

Chemie mit superbasischen Guanidin-Elektronendonoren :

Zusammenspiel und Konkurrenz zwischen
Säure-Base-, Redox- und Koordinationschemie

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Dimitri Emeljanenko
aus Karaganda (UdSSR)

2013

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis Februar 2013 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

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

Prof. Dr. Peter Comba

Tag der mündlichen Prüfung : 12. April 2013

Abstract

In this work reactions of guanidinyll-functionalised aromatic compounds 1,2,4,5-tetrakis-(*N,N,N',N',-N'',N'',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzene (**1**), 1,2,4,5-tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethyleneguanidino)-benzene (**3**) and 1,2-bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-benzene (**2**) with Cu(I), Ag(I) and Au(I) salts are explored. **1** and **2** are able to transfer two electrons to an acceptor and act as ligand by coordination with imine nitrogen atoms to metal centers, which results in formation of binuclear complexes. Reaction of **1** with CuCl and CuCN leads to trigonal-planar coordination compounds **1**(CuCl)₂ and **1**(CuCN)₂. Oxidation of **1**(CuI)₂ with I₂ leads to formation of semiconductive coordination polymer {[**1**(CuI)₂][2I₃]}_n with band gap of 1.05 eV. Decomposition of this polymer is achieved with 1,10-phenanthroline with simultaneous oxidation of copper(I)-centers to Cu(II). A radical cationic complex [**1**(Cu₂Cl₂I₂)] [I₃] is obtained by analogous reaction of **1**(CuCl)₂ with I₂. DF-calculations show two Cu(II)-centers and one free electron located within the C₆-backbone of the ligand. The strong oxidation agent Br₂ allows the synthesis of [2Br**1**(CuBr₂)₂][CuBr₄] by four electron oxidation of **1**(CuBr)₂, which goes along with bromination of **1**. The choice of electron acceptors determines the number of transferred electrons from the coordination compounds **1**(CuBr)₂ and **1**(CuI)₂. Formation of trigonal-planar complexes **2**(CuX) (X = I, CN) is observed in case of using **2** as ligand.

First coordination compounds of ligand **1** with AgX (X = Cl, Br, I) are obtained. Polarity of the solvent influences the progress of reaction. Using unpolar solvent toluene prefers coordination of Ag(I)-centers and formation monomer **1**(AgCl)₂, while in more polar acetonitrile coordination, oxidation and formation of polymeric structures is observed and product mixture of **1**(AgCl)₂, {[**1**][Ag₄Cl₆]}_n and [**1**][2Cl] is obtained. Polymer compounds [**1**(AgBr)₂]_n and [**1**(AgI)₂]_n are synthesised by reaction of **1** with AgBr and AgI in acetonitrile. Pyrolysis leads to formation of graphite-like carbonitride phase with semiconducting properties. In methanol electron donor nature of ligand **1** dominates over coordination character and oxidation of **1** in presence of AgCl and AgBr to dication **1**²⁺ is observed, while in presence of AgI oxidation is associated by coordination and dicationic units of **1**²⁺ are connected by silverhalogenide-cluster. The different properties of ligand **1** within the **1**/AgX-system (X = Cl, Br, I) can be influenced by the selection of the solvent and/or halogenides, which offers an access to different products involving the guanidinyll-functionalised ligand **1**. 1D-Chains of [**1**(AgBr)₂]_n and [**1**(AgI)₂]_n show different behaviour towards the oxidizing agents I₂, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), 2,3,5,6-tetrachlorobenzoquinone (TCQ) and tetracyanoquinodimethane (TCNQ). Polymer structures such as {[**1**][Ag₅Br₄I₃]}_n as well as donor-acceptor couple such as [**1**][2DDQ] are obtained. The formation of these compounds coincides with change of coordination geometry respectively dissociation of Ag(I)-centers from ligand. **1** acts as two-electron donor towards the oxidizing agent.

First Au(I)-cyanomethylcomplex $\mathbf{3}/[\text{PPh}_3\text{AuCH}_2\text{CN}]_2$ is obtained by reaction of $\mathbf{3}$ with AuPPh_3Cl in acetonitrile. Coordination of Au(I) to guanidine-groups is not observed. The interplay of basic properties and steric feature of guanidine-groups allows $\mathbf{3}$ the deprotonation of the C-H-acidic compound acetonitril. The presence of $\mathbf{3}$ and AuPPh_3Cl allows also deprotonation of phenylacetylene, 3-ethynylpyridine, 4-ethynylpyridine, 1,4-diethylbenzene and 4-ethynyl-1,1'-biphenyle. Two reaction channels are observed. Redox-channel leads to formation of $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^x)_2]$ whereas the deprotonation channel results in formation of neutral Au(I)-complexes $\text{PPh}_3\text{Au}(\text{R}^x)$. Favored linear geometry in all Au(I)-complexes is realized.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Guanidin-funktionalisierten-Aromaten 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',-N'',N'',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzol (**1**), 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)-benzol (**3**) und 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethyl-guanidino)-benzol (**2**) mit den Metallsalzen der 11. Nebengruppe umgesetzt. **1** und **3** können sowohl als Elektronendonoren bis zu zwei Elektronen auf einen Akzeptor übertragen als auch über Imin-Stickstoffatome an bis zu zwei Metall-Zentren unter Ausbildung von dinuklearen Komplexen zu koordinieren. Mit CuCl und CuCN werden die trigonal-planaren Komplexe **1**(CuCl)₂ und **1**(CuCN)₂ erhalten. Die Oxidation von **1**(CuI)₂ mit I₂ führt zur Bildung eines Koordinationspolymers {[**1**(CuI)₂][2I₃]}_n mit Halbleitereigenschaften. Die Bandlücke wurde zu 1.05 eV bestimmt. Die Auflösung des Polymers kann mit 1,10-Phenanthrolin unter Oxidation der Metall-Zentren erreicht werden. Analoge Reaktion von **1**(CuCl)₂ resultiert unter anderem in der Entstehung des radikalischen Komplexes [**1**(Cu₂Cl₂I₂)]I₃. DF-Rechnungen zeigen, dass zwei Cu(II)-Zentren vorliegen und ein Reduktionsäquivalent innerhalb des C₆-Ringes des Liganden lokalisiert ist. Das stärkere Oxidationsmittel Br₂ bewirkt eine Vier-Elektronen-Oxidation des Komplexes **1**(CuBr)₂ und geht mit Bromierung des aromatischen Rings einher. Dabei wird der zweikernige Cu(II)-Komplex [2Br**1**(CuBr₂)₂][CuBr₄] erhalten. **1** tritt mit Cu(I)-Salzen erst als Ligand und im Folgenden als Elektronendonator in Erscheinung, wobei die Auswahl des Elektronenakzeptors die Anzahl der übertragenen Elektronen bestimmt. Mit dem Liganden **2** werden einkernige trigonal-planare Cu(I)-Komplexe der Zusammensetzung **2**(CuX) mit X = I, CN erhalten.

Die ersten Komplexe der Silbersalze AgX mit X = Cl, Br, I des Liganden **1** werden synthetisiert. In Abhängigkeit von der Polarität des Reaktionsmediums werden verschiedene Reaktionspfade beschrieben. Mit dem Silber-Salz AgCl wird im unpolaren Lösungsmittel Toluol die Koordination von Ag(I) und Bildung des monomeren **1**(AgCl)₂ bevorzugt. In Acetonitril dagegen sind Koordination, Polymerisation und Oxidation möglich, was in einem Produktgemisch von **1**(AgCl)₂, {[**1**][Ag₄Cl₆]}_n und [**1**][2Cl] resultiert. AgBr und AgI bilden mit **1** in Acetonitril polymere Verbindungen [**1**(AgBr)₂]_n und [**1**(AgI)₂]_n. Diese als Isolatoren vorliegende Koordinationspolymere zeigen nach einer Pyrolyse bei 720° Halbleitereigenschaften, die auf die Bildung einer graphitischen Kohlenstoffnitridphase zurückzuführen sind. In Methanol dominiert allerdings bei AgCl und AgBr die Oxidation von **1** zum Dikation **1**²⁺, während mit AgI Oxidation, Koordination und Bildung von polymeren Strukturen simultan auftreten. Die Polarität des Reaktionsmediums beeinflusst direkt das Verhalten des **1**/AgX-Systems (mit X = Cl, Br, I), wobei Elektronendonator- und Koordinationseigenschaften von **1** die Synthese eines breiten Spektrums

an Verbindungen ermöglichen. Die 1D-Ketten von $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ zeigen mit Oxidationsmitteln I_2 , 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ), 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon (TCQ) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ) vielfältige Folgechemie. Sowohl die Bildung von polymeren Koordinationsverbindungen mit verbrückenden Silberhalogenid-Clustern wie $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_5\text{Br}_4\text{I}_3]\}_n$ als auch Reaktionen unter Auflösung der Kette und Bildung von Donor-Akzeptor-Paaren $[\mathbf{1}][2\text{DDQ}]$ wird beobachtet. Der in den polymeren Verbindungen neutral vorliegende Ligand **1** ist in der Lage zwei Elektronen an einen Akzeptor abzugeben. Dieser Vorgang geht mit einer Veränderung der Koordinationsgeometrie bzw. Dissoziation des Metall-Zentrums vom Liganden einher.

Umsetzung des Liganden **3** mit AuPPh_3Cl in Acetonitril resultiert in der Synthese des ersten Au(I)-Cyanomethyl-Komplexes $\mathbf{3}/[\text{PPh}_3\text{AuCH}_2\text{CN}]_2$. Die Koordination des Au(I)-Zentrums an die Guanidin-Gruppen wird nicht beobachtet. Stattdessen stehen die Baseneigenschaften von **3** im Vordergrund, die im Zusammenspiel mit der Sterik der Guanidin-Gruppen die Deprotonierung von Acetonitril ermöglichen. In Anwesenheit von **3** und AuPPh_3Cl können die C-H-aciden Verbindungen Phenylacetylen, 3-Ethynylpyridin, 4-Ethynylpyridin, 1,4-Diethylbenzol und 4-Ethynyl-1,1'-biphenyl ebenfalls deprotoniert werden. Die Redox-Aktivität des Liganden **3** ermöglicht zwei Reaktionskanäle. Über den Redox-Kanal verläuft die Bildung von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^x)_2]$, das aus dem oxidierten Liganden $\mathbf{3}^{2+}$ und zwei anionischen Gold-Acetylid-Einheiten besteht, und über den Deprotonierungspfad wird die Bildung neutraler Au(I)-Komplexe der Zusammensetzung $\text{PPh}_3\text{Au}(\text{R}^x)$ beobachtet. In allen Au(I)-Komplexen wird die lineare Koordinationsgeometrie am Au(I)-Zentrum realisiert. Während die Redox- und Koordinationschemie der Superbase **1** mit Cu(I)- und Ag(I)-Ionen sowohl im Zusammenspiel als auch in Konkurrenz beobachtet wird und in gewissen Grenzen beeinflussbar ist, treten beim Liganden **3** in Anwesenheit von Au(I)-Ionen und C-H-aciden Verbindungen dagegen die Basen- und Redox-eigenschaften in den Vordergrund.

Inhaltsverzeichnis

1. Theoretischer Teil	1
1.1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1.1 Chemie der Guanidine mit den Elementen Kupfer, Silber und Gold	1
1.1.2 Chemie der redox-aktiven Liganden und Guanidin-funktionalisierten-Aromaten (GFA).....	7
1.2 Ergebnisse	18
1.2.1 Chemie der Cu(I)-Salze mit Liganden 1 und 2	18
1.2.2 Chemie des Liganden 1 in Anwesenheit von Ag(I)-Halogeniden	47
1.2.3 Chemie des Liganden 3 mit C-H-aciden Verbindungen und Au(I)PPh ₃ Cl ...	83
1.3 Zusammenfassung	116
2. Experimenteller Teil	121
2.1 Allgemeine Bemerkungen	121
2.2 Synthesen der Kupferkomplexe	124
2.2.1 Umsetzung von {[1 (CuI) ₂][I ₃]} _n mit 1,10-Phenanthrolin.....	124
2.2.2 Synthese von [2Br 1 (CuBr ₂) ₂][CuBr ₄].....	124
2.2.3 Synthese von 2 (CuI).....	125
2.2.4 Synthese von 2 (CuCN).....	126
2.2.5 Synthese von 1 (CuCl) ₂	127
2.2.6 Synthese von 1 (CuCN) ₂	128
2.2.7 Oxidation von 1 (CuCl) ₂ mit 3 äq. I ₂ zu [1 (Cu ₂ Cl ₂ I ₂)][I ₃].....	129
2.3 Synthesen der Silberkomplexe	130
2.3.1 Synthese von [1][2Cl]	130
2.3.2 Synthese von [1][2Br]	131
2.3.3 Synthese von {[1][Ag ₆ I ₈]} _n	132

2.3.4	Synthese von $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$	134
2.3.5	Synthese von $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$	135
2.3.6	Synthese von $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$	136
2.3.7	Synthese von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6]\}_n$	137
2.3.8	Synthese von $[\mathbf{1}][\text{AgI}_3]$	138
2.3.9	Synthese von $[\mathbf{1}][2\text{DDQ}]$	139
2.3.10	Synthese von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_5\text{Br}_3\text{I}_4]\}_n$	141
2.3.11	Synthese von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_{8-x}\text{Br}_x]\}_n$ ($x = 0.7$).....	142
2.4	Synthesen der Goldkomplexe	143
2.4.1	Synthese von $\mathbf{3}/[\text{PPh}_3\text{AuCH}_2\text{CN}]_2$	143
2.4.2	Synthese von $[\text{Au}_{11}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_7]$	144
2.4.3	Synthese von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ und $\text{PPh}_3\text{Au}(\text{R}^1)$	144
2.4.4	Synthese von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ und $\text{PPh}_3\text{Au}(\text{R}^2)$	146
2.4.5	Synthese von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ und $\text{PPh}_3\text{Au}(\text{R}^3)$	149
2.4.6	Synthese von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^5)_2]$ und $\text{PPh}_3\text{Au}(\text{R}^5)$	151
2.4.7	Synthese von $[\mathbf{33}][2\text{Au}(\text{R}^4\text{H})_2\cdot 4\text{Cl}]$	153
3.	Literaturverzeichnis	154
4.	Anhang	163
4.1	Verwendete Abkürzungen.....	163
4.2	Übersicht der synthetisierten Komplexe.....	164
4.3	Kristallstrukturdaten.....	169
4.4	Publikationen.....	184
5.	Danksagung	185

1. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1.1 Chemie der Guanidine mit den Elementen Kupfer, Silber und Gold

Guanidin kommt in der Natur als ein Teilelement der Aminosäure Arginin und der DNA-Base Guanin vor. Mit einem pK_a von 13.6 ist Guanidin eine der stärksten organischen Basen^[1]. Dies wird nur noch von sogenannten „Protonenschwämmen“ übertroffen^[2].

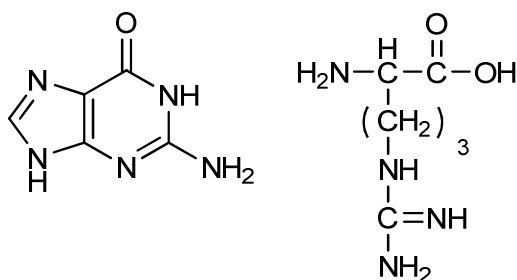


Abb. 1 : DNA-Base Guanin und die Aminosäure Arginin (neutrale Form).

Das von Alder 1968 synthetisierte 1,8-Bis-(dimethylamino)-naphthalen ist der erste Vertreter dieser Klasse und liegt mit $pK_{BH^+}(\text{MeCN}) = 18.18$ deutlich über dem der Guanidine. Eine Steigerung der Basizität wird durch Substitution der Dimethylaminogruppen durch Tetramethylguanidino-Gruppen erreicht. Das von V. Raab et al. synthetisierte 1,8-Bis-(tetramethylguanidino)-naphthalen, das aufgrund der erhöhten Protonenaffinität zu den Superbasen zählt, übersteigt dies mit dem experimentell bestimmten Wert von $pK_{BH^+}(\text{MeCN}) = 25.1$ um sieben Größenordnungen^[3]. Die Erhöhung der Basizität im Vergleich zu anderen Basen resultiert aus der Destabilisierung der Base und Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbindung und. Es ist auch möglich zwei Protonen in einem Schwamm aufzunehmen^[4].

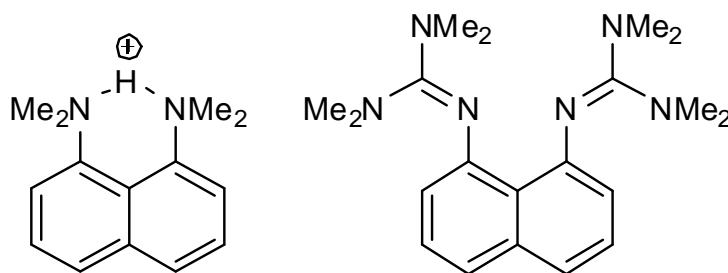


Abb. 2 : Vertreter der Klasse der „Protonenschwämme“ 1,8-Bis-(dimethylamino)-naphthalen (mit gebundenem Wasserstoff) und 1,8-Bis-(tetramethylguanidino)-naphthalen .

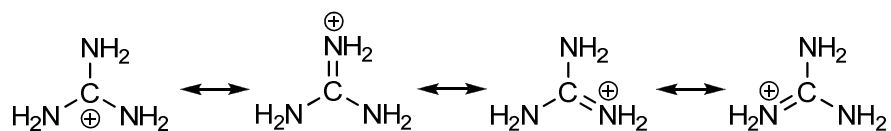


Abb. 3 : Resonanzstrukturen des Guanidinium-Kations.

Das Guanidinium-Kation ist hochsymmetrisch (D_{3h} -Symmetrie) und wird durch Resonanzstabilisierung um ca. 6-8 kcal/mol stabilisiert^[5]. In der Diskussion über die Ursachen dieser Stabilität wurden sowohl die auf der Anzahl der π -Elektronen und Symmetrie basierende γ -Aromatizität, Coulomb-Wechselwirkungen als auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in stark polaren Medien genannt^[6,7].

Bisguanidine sind auf verschiedenen Wegen synthetisch zugänglich. So ist es möglich peralkylierte Guanidine durch Reaktion von „Vilsmeier-Salz“ mit primären Aminen zu erhalten. Geht man von einer bereits im Edukt vorhandener Guanidineinheit aus, sind es die α,ω -Halogenalkane, die den Zugang zur gewünschten Verbindung erlauben^[8].

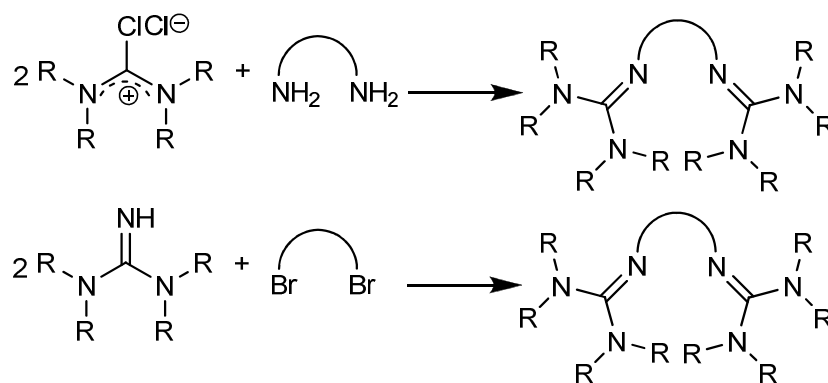


Abb. 4 : Strategien zur Synthese von Bisguanidinen (oben : über ein „Vilsmeier-Salz“, unten : über α,ω -Halogenalkane).

Durch die Variation der Alkyl-Spacer, Guanidine und Amine ergeben sich viele Möglichkeiten des Designs gewünschter Liganden und somit gezielter Beeinflussung der Eigenschaften der daraus resultierender Metallkomplexe. Neben der durch die δ -Imin-Funktion der Guanidineinheiten ermöglichte Stabilisierung höherer Oxidationsstufen diverser Übergangsmetalle macht die modulare Synthese der Liganden diese Verbindungsklasse zu einer Bereicherung im Repertoire sowohl des anorganischen, im Bereich der Übergangsmetallkatalyse tätigen als auch des organischen, auf dem Gebiet der Organokatalyse forschenden Chemikers. So gelang es aufgrund obengenannter Einflussnahmemöglichkeiten 2006 die aufgrund quantenmechanischer Rechnungen

vorhergesagte end-on-Koordination von Disauerstoff an ein Cu(II)-Zentrum durch eine erfolgreiche Kristallisation von $[\text{Cu}-(\text{TMG}_3\text{tren})\text{O}_2]\text{SbF}_6$ zu bestätigen^[9,10].

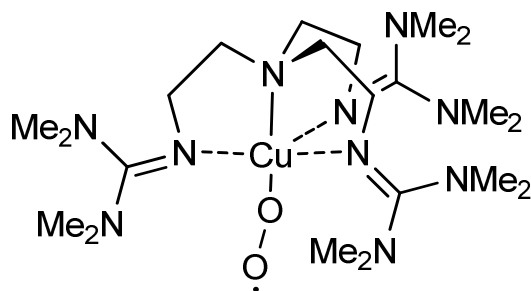


Abb. 5 : End-on-koordinierter von Superoxo-Komplex $[\text{Cu}-(\text{TMG}_3\text{tren})\text{O}_2][\text{SbF}_6]$.

Die katalytische Aktivität von Guanidinen findet bei zahlreichen Reaktionen Anwendung. So kommt die Organokatalyse völlig ohne Metallionen bzw. Metallkomplexe aus. Die mit Zuhilfenahme solcher Methoden synthetisierten Verbindungen sind somit metallfrei und können für die Anwendungen z. B. im Bereich der Mikroelektronik oder in biologischen Systemen eingesetzt werden. Beispielsweise erfolgt die Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Estern wie L-Lactid, δ -Valerolacton und ϵ -Caprolacton mit 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]-pyrimidin (hppH) als Katalysator^[11]. Diese Guanidinverbindung ist in der Lage Ladung über die CN_3 -Einheit zu delokalisieren. Dadurch sind anionische und kationische Formen möglich. Für die Polymerisation von L-Lactid wurde eine den Übergangsmetallkatalysatoren ähnliche Aktivität nachgewiesen^[12]. Bei Wittig-Reaktionen, Michael-Additionen und Henry-Reaktionen fungierte hppH ebenfalls als stark basischer Katalysator^[13,14,15]. Sogar bei enantioselektiven Strecker-Synthesen von α -Aminonitrilen und α -Aminosäuren kam hppH zum Einsatz^[16]. Diese kommerziell verfügbare Verbindung stand im Fokus einer Vielzahl sowohl katalytischer als auch koordinationschemischer Studien.

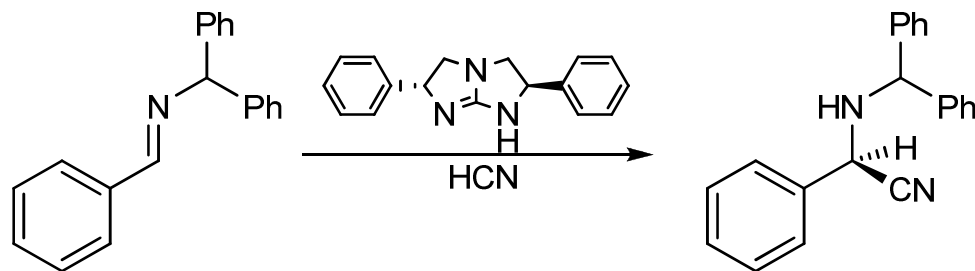


Abb. 6 : Enantioselektive Strecker-Synthese von α -Aminonitrilen mit einem C_2 -symmetrischen bicyclischen Guanidin als Katalysator.

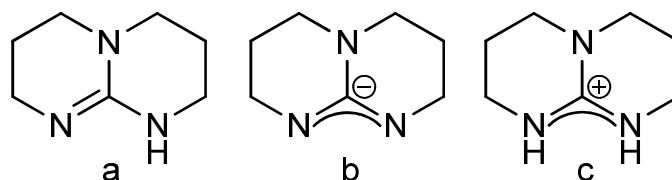


Abb. 7 : Neutrale (a), anionische (b) und monoprotonierte kationische (c) Form von hppH.

Dabei ist es möglich hppH durch Deprotonierung in eine anionische und durch Protonierung in eine kationische Spezies zu überführen, was das Anwendungsspektrum dieses bizyklischen Guanidins erheblich erweitert. In seiner neutralen Form geht hppH koordinative Bindung an ein Metallzentrum ausschliesslich über das Imin-Stickstoff-Atom ein. Das Wasserstoffatom am Amin-Stickstoff kann durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Liganden einen stabilisierenden Einfluss auf die Geometrie der Koordinationsverbindung ausüben. Dies wurde bei den trigonal-planaren Komplexen $\text{MX}(\text{hppH})_2$ mit $\text{M} = \text{Cu}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und den tetraedrischen Komplexen $\text{MX}_2(\text{hppH})_2$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ und $\text{X} = \text{Cl}$ beobachtet^[17,18].

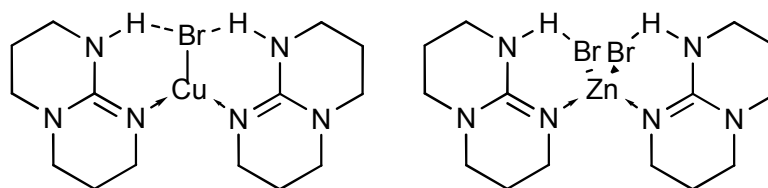


Abb. 8 : Beispiele von Guanidinkomplexen mit Wasserstoffbrückenbindungen zu Halogenid-Liganden^[18,19].

Unterbindet man durch Methylierung von hppH die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Halogenid-Liganden, wird Verbrückung von Cu(I)-Zentren durch Iodid-Liganden beobachtet. Die Verbindung von zwei Guanidin-Liganden über Cu_2I_2 -Einheiten tritt auch bei azyklischen Guanidinen auf. In den in Abb. 9 gezeigten Verbindungen ist Kupfer jeweils von 2 Iodid-Ionen und dem Imin-Stickstoffatom des Guanidins trigonal-planar umgeben.

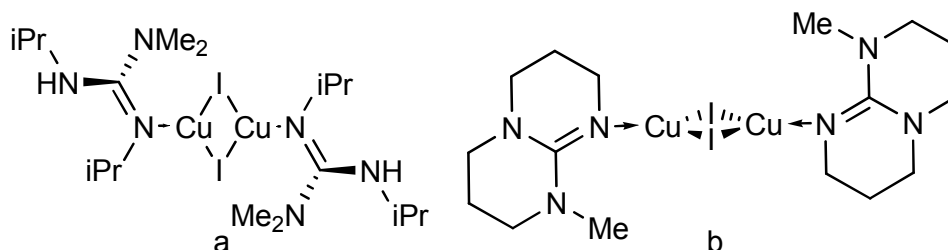


Abb. 9 : a) Azyklischer und b) bizyklischer Guanidinkomplex mit Iodid-verbrückten Metallzentren.

Mit Pseudohalogeniden wie Cyaniden werden polymere lineare Strukturen wie bei $[\text{CuCN}(\text{hppH})]_{\infty}$ ausgebildet^[19]. Dabei bindet das CN-Anion sowohl über C- als auch über die N-Atome an Cu(I)-Zentren. Bei diesem Komplex werden keine Wasserstoffbrückenbindungen zu den Liganden ausgebildet. Mit heterozyklischen Liganden wie 2,2-Bipyridin gebildete Kupfer-Cyanid-Komplexe wie $\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{bpy})$ oder $\text{Cu}(\text{CN})(\text{bpy})$ bilden eindimensionale Zig-Zag-Ketten^[20]. Die Verbrückung der Metall-Zentren erfolgt hier ebenfalls über die anionische CN-Einheit wobei die Struktur der 1D-Kette von den Reaktionsbedingungen abhängt. Die Kupfer-Cyanid-Komplexe sind angesichts der möglichen Anwendungsmöglichkeiten in aufgrund der Photolumineszenz, ihrer supra-leitender und magnetischer Eigenschaften von besonderem Interesse^[21,22,23,24,25]. Die Möglichkeit eine Vielzahl von Strukturen innerhalb des CuCN-Netzwerks zu realisieren, motiviert ebenfalls die Chemie dieser Koordinationsverbindungen zu untersuchen^[26,27,28].

Silber(I)- und Gold(I)-Zentren zeigen ähnliches Verhalten gegenüber neutralen Guanidinen. Lineare Koordinationsgeometrie wird bei den Komplexen $[\text{Ag}\{\text{PhN}=\text{C}(\text{NHPh})_2\}_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ und $[(\text{PPh}_3\text{P})\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}][\text{AuBr}_2]$ ^[29,30]. Die Bindung an das Zentral-Ion erfolgt über die Imin-Stickstoffatome. Bei der letzteren Verbindung liegen die Au-Zentren 314 pm voneinander entfernt. Dieser Abstand ist geringfügig grösser als der für die Bildung von sogenannten aurophilen Wechselwirkungen notwendige Abstand von 200 pm bis 300 pm^[31,32,33,34].

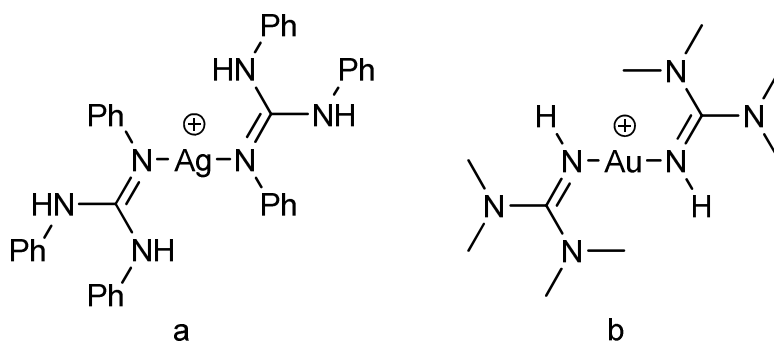


Abb. 10 : Kationische Einheiten der linearen Guanidin-Komplexe a) $[\text{Ag}\{\text{PhN}=\text{C}(\text{NHPh})_2\}_2]^+$ und b) $[(\text{PPh}_3\text{P})\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}]^+$.

Werden Bisguanidin-Liganden mit einem flexiblen Spacer zwischen den Guanidin-Einheiten mit Silber-Salzen umgesetzt, werden sowohl polymere als monomere Komplexe gebildet. So bildet $\{[\text{Ag}(\text{DMEG}_2\text{e})]\text{BF}_4\}_n$ 1D-Ketten während der zweikernige Komplex $[\text{Ag}_2(\text{BTMGP})_2][\text{ClO}_4]_2$ monomer vorliegt^[35,36].

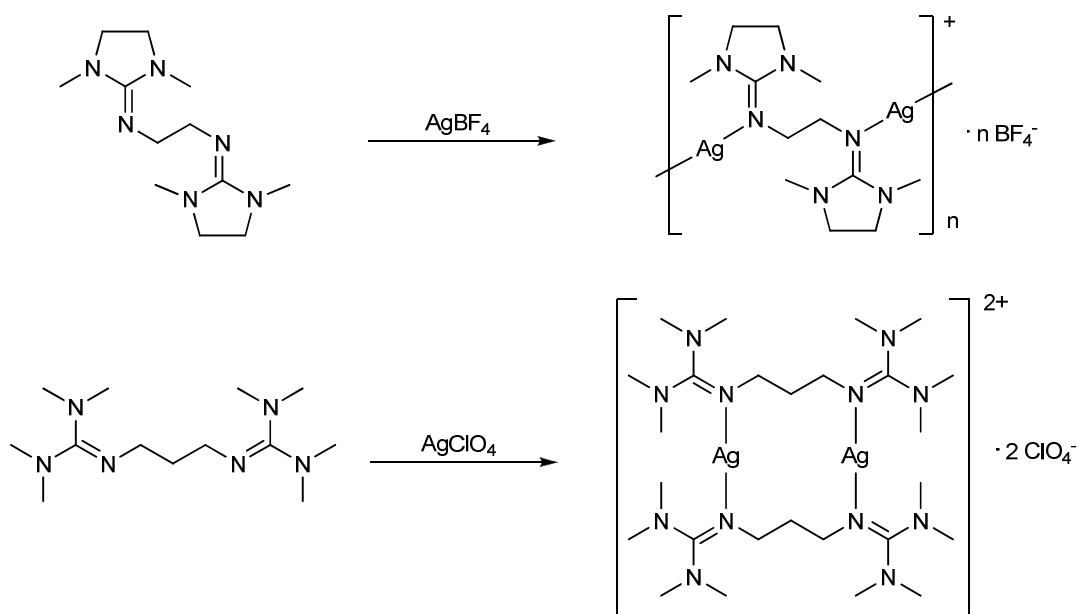


Abb. 11 : Synthesen von Ag(I)-Komplexen $\{[\text{Ag}(\text{DMEG}_{2e})]\text{BF}_4\}_n$ und $[\text{Ag}_2(\text{BTMGP})_2][\text{ClO}_4]_2$.

Mit der deprotonierten Form von hppH bilden Au(I)- und Ag(I)-Ionen vierkernige Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{hpp})]_4$ und $[\text{Au}(\text{hpp})]_4$ ^[37,38]. Interessanterweise wird bei Koordination von hpp⁻ an Cu(I)-Zentren nur die Bildung von zweikernigen Komplexen $[\text{Cu}(\text{hpp})]_2$ beobachtet^[39]. Der Ligand bestimmt durch Koordination den Abstand zwischen den Metall-Zentren, wobei sehr kurze Metall-Metall-Abstände realisiert werden. Bei $[\text{Cu}(\text{hpp})]_2$ beträgt dieser 245 pm, bei $[\text{Ag}(\text{hpp})]_4$ 286 pm und bei $[\text{Au}(\text{hpp})]_4$ 292 pm^[37,38,40]. Die Wahl des Lösungsmittels spielt bei der Koordination von Au(I) an hpp⁻ eine entscheidende Rolle. So werden in THF oder CH_2Cl_2 zweikernige Au(I)- während in Ethanol vierkernige Au(I)-Komplexe gebildet^[37].

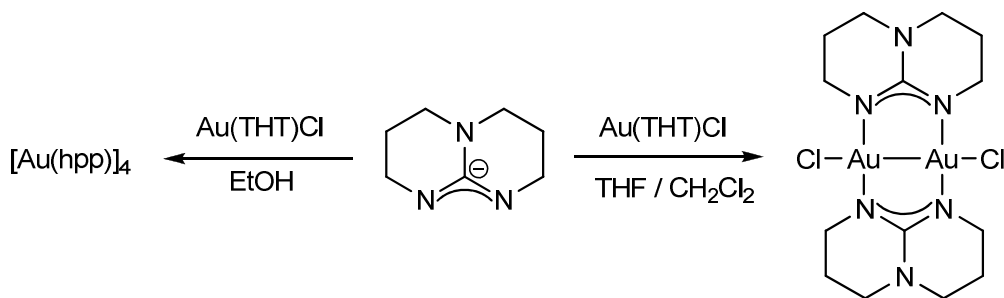


Abb. 12 : Bildung zweikerniger Au(II)- und vierkerniger Au(I)-Komplexe mit hpp.

Hexanukleare Komplexe mit sehr kurzen Au-Au-Abständen von 244.7 pm werden bei Umsetzungen von Silberbenzoat mit $[\text{Au}_2(\text{hpp})_2\text{Cl}_2]$ erhalten. Durch Verdrängung von Chlorid-Ionen entsteht $[(\text{PhCOO})_6\text{Au}_4(\text{hpp})_4\text{Ag}_2]$. Benzoat-Anion koordiniert dabei verbrückend sowohl an zwei Silber- als auch an Silber- und Gold-Zentren.

1.1.2 Chemie der redox-aktiven Liganden und Guanidin-Funktionalisierten-Aromaten (GFA)

Der Begriff des „nicht-unschuldigen“-Verhaltens von Liganden wurde von Jörgensen eingeführt^[41]. Dabei steht die Fähigkeit des Liganden die Oxidationsstufe des Metallzentrums zu ändern. Erlaubt ein Ligand die Oxidationsstufe des Metalls eindeutig festzustellen, ist er „unschuldig“. Ist dagegen die Möglichkeit gegeben, dass mehrere Oxidationszahlen dem Zentral-Ion zugeordnet werden können, wird vom „nicht-unschuldigen“-Verhalten des Liganden gesprochen. Zu den typischen nicht-unschuldigen Liganden zählen sowohl zweiatomige Moleküle wie Disauerstoff O₂ und Stickstoffmonoxid NO als auch Verbindungen mit konjugierten π -Systemen^[42]. Einige von den letztgenannten sind Gegenstand von intensiver Forschung auf dem Gebiet der bioanorganischen Chemie^[43]. Abb. 13 zeigt eine Übersicht von einigen redox-aktiven Systemen^[44,45].

