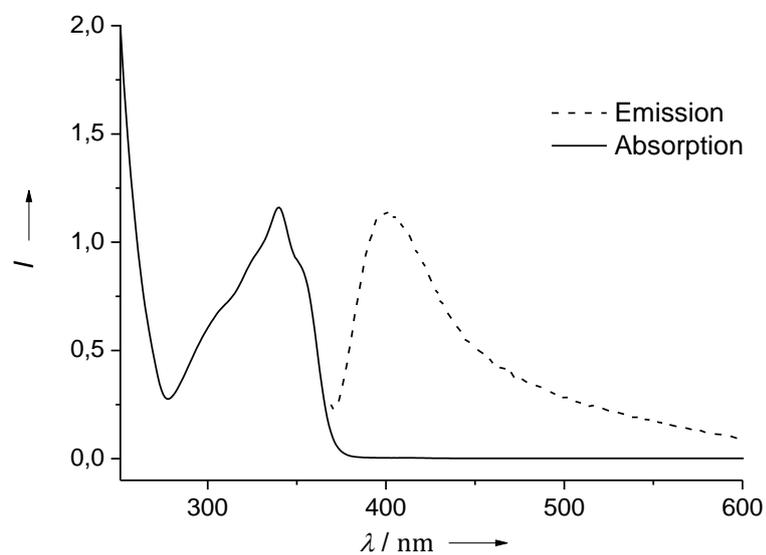
Die optischen Eigenschaften von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  wurden mit Hilfe von UV/Vis- und Fluoreszenzspektren untersucht. In Abbildung 3.48 sind die UV/Vis-Spektren beider Komplexe in Acetonitril, Methanol und Wasser dargestellt. Auffällig ist, dass der Extinktionskoeffizient mit einer Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels steigt. In den UV/Vis-Spektren treten intensive Banden bei 243 nm in  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und bei 237 nm in  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  auf, die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeschrieben werden können. Die weiteren Absorptionen liegen bei 395 nm in  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und bei 340 nm in  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$ , die eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den freien Liganden aufweisen. Darüber hinaus ist eine Schwingungsfeinstruktur bei diesen Banden zu sehen. Die UV/Vis-Spektren deuten an, dass durch die Koordination der  $\text{BF}_2$ -Einheiten



**Abbildung 3.48.** UV/Vis-Spektren von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  in verschiedenen Lösungsmitteln.



**Abbildung 3.49.** Absorptions- und Emissionsspektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  $I$  entspricht der relativen Intensität.



**Abbildung 3.50.** Absorptions- und Emissionsspektrum von  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  $I$  entspricht der relativen Intensität.

an die Liganden die elektronischen Eigenschaften deutlich verändert werden und dadurch den Komplexen neue Funktionalität verleihen.

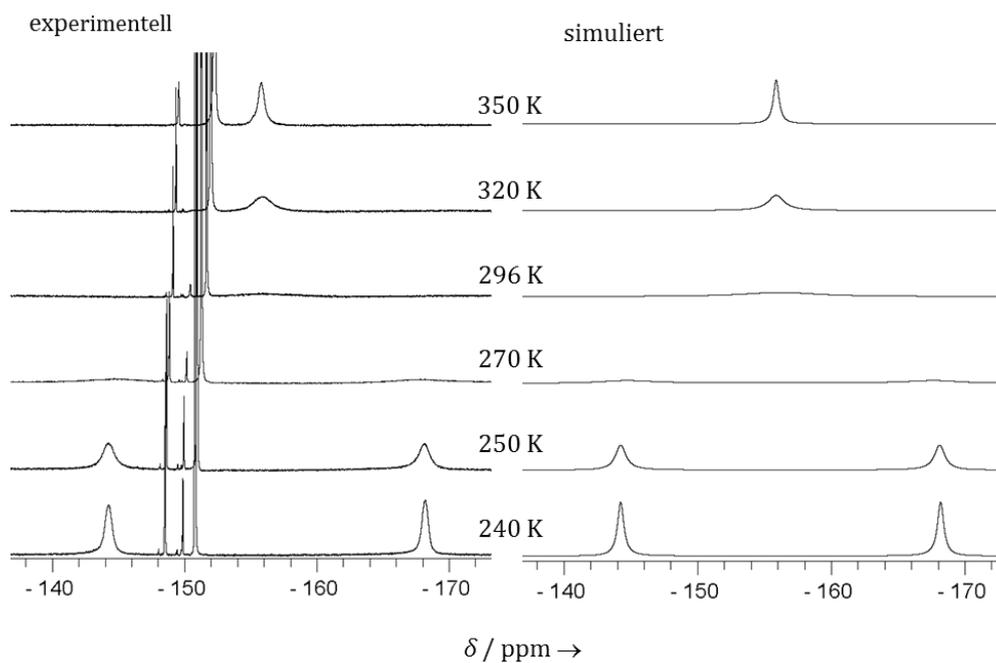
Bei beiden Komplexen konnte Fluoreszenz beobachtet werden. Dabei zeigten  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  jeweils eine schwache Fluoreszenz im sichtbaren Bereich mit einer Quantenausbeute  $< 1\%$ . In den Abbildungen 3.49 und 3.50 sind die Absorptionsspektren und die entsprechenden Emissionsspektren von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  bzw.  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  zu sehen. Wird bei den Komplexen  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  in die Bande bei 395 nm bzw.  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  bei 345 nm eingestrahlt, so führt es zu einer Emission mit einem Maximum bei 450 nm bzw. 400 nm. Die Stokesverschiebungen sind bei den beiden Komplexen relativ ähnlich und betragen jeweils 60 nm für  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und 55 nm für  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$ . Im Gegensatz zu  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  weist das Emissionsspektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  eine leichte Schwingungsfinestruktur auf.

#### 3.2.4.5 $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$ und $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$

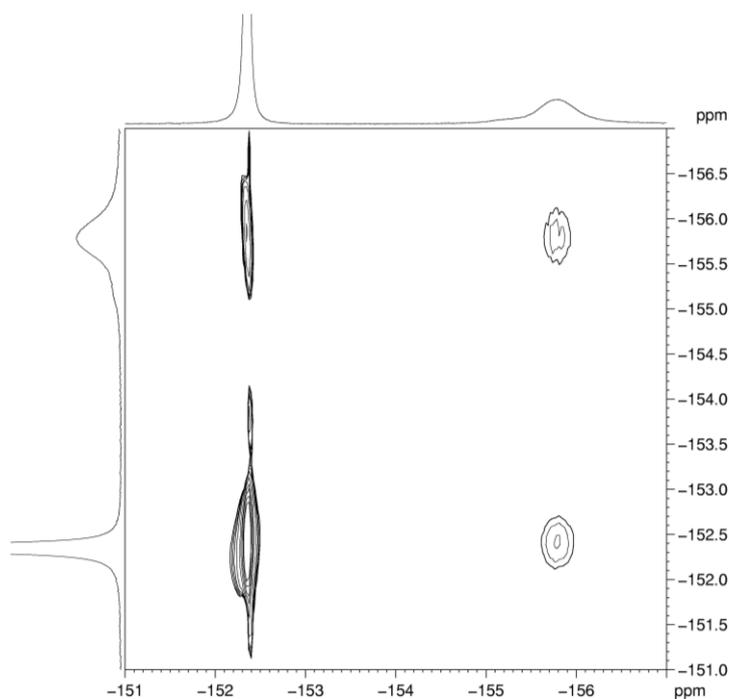
Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  ist bei 296 K nur ein Peak von  $\text{BF}_4^-$  bei  $\delta = -151.7$  ppm zu beobachten. Nimmt man  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  bei höheren Temperaturen auf, sieht man zusätzlich noch ein Signal bei  $\delta = -155.8$  ppm, das den Fluoratomen der  $\text{BF}_2$ -Einheiten zugeordnet werden kann (Abbildung 3.51). Dieses Singulett der beiden  $\text{BF}_2$ -Einheiten bei 350 K wird mit sinkender Temperatur immer breiter, bis sich bei 270 K erstmals eine Aufspaltung in zwei Signale abzeichnet. Bei 250 K sind die Signale bereits getrennt und bis 240 K zu scharfen Singulett bei  $\delta = -144.3$  und  $-168.2$  ppm geworden. Die Koaleszenztemperatur liegt bei 290 K. Der dafür zuständige dynamische Prozess ist die Oszillation der  $\text{BF}_2$ -Einheiten von einer Seite des aromatischen Rings auf die andere (Abbildung 3.53 (a)). Der gleiche Effekt konnte bei der Aufnahme von VT  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  beobachtet werden.

Durch Spektrensimulation lassen sich die Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie bestimmen. Die fluktuierenden Prozesse in beiden Verbindungen zeigen mit  $46 \pm 3$  kJ mol $^{-1}$  für  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und  $44 \pm 4$  kJ mol $^{-1}$  für  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  ähnliche Aktivierungsenthalpien. Die Aktivierungsentropien sind gering und liegen bei  $0 \pm 10$  kJ mol $^{-1}$ .

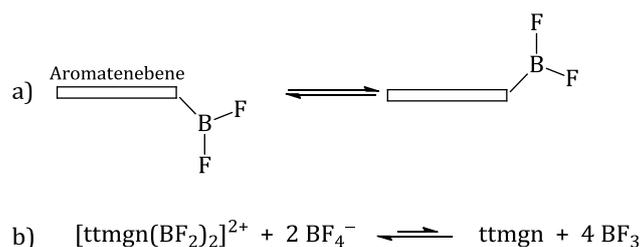
Genauere Informationen zur Struktur der Boroniumkationen erhält man durch zweidimensionale EXSY-NMR-Spektroskopie (*engl.* Exchange Spectroscopy), mit deren Hilfe ein möglicher Austausch zwischen dem Fluorsignal der  $\text{BF}_4^-$ -Anionen und dem des  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$ -Dikations untersucht wurde. Die eingesetzte EXSY-NMR-Methode besteht in der Überführung eines Kernes A mit einer bestimmten chemischen Verschiebung in einen Kern B mit einer anderen Verschiebung. Wird



**Abbildung 3.51.** VT  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (die experimentell erhaltenen Spektren bei 376.27 MHz auf der linken Seite und die ausschließlich für die  $\text{BF}_2$ -Gruppen simulierten Spektren auf der rechten Seite).



**Abbildung 3.52.** Das 2D- $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$ -EXSY-NMR-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zeigt den Austausch der Fluor-Signale der  $\text{BF}_2$ -Gruppe im Kation und des  $\text{BF}_4^-$ -Anions.



**Abbildung 3.53.** Dynamische Prozesse in Lösung untersucht mit NMR-Spektroskopie. (a) Die Schwingung der  $\text{BF}_2$ -Gruppe von einer Seite der aromatischen Ebene auf die andere. (b) Austausch der B- und F-Atome in Kation und Anion durch ein Gleichgewicht.

ein Kern A angeregt und befindet sich nach der Mischzeit  $\tau_m$  an Stelle des Kernes B, so ergibt sich ein Kreuzsignal, dessen Intensität in Beziehung zur Geschwindigkeit dieses Übergangs steht.<sup>[158]</sup> Die Beobachtung von Kreuzsignalen zwischen den Resonanzen der Fluoratome des  $\text{BF}_4^-$ -Anions und der Fluoratome der  $\text{BF}_2$ -Einheit im bei 353 K aufgenommenen 2D- $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$ -EXSY-NMR-Spektrum beweist den dynamischen Austausch zwischen den beiden geladenen Spezies (Abbildung 3.52). Die Intensitäten der Peaks wurden anschließend mit Hilfe des NMR-Programms TOPSPIN bestimmt. Die weitere Berechnung erfolgte mit dem gleichen Programm. Die bei der optimalen Mischzeit von 0.4 ms berechnete Geschwindigkeitskonstante für den Austauschprozess beträgt bei 353 K  $4 \pm 1 \text{ kJ s}^{-1}$ .<sup>[159]</sup> Im Fall von  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  wurde kein Austauschprozess beobachtet. Dies kann mit der höheren Ladung des  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$ -Dikations erklärt werden. Die beiden in Abbildung 3.53 dargestellten dynamischen Prozesse beeinflussen sich gegenseitig nicht, denn sie laufen auf verschiedenen Zeitskalen ab. Während der Prozess (a) schnell ist (ca.  $8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  bei 350 K), ist der Prozess (b) langsam (ca.  $4 \text{ s}^{-1}$  bei 353 K). Die hier mit Hilfe von NMR-Spektroskopie vorgestellten detaillierten Einblicke in die Austauschprozesse sind von grundlegender Bedeutung, denn sie zeigen, dass die Guanidin-Bor-Bindung ausreichend schwach ist, um das Vorhandensein von kleinen Mengen an redoxaktivem ttmgn in Lösung zu ermöglichen.

### 3.3 Anwendung kationischer Borkomplexe zur Stabilisierung monoanionischer Polyhalogenide

#### 3.3.1 Einführung

Der Verbindungsklasse der Polyhalogenide wurde wegen ihrer Vielfalt und faszinierenden Strukturen viel Aufmerksamkeit zuteil.<sup>[160]</sup> Sie können eine breite Anwendung zur Synthese ionischer Flüssigkeiten, für den Einsatz als Elektrolyte in Batterien oder in lösungsmittelfreien farbstoffsensibilisierten Solarzellen finden.<sup>[161]</sup> Polyiodide sind schon seit fast 200 Jahren bekannt. Bereits 1819 wurde die Chemie dieser Verbindungsklasse von Pelletier und Caventou mit der Beschreibung des Triiodidanions, welches als „hydroiodure iodure“ bezeichnet wurde, entdeckt. 1839 hatte Jörgensen die erste systematische Untersuchung der Polyiodidanionen, die wesentlich zum Verständnis des Strukturaufbaus beigetragen hat, eingeleitet.<sup>[162]</sup> Während in den letzten Jahrzehnten eine Reihe von Polyiodiden synthetisiert und strukturell charakterisiert wurde, ist über Polybromide viel weniger bekannt.<sup>[163]</sup> Anionen wie  $[\text{Br}_4]^-$ ,  $[\text{Br}_8]^{2-}$ ,  $[\text{Br}_{10}]^{2-}$  sind bereits beschrieben und vollständig charakterisiert.<sup>[164,165]</sup> Darüber hinaus wurde in jüngster Zeit über einige Netzwerke berichtet, wie z.B. in den Salzen  $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$  ( $\text{C}_4\text{MPyr}$  = N-Butyl-N-methyl-pyrrolidinium) und  $[(n\text{-Bu})_3\text{MeN}]_2[\text{Br}_{20}]$ .<sup>[166,167]</sup> Komplette charakterisierte (einschließlich der Einkristallstrukturanalyse) monoanionische Polybromide beschränken sich auf drei Beispiele -  $[\text{Br}_3]^-$ <sup>[168]</sup> und die im Jahr 2011 vorgestellten  $[\text{Br}_7]^-$ <sup>[167]</sup> und  $[\text{Br}_9]^-$ .<sup>[169]</sup> Der allgemeine Gang zur gezielten Kristallisation halogenreicher Polyhalogenide ist die Reaktion des Dihalogens mit dem Salz, das ein großes Kation enthält. Durch systematische Variation des Kations bezüglich seiner Form, Größe und Ladung werden vollständige Verbindungsreihen der Polyhalogenidanionen erhalten.

In dieser Arbeit sollten die im vorherigen Kapitel vorgestellten Boroniumsalze  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  und  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  als Elektronenreservoirs für die milden Halogenreduktionen und als Template für die Synthese neuer monoanionischer Polyhalogenide getestet werden. Aufgrund des relativ großen Umfangs der Kationen erscheinen diese Bausteine besonders gut geeignet zur Stabilisierung von Polyhalogenidanionen.

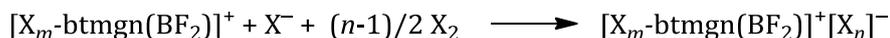
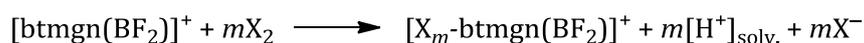
Die Reduktion des Halogens durch die Borkomplexe kann grundsätzlich auf drei verschiedene Arten erreicht werden. Die erste Möglichkeit ist die Oxidation von  $\text{ttmgn}$  nach dem in Abbildung 3.54 dargestellten Reaktionsschema. Als Nebenprodukt sollte das  $\text{ttmgn}^{2+}$ -Dikation gebildet werden. Die Oxidation von  $\text{ttmgn}$  wäre erst dann möglich, wenn die Bindung der  $\text{BF}_2$ -Gruppen in  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$

schwach genug ist. Die in Kapitel 3.2.4.4 diskutierten  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegten tatsächlich das Vorliegen einer schwachen Bindung durch den Austausch zwischen den Fluoratomen des Kations und des Anions. Darüber hinaus ist  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  in Wasser nicht stabil. Der erste Schritt der Hydrolyse ist vermutlich die Bildung des Zwischenaddukts  $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OH}_2$ . Diese Befunde weisen auf die Anwesenheit kleiner Mengen an redoxaktivem  $\text{ttmgn}$  in Lösung hin.



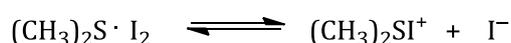
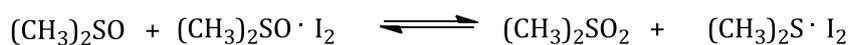
**Abbildung 3.54.** Reduktion bei der Oxidation von  $\text{ttmgn}$ .

Der zweite mögliche Weg, der sowohl für  $\text{ttmgn}$  als auch für  $\text{btmgn}$  relevant ist, beinhaltet aromatische Substitution als ersten Schritt. Die erzeugten Monohalogenidanionen dienen dann als Reduktionsmittel für die Dihalogenide (Abbildung 3.55 als Beispiel für  $\text{btmgn}$ ).



**Abbildung 3.55.** Reduktion mittels Monohalogenidanionen im Zuge der aromatischen Substitution (Überführung  $\text{btmgn}$  in  $\text{X}_m\text{-btmgn}$ , wobei  $m$  für die Anzahl der substituierten aromatischen Protonen (1-6) steht).

Schließlich könnte das Iodid bei einem Disproportionierungsgleichgewicht in einigen Lösungsmitteln gebildet werden. Es wurde postuliert, dass DMSO in Gegenwart von  $\text{I}_2$  disproportioniert. Dies führt zunächst zur Bildung des  $(\text{CH}_3)_2\text{SI}_2$ -

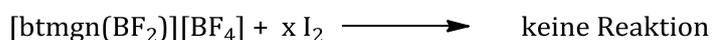
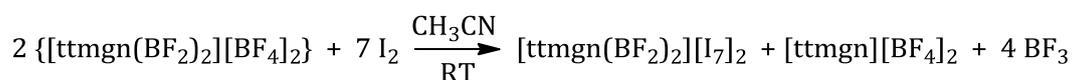


**Abbildung 3.56.** Postulierter Weg zur Bildung von I<sup>-</sup>-Anionen in DMSO.

Addukts, welches als Folge der hohen Dielektrizitätskonstante von DMSO anschließend in  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+$  und  $\text{I}^-$  ionisiert (Abbildung 3.56). Allerdings konnte gezeigt werden, dass der Reaktionsverlauf dieser Art keine signifikante Rolle bei den in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durchgeführten Reaktionen spielt.

### 3.3.2 $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$

Als erstes wurde die Reduktion von  $\text{I}_2$  durch Einsetzen des  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$ -Komplexes getestet. In Kapitel 3.1.4.1 wurde gezeigt, dass die Reduktion des Iods mit dem freien  $\text{ttmgn}$  zur Bildung des Triiodid-Salzes  $[\text{ttmgn}][\text{I}_3]_2$  führt. Wird  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  anstatt  $\text{ttmgn}$  eingesetzt, so kommt es zur Entstehung des Heptaiodid-Salzes  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$ . Die Reaktion läuft nach dem in Abbildung 3.57 dargestellten Schema ab. Die NMR-Spektren belegen die Ausbildung des  $\text{ttmgn}^{2+}$ -Dikations als Nebenprodukt. Darüber hinaus zeigen die NMR-Experimente keine Anzeichen der Bildung von solvatisierten Protonen oder  $\text{HI}$ , die entstanden sein sollten, wenn aromatische Substitution eine Rolle spielen würde. Im Gegensatz zu  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  reagiert  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  mit  $\text{I}_2$  nicht.



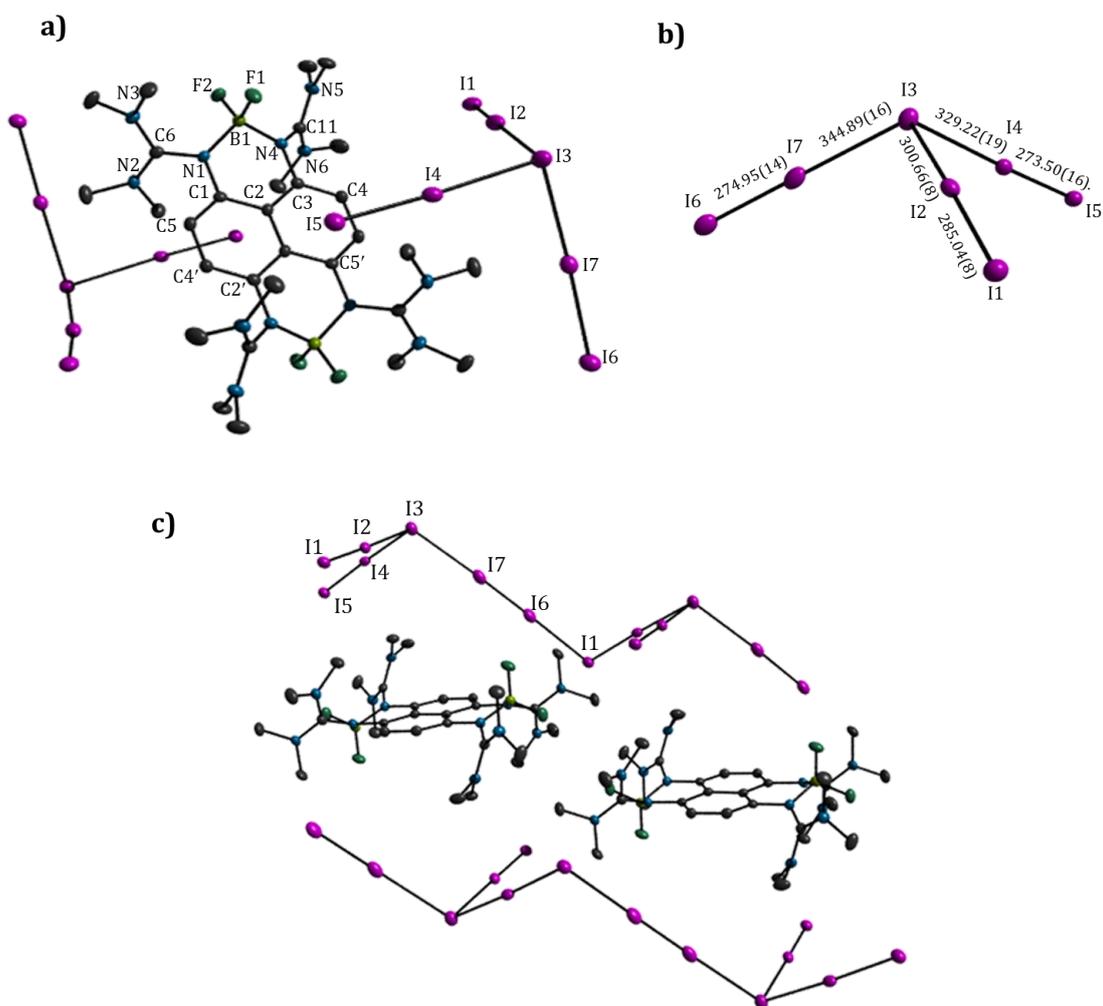
**Abbildung 3.57.** Synthese des Heptaiodidanions.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$  konnten aus der Reaktionslösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P1$  in Form dunkler Prismen mit metallischem Glanz. Die Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$  im Festkörper ist in Abbildung 3.58 wiedergegeben. Das wichtigste Strukturmerkmal des Kations  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$  stellt die Delokalisierung der positiven Ladung über die Guanidinyleinheiten dar, welche auch schon in  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  gefunden wurde.