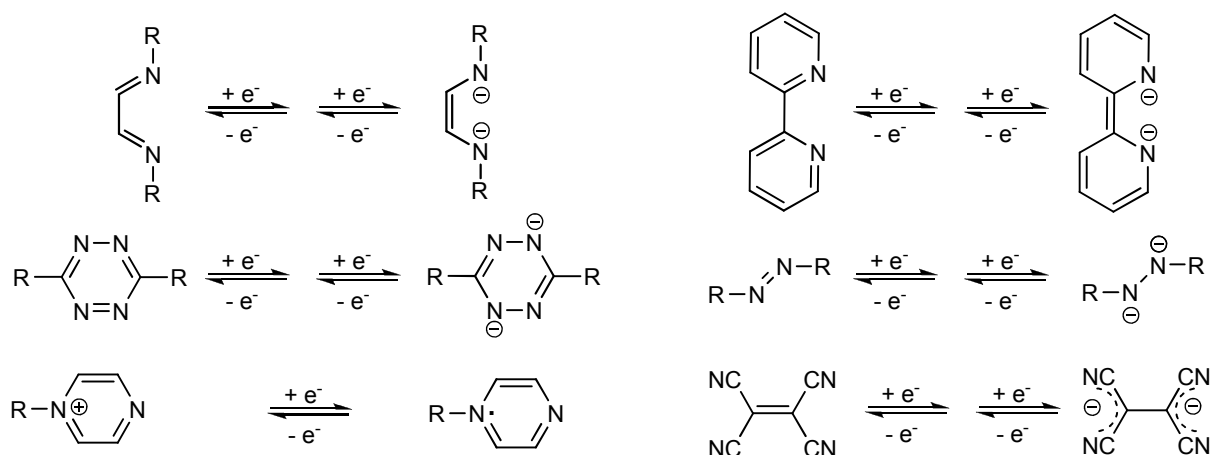


Abb. 13 : Redox-aktive Systeme.

So sind die aromatischen Azoverbindungen aufgrund der einzigartigen Kombination der geometrischen Vielfalt und der elektronischen Eigenschaften der gebildeten Metallkomplexe für die Materialwissenschaften von grossem Interesse^[46,47]. Die Absorption im längerwelligen Bereich des Lichtspektrums wird dabei durch die tiefliegende π -MO's der Azo-Gruppe, verursacht und macht diese Klasse von Verbindungen auch für die Anwendungen in der nicht-linearen Optik attraktiv. Diese Orbitale können direkt chemisch oder elektrochemisch besetzt werden. Die völlig reduzierte dianionische 1,2-Hydrazido-Spezies entsteht über ein monoanionisches radikalisches Intermediat.

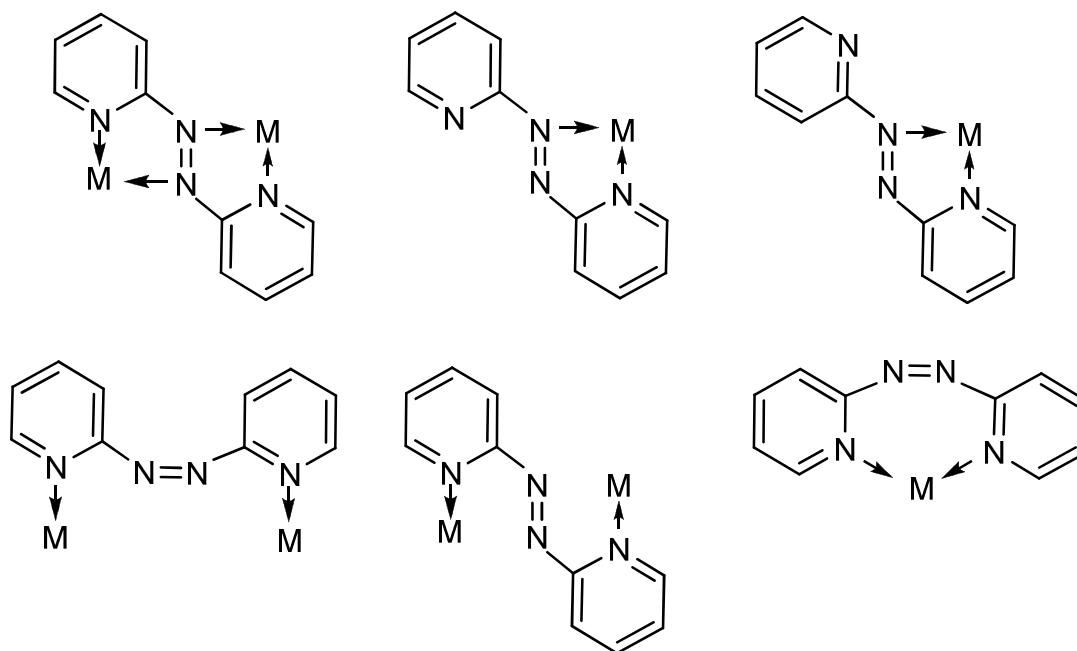


Abb. 14 : Mögliche Koordinationsgeometrien von 2,2'-Azobispyridin.

Bei der Synthese von mesogenen Filmen und Polymeren kann die Eigenschaft der chromophoren N=N-Gruppe durch Lichteinstrahlung Z/E-Isomerisierung einzugehen ausgenutzt werden^[46,47]. Aufgrund mehrerer Koordinationsstellen können z. B. an 2,2'-Azobispyridin bis zu zwei Metall-Zentren gebunden werden. Abb. 14 zeigt eine Auswahl an möglichen Bindungsmodi.

Verschiedene Koordinationsgeometrien werden auch bei dem Liganden Stickstoffmonoxid möglich. NO kann dabei als kationischer, neutraler oder anionischer Ligand betrachtet werden. Von den drei vorgeschlagenen Möglichkeiten Fe(I)/NO⁺, Fe(II)/NO und Fe(III)/NO⁻, die im Komplex [Fe(NO)(H₂O)₅]²⁺ auftreten können, wurde mittels Mössbauer-Spektroskopie gezeigt, dass high-spin Fe(III)-Zentren vorliegen, die antiferromagnetische Kopplung zum NO-Liganden eingehen^[48]. In [Fe(CN)₅(NO)]³⁻ zeigten Untersuchungen dagegen, dass Fe(II) und NO[·] vorliegen^[49].

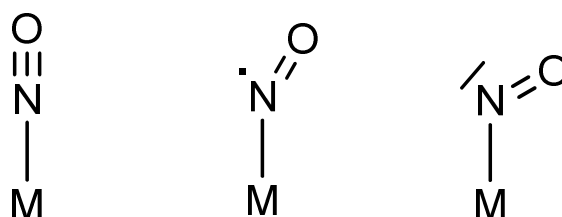


Abb. 15 : Mögliche Koordinationsgeometrien von NO an Metallzentren.

Ein weiteres Beispiel des „nicht-unschuldigen“ Verhaltens von Liganden wird bei dem *o*-Chinon/*o*-Semichinolat/Catechol-System vorgefunden^[50]. Dieses gehört zu den am besten untersuchten Ligand-Systemen mit Redox-Eigenschaften^[51]. Chinon-Liganden spielen vor allem in biologischen Systemen eine bedeutende Rolle z. B. bei der Photosynthese, Zellatmung und enzymatischen Prozessen^[52,53,54]. Auch besitzen sie eine pharmazeutische Relevanz^[55,56]. Bei der Koordination dieser Liganden an ein Metall-Zentrum wird ein Fünfring gebildet.

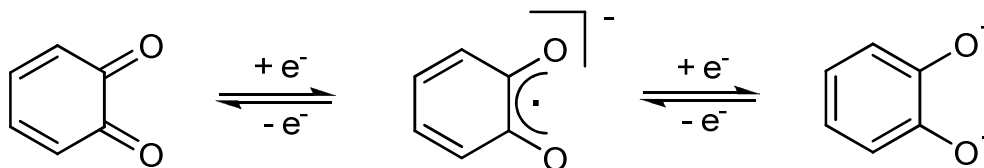


Abb. 16 : Zwei-Elektronen-Reduktion von *o*-Chinon zum Catechol.

Die Untersuchung der Modellverbindungen von Aminoxidasen ergaben, dass ein Gleichgewicht zwischen den Cu(I)- und Cu(II)-Spezies vorliegt^[57]. Dabei kann nur an ein Cu(I)-Zentrum O₂ gebunden und im Folgenden aktiviert werden. Der paramagnetische Semichinon-Komplex wurde mittels EPR detektiert.

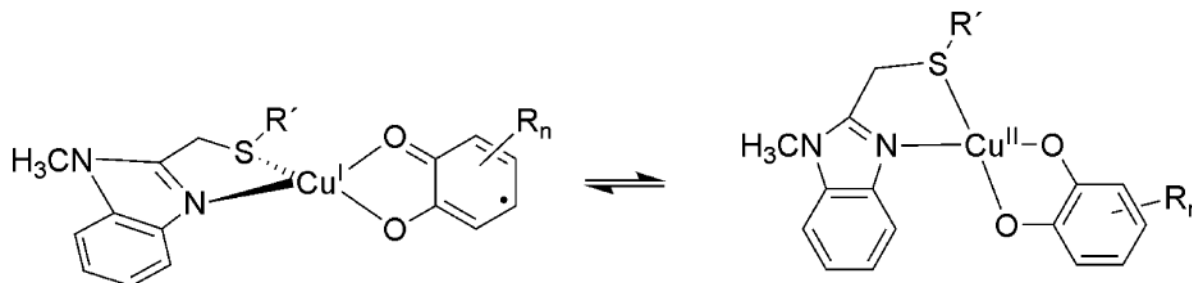


Abb. 17 : Temperaturabhängiges Gleichgewicht des Cu(I)-*o*-Semichinon/Cu(II)-Catechol-Systems.

Neueste Untersuchungen belegen, dass der Cyanid-Ligand ebenfalls zum „nicht-unschuldigen“ Verhalten befähigt ist^[58]. Dieser wird aufgrund seiner σ -Donor- und π -Akzeptor-Funktion als klassischer „starker“ Ligand betrachtet. Die Untersuchungen an diamagnetischen Verbindungen $M_3[Co(CN)_3]$ mit $M = Sr$ und Ba zeigten, dass das anionische trigonal-planare Tricyanocobaltat über deutlich verlängerte CN-Bindungen innerhalb der koordinierten CN-Einheiten verfügen^[59,60,61]. CN-Streckschwingung von $Co(CN)_3^-$ ist bei 1700 cm^{-1} lokalisiert und somit zu den niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben.

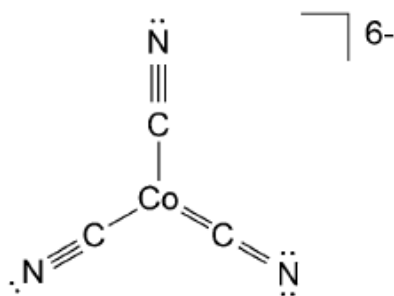


Abb. 18 : Eine der Resonanzstrukturen des anionischen Teils von $M_3[Co(CN)_3]$ mit $M = Sr, Ba$.

Eher zu den kleineren Komplexen zählt das System NiO_2 . Synthese dieser Verbindung gelang durch Reaktion von O_2 mit verdampften Nickel-Atomen in einer Matrix^[62]. Es konnten eine zyklische und eine lineare Form postuliert werden. Die lineare Form stellt dabei das energetische Minimum dar und kann als $Ni(II)/2O^-$ beschrieben werden, während die zyklische Form als $Ni(I)$ -Superoxo-Komplex vorliegt^[63].

Die aufgeführten Beispiele zeigen die redox-aktive Liganden, die ausschliesslich neutral oder negativ geladen an ein Metall-Zentrum koordinieren. Seltener sind dagegen Liganden, welche als positiv geladene Spezies mit einem Metall-Ion koordinative Bindung eingehen. Ein solches System bildet der dikationische Rhenium-Komplex $[(L)Re(CO)_3(PPh_3)]^{2+}$. L ist 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridin und liegt in dem Komplex als radikalisches Monokation vor, während dem Zentral-Metall die Oxidationsstufe +I zugeordnet werden kann^[64].

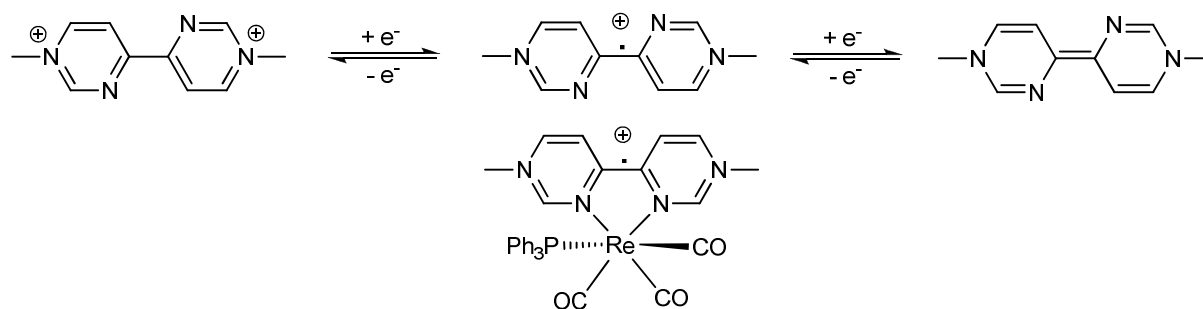
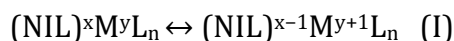


Abb. 19 : 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridin-Redox-System (oben) und der kationische Teil des $Re(I)$ -Komplexes $[(L)Re(CO)_3(PPh_3)]$ (unten).

Als weitere redox-aktive Systeme, an denen Liganden mit „nicht-unschuldigem“ Verhalten beteiligt sind, können Tyrosin/Tyrosinat-Redoxpaar an Eisen-, Kupfer- und Mangan-Zentren in Metalloenzymen und Porphyrin-Liganden genannt werden^[65,66,67]. Elektronenübertragungsreaktionen ohne Beteiligung von Metall-Zentren werden bei Pterinen und Flavinen beobachtet^[68,69,70].

Die Koordination von einem Übergangsmetall und einem „nicht-unschuldigen“-Liganden (NIL) kann entweder durch Resonanz (I) oder durch Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Valenz-Tautomeren (II) beschrieben werden. Im Fall von (I) existiert nur ein Energieminimum und der Ladungstransfer erfolgt barrierefrei. Dagegen muss bei (II) eine Energiebarriere überwunden werden und es existieren zwei Minima^[71]. Die Energie kann dem System dabei thermisch oder photolytisch zugeführt werden.



Eine neue Klasse von redox-aktiven Liganden wurde in der Arbeitsgruppe Himmel in Heidelberg erforscht. Es handelt sich dabei um aromatische Verbindungen mit mehreren Guanidiningruppen. Diese sind Guanidin-funktionalisierte-Aromaten GFA-*n*, wobei *n* für die Anzahl der Guanidin-Gruppen am aromatischen Gerüst steht. Einige der Vertreter sind in Abb. 20 gezeigt. Das aromatische Gerüst fungiert als eine Art Elektronenspeicher wobei die Abgabe von Elektronen zur Bildung eines π -Systems führt über welches die positive Ladung delokalisiert ist. In Abhängigkeit von der Natur des aromatischen Gerüsts können bis zu vier Elektronen auf einen Elektronenakzeptor übertragen werden. Die meisten Guanidin-funktionalisierten-Aromaten geben dabei zwei Elektronen simultan ab. Der Vorgang ist dabei völlig reversibel. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten für TTMGB einen Wert für $E_{1/2} = -0.32 \text{ V}$ (vs. SCE in CH_3CN)^[72]. Eine Ausnahme bildet 3,3',4,4'-Tetrakis-(tetramethylguanidyl)-1,1'-biphenyl. Bei diesem Liganden findet die Elektronenübertragung in ein-Elektron-Schritten ab^[73].

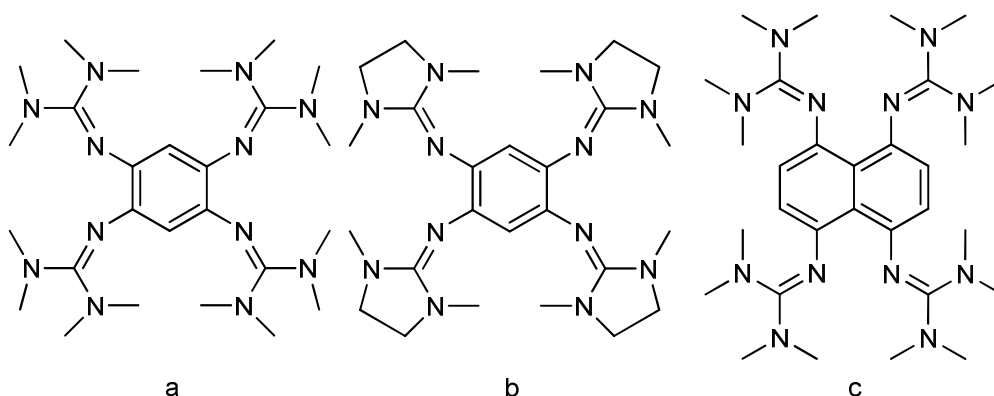


Abb. 20 : 3 Vertreter der GFA-4 a) 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N''',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzol (TTMGB), b) 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-benzol (TDMEGB), c) 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-naphthalene (TTMGN).

1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''*-tetramethyl-guanidino)-benzol wurde bis jetzt am besten untersucht. Die Umsetzungen von TTMGB mit Übergangsmetallen lieferte eine Vielzahl an neuen Koordinationsverbindungen. Die Koordination an ein Metall-Zentrum erfolgt dabei über die Imin-Stickstoffatome der Guanidin-Einheiten. Co(II)- und Ni(II)-Salze bilden mit TTMGB dinukleare paramagnetische Komplexe^[74]. Bei Ni(II)-Komplexen werden zwei verschiedene Koordinationsgeometrien beobachtet. Während Nickel-Zentren in $[(\text{TTMGB})(\text{NiX}_2)_2]$ mit X = Cl, Br tetraedrisch koordiniert sind, weisen Metall-Zentren bei $[(\text{TTMGB})(\text{Ni}(\text{acac})_2)_2]$ sechsfache Koordination auf^[74]. Bei $[(\text{TTMGB})(\text{Co}(\text{OAc})_2)_2]$ sind innerhalb eines Moleküls verschiedene Koordinationsmodi des Acetat-Liganden möglich. Vier- und fünffache Koordination konnte beobachtet werden. Sowohl in Ni(II)- als auch in Co(II)-Komplexen liegt der TTMGB neutral vor. Weitere Beispiele dinuklearer Komplexe mit dem neutralen Ligand TTMGB sind $[\text{TTMGB}(\text{ZnCl}_2)_2]$ und $[\text{TTMGB}(\text{ZnEt}_2)_2]$. In diesen liegen die tetraedrisch koordinierten Zn(II)-Zentren nicht in der Benzol-Ebene des Liganden und die Komplexe weisen eine Sessel-artige Konformation auf^[75].

TTMGB kann mit dem milden Oxidationsmittel Iod zu $[\text{TTMGB}][2\text{I}_3]$ umgesetzt werden^[75]. Hier werden zwei Elektronen auf den Akzeptor I_2 übertragen und TTMGB zu TTMGB^{2+} oxidiert. Für das Dikation TTMGB^{2+} sind mehrere mesomere Grenzstrukturen möglich. Die kristallographische Untersuchungen zeigen, dass die bisallyl-artige Struktur die Ladungsverteilung innerhalb des Dikations am besten beschreibt^[75]. Iodierung des C_6 -Rings des Dikations wird durch Lösen in DMSO erreicht. Mit Chloranil (CA) werden nach Protonierung von TTMGB Salze $[\text{TTMGBH}_4][\text{CA}_2]$ gebildet. Es bilden sich dabei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten Guanidin-Gruppen und den Sauerstoffatomen der CA-Anionen aus. Da Chloranil auch als Elektronenakzeptor fungieren kann wäre auch Oxidation des TTMGB denkbar. Allerdings tritt Chloranil bei der eben genannten Reaktion als Protonendonator und nicht als Elektronenakzeptor in Erscheinung^[75]. Weiteres Donor-Akzeptor-Paar bildet $[\text{TTMGB}][2\text{TCNQ}]$. Tetracyanochinodimethan (TCNQ) nimmt ein Elektron auf und liegt als Radikal-Anion vor. Auch in dieser Verbindung ist die bisallyl-artige Struktur innerhalb des Dikations anzunehmen^[76]. Die möglichen Lewis-Strukturen des Kations TTMGB^{2+} sind in Abb. 21 gezeigt.

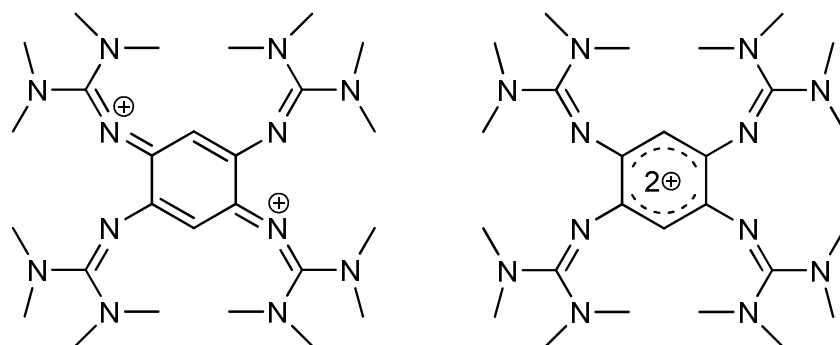


Abb. 21 : Mögliche Lewis-Strukturen des Kations TTMGB²⁺.

Beim dinuklearen Cu(II)-Komplex [(TTMGB){(CuCH₃CN)₄}₂][BF₄] wurde antiferromagnetische Kupplung zwischen zwei ungepaarten Elektronen über den oxidierten Liganden TTMGB²⁺ festgestellt^[75]. Allerdings ist TTMGB auch zur Übertragung von nur einem Elektron befähigt. Unter geeigneten Bedingungen kann das Elektron zwischen zwei Cu(II)-Zentren gefangen werden. Dies gelang durch Reaktion von fünf Äquivalenten Cu(NO₃)₂ mit zwei Äquivalenten TTMGB. Bisallyl-artige Struktur des C₆-Rings und starke ferromagnetische Metall-Ligand-Kopplung wurde beobachtet^[77].

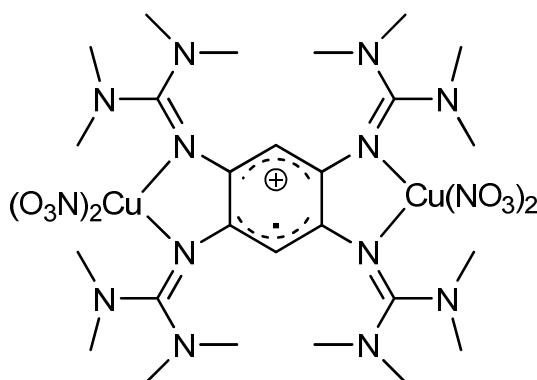


Abb. 22 : Kationischer Teil des radikalischen Cu(II)-Komplexes [TTMGB(Cu(NO₃)₂)₂][NO₃].

Somit gelang es mit dem redox-aktiven Liganden TTMGB dinukleare Kupfer-Komplexe mit verschiedenen Oxidationsstufen am Metall-Zentrum und mit verschiedenen Ladungen am Liganden zu synthetisieren. Diese Kombinationen sind [Cu^I|TTMGB|Cu^I], [Cu^{II}|TTMGB|Cu^{II}], [Cu^{II}|TTMGB^{•+}|Cu^{II}] und [Cu^{II}|TTMGB²⁺|Cu^{II}]. Versuche zur Synthese eines zweikernigen Cu(I)-Komplexes mit dikationischen Liganden, [Cu^I|TTMGB²⁺|Cu^I] werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt. Die Befähigung von TTMGB Übergangsmetalle zu koordinieren, Oxidationen einzugehen und aufgrund von zwei Koordinationsstellen Koordinationspolymere zu bilden, machen diesen Liganden sehr

attraktiv für die Koordinationschemie. Die drei genannten Vorgänge der Koordination, Oxidation und Polymerisation wurden vor kurzem mit Silber(I)-Salzen AgBF_4 und AgPF_6 festgestellt. In den dabei erhaltenen Koordinationspolymeren $\{[\text{TTMGBAg}](\text{PF}_6)_3\}_n$ und $\{[\text{TTMGBAg}](\text{BF}_4)_3\}_n$ sind organische Dikationen TTMGB^{2+} über Ag(I) -Ionen verbunden sind^[78]. In Abhängigkeit des verwendeten Anions wurden verschiedene Geometrien der Polymere beobachtet. $\{[\text{TTMGBAg}](\text{PF}_6)_3\}_n$ erwies sich als indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3 eV. Mit AgNO_3 ist allerdings die Bildung von dinuklearen Ag(I) -Komplexen mit TTMGB^{2+} -Kation in welchen die NO_3 -Liganden die Ausbildung von Ketten-Strukturen unterbindet, indem diese als terminale Liganden an Ag(I) -Zentren koordinieren. Werden schwach-koordinierende Anionen eingesetzt, wird dagegen keine Koordination der Ag(I) -Ionen an TTMGB erreicht, sondern nur die Bildung des Salzes $[\text{TTMGB}][2\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ beobachtet^[78].

Die Basizität und die Elektronendonoreigenschaften von GFA's können durch Einführen von elektronenziehenden Gruppen gezielt beeinflusst werden. Dies gelang bei den TTMGB und TDMEGB für $\text{R} = \text{NO}_2$ und I . Die Substitution beeinflusst direkt den Energieunterschied zwischen dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital). Beträgt die HOMO/LUMO-Aufspaltung in TTMGB 4.42 eV, bewirkt die Einführung des Iod-Substituenten ein Herabsetzen der Energiedifferenz auf 4.04 eV und die Einführung der NO_3 -Gruppe auf 2.89 eV^[72]. Gleiche Tendenz wird bei den berechneten $\text{p}K_{(\text{BH}^+)}$ -Werten festgestellt. Diese wurden zu 25.5 für TTMGB, 23.3 für den iodierten und 21.6 für den nitrierten Liganden berechnet^[72].

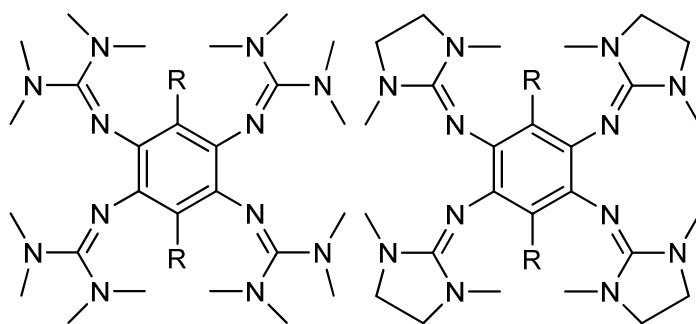


Abb. 23 : Mögliche Substitutionsmuster der Liganden TTMGB und TDMEGB mit $\text{R} = \text{I}, \text{NO}_3$.

Eine weitere Möglichkeit die Eigenschaften des Liganden gezielt zu beeinflussen, bietet der Austausch des C_6 -Benzolgerüsts. So gelang es vor kurzem 2,3,5,6-Tetrakis-(tetramethylguanidino)-pyridin, 2,3,5,6-Tetrakis-(tetramethylguanidino)-*p*-benzochinon und 2,3,5,6-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethyleneguanidino)-*p*-benzochinon auf Basis eines

Pyridin- und Chinon-Gerüsts zu synthetisieren^[79]. Diese verfügen über weitere N- und O-Koordinationsstellen. Nach erfolgreicher Koordination von Metall-Ionen wie Cu(I) an 2,3,5,6-Tetrakis-(tetramethylguanidino)-pyridin könnte die Alkylierung am N-Atom des so erhaltenen dinuklearen Cu(I)-Komplexes in der Bildung von monokationischen Koordinations-verbindungen resultieren, die durch nachfolgende Oxidation den Zugang zu radikalischen Spezies erlauben würde.

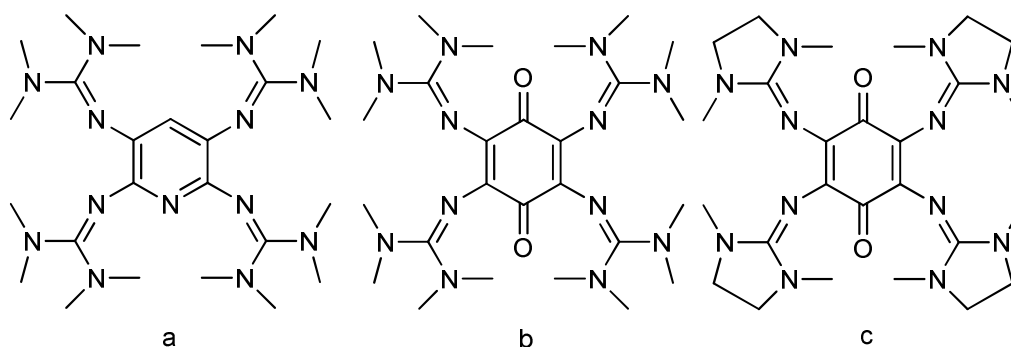


Abb. 24 : a) 2,3,5,6-Tetrakis-(tetramethylguanidino)-pyridin (TTMGP), b) 2,3,5,6-Tetrakis-(tetramethylguanidino)-*p*-benzochinon (TTMGBc) und c) 2,3,5,6-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethyleneguanidino)-*p*-benzochinon (TDMEGBc).

Substitution des aromatischen Protons wird durch die Oxidation von 2,3,5,6-Tetrakis-(tetramethylguanidino)-pyridin mit Br₂ und I₂ erreicht. In [Br-TTMGPH][3Br₃] wandert das substituierte Proton an die benachbarte Guanidin-Gruppe^[79]. Trigonal-planare Cu(I)-Komplexe mit der Zusammensetzung [TTMGP(CuX)₂] mit X = Br, I, CN konnten erhalten werden. Kupfer weist dabei die Oxidationsstufe +I auf. Die Oxidation von [TTMGP(CuI)₂] mit I₂ führte zur Bildung des 1D-Koordinationspolymers {[I-TTMGP)(CuI)₂](I₃)₂]_n mit verbrückenden Iodid-Liganden^[79]. Der Ligand liegt innerhalb der Kette als Dikation TTMGP²⁺ vor. Im Zuge der Reaktion fand am Liganden auch Substitution des aromatischen Protons des Pyridin-Rings durch Iod statt. Versuche der Methylierung des Cu(I)-Komplexes führten dagegen nicht zum Erfolg^[79].

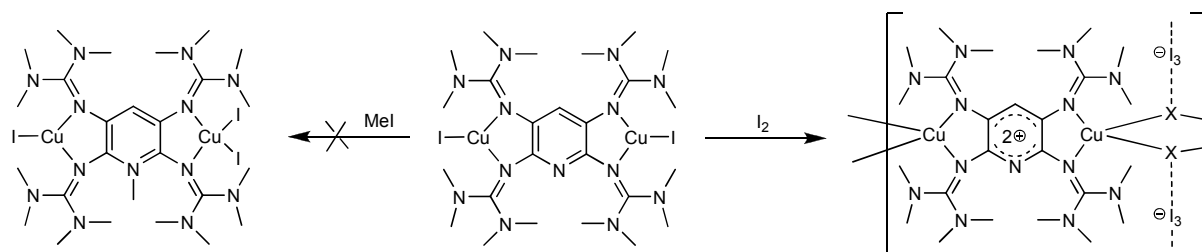


Abb. 25 : Versuche zur Oxidation und Methylierung des neutralen [TTMGP(CuI)₂].

In einem Schritt gelang durch die Umsetzung von TTMGBc mit CuI dagegen die Synthese des Koordinationspolymers $[\text{TTMGBc}(\text{CuI})(\text{CuI}_2)\text{I}]_n$. Hier wird die Verbrückung nur durch einen Iodid-Liganden gewährleistet^[79]. Es werden eindimensionale Zig-Zag-Ketten gebildet.

Einige der GFA's wie z. B. 1,4,5,8-Tetrakis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-naphthalen TTMGN vermögen als sogenannter Protonenschwamm zu agieren. Bei der zweifachen Protonierung von TTMGN wird eine asymmetrische N-H...N-Brücke gebildet. Dies erfolgt im Zuge der Umsetzung des freien TTMGN mit NH_4PF_6 ^[80]. Im Vergleich zu TTMGB, das zum Dikation oxidiert werden kann, besteht bei TTMGN die Möglichkeit sowohl das Dikation TTMGN^{2+} als auch das vierfach geladene Kation TTMGN^{4+} durch Oxidation mit I_2 oder Br_2 zu erhalten^[80]. Der redox-aktive Ligand 4,4',5,5'-Tetrakis-(tetramethylguanidiny)-binaphthyl (TTMGBN) ist ebenfalls in der Lage als Protonenschwamm zu fungieren. Die Oxidation des neutralen TTMGBN mit AgPF_6 führte zur oxidativen C-C-Kupplung in der *peri*-Position. Die dabei freigewordenen Protonen wurden durch Guanidin-Gruppen abgefangen. Die Reduktion von $[\text{TTMGBN}^+][4\text{PF}_6^-]$ mit Hydrazin führt zur neutralen tetramethylguanidin-substituierten Perylen-Verbindung, dessen Bildung durch Fluoreszenzspektroskopie verfolgt werden konnte^[81].

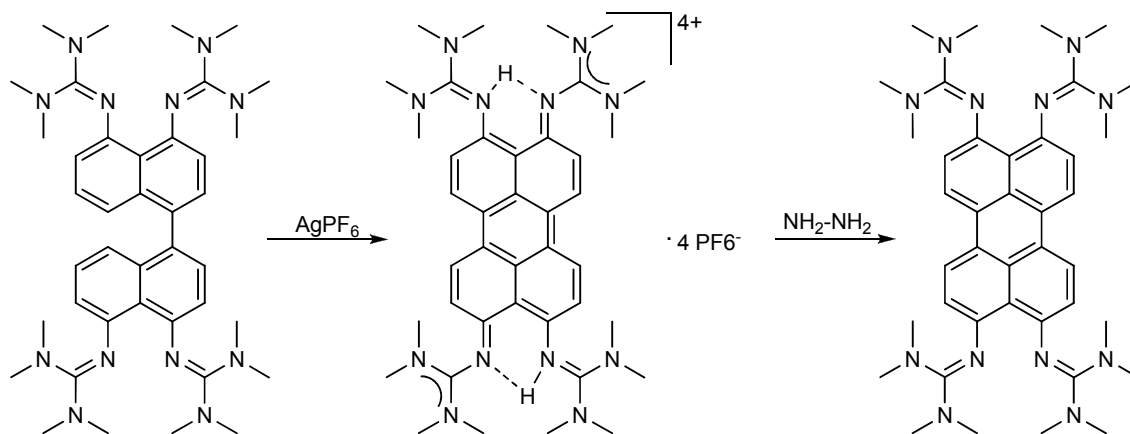


Abb. 26 : Reaktionssequenz der Bildung einer neutralen guanidinsubstituierten Perylen-Verbindung.

Die aufgeführten Beispiele zeigen eine vielfältige Chemie, die mit Guanidin-substituierten-Aromaten möglich ist. Neben dem niedrigen Oxidationspotential und Reversibilität bietet ihre Fähigkeit koordinative Bindungen mit σ - und π -Anteilen sowohl zu Übergangsmetallen als auch zu Hauptgruppen-Vertretern wie Bor und

Aluminium auszubilden, diverse Einsatzmöglichkeiten in der Koordinationschemie^[80,82]. Die Einstellung der HOMO-LUMO-Abstandes durch Substitution am aromatischen Gerüst bietet ebenfalls die Möglichkeit die Eigenschaften von GFA's auf die gewünschte Anwendung hin zu modellieren. Die neue Materialien auf der Basis von Koordinationspolymeren mit GFA-Bausteinen könnten aufgrund ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften Anwendungen finden.

Diese Arbeit befasst sich mit den Untersuchungen des Koordinationsverhaltens der GFA-4 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzol (TTMGB) und 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-benzol (TDMEGB) und dem aromatischen Bisguanidin 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-benzol (BTMGB) mit den Metall-Ionen der 11. Nebengruppe Cu, Ag, Au mit dem Ziel der Synthese und Charakterisierung von Koordinationspolymeren.

1.2 Ergebnisse

Die redox-aktiven Liganden 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzol, im Weiteren mit **1** abgekürzt, 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-benzol, im Weiteren mit **3** abgekürzt und der nicht redox-aktive Ligand 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-benzol, im Weiteren mit **2** abgekürzt, sind in der Lage mit den Stickstoff-Atomen der Guanidin-Gruppen an verschiedene Übergangsmetalle zu koordinieren. Die Synthesen erfolgten nach bereits bekannten Vorschriften^[83,84,85]. In der vorliegenden Arbeit soll das Koordinationsverhalten dieser Liganden mit den Metall-Salzen der 11. Nebengruppe Cu(I)X (mit X = Cl, I, CN), Ag(I)X (mit X = Cl, Br, I) und Au(I)PPh₃Cl untersucht werden. Die Liganden **1**, **2** und **3** sind in Abb. 27 dargestellt.

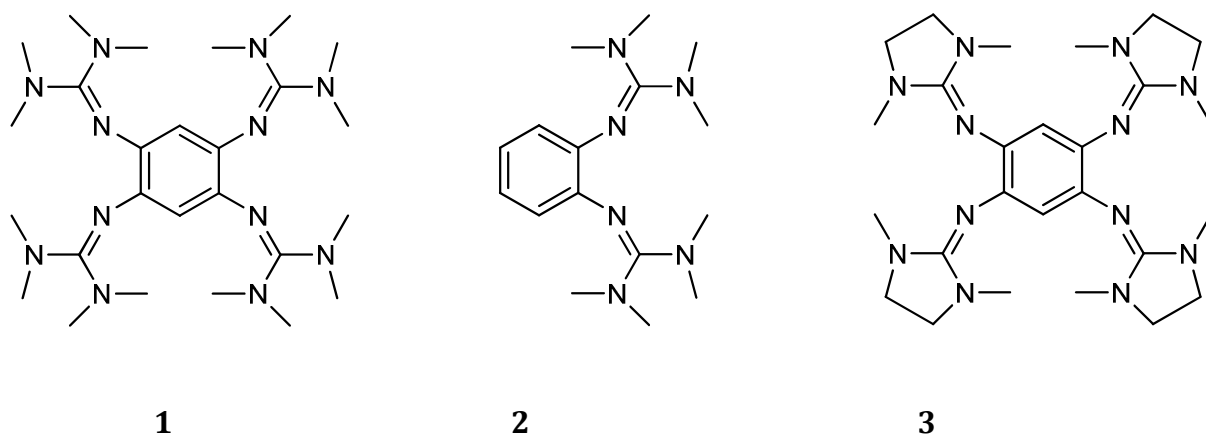


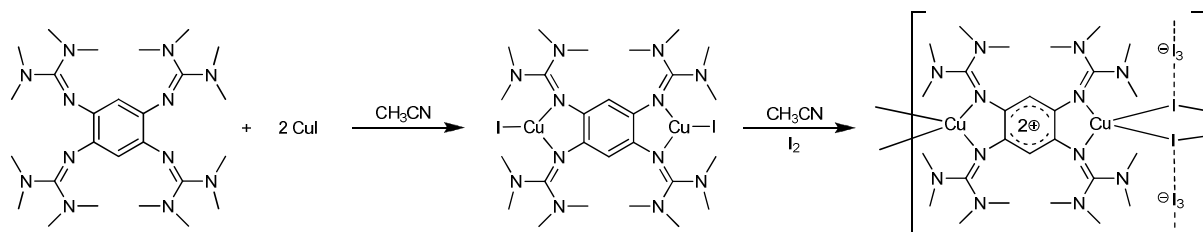
Abb. 27 : Liganden und 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzol (**1**), 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-benzol (**2**) und 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-benzol (**3**).

1.2.1 Chemie der Cu(I)-Salze mit Liganden 1 und 2

1.2.1.1 Synthese und Charakterisierung des polymeren {[1(CuI)₂][2I₃]}_n

Die Umsetzung mit Cu(I)X mit X = Br, I mit **1** führte zur Bildung von zweikernigen trigonal-planaren Komplexen **1**(CuX)₂. Diese wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit synthetisiert und charakterisiert^[86]. Als redox-aktiver Ligand ist **1** in der Lage bis zu zwei Elektronen auf ein Oxidationsmittel zu übertragen. Die Cu(I)-Zentren können ebenfalls oxidiert werden, wodurch diese dann als Cu(II) vorliegen. So ergibt die Oxidation von **1**(CuI)₂ mit Iod in Acetonitril bei Raumtemperatur die Möglichkeit die monomeren Einheiten zu einer 1D-Kette der Zusammensetzung {[1(CuI)₂][2I₃]}_n zu

verbinden. Dabei erhöht sich die Koordinationszahl des Kupfer(I)-Zentrums von drei auf vier. Die nun tetraedrisch koordinierten Kupfer-Atome werden durch zwei Iodid-Liganden verbrückt. Als Gegenionen der zweifach geladenen Kette fungieren zwei Triiodid-Einheiten. Trotz der nunmehr kationischen Natur des Liganden $\mathbf{1}^{2+}$ bleiben die Kupferatome an den Imin-Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppen koordiniert. Die Synthese von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ zeigt das Schema 1.



Schema 1 : Synthese von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ ausgehend von $\mathbf{1}$ und CuI.

Die Synthese von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ aus $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ erlaubte die strukturelle Charakterisierung der Reaktanden sowohl vor und als auch nach der Oxidation mit Iod^[85,86]. Die Struktur der Verbindung $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ ist in Abb. 28 dargestellt.

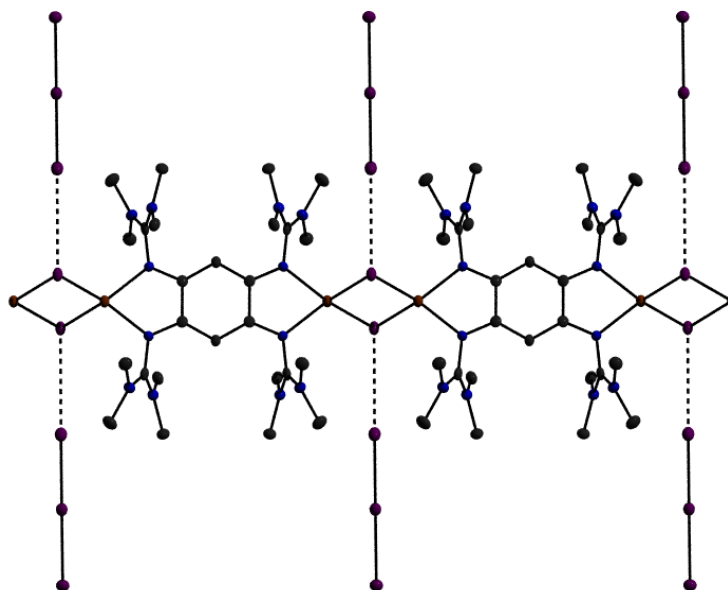


Abb. 28 : Ausschnitt aus der Kristallstruktur der polymeren Verbindung $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$.

Nach der Oxidation von $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ mit Iod zu $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ wurde der an die Cu(I)-Zentren koordinierte Ligand $\mathbf{1}$ oxidiert und liegt in Form eines zweifach geladenen Kations $\mathbf{1}^{2+}$ mit bisallyl-artiger Struktur vor. In Abb. 29 sind die aufgenommenen XPS-Spektren der I 3d-, N 1s-, C 1s- und Cu 2p-Bereiche gezeigt.

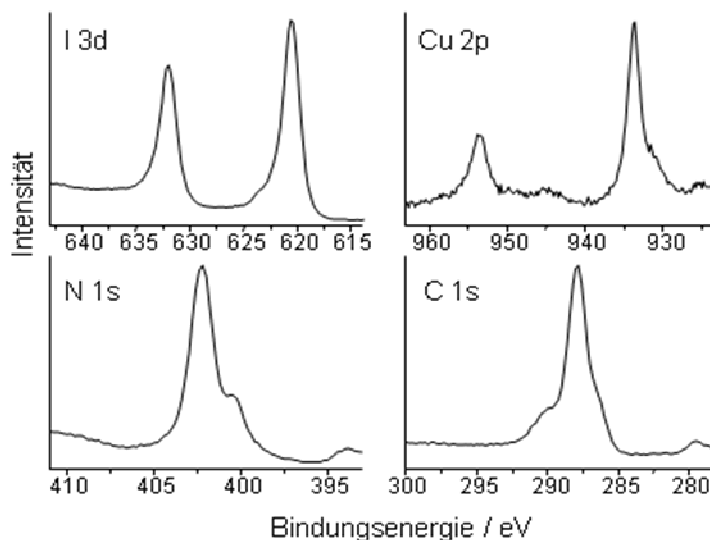


Abb. 29 : XPS-Spektren von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ in den Bereichen I 3d, N 1s, Cu 2p und C 1s (Mg- K_{α} -Strahlung, 250 W).

Die Signale bei 933.7 eV und 953.6 eV in dem Cu 2p-Bereich können den $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Bindungsenergien des Kupfers in der Oxidationsstufe +I zugeordnet werden. Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen eines Systems bestehend aus zwei Kupfer(I)-Zentren und einem zweifach-geladenen Liganden $\mathbf{1}^{2+}$ resultiert aus der Tatsache, dass keine Signale im Bereich von 944 eV, welche für Kupfer(II)-Zentren charakteristisch sind, auftauchen^[87]. In $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ liegen zwei Arten von Stickstoff-Atomen vor, die der NMe_2 -Gruppe und die an den C_6 -Ring gebunden sind. Das Verhältnis dieser Atom-Arten beträgt somit 2:1. Dies wird auch durch das XPS-Spektrum bestätigt, in dem wie erwartet ein N 1s-Signal mit einem Maximum bei 402.2 eV und eine Schulter bei 400.5 eV mit einem Verhältnis von 2:1 auftauchen. Das Maximum kann den N-Atomen der NMe_2 -Gruppe zugeordnet werden, die Schulter den N-Atomen am aromatischen Ring. Für die C-Atome wird ein Intensitätsverhältnis von 8:2:2:1 für die vier verschiedenen Arten von C-Atomen erwartet. Es taucht ein Signal bei 288.0 eV mit einer Schulter bei 290 eV auf. Dieser kann den C 1s-Bindungsenergien zugeordnet werden. Im Spektrum von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ sind nur zwei Signale bei 620.5 eV und 632.0 eV der $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ -Bindungsenergien zu erkennen. Die Signale der zwei verschiedenen Iod-Atome in Triiodid-Einheiten tauchen bei 618.5 eV und 619.7 eV auf^[88]. Somit würde das Signal bei 632.0 eV von dem verbrückenden Iodid-Liganden stammen. Eine mögliche Erklärung dafür ist die partielle Ladungsdelokalisation der vier Ladungen über acht Iod-Atome, von denen zwei an das Kupfer-Zentrum gebunden sind und sechs als Triiodid-

Einheiten vorliegen. Die optischen Eigenschaften wurden mittels diffuser Reflexion einer festen Probe von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ untersucht. Diese ist in Abb. 30 gezeigt. Es ist eine breite Bande bei 1085 nm und jeweils eine Schulter bei 298 nm und 407 nm zu sehen. In der Lösung findet man dagegen Übergänge von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ bei 291 nm und 372 nm^[85,86]. Die in der Aufnahme der diffusen Reflexion vorhandene breite Bande könnte als ein Hinweis auf Charge-Transfer-Übergänge gedeutet werden.

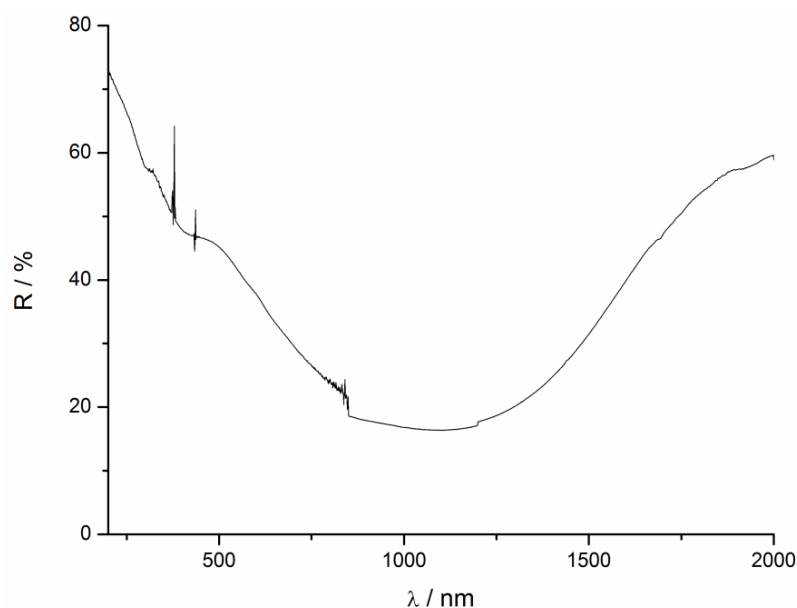


Abb. 30 : Diffuse Reflexion einer festen Probe von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ in einer Teflon-Matrix bei RT im Bereich von 200 nm - 2000 nm.

Des Weiteren wurde von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ ein Raman-Spektrum in einem Bereich von 50 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} aufgenommen. Dieses zeigt nur zwei Signale im für die Triiodid-Einheit charakteristischen Bereich von 50 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} . Ein starkes Signal bei 111 cm^{-1} kann der symmetrischen Schwingung des I_3 -Anions zugeordnet werden^[89]. Ein schwächeres bei 142 cm^{-1} resultiert aus der antisymmetrischen Schwingung der Triiodid-Einheit. Diese sollte aber für ein zentrosymmetrisches Molekül IR-inaktiv sein. Das Auftauchen dieser Schwingung im IR-Raman-Spektrum ist eine Folge der Deformation des I_3 -Anions^[90]. Die breiten Signale bei 221 cm^{-1} und 340 cm^{-1} resultieren aus den Obertönen der Streckschwingungen. Das Spektrum ist in Abb. 31 gezeigt. Die Streckschwingung der C-N-Doppelbindung der Guanidin-Gruppen in $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ ist im IR-Spektrum bei 1608 cm^{-1} lokalisiert und liegt somit in einem Bereich, der für 1^{2+} charakteristisch ist, da aufgrund der Ladungsdelokalisation die Bande dieser Schwingung zu den niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben ist.

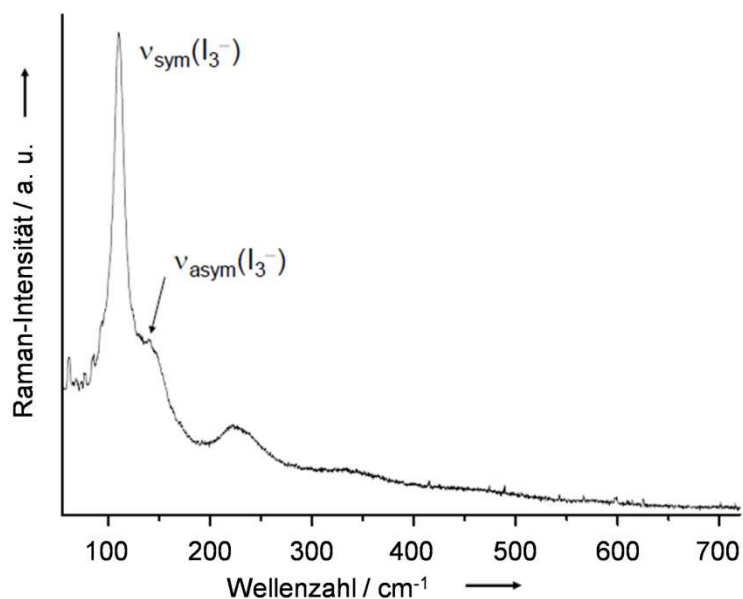


Abb. 31 : Raman-Spektrum von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ im Bereich von 50 cm^{-1} bis 720 cm^{-1} .

Die Verbindung $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ ist bis 233°C stabil. Ab dieser Temperatur setzt ein irreversibler exothermer Prozess mit ca. 130 kJmol^{-1} ein. Das DSC-Spektrum von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ ist in Abb. 32 dargestellt.

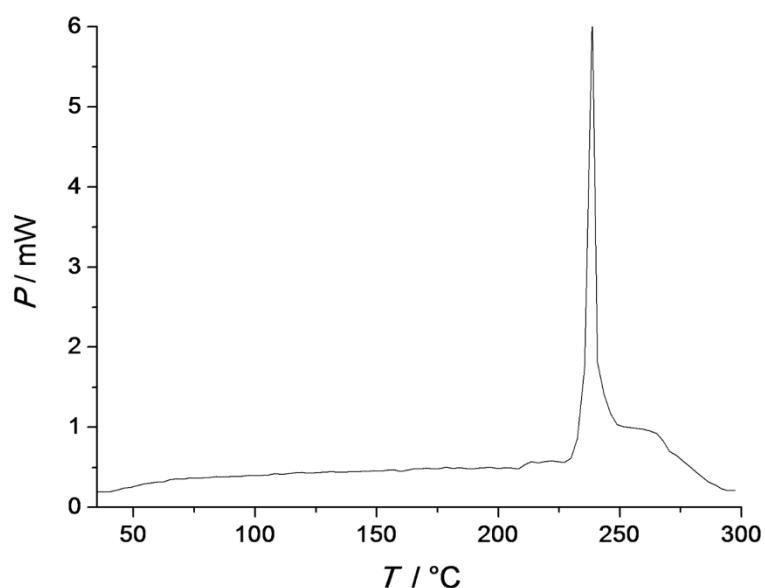


Abb. 32 : DSC-Spektrum von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ (Heizrate $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).

Die Leitfähigkeitsmessungen einer kristallinen Probe von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ ergaben eine Bandlücke von 1.05 eV . Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 147°C $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$. Vorläufige Rechnungen ergaben, dass das Maximum des Valenzbands und Minimum des Leitungsbands nicht den gleichen Wellenvektor \vec{k} aufweisen und somit der

Bandübergang wahrscheinlich indirekt erfolgt. Da aber die Wellenvektoren sowohl des Valenzbands als auch des Leitungsbands sehr flach sind, kann dieser auch direkt erfolgen. Die spezifischen Leitfähigkeiten von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{2I}_3]\}_n$ und $[\mathbf{1}][\text{2I}_3]$ in einem Bereich von 30°C bis 150°C sind in Abb. 33 gezeigt.

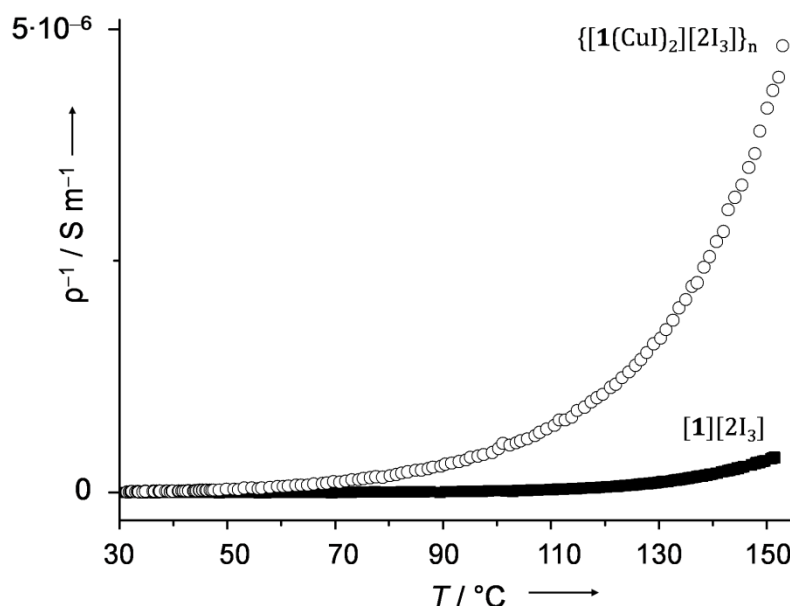
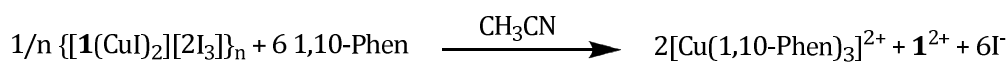


Abb. 33 : Spezifische Leitfähigkeit von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{2I}_3]\}_n$ und $[\mathbf{1}][\text{2I}_3]$.

Das polymere $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{2I}_3]\}_n$ ist nicht löslich in gängigen Lösungsmitteln, was die Aufnahme von NMR-Spektren verhinderte. Die Zugabe von 1,10-Phenanthrolin zu einer Suspension von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{2I}_3]\}_n$ führt zur Auflösung der Kette und Bildung eines Cu(II)-1,10-Phenanthrolin-Komplexes $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{2I}]$, wie es im Schema 2 gezeigt ist. Die Reaktion geht mit einer Aufhellung der Reaktionslösung und mit komplettem Auflösen des unlöslichen Reaktanden $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{2I}_3]\}_n$ einher. Die Kristalle von $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{2I}]$ konnten direkt aus der Mutterlauge durch langsames Abziehen des Lösungsmittels erhalten werden.



Schema 2 : Umsetzung von $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{2I}_3]\}_n$ mit 1,10-Phenanthrolin zu $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{2I}]$.

Das zentrale Kupfer-Atom in $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{2I}]$ ist oktaedrisch von drei 1,10-Phenanthrolin-Molekülen umgeben. Als Gegenionen liegen zwei Iodid-Anionen vor und es kristallisieren zwei Moleküle des Lösungsmittels Acetonitril mit aus. Die Abstände zu den apikalen N-Atomen betragen 225.0(0) pm zu N3 und 223.7(4) pm zu N6. Die Abstände der äquatorialen N-Atome variieren von 203.1(1) pm bis 212.7(7) pm. Es liegt

somit eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination vor. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{I}_2]$ wurde bereits auf einem anderen Weg synthetisiert und weist fast identische strukturelle Charakteristika des kationischen Teils des Komplexes wie die hier gezeigte Verbindung auf^[91].

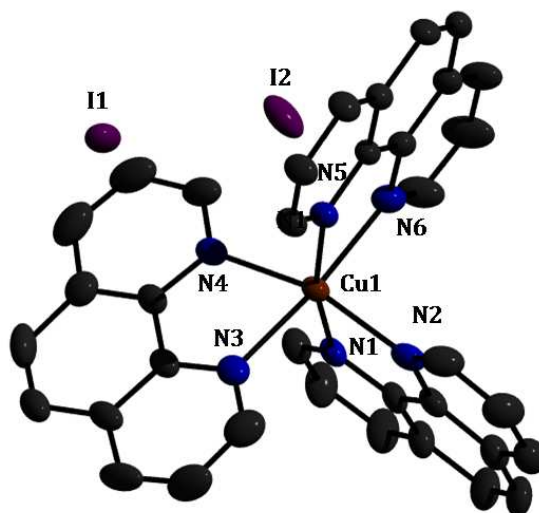
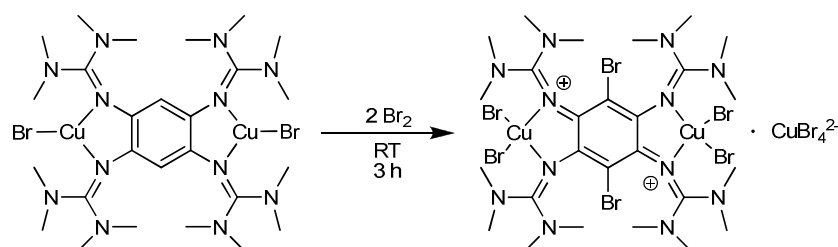


Abb. 34 : Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][\text{I}_2]$. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Nachdem die Reaktion von $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ mit Iod zur Bildung eines 1D-Polymers $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]\}_n$ geführt hat, stellte sich die Frage, ob auch $\mathbf{1}(\text{CuBr})_2$ in der Lage ist nach Umsetzung mit dem Elektronenakzeptor Brom polymere Strukturen der Zusammensetzung $\{[\mathbf{1}(\text{CuBr})_2][\text{2Br}_x]\}_n$ mit $X = 1, 3$ auszubilden. Tribromidionen Br_3^- sind seit längerem bekannt und könnten somit als Gegenionen zu der positiv geladenen Kette fungieren^[92].



Schema 3 : Synthese von $[\text{2Br}\mathbf{1}(\text{CuBr}_2)_2][\text{CuBr}_4]$ durch Oxidation von $\mathbf{1}(\text{CuBr})_2$ mit Br_2 .

Mit $E^\circ = 0.07 \text{ V}$ in Acetonitril ist Br_2 ein stärkeres Oxidationsmittel als I_2 , das ein Standard-Potential von $E^\circ = -0.14 \text{ V}$ aufweist^[93]. Die Umsetzung vom neutralen Komplex $\mathbf{1}(\text{CuBr})_2$ mit Br_2 führte allerdings direkt zum zweifach geladenen kationischen Komplex

$[2\text{Br}\mathbf{1}(\text{CuBr}_2)_2][\text{CuBr}_4]$. Die Synthese ist im Schema 3 dargestellt. Aufgrund des höheren Standard-Potentials entzieht der Elektronenakzeptor Brom sowohl dem Liganden als auch den Cu(I)-Zentren insgesamt vier Elektronen. Der Ligand **1** wird dabei zu $\mathbf{1}^{2+}$ oxidiert und die Kupfer-Zentren liegen nunmehr in der Oxidationsstufe +II vor. Ebenfalls findet Ligandenaustausch an einem Anteil der an **1** koordinierten Cu-Ionen in $\mathbf{1}(\text{CuBr}_2)_2$ statt. Die Bindungen zu Imin-Stickstoffatomen werden aufgebrochen und der Ligand **1** durch die bei der Reaktion entstehende Bromid-Ionen ersetzt. Dies resultiert in der Entstehung von CuBr_4 -Anionen, die infolge dessen auch als Gegenionen zu $2\text{Br}\mathbf{1}(\text{CuBr}_2)_2$ -Kationen fungieren.

Kristalle, die für RSA geeignet waren konnten aus einer konzentrierten Acetonitril-Lösung erhalten werden. $[2\text{Br}\mathbf{1}(\text{CuBr}_2)_2][\text{CuBr}_4]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Struktur von $[2\text{Br}\mathbf{1}(\text{CuBr}_2)_2][\text{CuBr}_4]$ ist in Abb. 35 gezeigt.

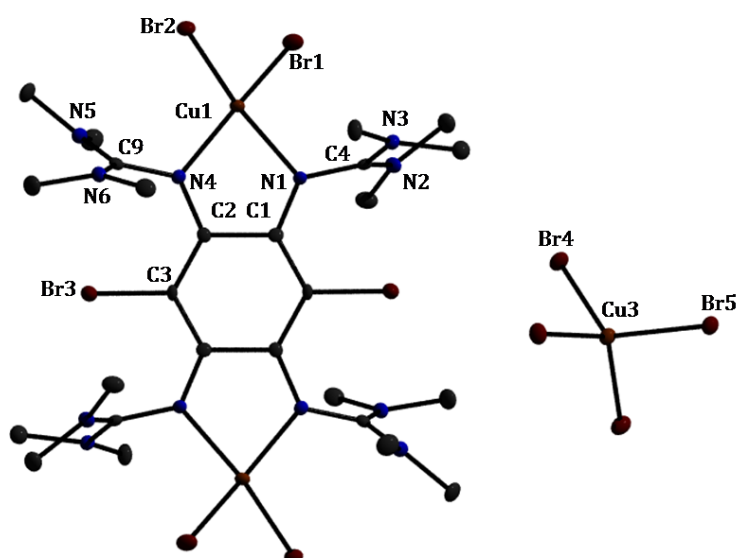


Abb. 35 : Struktur von $[2\text{Br}\mathbf{1}(\text{CuBr}_2)_2][\text{CuBr}_4]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Die Wasserstoffatome des Liganden wurden an den beiden C3-Atomen des aromatischen Ringes durch Brom substituiert. Die Aromatizität wurde durch Oxidation aufgehoben, was anhand der veränderten Bindungslängen des C_6 -Ringes ersichtlich ist. Betrug die C1-C2 Bindungslänge im neutralen Komplex 140.4(2) pm, die C2-C3 Bindungslänge 139.0(6) pm und die C3-C1 Bindungslänge 139.9(4) pm, weisen die ersten beiden nach der Reaktion eine Verlängerung, die C3-C1-Bindung dagegen eine Verkürzung auf. Die C1-C2-Bindung ist 149.8(5) und die C2-C3-Bindung 140.7(5) pm

lang. Die leicht verkürzte C3-C1-Bindung weist einen Abstand von 138.8(5) pm auf. Die Cu(II)-Zentren sind jeweils von zwei Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppen und zwei Bromid-Liganden umgeben. Der Winkel zwischen Br1-Cu1-Br2- und der N1-Cu1-N4-Ebene beträgt 45.0(4)° und liegt somit genau zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie. Dies ist in Abb. 36 gezeigt. Die von Cu(II)-Ionen bevorzugte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie kann aufgrund der sperrigen Guanidin-Gruppen nicht verwirklicht werden. Dabei sind die N4-N5-N6- und N1-N2-N3-Ebenen um 65.1(5)° bzw. 63.4(1)° gegenüber der N1-C1-C2-N4-Ebene gedreht. Die Bromid-Liganden sind 233.9(2) pm (Br1) und 234.7(5) pm (Br2) vom Zentralatom entfernt. Die Entfernungen zu den Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppen betragen 199.8(3) pm zu N1 und 201.3(3) pm zu N2. Der Cu-Cu-Abstand beträgt 798.9(6) pm.

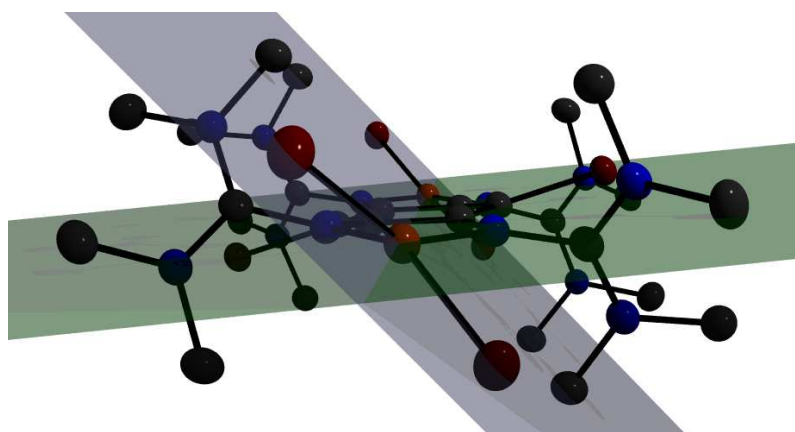


Abb. 36 : Ansicht entlang der Cu-Cu-Achse von $[2\text{Br}_1(\text{CuBr}_2)_2][\text{CuBr}_4]$. Das Anion ist nicht mit abgebildet (grün : N1-C1-C2-N4-Ebene, blau : Br1-Cu1-Br2-Ebene).

Im CuBr_4 -Anion ist das Kupfer(II)-Zentrum verzerrt tetraedrisch von vier Bromid-Liganden umgeben. Die Abstände sind mit 239.0(2) pm für Cu2-Br4 und 238.8(7) pm für Cu2-Br5 fast identisch. Die C3-Br3-Bindung ist 190.5(4) pm lang und ist nicht koplanar mit der C_6 -Ring-Ebene. Die Verlängerung um ca. 2 pm im Vergleich zu anderen bromsubstituierten Aromaten wie 1,2,4,5-Tetrabromobenzol ist auf die voluminösen Guanidinsubstituenten in *ortho*-Stellung zum Brom-Atom zurückzuführen. Der Winkel zwischen dieser und der C1-C2-C3-Br3-Ebene beträgt dabei 11.6(4)°. Dies ist auf die voluminösen Bromatome zurückzuführen, die aufgrund der sterischen Hinderung durch die Guanidin-Gruppen aus der Benzolring-Ebene herausgedrückt werden. Weitere ausgewählte strukturelle Parameter sind in der Tabelle 1 angegeben.

Bindung		Bindung	
C1-C2	149.8(5)	N1-C1	134.3(5)
C2-C3	140.7(5)	N1-C4	139.1(5)
C3-C1	138.8(5)	N2-C4	133.1(5)
C3-Br3	190.5(4)	N3-C4	131.9(5)
Cu1-N1	199.8(3)	N2-C7	145.0(3)
Cu1-N2	201.3(3)	N4-C9	140.5(5)
Cu1-Br1	233.9(2)	Cu3-Br4	239.0(1)
Cu1-Br2	234.7(5)	Cu3-Br5	238.8(6)
Winkel		Winkel	
N1-Cu1-N4	78.6(3)	N2-C4-N1	119.1(3)
Br1-Cu1-Br2	99.1(5)	N3-C4-N1	117.8(3)
N4-Cu1-Br2	99.2(7)	N3-C4-N2	122.8(4)
N4-Cu1-Br1	146.7(3)	N4-C2-C3	128.6(4)

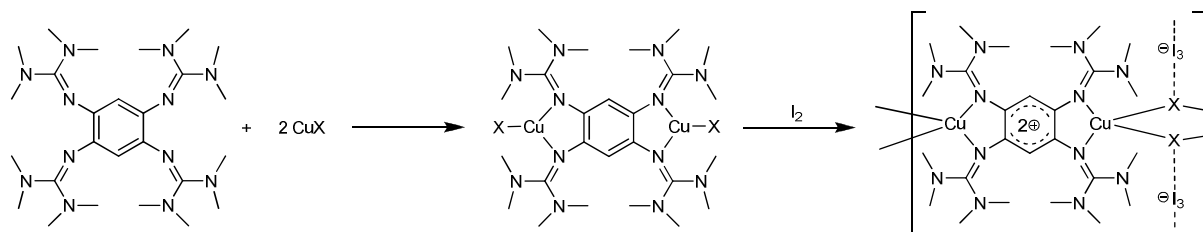
Tabelle 1 : Ausgesuchte Bindungslängen und Winkel von $[2\text{Br}1(\text{CuBr}_2)_2][\text{CuBr}_4]$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Die Umsetzung von $\mathbf{1}(\text{CuBr})_2$ mit dem stärkeren Oxidationsmittel Brom führt also nicht zur Ausbildung von kettenartigen 1D-Strukturen wie es bei der Reaktion von $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ mit Iod der Fall war. Stattdessen werden die Cu(I)-Zentren zu Cu(II) oxidiert, wobei allerdings ebenfalls eine Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf vier beobachtet wird. Der Ligand wird am C_6 -Ring bromiert und liegt als oxidiertes Dikation $2\text{Br}1^{2+}$, das immernoch an ein Metallzentrum gebunden ist, vor. Dieses Verhalten kommt selten vor, da ja die meisten Liganden entweder neutral oder als negativ geladene Spezies an Metall-Ionen koordinieren.

1.2.1.2 Umsetzungen von Cu(I)Cl und Cu(I)CN mit $\mathbf{1}$

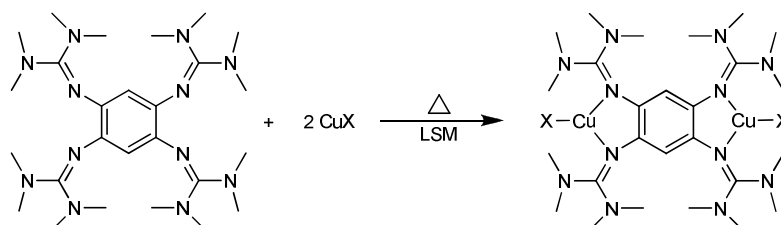
Ausgehend von der Möglichkeit, durch Oxidation von $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ mit Iod zu einer polymeren Verbindung $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ wurde der Versuch unternommen weitere Ausgangsverbindungen für diese Art der Reaktion zu synthetisieren. Die Motivation ist dabei polymere Strukturen, in welchen der Ligand $\mathbf{1}$ durch anorganische Cu_2X_2 -Einheiten verbunden ist, herzustellen. Wie bereits gezeigt, weist $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ Halbleitereigenschaften auf. Die Variation der verbrückenden Liganden stellt also eine Möglichkeit der gezielten Einflussnahme auf die elektronischen Eigenschaften des so gebildeten Polymers. Zu diesem Zweck wurden die Kupfer(I)-Salze CuCl und CuCN mit $\mathbf{1}$ umgesetzt um nach dem Erhalt der monomeren Komplexe der Zusammensetzung $\mathbf{1}(\text{CuX})_2$ mit X = Cl, CN diese in einer Folgereaktion mittels eines Oxidationsmittels zu polymerisieren. Als Elektronenakzeptor könnte aufgrund der Fähigkeit I_3^- -Einheiten

auszubilden und einem nicht zu hohen Standard-Potential von $E^\circ = -0.14 \text{ V}$ Iodanwendung finden^[93]. Schema 4 zeigt die angestrebte Reaktionssequenz.



Schema 4 : Vorgeschlagene Synthese des Zielmoleküls $\{[1(\text{CuX})_2][2\text{I}_3]\}_n$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$.

Der redox-aktive Ligand **1** wurde mit zwei Äquivalenten der Kupfer(I)-Salze CuCl und CuCN zu den zweikernigen Komplexen $1(\text{CuCl})_2$ und $1(\text{CuCN})_2$ umgesetzt. Dabei wurde im Fall von CuCl Toluol als Lösungsmittel ausgewählt. Wegen der schlechten Löslichkeit der Cu(I) -Salze war ebenfalls eine hohe Reaktionstemperatur notwendig. Der Komplex $1(\text{CuCl})_2$ fiel im Laufe der Reaktion als blass-gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 84% an und konnte mittels Filtration in hoher Reinheit erhalten werden. Bei der Synthese des Komplexes $1(\text{CuCN})_2$ diente Acetonitril als Lösungsmittel. Auch hier war Zufuhr von Wärme nötig. $1(\text{CuCN})_2$ konnte direkt aus der Reaktionslösung durch Abkühlen auf -20°C als ebenfalls blass-gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 91% erhalten werden.



Schema 5 : Synthese der zweikernigen $1(\text{CuX})_2$ -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$; LSM : Toluol für $\text{X} = \text{Cl}$, Acetonitril für $\text{X} = \text{CN}$).