Das  $[\text{I}_7]^-$ -Anion nimmt die Konfiguration einer trigonalen Pyramide an, die aus einem zentralen Iodidanion  $\text{I}^-$  (I3 in der Abbildung 3.58 (b)), welches mit drei weiteren  $\text{I}_2$ -Einheiten verknüpft ist, besteht. Die  $\text{I}_2$ -Moleküle lagern sich an das  $\text{I}^-$ -Ion an, was zu einer Koordination mit den Winkeln  $\text{I7-I3-I2}$   $106.17^\circ$ ,  $\text{I2-I3-I4}$   $88.74^\circ$  und  $\text{I4-I3-I7}$   $108.39^\circ$  am  $\text{I}^-$ -Ion führt. Die Atomabstände innerhalb des  $[\text{I}_7]^-$ -Anions lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Die mit 300.7 bis 344.9 pm relativ großen Bindungslängen treten zwischen dem zentralen Iodatome (I3) und I7, I2 und I4 auf,

während sich die kleineren Abstände mit 273.5 bis 285.0 pm zwischen den äußeren Iodatomen (I7–I6, I2–I1, I4–I5) befinden. Vergleicht man diese Werte mit denen von Poli<sup>[170]</sup> und Renner<sup>[171]</sup> ermittelten, so erkennt man, dass sie innerhalb der literaturbekannten Parameter liegen. Betrachtet man den Kristallkörper der Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$ , so ist die Vernetzung der anionischen Bauteile in Zickzack-Ketten zu erkennen (Abbildung 3.58 (c)). Die I6–I1-Bindungslänge beträgt 344.5(1) pm. Diese Packungsart hat eine Auswirkung auf den I2–I1-Abstand, der mit 285.0 pm gegenüber demjenigen im Element im festen Zustand (272 pm)<sup>[172]</sup> leicht vergrößert ist.

Das Ergebnis dieser Reaktion weist darauf hin, dass sich  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  tatsächlich als ein besonders mildes Reduktionsmittel fungieren kann. Frühere Studien haben gezeigt, dass große niedrig geladene Kationen einen günstigen Ein-



**Abbildung 3.58.** Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$ . Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome.

fluß auf die Stabilität von Polyhalogeniden im festen Zustand haben. Durch die Ausbildung des Heptaodidanions hat sich die eingesetzte Borverbindung gleichzeitig zur Stabilisierung von großen anionischen Netzwerken bewährt, da  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$  ein großes Kation repräsentiert. Jedoch unter Berücksichtigung der zahlreichen Studien zu Polyiodiden (einschließlich des Heptaodidanions) war das nächste Ziel seltenere Polybromidmonoanionen zu isolieren und zu charakterisieren.

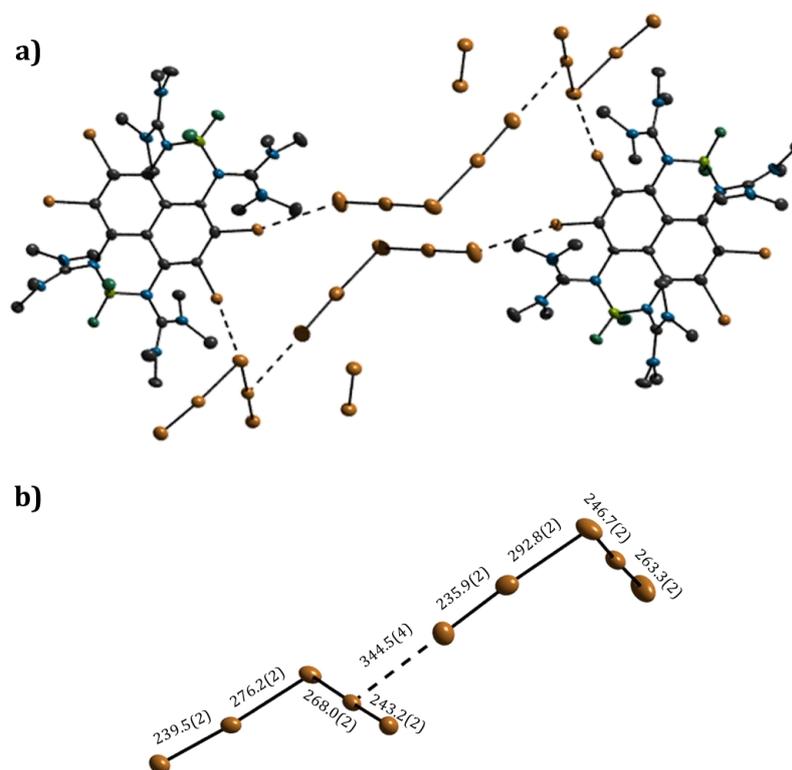
### 3.3.3 $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$ und $[\text{Br}_x\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$

Die Reaktion von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  mit einem Überschuß an  $\text{Br}_2$  wurde in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei RT durchgeführt, wobei das Salz  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$  entstanden ist, in dem alle vier aromatischen Wasserstoffatome durch Brom substituiert sind und zwei Pentabromidanionen als Gegenionen vorliegen. Durch Aufbewahren der Reaktionslösung bei RT konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte in Form orangefarbener Quader mit einkristallisierten  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekülen und elementarem Brom. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur des erhaltenen Komplexes  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$  ist in Abbildung 3.59 dargestellt. Die röntgenkristallografischen Daten belegen die Entstehung zweier V-förmiger  $[\text{Br}_5]^-$ -Anionen. Damit ist das das erste einschließlich Einkristallstrukturanalyse charakterisierte Salz, das ein Pentabromidmonoanion enthält. Der Br–Br-Abstand innerhalb der  $\text{Br}_2$ -Einheiten beträgt 228.6(3) pm und ist in guter Übereinstimmung mit dem Abstand in festem  $\text{Br}_2$  (227.0 pm).<sup>[173]</sup> Außerdem sind die Abstände zwischen den einkristallisierten  $\text{Br}_2$ -Molekülen und den  $[\text{Br}_5]^-$ -Anionen ziemlich lang. Das weist darauf hin, dass die genannten Einheiten nicht miteinander wechselwirken. Der Abstand zwischen den beiden  $[\text{Br}_5]^-$ -Monoanionen beträgt 344.5(4) pm, was eine schwache Wechselwirkung zur Folge hat. Dementsprechend ist das  $[\text{Br}_5]^-$ -Anion nicht hochsymmetrisch.

Im ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum ist der Molekülpeak höchster Intensität des  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$ -Kations bei 497.2  $m/z$  zu sehen, was auf eine Substitution hindeutet und mit den röntgenkristallografischen Daten gut im Einklang steht.

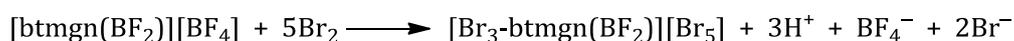
Der Mechanismus, nach dem die Reaktion abläuft, beinhaltet wahrscheinlich aromatische Substitution als ersten Schritt (Abbildung 3.55). Die erzeugten Monohalogenid-Anionen dienen als Reduktionsmittel für Dihalogene. Jedoch zeigten die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren neben gelöstem HBr das Vorhandensein von  $\text{ttmgn}^{2+}$  in der Reaktionsmischung, was wiederum darauf hindeutet, dass der in Abbildung 3.54 aufgeführte Reaktionsweg eine bedeutende Rolle bei dieser Reaktion spielt.

Als nächstes wurde  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  mit Brom umgesetzt, wobei das Salz  $[\text{Br}_x\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]_2$  in Form oranger plättchenförmiger Kristalle entstand (x

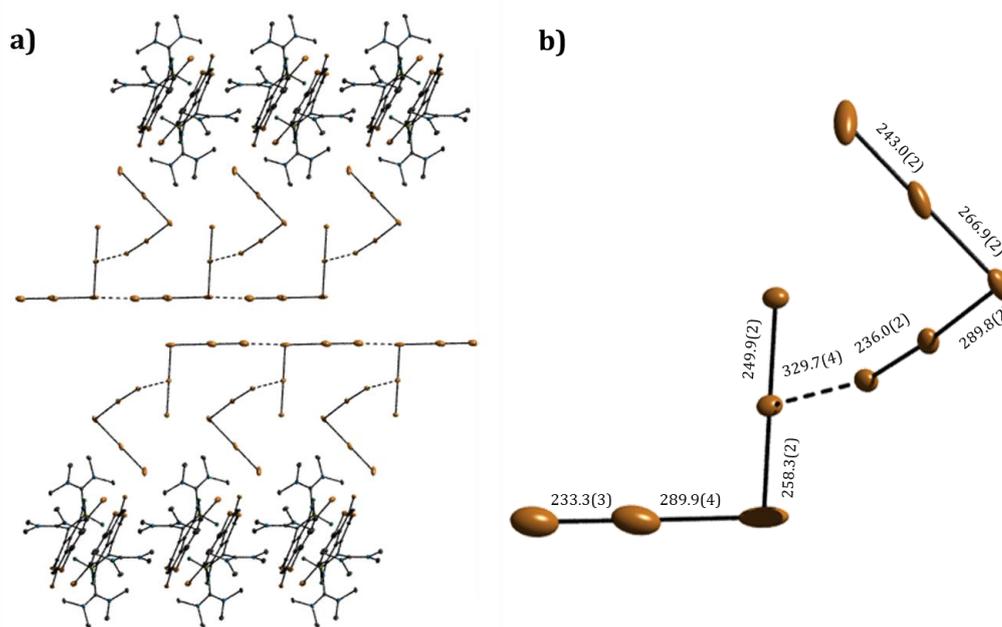


**Abbildung 3.59.** a) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome; es sind nur 65 % der  $\text{Br}_2$ -Stellen besetzt. b) Die zwei schwach wechselwirkenden  $[\text{Br}_5]$ -Einheiten. Bindungslängen sind in pm angegeben.

steht für die Anzahl der substituierten aromatischen Protonen ( $3 \leq x \leq 4$ ). Diese Zahl steigt mit zunehmender Menge an zugegebenem  $\text{Br}_2$ . Substitution erfolgte immer in *o*- und *p*-Stellung zu den Guanidinyllgruppen und nie in *m*-Position. Die ESI<sup>+</sup>-Massenspektren lieferten Hinweise auf eine Substitution der aromatischen Protonen durch Brom. So konnten die Fragmente bei 639.2 *m/z* von  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)]^+$  (100 %) und bei 719.0 *m/z* von  $[\text{Br}_4\text{-btmgn}(\text{BF}_2)]^+$  (10 %) beobachtet werden. Kristalle von  $[\text{Br}_x\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$  mit zwei verschiedenen *x*-Werten wurden aus den Reaktionslösungen erhalten (siehe Anhang). Die mittels Röntgendiffraktometrie untersuchte Verbindung  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]_2$  ist in Abbildung 3.61 wiedergegeben. Es befinden sich zwei leicht unterschiedliche Moleküle in der Elementarzelle. Die Entfernung der  $[\text{Br}_5]$ -Einheiten beträgt 329.0 pm und



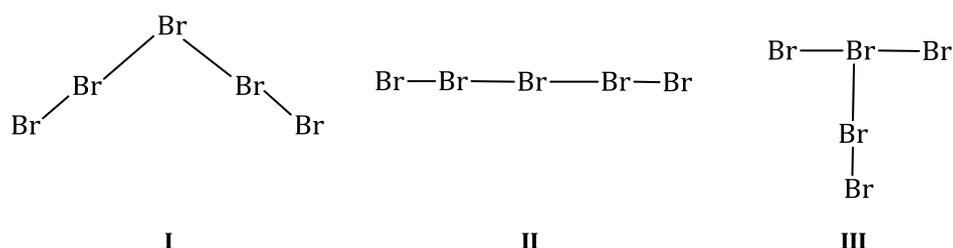
**Abbildung 3.60.** Synthese von  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$  mit aromatischer Substitution.



**Abbildung 3.61.** a) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome; es sind nur 50 % der aromatischen Wasserstoffatome in 4- und 5-Positionen durch Br substituiert. b) Darstellung der Wechselwirkung der  $[\text{Br}_5]$ -Einheiten. Bindungslängen sind in pm angegeben.

ist damit ein wenig kürzer als im vergleichbaren Komplex  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$ . Die Reaktion verläuft nach der oben aufgeführten Reaktionsgleichung (Abbildung 3.60).

Drei Strukturen wurden bisher für das  $[\text{Br}_5]^-$ -Anion auf der Basis quantenchemischer Rechnungen diskutiert (Abbildung 3.62).<sup>[174,175]</sup> Die Strukturen **I** und **II** können als aus einem  $\text{Br}^-$ -Anion und zwei  $\text{Br}_2$ -Molekülen aufgebauten  $[\text{Br}_5]^-$ -Anionen betrachtet werden. Struktur **III** besteht formal aus einem  $[\text{Br}_3]^-$ -Anion, an welches ein  $\text{Br}_2$ -Molekül gebunden ist. Der V-förmigen Struktur **I** ( $C_{2v}$ -Symmetrie) wurde das globale Energieminimum vorhergesagt, wobei die lineare Struktur **II** ( $D_{\infty h}$ -Symmetrie) und die T-förmige Struktur **III** (auch  $C_{2v}$ -Symmetrie) energetisch nahe liegen. Die durch Restricted Hartree-Fock Rechnungen (RHF) erhaltene Energie für Struktur **I** ist nur ca.  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger als die für **II**.<sup>[164]</sup> Nach ab-initio-Rechnungen (MP2-Methode) besitzt Struktur **II** eine um  $17.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  und nach DFT-Rechnungen (MPWB1K-Methode) um  $16.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  höhere Energie als **I**. Die mit der MP2-Methode berechnete Energiedifferenz zwischen **III** und **I** beträgt  $21.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die berechneten Bindungslängen für die V-förmige Struktur **II** werden mit den experimentell erhaltenen Werten in Tabelle 3.9 verglichen. Diese



**Abbildung 3.62.** Mögliche Strukturen des  $[\text{Br}_5]^-$ -Anions.

Daten bestätigen das Vorliegen der V-förmigen monoanionischen  $[\text{Br}_5]^-$ -Einheiten. Im Einklang mit den durchgeführten Rechnungen ist der Br–Br-Bindungsabstand zwischen den äußeren Atomen wesentlich kürzer im Vergleich zu dem zwischen den inneren Atomen. Der durchschnittliche Abstand zwischen den äußeren Atomen von 241.3 pm in  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$  und 240.6 pm in  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$  ist länger als der in festem  $\text{Br}_2$  (227.0 pm).<sup>[173]</sup> Dies weist darauf hin, dass  $[\text{Br}_5]^-$  nicht als  $\text{Br}^-$ -Anion, an welches zwei  $\text{Br}_2$ -Einheiten schwach koordiniert sind, beschrieben werden kann. Infolge von Wechselwirkungen zwischen den  $[\text{Br}_5]^-$ -Einheiten sind ihre Strukturen nicht  $C_{2v}$  symmetrisch.

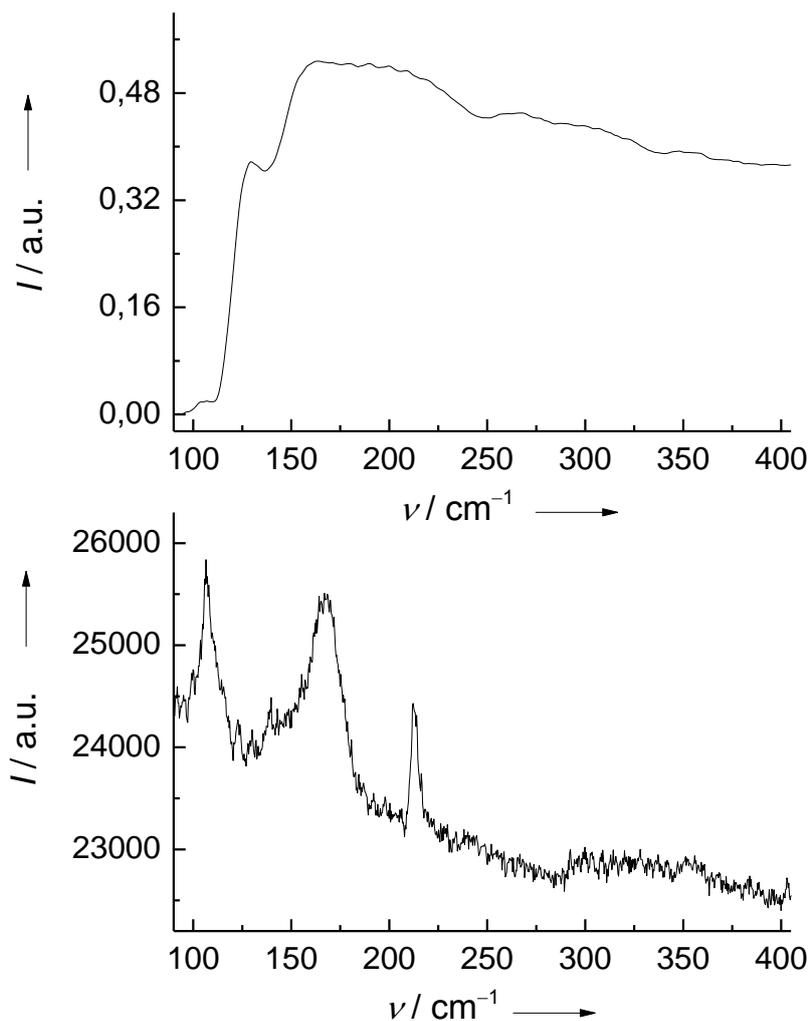
**Tabelle 3.9.** Der Vergleich der Bindungslängen (in pm) des  $[\text{Br}_5]^-$ -Anions in den erhaltenen Salzen mit den aus den DFT-Rechnungen optimierten  $[\text{Br}_5]^-$ -Einheiten.

$d(\text{Br}-\text{Br})$	theor.		exp.	
	DFT	MP2	$[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$	$[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$
innere Atome	271.4	271	276.2(2), 268.0(2) / 292.8(2), 263.3(2)	289.9(4), 258.3(2) / 289.8(2), 266.9(2)
äußere Atome	240.4	246	239.5(2), 243.2(2) / 235.9(2), 246.7(2)	233.3(3), 249.9(2) / 236.0(2), 243.0(2)

Die Verbindung  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$  schmilzt ohne Zersetzung bei einer Temperatur von ca. 266 °C. Wie erwartet schmilzt  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$  mit der reduzierten Kationenladung ebenfalls ohne Zersetzung bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von 204 °C. Eine Möglichkeit den Schmelzpunkt weiter zu senken wäre die Variation der Größe der Substituenten R in dem  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BR}_2)]^+$ -Kation (z.B. Ersetzen des Fluoridanions durch Acetylid).

### 3.3.4 IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen monoanionischer Polyhalogenide

Im Folgenden werden die Schwingungsspektren der erhaltenen Polyhalogenid-Salze im spektralen Bereich von 70 – 350  $\text{cm}^{-1}$  diskutiert. Das Raman-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$  zeigt ein Signal bei 161  $\text{cm}^{-1}$  und ein breites sehr schwaches Signal bei 188  $\text{cm}^{-1}$ , die dem Heptaoididanion zugeschrieben werden können. Zum Vergleich wurde ein Signal bei 176  $\text{cm}^{-1}$  im Salz  $(\text{Me}_3\text{S})\text{I}_7$  beobachtet.<sup>[176]</sup> Im Raman-Spektrum von  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$  wurden zwei Signale bei 106 und 168  $\text{cm}^{-1}$  detektiert, die durch die Anregung mit  $\lambda = 514 \text{ nm}$  mittels  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Laser (150 mW) erhalten wurden. Das Raman-Spektrum von  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]$  enthielt ein relativ breites Signal bei ca. 236  $\text{cm}^{-1}$ . Die Wechselwirkungen zwischen den Pentabromideinheiten sind wahrscheinlich für die signifikanten Unterschiede in den beiden Pentabromid-Salzen verantwortlich. Im

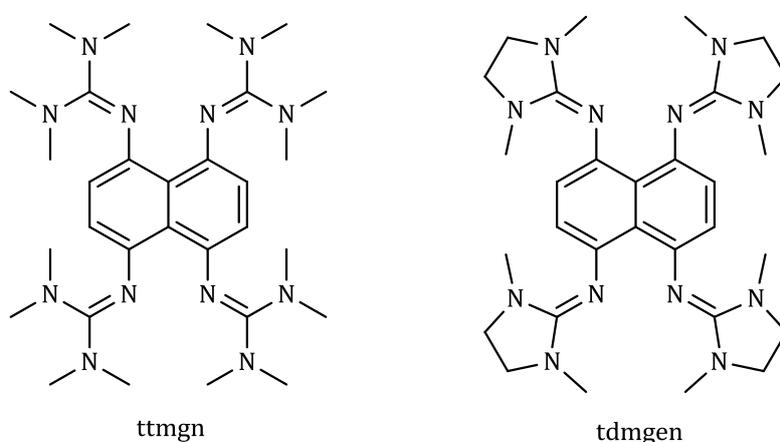


**Abbildung 3.63.** IR- (oben) und Raman-Spektren (unten) von  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$ .

IR-Spektrum von  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$  ist eine Absorption bei  $245\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, welche auch im IR-Spektrum von  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$  als ein breites schwaches Signal bei  $250\text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde. Darüber hinaus zeigen die beiden Spektren eine schwache Bande in der Nähe von  $335\text{ cm}^{-1}$ , die wahrscheinlich nicht von den Pentabromid-Einheiten stammt. In einer früheren Studie an den Produkten der Reaktion von Tetraethylammoniumbromid mit unterschiedlichen Mengen an Brom konnten zwei Banden bei  $253$  und  $210\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, die den terminalen symmetrischen und asymmetrischen Streckenschwingungen des  $[\text{Br}_5]^-$ -Anions zugeordnet wurden.<sup>[174]</sup> In einer anderen Arbeit wurden Signale bei  $140$ ,  $156 - 160$ ,  $208$  und  $247 - 265\text{ cm}^{-1}$  dem  $[\text{Br}_5]^-$ -Monoanion zugeschrieben.<sup>[177]</sup> Entsprechend den quantenchemischen Rechnungen (MP2) sollte das  $[\text{Br}_5]^-$ -Anion die Absorptionen bei  $252$  und  $147\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Schwingungen) und  $217$  und  $136\text{ cm}^{-1}$  (antisymmetrische Schwingungen) aufweisen. Damit übereinstimmend wurden Signale in den Raman-Spektren und Banden in den IR-Spektren gefunden, die für die Polyhalogenide charakteristisch sind, obwohl es einige Unterschiede im Vergleich zu den zuvor berichteten Daten gibt. Die bisherigen experimentellen Berichte über das  $[\text{Br}_5]^-$ -Anion leiden deutlich unter dem Mangel an reinen Produkten. Es wurden zuvor Gemische von  $[\text{Br}_x]^-$ -Anionen mit unterschiedlichen Werten für  $x$  untersucht. Außerdem wurde die Anwesenheit von  $[\text{Br}_5]^-$ -Einheiten nicht direkt bewiesen, da bis jetzt keine strukturelle Charakterisierung möglich war. Im Fall der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden die Produkte in reiner Form erhalten und vollständig charakterisiert.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese neuer GFA-4 (Guanidinylfunktionalisierte aromatische Verbindungen mit vier Guanidinyleinheiten), Untersuchung ihrer Eigenschaften und Verknüpfung zu Funktionsmaterialien beschrieben. Es wurden 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinylnaphthalin (ttmgn) und 1,4,5,8-Tetrakis-(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidinylnaphthalin (tdmgn), die zu den starken N-Superbasen gehören und sehr starke Elektronendonoren sind, hergestellt und vollständig charakterisiert (Abbildung 4.1).