Kupfer(I)-Halogenide CuBr und CuI reagieren, wie im Kapitel **1.2.1.1** bereits erwähnt, mit dem tetramethylguanidin-substituierten Liganden **1** zu trigonal-planaren Koordinationsverbindungen $1(\text{CuBr})_2$ und $1(\text{CuI})_2$, die bereits vollständig charakterisiert werden konnten^[85,86]. Im Falle des $1(\text{CuCl})_2$ schlugen aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in den gängigen Lösungsmitteln alle Kristallisationsversuche fehl. Trotz dem kann aufgrund der vorhandenen Analytikdaten auf das erfolgreiche Synthese des Komplexes geschlossen werden. Das $^1\text{HNMR}$ -Spektrum zeigt die Signale der Methyl-Protonen der Tetramethylguanidin-Gruppen bei $\delta = 2.80 \text{ ppm}$ und der

Aromaten-Protonen bei $\delta = 5.53$ ppm. Im Vergleich zum freien Liganden **1** sind die Signale der Methyl-Protonen somit durch Koordination an Kupfer tieffeldverschoben und zwar mit $\Delta\delta = 0.26$ ppm. Die Signale der aromatischen Protonen sind dagegen hochfeldverschoben und zwar mit $\Delta\delta = 0.06$. Ähnliche $\Delta\delta$ -Werte sind auch bei **1**(CuI)₂ zu beobachten^[85,86]. Auch hier sind die Signale der Methyl-Protonen im Vergleich zum freien Liganden um $\Delta\delta = 0.29$ tieffeld- und die der aromatischen Protonen um $\Delta\delta = 0.04$ hochfeldverschoben. Abb. 37 zeigt die in CD₂Cl₂ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren von **1** und **1**(CuCl)₂ in direktem Vergleich.

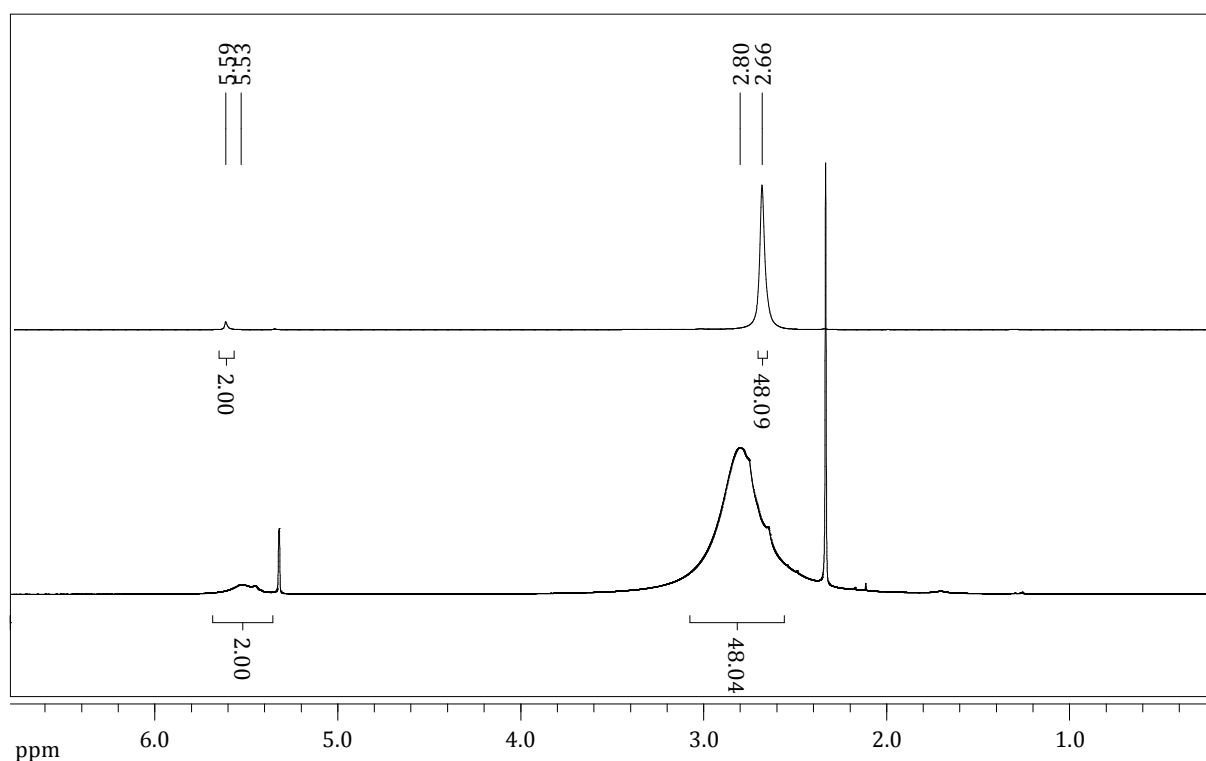


Abb. 37 : ¹H-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ von **1**(CuCl)₂ (unten) und dem freien Liganden **1** (oben) in CD₂Cl₂ (Signale bei $\delta = 2.33$ H₂O, $\delta = 5.32$ CD₂Cl₂).

Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung **1**(CuCl)₂. Die berechneten Verhältnisse für die Elemente C, H, N sind 42.85% für Kohlenstoff, 6.92% für Wasserstoff und 23.06% für Stickstoff. Die experimentell ermittelten Werte betragen 42.97% für Kohlenstoff, 6.93% für Wasserstoff und 22.65% für Stickstoff. Somit sind diese Werte mit der Summenformel C₂₆H₅₀Cl₂Cu₂N₁₂ im Einklang. Dies entspricht einem Teilchen bestehend aus dem Liganden **1** und zwei Einheiten CuCl. Das HR-ESI-Massenspektrum von **1**(CuCl)₂ in einer Acetonitril/Methanol-Mischung bestätigt ebenfalls diese Annahme. So wurde ein Signal bei $m/z = 727.2328$ gefunden, was mit dem berechneten Wert von $m/z = 727.2323$ recht gut übereinstimmt und dem Teilchen

$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{12}+\text{H}]^+$ zugeordnet werden kann. Das Proton stammt dabei aus dem Lösungsmittel Methanol. Diesen Annahmen folgend liegt der Ligand in dem synthetisierten Komplex in neutraler Form vor und Kupfer-Zentren haben die Oxidationsstufe +I, wobei der Ladungsausgleich durch jeweils einen Chlorid-Liganden am Metallzentrum erfolgt. Im IR-Spektrum sind die starken Signale bei 2933 cm^{-1} können den CH-Valenzschwingungen der Methyl-Gruppen des Liganden zugeordnet werden. Ebenfalls ist eine starke Bande bei 1536 cm^{-1} zu sehen, die durch die C=N-Valenzschwingung verursacht wird. Diese ist zu den niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Im freien Liganden **1** liegt diese Schwingung bei 1597 cm^{-1} ^[83]. Das IR-Spektrum von **1**(CuCl)₂ ist in Abb. 38 gezeigt.

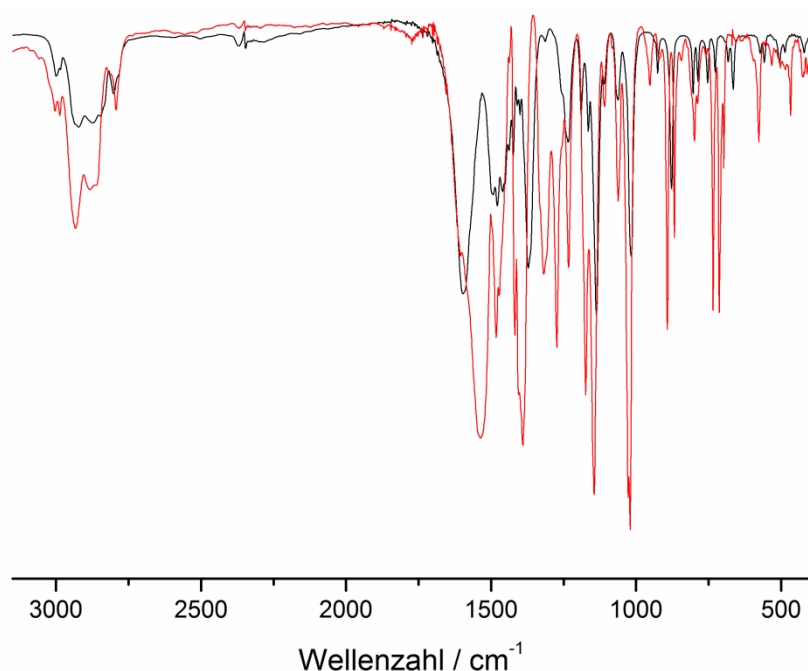


Abb. 38 : IR-Spektren von freiem **1** (schwarz) und **1**(CuCl)₂ in CsI.

Die Abnahme der Schwingungsenergie kann mit der Koordination des Imin-Stickstoffatoms der Tetramethylguanidin-Gruppe an ein Metallzentrum begründet werden, da hierdurch die C=N-Bindung geschwächt wird und damit bei niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten ist. Dies geht konform mit der Beobachtung der Abnahme der Wellenzahl der C=N-Bindung in den IR-Spektren von **1**(CuBr)₂, wo die Wellenzahl der Imin-Bindung 1527 cm^{-1} beträgt und **1**(CuI)₂, wo diese bei 1533 cm^{-1} liegt^[85,86]. Somit ist aufgrund der dargelegten Befunde die erfolgreiche Synthese des neutralen Komplexes **1**(CuCl)₂ zu bestätigen, wenn auch wegen fehlender Kristallstrukturanalyse keine Aussagen über die Bindungsverhältnisse im Einkristall getroffen werden können.

Es wird allerdings wie bei den Komplexen $\mathbf{1}(\text{CuBr})_2$ und $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ trigonal-planare Geometrie am Metall-Zentrum vermutet. So führte Umsetzung von 1,2-Bis-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-imino)-ethan ($\text{BL}^{i\text{Pr}}$) mit Cu(I)Cl in THF zur Bildung von $\text{BL}^{i\text{Pr}}(\text{CuCl})$. Dieser Komplex weist eine leicht verzerrte trigonal-planare Koordination am zentralen Kupfer-Atom^[94].

Um ein weiteres Edukt für die Folgechemie zwecks Synthese von Koordinationspolymeren auf Basis von 4-GFA $\mathbf{1}$ zu erhalten, wurde CuCN als vielversprechender Kandidat für die Reaktion zum Komplex $\mathbf{1}(\text{CuCN})_2$ ausgewählt. Bei CuCN ist aufgrund der Pseudohalogenid-Natur des Cyanid-Anions ähnliches Koordinationsverhalten mit $\mathbf{1}$ wie den Cu(I) -Salzen CuCl , CuBr und CuI zu vermuten. Das Ziel-Molekül wäre in der Lage bis zu zwei Elektronen vom Liganden und jeweils ein Elektron von den beiden Metallzentren auf ein Oxidationsmittel unter Bildung eines zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes mit zweifach oxidiertem Liganden zu übertragen. Dabei könnte als Folge der Oxidation, wie es im Fall der Oxidation von $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ zu $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]\}_n$ beobachtet wurde, ein Polymer gebildet werden.

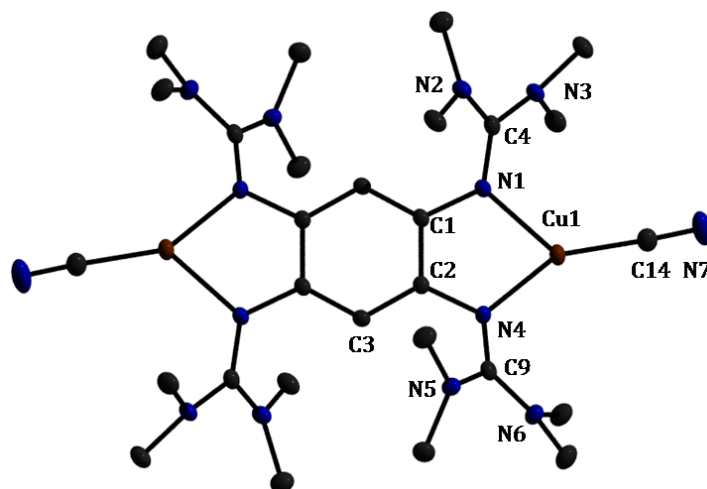


Abb. 39 : Struktur von $\mathbf{1}(\text{CuCN})_2$. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

In diesem Fall wäre nur der Ligand $\mathbf{1}$ zum Kation $\mathbf{1}^{2+}$ unter Beibehalten der Oxidationsstufe des Metalls oxidiert worden, wobei das Cyanid-Anion als verbrückender Ligand zwischen zwei Kupfer(I)-Zentren fungieren könnte. Die Synthese von $\mathbf{1}(\text{CuCN})_2$ konnte erfolgreich durch Umsetzen von zwei Äquivalenten CuCN mit einem Äquivalent des Liganden $\mathbf{1}$ in Acetonitril bei 80°C durchgeführt werden. Die für RSA geeignete

Kristalle von $1(\text{CuCN})_2$, dessen Struktur in Abb. 39 dargestellt ist, konnten direkt aus der konzentrierten Reaktionslösung erhalten werden. Ausgewählte strukturelle Parameter sind in der Tabelle 2 angegeben.

Bindung		Bindung	
C1-C2	140.7(3)	N1-C1	141.5(2)
C2-C3	139.9(3)	N4-C2	136.9(2)
C1-C3	139.2(3)	N1-C4	132.1(3)
Cu1-N1	206.0(6)	N2-C4	141.8(2)
Cu1-N4	199.0(8)	N3-C4	136.1(3)
Cu1-C14	186.3(2)	Cu1...Cu1	800.6(5)
C14-N7	115.2(3)	N1...N4	266.7(5)
Winkel		Winkel	
N1-Cu1-C14	128.01(9)	Cu1-N4-C9	124.36(1)
N4-Cu1-C14	149.48(9)	Cu1-C14-N7	177.4(2)
N4-Cu1-N1	82.34(7)	C1-N1-Cu1	111.34(1)
Cu1-N1-C4	121.38(1)	C2-N4-Cu1	113.37(1)

Tabelle 2 : Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von $1(\text{CuCN})_2$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Der Komplex $1(\text{CuCN})_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Dabei kristallisieren zwei Moleküle Acetonitril mit aus. Die Metall-Atome liegen nicht in der C_6 -Benzolebene und sind 800.6(5) pm voneinander entfernt. Die durch die Atome N1, N4 und C14 aufgespannte Ebene ist um $7.02(5)^\circ$ gegenüber der C_6 -Benzolebene gedreht. Die Atome N1, N4, Cu1 und C14 liegen dabei in einer Ebene. Jedes Cu-Atom ist von zwei Imin-Stickstoff-Atomen der Tetramethylguanidin-Gruppen, deren Bindungslängen mit 206.0(6) pm für Cu1-N1 und 199.0(8) pm für Cu1-N4 leicht voneinander abweichen, und einem negativ geladenen Cyanid-Liganden, der terminal über das C-Atom an Cu1-Atom koordiniert und von diesem 186.3(2) pm entfernt ist, verzerrt trigonal-planar umgeben. Die Dreifachbindung der Cyanideinheit ist 115.2(3) pm lang. Im Edukt liegt Cu(I)CN in Form von unendlichen Ketten vor und weist einen C-N-Abstand von 114.8(1) pm und einen Cu-CN-Abstand von 183.9(9) pm auf^[95]. Durch die Koordination sind somit nur geringfügige Abweichungen von den Bindungslängen im Edukt zu beobachten. Interessanterweise liegt $1(\text{CuCN})_2$ monomer vor. Mit 1,3-Bis(tetramethylguanidino)-propan gelang unter ähnlichen Bedingungen Koordination von Cu(I)CN an ein Bisguanidin unter Ausbildung von Ketten^[99]. Das Metall-Zentrum von $1(\text{CuCN})_2$ liegt in der Oxidationsstufe +I vor. Der Winkel N1-Cu1-N4 beträgt $82.34(7)^\circ$ und ist durch den Bisswinkel des Liganden

vorgegeben. Die beiden Winkel N1-Cu1-C14 und N4-Cu1-C14 sind mit $128.01(9)^\circ$ und $149.48(9)^\circ$ nicht identisch. Damit beträgt die Winkelsumme $\Sigma = 359.85^\circ$ und ist die Geometrie ideal planar. Der Winkel Cu1-C14-N7 ist mit $177.4(2)^\circ$ nahezu linear.

Die Tetramethylguanidin-Gruppen an einem Cu-Zentrum stehen *cis* zueinander aber *trans* zu den Tetramethylguanidin-Gruppen des zweiten Cu-Zentrums. Die Metall-Zentren sind $800.6(5)$ pm von einander entfernt. Die Bindungslängen N1-C4 mit $132.1(3)$ pm und N4-C9 mit $133.1(5)$ pm sind die kürzesten in der Guanidineinheit und sind im Vergleich zum neutralen Liganden **1** um 3.4 pm und 4.0 pm verlängert, was eine Folge der Koordination der Imin-Stickstoffatome N1 und N4 an das Cu1-Atom ist. Die Winkelsumme der Guanidineinheit beträgt $\Sigma = 359.98^\circ$ und ist somit ideal planar. Die Bindungslängen im C₆-Ring von **1**(CuCN)₂ weichen kaum von den Bindungslängen im neutralen **1** ab^[83]. Somit liegt der Ligand **1** im Komplex **1**(CuCN)₂ in neutraler Form vor.

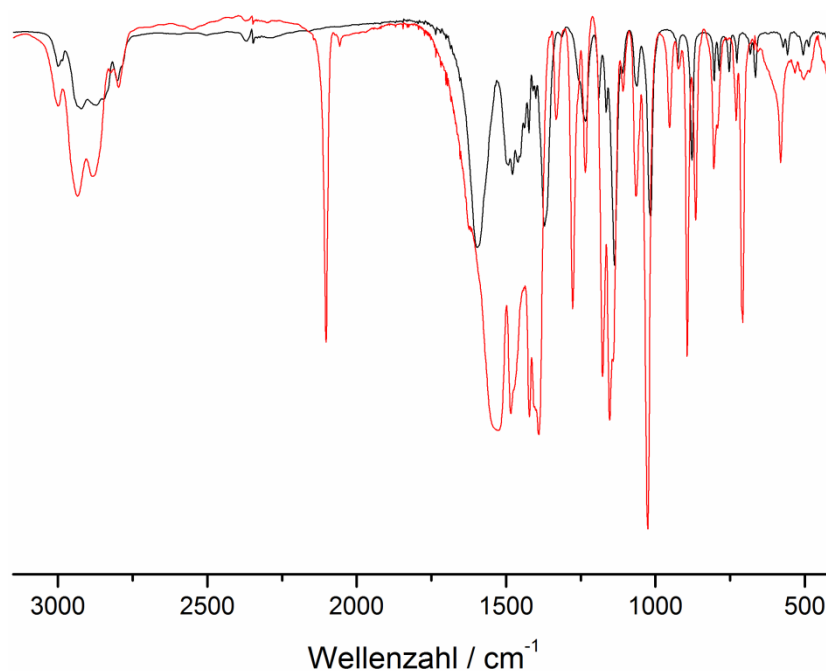


Abb. 40 : IR-Spektren von freiem **1** (schwarz) und **1**(CuCN)₂ (rot) in CsI.

Das Vorhandensein einer CN-Dreifachbindung konnte auch anhand eines IR-Spektrums von **1**(CuCN)₂ bestätigt werden. In Cu(I)CN ist die Bande der CN-Dreifachbindung bei 2170 cm^{-1} zu finden^[96]. Die Wellenzahl wird allerdings durch Koordination von Cu(I)CN an **1** auf 2103 cm^{-1} verringert. Die IR-Spektren von **1**(CuCN)₂ und freiem **1** sind in Abb. 40 dargestellt. Ebenfalls ist eine starke Bande der CN-Streckschwingung der Doppelbindung von Guanidin-Gruppen bei 1528 cm^{-1} zu sehen. Diese ist auch aus oben genanntem Grund im Vergleich zum neutralen **1**, wo diese Bande bei 1597 cm^{-1}

auftaucht, zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Die CH-Valenzschwingungen der Methyl-Gruppen des Liganden in $\mathbf{1}(\text{CuCN})_2$ sind bei 2950 cm^{-1} zu finden.

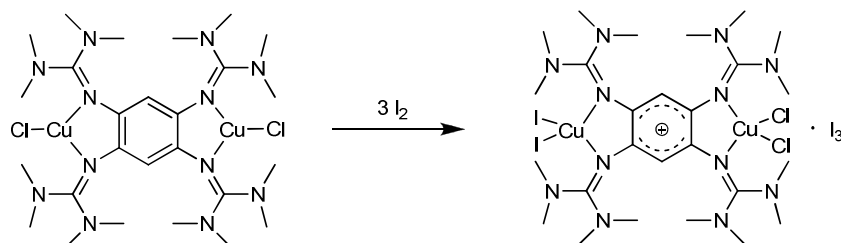
Auch in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden die erwarteten Signale gefunden. So tauchen im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 die Signale der Methyl-Protonen bei $\delta = 2.85\text{ ppm}$ und die der Aromaten-Protonen bei $\delta = 5.46\text{ ppm}$. Damit sind die Methyl-Protonen-Signale im Vergleich zum neutralen $\mathbf{1}$ um $\Delta\delta = 0.19\text{ ppm}$ tieffeld- und die Aromaten-Protonen-Signale um $\Delta\delta = 0.13\text{ ppm}$ hochfeldverschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 konnten alle Signale gefunden werden. Das Signal der CN-Gruppe ist bei $\delta = 221.18\text{ ppm}$ zu finden und liegt damit in einem für die an Cu(I)-Zentrum koordinierte Cyanid-Gruppe charakteristischem Bereich^[99]. Viele Cu(I)CN-Verbindungen, in denen Kupfer an einen stickstoffhaltigen Liganden koordiniert ist, neigen dazu Netzwerke auszubilden^[100]. Die Verbindung $\mathbf{1}(\text{CuCN})_2$ stellt somit ein seltenes Beispiel eines dreifach-koordinierten monomeren Kupfer(I)-Cyanid-Komplexes ohne verbrückende Cyanid-Einheiten zwischen den Metallzentren dar.

Die Synthesen der monomeren Komplexe $\mathbf{1}(\text{CuX})_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$ konnten also erfolgreich durchgeführt werden. Beide Verbindungen zeigen ähnliche spektroskopische Eigenschaften. Wenn auch keine kristallografische Untersuchungen von $\mathbf{1}(\text{CuCl})_2$ durchgeführt werden konnten, so ist in diesem Fall aufgrund der bereits charakterisierten Cu(I)-Komplexe von einer trigonal-planaren Geometrie auszugehen. Da der Ligand $\mathbf{1}$ in beiden Verbindungen neutral vorliegt und Kupfer-Zentren Oxidationsstufe +I aufweisen, ist also die Möglichkeit vorhanden bis zu vier Elektronen auf einen Elektronenakzeptor zu übertragen. Im Fall der Übertragung von einem Elektron vom Liganden würde dieser als radikalische Monokation $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und im Fall der Abgabe von zwei Elektronen dem entsprechend als Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ vorliegen. Die Kupfer-Atome würden die Oxidationsstufe +II annehmen. Ob die Cyanid- und Chlorid-Liganden die Metall-Zentren, wie es bei Iodid-Liganden in $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ der Fall ist, verbinden und polymere Strukturen ausbilden, muss in weiterführenden Experimenten erforscht werden.

1.2.1.3 Versuche zur Polymerisation von $\mathbf{1}(\text{CuCl})_2$ mittels Oxidation mit I_2

Motiviert durch die Ergebnisse, die bei der Oxidation von $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ mit Iod erhalten wurden, wählte man den zweikernigen Komplex $\mathbf{1}(\text{CuCl})_2$ als einen vielversprechenden

Kandidaten für die analoge Umsetzung mit dem Elektronenakzeptor I_2 . Das Ziel ist dabei eine polymere Koordinationsverbindung mit verbrückenden Cu_2Cl_2 -Einheiten, wie es im Schema 4 gezeigt ist, zu erhalten. Der zweikernige $1(CuCl)_2$ wurde mit drei Äquivalenten Iod bei Raumtemperatur in Acetonitril umgesetzt. Durch rasche Verfärbung der Reaktionslösung konnte die Oxidation des Liganden beobachtet werden. Aus der Mutterlauge konnte der Komplex $[1(Cu_2Cl_2I_2)][I_3]$ durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels isoliert werden. Dieser liegt als Mono-Radikal vor und hat eine Triiodid-Einheit als Gegenion. Die Verbindung hat laut Kristallstrukturanalyse die Summenformel $C_{126}H_{233}Cl_{10.6}Cu_8I_{17.4}N_{59}$ wobei elf Moleküle Acetonitril pro vier Einheiten von $[1(Cu_2Cl_2I_2)][I_3]$ auskristallisieren. Demnach lautet die Summenformel des lösungsmittelfreien Komplexes $C_{26}H_{50}Cl_{2.65}Cu_2I_{4.35}N_{12}$. Die Synthese ist im Schema 6 und die Kristallstruktur des kationischen Teils in Abb. 41 dargestellt.



Schema 6 : Umsetzungen von $1(CuCl)_2$ mit drei Äquivalenten Iod zu dem Komplex $[1(Cu_2Cl_2I_2)][I_3]$.

Ebenfalls als Mono-Radikal liegt $[1\{Cu(NO_3)_2\}_2][NO_3]$ vor, das durch die Reaktion von **1** mit 2.8 Äquivalenten $Cu(NO_3)_2$ erhalten wurde^[77]. Dabei konnte die Reduktion der Cu(II)-Ionen zum elementaren Kupfer beobachtet werden. Der Komplex $[1(Cu_2Cl_2I_2)][I_3]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Metall-Atome liegen in der C_6 -Ringebene. Das Cu_2 -Atom ist verzerrt quadratisch-planar durch zwei N-Atome des Liganden und zwei Chlorid-Liganden umgeben. Diese Art der Geometrie wird auch im Komplex $[1\{Cu(NO_3)_2\}_2][NO_3]$ vorgefunden, bei dem die Cu(II)-Zentren durch zwei N-Atomen des Liganden und zwei O-Atomen der NO_3 -Gruppe umgeben sind. Der kleinste Winkel mit $80.9(7)^\circ$ ist N7-Cu1-N10 und wird durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben. Dieser Winkel ist kleiner als der in $[1\{Cu(NO_3)_2\}_2][NO_3]$ vorgefundene ($82.2(4)^\circ$). Einen höheren Wert weist dagegen der Winkel Cl2-Cu2-Cl3 mit $99.0(6)^\circ$ im Vergleich zu dem O-Cu-O-Winkel ($90.0(4)^\circ$) in $[1\{Cu(NO_3)_2\}_2][NO_3]$ auf. Die Atome N10 und N7 sind 257 pm voneinander entfernt. Die Abstand dieser N-Atome zum Metall-Zentrum sind mit 197.9 pm identisch. Dieser Wert ist geringfügig höher als der Cu-N-

Abstand in $[1\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2][\text{NO}_3]$ mit 195.4 pm. Der Winkel zwischen den Ebenen N7-Cu2-N10 und Cl2-Cu2-Cl3 beträgt $36.9(6)^\circ$. Damit liegt am Cu2-Atom eine Koordinationsgeometrie vor, die zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren einzuordnen ist. Die Abstände Cu2-Cl2 und Cu2-Cl3 betragen 222.8(8) pm und 221.4(5) pm. Die Abstände von den beiden N-Atomen N10 und N7 zum Cu2-Atom sind mit 197.9 pm identisch. Da Clorid-Ionen nach dem HSAB-Konzept als harte Donoren einzustufen sind und der vorhandenen verzerrt quadratisch-planaren Geometrie am Cu2-Atom ist bei diesem vermutlich die Oxidationsstufe +II anzunehmen^[98]. Das Vorliegen von Cu(II)-Atomen in $[1\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2][\text{NO}_3]$, die ebenfalls von harten Liganden Sauerstoff der NO_3 -Gruppen koordiniert sind, bestärken diese Annahme^[77].

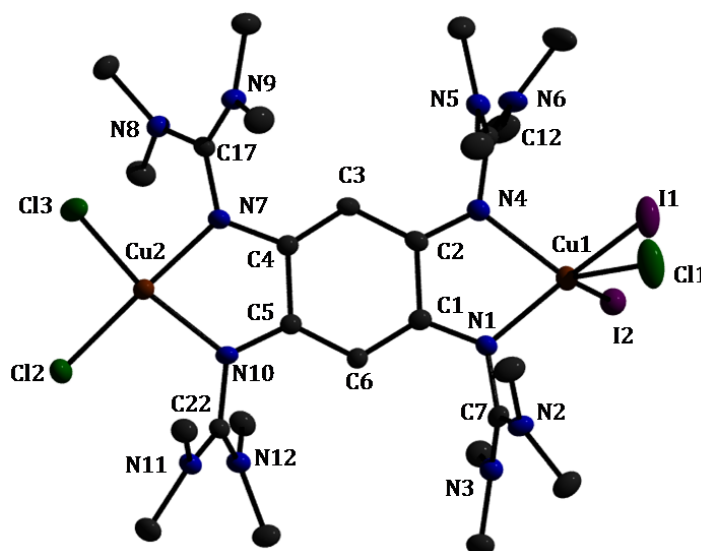


Abb. 41 : Kristallstruktur des Radikal-Kations von $[1(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Interessanter gestaltet sich die Umgebung des Cu1-Atoms. Die Liganden Cl1 und I1 besetzen abwechselnd im Verhältnis 0.65 : 0.35 nahezu die selbe Position. Die Position des Cl1-Atoms ist im Vergleich zum I1-Atom um ca. 8.8 pm versetzt. Cu1-I1 249.2(2) pm und Cu1-I2 253.8(6) pm. N4-Cu1 207.8(8) pm und N1-Cu1 205.2(5) pm. Das Cu1-Atom ist verzerrt-tetraedrisch koordiniert. Der kleinste Winkel ist mit $79.4(9)^\circ$ N1-Cu1-N4 und ist durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben. Der Winkel zwischen den I1-Cu1-I2 und der N1-C1-C2-N4 Ebenen beträgt $82.7(3)^\circ$. Der Winkel I1-Cu1-I2 weicht mit einem Wert von $118.2(3)^\circ$ von dem des Tetraederwinkels ab. Es liegt somit am Cu1-Atom verzerrt-tetraedrische Geometrie vor. Es sind also in dem Komplex

$[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$ zwei Cu-Zentren vorhanden, die von jeweils zwei verschiedenen Liganden, und zwar von Chlorid-Ionen am Cu2 und Iodid-Ionen am Cu1, umgeben sind und dabei verschiedene Koordinationsgeometrien an Metallzentren vorliegen. Eine Ansicht entlang der Cu1-Cu2-Achse ist in Abb. 42 abgebildet.

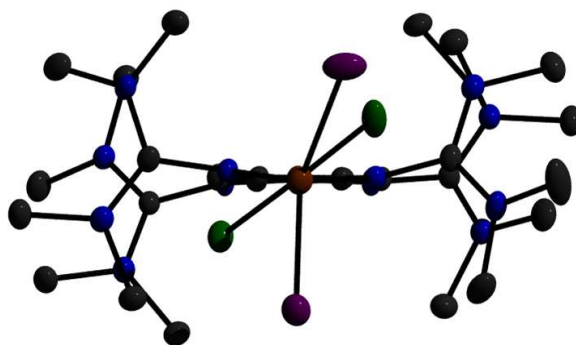


Abb. 42: Ansicht entlang der Cu-Cu-Achse von $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$.

Es stellt sich natürlich die Frage wie die Ladungen in diesem Komplex verteilt sind. Um zu überprüfen, ob zwei Cu(II)-Zentren vorliegen, wurden Dichtefunktional-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional und einem SV(P)-Basissatz durchgeführt¹. Die optimierte Struktur ist in Abb. 43 gezeigt. Die experimentell bestimmte Abstände im C₆-Ring weichen um einige pm von den berechneten Werten ab. So beträgt der C1-C2-Abstand 149.1(5) pm, während der berechnete Wert 146.9 pm für diese Bindung aufweist. Die C1-C2-Bindung in $[\mathbf{1}\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2][\text{NO}_3]$ ist ebenfalls mit 145.4(2) pm kürzer als die in $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$ vorgefundene. Auch der C2-C3-Abstand ist mit 142.5(3) pm um 2.3 pm grösser als der mit 140.4 pm berechneter Wert und der in $[\mathbf{1}\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2][\text{NO}_3]$ mit 139.8(3) pm gemessene Wert. Die grösste Übereinstimmung findet man bei der C6-C1-Bindung, welche 140.3(5) pm aufweist und durch die Rechnung bestätigt wurde. Ein fast identischer Wert von 139.3(3) pm für diese Bindungslänge wurde auch in $[\mathbf{1}\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2][\text{NO}_3]$ gemessen. Die Bindungen der Imin-Stickstoff-Atome zu dem C₆-Ring wurden zu 136.6 für die N1-C1- und N4-C2-Bindungen berechnet. Die experimentell bestimmten Bindungslängen betragen 132.9(7) pm für N1-C1- und 131.8(7) pm für die N4-C2-Bindung und weisen somit geringere Werte als die berechneten Werte auf. Die analogen C-N-Abstände in $[\mathbf{1}\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2][\text{NO}_3]$ stimmen eher mit denen der berechneten Werten überein und sind

¹ Die Rechnungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut Heidelberg durchgeführt. Verwendung der Daten mit freundlicher Genehmigung von Dr. Olaf Hübner.

mit 136.6(2) pm ebenfalls grösser^[77]. Bessere Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentell bestimmten Werten findet man bei den N7-C4- und N10-C5-Bindungen vor. Hier wurden die beiden Bindungslängen durch die Rechnung zu 136.7 pm bestimmt. Die N7-C4-Bindungslänge stimmt mit der berechneten Bindungslänge exakt überein. Der N10-C5-Abstand weicht um 2 pm ab und beträgt 134.7(7) pm. Aufgrund der Bindungsverhältnisse ist von einer bisallyl-artigen Struktur innerhalb des C₆-Rings des Liganden auszugehen. Die Imin-Stickstoffatome der Guanidineinheiten N1 und N4 weisen einen Abstand von 258.5(8) pm auf. Der berechnete Abstand zwischen diesen Atomen mit 262.3 pm von dem experimentell gefundenen Wert ab. Noch grösser ist die Abweichung bei dem Abstand zwischen den Atomen N7 und N10. In diesem Fall beträgt der berechnete Wert 265.2 pm und der gefundene Wert 256.9(8) pm. Auch der Cu1-Cu2-Abstand, der im laut RSA 798.8(0) pm aufweist, weicht deutlich von dem mit 816.0 pm berechnetem Wert ab.

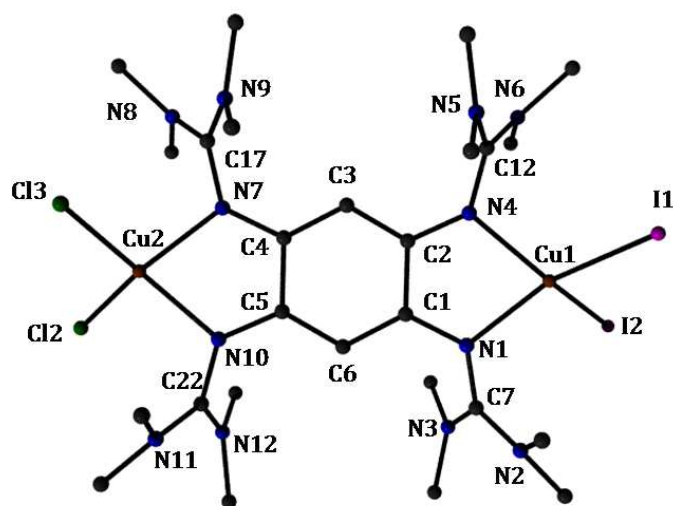


Abb. 43 : Optimierte Struktur des kationischen Teils von [1(Cu₂Cl₂I₂)]⁺ aus DF-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional und einem SV(P)-Basissatz.

Die Cu2-Cl3- und Cu2-Cl2-Abstände weichen nur geringfügig von den berechneten Werten, die 224.0 pm und 224.1 pm betragen, ab. Grösser ist die Differenz bei den Bindungslängen zwischen dem Cu1-Zentrum und den Iodid-Liganden. Im Kristall wurden die Bindungslängen Cu1-I1 und Cu1-I2 mit 249.2(2) pm und 253.8(6) pm vorgefunden. Laut Rechnung ist der Abstand von Cu1 zu den Liganden I1 und I2 256.9 pm. Auch bei den Abständen der Imin-Stickstoffatome der Guanidineinheiten zum Metallzentrum sind Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten festzustellen. Die berechneten Abstände von N1-Cu1 und N4-Cu1

sind um 5.7 pm und 3.0 pm grösser als die im Kristall vorgefundenen. Grösser fällt die Abweichung bei den N7-Cu2- und N10-Cu2-Abständen aus. Die berechneten Werte sind um ca. 8.8 pm grösser als die experimentell bestimmten.

Bindung	experimentell	berechnet	Bindung	experimentell	berechnet
C1-C2	149.1(5)	146.9	N1-C1	132.9(7)	136.6
C2-C3	142.5(3)	140.4	N4-C2	131.8(7)	136.6
C3-C4	137.5(7)	140.8	N7-C4	136.7(6)	136.7
C4-C5	148.7(7)	146.7	N10-C5	134.7(7)	136.7
C5-C6	139.1(7)	140.8	N1-C7	140.0(6)	135.4
C6-C1	140.3(5)	140.4	N4-C12	138.2(7)	135.4
N7-C17	137.9(6)	135.1	N10-C22	137.4(6)	135.2
I1-Cu1	249.2(2)	256.9	Cl1-Cu1	232.9(4)	---
N1-Cu1	205.2(5)	211.0	N7-Cu2	197.8(7)	206.7
N4-Cu1	207.8(8)	210.9	N10-Cu2	197.9(1)	206.6
I2-Cu1	253.8(6)	256.9	Cu2-Cl3	221.4(5)	224.0
N1-N4	258.5(8)	262.3	Cu2-Cl2	222.8(8)	224.1
N10-N7	256.9(8)	265.2	Cu1-Cu2	798.8(0)	816.0
Winkel			Winkel		
N1-Cu1-N4	79.4(9)	78.8	I1-Cu1-I2	118.2(3)	107.2
N7-Cu2-N10	80.9(7)	99.2	Cl3-Cu2-Cl2	99.0(6)	99.2
N3-C7-N2	123.7(7)	120.1	N10-C5-C4	114.3(9)	115.5
N1-C7-N3	119.5(9)	121.9	N1-C1-C6	120.0(8)	126.3
C2-N4-C12	122.2(1)	127.2	C5-N10-C22	120.0(9)	125.3
C1-N1-C7	119.6(7)	127.2	C4-N7-C17	122.0(2)	125.4

Tabelle 3 : Ausgesuchte experimentell bestimmte und berechnete Bindungslängen und Winkel von $[1(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Der Winkel N1-Cu1-N4 wird durch die Rechnung bestätigt. Allerdings beträgt der Winkel N7-Cu2-N10 99.2° und ist somit höher als der experimentell bestimmte Wert. Der Winkel zwischen der N1-Cu1-N4- und der I1-Cu1-I2-Ebene beträgt im Kristall 81.0(2)° und in der optimierten Struktur 63.0°. Auch bei dem Winkel zwischen den N7-Cu2-N10- und Cl2-Cu2-Cl3-Ebenen ist eine Abweichung festzustellen, da dieser 37.06° im Kristall und 52.21° in der optimierten Struktur beträgt. Die durch die RSA gemessene Bindungslängen zu den Cl-Liganden und die vorgefundenen Bindungswinkel, welche für Cu(II)-Zentralatom charakteristisch sind, lassen den Schluss zu, dass Cu2-Atom in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Komplex vorliegen zu haben^[98]. Dies wird durch die Rechnung bestätigt. Am Cu1-Atom, das von Iodid-Liganden tetraedrisch umgeben ist, kann ebenfalls laut Rechnung die Oxidationsstufe +II angenommen werden. Somit bleibt an dem Ligand ein Oxidationsäquivalent übrig und der Ligand liegt als Mono-Radikal $\mathbf{1}^{\cdot+}$ vor. Diese Ladung wird durch eine Triiodid-Einheit ausgeglichen. Die Tabelle 3 zeigt die

experimentell ermittelten und die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel von $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$. Das Vorliegen der I_3 -Einheit wird durch das in Acetonitril aufgenommene UV-Vis-Spektrum, welches in Abb. 44 dargestellt ist, bestätigt. Die intensive Absorptionsbande bei 288 nm zeigt die Anwesenheit des Triiodid-Anions in Lösung. Die zweite charakteristische Bande bei 369 nm wird durch eine intensive Bande bei 406 nm überlagert. Desweiteren sind Übergänge bei 209 nm und 243 nm zu erkennen.

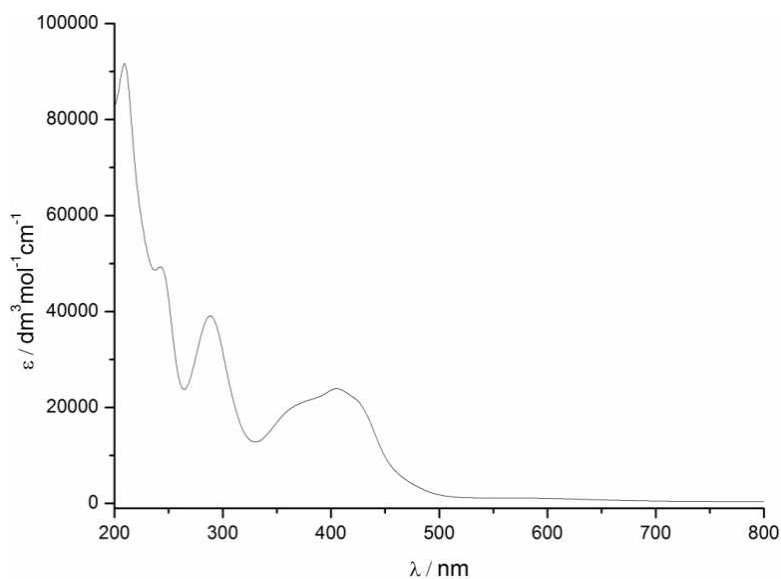


Abb. 44 : UV-Vis-Spektrum von $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$ in Acetonitril ($c = 2.3 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Es ist leider nicht gelungen, die monomeren Einheiten von $\mathbf{1}(\text{CuCl})_2$ mittels Umsetzung mit dem milden Oxidationsmittel Iod zu erreichen. Stattdessen wurde die Bildung eines monokationischen zweikernigen Komplexes $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$ beobachtet. Die Cu(I)-Zentren weisen nach der Umsetzung die Oxidationsstufe +II und eine veränderte Koordinationsgeometrie auf. Der neutrale Ligand in $\mathbf{1}(\text{CuCl})_2$ trägt nunmehr eine positive Ladung und liegt als Monokation $\mathbf{1}^+$ vor. $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$ weist einige strukturelle Übereinstimmungen mit dem bereits bekannten Komplex $[\mathbf{1}\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_2][\text{NO}_3]$ auf^[77]. Die Versuche diese interessante Verbindung für weitere Untersuchungen zu synthetisieren schlugen leider fehl. Es wird angenommen, dass es sich bei $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$ nicht um das thermodynamische, sondern um das kinetische Produkt der Reaktion von $\mathbf{1}(\text{CuCl})_2$ mit drei Äquivalenten Iod handelt. Die Wiederholung der Umsetzung mit Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch UV-Vis-Spektroskopie könnte weitere Einblicke in den Mechanismus der Bildung von $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$ gewähren.

1.2.1.4 Umsetzungen von Cu(I)I und Cu(I)CN mit 2

Die Verbindung $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\mathbf{2I}_3]\}_n$ besteht aus unendlichen 1D-Ketten, in denen die organischen Liganden über anorganische Cu_2I_2 -Einheiten verbunden sind. Dabei ist das Vorhandensein zweier Koordinationsstellen innerhalb des neutralen Liganden **1** unabdingbar. Dies wird durch das Substitutionsmuster am C_6 -Ring gewährleistet. Die Guanidin-Gruppen sind an den Positionen 1, 2, 4 und 5 des Benzols lokalisiert und es wird dadurch Koordination von zwei Metall-Zentren ermöglicht. Abhängig von der Natur der anorganischen Liganden sind in den Folgereaktionen entweder Oxidation der Metall-Zentren und des Liganden, wie es bei der Umsetzung von $\mathbf{1}(\text{CuCl})_2$ zu $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$ der Fall ist, oder nur die Oxidation des Liganden mit einhergehender Polymerisation zu $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\mathbf{2I}_3]\}_n$ und unter Beibehalten der Metall-Oxidationsstufe zu beobachten. Ist dagegen nur eine Koordinationsstelle am Liganden vorhanden, so können die einkernigen Komplexe keine 1D-Ketten bilden. Ein solcher Ligand ist 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-benzol **2**. Nach Erhalt der Koordinationsverbindung der Zusammensetzung $\mathbf{2}(\text{CuI})$ mit wäre diese in der Lage die Entstehung von unendlichen Ketten bei der Reaktion von $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ mit Iod von zu unterbinden und stattdessen die Bildung von monomeren und oligomeren Strukturen zu ermöglichen. Die vorgeschlagene Syntheseroute ist in Abb. 45 dargestellt. Dabei ist von besonderem Interesse, in wie fern sich die spektroskopischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Kettenlänge verändern. Die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung solcher mehrkerniger Komplexe könnte interessante Einblicke in die elektronische Struktur dieser Verbindungen gewähren. Durch gezielte Beeinflussung der Kettenlänge wäre eine direkte Einflussnahme auf Eigenschaften wie Leitfähigkeit oder thermische Stabilität möglich.

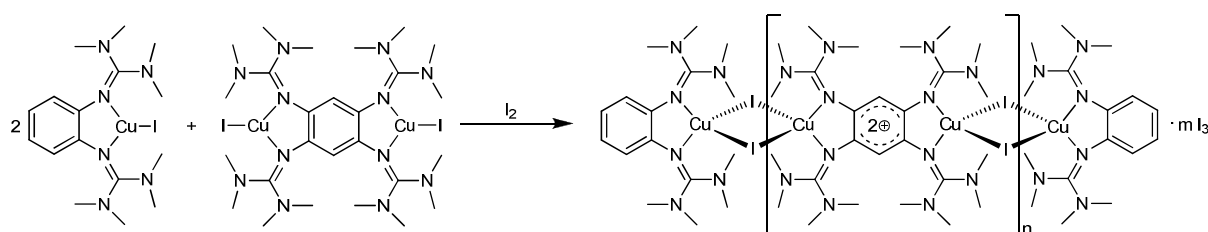
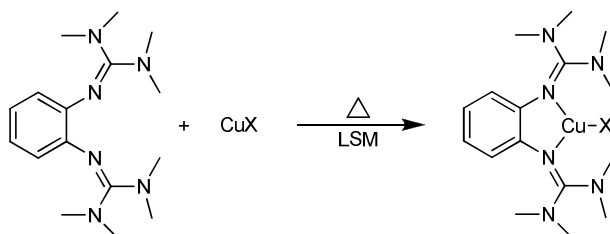


Abb. 45 : Vorgeschlagene Synthese der mono- und oligomeren Cu-Komplexe ($n = 1 - \infty$, $m = 2n$).

Als Cu(I)-Salze wurden CuI und CuCN ausgewählt. Ligand **2** wurde mit diesen, wie es im Schema 7 gezeigt ist, umgesetzt. Als Lösungsmittel wurden n-Hexan für die Reaktion mit

CuI und THF für die Reaktion mit CuCN ausgewählt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Edukte CuI und CuCN in den genannten Lösungsmitteln war eine Wärmezufuhr notwendig. Die erhaltenen einkernigen Komplexe **2**(CuI) und **2**(CuCN) wurden in zufriedenstellenden Ausbeuten von 52% für **2**(CuI) und 55% für **2**(CuCN) erhalten.



Schema 7 : Synthese der einkernigen **2**(CuX)-Komplexe (X = I, CN; LSM : n-Hexan für X = I, THF für X = CN).

Da **2**(CuI) unlöslich in n-Hexan ist fiel diese Verbindung als weisser Feststoff während der Reaktion aus. Kristalle, die für kristallographische Untersuchungen geeignet waren, konnten aus einer konzentrierten Toluol-Lösung gezüchtet werden. **2**(CuCN) konnte durch Abkühlen der Reaktionslösung auf -20°C als kristalliner blass-gelber Feststoff in hoher Reinheit erhalten werden. Die aus THF ausgefallene Kristalle konnten mittels RSA untersucht werden.

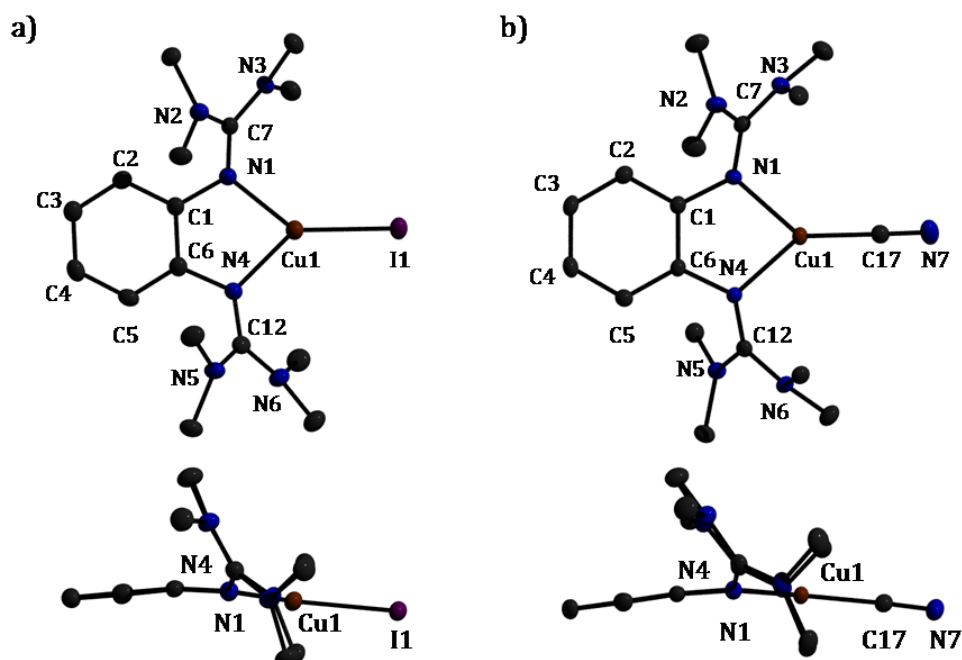


Abb. 46 : Kristallstrukturen von a) **2**(CuI) und b) **2**(CuCN). Ansicht auf die C₆-Ebene (oben) und entlang der der N1-N4-Achse (unten). Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Sowohl **2**(CuI) als auch **2**(CuCN) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Während **2**(CuI) lösungsmittelfrei im Kristall vorliegt, findet man im Kristall von **2**(CuCN) pro Komplex-Molekül $\frac{1}{2}$ THF-Molekül vor. In beiden Komplexen ist das Kupfer-Atom trigonal-planar von zwei Imin-Stickstoff-Atomen der Tetramethylguanidin-Gruppen und dem Iodid-Liganden bei **2**(CuI) und dem Cyanid-Liganden bei **2**(CuCN). Ausgewählte strukturelle Parameter beider Verbindungen sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

Die Winkelsumme am Metall-Atom beträgt bei **2**(CuI) $\Sigma = 359.83^\circ$, wobei der kleinste Winkel N1-Cu1-N4 $83.6(3)^\circ$ beträgt und durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben ist. Bei **1**(CuCN)₂ findet man einen ähnlichen Wert für diesen Winkel, der $83.4(6)^\circ$ beträgt. Cu1-N1- und Cu1-N4-Abstände sind mit 202.3(2) pm und 201.9(2) pm nahezu identisch. Der Iodid-Ligand ist 243.9(6) pm vom Kupfer-Zentrum entfernt. Diese Entfernung wird auch bei **1**(CuI)₂ vorgefunden, wo der Cu1-I1-Abstand 244.1(6) pm beträgt^[85,86].

Bindung		Bindung	
C1-C2	138.8(4)	N1-C1	141.5(4)
C2-C3	139.3(4)	N4-C6	141.2(3)
C1-C6	141.4(4)	N1-C7	132.1(8)
Cu1-N1	202.3(2)	N4-C12	132.6(3)
Cu1-N4	201.9(2)	N2-C7	136.7(4)
Cu1-I1	243.9(6)	N3-C7	135.8(3)
N1...N4	269.5(2)	N5-C12	136.7(3)
Winkel		Winkel	
N1-Cu1-N4	83.6(3)	N1-C1-C6	116.7(2)
N1-Cu1-I1	135.9(8)	N4-C6-C1	117.1(2)
N4-Cu1-I1	140.2(1)	N3-C7-N2	122.8(4)
C7-N1-Cu1	125.4(7)	C12-N4-Cu1	125.8(1)

Tabelle 4 : Ausgesuchte Bindungslängen und Winkel von **2**(CuI). Abstände sind in pm, Winkel in $^\circ$ angegeben.

Das Kupfer-Atom liegt nicht in der C₆-Benzol-Ebene sondern wird um $13.8(5)^\circ$ aus dieser leicht rausgedrückt. Beide Tetramethylguanidin-Gruppen befinden sich oberhalb der C₆-Benzol-Ebene und sind mit einem Winkel von $52.5(8)^\circ$ für die N4-N5-N6-Ebene und $54.1(4)^\circ$ für die N1-N2-N3-Ebene gegenüber der N1-C1-C6-N4-Ebene verdreht und mit Winkelsummen von $\Sigma = 359.98^\circ$ und $\Sigma = 359.96^\circ$ planar. Der Struktur-Parameter ρ , mit welchem sich die Ladungsdelokalisation der Guanidinfunktion veranschaulichen lässt, beträgt bei **1**(CuI)₂ $\rho = 0.972$ und kann somit als eher mässig angesehen

werden^[97,98]. Die N1-C7- und N4-C12-Bindungen sind mit 132.1(8) pm und 132.6(3) pm in Vergleich zum freien Liganden, welche 129.9(7) pm für N1-C7 und 129.1(1) pm für N4-C12 betragen, leicht verlängert. Die Abstände der Imin-Stickstoffatome zum C₆-Benzolring sind mit 141.5(4) pm für N1-C1 und 141.2(3) für N4-C6 sind mit denen im freien Liganden fast identisch. Der N1...N4-Abstand ist allerdings mit 269.5(2) pm im Vergleich zu 285.7(3) pm im freien Liganden deutlich durch die Koordination an das Kupfer-Atom verkleinert worden. Die C-C-Abstände im C₆-Ring entsprechen mit 138.8(4) pm für C1-C2, 139.3(4) pm für C2-C3 und 141.4(4) pm für C1-C6 den Bindungslängen im freien Liganden^[84].

Bindung		Bindung	
C1-C2	139.5(2)	N1-C1	140.7(2)
C2-C3	138.6(2)	N4-C6	141.3(9)
C1-C6	141.6(2)	N1-C7	132.0(2)
Cu1-N1	202.6(6)	N2-C7	137.0(2)
Cu1-N4	202.6(8)	N3-C7	136.3(2)
Cu1-C17	186.6(7)	C17-N7	115.9(2)
N1...N4	266.2(4)	N4-C12	132.6(5)
Winkel		Winkel	
N1-Cu1-N4	83.6(3)	N1-C1-C6	116.7(3)
N1-Cu1-C17	137.4(6)	N4-C6-C1	115.6(8)
N4-Cu1-C17	140.4(6)	N3-C7-N2	115.8(0)
Cu1-C17-N7	177.9(5)	C12-N4-Cu1	123.1(9)

Tabelle 5 : Ausgesuchte Bindungslängen und Winkel von **2**(CuCN). Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Der Komplex **2**(CuCN) weist ähnliche strukturelle Charakteristika wie **2**(CuI) auf. So betragen die Cu1-N1- und Cu1-N4-Abstände 202.6(6) pm und 202.6(8) pm und sind somit identisch. Auch in diesem Komplex liegt das zentrale Kupfer-Atom nicht in der C₆-Benzol-Ebene wobei hier die Abweichung 13.2(0)° beträgt und mit der Abweichung im **2**(CuI) übereinstimmt. Die Tetramethylguanidin-Gruppen befinden sich in **2**(CuCN) ebenfalls oberhalb der C₆-Benzol-Ebene. Die Winkel der Verdrehung gegenüber der N1-C1-C6-N4-Ebene betragen 54.9(1)° für die N4-N5-N6-Ebene und 49.5(6)° für die N1-N2-N3-Ebene, wobei der zweite Winkel um ca. 4.5° von dem im Komplex **2**(CuI) abweicht. Diese Abweichung ist auf die Packung im Kristall zurückzuführen, da im Fall von **2**(CuCN) pro Komplexmolekül ½ Molekül THF mit auskristallisiert und diese Abweichung verursacht.

Die Winkelsummen der Tetramethylguanidin-Gruppen betragen $\Sigma = 359.99^\circ$ und $\Sigma = 360.00^\circ$ und sind damit ebenfalls ideal planar. Der Struktur-Parameter ρ hat einen geringfügig kleineren Wert als der in **2**(CuI) vorgefundene und beträgt $\rho = 0.966$. Die Ladungsdelokalisation der Guanidin-Gruppen von **2**(CuCN) kann also ebenfalls als mässig betrachtet werden. Die N1-C7- und N4-C12-Bindungen betragen 132.0(2) pm und 132.6(5) pm. Ähnliche Werte liegen in **2**(CuI) vor und sind auch im Vergleich zum freien Liganden um 2.05 pm und 2.95 pm verlängert. Dies ist ebenfalls eine Folge der Koordination der Stickstoff-Imin-Atome der Tetramethylguanidin-Gruppen an das Cu(I)-zentrum. Die Abstände der Imin-Stickstoffatome zum C₆-Benzolring sind mit 140.7(2) pm für N1-C1 und 141.3(9) für N4-C6 stimmen mit denen in **2**(CuI) überein und sind ebenfalls mit denen im freien Liganden fast identisch. Der N1...N4-Abstand ist allerdings mit 266.2(4) pm im Vergleich zu 285.7(3) pm im freien Liganden deutlich verkleinert und um 3.28 pm kleiner als in **2**(CuI). Die C-C-Abstände im C₆-Ring entsprechen mit 139.5(2) pm für C1-C2, 138.6(2) pm für C2-C3 und 141.6(2) pm für C1-C6 den Bindungslängen im freien Liganden und in **2**(CuI). Der Cyanid-Ligand ist end-on über das C-Atom an das Kupfer koordiniert, wobei der Cu1-C17-N7-Winkel $177.9(5)^\circ$ beträgt. Die Bindung Cu1-C17 hat dabei eine Länge von 186.6(7) pm. Der C17-N7-Abstand beträgt 115.9(2) und liegt im charakteristischen Bereich für an das Kupfer koordinierte CN-Anion^[99].

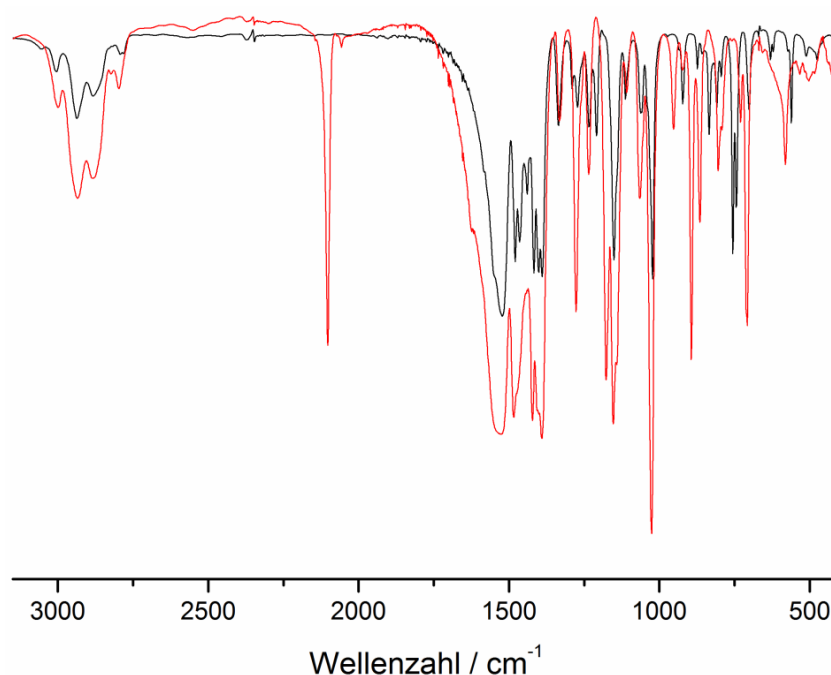


Abb. 47 : IR-Spektren von **2**(CuI) (schwarz) und **2**(CuCN) (rot) in CsI.

Das Vorhandensein des CN-Liganden wird auch durch IR-Untersuchungen bestätigt. So konnte bei $\tilde{\nu} = 2099 \text{ cm}^{-1}$ die Streckschwingung der CN-Dreifachbindung beobachtet werden. Die Bande der Streckschwingung der C-N_{lmin}-Doppelbindung der Verbindungen **2**(CuI) und **2**(CuCN) ist aufgrund der Koordination an die Cu(I)-Zentren leicht zu den niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Ist diese Schwingung in **2** bei 1559 cm^{-1} zu detektieren, wird sie in den Komplexen **2**(CuI) und **2**(CuCN) bei 1525 cm^{-1} und 1526 cm^{-1} vorgefunden. Interessanterweise liegt **2**(CuCN) monomer vor und stellt somit ein seltenes Beispiel eines dreifach-koordinierten Cu(I)-Cyanid-Komplexes dar, welcher keine polymere Struktur aufweist, was für Cu(I)-Cyanid-Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden meistens der Fall ist^[100].

Nach der erfolgreichen Synthese der einkernigen Komplexe **2**(CuI) und **2**(CuCN) wurde **2**(CuI) als Reaktand für die Umsetzung mit **1**(CuI)₂ in Anwesenheit von Iod ausgewählt. Die Syntheseroute zu dem angestrebten trinukleare Komplex (mit $n = 1$) ist in Abb. 45 gezeigt. Dabei ist es natürlich vorstellbar, dass auch oligomere und polymere Strukturen (Extremfall : $n = \infty$) sich bilden können. Allerdings führte die Umsetzung nicht zu dem gewünschten Produkt. Der bei der Reaktion von zwei Äquivalenten **2**(CuI) mit einem Äquivalent **1**(CuI)₂ und drei Äquivalenten I₂ in Acetonitril bei Raumtemperatur ausgefallene Feststoff konnte als die polymere Verbindung $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\mathbf{2I}_3]\}_n$ mittels EA und Messung der Elementarzelle der Kristalle identifiziert werden^[85,86]. Der einkernige Komplex **2**(CuI) blieb dabei in Lösung. Die Bildung des Polymeren $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\mathbf{2I}_3]\}_n$ wird also bevorzugt. Die Variation der Polarität des Lösungsmittels sowie Änderung des Reaktandenverhältnisses und der Reaktionstemperatur könnten die Entstehung der monomeren und oligomeren Strukturen der Zusammensetzung $\{[\mathbf{2}(\text{CuI})]_2[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]_n\}[\mathbf{mI}_3]$ (mit $n = 1-\infty$, $m = 2n$) begünstigen.

1.2.2 Chemie des Liganden **1** in Anwesenheit von Ag(I)-Halogeniden

1.2.2.1 Umsetzungen von Silberhalogeniden mit **1**

Die Möglichkeit polymeres $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ mittels Oxidation zu erhalten, motivierte dazu das Koordinationsverhalten von **1** auch mit Silber-Ionen mit dem Ziel der Synthese polymerer Strukturen zu untersuchen. Die Untersuchung des Redox-Verhaltens der synthetisierten Ag(I)-Komplexe sowie der Einfluss des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf stehen ebenfalls im Mittelpunkt des Interesses. Es sind bereits polymere Koordinationsverbindungen der Zusammensetzung $\{[\mathbf{1}\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ und $\{[\mathbf{1}\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ bekannt, in denen organische Einheiten von **1** durch Ag^+ -Ionen verbunden sind. Diese Komplexe, die als 1D-Ketten vorliegen, wurden mittels Umsetzung von **1** mit AgPF_6 bzw. AgBF_4 erhalten^[78]. In dieser Arbeit wurde als Ag-Ionen-Quelle die Silberhalogenide Silber(I)-Halogeniden AgCl , AgBr und AgI ausgewählt. Der redox-aktive Ligand **1** wurde dabei in verschiedenen Lösungsmitteln mit diesen Salzen umgesetzt. Die Polarität des Reaktionsmediums spielt dabei eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Produkte, wie es im Weiteren noch gezeigt werden wird. Die Reaktionen wurden in Toluol ($\epsilon = 0.22$), Acetonitril ($\epsilon = 0.50$) und Methanol ($\epsilon = 0.73$) durchgeführt^[101].

Es ist bekannt, dass Imin-Stickstoffatome der Guanidin-Gruppen an Ag(I)-Ionen koordinieren und dabei lineare Geometrie annehmen^[102]. Durch Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten AgCl wird aufgrund des Bisswinkels des Liganden trigonal-planare Geometrie am Metallzentrum des resultierenden Komplexes vermutet. Die Reaktion wurde in Toluol bei 90°C durchgeführt. Der Komplex $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ konnte mit einer Ausbeute von 77% als blass-gelbes Pulver erhalten werden. Kristalle konnten aus konzentrierter Toluol-Lösung erhalten werden. Die Kristallstruktur von $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$, das monomer vorliegt, ist in Abb. 48 dargestellt.

$\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ kristallisiert monoklin in Form farbloser Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/c$. Jedes Ag-Ion ist von zwei Imin-Stickstoffatome der Tetramethylguanidin-Gruppen und dem Chlorid-Liganden umgeben. Mit der Winkelsumme $\sum\alpha = 359.89^\circ$ ist das Ag-Zentrum trigonal umgeben aber nicht regelmässig trigonal-planar koordiniert, da der Winkel N1-Ag1-N4 mit $75.0(8)^\circ$ durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben wird.

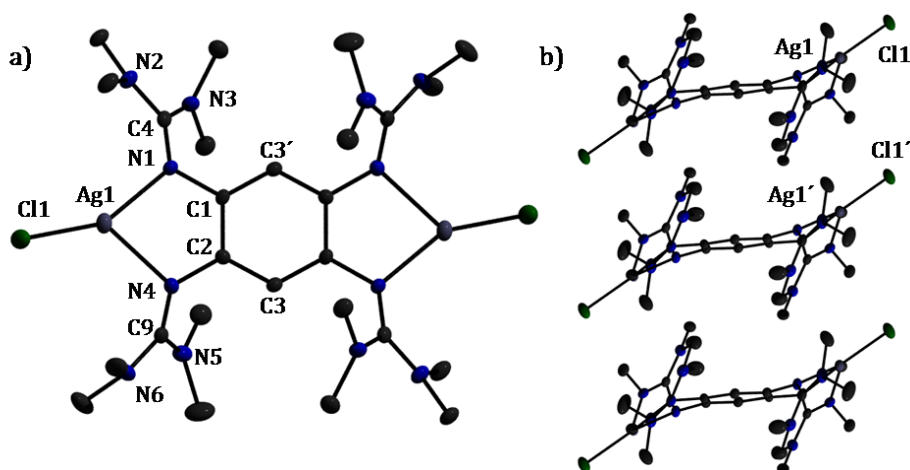


Abb. 48 : a) Kristallstruktur von $1(\text{AgCl})_2$ und b) Packung von $1(\text{AgCl})_2$ im Kristall. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Die Ag-Atome, die 838.7(2) pm voneinander entfernt und *trans* bezüglich der C_6 -Benzol-Ebene angeordnet sind, liegen allerdings nicht in der C_6 -Benzol-Ebene und ragen aus dieser mit einem Winkel von 27.5(9)° heraus. Die Guanidin-Gruppen, am C1 und C2 stehen *cis* zueinander aber *trans* zu den gegenüberliegenden Guanidin-Gruppen. Die N1-N2-N3-Ebene ist gegenüber der N1-C1-C2-N4-Ebene um 49.8(6)° gedreht. Etwas grösser ist der Winkel zwischen der N4-N5-N6- und der N1-C1-C2-N4-Ebene. Hier beträgt er 56.1(9)°. Diese Anordnung ist eine Folge der Packung von $1(\text{AgCl})_2$ im Kristall. Wie Abb. 48 b) zeigt, liegen die einzelnen Moleküle von $1(\text{AgCl})_2$ mit einer Entfernung von 732.6(0) pm gestapelt übereinander. Es kristallisiert ein Toluol-Molekül pro $1(\text{AgCl})_2$ mit aus. Toluol-Moleküle sind dabei im Kristall zwischen den Stapeln eingelagert.

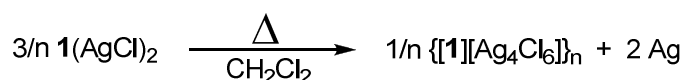
Die N1-Ag1- und N4-Ag1-Abstände sind mit 226.3(2) pm und 232.9(2) pm nicht identisch. Die an das Metallzentrum koordinierenden Stickstoffatome sind 279.8(2) pm voneinander entfernt. Die Bindungslänge zum Chlorid-Liganden weist mit 237.1(1) pm den grössten Metall-Ligand-Abstand in $1(\text{AgCl})_2$ auf. Die Entfernung vom Ag1-Atom zum Chlorid-Liganden des nächsten $1(\text{AgCl})_2$ -Moleküls Cl1' ist mit 679.3(8) pm mehr als doppelt so gross wie der Abstand Ag1-Cl1. Die Bindungslängen N1-C4 und N4-C9 sind mit 131.5(2) pm und 130.9(4) pm im Vergleich zum freien **1** um 2.7(5) pm bzw. 1.8(4) pm aufgrund der Koordination an das Ag1-Atom verkürzt. Die Abstände C4-N2 und C4-N3 haben für C-N-Einfachbindungen charakteristische Werte von 136.4(3) pm und

137.0(4) pm^[84]. Aufgrund der Bindungslängen im C₆-Benzolring ist von einem neutralen Liganden **1** im Komplex **1**(AgCl)₂ auszugehen. Die Werte der Bindungslängen bewegen sich im Bereich von 139.2(4) pm bis 141.6(4) pm und weichen somit nur geringfügig von den im unkoordinierten **1** vorgefundenen C-C-Abständen ab^[83]. Weitere ausgewählte strukturelle Parameter sind in der Tabelle 6 angegeben.

Bindung		Bindung	
C1-C2	141.6(4)	N1-C1	142.4(3)
C2-C3	139.5(4)	N4-C2	141.4(3)
C1-C3'	139.2(4)	N1-C4	131.5(2)
Ag1-N1	226.3(2)	N4-C9	130.9(4)
Ag1-N4	232.9(2)	N2-C4	136.4(3)
Ag1-Cl1	237.1(1)	N3-C4	137.0(4)
Ag1-Cl1'	679.3(8)	N1...N4	279.8(2)
Cl1-Cl1'	732.6(0)	Ag1...Ag1'	732.6(0)
Winkel		Winkel	
N1-Ag1-N4	75.0(8)	C1-N1-Ag1	110.9(5)
C1-N1-C4	119.0(2)	C2-N4-Ag1	129.0(3)
C2-N4-C9	122.0(2)	N1-C4-N2	119.9(2)
N1-Ag1-Cl1	153.8(2)	N2-C4-N3	114.8(2)
N4-Ag1-Cl1	131.0(2)	N1-C4-N3	125.3(2)

Tabelle 6 : Ausgewählte strukturelle Parameter von **1**(AgCl)₂. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der Methyl-Protonen der Tetramethylguanidin-Gruppen und der Aromaten-Protonen bei δ = 2.76 ppm und δ = 5.44 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 48 zu 2 zu finden. Die Methyl-Protonen sind dabei im Vergleich zum freien **1** mit Δδ = 0.10 ppm tieffeld- und die Aromaten-Protonen mit Δδ = 0.15 ppm hochfeldverschoben. **1**(AgCl)₂ liegt als ein in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol, n-Hexan) schwer löslicher Feststoff vor. Dies verhinderte auch die Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren. Allerdings lässt sich **1**(AgCl)₂ in polaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ unter Zufuhr von Wärme lösen. Dabei verfärbt sich die Lösung grün, was auf Oxidation des Liganden hindeutet. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels konnten Kristalle für die RSA-Messung erhalten werden. In der Tat findet eine Reaktion nach dem Schema 8 zu einer polymeren Verbindung {[**1**][Ag₄Cl₆]·2CH₂Cl₂]_n statt.



Schema 8 : Umsetzung von **1**(AgCl)₂ zu {[**1**][Ag₄Cl₆]·2CH₂Cl₂]_n in CH₂Cl₂.

Bei der Reaktion wird der in $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ noch neutral vorliegende Ligand $\mathbf{1}$ zu einem zweifach geladenen kationischen Liganden $\mathbf{1}^{2+}$ oxidiert. Dies wird durch die Aufnahme von jeweils einem Elektron durch die Ag^+ -Ionen ermöglicht, die dabei zum elementaren Silber reduziert werden. Die Redox-Vorgänge haben eine dramatische Veränderung der Koordinationssphäre von Ag-Atomen zur Folge. Die trigonal-planare Koordination im monomeren $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ wird zugunsten der Ausbildung von $[\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ -Clustern in einer nunmehr polymeren Verbindung aufgegeben. Es bilden sich 1D-Ketten, in denen sich der zweifach positiv geladene Ligand $\mathbf{1}^{2+}$ mit den zweifach negativ geladenen $[\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ -Clustern abwechselnd aneinander reihen. Die Darstellung der Kristallstruktur von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ ist in Abb. 49 zu sehen.

Diese Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. In den $[\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ -Clustern sind zwei verschiedene Arten von Ag-Zentren vorzufinden. Die Ag-Atome Ag1 und $\text{Ag1}'$, die an die beiden Imin-Stickstoffatome des Liganden $\mathbf{1}^{2+}$ und an die drei Chlorid-Ionen innerhalb des Clusters gebunden und somit Koordinationszahl von fünf aufweisen. Die Koordinationsgeometrie kann aufgrund des Winkel-Struktur-Parameters $\tau = 0.06$ als nahezu ideale quadratische Pyramide bezeichnet werden^{2[103]}. Die apikale Position besetzt das Cl1 -Atom. Die Winkel N1-Ag1-Cl2 und $\text{N4-Ag1-Cl2}'$ betragen $145.7(3)^\circ$ und $149.5(5)^\circ$. Der N1-Ag1-N4 -Winkel wird durch den Liganden-Bisswinkel vorgegeben und hat einen Wert von $66.1(5)^\circ$. Die Abstände Ag1-N1 und Ag1-N4 sind mit $240.2(2)$ pm und $245.8(2)$ pm im Vergleich zu den Bindungslängen Ag1-N1 ($226.3(2)$ pm) und Ag1-N4 ($232.9(2)$ pm) im $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ um mehr als 10 pm verlängert. Dies ist einerseits auf die veränderte Koordinationsgeometrie am Ag1 -Zentrum von drei auf fünf, andererseits auf die veränderte elektronische Verhältnisse im nunmehr als Dikation vorliegenden Liganden $\mathbf{1}^{2+}$ zurückzuführen. Durch die Oxidation ist die Basizität des Liganden gesunken, wodurch die Elektronendichte der N1-Ag1 - bzw. N4-Ag1 -Bindung reduziert wurde. Daneben liegen die Silber-Atome Ag2 und $\text{Ag2}'$ vor, welche nur von Chlorid-Ionen umgeben sind und Koordinationszahl drei haben. Da die Summe der Umgebungswinkel $\sum \varphi = 359.80^\circ$ beträgt, liegt nahezu ideal planare Umgebung der Ag2 - und $\text{Ag2}'$ -Atome vor. Die Winkel $\text{Cl2-Ag2}'\text{-Cl3}'$, $\text{Cl3}'\text{-Ag2}'\text{-Cl1}'$ und $\text{Cl1}'\text{-Ag2}'\text{-Cl2}$ weichen mit Werten von $127.3(0)^\circ$, $135.9(3)^\circ$ und $96.5(7)^\circ$ von dem idealen Winkel $\varphi = 120^\circ$ der trigonal-planaren Koordination ab und es liegt somit

² $\tau = (\alpha - \beta)/60^\circ$ mit $\alpha, \beta =$ grösste Winkel.

verzerrte trigonal-planare Koordination der Chlorid-Ionen an den Ag²- und Ag^{2'}-Zentren vor. Der Abstand zwischen den an die Imin-Stickstoffatome koordinierten Ag¹- und Ag^{1'}-Atomen beträgt 311.9(9) pm. Die beiden Silber-Atome, die an den Liganden koordiniert sind, haben einen Abstand von 889.0(3) pm und liegen beinahe in der C₆-Benzol-Ebene. Die Aromatizität innerhalb des Bezolrings ist aufgehoben.