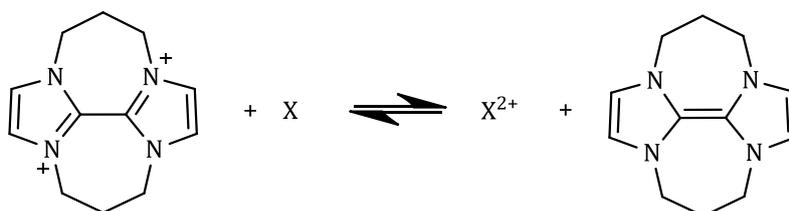


**Abbildung 4.1.** Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten neuen GFA-4: ttmgn und tdmgn.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und der Charakterisierung von ttmgn und tdmgn sowie der Anwendung eines Guanidinborans als frustriertes Lewis-Paar zur heterolytischen  $H_2$ -Aktivierung und den Untersuchungen der Reaktivität von beider Liganden gegenüber elementarem Schwefel und Dischwefeldichlorid.

Die Untersuchung der basischen Eigenschaften zeigte, dass es sich bei ttmgn um einen zweifachen Protonenschwamm handelt, der sogar als Superbase bezeichnet werden kann. Zweifach und vierfach protonierte Formen des Liganden wurden als Kristalle erhalten. Röntgenkristallographische Daten weisen auf die Anwesenheit von nichtsymmetrischen  $N-H\cdots N$ -Brücken hin, was dem Konzept der Protonenschwämme entspricht. Die Bildung der nichtsymmetrischen  $N-H\cdots N$ -Brücken wurde auch durch quantenchemische Rechnungen bestätigt. Die  $pK_{BH^+}$ -Werte in  $CH_3CN$  wurden anhand einer empirischen Formel von Maksić *et al.* (B3LYP/6-311+G\*\*//B3LYP/6-311G\*\*) berechnet und betragen jeweils 27.4 für ttmgn und 24.5 für tdmgn. Lösungsmittelleffekte wurden mittels CPCM (conductor-like polarizable model) betrachtet.

Die Untersuchung des Redoxverhaltens wurde mit Hilfe von Cyclovoltammetrie durchgeführt. CV-Messungen zeigen jeweils zwei reversible Oxidationsvorgänge (Oxidation zu zweifach und vierfach oxidierten Spezies), wobei tdmegn ein etwas besserer Elektronendonator als ttmgm in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ist. Dies steht gut im Einklang mit den DFT-Rechnungen. Der Vergleich mit Tetraazafulvalen zeigt, dass es sich bei ttmgm und tdmegn um starke Elektronendonoren handelt. Die  $\Delta G^\circ$ -Werte betragen jeweils  $-95 \text{ kJ mol}^{-1}$  für ttmgm und  $-132 \text{ kJ mol}^{-1}$  für tdmegn. Ein negativer Wert bedeutet einen höheren Elektronendonorcharakter bezüglich des Tetraazafulvalens (Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2.** Vergleich des Elektronendonorcharakters der Liganden (X steht für ttmgm bzw. tdmegn) mit dem „organischen Natrium“.

Beide Verbindungen können relativ leicht in Abhängigkeit der Stärke des Oxidationsmittels zum Dikation oder Tetrakation oxidiert werden. Aufgrund ihrer guten Elektronendonoreigenschaften gehen GFA leicht Redoxreaktionen mit entsprechenden Elektronenakzeptoren ein. So ergab beispielsweise die Umsetzung von ttmgm mit elementarem Iod den zweifach oxidierten Liganden, der in Form des Salzes  $[\text{ttmgm}][\text{I}_3]_2$  aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  auskristallisiert werden konnte. Die im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen strukturellen Parameter legen nahe, dass das aromatische System im Zuge der Oxidation aufgehoben wird und die positive Ladung über zwei Guanidinyleinheiten delokalisiert ist. Interessanterweise führt die Umsetzung mit einem Überschuss an Brom zu verschiedenen Produkten. So lässt sich ttmgm zum vierfach positiv geladenen Kation  $[\text{ttmgm}][\text{Br}]_4$  oxidieren, während sich beim verbrückten Analogon zusätzlich zur Oxidation das  $\text{C}_{10}$ -Naphthalingerüst substituieren lässt, was zu der Bildung des vierfach oxidierten bromierten Tetrakations  $[\text{Br}_4\text{-tdmegn}][\text{Br}_3]_2[\text{Br}]_2$  führt.

Im Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Guanidinboran-Spezies, aufgebaut aus ttmgm und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , einen Vertreter der FLP darstellt. Die NMR-Experimente bestätigten den erfolgreichen Einsatz dieses Systems zur heterolytischen Wasserstoffspaltung, selbst wenn die Versuche  $[\text{ttmgmH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  in reiner Form zu bekommen fehlgeschlagen sind.

In den folgenden Experimenten wurde die Reaktivität von ttmgm und tdmegn gegenüber Schwefel und Dischwefeldichlorid untersucht. Obwohl die Isolierung der einzelnen Produkte nicht erfolgreich war, konnte gezeigt werden, dass beide

Liganden reaktiv genug sind, um bereits bei RT mit den genannten Reagenzien eine Reaktion einzugehen.

Im zweiten Teil wird die Koordinationschemie der in Kapitel 2.1 vorgestellten Liganden behandelt. Während in DMAN mit Dialkylaminogruppen nur die selektive Bindung von Protonen möglich ist, da die zu große sterische Hinderung um die benachbarten Stickstoffzentren eine Anbindung von Metallkationen verhindert, zeichnen sich die Guanidinanaloga durchaus als gute Chelat-Liganden aus. So wurden die Cu(I)-Komplexe  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  hergestellt und anhand der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Komplexe besitzen eine ungewöhnliche Geometrie, bei der sich die Metallatome nicht in der Ebene des aromatischen Systems befinden sondern *trans* zueinander stehen.

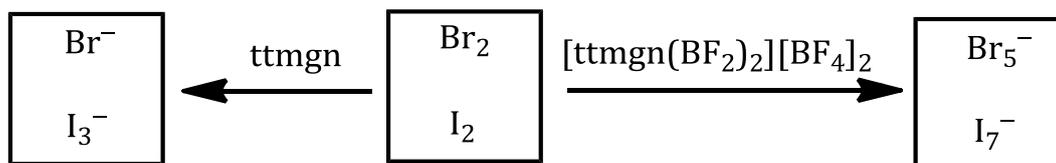
Das nächste Ziel war die Untersuchung der magnetischen Wechselwirkung der Metallzentren in dinuklearen Co(II)-Komplexen. SQUID-Messungen zeigen extrem schwache antiferromagnetische Kopplungen. Diese werden wahrscheinlich durch die ungewöhnliche Geometrie der Komplexe bedingt, bei denen sich die Metallatome nicht in der Ebene des aromatischen Systems befinden, sondern im Fall  $[\text{ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  *trans* und im Fall  $[\text{tdmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$  *cis* zueinander stehen.

Das dynamische Verhalten des Metallzentrums in Koordinationsverbindungen wurde am Beispiel des dikationischen Al(III)-Alkylkomplexes  $[\text{ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2][\text{BPh}_4]_2$  untersucht. Durch NMR-Experimente konnte gezeigt werden, dass bei tiefen Temperaturen die Signale der Methylgruppen, die an Aluminium gebunden sind, aufgespalten werden. Das bedeutet, dass die Durchschwingungen der Metallzentren durch die Aromatenebene eingefroren sind und die Methylgruppen nicht mehr äquivalent sind.

Weiterhin wurde eine Reihe neuer ein- und zweikerniger kationischer Bor-komplexe auf der Basis von *ttmgn* und *btmgn* hergestellt.  $[\text{ttmgn}(9\text{-BBN})_2][\text{NTf}_2]_2$  und  $[\text{btmgn}(9\text{-BBN})][\text{NTf}_2]$  wurden durch Umsetzung von den entsprechenden Liganden mit der frisch hergestellten Lösung von 9-BBN-NTf<sub>2</sub> erhalten. Die Isolierung der reinen Verbindungen hat sich als besonders schwierig erwiesen, da neben den gewünschten Komplexen viele Nebenprodukte entstanden. Die Einleitung des Diborans in die Toluollösung des *ttmgn*- bzw. *btmgn*-Liganden führte zur Bildung des Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2][\text{BH}_4]_2$  bzw.  $[\text{btmgn}(\text{BH}_2)][\text{BH}_4]$ . Die Charakterisierung dieser Salze beschränkte sich aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit jedoch auf Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. In weiteren Experimenten wurden  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  bzw.  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  durch direkte Umsetzung von *ttmgn* bzw. *btmgn* mit BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O synthetisiert und vollständig charakterisiert. Bei beiden Komplexen konnte Fluoreszenz beobachtet werden. Die Informationen zur Struktur dieser Salze wurden mittels zweidimensionaler <sup>19</sup>F-EXSY-NMR-Spektroskopie (*engl.* Exchange Spectroscopy) erhalten, mit deren Hilfe ein möglicher Austausch zwischen dem Fluorsignal der BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anionen und dem des

[ttmgn(BF)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Dikations untersucht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Guanidin-Bor-Bindung ausreichend schwach ist, um das Vorhandensein von kleinen Mengen an redoxaktivem ttmgn in Lösung zu ermöglichen. Im Fall von [btmgn(BF<sub>2</sub>)] [BF<sub>4</sub>] wurde kein Austauschprozess beobachtet. Dies kann mit der höheren Ladung des [ttmgn(BF)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Dikations erklärt werden.

Der dritte Teil hat die Anwendung der kationischen Borkomplexe [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und [btmgn(BF<sub>2</sub>)] [BF<sub>4</sub>] zur Stabilisierung monoanionischer Polyhalogenide zum Thema. In Kapitel 3.3 wurde eine Strategie zur Synthese von Polyhalogenidmonoanionen vorgestellt, bei der das Reduktionsmittel ttmgn in einen kationischen Komplex „gewickelt“ ist, wodurch seine Reduktionsstärke stark vermindert ist. Die Umsetzung von [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und [btmgn(BF<sub>2</sub>)] [BF<sub>4</sub>] mit I<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> führte zur Bildung von Polyhalogenidanionen, darunter [Br<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, das einschließlich der Einkristallstrukturanalyse erstmals vollständig charakterisiert wurde. In Abbildung 4.3 ist ein Vergleich der Reduktion von Br<sub>2</sub> und I<sub>2</sub> mit ttmgn und [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> dargestellt. Dieser zeigt deutlich, dass die Reduktion mit [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> zu größeren monoanionischen Netzwerken führt als die Reduktion mit freiem ttmgn.



**Abbildung 4.3.** Vergleich der Reduktion von Br<sub>2</sub> und I<sub>2</sub> mit ttmgn und [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass ausgehend von ttmgn und tdmegn eine Palette an Komplexen mit Übergangsmetallen, sowie mit Elementen der 3. Hauptgruppe des Periodensystems hergestellt werden kann. Diese Komplexe können als vielversprechende molekulare Bausteine zur Synthese neuer monoanionischer Netzwerke eingesetzt werden, die vielfältige Perspektiven für die Entwicklung neuer Funktionsmaterialien in der organischen, anorganischen und supramolekularen Chemie bieten.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Informationen

#### DFT-Rechnungen

Die Berechnungen der Strukturen und Energien wurden auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Hilfe der Programme Gaussian 03<sup>[178]</sup> bzw. Gaussian 09<sup>[179]</sup> auf einem Linux basierten Cluster durchgeführt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das gebräuchliche B3LYP-Hybridfunktional<sup>[180]</sup> in Kombination mit 6-311G\*, 6-311G\*\*, 6-311+G\*, 6-311++G\*\* Basissätzen herangezogen.

Die  $pK_{BH^+}$ -Werte in CH<sub>3</sub>CN wurden anhand einer empirischen Formel von Maksić *et al.* (B3LYP/6-311+G\*\*//B3LYP/6-311G\*\*) berechnet.<sup>[111]</sup> CH<sub>3</sub>CN-Lösungsmittelleffekte (mit statischer Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 36.61$  und dynamischer Dielektrizitätskonstante von 1.806) wurden mittels CPCM (conductor-like polarizable model)<sup>[181]</sup> betrachtet.

#### Reaktionen

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, in ausgeheizten Reaktionsgefäßen unter Inertgasatmosphäre (Argon) unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt und in einer Argonatmosphäre über Molekularsieb gelagert. Empfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox (Typ MB-20-G, MBRAUN, Labmaster DP) aufgehoben und gehandhabt.

#### Reagenzien und Lösungsmittel

Die eingesetzten Reagenzien wurden, sofern nicht anders angegeben, von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bezogen.

Aceton, absolut, $\geq 99.5$ %	Fluka
Acetonitril, wasserfrei, 99.8 %	Sigma-Aldrich
Ammoniumhexafluorophosphat $\geq 98.0$ %	Fluka
Brom, 99.8 %	Acros Organics
Bortrifluoridetherat, 44 – 48 %	Acros Organics
Chloroform, wasserfrei, 99 %	Sigma-Aldrich
Cobalt(II)-chlorid, 97 %	Acros Organics
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 98 %	ABCR
1,5-Dinitronaphthalin	Acros

<i>n</i> -Hexan, $\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich
Hydrazin-Lösung (1.0 M in THF)	Sigma-Aldrich
Kupfer(I)-bromid, 99.8 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(I)-iodid, 99.8 %	Sigma-Aldrich
Oxalylchlorid, 98 %	Sigma-Aldrich
Salzsäure (1.25 M in Ethanol)	Acros Organics
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff, 99 %	Sigma-Aldrich
7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ)	Sigma-Aldrich
Toluol, $\geq 99.5\%$	Sigma-Aldrich
Triethylamin, 99.5 %	Sigma-Aldrich
Trimethylaluminium (2 M in Toluol)	Acros Organics
Tris(pentafluorophenyl)boran, 99 %	Strem
Zinnchlorid, wasserfrei, 98 %	Strem

### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Sämtliche NMR-Spektren wurden auf den Geräten Bruker Avance DPX-200, Bruker Avance II 400 und Bruker Avance III 600 aufgenommen und, wenn nicht anders angegeben, bei RT gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu den jeweiligen Lösungsmitteln ( $^1\text{H}$ :  $\delta$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 1.94 ppm,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 7.26 ppm,  $\delta$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 5.32 ppm,  $\delta$  (DMSO- $d_6$ ) = 2.50 ppm,  $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 7.15 ppm;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 1.30 ppm,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 77.00 ppm,  $\delta$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 54.00 ppm,  $\delta$  (DMSO- $d_6$ ) = 39.43 ppm,  $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 128.00 ppm;) oder TMS ( $\delta$  = 0 ppm) als interne Standards angegeben. Bei NMR-Experimenten an anderen Kernen ( $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^{11}\text{B}$ ) wurden entsprechende externe Standards verwendet:  $^{19}\text{F}$ :  $\delta$  ( $\text{CFCl}_3$ ) = 0 ppm;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  (85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung) = 0 ppm;  $^{11}\text{B}$ :  $\delta$  ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) = 0 ppm. Mit Ausnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden alle Spektren Breitband- $^1\text{H}$ -entkoppelt aufgenommen.

Es wurden folgende Abkürzungen für die Signalformen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dubletts. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  wurden in parts per million (ppm) angegeben, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz.

Die VT-NMR Messungen wurden auf dem Bruker Avance DPX 200 und dem Bruker Avance III 600 (Kühlung durch flüssigen Stickstoff, elektronische Heizeinheit) durchgeführt.

Die  $^{19}\text{F}$ -EXSY-NMR-Spektren wurden auf dem Bruker Avance III 600 bei 353 K aufgenommen. Dabei wurde die Mischzeit  $\tau_m$  im Bereich von 0.05 s bis 0.4 s variiert. Ein linearer Anstieg der Intensität von Kreuzsignalen wurde bei den Mischzeiten bis zu 0.1 s erhalten. Die Intensitäten der Peaks wurden anschließend mit Hilfe des NMR-Programms TOPSPIN bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit dem in der Literatur<sup>[182]</sup> beschriebenen Formalismus berechnet.

### Kristallstrukturen

Die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem Bruker ACS Smart 1000 CCD sowie auf einem Bruker AXS Kappa CCD Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $F^2$ . Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen SHELXL-97 und SHELXS-97.<sup>[183,184]</sup> Grafische Bearbeitung der strukturellen Daten während der Verfeinerung wurde mit XPLOR<sup>[185]</sup> durchgeführt. Die Abbildungen wurden unter Zuhilfenahme von WinRay, Mercury 2.3 und Diamond 3.5 erstellt.

### Magnetische Messungen

Magnetische Messungen wurden zwischen 2 und 350 K in einem Feldbereich von 0 – 5 T mit einem Quantum Design MPMS-XL 5 (5 Tesla) SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die gepulverten Proben wurden in PTFE-Band eingepresst, um eine feldinduzierte Ausrichtung des Pulvers zu vermeiden, und in einem Kunststoffstrohalm als Probenhalter befestigt. Die experimentellen Daten wurden um den Beitrag des Diamagnetismus, der aus den Pascal-Konstanten abgeschätzt wurde, korrigiert. Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit Hilfe des Programmes *julX*.<sup>[138]</sup>

### Massenspektrometrie (MS)

Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie des Organisch-Chemischen Instituts der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg aufgenommen. ESI-Spektren (*engl.* Electrospray Ionisation) wurden auf einem Bruker ApexQe hybrid 9.4 TFT-ICR gemessen.

FAB-Spektren (*engl.* Fast Atom Bombardment) wurden auf einem MAT 8400 Spektrometer (Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol NBA) gemessen. Die angegebenen Werte der Ionenmassen der detektierten Fragmente wurden in  $m/z$  angegeben. Es wurden neben dem Molpeak - sofern möglich - auch die sich aus der Isotopenverteilung des jeweiligen Fragments erhaltenen Muster und ihre relativen Intensitäten angegeben.

### Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mittels *C,H,N*-Analysator Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

### UV/Vis-Spektren

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte an einem Perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis-NIR-Spektrometer sowie an einem Varian Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer. Die UV/Vis-Spektren wurden als Lösungen der Substanzen in den angegebenen Lösungsmitteln oder als Pulver mit Polytetrafluoroethylen gemessen.

**Fluoreszenzspektren:**

Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgte an einem Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer. Die Fluoreszenz-Spektren wurden als Lösungen der Substanzen in CH<sub>3</sub>CN gemessen.

**Infrarotspektroskopie (IR)**

Die IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-Gerät BioRad Merlin Excalibur FTS 3000 aufgenommen. Die Proben wurden als CsI-Presslinge vermessen. Intensitäten der Banden wurden folgendermaßen charakterisiert: vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak.

**Raman-Spektroskopie**

Die Raman-Spektren wurden auf einem Jobin Yvon T64000 Gerät mit einem Ar<sup>+</sup>- Laser (514 nm, 400 mW) aufgenommen.

**Cyclovoltammetrie**

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden auf einem EG&G Princeton 273 ausgeführt. Als Gegenelektrode wurde Platinblech und als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine mit gesättigter KCl-Lösung gefüllte Kalomelektrode (SCE) verwendet. Die Konzentration der Lösungen betrug ca. 10<sup>-3</sup> M, in 0.1 M [*n*-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Potentiale sind relativ zu SCE angegeben.

**TG/DSC**

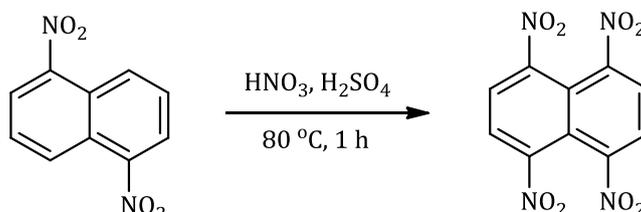
Die Aufnahmen der TG- und DSC-Kurven wurden an einem Mettler Toledo TC15 TA Controller durchgeführt. Für das DSC wurde eine Mettler DSC30 Low Temperature Cell und für das TG die Komponenten Mettler G50 und Mettler M3 verwendet.

**Schmelzpunkte**

Die Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren an einem Gerät der Firma Gallenkamp bestimmt und nicht korrigiert.

## 5.2 Synthese der Liganden

### 5.2.1 Nitrierung des 1,5-Dinitronaphthalins



#### Ansatz

4.90 g	22.5 mmol	1,5-Dinitronaphthalin
12.5 mL		Konz. Schwefelsäure
14.0 mL		Rauch. Salpetersäure

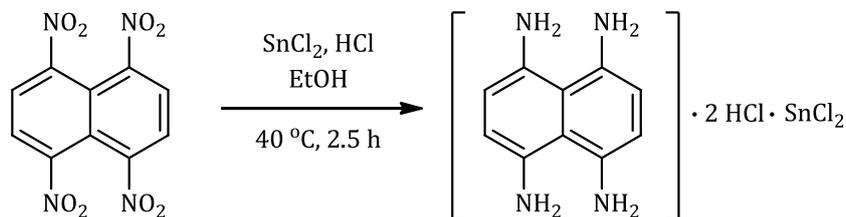
#### Durchführung

4.90 g (22.5 mmol) 1,5-Dinitronaphthalin wurden unter Rühren zu einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure (12.5 mL) und rauchender Salpetersäure (14 mL) gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde während der Zugabe des 1,5-Dinitronaphthalins bei 20 °C gehalten. Anschließend wurde die Suspension langsam auf 80 °C erhitzt und 2 h lang gerührt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf 5 °C wurde diese langsam auf Eis gegeben und anschließend filtriert, wobei im Rückstand die Isomere 1,4,5,8- und 1,3,5,8-Tetranitronaphthalin erhalten wurden. 1.814 g (5.89 mmol, 52 %) des gewünschten Isomers wurden durch Umkristallisation aus heißem Ethanol als weißes Pulver erhalten.

#### <sup>1</sup>H-NMR (199.92 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta = 8.83$  (s).

### 5.2.2 Reduktion des 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalins



#### Ansatz

1.81 g	5.90 mmol	1,4,5,8-Tetranitronaphthalin
22.4 g	118 mmol	Zinnchlorid
90 mL		Ethanol
95 mL		Konz. Salzsäure

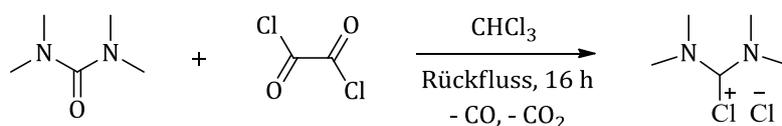
#### Durchführung

22.4 g (118 mmol, 20 Äq.) Zinnchlorid wurden in 95 mL konzentrierter Salzsäure vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde eine Suspension von 1.814 g (5.90 mmol, 1 Äq.) 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin in 60 mL Ethanol zugegeben, wobei eine gelbe Suspension entstand. Die Mischung wurde 2.5 h bei 40 °C gerührt und danach auf 100 mL eingengt. Der ausgefallene beige Feststoff wurde abfiltriert, drei Mal mit jeweils 10 mL Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 2.27 g (5.03 mmol, 86 %) des 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalins als Hydrochlorid und Zinnchlorid-Addukt.

#### <sup>1</sup>H-NMR (199.92 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

$\delta = 4.42$  (s), 6.85 – 7.35 (m).

### 5.2.3 Aktivierung des *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoffs



#### Ansatz

3.0 mL	25.4 mmol	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff
11 mL	127.9 mmol	Oxalylchlorid
15 mL		Chloroform (abs.)
15 mL		Diethylether (abs.)

#### Durchführung

3.0 mL (25.4 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff wurden in 15 mL trockenem Chloroform vorgelegt und 11 mL (127.9 mmol, 4.9 Äq.) Oxalylchlorid rasch zuge-  
 tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 16 h unter Rückfluss erhitzt und  
 am Ende das Chloroform unter reduziertem Druck entfernt. Der verbleibende  
 Feststoff wurde mit trockenem Diethylether (15 mL) gewaschen und im Vakuum  
 getrocknet. Man erhielt 4.25 g (24.8 mmol, 98 %) des 2-Chloro-1,1',3,3'-  
 tetramethylformamidiumchlorids als weißen Feststoff.

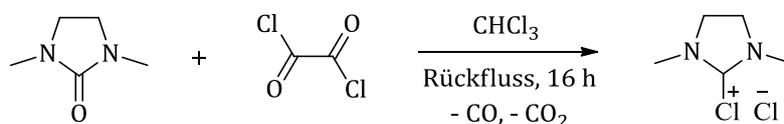
#### <sup>1</sup>H-NMR (199.92 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 3.53 (s, CH<sub>3</sub>).