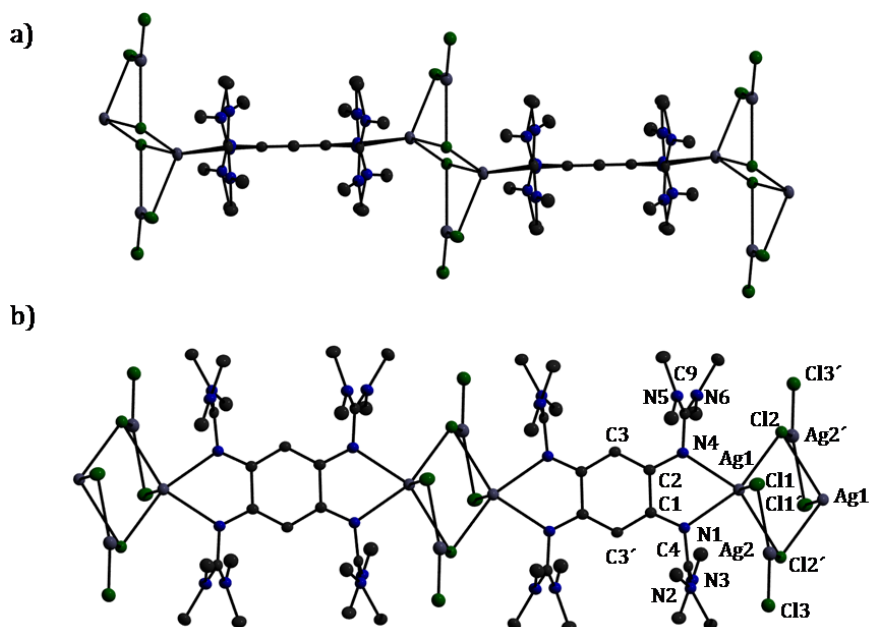


Abb. 49 : a) Seitenansicht und b) Draufsicht der Kristallstruktur von $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

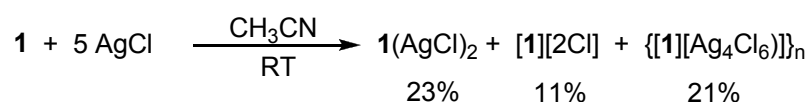
So weist der Abstand C1-C2 einen Wert von 150.8(4) pm auf und entspricht somit einem Abstand zwischen zwei sp_3 -hybridisierten C-Atomen. Die Bindungen C2-C3 und C3-C1' sind mit 139.6(9) pm und 139.1(8) pm fast identisch. Es kann also eine bis-allylartige Struktur innerhalb des C₆-Ringes angenommen werden. In polymeren Verbindungen, in denen die zweifach oxidierten Liganden 1^{2+} nur über Ag(I)-Atome verbunden sind, wurden ähnliche Bindungslängen vorgefunden^[104]. Die Bindungen N1-C1 und N4-C2 weisen eine Länge von 132.7(4) pm und 131.7(4) pm auf und sind im Vergleich zum freien **1**, wo diese Bindungen 141.4(4) pm und 142.3(4) pm lang sind, deutlich verkürzt. Somit ist die Ladung sowohl über den C₆-Ring als auch über die C-N_{imin}-Bindungen delokalisiert. Die N1-N2-N3-Ebene der Tetramethyl-Guanidingruppe steht mit 83.3(9)° fast senkrecht zu der N1-C1-C2-N4-Ebene. Alle vier Guanidineinheiten sind gegenüber dem C₆-Ring in der selben Weise ausgerichtet. Diese Geometrie wird durch die sich

zwischen den 1^{2+} -Einheiten befindende voluminösen $[\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ -Cluster und das mit auskristallisierte Lösungsmittel CH_2Cl_2 erzwungen. Die Entfernung zwischen den Stickstoffatomen N1 und N4 beträgt 265.2(1) pm und ist durch Koordination an Ag1-Atom deutlich verkürzt. Die 1^{2+} -Einheiten sind koplanar zueinander ausgerichtet, wobei jede weitere Einheit um ca. 100 pm tiefer als die vorhergehende versetzt ist und somit eine stufenartige Geometrie innerhalb des Stranges vorliegt.

Bindung		Bindung	
C1-C2	150.8(4)	N1-C1	132.7(4)
C2-C3	139.6(9)	N4-C2	131.7(4)
C1-C3'	139.1(8)	N1-C4	137.8(4)
Ag1-N1	240.2(2)	N4-C9	137.5(4)
Ag1-N4	245.8(2)	N2-C4	133.9(5)
Ag1-Cl1	262.2(6)	N3-C4	133.5(5)
Ag1-Cl2	280.0(8)	Ag2-Cl3	241.6(3)
Ag1-Cl2'	264.6(7)	Ag1...Ag1	889.0(3)
Ag2-Cl1	248.1(3)	N1...N4	265.2(1)
Ag2-Cl2	259.5(0)	Ag1...Ag1'	311.9(9)
Winkel		Winkel	
N1-Ag1-N4	66.1(5)	C1-N1-Ag1	121.8(1)
N1-Ag1-Cl1	115.2(1)	N2-C4-N3	121.7(2)
N1-Ag1-Cl2	145.7(3)	N1-C4-N3	118.2(2)
N1-Ag1-Cl2'	86.27(6)	N1-C4-N2	119.9(2)
C1-N1-C4	118.2(2)	C2-N4-C9	120.1(2)

Tabelle 7 : Ausgewählte strukturelle Parameter von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Führt man die Umsetzung von AgCl mit dem Liganden **1** in einem polareren Medium z. B. Acetonitril durch, so hat dies Entstehung von drei verschiedenen Produkten zur Folge. Neben dem neutralen Komplex $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ entsteht die polymere Verbindung $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6] \cdot 4\text{CHCl}_3\}_n$ und $[\mathbf{1}][2\text{Cl}]$ wie es im Schema 9 gezeigt ist.



Schema 9 : Umsetzung von **1** mit AgCl in Acetonitril bei RT.

Der neutrale Komplex $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ fällt mit einer Ausbeute von 23% während der Reaktion als Feststoff aus und kann somit mechanisch von den anderen beiden Produkten abgetrennt werden. Die Produkte $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6] \cdot 4\text{CHCl}_3\}_n$ und $[\mathbf{1}][2\text{Cl}]$, die mit Ausbeuten von 11% und 21% anfallen bleiben dabei in Lösung und können über fraktionierte

Kristallisation in Chloroform voneinander getrennt werden. $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 4CHCl_3\}_n$ fällt dabei als braun-roter, $[1][2Cl]$ als grüner kristalliner Feststoff an. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind in den Abbildungen 50 und 51 dargestellt.

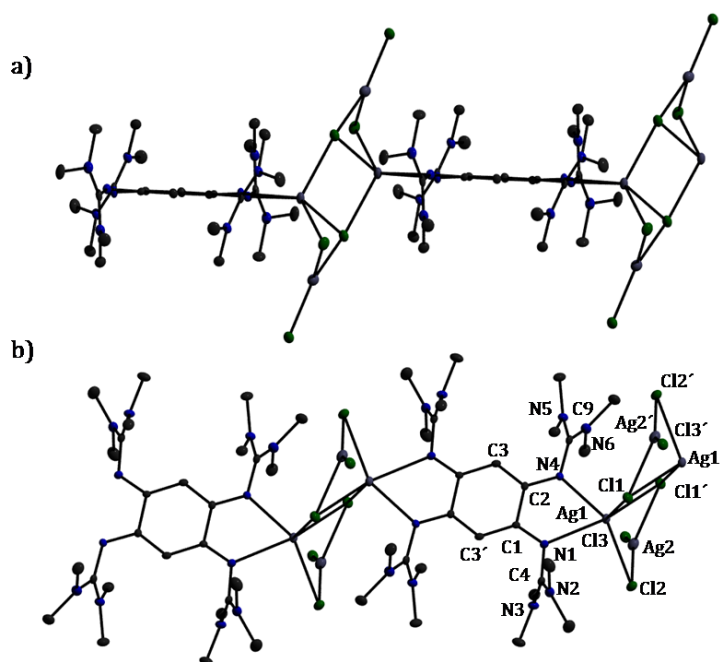


Abb. 50 : a) Seitenansicht und b) Draufsicht der Kristallstruktur von $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 4CHCl_3\}_n$. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Die Verbindung $1(AgCl)_2$ konnte aufgrund der charakteristischen Verschiebung der Methyl- und Aromaten-Protonen, die Signale bei $\delta = 2.76$ ppm und $\delta = 5.44$ ppm aufweisen, mittels 1H -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse identifiziert werden.

Die polymere Verbindung $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 4CHCl_3\}_n$ weist abgesehen von mit auskristallisiertem Lösungsmittel die gleiche Zusammensetzung auf wie das bereits beschriebene $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$. In beiden sind die zweifach geladenen Einheiten von 1^{2+} durch zweifach negativ geladenen $[Ag_4Cl_6]^{2-}$ -Cluster verbunden. Allerdings ergeben sich aufgrund von Lösungsmittelmolekülen im Kristall sowohl bei dem Liganden als auch bei dem $[Ag_4Cl_6]^{2-}$ -Cluster geringfügige Abweichungen im Vergleich zum $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$. Die ausgewählten Bindungslängen und Winkel sind in der Tabelle 8 aufgeführt. $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 4CHCl_3\}_n$ kristallisiert ebenfalls monoklin allerdings in der Raumgruppe $P2_1/c$. Auffalend ist, dass die an den Liganden gebundene Silber-Atome nun in der C_6 -Ringebene liegen. Die Entfernung zwischen diesen beträgt 891.1(9) pm und ist um ca. 2 pm länger als in $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$.

Bindung		Bindung	
C1-C2	150.6(5)	N1-C1	132.7(4)
C2-C3	139.8(5)	N4-C2	131.7(4)
C1-C3'	140.0(5)	N1-C4	137.8(4)
Ag1-N1	242.9(3)	N4-C9	137.5(4)
Ag1-N4	243.3(3)	N2-C4	133.9(5)
Ag1-Cl1	256.3(9)	N3-C4	133.5(5)
Ag1-Cl2	272.1(5)	Ag2-Cl3	241.0(4)
Ag1-Cl1'	280.2(2)	Ag1...Ag1	891.1(9)
Ag2-Cl2	265.8(9)	N1...N4	278.2(8)
Ag2-Cl1'	244.9(8)	Ag1...Ag1'	351.8(6)
Winkel		Winkel	
N1-Ag1-N4	66.3(0)	C1-N1-Ag1	113.0(5)
N1-Ag1-Cl1	113.6(3)	N2-C4-N3	121.6(3)
N1-Ag1-Cl1'	145.1(8)	N1-C4-N3	120.8(3)
N1-Ag1-Cl2	88.41(7)	N1-C4-N2	117.4(3)
C1-N1-C4	122.0(3)	C2-N4-C9	119.9(3)

Tabelle 8 : Ausgewählte strukturelle Parameter von $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 4CHCl_3\}_n$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Die Bindungen Ag1-N1 und Ag1-N4 sind mit 242.9(3) pm und 243.3(3) pm fast identisch, weichen aber von den Werten, die in $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$ vorgefunden werden, geringfügig ab. Sowohl die Werte der N1-C1-, N4-C2-Bindungen als auch die C-C-Abstände im C₆-Ring stimmen mit den bereits vorgefundenen Werten überein. Es liegt bei $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 4CHCl_3\}_n$ also ebenfalls eine bisallyl-artige Struktur innerhalb des Benzol-Ringes vor. Eine weitere Abweichung ist bei den Tetramethylguanidin-Gruppen festzustellen. So sind zwar die Abstände innerhalb der Guanidin-Gruppe identisch mit denen in $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$, doch ist die Ausrichtung dieser Gruppen bezüglich der N1-C1-C2-N4-Ebene eine andere. Die Winkel zwischen der N1-C1-C2-N4- und der N1-N2-N3-Ebene beträgt 65.6(1)° und 81.9(1)° für N4-N5-N6, während bei $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$ alle Guanidin-Gruppen mit einem Winkel von 83.3(9)° gegenüber der N1-C1-C2-N4-Ebene geneigt sind. Weitere Unterschiede sind innerhalb des $[Ag_4Cl_6]^{2-}$ -Clusters zu finden. Ag1 ist von zwei Imin-Stickstoffatomen der Tetramethylguanidin-Gruppen des Liganden und von drei Chlorid-Liganden umgeben. Der Winkel-Struktur-Parameter τ hat einen Wert von 0.01 und es liegt somit eine ideale quadratische Pyramide vor. Die apikale Position wird vom Cl1-Atom besetzt. Die Atome Cl1, Cl2 und Cl1' sind 256.3(9) pm, 272.1(5) pm und 280.2(2) pm vom Ag1-Atom entfernt und weichen von den Werten in $\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$ ab. Ag2 bzw. Ag2' liegen dreifach koordiniert vor. Mit den Bindungslängen von 265.8(9) pm für Ag2-Cl2,

244.9(8) pm für Ag2-Cl1' und 241.0(3) pm für Ag2-Cl3 unterscheiden sich geringfügig die Bindungsverhältnisse der AgCl₃-Einheit in {[1][Ag₄Cl₆]·4CHCl₃}_n von der in {[1][Ag₄Cl₆]·2CH₂Cl₂}_n vorgefundenen. Auch die Entfernung der Silber-Atome innerhalb des [Ag₄Cl₆]²⁻-Clusters, die aber an verschiedene Ligand-Einheiten gebunden sind, ist deutlich vergrößert. Hat der Ag1-Ag1'-Abstand in {[1][Ag₄Cl₆]·2CH₂Cl₂}_n einen Wert von 311.9(9) pm, weist er aufgrund der veränderten Geometrie in {[1][Ag₄Cl₆]·4CHCl₃}_n einen Wert von 351.8(6) pm auf. Keine Unterschiede sind bei dem Winkel N1-Ag1-N4 zu finden, der in beiden Verbindungen 66.3(0)° bzw 66.1(5)° beträgt und durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben wird.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der Methyl-Protonen und der Aromaten-Protonen des oxidierten Liganden bei δ = 3.10 ppm und δ = 4.91 ppm zu sehen. Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit in gängigen deuterierten Lösungsmitteln leider nicht aufgenommen werden.

Das dritte Produkt der Umsetzung von AgCl mit **1** ist [1][2Cl], welches das Chlorid-Salz des zweifach oxidierten Liganden **1**²⁺ darstellt. [1][2Cl] kristallisiert orthorombisch in der Raumgruppe Pca2₁. Die Kristallstruktur ist in der Abb. 51 dargestellt. Die Bindungsverhältnisse im kationischen Teil der Verbindung entsprechen denen im [1][2I₃], das bereits als Oxidationsprodukt der Umsetzung von **1** mit Iod erhalten und vollständig charakterisiert wurde^[83].

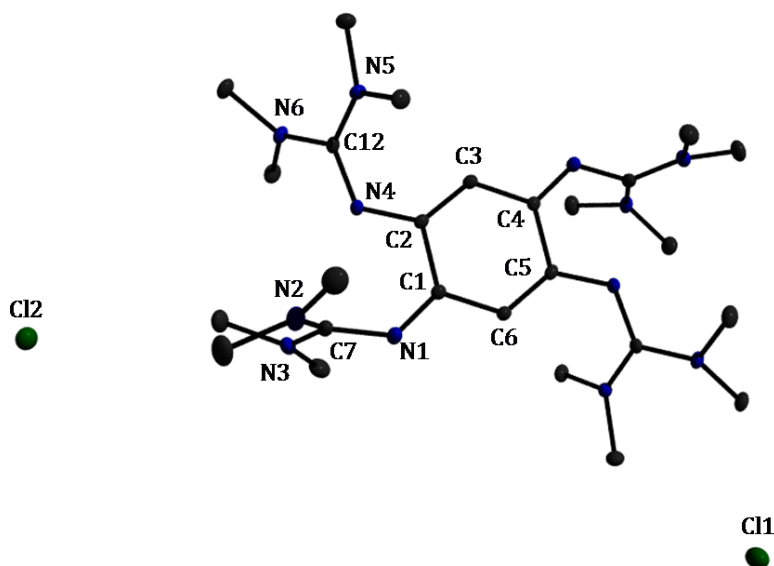
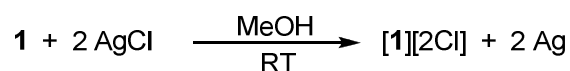


Abb. 51 : Kristallstruktur von [1][2Cl]. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Führt man die Umsetzung von AgCl mit **1** in Methanol aus, so wird nur das Produkt **[1][2Cl]** in 70%-iger Ausbeute erhalten. Da Methanol ein polareres Lösungsmittel als Acetonitril darstellt, wird in diesem Medium die Elektronenübertragungsreaktion begünstigt und man erhält den vollständig oxidierten Liganden, der als Dikation vorliegt und elementares Silber, das als graues Pulver während der Reaktion anfällt^[105]. Die Reaktionsgleichung ist im Schema 10 dargestellt.

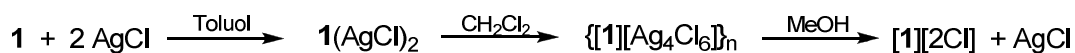


Schema 10 : Umsetzung von **1** mit AgCl in Methanol bei RT.

Die chemische Verschiebung der Methyl- und Aromaten-Protonen liegt in dem für den oxidierten Liganden **1**²⁺ charakteristischen Bereich und zwar bei $\delta = 2.76$ ppm und $\delta = 5.44$ ppm. Das Intensitätsverhältnis lässt auf Vorhandensein von 2 aromatischen Protonen und 48 Methyl-Protonen schließen. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum werden die Signale in weitgehender Übereinstimmung mit denen von **[1][2I₃]** vorgefunden. Im MS-FAB⁺-Spektrum konnten die Peaks bei $m/z = 265.3$ und $m/z = 530.3$ mit Intensitäten von 100% und 56% identifiziert werden, die **[1]**²⁺ und **[1]**⁺ zugeordnet werden können.

Beim Versuch $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ in Methanol zu lösen wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Die rötlich-braunen Kristalle lösten sich mit grüner Farbe in dem Lösungsmittel auf. Dieser Vorgang wurde durch Ausfallen eines gelblichen Feststoffes begleitet. Jener lässt sich im verdünnten Ammoniak lösen und mit verdünnter Salpetersäure wieder ausfällen^[106]. Desweiteren finden sich laut Elementaranalyse keine signifikanten Anteile der Elemente C, H und N, was den Schluss zulässt, dass es sich bei dem Niederschlag um Silberchlorid handelt. Das ¹H-NMR-Spektrum der eingedampften Lösung in CD₂Cl₂ zeigt zwei Singulets mit einem Verhältnis von 2 zu 48 mit den chemischen Verschiebungen $\delta = 5.44$ ppm und $\delta = 2.76$ ppm. Diese entsprechen genau den Verschiebungen des oxidierten Liganden **1**²⁺. Desweiteren sind im MS-ESI⁺-Spektrum die Peaks bei $m/z = 530.3$ und $m/z = 565.6$ zu sehen, die den Teilchen **[1]**⁺ und **[1+Cl]**⁺ zugeordnet werden können. Der Molpeak von **[1]**²⁺ taucht bei $m/z = 265.3$ mit einer Intensität von 100% auf. Ausgehend von **1** und AgCl lässt sich folgende, im Schema 11 gezeigte, Reaktionssequenz aufstellen. So liegt zunächst nach Koordination von AgCl an **1** eine monomere Verbindung **1(AgCl)₂** vor, die in Dichlormethan zu der polymeren Verbindung $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$, in welcher $[\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten immer

noch an den Liganden gebunden sind, oxidiert wird. In einem weiteren Schritt wird die Kette aufgebrochen und der Ligand liegt in Form eines unkoordinierten Dikations $\mathbf{1}^{2+}$ in Lösung vor. Die $[\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten zerfallen ebenfalls zu Cl^- und AgCl . Der letzte Schritt wird durch das Lösen von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ in Methanol erreicht.



Schema 11 : Reaktionssequenz der Bildung eines monomeren und eines polymeren Ag-Komplexes mit anschliessender Auflösung der polymeren Struktur.

Die analog durchgeführte Reaktion von AgBr mit $\mathbf{1}$ in Acetonitril führte überraschenderweise nicht zur Bildung eines Produktgemisches, sondern zum Entstehen nur einer Verbindung der Zusammensetzung $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$. Auch unter harschen Bedingungen war die Bildung nur eines Produktes die Folge. $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ fällt aus der Reaktionslösung als blass-gelber Feststoff aus. Die Ausbeute beträgt dabei 91%. Eine weitere Besonderheit resultiert aus der polymeren Natur des Produktes, das als 1D-Kette vorliegt. Die neutrale Ligandeneinheiten sind über ebenfalls neutrale Ag_2Br_2 -Einheiten verbrückt. Hier zeigt sich deutlich, dass die Natur des Anions einen grossen Einfluss auf die Struktur des gebildeten Produktes ausübt. Während bei den Synthesen von $\{[\mathbf{1}\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ und $\{[\mathbf{1}\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ Silber(I)-Ionen unter anderem als Oxidationsmittel fungieren und die Oxidation von $\mathbf{1}$ zum Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ ermöglichen, wird dieses Verhalten im Fall von AgBr nicht beobachtet^[78]. Der Ligand liegt weiterhin neutral vor und ist über Ag_2Br_2 -Einheiten mit dem nächsten Ligand innerhalb der 1D-Kette verbunden. Die Reaktion von $\mathbf{1}$ mit AgCl lieferte wie bereits erwähnt ein monomeres Produkt der Zusammensetzung $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$. Mögliche Erklärung für das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Silbersalze AgCl und AgBr gegenüber $\mathbf{1}$ ist, dass der mit 185 pm grössere Van-der-Waals-Radius des Bromid-Ions im Vergleich zum Chlorid-Ion, dessen Van-der-Waals-Radius 175 pm beträgt, eher die Verbrückung zwischen zwei Ag-Zentren ermöglicht^[107]. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels einer konzentrierten Acetonitril-Lösung von $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ konnten Kristalle für die kristallographische Untersuchungen erhalten werden. Ausschnitte aus der Kette und der Packung im Kristall sind in Abb. 52 dargestellt. Die farblose polymere Verbindung $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es kristallisieren zwei Moleküle Acetonitril pro Molekül $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ mit aus.

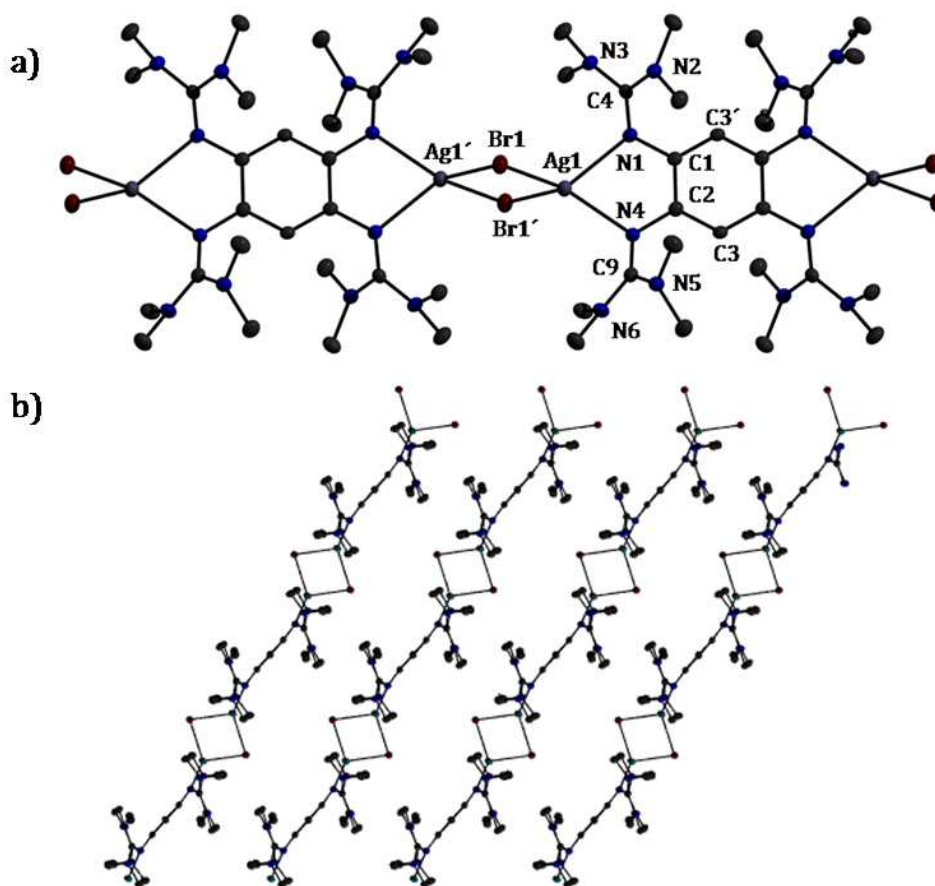


Abb. 52 : a) Kristallstruktur von $[1(\text{AgBr})_2]_n$. b) Packung von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ im Kristall. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Sowohl die C-C-Abstände im C_6 -Ring des Liganden, die Werte um 140 pm aufwiesen, als auch die N1-C1- und N4-C2-Abstände stimmen weitgehend mit denen im unkoordinierten **1** überein. Die Aromatizität innerhalb des Benzolringes ist wie in $1(\text{AgCl})_2$ nicht aufgehoben und die Tetramethylguanidin-Gruppen sind über C-N-Einfachbindungen mit dem C_6 -Ring verbunden. Auch die Längen der Bindungen N1-C4 und N4-C9 weisen nur eine geringfügige Verlängerung um ca. 2 pm im Vergleich zum unkoordinierten **1** auf und entsprechen somit C-N-Doppelbindungen. Die an das selbe Ag-Atom koordinierten Guanidin-Gruppen stehen *cis* zueinander aber *trans* zu den gegenüberliegenden Guanidin-Gruppen desselben Liganden. Der Winkel zwischen der Fläche N1-C1-C2-N4 und den Flächen N1-N2-N3 und N4-N5-N6 beträgt $50.0(9)^\circ$ und $57.0(1)^\circ$. Allerdings liegen die Imin-Stickstoffatome der Tetramethylguanidin-Gruppe nicht in der C_6 -Ebene. Die durch die Atome N1, C1, C2 und N4 aufgespannte Fläche weicht um $5.0(9)^\circ$ von der C_6 -Ebene ab. Dieser Trend setzt sich auch bei dem

koordinierten Metall fort. Hier ist das Ausmass der Abweichung der N1-Ag1-N4-Ebene gegenüber der C₆-Ebene mit 18.3(3)° noch deutlicher. Dieser Wert ist aber kleiner als der in **1**(AgCl)₂ mit 27.5(9)° vorgefundene. Die an den selben Liganden koordinierten Ag-Atome, die 861.6(9) pm voneinander entfernt sind, stehen dabei *trans* zueinander.

Bindung		Bindung	
C1-C2	140.7(3)	N1-C1	140.9(3)
C2-C3	140.0(3)	N4-C2	141.0(3)
C1-C3'	139.3(3)	N1-C4	130.9(3)
Ag1-N1	236.0(2)	N4-C9	133.2(3)
Ag1-N4	233.8(2)	N2-C4	138.3(3)
Ag1-Br1	273.2(3)	N3-C4	136.5(3)
Ag1-Br1'	268.4(7)	N1...N4	278.2(8)
Ag1'-Br1	273.2(3)	Ag1...Ag1'	347.3(2)
Ag1-Ag1	861.6(9)	Br1...Br1'	415.7(3)
Winkel		Winkel	
N1-Ag1-N4	72.6(3)	C1-N1-Ag1	113.0(5)
Br1-Ag1-Br1'	100.2(5)	C2-N4-Ag1	113.5(5)
Ag1-Br1-Ag1'	79.7(5)	N1-C4-N2	126.0(2)
N1-Ag1-Br1	106.9(6)	N2-C4-N3	114.9(2)
N4-Ag1-Br1'	124.5(9)	N1-C4-N3	119.1(2)
C1-N1-C4	121.0(2)	C2-N4-C9	120.3(2)

Tabelle 9 : Ausgewählte strukturelle Parameter von **[1**(AgBr)₂]_n. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

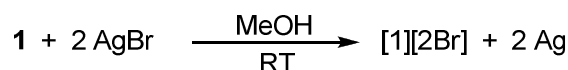
Die Bindungslängen zwischen den Atomen N1 und N4 zum Ag1-Zentrum sind mit 236.0(2) pm und 233.8(2) pm deutlich kürzer als in der ebenfalls polymeren Verbindung **{[1][Ag₄Cl₆]·2CH₂Cl₂}_n**, in der Ligand **1** als Dikation vorliegt und über [Ag₄Cl₆]²⁻-Cluster verbrückt ist. Die Verkürzung der Bindung ist auf die Abwesenheit der positiven Ladung innerhalb des Liganden zurückzuführen. Die Basizität von **1** ist nicht herabgesetzt, was zu einer höheren Elektronendichte innerhalb der Bindungen und somit einem kürzeren Abstand führt. Die Ag1-Br1- und Ag1-Br1'-Abstände unterscheiden sich um ca. 5 pm. Die Brom-Atome innerhalb der Ag₂Br₂-Einheit sind 415.7(3) pm von einander entfernt. In der Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungsabstände aufgeführt.

Das Ag-Zentrum ist verzerrt tetraedrisch von zwei Imin-Stickstoffatomen der Tetramethylguanidin-Einheit und den verbrückenden Bromid-Liganden umgeben. Die Winkel N1-Ag1-N4 und Br1-Ag1-Br1' betragen 72.6(3)° bzw. 100.2(5)° und weichen somit von dem idealen Tetraeder-Winkel von 109.5° ab. Der Winkel N1-Ag1-N4 mit 72.6(3)° wird

dabei durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben. Die Atome N1 und N4 sind 278.2(8) pm voneinander entfernt. Dieser Abstand ist als Folge der Koordination an das Silber-Ion um ca. 8 pm kürzer als im unkoordinierten **1**. Sowohl die Liganden innerhalb der Kette als auch die Ketten untereinander sind alle gleich ausgerichtet. Die Ag₂Br₂-Einheit ist gegenüber der C₆-Ring-Ebene um einen Winkel von 82.3(7)° gedreht.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der Methyl-Protonen der Tetramethylguanidin-Gruppen bei δ = 2.79 ppm und die der aromatischen Protonen des Liganden bei δ = 5.38 ppm zu finden. Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten der monomeren Verbindung **1**(AgCl)₂, bei der diese Signale bei δ = 2.76 ppm und δ = 5.44 ppm vorkommen. Die Auswertung der Integrale ergab, dass 48 H-Atome an den Methylgruppen und 2 H-Atome am aromatischen Gerüst lokalisiert sind. Die Schwingung der C-N-Doppelbindung der an das Metallzentrum koordinierten Guanidineinheit taucht im IR-Spektrum bei der Wellenzahl von 1515 cm⁻¹ auf und ist zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Bei dem unkoordinierten **1** ist die Valenzschwingung der C-N-Doppelbindung der Guanididheinheiten bei 1597 cm⁻¹ zu sehen.

Um der Frage nachzugehen, ob auch im Fall der Reaktion von AgBr mit **1** das Reaktionsmedium einen Einfluss auf die Produktbildung ausübt, wurde ein Lösungsmittel mit einer höheren Polarität als Acetonitril für die Umsetzung ausgesucht. Das Schema 12 zeigt die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von AgBr mit **1** in Methanol.



Schema 12 : Umsetzung von **1** mit AgBr in Methanol bei RT.

Die rasche Grünfärbung der Reaktionslösung war ein Indiz für die Oxidation des Liganden. Es konnten auch Kristalle aus einer Et₂O/MeOH-Mischung erhalten werden, die für die RSA geeignet waren. Es handelt sich um eine Verbindung der Zusammensetzung {[**1**][2Br]·4MeOH}, die mit einer Ausbeute von 68% anfällt. Der Ligand wurde im Laufe der Reaktion oxidiert und liegt als Dikation vor, wobei zwei Bromid-Ionen als Gegenionen fungieren. Als Oxidationsmittel diente das Silbersalz wobei Ag⁺-Ionen zu elementarem Silber reduziert wurden. Es kristallisieren vier Moleküle Methanol mit aus, won denen jeweils zwei Methanol-Moleküle Wasserstoffbrücken-Bindungen zu einem Bromid-Ion ausbilden. Die Verbindung

kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur von $\{[1][2Br] \cdot 4MeOH\}$ ist in Abb. 53 gezeigt.

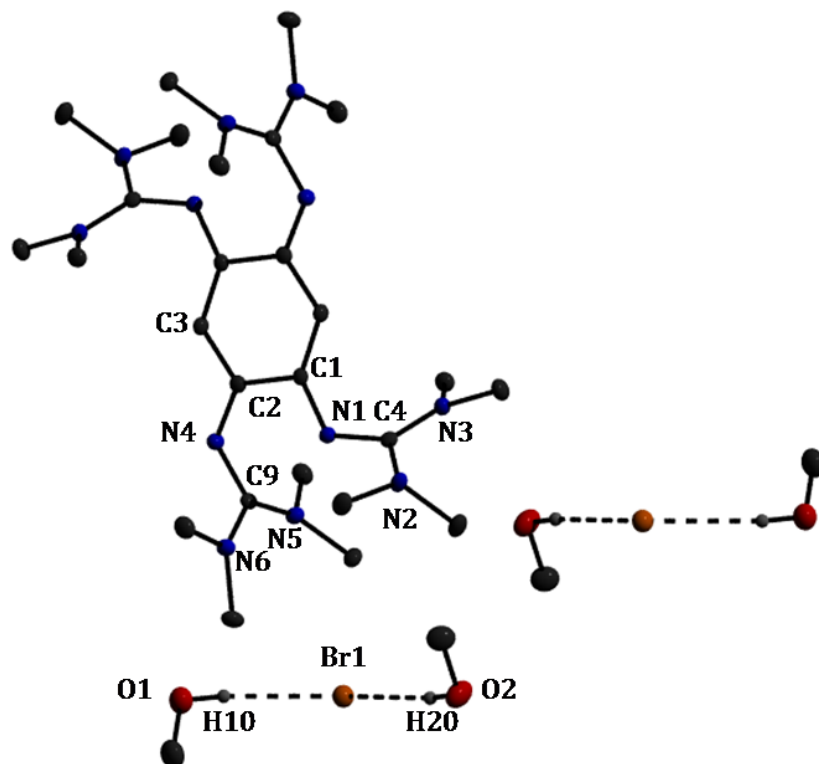


Abb. 53 : Kristallstruktur von $\{[1][2Br] \cdot 4MeOH\}$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %

Der kationische Teil der hier vorgestellten Verbindung wurde bereits durch die Umsetzung von **1** mit Iod hergestellt und vollständig charakterisiert^[83]. Das in CD_3CN aufgenommene 1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale der Protonen von Methyl-Gruppen bei $\delta = 2.63$ ppm und die der aromatischen Protonen bei $\delta = 5.54$ ppm, was charakteristisch für die Protonen des Dikations 1^{2+} ist. Im MS-ESI⁺-Massenspektrum erscheint ein Molekül-Peak des 1^{2+} -Kations bei $m/z = 265.3$ mit einer Intensität von 100%. Im UV-Vis Spektrum, das in Abb. 54 zu sehen ist, sind drei intensive Banden bei $\lambda = 218$ nm, 293 nm und 426 nm zu sehen. Eine weitere breite und schwache Bande ist bei $\lambda = 598$ nm lokalisiert.

Besonderheiten stellen die Wasserstoffbrücken-Bindungen dar. Diese werden zwischen den H-Atomen H10 und H20 zu Br1 ausgebildet. Die Entfernung zwischen H10 und Br1 ist mit 240.4(5) pm etwas kürzer als die zwischen H20 und Br1, die 243.2(8) pm beträgt. Der Winkel H10-Br1-H20 hat dabei einen Wert von 133.1(3)°.