#### <sup>13</sup>C-NMR (50.28 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 159.32, 44.91 (CH<sub>3</sub>).

### 5.2.4 Aktivierung des 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinons



#### Ansatz

3.0 mL	27.9 mmol	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
12 mL	139.5 mmol	Oxalylchlorid
12 mL		Chloroform (abs.)
40 mL		Diethylether (abs.)

#### Durchführung

3.0 mL (27.9 mmol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wurden in 12 mL trockenem Chloroform vorgelegt und 12 mL (127.9 mmol, 4.9 Äq.) Oxalylchlorid rasch zuge-  
tropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 16 h unter Rückfluss erhitzt und  
am Ende das Chloroform im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde  
mit trockenem Diethylether (40 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man  
erhielt 4.60 g (27.1 mmol, 97 %) des (1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-  
chloroniumchlorids als weißen Feststoff.

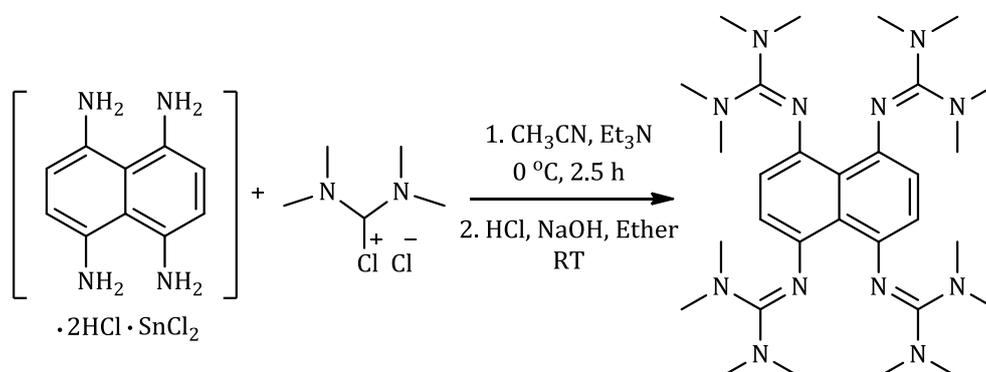
#### <sup>1</sup>H-NMR (399.89 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

$\delta = 3.1$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>),  $4.0$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>).

#### <sup>13</sup>C-NMR (100.56 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

$\delta = 35.05$  (CH<sub>3</sub>),  $50.71$  (CH<sub>2</sub>),  $156.78$  (C=O).

## 5.2.5 Synthese von ttmgn

**Ansatz**

2.27 g	5.08 mmol	1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin
4.25 g	24.8 mmol	2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid
9.3 mL	67.3 mmol	Triethylamin
80 mL		Acetonitril (abs.)
90 mL		Ether
15 mL		10 %ige Salzsäure
40 mL		25 %ige Natriumhydroxidlösung

**Durchführung**

2.27 g (5.08 mmol) des 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalins als Hydrochlorid und Zinnchlorid-Addukt wurden in 30 mL CH<sub>3</sub>CN mit 9.3 mL (67.3 mmol) Triethylamin versetzt. 4.25 g (24.8 mmol) 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid wurden in 50 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und langsam bei 0 °C zu der Suspension des 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalins hinzugegossen. Nach 2 h Rühren bei der gleichen Temperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 %iger HCl (15 mL) gelöst und dann mit 25 %iger NaOH (40 mL) versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase drei Mal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisation aus Acetonitril. Man erhielt 0.627 g (1.08 mmol, 21 %) 1,4,5,8-Tetra(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidyl)naphthalin als nadelförmige Kristalle.

**Elementaranalyse (C<sub>32</sub>H<sub>55</sub>N<sub>13</sub>, MW: 621.890):**

ber. C 61.81, H 8.92, N 29.29 %.

gef. C 61.83, H 8.96, N 28.60 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (199.92 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

$\delta = 2.64$  (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 6.00 (s, 4H).

**<sup>1</sup>H-NMR (199.92 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**

$\delta = 2.69$  (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 6.49 (s, 4H).

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

$\delta = 2.65$  (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 6.02 (s, 4H).

**<sup>1</sup>H-NMR (399.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta = 2.68$  (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 6.12 (s, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta = 39.76$  (CH<sub>3</sub>), 116.33 (CH), 125.15, 143.06, 154.26.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm<sup>-1</sup>):**

$\tilde{\nu} = 2999w, 2930w, 2879w, 2802w, 1612vs, 1560vs, 1491s, 1460s, 1427s, 1367vs, 1314w, 1236s, 1134vs, 1070w, 1024s, 945w, 886w, 835w, 821w, 705w, 657w.$

**UV/Vis ( $\lambda/nm, \epsilon/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ):**

(CH<sub>3</sub>CN,  $c = 7.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 394 (2.47 \cdot 10^4).$

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 8.65 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 393 (2.28 \cdot 10^4).$

(H<sub>2</sub>O,  $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 404 (0.95 \cdot 10^4), 245 (2.95 \cdot 10^4).$

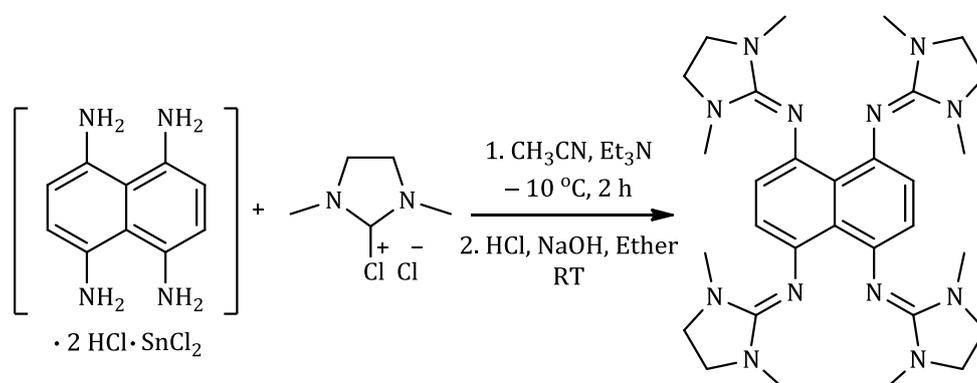
**Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN,  $m/z$  (%)):**

581.6 (100) [(ttmgn)H]<sup>+</sup>, 567.4 (9) [(ttmgn)-CH]<sup>+</sup>, 536.5 (2) [(ttmgn)-NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 468.4 (5) [{(ttmgn)-NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 436.4 (18) [(ttmgn)-NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN,  $m/z$  (%)):**

581.5 (20) [(ttmgn)H]<sup>+</sup>, 468.3 (3) [{(ttmgn)-NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 291.3 (100) [(ttmgn)H<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 268.7 (18) [{(ttmgn)-NMe<sub>2</sub>}H]<sup>2+</sup>, 246.2 (7) [{(ttmgn)-2NMe<sub>2</sub>}]<sup>2+</sup>, 234.6 (3) [{(ttmgn)-NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}H<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

## 5.2.6 Synthese von tdmegn

**Ansatz**

2.50 g	5.59 mmol	1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin
4.25 g	24.8 mmol	(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid
5.0 mL	36.2 mmol	Triethylamin
80 mL		Acetonitril (abs.)
15 mL		10 %ige Salzsäure
40 mL		25 %ige Natriumhydroxid

**Durchführung**

2.50 g (5.59 mmol) 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin als Hydrochlorid und Zinnchlorid-Addukt wurden in 30 mL CH<sub>3</sub>CN mit 5.0 mL (36.2 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wurde die grüne Suspension auf –10 °C abgekühlt und 4.25 g (24.8 mmol) (1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid in 50 mL CH<sub>3</sub>CN langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 10 %iger HCl (15 mL) gelöst und dann mit 25 %iger NaOH (40 mL) versetzt, wobei das gewünschte Produkt ausfällt. Dies wurde sofort unter Schutzgas abfiltriert, mit CH<sub>3</sub>CN gewaschen und getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>CN. Man erhielt 0.359 g (0.63 mmol, 11 %) des 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidinylnaphthalins als gelbes Pulver.

**Elementaranalyse (C<sub>32</sub>H<sub>55</sub>N<sub>13</sub> MW: 621.890):**

ber. C 62.89, H 7.76, N 29.35 %.

gef. C 62.01, H 7.57, N 28.38 %.

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

$\delta = 2.55$  (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 3.17 (s, 16H, CH<sub>2</sub>), 6.36 (s, 4H, CH).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.56 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

$\delta = 34.75$  (CH<sub>3</sub>), 48.63 (CH<sub>2</sub>), 117.45 (CH), 125.93, 141.30, 154.53.

**IR-Spektrum (Csi-Pressling, cm<sup>-1</sup>):**

$\tilde{\nu} = 2943w, 2846w, 1663vs, 1588s, 1559s, 1481s, 1433s, 1384vs, 1277vs, 1240vs, 1073w, 1036s, 980m, 932w, 902m, 835m, 689m, 664w, 631w, 572w.$

**UV/Vis ( $\lambda/nm, \epsilon/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ):**

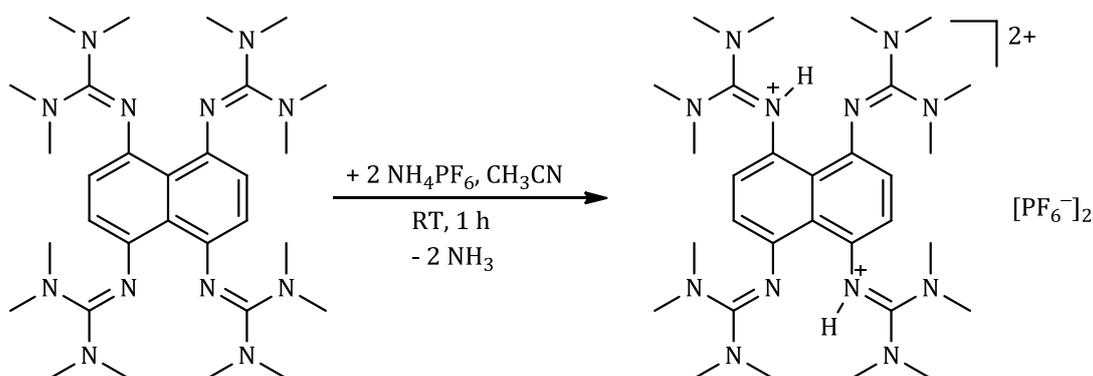
(CH<sub>3</sub>CN,  $c = 1.09 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 385 (1.37 \cdot 10^4), 240 (2.62 \cdot 10^4).$

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN,  $m/z$  (%)):**

287.2 (100) [tdmegnH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 573.4 (80) [tdmegnH]<sup>+</sup>.

## 5.3 Protonierungsreaktionen

### 5.3.1 Synthese von $[\text{ttmgnH}_2][\text{PF}_6]_2$



#### Ansatz

0.029 g	0.05 mmol	ttmgn
0.016 g	0.10 mmol	Ammoniumhexafluorophosphat
20 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.016 g (0.1 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  gelöst in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden zu einer Lösung von 0.029 g (0.05 mmol) ttmgn in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Orangefarbene Kristalle von  $[\text{ttmgnH}_2][\text{PF}_6]_2$  wurden aus dieser Lösung in drei Tagen erhalten. Diese wurden mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 0.036 g (0.04 mmol, 81 %)  $[\text{ttmgnH}_2][\text{PF}_6]_2$  als nadelförmige Kristalle.

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{F}_{12}$ , $MW$ : 872.306):

ber. C 41.30, H 6.20, N 19.26 %.

gef. C 41.36, H 6.40, N 18.96 %.

#### $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  = 2.83 (s, 48H,  $\text{CH}_3$ ), 6.45 (s, 4H), 14.45 (s, 2H).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  = 39.44 ( $\text{CH}_3$ ), 115.19 (CH), 120.04, 136.79, 159.09.

#### $^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  = -72.85 (d,  $^2J(\text{F,P}) = 706.51$  Hz,  $\text{PF}_6$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.88 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -144.61$  (sept.,  $^1J(\text{P},\text{F}) = 706.52$  Hz,  $\text{PF}_6$ ).

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3005\text{w}, 2935\text{w}, 2896\text{w}, 2809\text{w}, 1602\text{s}, 1561\text{s}, 1476\text{s}, 1429\text{s}, 1410\text{s}, 1363\text{s}, 1319\text{w}, 1233\text{w}, 1171\text{s}, 1070\text{w}, 1042\text{w}, 949\text{w}, 840\text{vs}, 705\text{w}, 657\text{w}, 556\text{vs}$ .

**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ):**

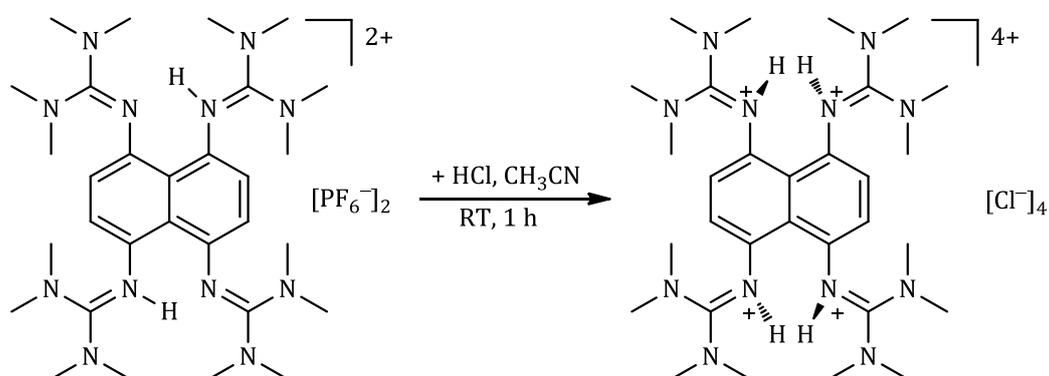
( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 5.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 414 (1.84 \cdot 10^4), 248 (4.83 \cdot 10^4)$ .

( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $c = 4.58 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 380 (0.79 \cdot 10^4), 239 (2.12 \cdot 10^4)$ .

**Massenspektrum (ESI,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

873.4 (7)  $[\{(\text{ttmgn})+2\text{PF}_6^-\}\text{H}_3]^+$ , 727.4 (100)  $[\{(\text{ttmgn})+\text{PF}_6^-\}\text{H}_2]^+$ , 291.2 (57)  $[(\text{ttmgn})\text{H}_2]^{2+}$ .

### 5.3.2 Synthese von [ttmgnH<sub>4</sub>][Cl]<sub>4</sub>



#### Ansatz

0.044 g	0.05 mmol	[ttmgnH <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>
0.12 mL	0.15 mmol	Salzsäure (1.25 M in Ethanol)
10 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.12 mL (0.15 mmol, 3 Äq.) 1.25 M HCl in Ethanol wurden langsam zu einer Lösung von [ttmgnH<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (0.044 g, 0.05 mmol) in 10 mL CH<sub>3</sub>CN getropft, wobei die gelbe Farbe der Lösung verschwand. Die erhaltene Lösung wurde bei -18 °C aufbewahrt, wobei das gewünschte Produkt in einer Woche in Form von farblosen Kristallen ausfiel. Man erhielt 0.021 g (0.029 mmol, 57 %) [ttmgnH<sub>4</sub>][Cl]<sub>4</sub>.

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

δ = 2.94 (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 7.05 (s, 4H), 10.84 (s, 4H).

#### <sup>13</sup>C-NMR (100.56 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

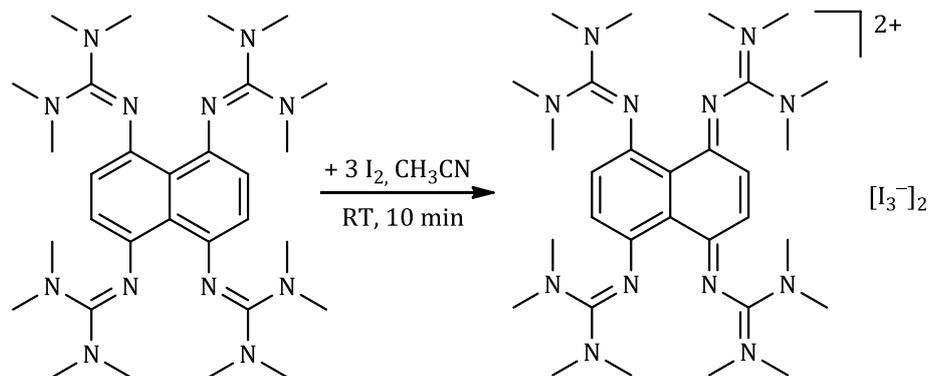
δ = 40.64 (CH<sub>3</sub>), 124.05, 125.84, 132.81, 160.19.

#### IR-Spektrum (Csi-Pressling, cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 3025w, 2939w, 2933w, 2790w, 1638s, 1547s, 1468s, 1412s, 1363s, 1297s, 1228w, 1171w, 1068s, 957w, 767w, 677w.

## 5.4 Oxidationsreaktionen

### 5.4.1 Oxidation von ttmgn mit Iod



#### Ansatz

0.016 g	0.063 mmol	Iod
0.017 g	0.030 mmol	ttmgn
10 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.016 g (0.063 mmol)  $\text{I}_2$  in 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden zu einer Lösung von 0.017 g (0.03 mmol) ttmgn in 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben, wobei eine Farbänderung nach dunkelgrün erfolgte. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei RT gerührt. Bei anschließender Lagerung der Lösung bei  $-18^\circ\text{C}$  fiel das gewünschte Produkt in Form schwarzer Kristalle nach einigen Tagen aus. Man erhielt 0.021 g (0.016 mmol, 52 %)  $[\text{ttmgn}][\text{I}_3^-]_2$ .

#### $^1\text{H-NMR}$ (199.92 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 2.89$  (s, 48H,  $\text{CH}_3$ ),  $6.62$  (s, 4H).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 39.85$  ( $\text{CH}_3$ ),  $116.14$  (CH),  $131.68$ ,  $156.14$ ,  $163.32$ .

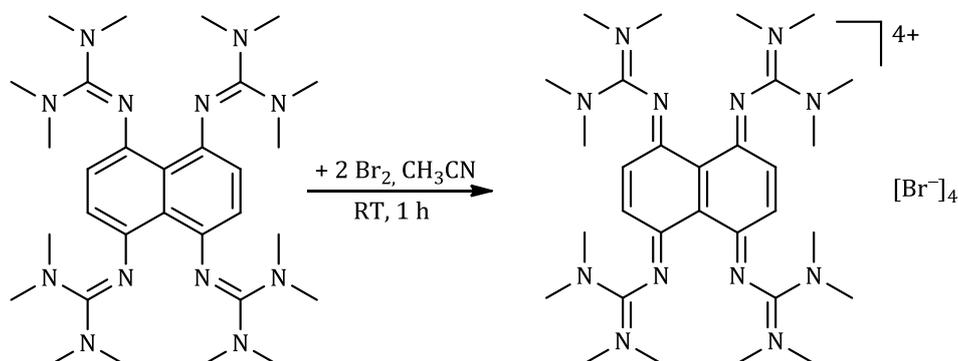
#### IR-Spektrum (CsI-Pressling, $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 3019\text{w}$ ,  $2968\text{w}$ ,  $2932\text{w}$ ,  $2858\text{w}$ ,  $1632\text{vs}$ ,  $1592\text{m}$ ,  $1556\text{w}$ ,  $1529\text{s}$ ,  $1467\text{m}$ ,  $1407\text{s}$ ,  $1363\text{w}$ ,  $1270\text{s}$ ,  $1166\text{s}$ ,  $1070\text{w}$ ,  $1040\text{w}$ ,  $886\text{w}$ ,  $836\text{w}$ ,  $783\text{w}$ ,  $657\text{w}$ ,  $690\text{w}$ .

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH, *m/z* (%)):**

611.5 (17) [(ttmgn)+CH<sub>3</sub>OH-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>, 467.4 (10) [{(ttmgn)-NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}H]<sup>+</sup>, 306.3 (100) [(ttmgn)+CH<sub>3</sub>OH]<sup>2+</sup>, 283.8 (64) [(ttmgn)-CH]<sup>2+</sup>, 261.7 (30) [(ttmgn)-NMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 204.5 (16) [(ttmgn)-NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub>-CH]<sup>2+</sup>.

### 5.4.2 Oxidation von ttmgn mit Brom



#### Ansatz

0.003 mL	0.06 mmol	Brom
0.017 g	0.03 mmol	ttmgn
7 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.003 mL (0.06 mmol) Br<sub>2</sub> wurden zu einer Lösung von 0.017 g (0.03 mmol) ttmgn in 5 mL CH<sub>3</sub>CN gegeben, wobei eine Farbänderung nach dunkelbraun erfolgte. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde über Nacht bei -18 °C aufbewahrt, wobei braune plättchenförmige Kristalle ausfielen. Diese wurden abfiltriert, mit 2 mL CH<sub>3</sub>CN gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.019 g (0.021 mmol, 70 %) [ttmgn][Br]<sub>4</sub>.

#### <sup>1</sup>H-NMR (399.92 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

δ = 3.17 (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 7.07 (s, 4H).

#### <sup>13</sup>C-NMR (100.56 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

δ = 42.05 (CH<sub>3</sub>), 116.47 (CH), 130.51, 159.09, 162.91.

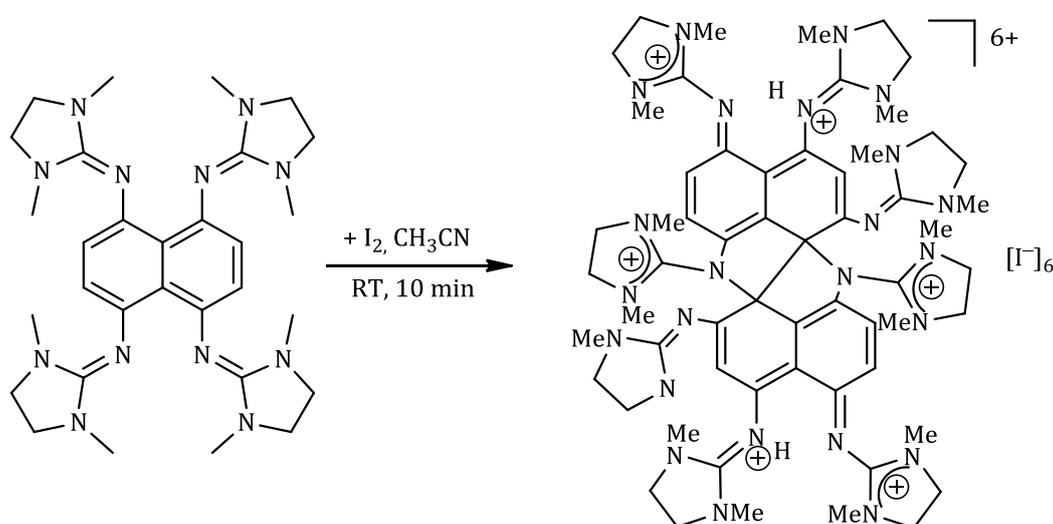
#### IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 3028w, 2967w, 2930w, 1632vs, 1594m, 1524w, 1455m, 1401s, 1357w, 1275s, 1188w, 1164s, 1052w, 1035w, 883w, 827w, 790w, 688w.

#### Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN, m/z (%)):

580.8 (22) [ttmgn]<sup>+</sup>, 462.9 (95) [(ttmgn)-NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4H]<sup>+</sup>, 432.7 (100) [(ttmgn)-NC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2CH<sub>3</sub>-4H]<sup>+</sup>.

### 5.4.3 Oxidation von tdmegn mit Iod



#### Ansatz

0.053 g	0.21 mmol	Iod
0.060 g	0.11 mmol	tdmegn
5 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.053 g (0.21 mmol)  $\text{I}_2$  in 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden zu einer Lösung von 0.060 g (0.11 mmol) tdmegn in 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben, wobei eine Farbänderung nach dunkelgrün erfolgte. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei RT gerührt. Die erhaltene Lösung wurde für eine Woche bei RT gelagert. Das abgebildete Dimer konnte als Nebenprodukt in Form gelber Kristalle gewonnen werden.

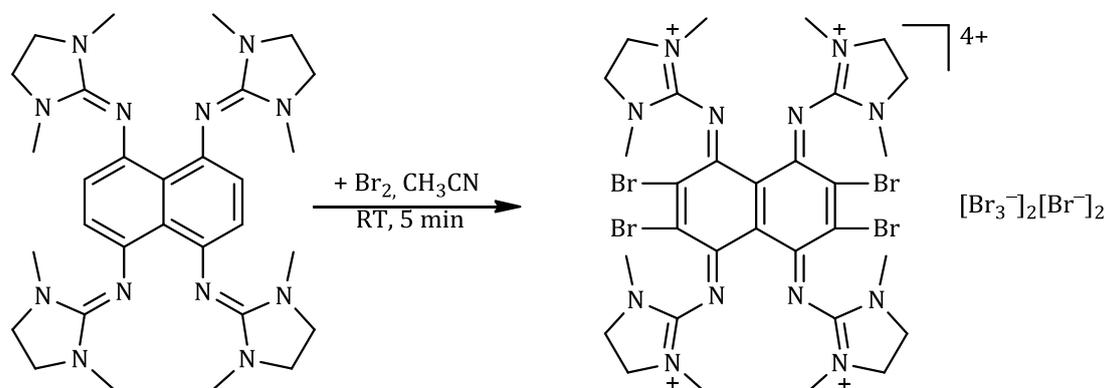
#### $^1\text{H-NMR}$ (399.92 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 2.28 - 2.37$  (d, 16H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.91 - 2.80$  (d, 24H,  $\text{CH}_3$ ),  $3.08 - 3.21$  (d, 16H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.63 - 3.78$  (d, 24H,  $\text{CH}_3$ ),  $5.39$  (s, 2H),  $7.29 - 7.32$  (d, 4H),  $9.82$  (s, 2H).

#### Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, $\text{CH}_3\text{CN}$ , $m/z$ (%)):

286.7 (11) [dimer]<sup>4+</sup>, 571.4 (36) [dimer]<sup>2+</sup>.

#### 5.4.4 Oxidation von tdmegn mit Brom



##### Ansatz

0.014 mL	0.28 mmol	Brom
0.040 g	0.07 mmol	tdmegn
5 mL		Acetonitril (abs.)

##### Durchführung

0.014 mL (0.28 mmol) Br<sub>2</sub> wurden zu einer Lösung von 0.040 g (0.07 mmol) von tdmegn in 5 mL CH<sub>3</sub>CN gegeben, wobei eine Farbänderung von gelb nach dunkelbraun erfolgte. Die erhaltene Lösung wurde 15 min bei RT gerührt. Am nächsten Tag erhielt man das gewünschte Produkt in Form von nadelförmigen braunen Kristallen. Ausbeute: 0.083 g (0.055 mmol, 78 %) von [Br<sub>4</sub>-tdmegn][Br<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Br]<sub>2</sub>.

##### Elementaranalyse (C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>12</sub>Br<sub>12</sub> MW: 1527.74):

ber. C 23.58, H 2.64, N 11.00 %.

gef. C 23.80, H 3.00, N 11.04 %.

##### <sup>1</sup>H-NMR (199.92 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

δ = 2.88 (s, 14H, CH<sub>3</sub>), 3.01 (s, 14H, CH<sub>3</sub>), 3.82 (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.91 (s, 8H, CH<sub>2</sub>).

##### IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 3012w, 2939w, 2878w, 2813w, 1664vs, 1619vs, 1462w, 1413w, 1367m, 1298s, 1233w, 1168w, 1039s, 981w, 893w, 790w, 756w, 680w, 645w, 574w, 500w.

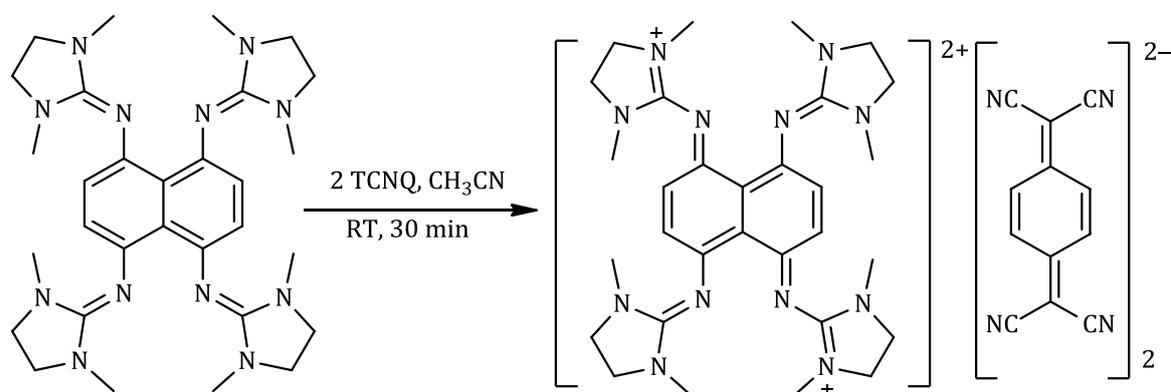
##### UV/Vis (λ/nm, ε/L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>):

(CH<sub>3</sub>CN, c = 4.58 · 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>): λ<sub>max</sub> (ε) = 296 (9.37 · 10<sup>4</sup>), 218 (5.47 · 10<sup>4</sup>).

##### Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN, m/z (%)):

444.1 (100) [tdmegnBr<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, 887.9 (17) [tdmegnBr<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 968.4 (10) [(tdmegnBr<sub>4</sub>)Br]<sup>+</sup>.

### 5.4.5 Oxidation von tdmegn mit TCNQ



#### Ansatz

0.052 g	0.206 mmol	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
0.099 g	0.103 mmol	tdmegn
10 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.052 g (0.206 mmol) TCNQ in 5 mL CH<sub>3</sub>CN wurden zu einer Suspension von 0.099 g (0.103 mmol) tdmegn in 10 mL CH<sub>3</sub>CN gegeben, wobei eine Farbänderung von gelb nach dunkelgrün erfolgte. Die Reaktion wurde für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 5 mL eingengt. Nach 3 Tagen erhielt man das Produkt als dunkelgrünen Feststoff, der mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.024 g (0.024 mmol, 47 %) von [ttmgn][TCNQ]<sub>2</sub>.

#### Elementaranalyse (C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>N<sub>20</sub>, MW: 981.26):

ber. C 66.09, H 5.35, N 28.56 %.

gef. C 65.98, H 5.28, N 28.45 %.

#### IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 2943w, 2974w, 2176vs, 1638s, 1600vs, 1546s, 1512m, 1458w, 1413w, 1352m, 1290w, 1233m, 1172s, 1039m, 974w, 932w, 817w, 787w, 699w, 668w, 642w, 504w.

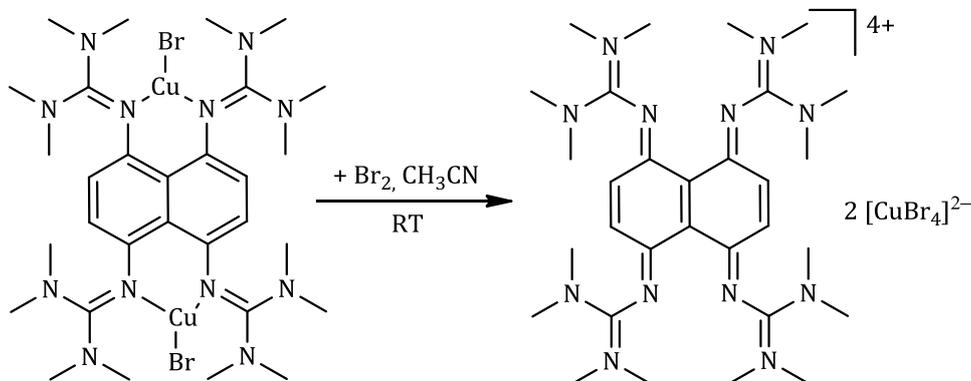
#### UV/Vis ( $\lambda$ /nm, $\epsilon$ /L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>):

(CH<sub>3</sub>CN,  $c = 4.58 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 842 (0.85 · 10<sup>5</sup>), 760 (0.49 · 10<sup>5</sup>), 743 (0.57 · 10<sup>5</sup>), 682 (0.24 · 10<sup>5</sup>), 412 (0.56 · 10<sup>5</sup>), 282 (0.28 · 10<sup>5</sup>).

#### Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN, $m/z$ (%)):

286.3 (100) [tdmegn]<sup>2+</sup>, 572.4 (10) [tdmegn]<sup>+</sup>.

### 5.4.6 Oxidation von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{CuBr})_2]$ mit $\text{Br}_2$



#### Ansatz

0.010 mL	0.206 mmol	Brom
0.089 g	0.103 mmol	$[(\mu\text{-ttmgn})(\text{CuBr})_2]$
15 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.01 mL (0.206 mmol)  $\text{Br}_2$  in 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden zu einer Suspension von 0.089 g (0.103 mmol)  $[(\mu\text{-ttmgn})(\text{CuBr})_2]$  in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  zugegeben. Die Farbe der Lösung hat sich sofort nach dunkelbraun verändert. Die Reaktion wurde für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung bis 5 mL eingengt, wobei ein dunkler Feststoff ausfiel. Das Produkt der Reaktion wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 3.26$  (s, 48H,  $\text{CH}_3$ ), 7.44 (s, 4H).

#### IR-Spektrum (CsI-Pressling, $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 2973\text{w}$ , 2923w, 2793w, 1637vs, 1596vs, 1525vs, 1466vs, 1410vs, 1366m, 1269s, 1225m, 1173s, 1151s, 1106w, 1062s, 1043s, 935w, 891s, 831s, 787s, 687m, 650w, 620w, 553w.

#### UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ , $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):

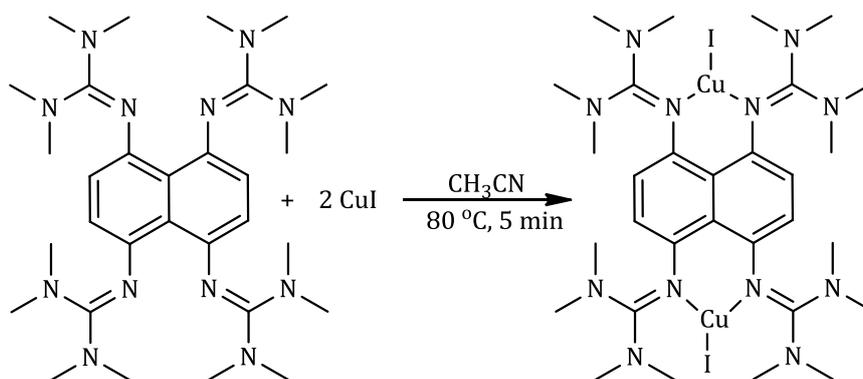
( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 4.88 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 374 ( $1.89 \cdot 10^4$ ), 683 ( $0.90 \cdot 10^4$ ), 746 ( $1.29 \cdot 10^4$ ).

#### Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, $\text{CH}_3\text{CN}$ , $m/z$ (%)):

290.2 (34)  $[\text{ttmgn}]^{2+}$ , 436.4 (9)  $[\text{ttmgn-NC}(\text{NMe}_2)_2\text{-2CH}_3]^+$ , 803.2 (100)  $\{(\text{ttmgn})\text{CuBr}_2\}^+$ , 947.1 (32)  $\{(\text{ttmgn})\text{Cu}_2\text{Br}_3\}^+$ .

## 5.5 Synthese der Komplexe

### 5.5.1 Synthese von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{CuI})_2]$



#### Ansatz

0.060 g	0.10 mmol	ttmgn
0.039 g	0.20 mmol	Kupferiodid
10 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.060 g (0.10 mmol) ttmgn wurden im 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf 70 °C erhitzt und 0.039 g (0.20 mmol)  $\text{CuI}$  wurden hinzugegeben. Die intensiv grün gefärbte Reaktionsmischung wurde 15 min unter Rückfluss gerührt. Das Produkt kristallisierte aus der Lösung beim Abkühlen auf RT in Form von plättchenförmigen grünen Kristallen. Man erhielt 0.0544 g (0.06 mmol, 54 %) des gewünschten Komplexes.

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{I}_2$ , $MW$ : 965.76):

ber. C 37.32, H 5.84, N 17.40 %.

gef. C 37.96, H 5.40, N 17.32 %.

#### $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 2.77 (s, 48H,  $\text{CH}_3$ ), 6.03 (s, 4H).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta$  = 40.17 ( $\text{CH}_3$ ), 117.00 (CH), 124.43, 141.29, 163.81.

#### IR-Spektrum (CsI-Pressling, $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu}$  = 3006w, 2932m, 2872m, 2802w, 1529vs, 1459m, 1396s, 1373s, 1318vs, 1318w, 1280w, 1236w, 1154vs, 1032m, 943w, 887w, 843w, 772w, 702w, 627w, 546w.

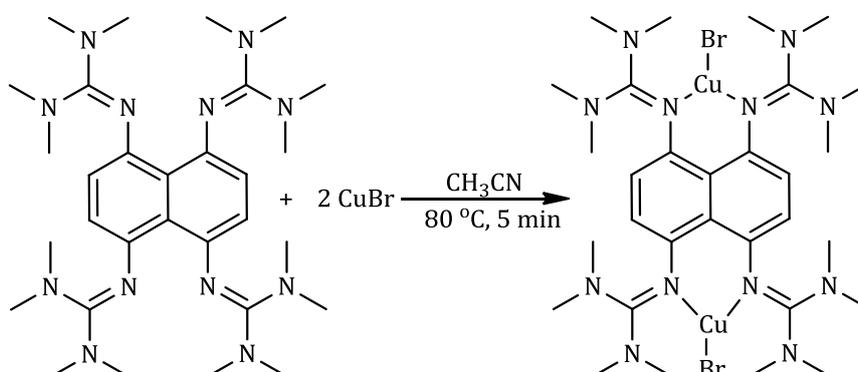
**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ):**

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 8.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 420 ( $2.07 \cdot 10^4$ ), 513 ( $0.91 \cdot 10^4$ ), 547 ( $0.95 \cdot 10^4$ ), 647 ( $0.58 \cdot 10^4$ ).

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

626.1 (100)  $\{[(\text{ttmgn})\text{-NC}(\text{NMe}_2)_2\text{-2CH}_3]\text{CuI}\}^+$ , 899.2 (40)  $\{[(\text{ttmgn})\text{-4CH}_3\text{-3H}]\text{Cu}_2\text{I}_2\}^+$ .

### 5.5.2 Synthese von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{CuBr})_2]$



#### Ansatz

0.060 g	0.10 mmol	ttmgn
0.029 g	0.20 mmol	Kupferbromid
10 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.060 g (0.10 mmol) ttmgn wurden in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  vorgelegt. Die Lösung wurde auf 70 °C erhitzt, bis der Ligand sich komplett aufgelöst hat. 0.029 g (0.20 mmol)  $\text{CuBr}$  wurden hinzugegeben, wobei eine Farbänderung von gelb nach dunkelgrün erfolgte. Die Reaktionsmischung wurde 15 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde diese langsam auf RT gebracht, wobei  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  aus der Lösung in Form von plättchenförmigen dunkelgrünen Kristallen auskristallisierte. Man erhielt 0.044 g (0.05 mmol, 51 %) des gewünschten Komplexes.

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{Br}_2$ MW: 965.76):

ber. C 41.53, H 6.04, N 19.36 %.

gef. C 41.73, H 6.08, N 19.40 %.

#### $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 2.75$  (s, 48H,  $\text{CH}_3$ ), 6.04 (s, 4H).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta = 39.87$  ( $\text{CH}_3$ ), 117.08 (CH), 124.47, 141.33, 163.12.

#### IR-Spektrum (Csi-Pressling, $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 3006\text{w}, 2965\text{w}, 2940\text{w}, 2872\text{w}, 2791\text{w}, 1525\text{vs}, 1462\text{m}, 1407\text{s}, 1370\text{s}, 1314\text{w}, 1266\text{s}, 1154\text{m}, 1017\text{vs}, 1154\text{vs}, 883\text{s}, 794\text{vs}, 705\text{s}, 627\text{w}, 561\text{w}.$

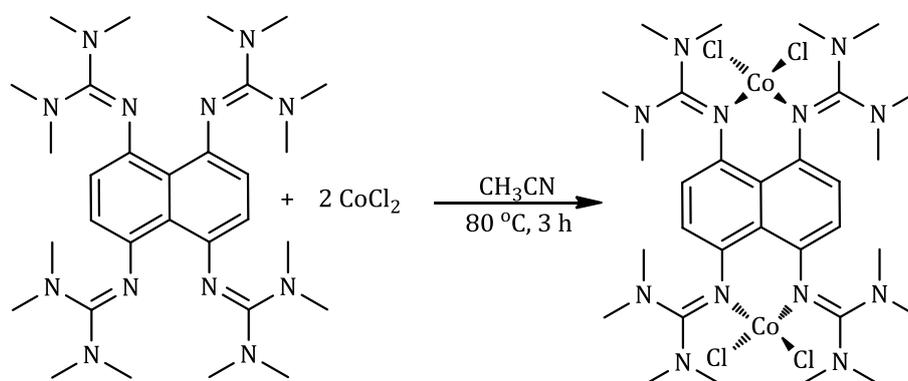
**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):**

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 8.58 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 419 ( $1.75 \cdot 10^4$ ), 519 ( $0.36 \cdot 10^4$ ),  
548 ( $0.35 \cdot 10^4$ ), 641 ( $0.30 \cdot 10^4$ ).

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

611.4 (30)  $\{[(\text{ttmgn})\text{-NC}(\text{NMe}_2)_2]\text{CuBr}\}^+$ .

### 5.5.3 Synthese von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{CoCl}_2)_2]$



#### Ansatz

0.070 g	0.12 mmol	ttmgn
0.027 g	0.21 mmol	Cobaltchlorid
20 mL		Acetonitril (abs.)
15 mL		Dichlormethan

#### Durchführung

0.027 g (0.21 mmol)  $\text{CoCl}_2$  wurden in 20 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  vorgelegt und 0.070 g (0.12 mmol) ttmgn hinzugegeben, wobei ein leichter Farbumschlag nach grün beobachtet wurde. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss gerührt, bis beide Substanzen sich komplett gelöst haben. Anschließend wurde die erhaltene Lösung auf RT abgekühlt, wobei das gewünschte Produkt als grüner Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und 3 Mal mit jeweils 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Man erhielt 0.066 g (0.078 mmol, 74 %) des gewünschten Komplexes. Einkristalle konnten durch Überschichten einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung mit Toluol bei RT erhalten werden.

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Co}_2\text{Cl}_4$ , $MW$ : 840.80):

ber. C 42.85, H 6.25, N 19.99 %.

gef. C 42.60, H 6.26, N 19.71 %.

#### IR-Spektrum (CsI-Pressling, $\text{cm}^{-1}$ ):

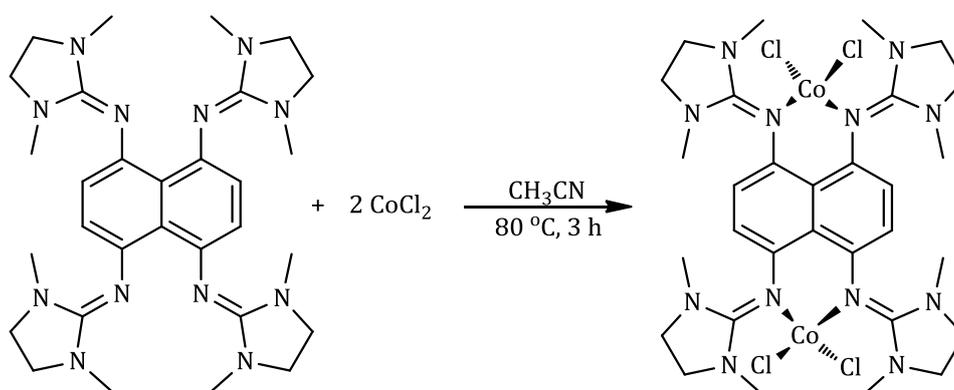
$\tilde{\nu} = 3015\text{w}, 2928\text{w}, 2882\text{w}, 2790\text{w}, 1555\text{vs}, 1529\text{vs}, 1458\text{s}, 1401\text{vs}, 1371\text{vs}, 1318\text{s}, 1283\text{vs}, 1238\text{w}, 1190\text{w}, 1155\text{vs}, 1109\text{w}, 1049\text{m}, 894\text{s}, 860\text{m}, 820\text{m}, 772\text{w}, 635\text{w}.$

#### UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ , $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 7.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 394 (2.47 \cdot 10^4), 611 (0.03 \cdot 10^4), 686 (0.03 \cdot 10^4).$

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN, *m/z* (%)):**

803.2 (14) [Co<sub>2</sub>(ttmgn)Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 710.3 (100) [Co(ttmgn)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

5.5.4 Synthese von  $[\mu\text{-tdmagn}(\text{CoCl}_2)_2]$ **Ansatz**

0.060 g	0.11 mmol	tdmagn
0.027 g	0.21 mmol	Cobaltchlorid
20 mL		Acetonitril (abs.)
15 mL		Ether

**Durchführung**

0.060 g (0.11 mmol) tdmagn wurden in 20 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  vorgelegt und 0.027 g (0.21 mmol)  $\text{CoCl}_2$  hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag von gelb nach grün beobachtet wurde. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die erhaltene Lösung auf RT abgekühlt, wobei das gewünschte Produkt als grüner Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, drei Mal mit jeweils 5 mL Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.059 g (0.072 mmol, 68 %) des gewünschten Produkts. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung mit Ether bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten.

**Elementaranalyse ( $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{Co}_2\text{Cl}_4$ , MW: 832.72):**

ber. C 43.27, H 5.34, N 20.19 %.

gef. C 41.83, H 5.58, N 19.66 %.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 2943\text{w}, 2886\text{w}, 1565\text{vs}, 1481\text{m}, 1413\text{m}, 1382\text{s}, 1290\text{s}, 1245\text{m}, 1157\text{m}, 1084\text{w}, 1046\text{m}, 985\text{w}, 916\text{m}, 885\text{m}, 806\text{m}, 647\text{w}, 584\text{w}, 466\text{w}.$

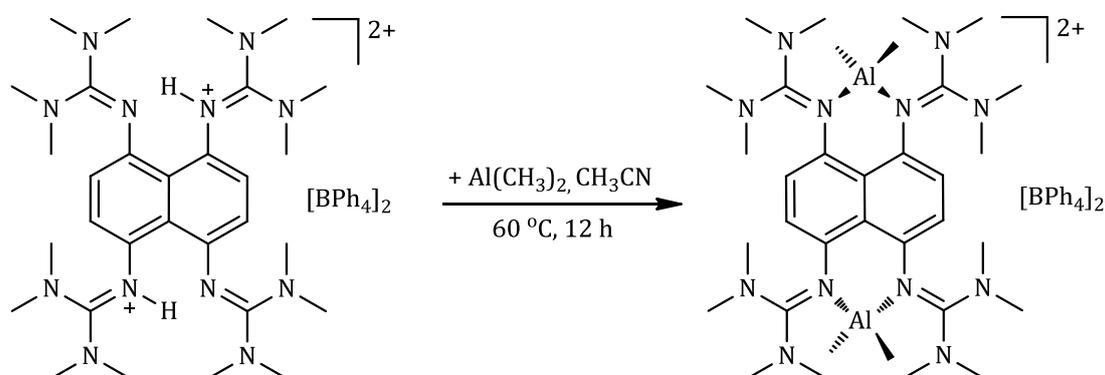
**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ):**

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 8.20 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 247 ( $4.63 \cdot 10^4$ ), 407 ( $2.00 \cdot 10^4$ ), 611 ( $0.25 \cdot 10^4$ ), 686 ( $0.25 \cdot 10^4$ ).

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN, *m/z* (%)):**

287.2 (100) [tdmegnH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 573.4 (40) [tdmegnH]<sup>+</sup>.