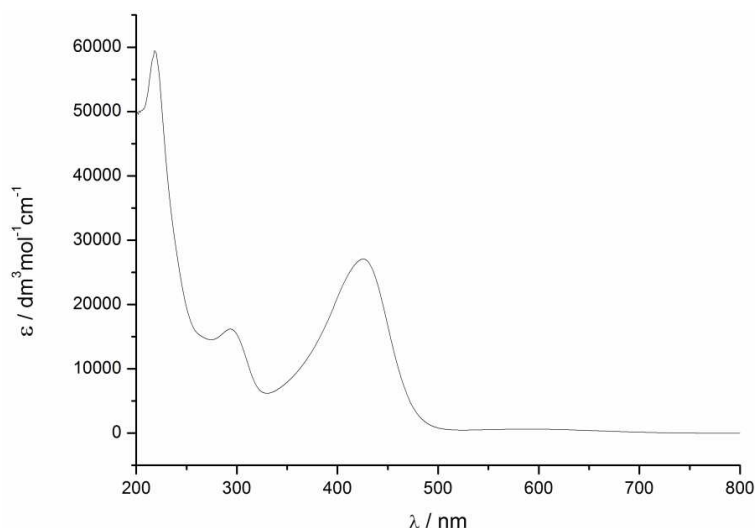
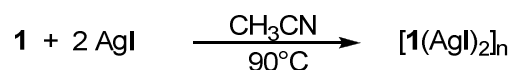


Abb. 54 : UV-Vis-Spektrum von {[1][2Br]·4MeOH} in Acetonitril ($c = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$).

Die gezeigten Unterschiede im Reaktionsverhalten der Silbersalze AgCl und AgBr gegenüber **1** in Lösungsmitteln verschiedener Polarität lassen es sinnvoll erscheinen, die Untersuchungen auch auf das Silbersalz AgI auszuweiten. Da Iodid-Ion über einen grösseren Van-der-Waals-Radius als Bromid-Ion verfügt ist davon auszugehen, dass die Reaktion von AgI und **1** in Acetonitril ebenfalls zur Bildung einer polymeren Verbindung führt. Diese Aussage sollte durch die Umsetzung, wie es in der Schema 13 gezeigt ist, überprüft werden.



Schema 13 : Umsetzung von **1** mit AgI in Acetonitril.

Es konnte wie bei der Umsetzung mit AgBr ebenfalls nur ein Produkt der Zusammensetzung laut Elementaranalyse $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Ag}_2\text{I}_2\text{N}_{12}$ isoliert werden. Dieser fällt während der Reaktion als blass-gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 84% an. Die Summenformel lässt darauf schliessen, dass $\mathbf{1}(\text{AgI})_2$ vorliegt. Bemerkenswert ist, dass $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ sehr schwer löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln ist, wodurch die Kristallisation erheblich erschwert wurde. Doch gelang es aus einer konzentrierten DMF-Lösung über einen Zeitraum von mehreren Monaten für RSA geeignete Kristalle zu erhalten. Die Messung bestätigte die Annahme, dass sich bei dem erhaltenen Produkt um die polymere Verbindung $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ mit der Zusammensetzung $\text{C}_{38}\text{H}_{78}\text{Ag}_2\text{I}_2\text{N}_{16}\text{O}_4$ handelt. $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1c$ in Form von farblosen Kristallen. Dabei kristallisieren vier DMF-Moleküle pro Einheit $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ mit

aus. Ausschnitt aus der Kristallpackung und ausgewählte Strukturparameter sind in Abb. 55 und Tabelle 10 dargestellt.

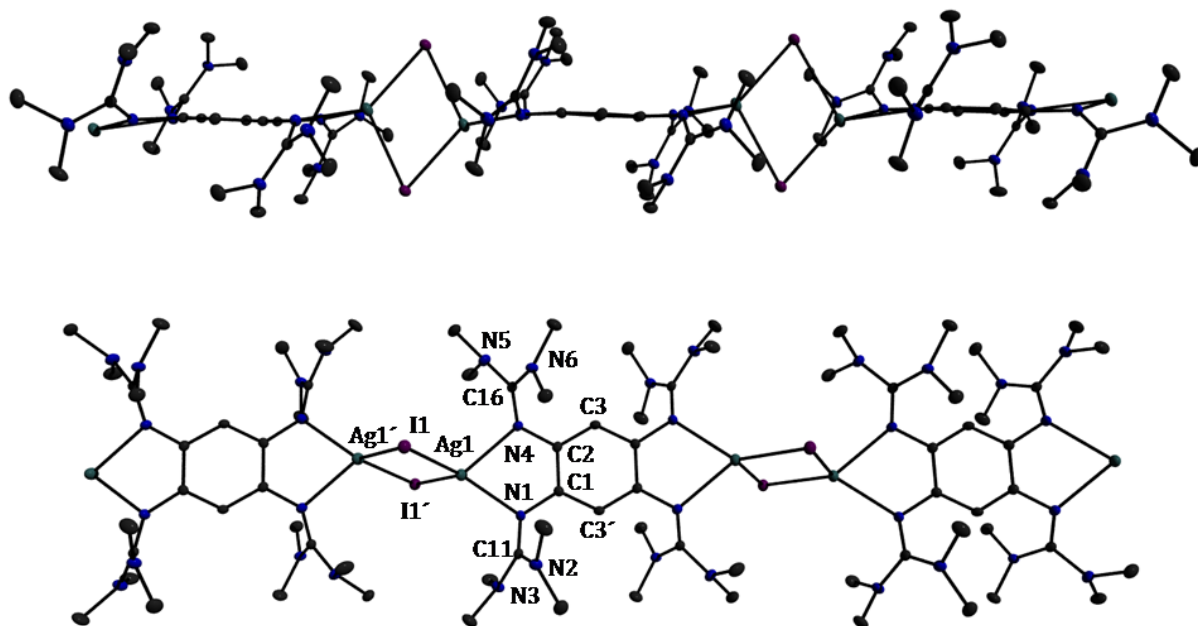


Abb. 55 : Ausschnitt der Kristallstruktur von $[1(\text{AgI})_2]_n$. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Wie $[1(\text{AgBr})_2]_n$ bildet auch $[1(\text{AgI})_2]_n$ 1D-Ketten, in denen die Liganden über Ag_2I_2 -Einheiten verbunden sind. Die Silber-Atome sind an die Imin-Stickstoffatome des Liganden **1** koordiniert und die Iodid-Ionen fungieren als Brücke zwischen zwei Metallzentren. Allerdings sind die C_6 -Ring-Ebenen der benachbarten Stränge nicht alle koplanar zueinander, wie es bei $[1(\text{AgBr})_2]_n$ der Fall ist, sondern sind gegenüber der benachbarten 1D-Kette um $87.7(6)^\circ$ gedreht. Die C-C-Abstände im C_6 -Ring, die Werte 140.9(3) pm, 139.3(3) pm und 139.6(3) pm aufweisen, bestätigen die Annahme, dass in $[1(\text{AgI})_2]_n$ wie bei $[1(\text{AgBr})_2]_n$ der Ligand neutral vorliegt und durch ebenfalls neutrale Ag_2I_2 -Einheiten verbunden ist. Die Aromatizität innerhalb des Benzol-Ringes ist also nicht aufgehoben. Die N1-C1- und N4-C2-Bindungen sind mit denen in $[1(\text{AgBr})_2]_n$ vorgefundenen fast identisch und entsprechen den im Vergleich zum freien leicht verlängerten C-N-Doppelbindungen. Die an das Ag1-Atom koordinierten Guanidin-Gruppen befinden sich auf der selben Seite des C_6 -Benzol-Ringes. Allerdings stehen sie *trans* zu den Guanidin-Gruppen, die an das Ag1'-Atom gebunden sind. Diese Ausrichtung wird durch die sperrige Natur der Tetramethylguanidin-Gruppen erzwungen.

Bindung		Bindung	
C1-C2	140.9(3)	N1-C1	141.1(2)
C2-C3	139.3(3)	N4-C2	141.4(2)
C1-C3'	139.6(3)	N1-C11	131.8(3)
Ag1-N1	234.3(1)	N4-C16	130.4(3)
Ag1-N4	237.1(7)	N2-C11	136.7(2)
Ag1-I1	276.4(9)	N3-C11	136.4(3)
Ag1-I'	291.8(4)	N1...N4	283.5(1)
Ag1'-I1	291.8(4)	Ag1...Ag1'	323.2(2)
Ag1-Ag1	862.2(6)	I1...I1'	467.7(4)
Winkel		Winkel	
N1-Ag1-N4	73.9(3)	C1-N1-Ag1	112.8(7)
I1-Ag1-I1'	110.7(4)	C2-N4-Ag1	111.6(7)
Ag1-I1-Ag1'	69.2(6)	N1-C11-N2	125.2(9)
N1-Ag1-I1	129.2(9)	N2-C11-N3	116.0(2)
N4-Ag1-I1'	128.8(6)	N1-C11-N3	118.6(8)
C1-N1-C11	119.0(8)	C2-N4-C16	118.9(1)

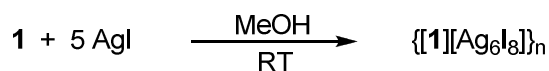
Tabelle 10 : Ausgewählte strukturelle Parameter von $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Der Winkel zwischen der Fläche N1-C1-C2-N4 und den Flächen N1-N2-N3 und N4-N5-N6 beträgt $58.0(9)^\circ$ und $54.4(8)^\circ$ und hat einen ähnlichen Wert wie der bei $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ vorgefundene. Die N-Atome der Guanidin-Gruppen liegen nicht in der C_6 -Ring-Ebene wobei Auslenkung einen Wert von $4.7(8)^\circ$ annimmt. Die Auslenkung der Ag1 und Ag1'-Atome, die ebenfalls auf verschiedenen Seiten der C_6 -Ring-Ebene lokalisiert sind, ist mit $12.3(3)^\circ$ geringer als die in $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$, wo diese einen Wert von $18.3(3)^\circ$ aufweist. Die an die selbe Ligandeneinheit koordinierten Ag-Atome sind $862.2(6)$ pm voneinander entfernt. Da auch beim polymeren $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ ein fast identischer Ag1-Ag1-Abstand von $861.6(9)$ pm vorgefunden wird, hat die Natur des verbrückenden Halogen-Atoms keinen Einfluss auf die Entfernung zwischen den Metallzentren. Dies ist aber nicht im Fall der Verbindung $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$, welche monomer vorliegt, der Fall. Hier wurde, wie bereits erwähnt, ein Abstand mit $838.7(2)$ pm bestimmt. Diese signifikante Abweichung ist auf verschiedene Koordinationsgeometrien in den Komplexen zurückzuführen, die ja im Fall von $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ verzerrt trigonal-planar und in den Fällen $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ verzerrt tetraedrisch vorliegen. Die Bindungslängen zwischen den Atomen N1 und N4 zum Ag1-Zentrum nehmen mit $234.3(1)$ pm und $237.1(7)$ pm ähnliche Werte wie die Bindungen Ag1-N1 und Ag1-N4 in $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ an. Der Ag1...Ag1'-Abstand ist im Vergleich zu dem in $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ um ca. 24 pm deutlich verkürzt und beträgt $323.2(2)$

pm. Aufgrund des grösseren Kovalenzradius des Iodid-Liganden wird der Winkel I1-Ag1-I1' im Vergleich zum Br1-Ag1-Br1' um 10° aufgeweitet und beträgt nunmehr 110.7(4)°. Die Vergrößerung dieses Winkels hat eine Verringerung des Ag1-Ag1'-Abstandes zur Folge. Auch die verbrückenden Halogenid-Atome I1 und I1' rücken weiter auseinander und sind 467.7(4) pm von einander entfernt. Das Ag-Zentrum ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch von zwei Imin-Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppen und zwei Iodid-Atomen umgeben. Auch bei $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ wird der N1-Ag1-N4-Winkel durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben und weist einen Wert von 73.9(3)° auf. Die Ag_2I_2 -Einheit ist gegenüber der C_6 -Ring-Ebene um einen Winkel von 83.6(7)° gedreht und weist somit fast identische Ausrichtung wie in der Verbindung $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ auf.

Die Signale der Methyl-Protonen der Tetramethylguanidin-Gruppen, die bei $\delta = 2.76$ ppm und die der aromatischen Protonen des Liganden, die bei $\delta = 5.37$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum zu finden sind, weisen beinahe identische Werte wie $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ auf. Die Auswertung der Integrale ergab, dass 48 H-Atome an den Methylgruppen und 2 H-Atome am aromatischen Gerüst lokalisiert sind. Die Schwingung der C-N-Doppelbindung der an das Metallzentrum koordinierten Guanidineinheit taucht im IR-Spektrum bei einer Wellenzahl von 1536 cm^{-1} auf und liegt im für an Ag(I)-Atom koordinierte C-N-Doppelbindung charakteristischen Bereich.

Wird AgI mit $\mathbf{1}$ in einem Medium mit einer höheren Polarität als die von Acetonitril umgesetzt, führt dies nicht zum Entstehen des Salzes $[\mathbf{1}][2\text{I}]$, wie es nach den Erfahrungen mit AgCl und AgBr zu erwarten wäre. Die Umsetzungen von AgCl und AgBr in Methanol hatten nämlich die Oxidation des Liganden zum Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ und Reduktion der Ag(I)-Ionen zu Ag(O) zur Folge. Als Produkt erhielt man das Salz $[\mathbf{1}][2\text{X}]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Die im Schema 14 dargestellte Reaktion führt überraschenderweise zum Entstehen der polymeren Verbindung $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$, die als rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 51% anfällt.



Schema 14 : Synthese der polymeren Verbindung $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$.

Die polymere Verbindung $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ ist kaum löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln. Nur in DMF in Hitze gelang es die zum Züchten der Kristalle notwendige Konzentrationen zu erreichen. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels

konnten auch in einem Zeitraum von mehreren Monaten Kristalle, welche für die RSA geeignet waren, erhalten werden.

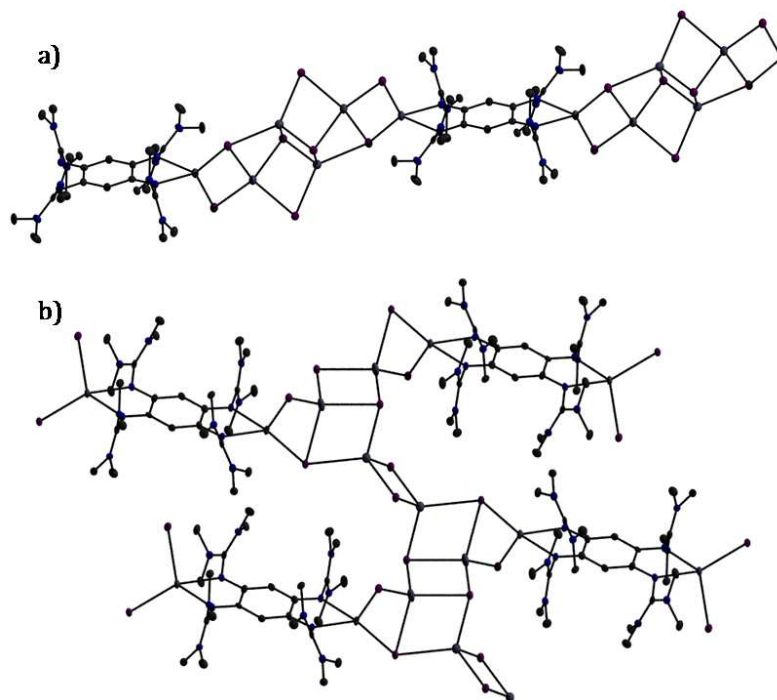


Abb. 56 : 1D- und 2D-Ketten von a) $\{[1][Ag_6I_8] \cdot 2DMF\}_n$ und b) $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Die kristallographische Untersuchung ergab, dass es sich bei dem erhaltenen Feststoff um eine Produktmischung handelt. So wurden zwei Spezies mit den Summenformeln $C_{32}H_{64}Ag_6I_8N_{14}O_2$, welche mit zwei DMF-Molekülen pro Formeleinheit auskristallisiert, und $C_{26}H_{50}Ag_6I_8N_{12}$, welche lösungsmittelfrei vorliegt, identifiziert. Ausschnitte aus der Packung im Kristall und die Strukturen beider Verbindungen sind in Abb. 56 und Abb. 57 gezeigt. Beide polymere Komplexe kristallisieren monoklin, allerdings in verschiedenen Raumgruppen und zwar $\{[1][Ag_6I_8] \cdot 2DMF\}_n$ in der Raumgruppe $P2_1/n$ und $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ in der Raumgruppe $C2/c$.

In beiden Verbindungen sind Liganden über $[Ag_6I_8]^{2-}$ -Cluster miteinander verbunden. Allerdings bildet $\{[1][Ag_6I_8] \cdot 2DMF\}_n$ 1D-Ketten mit zwischen den Strängen eingelagerten DMF-Molekülen. Dagegen bildet $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ 2D-Netzwerke in welchen zwar auch $[Ag_6I_8]^{2-}$ -Cluster die Konnektivität zwischen den Liganden gewährleisten. Doch sind die $[Ag_6I_8]^{2-}$ -Einheiten auch untereinander verbunden. Somit sind zwei Ketten

innerhalb des Netzwerkes vorhanden. Eine, die abwechselnd aus einem organischen und einem anorganischen Teil aufgebaut ist und eine, die ausschliesslich aus rhombischen anorganischen Ag_2I_2 -Einheiten besteht.

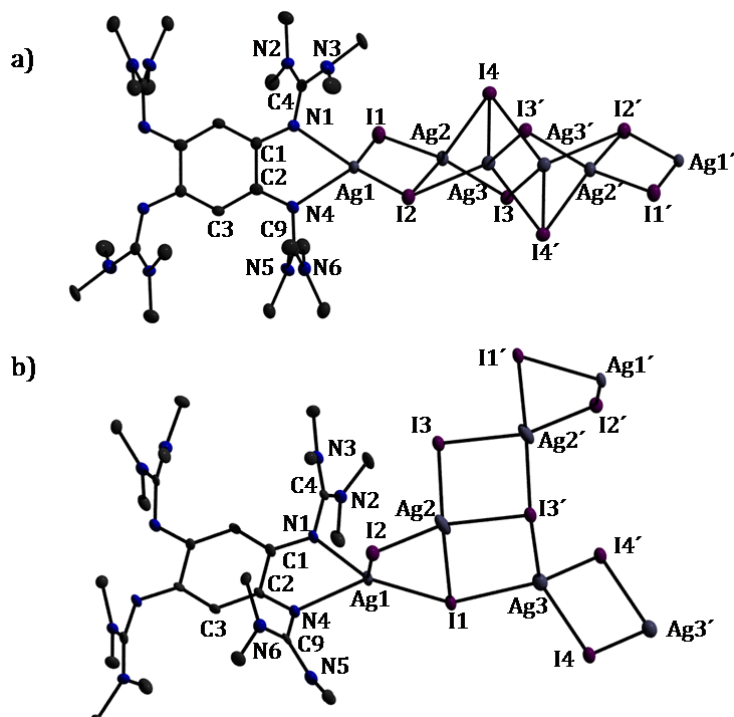


Abb. 57 : Kristallstrukturen von a) $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ und b) $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

In beiden Verbindungen liegt der Ligand als Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ vor. Die Bindungslängen im C_6 -Ring entsprechen denen des zweifach oxidierten Liganden, wobei die C1-C2-Bindung, die bei $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ 149.4(1) pm und bei $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ 151.5(6) pm beträgt, den Wert einer C-C-Einfachbindung ausweist. Die Bindungen C2-C3 und C1-C3' nehmen eine bisallyl-artige Struktur an, wie es anhand der Bindungslängen um 140 pm zu erkennen ist. Die N1-C1- und N4-C2-Bindungen in beiden Polymeren unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die Winkelsummen der Tetramethylguanidin-Gruppen betragen in beiden Verbindungen $\sum \angle = 359.89^\circ$ und sind somit planar. Die C-N-Abstände innerhalb der Guanidin-Gruppen haben einen annähernd gleichen Wert, was auf die Ladungsdelokalisation innerhalb der C_3N -einheit schliessen lässt. Der ρ -Wert, mit welchem die Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidingruppe beschrieben werden kann, beträgt $\rho = 1.0026$ und es liegt somit eine gleichmässige Ladungsverteilung innerhalb der Tetramethylguanidin-Gruppen vor^[97,98,108]. Unterschiede sind bei der

Ausrichtung der Guanidin-Gruppen zu finden. Betragen die Winkel zwischen der N1-C1-C2-N4-Fläche und den Flächen N1-N2-N3 und N4-N5-N6 in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ $56.8(2)^\circ$ und $78.5(0)^\circ$, liegen diese Winkel in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ bei $86.8(8)^\circ$ und $62.0(7)^\circ$. Die Abweichung wird durch die verschiedenen Geometrien der verbrückenden $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ -Einheiten und das Vorliegen von Lösungsmittelmolekülen im Kristall verursacht. Ebenfalls wird dadurch der Winkel C1-N1-C4, der in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ $124.8(4)^\circ$ beträgt, auf $117.2(7)^\circ$ in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ verkleinert. Geringer fällt die Differenz bei dem Winkel C2-N4-C9 aus, wo dieser $118.1(2)^\circ$ in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ bzw. $120.5(8)^\circ$ in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ beträgt. Ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle 11 angegeben.

Bindung	a)	b)	Bindung	a)	b)
C1-C2	149.4(1)	151.5(6)	N1-C1	134.5(7)	131.3(5)
C2-C3	142.4(5)	138.0(3)	N4-C2	131.3(4)	133.9(4)
C1-C3'	137.3(7)	141.7(7)	N1-C4	134.1(7)	141.1(7)
Ag1-N1	239.4(5)	238.4(5)	N4-C9	138.7(7)	136.4(7)
Ag1-N4	236.7(5)	234.6(5)	N2-C4	133.2(7)	131.6(8)
Ag1-I1	276.9(2)	275.2(6)	N3-C4	134.3(7)	132.1(8)
Ag1-I2	284.9(5)	283.6(3)	Ag1...Ag1	877.9(0)	876.8(2)
N1...N4	265.3(3)	265.8(5)	Ag1...Ag1'	1087.2(4)	910.3(5)
Winkel			Winkel		
N1-Ag1-N4	67.7(5)	68.3(9)	C1-N1-Ag1	118.9(4)	120.1(4)
N1-Ag1-I1	98.8(7)	120.1(2)	N2-C4-N3	121.7(2)	125.5(5)
I1-Ag1-I2	123.1(8)	113.7(5)	N1-C4-N3	118.3(5)	116.9(5)
I1-Ag2-I2	112.0(4)	104.4(1)	N1-C4-N2	116.9(5)	117.6(5)
C1-N1-C4	124.8(4)	117.2(7)	C2-N4-C9	118.1(5)	120.6(5)

Tabelle 11 : Ausgewählte strukturelle Parameter von a) $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ und b) $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$. Abstände sind in pm, Winkel in $^\circ$ angegeben.

Die Silber-Atome sind in beiden Verbindungen vierfach koordiniert und zwar von zwei Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppen und zwei Iod-Atomen der verbrückenden $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ -Einheiten. Sowohl die Ag1-N1- und Ag1-N4-Abstände beider Verbindungen als auch der N1-Ag1-N4-Winkel, der durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben wird, sind fast identisch. Es liegt verzerrt tetraedrische Geometrie am Ag1-Atom vor. Der Abstand zwischen an den selben Liganden koordinierten Silber-Atomen Ag1-Ag1 ist in beiden Polymeren annähernd gleich. Die Entfernung zwischen den Atomen Ag1-Ag1' ist bedingt durch Geometrie des $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ -Clusters unterschiedlich und beträgt in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ $1087.2(4)$ pm und in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ $910.3(5)$ pm. Deutlicher

Unterschied ist auch bei dem I1-Ag1-I2-Winkel zu finden. Beträgt der Wert in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ $123.1(8)^\circ$, ist er in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ auf $113.7(5)^\circ$ verkleinert. Diese Abweichung bedingt auch die oben erwähnte verzerrte Geometrie an den Ag1-Zentren. Auch der I1-Ag2-I2-Winkel ist in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ um $7.3(6)^\circ$ grösser als der entsprechende Winkel in $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$. Innerhalb der $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ -Einheit liegen die Ag-Atome in beiden Verbindungen ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert vor. Die Winkel I-Ag-I nehmen dabei Werte zwischen 99° und 123° an. Wie bereits erwähnt besteht bei $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ eine Verbindung zwischen den $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ -Einheiten. Diese wird durch die Atomgruppe Ag3-I4-Ag3'-I4' gewährleistet.

Das in DMF-d7 aufgemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale der Protonen von Methylgruppen bei $\delta = 3.01$ ppm und die von aromatischen Protonen des Liganden bei $\delta = 5.35$ ppm. Das Verhältnis der Signalintensitäten ergibt 48 H-Atome für die Methylgruppen und zwei für die am C_6 -Ring lokalisierten Protonen. Aufgrund der Ladungsdelokalisation innerhalb der C_3N -Einheit der Tetramethylguanidin-Gruppen ist die C-N-Streckschwingung von $\tilde{\nu} = 1597$ cm^{-1} im freien $\mathbf{1}$ zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Man findet diese Schwingung im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 1677$ cm^{-1} .

1.2.2.2 Thermische Untersuchungen an $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$

Die Verbindungen $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ wurden mittels DSC und TG untersucht. Die Aufnahmen sind in Abb. 58 dargestellt. Dabei zeigten diese ein recht ähnliches Verhalten. Beide sind bis zur Temperatur von 250°C stabil. Ab dieser Temperatur setzt ein endothermer irreversibler Vorgang ein, der mit einer Massenabnahme einhergeht.

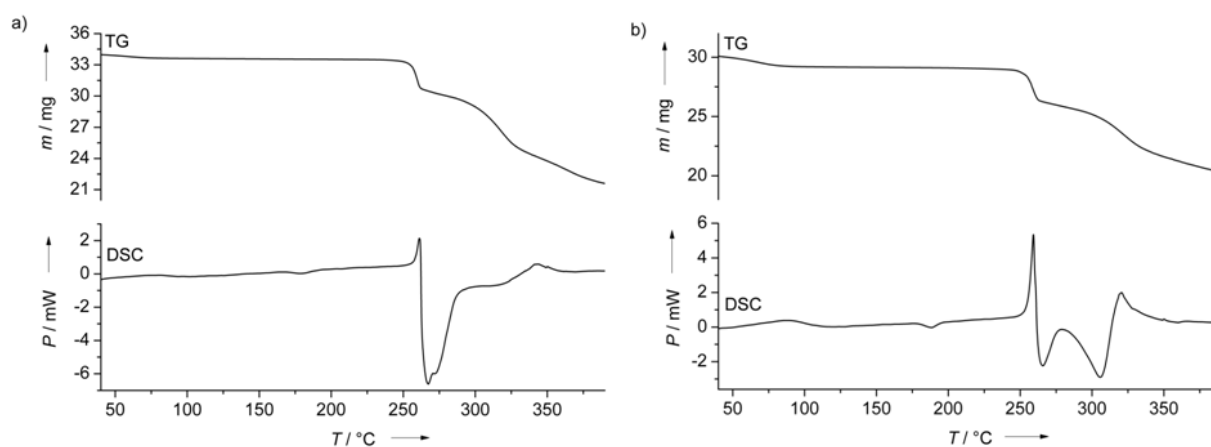


Abb. 58 : DSC- und TG-Spektren der Verbindungen a) $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und b) $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$. (Heizrate $10^\circ\text{C min}^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).

Die Massenabnahme beträgt im Fall von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ ca. 30% und im Fall von $[1(\text{AgI})_2]_n$ ca. 31%. Nach dem Erhitzen auf 720°C im Muffelofen in einer Porzellanschale liegen beide Substanzen, die vor dem Erhitzen als blass-gelbe pulverförmige Feststoffe vorlagen, in Form eines porösen metallisch glänzenden schwarzen Feststoffes vor. Abb. 59 zeigt $[1(\text{AgBr})_2]_n$ und $[1(\text{AgI})_2]_n$ vor und nach dem Erhitzen auf 720°C .



Abb. 59 : $[1(\text{AgBr})_2]_n$ (oben) und $[1(\text{AgI})_2]_n$ (unten) vor und nach dem Erhitzen auf 720°C .

Das Pyrolyseprodukt von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ wurde mit Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Die durch REM gewonnene Aufnahmen zeigen grau-schwarze Oberfläche, die mit hell-grauen punktförmigen Materieansammlungen versetzt ist. Diese wurden mit P2 und P1 markiert und anschliessend mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Abb. 60 zeigt eine REM-Aufnahme einer Probe des Pyrolyse-Produktes von $[1(\text{AgBr})_2]_n$.

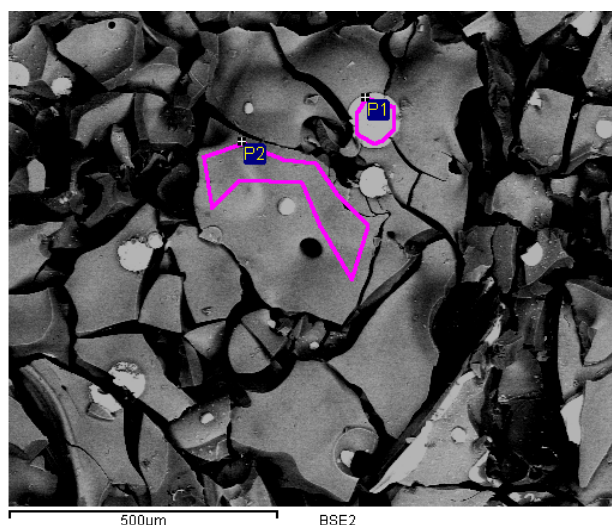


Abb. 60 : REM-Aufnahme einer Probe des Pyrolyse-Produktes von $[1(\text{AgBr})_2]_n$.

Das EDX-Spektrum zeigt mehrere Peaks, die den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Brom, Silber und Chlor zugeordnet werden konnten. Dabei sind die Chlor-Peaks auf Verunreinigungen bei der Pyrolyse zurückzuführen. Das EDX-Spektrum ist in Abb. 70 dargestellt.

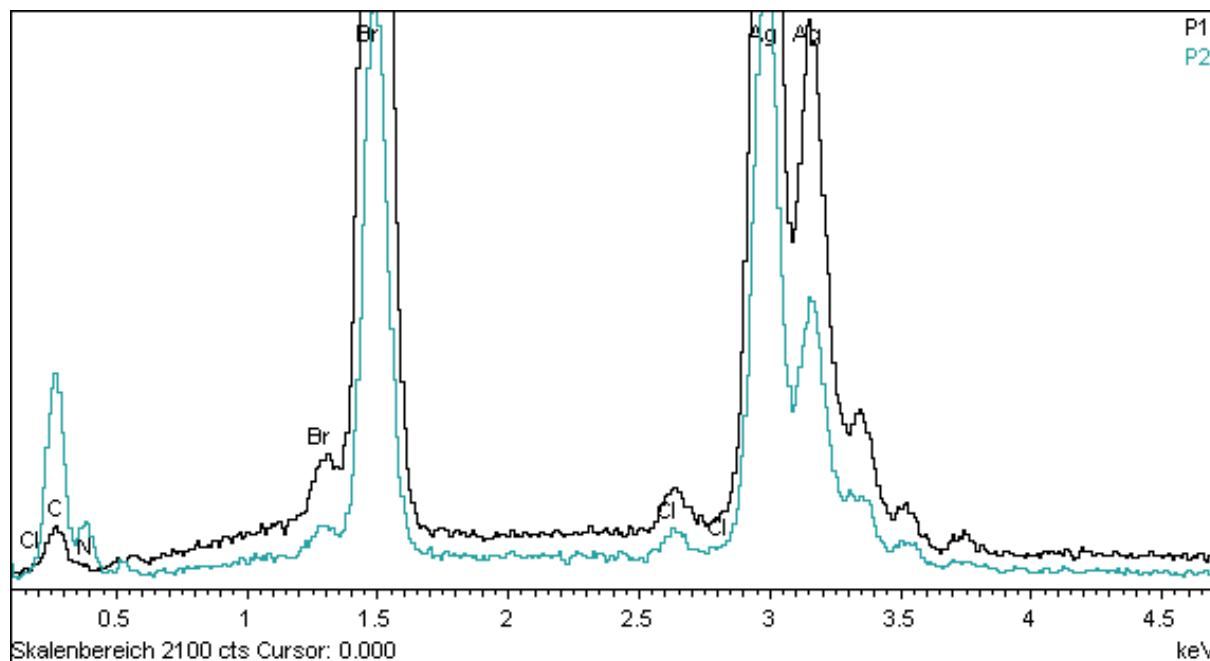


Abb. 70 : EDX-Spektrum des Pyrolyse-Produktes von $[1(\text{AgBr})_2]_n$. Signale der Bereiche P1 in schwarz und P2 in blau.

Auffallend ist, dass die Peaks von Kohlenstoff bei 0,25 keV und Stickstoff bei 0,4 keV unterschiedliche Intensität aufweisen. Durch die quantitative Auswertung des EDX-Spektrum konnte die Zusammensetzung der Elemente in den Bereichen P1 und P2 ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 12 zusammengefasst.

	C	N	Cl	Br	Ag	Σ
P1	5.36	3.72	0.00	40.35	50.57	100.00
P2	21.92	28.30	0.12	18.27	31.40	100.00

Tabelle 12 : Mittels EDX erhaltene Zusammensetzung der Bereiche P1 und P2 des Pyrolyse-Produktes von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ in Massenprozent.

Beachtlich ist, dass der Bereich P1 hauptsächlich aus den Elementen Brom und Silber zusammengesetzt ist und der Anteil an Kohlenstoff und Stickstoff verhältnismässig gering ausfällt. Durch die Pyrolyse bilden sich also Bromagyrit-Partikel. Dagegen ist in dem mit P2 markierten Bereich ein höherer Anteil der Elemente Kohlenstoff (21,92%) und Stickstoff (28,30%) festzustellen.

Neben der gravierenden Veränderung der optischen Eigenschaften finden auch Vorgänge, die die Leitfähigkeit von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ und $[1(\text{AgI})_2]_n$ beeinflussen statt. Beide neutralen polymeren Verbindungen sind nämlich Isolatoren. Nach dem Erhitzen von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ auf 720°C konnten bei dem Pyrolyseprodukt mittels Leitfähigkeitsmessungen Halbleitereigenschaften festgestellt werden. Mit der thermischen Aktivierungsenergie $E_a = 0.62 \text{ eV}$ liegt es nach der Umwandlung als schmalbandiger Halbleiter vor. Das Erhitzen von $[1(\text{AgI})_2]_n$ auf 720°C sind auch bei diesem Pyrolyseprodukt Halbleitercharakteristika vorzufinden. Allerdings ist die thermische Aktivierungsenergie niedriger als bei dem Pyrolyseprodukt von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ und beträgt $E_a = 0.47 \text{ eV}$ und ist somit ebenfalls ein schmalbandiger Halbleiter.