### 5.5.5 Synthese von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{AlMe}_2)_2][\text{BPh}_4]_2$



#### Ansatz

0.236 g	0.68 mmol	Natriumtetraphenylborat
0.150 g	17.00 mmol	[ttmgnH <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>
0.68 mL	1.36 mmol	Trimethylaluminium (2 M in Toluol)
60 mL		Tetrahydrofuran (abs.)
20 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.236 g (0.68 mmol, 4 Äq.) NaBPh<sub>4</sub> wurden zu einer Suspension von 0.150 g (17 mmol) [ttmgnH<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in 50 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend abfiltriert, das Reaktionsprodukt in 20 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und 0.68 mL (1.36 mmol, 8 Äq., 2 M in Toluol) Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei 60 °C gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit absolutem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.186 g (0.14 mmol, 82 %) des gewünschten Produkts. Nadelförmige Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden bei Überschichten einer CH<sub>3</sub>CN-Lösung mit Toluol bei RT erhalten.

#### <sup>1</sup>H-NMR (199.92 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

$\delta$  = -0.89 (s, 12H, Al-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 6.52 (s, 4H), 6.84 (t,  $J$  = 6.53 Hz, 8H), 6.99 (t,  $J$  = 6.57 Hz, 16H), 7.28 (s, 16H).

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

$\delta$  = -0.76 (s, 12H, Al-CH<sub>3</sub>), 2.86 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 3.08 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 6.67 (s, 4H), 6.98 (t,  $J$  = 7.21 Hz, 8H), 7.13 (t,  $J$  = 7.39 Hz, 16H), 7.41 (s, 16H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 39.74$  ( $\text{CH}_3$ ), 40.76, 119.81 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 121.79, 122.92, 125.60, 135.76, 137.87, 163.57, 164.06, 165.39 (CN).

 **$^{11}\text{B}$ -NMR (128.30 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -18.60$  (s).

 **$^{27}\text{Al}$ -NMR (104.20 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 156.0$  (s).

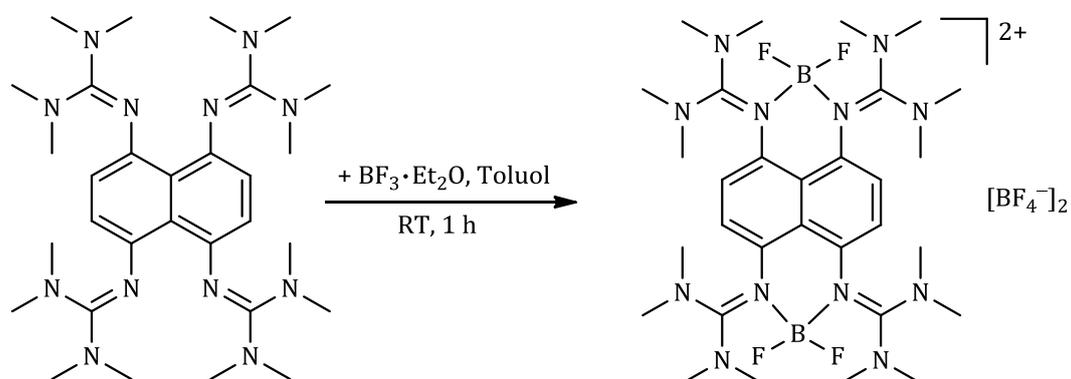
**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3051\text{w}$ , 3005w, 2940w, 2896w, 2800w, 1577vs, 1527vs, 1466s, 1406s, 1380s, 1312s, 1288s, 1232w, 1193w, 1163s, 1058w, 965w, 891ms, 846s, 812w, 736s, 706vs, 677vs, 612ms, 576w, 480w, 428w.

**Massenspektrum (FAB $^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

679.3 (10)  $[(\text{ttmgn-CH}_3)(\text{AlMe}_2)_2]^+$ , 637.4 (55)  $[(\text{ttmgn})\text{AlMe}_2]^+$ , 581.3 (48)  $[(\text{ttmgn})\text{H}]^+$ , 436.4 (10)  $[\text{ttmgn-NC}(\text{NMe}_2)_2\text{-2CH}_3]^+$ , 355.2 (100)  $[\{\text{ttmgn-2NC}(\text{NMe}_2)_2\}\text{H}_3]^+$ .

### 5.5.6 Synthese von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$



#### Ansatz

0.060 g	0.169 mmol	ttmgn
0.16 mL	0.676 mmol	Bortrifluoridetherat
8 mL		Toluol (abs.)

#### Durchführung

0.060 g (0.169 mmol) ttmgn wurden in 8 mL Toluol gelöst. 0.16 mL (0.676 mmol) Bortrifluoridetherat wurden langsam zu der Lösung hinzugegeben. Nach 10 min bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach 1 h abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.079 g (0.091 mmol, 88 %).

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{B}_4\text{F}_{12}$ , $MW$ : 876.20):

ber. C 43.86, H 5.99, N 19.19 %.

gef. C 43.16, H 6.33, N 18.88 %.

#### $^1\text{H-NMR}$ (199.92 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  = 2.8 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 3.1 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 6.7 (s, 4H).

#### $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  = 0.3 – (–0.2) (t,  $^1J_{\text{BF}}$  = 32.21 Hz,  $\text{BF}_2$ ), –1.2 (s,  $\text{BF}_4$ ).

#### $^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  = –149.2 ( $\text{BF}_4$ ), –151.7 (d,  $^2J_{\text{BF}}$  = 29.05 Hz,  $\text{BF}_2$ ).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  = 39.9 ( $\text{CH}_3$ ), 40.9, 116.6 (CH), 118.9, 133.6, 161.0.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3018\text{w}, 2957\text{w}, 2945\text{w}, 2808\text{w}, 1606\text{s}, 1530\text{s}, 1469\text{m}, 1412\text{s}, 1315\text{m}, 1230\text{w}, 1179\text{m}, 1071\text{vs}, 1010\text{m}, 944\text{s}, 897\text{s}, 838\text{w}, 762\text{m}, 720\text{m}, 522\text{w}.$

**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):**

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 243 (6.24 \cdot 10^4), 299 (1.01 \cdot 10^4), 372 (1.85 \cdot 10^4), 392 (2.43 \cdot 10^4), 412 (2.30 \cdot 10^4).$

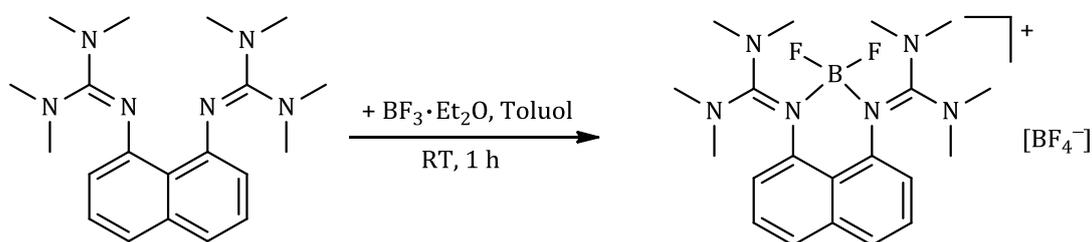
( $\text{MeOH}$ ,  $c = 1.60 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 244 (6.72 \cdot 10^4), 302 (0.99 \cdot 10^4), 372 (1.92 \cdot 10^4), 390 (2.59 \cdot 10^4), 411 (2.58 \cdot 10^4).$

( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $c = 1.32 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 243 (8.77 \cdot 10^4), 300 (1.31 \cdot 10^4), 374 (2.58 \cdot 10^4), 389 (3.29 \cdot 10^4), 409 (3.17 \cdot 10^4).$

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

339.3 (100)  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$ , 765.3 (16)  $[(\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2)\text{BF}_4]^+.$

### 5.5.7 Synthese von $[\mu\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$



#### Ansatz

0.060 g	0.169 mmol	btmgn
0.16 mL	0.676 mmol	Bortrifluoridetherat
8 mL		Toluol (abs.)

#### Durchführung

0.060 g (0.169 mmol) btmgn wurden in 8 mL Toluol gelöst. 0.08 mL (0.338 mmol) Bortrifluoridetherat wurden langsam zu der Lösung hinzugegeben. Nach 10 min bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach 1 h abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.069 g (0.142 mmol, 84 %). Weiße plättchenförmige Kristalle wurden bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten.

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{B}_2\text{F}_6$ , MW: 490.18):

ber. C 49.00, H 6.18, N 17.15 %.

gef. C 49.06, H 6.29, N 16.85 %.

#### $^1\text{H-NMR}$ (199.92 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 2.8$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ),  $3.1$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ),  $6.7$  (d,  $J = 7.83$  Hz, 2H),  $7.5$  (t,  $J = 7.83$  Hz, 2H),  $7.7$  (t,  $J = 8.27$  Hz, 2H).

#### $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 0.3 - (-0.2)$  (t,  $^1J_{\text{BF}} = 32.21$  Hz,  $\text{BF}_2$ ),  $-1.2$  (s,  $\text{BF}_4$ ).

#### $^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = -149.2$  ( $\text{BF}_4$ ),  $-151.7$  (d,  $^2J_{\text{BF}} = 29.05$  Hz,  $\text{BF}_2$ ).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 40.2$  ( $\text{CH}_3$ ),  $41.3$ ,  $114.9$  (aromat. C),  $127.6$ ,  $129.2$ ,  $135.9$ ,  $138.2$ ,  $161.6$  ( $\text{CN}_3$ ).

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3042\text{w}, 2957\text{w}, 2940\text{w}, 2808\text{w}, 1606\text{s}, 1530\text{s}, 1470\text{m}, 1405\text{w}, 1318\text{s}, 1232\text{s}, 1175\text{m}, 1043\text{vs}, 979\text{s}, 921\text{s}, 901\text{s}, 880\text{s}, 828\text{s}, 772\text{s}, 710\text{s}, 599\text{w}, 578\text{w}, 519\text{w}, 478\text{w}.$

**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):**

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 5.43 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 237 (4.43 \cdot 10^4), 339 (1.28 \cdot 10^4).$

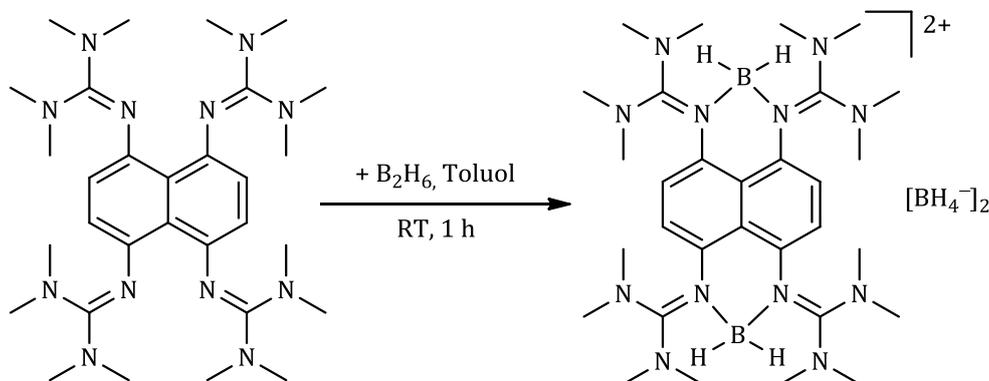
( $\text{MeOH}$ ,  $c = 3.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 237 (4.83 \cdot 10^4), 339 (1.38 \cdot 10^4).$

( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $c = 3.51 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 237 (4.94 \cdot 10^4), 339 (1.40 \cdot 10^4).$

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

403.4 (100) [(btmgnBF<sub>2</sub>)H]<sup>2+</sup>.

### 5.5.8 Synthese von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{BH}_2)_2][\text{BH}_4]_2$



#### Ansatz

0.060 g	0.169 mmol	ttmgn
0.315 g	1.236 mmol	Iod
0.094 g	2.442 mmol	Natriumborhydrid
15 mL		Diglyme (abs.)
8 mL		Toluol (abs.)

#### Durchführung

0.094 g (2.442 mmol)  $\text{NaBH}_4$  wurden in 10 mL Diglyme in einem mit Septen verschlossenen 3-Hals-Rundkolben vorgelegt und 0.315 g (1.236 mmol)  $\text{I}_2$  in 5 mL Diglyme unter Rühren langsam innerhalb von 20 min bei RT mit Hilfe einer Spritze hinzugegeben. Das erzeugte  $\text{B}_2\text{H}_6$  wurde durch eine Kanüle in eine Toluollösung von ttmgn (0.060 g, 0.103 mmol, 8 mL) für weitere 20 min eingeleitet, wobei ein gelber Niederschlag von  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2][\text{BH}_4]_2$  ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

#### $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 0.1 - (-0.5)$  (q, 4H,  $J = 81.3$  Hz,  $\text{BH}_2$ ), 2.8 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 3.0 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 6.7 (s, 4H).

#### $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = -21.9$  (t,  $^1J_{\text{BH}} = 95.6$  Hz,  $\text{BH}_2$ ),  $-37.5$  (quin,  $^1J_{\text{BH}} = 81.5$  Hz,  $\text{BH}_4$ ).

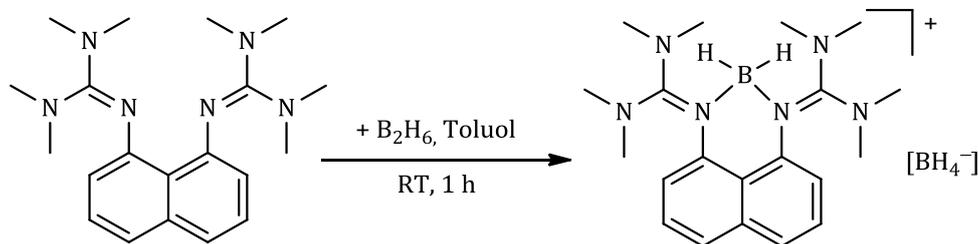
#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 40.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 40.5, 116.3 (CH), 129.0, 135.3, 163.3 ( $\text{CN}_3$ ).

#### Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, $\text{CH}_3\text{OH}$ , $m/z$ (%)):

303.2 (100)  $[\text{ttmgn}(\text{BH}_2)_2]^{2+}$ .

### 5.5.9 Synthese von $[\mu\text{-btmgn}(\text{BH}_2)][\text{BH}_4]$



#### Ansatz

0.120 g	0.339 mmol	btmgn
0.315 g	1.236 mmol	Iod
0.094 g	2.442 mmol	Natriumborhydrid
15 mL		Diglyme (abs.)
8 mL		Toluol (abs.)

#### Durchführung

0.094 g (2.442 mmol)  $\text{NaBH}_4$  wurden in 10 mL Diglyme in einem mit Septen verschlossenen 3-Hals-Rundkolben vorgelegt und 0.315 g (1.236 mmol)  $\text{I}_2$  in 5 mL Diglyme unter Rühren langsam während 20 min bei RT mit Hilfe einer Spritze hinzugegeben. Das erzeugte  $\text{B}_2\text{H}_6$  wurde durch eine Kanüle in eine Toluollösung von btmgn (0.120 g, 0.339 mmol, 8 mL) für weitere 20 min eingeleitet. Anschließend wurde Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das erhaltene Pulver von  $[\text{btmgn}(\text{BH}_2)][\text{BH}_4]$  abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

#### $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 0.1 - (-0.5)$  (quart., 4H,  $J = 81.3$  Hz,  $\text{BH}_2$ ), 2.7 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.0 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 6.6 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.4 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.6 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H).

#### $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

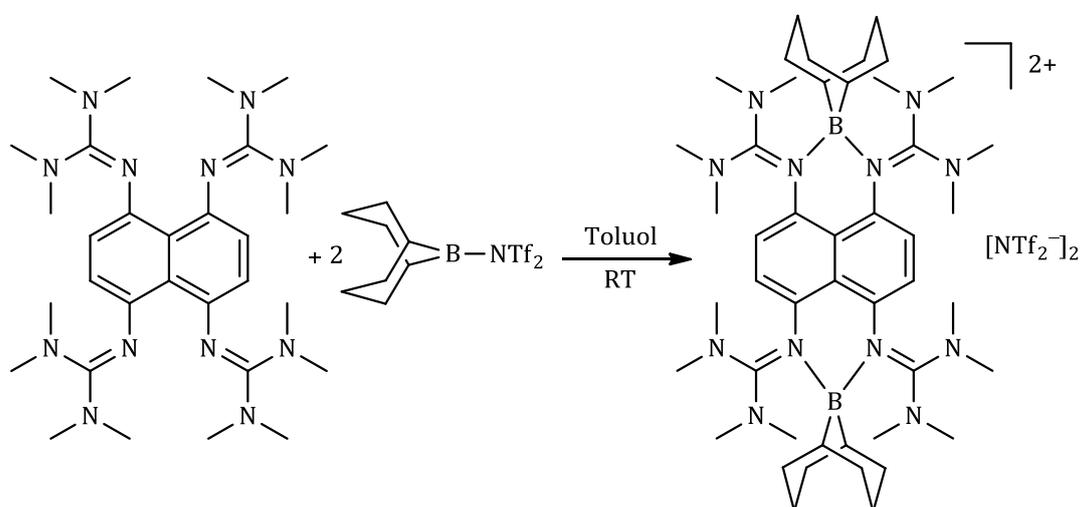
$\delta = -21.8$  (t,  $^1J_{\text{BH}} = 92.7$  Hz,  $\text{BH}_2$ ),  $-37.9$  (quint.,  $^1J_{\text{BH}} = 81.0$  Hz,  $\text{BH}_4$ ).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = 40.5, 40.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 114.9 (CH), 117.4, 123.0 (CH), 126.7 (CH), 135.6, 139.6, 163.4 ( $\text{CN}_3$ ).

#### Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, $\text{CH}_3\text{OH}$ , $m/z$ (%)):

367.3 (100)  $[\text{btmgnBH}_2]^+$ .

5.5.10 Synthese von  $[\mu\text{-ttmgn(9-BBN)}_2][\text{NTf}_2]_2$ **Ansatz**

0.131 g	0.226 mmol	ttmgn
0.055 g	0.226 mmol	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
0.099 g	0.452 mmol	Bis(trifluoromethansulfonyl)imid
10 mL		Toluol (abs.)

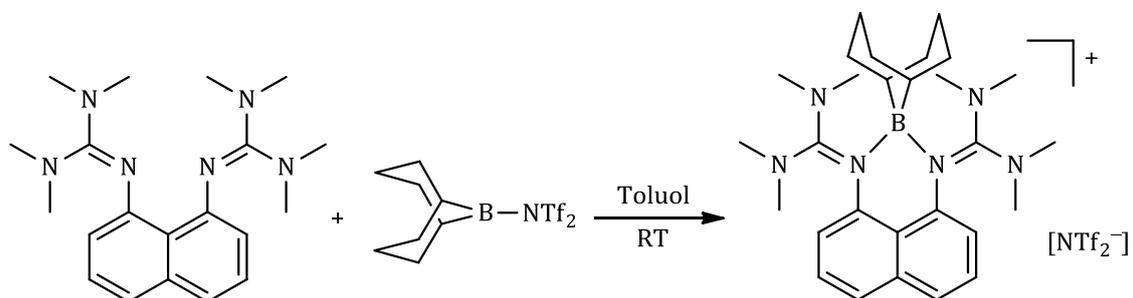
**Durchführung**

0.055 g (0.226 mmol) des 9-Borabicyclo[3.3.1]nonans wurden in 2 mL Toluol vorgelegt, mit 0.099 g (0.452 mmol) Bis(trifluoromethansulfonyl)imid versetzt und für 40 min unter Rückfluss gerührt. Die frisch hergestellte Lösung von 9-BBN-bis(triflimid) wurde langsam auf RT gebracht und zu einer ttmgn-Lösung (0.131 g, 0.226 mmol) in 8 mL Toluol getropft. Anschließend wurde die erhaltene Reaktionslösung für weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Eine partielle Entfernung des Lösungsmittels führte zur Bildung eines gelben Niederschlags, der nachfolgend abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Aufgrund der bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukte war eine Zuordnung der Signale in  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht möglich.

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN, m/z (%)):**

411.2 (100)  $[\text{ttmgn}(\text{BBN})_2]^{2+}$ .

### 5.5.11 Synthese von $[\mu\text{-btmgn(9-BBN)}][\text{NTf}_2]$



#### Ansatz

0.080 g	0.226 mmol	btmgn
0.028 g	0.113 mmol	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
0.049 g	0.226 mmol	Bis(trifluoromethansulfonyl)imid
10 mL		Toluol (abs.)

#### Durchführung

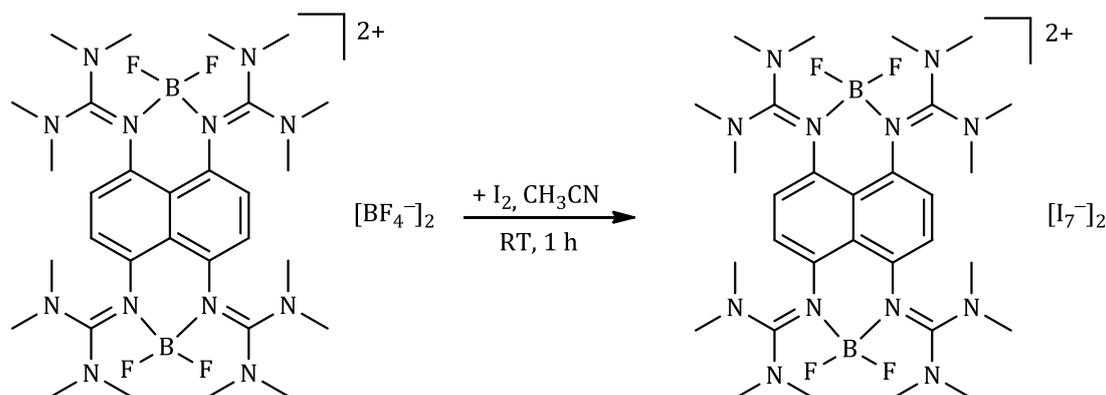
0.028 g (0.113 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan wurden in 2 mL Toluol vorgelegt, mit 0.049 g (0.226 mmol) Bis(trifluoromethansulfonyl)imid versetzt und für 40 min unter Rückfluss gerührt. Die frisch hergestellte Lösung von 9-BBN-bis(triflimid) wurde langsam auf RT gebracht und zu einer btmgn-Lösung (0.131 g, 0.226 mmol) in 8 mL Toluol getropft. Anschließend wurde die erhaltene Reaktionslösung für weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das erhaltene farblose Pulver charakterisiert. Aufgrund der bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukte war eine Zuordnung der Signale in  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht möglich.

#### Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN, *m/z* (%)):

355.2 (100) [btmgnH]<sup>+</sup>, 475.3 (19) [btmgn(BBN)]<sup>+</sup>.

## 5.6 Synthese monoanionischer Polyhalogenide

### 5.6.1 Synthese von $[\mu\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$



#### Ansatz

0.060 g	0.068 mmol	$[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$
0.104 g	0.411 mmol	Iod
8 mL		Acetonitril

#### Durchführung

0.060 g (0.068 mmol)  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  wurden in 4 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und 0.104 g (0.411 mmol)  $\text{I}_2$  in 4 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei RT hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich dunkelbraun. Die Mischung wurde 15 min gerührt. Durch das Lagern der Reaktionslösung bei RT fiel das gewünschte Produkt in kristalliner Form in 24 h aus. Die dunklen Kristalle mit metallischem Glanz wurden abfiltriert, mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Man erhielt 0.038 g (0.015 mmol, 23 %) des gewünschten Produkts.

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{F}_4\text{I}_{14}$ , MW: 2455.12):

$[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{I}_7]_2$

ber. C 14.68, H 2.13, N 6.85 %.

gef. C 15.00, H 2.42, N 6.63 %.

#### $^1\text{H-NMR}$ (199.92 MHz, DMSO- $d_6$ ):

$\delta = 2.8$  (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 3.0 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 6.7 (s, 4H).

#### $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, DMSO- $d_6$ ):

$\delta = 0.1 - (-0.4)$  (t,  $^1J_{\text{BF}_2} = 25.89$  Hz,  $\text{BF}_2$ ).

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3021\text{w}, 2959\text{w}, 2934\text{w}, 2802\text{w}, 1598\text{s}, 1524\text{s}, 1464\text{m}, 1406\text{s}, 1301\text{m}, 1238\text{w}, 1174\text{m}, 1145\text{w}, 1113\text{w}, 1065\text{w}, 1001\text{w}, 940\text{s}, 895\text{m}, 822\text{w}, 762\text{w}, 717\text{w}.$

**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):**

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 5.87 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 411 (3.58 \cdot 10^4), 368 (6.23 \cdot 10^4), 292 (10.5 \cdot 10^4), 243 (7.05 \cdot 10^4).$

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

439.3 (100)  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$ , 805.1 (3)  $[(\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2)(\text{I})]^+$ .

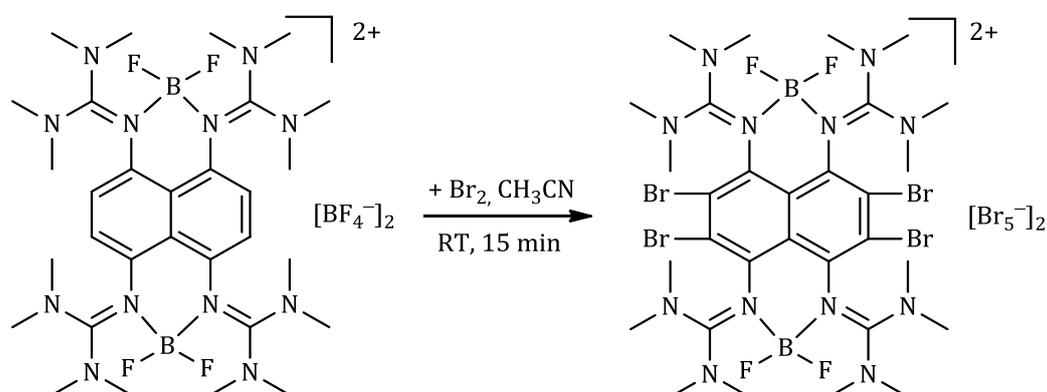
**Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

381.0 (100)  $[\text{I}_3]^-$ .

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

339.22735 (100)  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$  (ber. 339.22794,  $[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_{12}]^{2+}$ ).

### 5.6.2 Synthese von $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$



#### Ansatz

0.060 g	0.067 mmol	$[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$
21 $\mu\text{L}$	0.411 mmol	Brom
14 mL		Acetonitril

#### Durchführung

0.060 g (0.067 mmol)  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{BF}_4]_2$  wurden in 6 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und 21  $\mu\text{L}$  (0.411 mmol)  $\text{Br}_2$  bei RT hinzugegeben, wobei die Lösung sich rasch dunkelgrün färbte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung 15 min bei RT gerührt. Nach ca. 3 h begann das gewünschte Produkt als brauner mikrokristalliner Feststoff auszufallen, wobei sich die Reaktionslösung immer dunkler färbte. Dieser wurde abfiltriert, mit 8 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Man erhielt 0.046 g (0.02 mmol, 37 %) von dem gewünschten Produkt.  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2$  wurde durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels in kristalliner Form aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten.

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{N}_{15}\text{B}_2\text{F}_4\text{Br}_{14}$ , MW: 1916.21):

$[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2][\text{Br}_5]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ :

ber. C 22.56, H 3.00, N 10.96 %.

gef. C 23.30, H 3.24, N 10.81 %.

#### $^1\text{H NMR}$ (199,92 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = 2.8$  (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 3.1 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

#### $^{11}\text{B NMR}$ (128.30 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = 0.3 - (-0.2)$  (t,  $^1J_{\text{BF}_2} = 29.16$  Hz,  $\text{BF}_2$ ).

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3019\text{w}, 2967\text{w}, 2936\text{w}, 2804\text{w}, 1603\text{s}, 1522\text{s}, 1510\text{s}, 1467\text{s}, 1406\text{s}, 1373\text{s}, 1314\text{m}, 1233\text{m}, 1186\text{m}, 1140\text{w}, 1107\text{w}, 1068\text{m}, 1041\text{w}, 1012\text{m}, 986\text{w}, 939\text{vs}, 892\text{s}, 791\text{w}, 748\text{m}, 658, 563\text{w}.$

**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):**

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 6.61 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 416 (1.60 \cdot 10^4), 391 (1.66 \cdot 10^4), 274 (11.9 \cdot 10^4).$

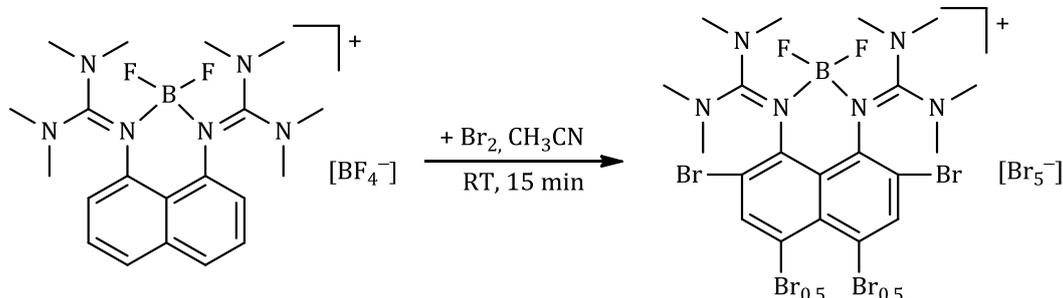
**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

497.2 (100)  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$ , 1072.8 (12)  $[(\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2)(\text{Br})]^+$ .

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

497.04633 (100)  $[\text{Br}_4\text{-ttmgn}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$  (ber. 497.04692,  $[\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_{12}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2]^{2+}$ ).

### 5.6.3 Synthese von $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$



#### Ansatz

0.060 g	0.122 mmol	$[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$
0.063 mL	1.220 mmol	Brom
13 mL		Acetonitril (abs.)

#### Durchführung

0.060 g (0.122 mmol)  $[\text{btmgn}(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$  wurden in 6 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und 6.3  $\mu\text{L}$  (1.220 mmol)  $\text{Br}_2$  bei RT hinzugetropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 15 min bei RT gerührt. Nach ca. 24 h fiel das gewünschte Produkt in kristalliner Form aus. Die orangefarbenen plättchenförmigen Kristalle wurden abfiltriert, mit 8 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Man erhielt 0.071 g (0.068 mmol, 56 %)  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$ .

#### Elementaranalyse ( $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{BF}_2\text{Br}_8$ , MW: 1039.51)

$[(\text{Br}_3\text{-btmgn})(\text{BF}_2)][\text{Br}_5]$ :

ber. C 23.11, H 2.62, N 8.08 %.

gef. C 23.21, H 2.67, N 8.14 %.

#### $^1\text{H-NMR}$ (199.92 MHz, DMSO- $d_6$ ):

$\delta = 2.8$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.1 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 7.8 (d,  $J = 9.21$  Hz, 0.85H), 7.9 (d,  $J = 9.21$  Hz, 0.85H), 8.2 (s, 0.85H), 8.3 (s, 0.45H).

#### $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, DMSO- $d_6$ ):

$\delta = -0.1$  (t,  $^1J_{\text{BF}_2} = 30.50$  Hz,  $\text{BF}_2$ ).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, DMSO- $d_6$ ):

$\delta = 40.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 41.0, 111.4 (aromat. C), 113.4, 116.8, 122.2, 123.8, 131.0, 135.4, 135.7, 139.9, 160.2 ( $\text{CN}_3$ ), 160.4.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3010\text{w}, 2960\text{w}, 2936\text{w}, 2804\text{w}, 1601\text{s}, 1525\text{s}, 1466\text{m}, 1425\text{m}, 1404\text{s}, 1353\text{s}, 1307\text{w}, 1238\text{w}, 1182\text{m}, 1150\text{w}, 1103\text{w}, 1082\text{w}, 1060\text{w}, 999\text{m}, 967\text{m}, 941\text{m}, 896\text{m}, 868\text{m}, 838\text{w}, 804\text{w}, 745\text{w}, 722\text{w}, 681\text{w}, 559\text{w}, 509\text{w}.$

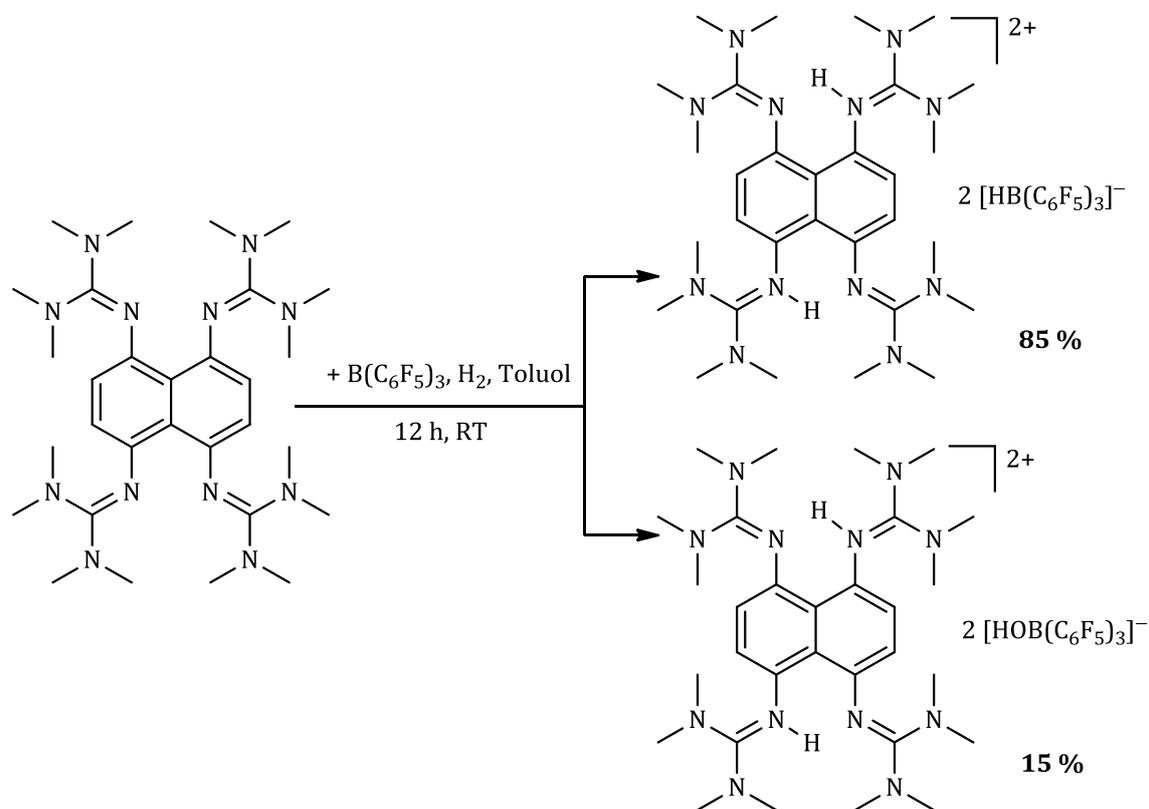
**UV/Vis ( $\lambda/\text{nm}$ ,  $\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):**

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.63 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 353 (1.54 \cdot 10^4), 364 (10.8 \cdot 10^4), 222 (1.54 \cdot 10^4).$

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$  (%)):**

639.2 (100)  $[\text{Br}_3\text{-btmgn}(\text{BF}_2)]^+$ , 719.0 (10)  $[\text{Br}_4\text{-btmgn}(\text{BF}_2)]^+.$

## 5.7 Versuche zur heterolytischen H<sub>2</sub>-Aktivierung mit ttmgn und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als frustriertes Lewis-Paar



### Ansatz

0.060 g	0.103 mmol	ttmgn
0.106 g	0.207 mmol	Tris(pentafluorophenyl)boran
8 mL		Toluol (abs.)

### Durchführung

0.060 g (0.103 mmol) ttmgn und 0.106 g (0.207 mmol) B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wurden in einer Glovebox eingewogen und in einem ausgeheizten 10-mL-Schlenk-Rohr vorgelegt, wobei beide Substanzen vor dem Einsetzen frisch sublimiert wurden. Die Feststoffe wurden durch eine Spritze mit 8 mL Toluol versetzt. Zur erhaltenen klaren Lösung wurde 15 Minuten lang Wasserstoffgas eingeleitet, das zum Trocknen durch jeweils eine Säule mit P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> strömte. Die Reaktion wurde bei RT bei einem Wasserstoffdruck von 1 atm durchgeführt. Währenddessen bildete sich ein gelber Niederschlag, welcher abfiltriert und unter reduziertem Druck getrocknet wurde. NMR-spektroskopische Daten wiesen auf die Bildung der beiden Reaktionsprodukte [ttmgnH<sub>2</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und [ttmgnH<sub>2</sub>][HOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> hin,

die im Verhältnis 6.0 : 1.1 (85 % : 15 %) zueinander entstehen. Das erhaltene Gemisch wurde anschließend in CH<sub>3</sub>CN gelöst und die Lösung wurde bei –20°C aufbewahrt, wobei [ttmgnH<sub>2</sub>][HOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in Form nadelförmiger Kristalle in drei Tagen auskristallisierte. [ttmgnH<sub>2</sub>][HOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> lässt sich in kristalliner Form auch durch das Lagern der Toluollösung dieses Gemisches bei RT erhalten.

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

δ = 2.8 (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 3.9 – 3.3 (q, *J*<sub>BH</sub> = 86.7 Hz), 6.4 (s, 4H), 14.4 (s, 2H).

**<sup>11</sup>B NMR (128.30 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

δ = –3.9 (s, HOB), –25.5 (d, *J* = 92.6 Hz, HB).

**<sup>19</sup>F NMR (376.27 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

δ = –134.6 (br. s, *o*-F, [HOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup>), –136.5 (br. s, *o*-F, [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup>), –164.1 (t, *p*-F [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup>), –164.9 (t, *p*-F, [HOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup>), –167.8 (dt, *m*-F, [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup>), –168.2 (dt, *m*-F, [HOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup>).

## Literaturverzeichnis

- [1] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2–9; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2–9.
- [2] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187–235.
- [3] A. Wanat, T. Schnepf, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4–10.
- [4] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794–13807.
- [5] H. Chun, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2552–2555; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2489–2492.
- [6] T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1539–1542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1479–1482.
- [7] T. Ishikawa, T. Isobe, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 552–557.
- [8] R. Chinchilla, C. Najera, P. Sanchez-Agullo, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1994**, *5*, 1393–1402.
- [9] E. D. Raczynska, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-R. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91–106.
- [10] Z. B. Maksić, B. Kovačević, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1999**, *2*, 2623–2629.
- [11] J. V. Greenhill, P. Lue, *Progress in Medicinal Chem.* **1993**, *30*, 203–326.
- [12] K. F. Khaled, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 462–475.
- [13] L. Y. Qian, Y. Guan, H. Xiao, *Adv. Materials Research* **2011**, 236–238.
- [14] M. Terada, H. Ube, Y. Yaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1454–1455.
- [15] M. K. Kiesewetter, M. D. Scholten, N. Kirn, R. L. Weber, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (24), 9490–9496.
- [16] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11–14.
- [17] H. Erras-Hanauer, Z.-W. Mao, G. Liehr, T. Clark, R. van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1562–1569.
- [18] V. Raab, M. Merz, J. Sundemeyer, *J. Mol. Catal. A-Chemical*, **2001**, *175*, 51–63.

- [19] V. Raab, J. Kirke, O. Burghaus, J. Sundemeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964–6971.
- [20] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302–314.
- [21] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620–1631.
- [22] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [23] D. J. Macquarrie, J. E. G. Modoe, D. Brunel, *Royal Society of Chemistry* **2001**, *266*, 196–202.
- [24] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [25] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728.
- [26] J. N. Brønsted, *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 231–338.
- [27] T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42*, 43–47.
- [28] T. M. Lowry, *Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42*, 1048–1052.
- [29] S. E. Denmark, L. G. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.
- [30] W.B. Jensen, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 1–22.
- [31] T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd **2009**.
- [32] I. Kaljurand, T. Rodima, I. Leito, I. A. Koppel, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6202–6208.
- [33] J. Tang, J. Dopke, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5015–5020.
- [34] P. Caubère, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2317–2334.
- [35] M. Schlosser, *Modern Synthetic Methods*, **1992**, *6*, 227–271.
- [36] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865–879.
- [37] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 723–724.
- [38] H. Guo, D. R. Salahub, *J. Mol. Struct.* **2001**, *547*, 113–118.
- [39] R. W. Alder, N. C. Goode, N. Miller, F. Hibbert, K. P. P. Hunte, H. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 89–90.

- [40] A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, Z. A. Starykova, *J. Chem. Soc.* **2002**, *2*, 318–322.
- [41] A. F. Pozharskii, *Ysp. Ximii*, **1998**, *67*, 3–27.
- [42] M. Rentzea, W. Brox, H. A. Staab, *J. Mass Spec.*, **1992**, *27*, 521–522.
- [43] J. A. Platts, S. T. Howard, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4480–4482.
- [44] P. J. Gund, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 100–106.
- [45] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2363–2372.
- [46] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019–1028.
- [47] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Europ. J.* **2002**, *8*, 1682–1693.
- [48] R. Schwesinger, H. P. Schlempe, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuera, C. Ottaway, M. Fletschinger, J. Boele, H. Fritz, D. Putzas, H. W. Rotter, F. G. Bordwell, A. V. Satish', G.-Z. Ji, E.-M. Petersd, K. Petersd, H. Georg von Schneringd, L. Wake, *Liebigs Ann.* **1996**, 1055–1081.
- [49] B. Kovačević, D. Barić, Z. B. Maksić, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 284–288.
- [50] V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738–15743.
- [51] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 2553–2555.
- [52] A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G.-V. Röschen-thaler, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Koppel, V. Mäemets, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17656–17666.
- [53] L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 1501–1531.
- [54] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948–949.
- [55] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098–1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011–1013.
- [56] R. D. Richardson, T. Wirth, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 190–191.
- [57] F. Schoenebeck, J. A. Murphy, S.-ze Zhou, Y. Uenoyama, Y. Miclo, T. Tuttle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13368–13369.
- [58] J. A. Murphy, S. Zhou, D. W. Thomson, F. Schoenebeck, M. Mahesh, S. R. Park, T. Tuttle, L. E. A. Berlouis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5270–5275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5178–5183.
- [59] R. D. Richardson, T. Wirth, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 186–191.

- [60] G. P. McGlacken, T. A. Khan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1843–1847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1819–1823.
- [61] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1453–1454.
- [62] J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1416–1455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372–1409.
- [63] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125–1132.
- [64] G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1993**, *14*, 245–390.
- [65] G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, *18*, 1–294.
- [66] C. Katan, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1407–1413.
- [67] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 203–211.
- [68] R. D. McCullough, J. A. Belot, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1396–1403.
- [69] R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, R. N. Adams, *Z. Anal. Chem.* **1967**, *224*, 184–196.
- [70] K. Dietz, H. J. Keller, D. Nothe, D. Wehe, *Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7581–7585.
- [71] L. R. Melby, *Con. J. Chem.* **1965**, *43*, 1448–1453.
- [72] Y. Yamashita, J. Eguchi, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Miyashi, S. Tanaka, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 709–710. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 643–645.
- [73] C. Kabuto, T. Suzuki, Y. Yamashita, T. Mukai *Chem. Lett.* **1986**, 1433–1436.
- [74] Y. Sugihara, H. Yamamoto, K. Mizoue, I. Murata, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1283–1285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1247–1250.
- [75] Y. Sugihara, H. Fujita, I. Murata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1130–1131.
- [76] D. C. Green, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1476–1479.
- [77] T. Barth, C. Krieger, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1006–1008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1028–1029.
- [78] K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 211–213.
- [79] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151–177.

- [80] R. H. Andres, A. D. Ducray, U. Schlattner, T. Wallimann, H. R. Widmer, *Brain Research Bulletin* **2008**, *76*, 329–343.
- [81] R. G. S. Berlinck, J. C. Braekman, D. Daloze, I. Bruno, R. Riccio, S. Ferri, S. Spampinato, E. Speroni, *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 1007–1015.
- [82] R. G. S. Berlinck, A. C. B. Burtoloso, A. E. Trindade-Silva, S. Romminger, R. P. Morais, K. Bandeira, C. M. Mizuno, *Nat. Prod. Rep.* **2010**, *27*, 1871–1907.
- [83] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3815–3824.
- [84] R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, *39*, 269–272.
- [85] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Gero, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 1136–1137.
- [86] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Gero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 2085–2090.
- [87] D. H. R. Barton, G. Bashiardes, J.-L. Fourrey, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1605–1608.
- [88] P. Wipf, S. M. Lynch, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1155–1158.
- [89] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.
- [90] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
- [91] F. T. Edelman, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–352.
- [92] S. Herres-Pawlis, *Nachr. Chemie* **2009**, *57*, 20–23.
- [93] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473–3479.
- [94] D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 887–894.
- [95] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951–3954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869.
- [96] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Hothausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2007**, *120*, 88–91; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *47*, 82–85.
- [97] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651.

- [98] D. Domide, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2170–2178.
- [99] T. Yamasaki, N. Ozaki, Y. Saika, K. Ohta, K. Goboh, F. Nakamura, M. Hashimoto, S. Okeya, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 928–929.
- [100] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440–4447.
- [101] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [102] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
- [103] A. Peters, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2012**.
- [104] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.
- [105] W. L. Hinze, L.-J. Liu, J. H. Fendler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1975**, 1751–1754.
- [106] V. I. Sorokin, V.A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, *Rus. J. of Org. Chem. C. S.* **2002**, 699–708.
- [107] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7813–7821.
- [108] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4783–4789.
- [109] L. Bernardi, B. F. Bonini, E. Capitó, G. Dessole, M. Comes-Franchini, M. Fochi, A. Ricci, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8168–8171.
- [110] G. Mieke, P. Süsse, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knie-riem, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1006–1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 964–967.
- [111] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1523–1526.
- [112] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695–704.
- [113] H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 271–274.
- [114] A. Rembaum, A. M. Hermann, F. E. Stewart, F. Gutmann, *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 513–520.
- [115] I. Zanon, C. Pecile, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3657–3664.
- [116] G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 39–45.

- [117] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [118] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38–42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38–41.
- [119] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [120] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [121] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12623–12633.
- [122] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53.
- [123] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432.
- [124] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437.
- [125] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskela, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003.
- [126] N. C. Abacilar, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [127] C. Bolm, E. Hahn, *Activating Unreactive Substrates*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [128] A. Di Saverio, F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5030–5041.
- [129] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [130] C. D. Martin, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8164–8172.
- [131] C. D. Martin, M. C. Jennings, M. J. Ferguson, P. J. Ragona, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2244–2247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2210–2213.
- [132] C. D. Martin, C. M. Le, P. J. Ragona, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15126–15127.
- [133] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [134] H. Lueken, *Magnetochemie – Eine Einführung in die Theorie und Anwendung*, Stuttgart, Leipzig: B.G. Teubner, **1999**.
- [135] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.

- [136] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie – Grundlagen und Anwendungen*, Chemie GmbH, Weinheim, **1973**.
- [137] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [138] [http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX\\_en.php](http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX_en.php).
- [139] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757–815.
- [140] V. Vitske, C. König, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [141] K. S. Min, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, H. S. White, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6229–6236.
- [142] D. A. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 407–430.
- [143] S. Dagherne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4037–4071.
- [144] D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 8–86.
- [145] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072–5073.
- [146] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, *J. Polym. Sci.* **1957**, *26*, 120–123.
- [147] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714–1716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655–1657.
- [148] M. Bochmann, D. M. Dawson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2371–2373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2226–2228.
- [149] C. T. Burns, D. S. Stelck, P. J. Shapiro, A. Vij, K. Kunz, G. Kehr, T. Concolino, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5432–5434.
- [150] A. V. Korolev, E. Ihara, I. A. Guzei, V. G. Young Jr., R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8291–8309.
- [151] S. Dagherne, L. Lavanant, R. Welter, C. Chassenieux, P. Haquette, G. Jaouen, *Organometallics* **2003**, *22*, 3732–3741.
- [152] D. Pappalardo, C. Tedesco, C. Pellicchia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 621–628.
- [153] M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795–4808.
- [154] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036.
- [155] A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2146–2149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2098–2101.

- [156] G. Bar-Haim, M. Kol, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6682–6683.
- [157] C. Narayana, M. Periasamy, *J. of Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 145–147.
- [158] C. L. Perri, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935–967.
- [159] G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1304–1309.
- [160] H. Haller, S. Riedel, *Nachr. Chemie* **2012**, *60*, 865–867.
- [161] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- [162] S. M. Jørgensen, *J. F. Prakt. Chem.* **1870**, *2*, 347.
- [163] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [164] K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 104–114.
- [165] C. W. Cunningham, G. R. Burns, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 135–137.
- [166] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5073–5077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4970–4973.
- [167] M. Wolff, A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11683–11694.
- [168] K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 2089–2100.
- [169] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11732–11736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11528–11532.
- [170] R. Poli, J. C. Cordon, R. K. Khanna, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 935–967.
- [171] M. W. Renner, K. M. Barkigia, Y. Zhang, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8582–8592.
- [172] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Oxford, U.K., **1984**, 978. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Clarendon Press: Oxford, U.K., **1993**, 394.
- [173] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin **2007**.
- [174] X. Chen, M. A. Rickard, J. W. Hull, Jr., A. Leugers, P. Simoncic, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8684–8689.
- [175] F. Pichierri, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *515*, 116–121.
- [176] P. H. Svensson, G. Raud, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1275–1282.

- [177] D. W. Kalina, J. W. Lyding, M. T. Ratajack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7854–7862.
- [178] M. J. Frisch et al. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, F. O., D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [179] M. J. Frisch M. G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox et al., *Gaussian 09*, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [180] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C.F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [181] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 995–2001; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [182] T. Soda, J. H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4561–4563.
- [183] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, **1997**; <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.html>; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, **1997**; <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.html>.

- 
- [184] International Tables for X-ray Crystallography, *Vol. 4*, Kynoch Press, Birmingham, U.K., **1974**.
- [185] L. Zsolnai, G. Huttner, XPM, University of Heidelberg, **1994**;  
<http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/software/-software.html>.

## Publikationen

1. *Wrapping an Organic Reducing Reagent in a Cationic Boron Complex and Its Use in the Synthesis of Polyhalide Monoanionic Networks*  
V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel\*, *Chemistry* **2012**, zur Veröffentlichung angenommen.
2. *Donor-Acceptor Couples and Late Transition Metal Complexes of Oxidation-Labile 1,4,5,8-Tetrakis(guanidino)naphthalene Superbases*  
V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel\*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593–1604.
3. *The First Cyanomethyl Complex of Gold, Synthesized by Reaction Between an Au(I) Complex and Acetonitril in the Presence of a New Guanidine N-superbase*  
D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel\*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783–4789.
4. *Syntheses of the First Coordination Compounds of the New Strong Molecular Electron Donor and Double Proton Sponge 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethyl-guanidino)naphthalene*  
V. Vitske, C. König, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel\*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.

## Anhang

### A Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalente
B	Base
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl/-nonan
bdmegn	1,8-Bis( <i>N,N,N',N'</i> -dimethylethylenguanidinyl)naphthalin
ber.	berechnet
BTMG	<i>Tert</i> -Butyltetramethylguanidin
btmgb	1,2-Bis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)benzol
btmgn	1,8-Bis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)naphthalin
cod	Cyclooctadien
CV	Cyclovoltammetrie
<i>D</i>	Axialer Nullfeldaufspaltungssparameter / $\text{cm}^{-1}$
DFT	Dichtefunktional-Theorie ( <i>engl.</i> : density functional theory)
dma	Dimethylaminogruppe
DMAN	1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
DMPH	5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>engl.</i> : Differential Scanning Calorimetry)
ESI	<i>engl.</i> : Electrospray Ionization
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
exp.	Experimentell
EXSY	<i>engl.</i> Exchange Spectroscopy
FAB	Schneller Atombeschuss <i>engl.</i> Fast Atom Bombardement
gef.	Gefunden
GFA	Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten ( <i>engl.</i> : guanidinyl-functionalized aromatic compound)
h	Stunde ( <i>engl.</i> : hour)
HMPN	1,8-Bis(hexamethyltriaminophosphazenylnaphthalin
HNTf <sub>2</sub>	Bis(trifluoromethansulfonyl)imid
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- <i>a</i> ]pyrimidin

HR	Hochauflösend ( <i>engl.</i> : high resolution)
IR	Infrarot
<i>J</i>	NMR-Spektroskopie: Kopplungskonstante / Hz Magnetochemie: Magnet. Wechselwirkungsparameter / cm <sup>-1</sup>
M	Molarität / mol l <sup>-1</sup>
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
MTBD	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie ( <i>engl.</i> : Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
<i>PA</i>	Protonenaffinität
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
SCE	Kalomelektrode ( <i>engl.</i> : Saturated Calomel Electrode)
SQUID	Supraleitende Quanten-Interferenz-Einheit ( <i>engl.</i> : Superconducting Quantum Interference Device)
tdmegb	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N,N',N'</i> -dimethylethylenguanidiny)benzol
tdmegn	1,4,5,8-Tetrakis( <i>N,N,N',N'</i> -dimethylethylenguanidiny)naphthalin
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
tmg	1,1,3,3-Tetramethylguanidin
TMG <sub>3</sub> tren	Tris(tetramethylguanidiny)tren-Ligand
TTF	Tetrathiafulvalen
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny)benzol
ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny)naphthalin
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbarer Bereich ( <i>engl.</i> : ultraviolet/visible)
VT	Variable Temperatur ( <i>engl.</i> : variable temperature)
ZPVE	Nullpunktsschwingungsenergie ( <i>engl.</i> : zero-point vibrational energy)
$\delta$	Chemische Verschiebung im NMR / ppm

**B Kristallografische Daten**

	<b>ttmgn</b>	<b>[tdmagnH<sub>2</sub>][Cl]<sub>2</sub></b>
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>55</sub> N <sub>13</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	621.890	645.690
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P-1
<i>a</i> [Å]	16.328(3)	8.132(2)
<i>b</i> [Å]	16.441(3)	8.143(2)
<i>c</i> [Å]	13.217(3)	12.737(3)
α [°]	90(0)	100.72(3)
β [°]	100.95(3)	93.51(3)
γ [°]	90(0)	102.61(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3483.50	804.20
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 1
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.186	1.333
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	0.075	0.244
F <sub>000</sub>	1352	344
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.30 x 0.20 x 0.15	0.30 x 0.25 x 0.25
Messbereich θ [°]	3.5 bis 54.9	5.2 bis 60.1
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 11
	-21 ≤ k ≤ 21	-11 ≤ k ≤ 11
	-17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	15838	8346
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	7970	4663
Verfeinerte Parameter	423	203
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.043	1.065
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0536	R <sub>1</sub> = 0.0464
	wR <sub>2</sub> = 0.1605	wR <sub>2</sub> = 0.1170
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.1068	R <sub>1</sub> = 0.0751
	wR <sub>2</sub> = 0.1347	wR <sub>2</sub> = 0.1079
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	0.26	0.37

	<b>[ttmgnH<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>[ttmgnH<sub>4</sub>][Cl]<sub>4</sub></b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> F <sub>12</sub> N <sub>12</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	872.790	870.800
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c
<i>a</i> [Å]	14.226(3)	12.960(3)
<i>b</i> [Å]	14.679(3)	12.961(3)
<i>c</i> [Å]	21.284(4)	14.864(3)
α [°]	88.98(3)	90(0)
β [°]	81.35(3)	114.11(3)
γ [°]	70.28(3)	90(0)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4133.60	2279.10
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.402	1.269
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	0.199	0.316
F <sub>000</sub>	1824	936
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.30 x 0.20 x 0.20	0.40 x 0.30 x 0.25
Messbereich θ [°]	2.9 bis 54.9	3.5 bis 60.1
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18	-18 ≤ h ≤ 18
	-19 ≤ k ≤ 18	-18 ≤ k ≤ 18
	-27 ≤ l ≤ 27	-20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	18743	12930
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	8197	6669
Verfeinerte Parameter	1057	295
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	0.993	1.031
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0705	R <sub>1</sub> = 0.0536
	wR <sub>2</sub> = 0.1659	wR <sub>2</sub> = 0.0504
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.2033	R <sub>1</sub> = 0.1091
	wR <sub>2</sub> = 0.1250	wR <sub>2</sub> = 0.1169
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	0.48	1.00

	<b>[ttmgn][I<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>[ttmgn][Br]<sub>4</sub></b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> I <sub>6</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1342.24	972.540
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2(1)/c
<i>a</i> [Å]	25.760(5)	13.420(3)
<i>b</i> [Å]	7.716(2)	14.285(3)
<i>c</i> [Å]	22.991(5)	11.025(2)
α [°]	90(0)	90(0)
β [°]	106.31(3)	101.94(3)
γ [°]	90(0)	90(0)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4385.90	2067.8
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	2.033	1.562
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	4.286	3.941
F <sub>000</sub>	2536	992
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.25 x 0.10 x 0.05	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich θ [°]	3.3 bis 55.1	4.2 bis 60.2
Indexbereich	-33 ≤ h ≤ 33	-18 ≤ h ≤ 18
	-10 ≤ k ≤ 9	-20 ≤ k ≤ 20
	-29 ≤ l ≤ 29	-14 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	36714	34736
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	5031	6079
Verfeinerte Parameter	225	232
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.063	1.016
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0317	R <sub>1</sub> = 0.0373
	wR <sub>2</sub> = 0.0663	wR <sub>2</sub> = 0.0904
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0570	R <sub>1</sub> = 0.0626
	wR <sub>2</sub> = 0.0593	wR <sub>2</sub> = 0.0810
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	1.28	1.15

	<b>[dimerH<sub>2</sub>][I]<sub>6</sub></b>	<b>[Br<sub>4</sub>-tdmegn][Br<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Br]<sub>2</sub></b>
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>97</sub> I <sub>6</sub> N <sub>24</sub> O <sub>4.50</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> Br <sub>12</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1988.02	1527.54
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P-1	Pna2(1)
<i>a</i> [Å]	13.367(7)	14.688(3)
<i>b</i> [Å]	13.631(7)	11.819(2)
<i>c</i> [Å]	22.734(12)	27.188(5)
α [°]	101.241(13)	90.00
β [°]	105.967(12)	90.00
γ [°]	98.251(11)	90.00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3820(3)	4719.8 (15)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.729	2.150
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	2.500	10.221
F <sub>000</sub>	1958	2896
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.13 x 0.09 x 0.09	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich θ [°]	2.00 bis 26.47	2.67 bis 27.53
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 15	-19 ≤ h ≤ 16
	-17 ≤ k ≤ 16	-15 ≤ k ≤ 14
	0 ≤ l ≤ 28	-35 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	71146	9988
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	15698	7752
Verfeinerte Parameter	867	496
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.070	1.032
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0912	R <sub>1</sub> = 0.0779
	wR <sub>2</sub> = 0.1164	wR <sub>2</sub> = 0.2112
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0536	R <sub>1</sub> = 0.1033
	wR <sub>2</sub> = 0.1280	wR <sub>2</sub> = 0.1975
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	1.199	0.995

	<b>[ttmgnH<sub>2</sub>][OHB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>[ttmgnS<sub>2</sub>-2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b>
Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> F <sub>30</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> N <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1640.85	554.78
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2/n
<i>a</i> [Å]	10.635(2)	20.708(4)
<i>b</i> [Å]	13.708(3)	8.1340(16)
<i>c</i> [Å]	15.302(3)	23.582(5)
α [°]	63.72(3)	90.00
β [°]	84.45(3)	96.22(3)
γ [°]	80.76(3)	90.00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1973.4(9)	3948.7(14)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	Z = 4
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.381	0.933
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	0.134	0.160
F <sub>000</sub>	832	1184
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.45 x 0.35 x 0.35	0.15 x 0.10 x 0.10
Messbereich θ [°]	2.36 bis 30.12	2.49 bis 27.48
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14	-26 ≤ h ≤ 26
	-19 ≤ k ≤ 19	-10 ≤ k ≤ 10
	-21 ≤ l ≤ 20	-30 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	20535	17006
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	11423	8985
Verfeinerte Parameter	521	355
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.014	0.842
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0587	R <sub>1</sub> = 0.0806
	wR <sub>2</sub> = 0.1897	wR <sub>2</sub> = 0.2140
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0840	R <sub>1</sub> = 0.1862
	wR <sub>2</sub> = 0.1726	wR <sub>2</sub> = 0.1905
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	0.457	0.391

	<b>[ttmgn(CuI)<sub>2</sub>]</b>	<b>[ttmgn(CuBr)<sub>2</sub>]</b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	961.720	867.74
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
<i>a</i> [Å]	12.359(3)	12.262(3)
<i>b</i> [Å]	10.728(2)	10.725(2)
<i>c</i> [Å]	15.239(3)	14.677(3)
α [°]	90(0)	90(0)
β [°]	108.10(3)	108.46(3)
γ [°]	90(0)	90(0)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1920.50	1830.90
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 2
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.663	1.574
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	2.753	3.383
F <sub>000</sub>	960	888
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.40 x 0.35 x 0.35	0.35 x 0.30 x 0.30
Messbereich θ [°]	3.7 bis 60.2	3.8 bis 62.1
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17
	-15 ≤ k ≤ 14	-15 ≤ k ≤ 15
	-21 ≤ l ≤ 21	-21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	10999	11663
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	5605	5859
Verfeinerte Parameter	216	216
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.055	1.024
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0226	R <sub>1</sub> = 0.0365
	wR <sub>2</sub> = 0.0570	wR <sub>2</sub> = 0.0858
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0284	R <sub>1</sub> = 0.0641
	wR <sub>2</sub> = 0.0545	wR <sub>2</sub> = 0.0771
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	0.71	0.50

	<b>[ttmgn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]</b>	<b>[tdmegn(CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]</b>
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>14</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>53</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>14.50</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	922.600	948.59
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	C2/c
<i>a</i> [Å]	9.495(2)	14.914(8)
<i>b</i> [Å]	11.382(2)	20.012(9)
<i>c</i> [Å]	11.438(2)	14.512(7)
α [°]	63.81(3)	90
β [°]	74.29(3)	91.257(18)
γ [°]	78.11(3)	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1062.40	4330(4)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	Z = 4
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.442	1.455
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	1.076	1.059
F <sub>000</sub>	482	1970
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.20 x 0.20 x 0.10	0.11 x 0.09 x 0.08
Messbereich θ [°]	4.0 bis 60.0	2.04 bis 25.02
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13	-17 ≤ h ≤ 17
	-16 ≤ k ≤ 16	0 ≤ k ≤ 23
	-16 ≤ l ≤ 16	0 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	16691	35188
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6172	3829
Verfeinerte Parameter	253	232
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.014	1.061
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0465	R <sub>1</sub> = 0.0708
	wR <sub>2</sub> = 0.1110	wR <sub>2</sub> = 0.1612
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0930	R <sub>1</sub> = 0.0955
	wR <sub>2</sub> = 0.0936	wR <sub>2</sub> = 0.1725
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	0.57	1.295

	<b>[ttmgn(AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>[btmgn(BF<sub>2</sub>)][BF<sub>4</sub>]</b>
Summenformel	C <sub>84</sub> H <sub>105.80</sub> Al <sub>2</sub> B <sub>2</sub> N <sub>13</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1373.200	490.12
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/n
<i>a</i> [Å]	15.725(3)	17.575(4)
<i>b</i> [Å]	16.187(3)	8.9700(18)
<i>c</i> [Å]	19.190(4)	29.366(6)
α [°]	96.70(3)	90
β [°]	99.56(3)	96.72(3)
γ [°]	118.22(3)	90.00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4135.80	4597.6(16)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 8
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.103	1.416
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	0.085	0.120
F <sub>000</sub>	1474	2048
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.12 x 0.12
Messbereich θ [°]	2.9 bis 56.0	2.28 bis 29.95
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20	-24 ≤ h ≤ 24
	-21 ≤ k ≤ 21	-12 ≤ k ≤ 12
	-25 ≤ l ≤ 25	-41 ≤ l ≤ 41
Gemessene Reflexe	43866	13289
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	19972	7408
Verfeinerte Parameter	932	629
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.018	1.013
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0776	R <sub>1</sub> = 0.0569
	wR <sub>2</sub> = 0.2390	wR <sub>2</sub> = 0.1395
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.1250	R <sub>1</sub> = 0.1316
	wR <sub>2</sub> = 0.2029	wR <sub>2</sub> = 0.1128
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	1.17	0.320

	<b>[ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>[Br<sub>4</sub>-ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Br<sub>5</sub>]<sub>2</sub></b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> B <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>57</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>14.65</sub> F <sub>4</sub> N <sub>15</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	852.08	1968.27
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1(2)	P-1
<i>a</i> [Å]	8.9380(18)	12.869(3)
<i>b</i> [Å]	8.9420(18)	13.930(3)
<i>c</i> [Å]	12.934(3)	17.755(4)
α [°]	95.38(3)	78.56(3)
β [°]	103.39(3)	85.10(3)
γ [°]	93.22(3)	83.01(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	997.96(40)	3090.2(13)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	Z = 2
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.41772	2.115
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	0.126	9.544
F <sub>000</sub>	444	1874
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.15 x 0.10 x 0.10	0.40 x 0.10 x 0.10
Messbereich θ [°]	2.30 bis 27.66	2.35 bis 27.59
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11	-16 ≤ h ≤ 16
	-11 ≤ k ≤ 11	-18 ≤ k ≤ 18
	-16 ≤ l ≤ 16	-23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	16757	55335
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4562	14195
Verfeinerte Parameter	344	668
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.512	1.024
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1735	R <sub>1</sub> = 0.0686
	wR <sub>2</sub> = 0.4626	wR <sub>2</sub> = 0.1909
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.2486	R <sub>1</sub> = 0.1001
	wR <sub>2</sub> = 0.4351	wR <sub>2</sub> = 0.1745
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	1.539	3.50

	<b>[Br<sub>4</sub>-btmgn(BF<sub>2</sub>)] [Br<sub>5</sub>]</b>	<b>[Br<sub>3</sub>-btmgn(BF<sub>2</sub>)] [Br<sub>5</sub>]</b>
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>53.30</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>16.70</sub> F <sub>4</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> BBr <sub>8</sub> F <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	2134.36	1039.57
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	8.2330(16)	8.2180(16)
<i>b</i> [Å]	17.182(3)	17.202(3)
<i>c</i> [Å]	23.118(5)	23.107(5)
α [°]	74.34(3)	74.32(3)
β [°]	86.02(3)	85.90(3)
γ [°]	84.44(3)	84.51(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3130.9(11)	3127.0(11)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	2.264	2.208
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	10.729	10.294
F <sub>000</sub>	2016	1968
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.23 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.20 x 0.15
Messbereich θ [°]	0.92 bis 29.93	2.47 bis 30.00
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11	-11 ≤ h ≤ 11
	-24 ≤ k ≤ 24	-24 ≤ k ≤ 24
	-32 ≤ l ≤ 32	-32 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	32573	60503
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	17981	18146
Verfeinerte Parameter	710	701
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.051	1.072
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0793	R <sub>1</sub> = 0.0860
	wR <sub>2</sub> = 0.2166	wR <sub>2</sub> = 0.2286
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.1216	R <sub>1</sub> = 0.1356
	wR <sub>2</sub> = 0.1956	wR <sub>2</sub> = 0.2046
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	3.716	3.229

	<b>[ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][TCNQ]<sub>2</sub></b>	<b>[ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][I<sub>7</sub>]<sub>2</sub></b>
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>63</sub> B <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>21</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> F <sub>4</sub> I <sub>14</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1127.89	2455.06
Messtemperatur [K]	109.99 (10)	100
Wellenlänge [Å]	1.5418	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	8.0709(4)	1068.4(2)
<i>b</i> [Å]	12.5618(8)	1200.4(2)
<i>c</i> [Å]	14.5522(10)	1453.5(3)
α [°]	103.486(6)	96.23(3)
β [°]	94.328(5)	109.50(3)
γ [°]	95.709(5)	115.64(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1420.13(15)	1512.40
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	Z = 1
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.319	2.696
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	0.759	7.211
F <sub>000</sub>	592	1104
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.28 x 0.04 x 0.03	0.50 x 0.35 x 0.20
Messbereich θ [°]	3.64 bis 72.83	4.4 bis 67.9
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9	-16 ≤ h ≤ 16
	-15 ≤ k ≤ 15	-18 ≤ k ≤ 18
	-17 ≤ l ≤ 17	-22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	25503	42085
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	5416	12042
Verfeinerte Parameter	4001	289
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	0.994	1.131
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0752	R <sub>1</sub> = 0.0435
	wR <sub>2</sub> = 0.1277	wR <sub>2</sub> = 0.1081
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0544	R <sub>1</sub> = 0.0674
	wR <sub>2</sub> = 0.1404	wR <sub>2</sub> = 0.0993
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	0.298	2.38

	<b>[ttmgn][CuBr<sub>4</sub>]<sub>2</sub></b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Br <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1347.20
Messtemperatur [K]	100
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmc21
<i>a</i> [Å]	28.717(3)
<i>b</i> [Å]	8.5347(8)
<i>c</i> [Å]	21.4350(19)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5253.4(8)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Dichte (ber.) [mg·cm <sup>-3</sup> ]	1.703
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	6.927
F <sub>000</sub>	2616
Kristalldimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0.16 x 0.13 x 0.11
Messbereich θ [°]	1.90 bis 28.28
Indexbereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 38
	0 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gemessene Reflexe	40538
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	12846
Verfeinerte Parameter	495
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0448
	wR <sub>2</sub> = 0.1041
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0638
	wR <sub>2</sub> = 0.1096
Maximale Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	1.454

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen, die mich auf unterschiedlichste Art und Weise während meiner Doktorarbeit unterstützt haben, meinen herzlichen Dank aussprechen. Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel bedanken, der es mir ermöglichte, unter idealen Voraussetzungen diese wissenschaftliche Arbeit erfolgreich durchzuführen. Sein stetes motivierendes Interesse an meinem Vorankommen, das in mich gesetzte Vertrauen und die vielseitige Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen der hier vorliegenden Dissertationsschrift beigetragen.

Mein Dank gilt auch Dr. Elisabeth Kaifer, Ute Wild und Prof. Dr. Hubert Wadepohl für die Messung und Auswertung der Kristallstrukturanalysen. Prof. Dr. Markus Enders und Beate Termin danke ich für die Hilfe bei den NMR-Messungen. Bei Thomas Jannack bedanke ich mich für die Aufnahme der Raman- und Massenspektren. Olaf Hübner danke ich für die Hilfe bei den quantenchemischen Rechnungen.

Ganz besonderer Dank geht an Karin Gissmann für ihre liebevolle Art und Herzlichkeit sowie ihr Engagement und die Unterstützung bei vielen organisatorischen Angelegenheiten.

Weiterhin danke ich allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Himmel für die herzliche Aufnahme, den freundlichen Umgang miteinander, die angenehme Arbeitsatmosphäre, die von Hilfsbereitschaft und gegenseitiger Unterstützung geprägt war, sowie für die vielen fröhlichen Stunden außerhalb der Arbeitszeit. Insbesondere möchte ich mich bei Anastasia, Christine, Dan, Simone, Elvi, Anna, Alex, Alexandra und Arne für ihre Freundschaft und Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit bedanken. Ich danke euch für die schöne gemeinsame Zeit, viele lustige und unterhaltsame Gespräche, sowie immer wieder aufbauende Worte in den letzten Monaten und für jeden anderen wertvollen, unterstützenden Beistand. Meiner Laborpartnerin Simone danke ich außerdem für die außerordentlich gute Zusammenarbeit sowie die wertvollen Ratschläge und die kompetente Beratung beim Korrekturlesen dieser Arbeit. Dies gilt auch für Elvi, Anna, Alexandra und Christine, die immer dafür Zeit gefunden haben, wenn es auch mal dringend war. Elvira danke ich auch für ihr offenes Ohr in jeder Situation.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und allen Freunden für die nachhaltige Hilfestellung auf allen Ebenen, ihre Zuversicht, ihr Verständnis und dafür, dass sie immer an mich geglaubt haben, bedanken.

„Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.“

Unterschrift