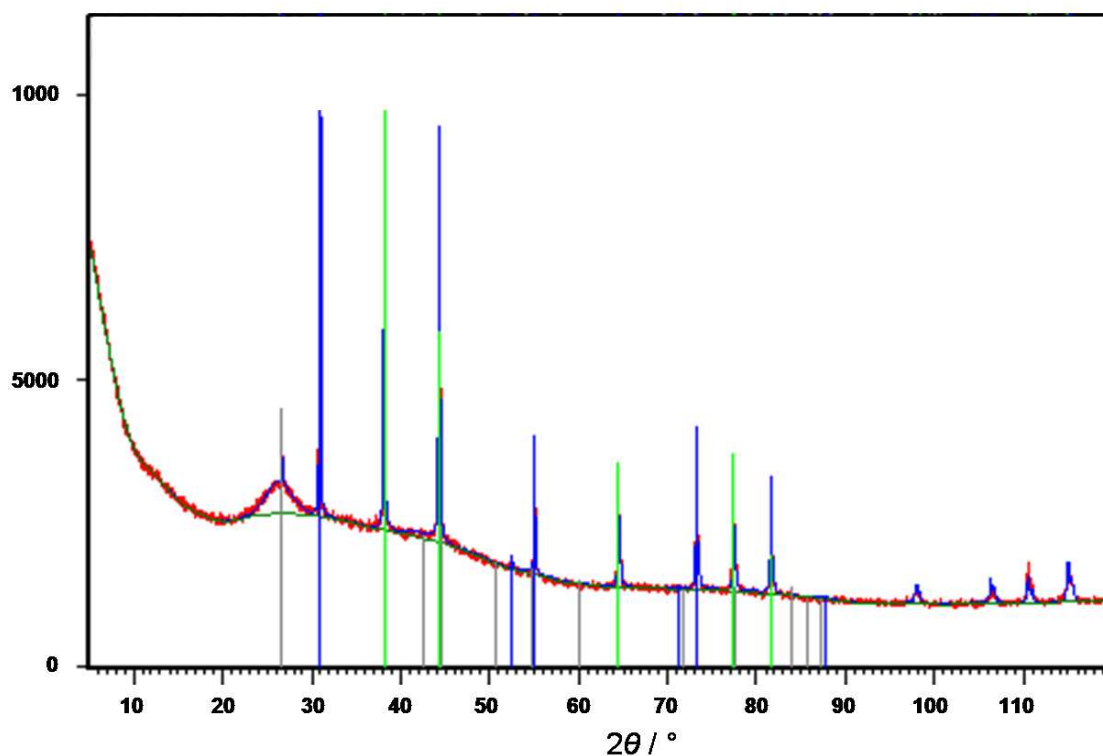


Abb. 80 : XRD-Kurve des Pyrolyseprodukts von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ (grau : Graphit (83.5%), blau : Bromagyrit (9.8%), grün : Silber (6.7%); Cu-Strahlung : $K_\alpha = 1.54060 \text{ \AA}$, $K_\beta = 1.39225 \text{ \AA}$)

Die Ursache der veränderten Leitfähigkeitseigenschaften könnte in der Bildung von polymeren Kohlenstoffnitrid, das mit Silberhalogenid-Partikeln versetzt ist, liegen. Kohlenstoffnitrid C_3N_4 hat dabei eine graphitähnliche Struktur. Das undotierte Kohlenstoffnitrid $g\text{-C}_3\text{N}_4$, das aus Harnstoff bei Temperaturen von $400 - 600^\circ\text{C}$ oder aus Cyanurchlorid und Lithiumnitrid bei 380°C synthetisiert werden kann, besitzt eine Bandlücke von 5 eV ^[109,110]. Es wird also eine Kohlenstoff-, eine Stickstoffquelle und

recht hohe Temperatur benötigt. Diese Elemente sind im Liganden **1**, der die Summenformel $C_{26}H_{50}N_{12}$ hat, vorhanden. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff beträgt in dem P2-Bereich des Pyrolyseprodukts von $[1(AgBr)_2]_n$ 1:1.29. Dieser Wert liegt nahe dem C-N-Verhältnis in dem polymeren Kohlenstoffnitrid, der 1:1.33 beträgt. Desweiteren wurde bei XRD-Aufnahmen ein Peak bei dem θ -Wert von 27° identifiziert, was für das Vorliegen einer graphitähnlichen C_3N_4 -Struktur charakteristisch ist^[111]. Die XRD-Kurve des Pyrolyseprodukts von $[1(AgBr)_2]_n$ ist in Abb. 80 gezeigt. Das Entstehen solcher C_3N_4 -Struktur würde das veränderte Leitfähigkeitsverhalten von $[1(AgBr)_2]_n$ erklären. Daneben liegen bei $[1(AgBr)_2]_n$ und $[1(AgI)_2]_n$ die verbrückenden Ag_2Br_2 - bzw. Ag_2I_2 -Einheiten vor, die sich zu den $AgBr$ -Partikeln während des Erhitzens auf $720^\circ C$ zusammenlagern können. Da die Pyrolyseprodukte der Verbindungen $[1(AgBr)_2]_n$ und $[1(AgI)_2]_n$ nicht in diversen Lösungsmitteln gelöst werden können, bleibt die strukturelle Charakterisierung dieser interessanten Verbindungen mittels RSA aus.

Der Ligand **1** zeigt ein vielfältiges Reaktionsverhalten gegenüber den Silberhalogeniden $AgCl$, $AgBr$ und AgI . Es werden je nach eingesetztem $Ag(I)$ -Salz und der Polarität des Mediums, in welchem die Umsetzung stattfindet, Koordination, Polymerisation und Oxidation beobachtet. Diese Vorgänge treten einzeln oder gleichzeitig auf. Ein Beispiel für den ersten Fall ist die Umsetzung von $AgCl$ mit **1** in Toluol und in Methanol, wobei entweder nur Koordination oder nur Oxidation bevorzugt ist. Die Vorgänge der simultan auftretenden Koordination und Polymerisation sind bei der Synthese der neutralen $Ag(I)$ -Komplexe $[1(AgBr)_2]_n$ und $[1(AgI)_2]_n$ zu beobachten. Diese als Isolatoren vorliegenden Verbindungen können allerdings mittels Pyrolyse in Halbleiter umgewandelt werden. Dabei werden die 1D-Ketten aufgelöst und es wird die Bildung einer CN_x -Matrix, welche mit Silberhalogenid-Partikeln versetzt ist, beobachtet. Die Vorgänge Polymerisation, Koordination und einhergehender Oxidation treten simultan bei der Synthese von $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ in Erscheinung. Sowohl die Polarität des Lösungsmittels als auch die Fähigkeit des eingesetzten Silberhalogenids $[Ag_6I_8]^{2-}$ -Cluster zwischen den nunmehr positiv geladenen Liganden 1^{2+} auszubilden, spielen dabei eine entscheidende Rolle.

1.2.2.3 Oxidationen der neutralen Komplexe $[1(AgBr)_2]_n$ und $[1(AgI)_2]_n$

Nach der erfolgreichen Synthese der polymeren Verbindungen $[1(AgBr)_2]_n$ und $[1(AgI)_2]_n$ wurden diese auf ihr Redoxverhalten hin untersucht. Da in diesen

Komplexverbindungen der Ligand **1** neutral vorliegt, besteht die Möglichkeit bis zu zwei Elektronen unter Ausbildung eines Dikations 1^{2+} auf einen Elektronenakzeptor zu übertragen. Dabei kann diese Reaktion sowohl unter Erhalt der Kette oder auch unter deren Auflösung erfolgen. $[1(\text{AgBr})_2]_n$ wurde dabei mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Äquivalenten des Oxidationsmittels I_2 umgesetzt. Zwei weitere Oxidationsmittel 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) und 2,3,5,6-Tetrachlorobenzochinon (TCQ) wurden ebenfalls in einem Verhältnis von 2:1 mit $[1(\text{AgBr})_2]_n$ zur Reaktion gebracht. $[1(\text{AgI})_2]_n$ wurde mit $\frac{1}{2}$ und 1 Äquivalent I_2 und jeweils mit 2 Äquivalenten DDQ und TCQ umgesetzt. Als weiteres Experiment wurde die Oxidation von $[1(\text{AgI})_2]_n$ mit 2 Äquivalenten des Oxidationsmittels Tetracyanochinodimethan (TCNQ). Die genannten milden organischen Oxidationsmittel, die sowohl als Ein- als auch als Zwei-Elektronenakzeptoren fungieren können, sind in Abb. 81 abgebildet.

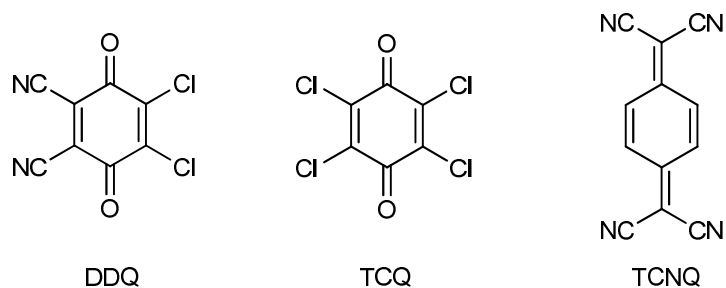


Abb. 81 : Oxidationsmittel 2,3-Dichlor-5,6-Dicyano-1,4-Benzochinon (**DDQ**), Tetrachlorobenzochinon (**TCQ**) und Tetracyanochinodimethan (**TCNQ**).

Durch die Reaktion von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ mit $\frac{1}{2}$ Äquivalent I_2 in Acetonitril bei Raumtemperatur gelang es tatsächlich den in $[1(\text{AgBr})_2]_n$ neutral vorliegenden Liganden unter Abgabe von zwei Elektronen in den dikationischen Zustand zu überführen. Die aus der Reaktionslösung erhaltene Kristalle konnten mittels RSA untersucht werden, wobei eine weitere polymere Verbindung mit der Zusammensetzung $\{[1][\text{Ag}_5\text{Br}_4\text{I}_3]\}_n$ identifiziert werden konnte. Leider fällt sie mit einer sehr geringen Ausbeute von 1% an. Diese kristallisiert lösungsmittelfrei triklin in der Raumgruppe P-1 aus. Dabei werden Zick-Zack-Ketten ausgebildet, in denen die einzelnen Kettenglieder in einem Winkel von $78.3(6)^\circ$ zueinander ausgerichtet sind. Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abb. 82 und ausgewählte Bindungsparameter sind in der Tabelle 13 dargestellt. Die Liganden werden durch $[\text{Ag}_5\text{Br}_4\text{I}_3]^{2-}$ -Cluster verbunden. Die C-C-Bindungslängen in 1^{2+} bestätigen die Annahme, dass die

Aromatizität aufgehoben ist. Die Länge der C1-C2 Bindung hat einen für 1^{2+} -Dikation charakteristischen Wert von 150.4(9) pm.

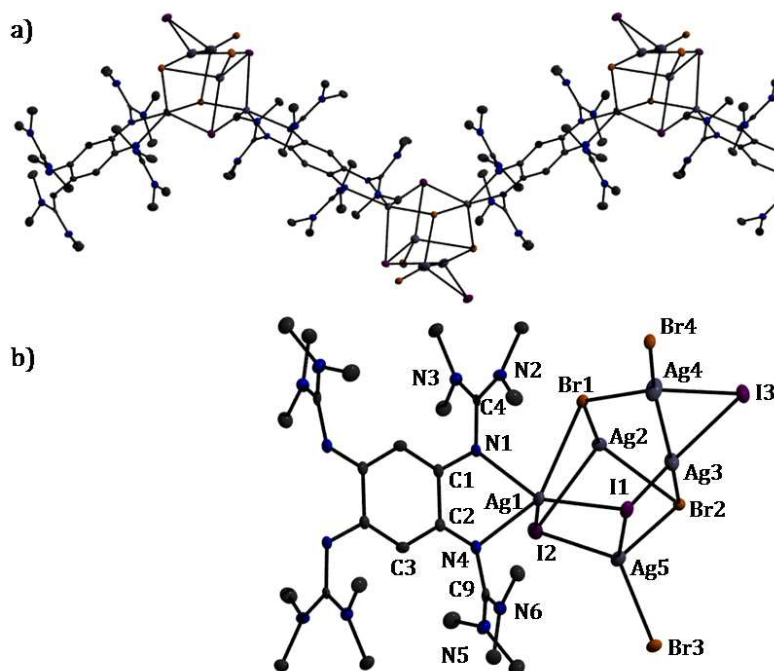


Abb. 82 : a) Ausschnitt aus der Packung und b) Kristallstruktur von $\{[1][Ag_5Br_4I_3]\}_n$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Auch die C2-C3- und C1-C3'-Bindungen, die 139.5(7) pm lang sind, entsprechen den in anderen polymeren Komplexen mit 1^{2+} -Kation vorgefundenen Bindungslängen überein. Die Bindungsverhältnisse innerhalb der Tetramethylguanidin-Gruppe sind ebenfalls identisch mit bereits in $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ vorgefundenen. Die Guanidin-Gruppen sind $89.8(7)^\circ$ bzw. $72.0(5)^\circ$ gegenüber der N1-C1-C2-N4-Ebene verdrillt. Die an das Ag1-Atom koordinierte Stickstoffatome N1 und N4 sind von diesem 239.6(7) pm bzw. 243.9(4) pm entfernt, wobei der durch den Liganden vorgegebene Bisswinkel N1-Ag1-N4 $67.4(6)^\circ$ beträgt. Die Atome N1 und N4 sind 268.5(5) voneinander entfernt. Ein ähnlicher Abstand wird auch in $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ vorgefunden. Die an den selben 1^{2+} -Liganden gebundene Ag1-Atome weisen eine Entfernung von 886.7(1) pm zu dem an die nächste 1^{2+} -Einheit gebundene Ag1-Atom auf. Das Ag1-Atom ist von zwei Imin-Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppen, zwei Iod-Atomen und einem Brom-Atom umgeben. Die Koordinationsgeometrie liegt aufgrund des Winkel-Struktur-Parameters $\tau = 0.49$ zwischen der idealen quadratischen Pyramide und der trigonalen Bipyramide.

Bindung		Bindung	
C1-C2	150.4(9)	N1-C1	133.5(1)
C2-C3	139.5(7)	N4-C2	133.1(2)
C1-C3'	139.5(7)	Ag1-I2	281.8(0)
Ag1-N1	239.6(7)	Ag4-Br3	261.2(4)
Ag1-N4	243.9(4)	Ag5-Br4	256.1(1)
Ag1-Br1	306.3(9)	Ag3-Ag5	281.2(3)
Ag1-I1	284.4(1)	N1...N4	268.5(5)
Ag2-Br1	274.0(1)	Ag1...Ag2	390.7(5)
Ag1-Ag1	886.7(1)	Ag3...Ag4	309.4(8)
Winkel		Winkel	
N1-Ag1-N4	67.4(6)	N10-Ag2-N7	66.1(3)
Br1-Ag1-N4	151.2(7)	Br2-Ag2-N7	119.1(7)
Ag1-Br1-Ag2	84.4(4)	N10-Ag2-Br1	138.5(0)

Tabelle 13 : Ausgewählte strukturelle Parameter von $\{[1][Ag_5Br_4I_3]\}_n$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Die I1- und I2-Atome sind 284.4(1) pm und 281.8(0) pm vom Zentralatom Ag1 entfernt. Das Br1-Atom ist mit 306.3(9) pm etwas weiter entfernt. Das Ag2-Atom ist ebenfalls von fünf Liganden, zwei Imin-Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppen des nächsten Liganden, zwei Iod-Atomen und einem Brom-Atom umgeben. Die Atome I2 und Br1 sind allerdings an beide Ag-Zentren Ag1 und Ag2 koordiniert. Die Bindungsverhältnisse am Ag2-Atom, und zwar die Abstände Ag2-N7 mit 250.6(1) pm und Ag2-N10 mit 234.2(6) pm unterscheiden sich geringfügig von denen am Ag1. Die Bindungslänge Ag2-I2 ist mit 302.6(8) pm im Vergleich zu der Bindung Ag1-I2 deutlich verlängert. Dafür ist die Bindung Ag2-Br1 mit 274.0(1) pm um ca. 32 pm kürzer als die Ag1-Br1-Bindung. Der Winkel-Struktur-Parameters beträgt $\tau = 0.16$ und somit ist die Koordinationsgeometrie am Ag2-Zentrum der einer verzerrten quadratischen Pyramide.

Es sind in dem verbrückenden $[Ag_5Br_4I_3]^2$ -Clustern drei weitere Ag-Zentren Ag3, Ag4 und Ag5 vorhanden. Ag3-Atom ist stark verzerrt tetraedrisch von zwei Iod-Atomen, einem Brom-Atom und einem Silber-Atom umgeben. Der Ag3-Ag4-Abstand beträgt 281.2(3) pm. Ag4-Atom ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch von zwei Iod- und zwei Brom-Atomen umgeben. Die Winkel Br3-Ag4-Br2 und I1-Ag4-I2 weichen leicht von dem Tetraederwinkel ab und betragen $105.8(7)^\circ$ und $113.3(1)^\circ$. Das Br2-Atom ist dabei an zwei weitere Ag-Zentren Ag2 und Ag3 gebunden, während Br3 nur an Ag4 koordiniert ist. Auch bei Ag5, das von zwei Brom-Atomen, einem Silber-Atom und einem Iod-Atom umgeben ist, wird eine stark verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie

vorgefunden. Br1-Atom ist dabei an Ag1, Ag2 und Ag4 koordiniert. Br4-Atom ist nur an Ag4-Atom gebunden.

Das in DMSO-d₆ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Signale der Protonen von Methylgruppen bei $\delta = 2.86$ ppm und die von aromatischen Protonen des Liganden bei $\delta = 5.13$ ppm. Die schlechte Löslichkeit von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_5\text{Br}_4\text{I}_3]\}_n$ verhinderte die Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren. Das Verhältnis der Signalintensitäten ergibt 48 H-Atome für die Methylgruppen und zwei für die am C₆-Ring lokalisierten Protonen.

Wird $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ mit 1 Äquivalent I₂ in Acetonitril bei Raumtemperatur reagieren gelassen, erhält man eine weitere polymere Verbindung die laut Elementaranalyse die Zusammensetzung C₂₉H₅₇Ag₆Br_{0.7}I_{7.3}N₁₃O₁ aufweist. Diese fällt mit einer Ausbeute von 26% an. Das nicht umgesetzte Edukt $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ liegt weiterhin als Suspension vor und kann durch Filtration abgetrennt werden. Aus der Reaktionslösung konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels für die RSA-Untersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Das Packungsdiagramm der Verbindung $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_{8-x}\text{Br}_x]\}_n$ mit $x = 0.7$ ist in Abb. 83 dargestellt.

Es handelt sich dabei um ein 2D-Netzwerk, das aus zwei Strängen besteht. In dem aus sich abwechselnden organischen und anorganischen Bausteinen bestehenden Strang liegen dikationische Einheiten von 1²⁺ vor, die über $[\text{Ag}_6\text{I}_{7.3}\text{Br}_{0.7}]^{2-}$ -Einheiten miteinander verbunden sind. Der zweite Strang besteht aus einer Kette von aneinandergereihten Ag₂I₂-Einheiten. Der strukturelle Aufbau von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_{8-x}\text{Br}_x]\}_n$ ist mit dem des bereits beschriebenen Komplexes $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_8]\}_n$ annähernd identisch.

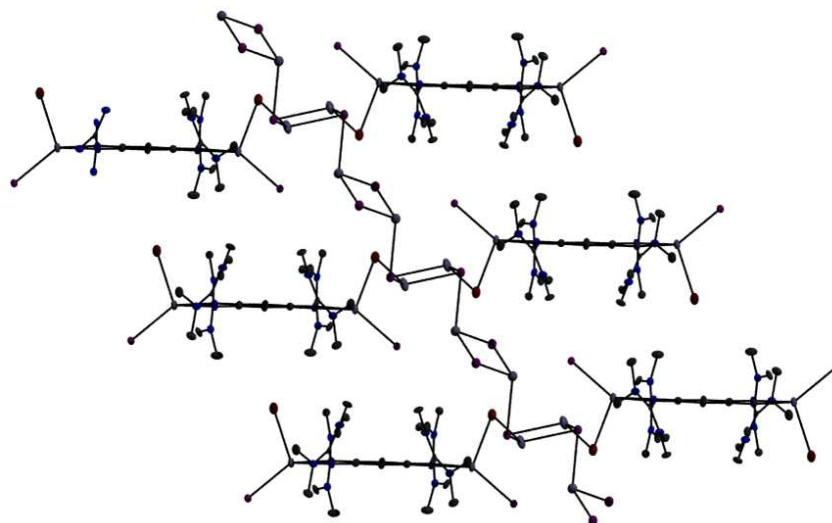


Abb. 83 : Packungsdiagramm von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_6\text{I}_{8-x}\text{Br}_x]\}_n$ mit $x = 0.7$.

Der gravierendste Unterschied ist bei der Besetzung der an die Ag-Zentren gebundenen Br-Atomen zu beobachten. Diese sind mit einem I : Br-Verhältnis von 0.65 : 0.35 an das Ag-Atom koordiniert. Dabei liegen die Br2-Atome ebenso wie die Br2'-Atome auf der selben Seite der C₆-Ringebene. Allerdings sind die aufeinanderfolgende organische Einheiten um 180° gegeneinander verdreht. Abb. 84 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

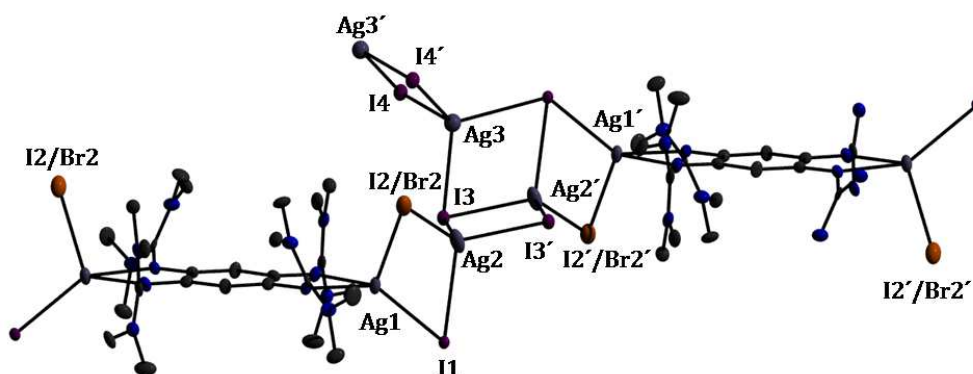


Abb. 84 : Kristallstruktur von $\{[1][Ag_6I_{8-x}Br_x]\}_n$ mit $x = 0.7$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Der Bindungs vom Ag1-Atom zu den I2/Br2-Atomen ist im Vergleich zu dem in $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ vorgefundenen um ca. 5 pm leicht verlängert und beträgt 281.1(4) pm. Auch der Abstand zwischen den Atomen Ag1 und Ag1' ist geringfügig auf 913.3(4) pm vergrößert. Allerdings nimmt Ag3-Ag3'-Abstand einen geringeren Wert an. Betrag er in $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ 357.1(0) pm, ist er mit 351.0(7) pm in $\{[1][Ag_6I_{8-x}Br_x]\}_n$ zu finden. Auch wenn die Brom-Atome innerhalb des $[Ag_6I_{7.3}Br_{0.7}]^{2-}$ -Clusters in einem geringen Verhältnis zum Iod vorliegen, so reicht ihre Anwesenheit um diese geringfügige Abweichungen zu bedingen. Die Oxidation von $[1(AgBr)_2]_n$ mit 1 Äquivalent I₂ bietet somit eine weitere Möglichkeit eine polymere Komplexverbindung des Liganden **1**²⁺ mit verbrückenden $[Ag_6I_{7.3}Br_{0.7}]^{2-}$ -Einheiten zu erhalten.

Die Oxidation von $[1(AgI)_2]_n$ führte sowohl im Fall von TCNQ als auch bei Anwendung von TCQ zum Entstehen des bereits beschriebenen Polymers $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ mit einer Ausbeute von 16% bzw 30%. Kristalle für die RSA-Untersuchungen konnten aus konzentrierten DMF-Lösungen erhalten werden. Somit stehen für die Synthese der polymeren Verbindung $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ drei Möglichkeiten zur Verfügung. Diese sind in Abb. 85 dargestellt.

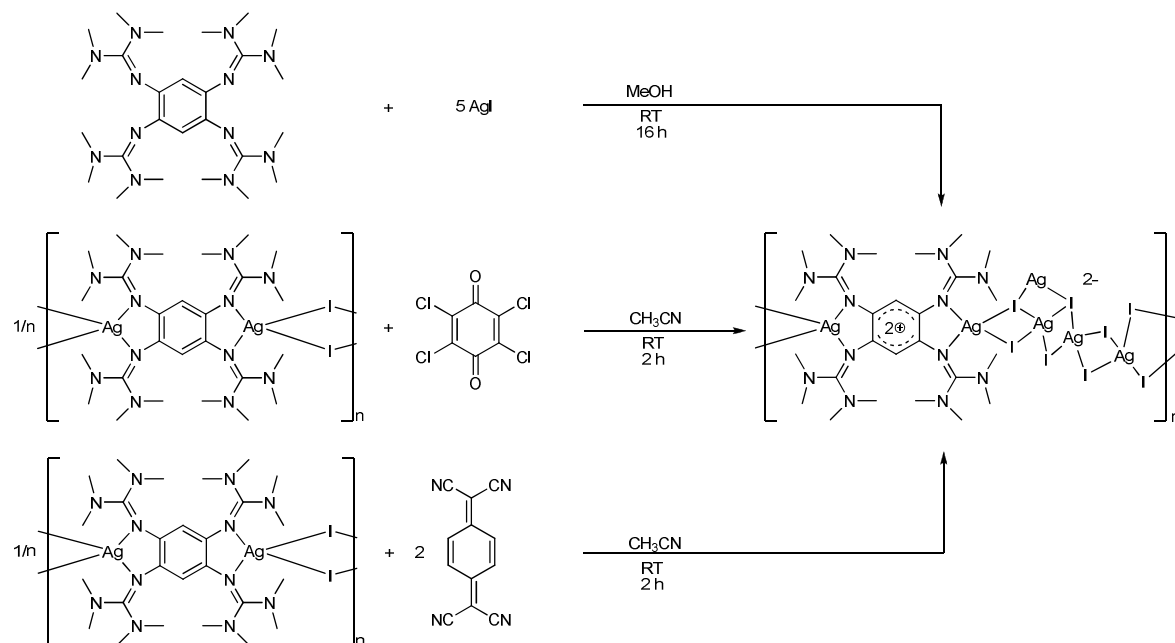


Abb. 85 : Drei Syntheserouten, die zur Bildung von $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ führen.

Wird $[1(AgI)_2]_n$ mit $\frac{1}{2}$ Äquivalent I_2 umgesetzt, führt dies nicht zum Entstehen einer polymeren Verbindung wie es bei den oben genannten Oxidationen mit TCQ und TCNQ der Fall war, sondern zur Bildung des Salzes $[1][AgI_3]$. Diese Verbindung fällt mit 11%-iger Ausbeute als brauner kristalliner Feststoff an. Die Reaktion wurde dabei ebenfalls in Acetonitril und bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Stunden durchgeführt. Mittels Kristallisation bei 4°C in Chloroform konnten für die kristallographische Untersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. $[1][AgI_3]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ist in Abb. 86 dargestellt.

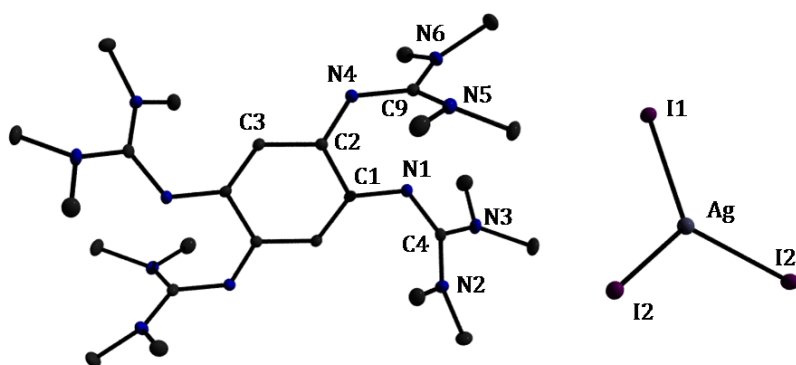


Abb. 86 : Kristallstruktur von $[1][AgI_3]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Der Ligand liegt als Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ vor. Die Bindungsverhältnisse stimmen weitgehend mit denen in dem bereits charakterisierten Salz $[\mathbf{1}][\text{I}_3]$ überein. Eine geringfügige Abweichung ist bei der Bindungslänge C2-C3 festzustellen. Diese beträgt in $[\mathbf{1}][\text{AgI}_3]$ 137.5(1) pm, während diese Bindung in $[\mathbf{1}][\text{I}_3]$ 142.5(4) pm lang ist. Die Tetramethylguanidin-Gruppen sind mit der Winkelsumme $\sum\varphi = 359.87^\circ$ planar. Die Signale der Protonen von $[\mathbf{1}][\text{AgI}_3]$ sind bei den für $\mathbf{1}^{2+}$ -Kation charakteristischen Verschiebungen von $\delta = 2.88$ ppm für die Methyl-Gruppen der Guanidineinheiten und $\delta = 5.16$ ppm für die der aromatischen Protonen zu finden^[83]. Als Gegenion fungiert die zweifach negativ geladene Triiodo-Argentat-Einheit AgI_3^{2-} . Hier liegt ein von drei Iodid-Liganden koordiniertes Ag(I)-Zentrum vor. Die Abstände Ag-I2 und Ag-I2' sind mit 275.8(9) pm identisch. Die Bindung Ag-I1 ist dagegen mit einer Länge von 278.4(9) pm geringfügig gestreckt. Alle I-Ag-I-Winkel betragen 120° . Die Winkelsumme am Ag-Atom beträgt demnach $\sum\varphi = 360^\circ$ und somit ist die $[\text{AgI}_3]^{2-}$ -Einheit ideal planar. Das in Acetonitril aufgenommene UV-Vis-Spektrum zeigt vier Banden und zwar bei $\lambda = 209$ nm, 245 nm, 293 nm und 426 nm. Der Übergang bei $\lambda = 245$ nm wird allerdings nicht in den UV-Vis-Spektren der vergleichbaren Salze $[\mathbf{1}][\text{2X}]$ mit X = Cl, Br vorgefunden und muss von der $[\text{AgI}_3]^{2-}$ -Einheit verursacht worden sein. Das UV-Vis-Spektrum von $[\mathbf{1}][\text{AgI}_3]$ ist in Abb. 87 gezeigt.

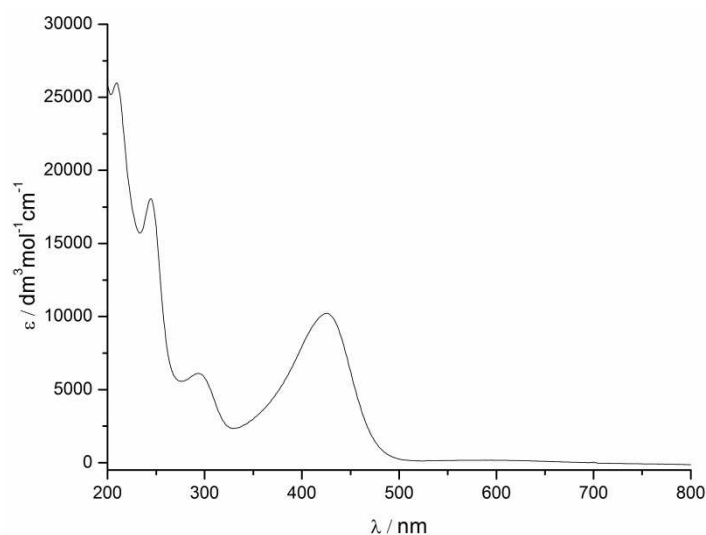
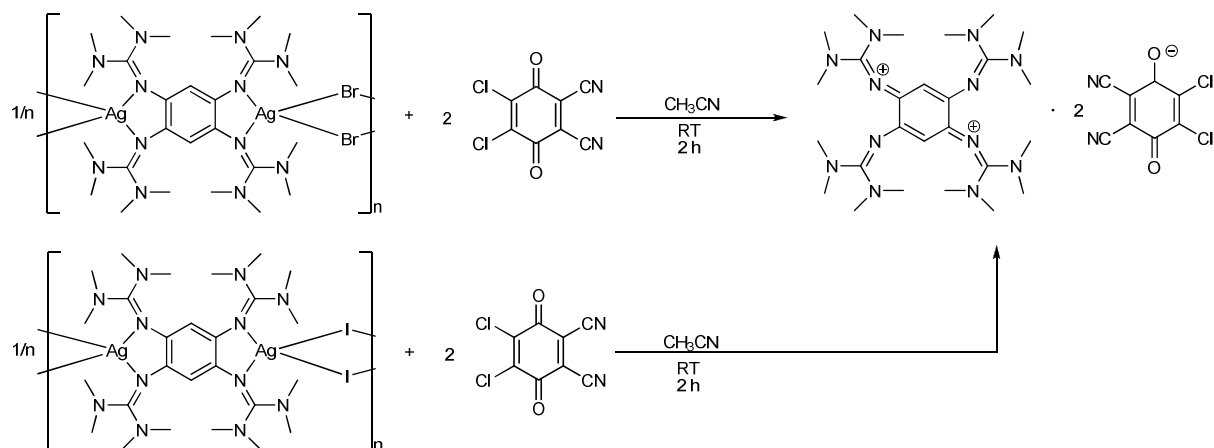


Abb. 87 : UV-Vis-Spektrum von $[\mathbf{1}][\text{AgI}_3]$ in Acetonitril ($c = 1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Die Auflösung der polymeren Struktur sowohl von $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ als auch von $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ wird mittels Umsetzung dieser Verbindungen mit dem stärkeren Oxidationsmittel DDQ mit $E^\circ = 0.13$ V erreicht^[93]. Im Laufe der in Schema 15 gezeigten Reaktion wird der in

$[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ neutral vorliegende Ligand $\mathbf{1}$ zum Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ oxidiert. DDQ fungiert als Ein-Elektron-Akzeptor und wird dabei zu einem DDQ-Monoradikal reduziert. Die Ausbeuten betragen 67% für die Umsetzung mit $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und 64% für die Umsetzung mit $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$.



Schema 15 : Umsetzung von $[\mathbf{1}(\text{AgBr})_2]_n$ und $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ mittels DDQ zu $[\mathbf{1}][\mathbf{2DDQ}]$.

Kristalle für RSA konnten aus konzentrierter Acetonitrillösung oder aus konzentrierter Acetonlösung erhalten werden. Das Donor-Akzeptor-Paar $[\mathbf{1}][\mathbf{2DDQ}]$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Der Ligand liegt als $\mathbf{1}^{2+}$ -Dikation vor mit den entsprechenden Bindungsverhältnissen innerhalb des C_6 -Benzolringes und der Tetramethylguanidin-Gruppen^[83]. Das Radikal-Anion DDQ^- besitzt innerhalb des Moleküls ebenfalls Bindungslängen, die für diese Spezies charakteristisch sind^[112]. Im Kristall kommt es zur stapelweisen Anordnung des Donor-Akzeptor-Paars. Dabei sind die $\mathbf{1}^{2+}$ -Kationen und die DDQ^- -Anionen jeweils übereinander positioniert. Das Packungsdiagramm, das in Abb. 88 dargestellt ist, verdeutlicht diesen Sachverhalt. Das in CD_2Cl_2 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum bestätigt das Vorhandensein des zweifach oxidierten Liganden. Die Signale der Methyl-Protonen sind bei $\delta = 3.07$ ppm und die der aromatischen Protonen bei $\delta = 5.17$ ppm zu finden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum, werden ebenfalls die für den Liganden $\mathbf{1}^{2+}$ charakteristische chemische Verschiebungen der C-Atome gefunden. Das Signal der Methyl-Gruppe ist bei $\delta = 41.7$ ppm zu sehen. Dies ist aufgrund der radikalischen Natur des Gegenions nicht weiter verwunderlich, da die C-Atome des DDQ^- -Anions nicht mittels des hier durchgeführten ^{13}C -NMR-Experiments detektiert werden können. Im IR-Spektrum ist die charakteristische Bande der C-N-Schwingung der CN-Dreifachbindung bei 2214 cm^{-1} zu finden^[113].

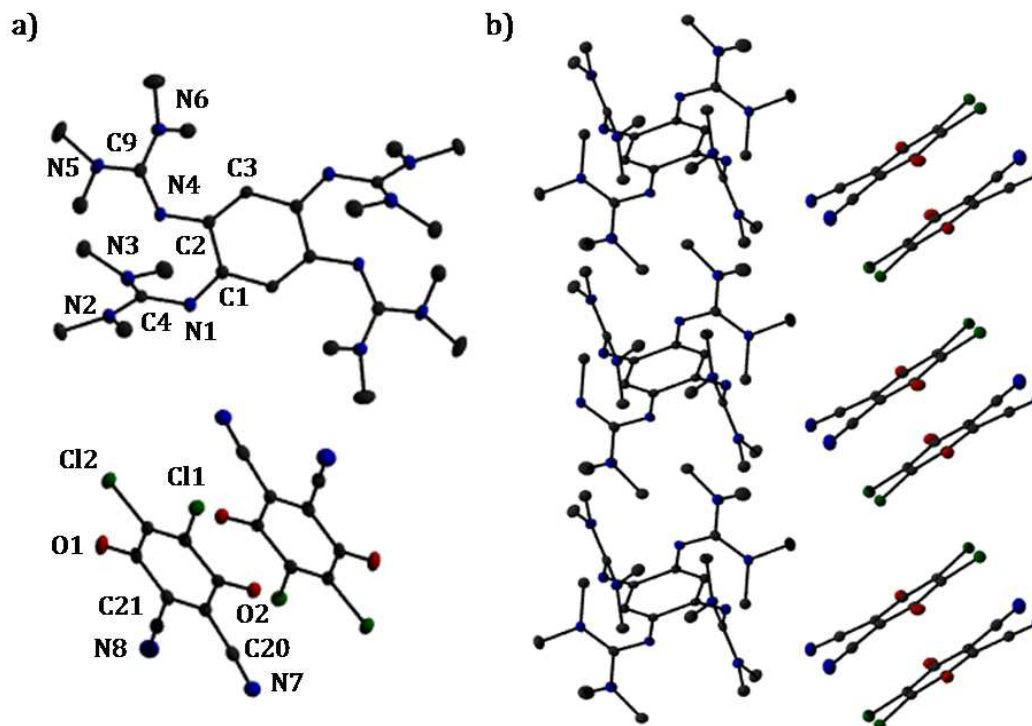
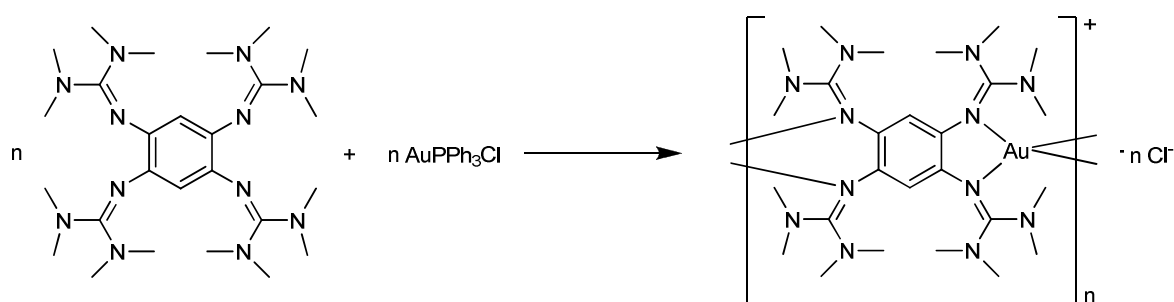


Abb. 88 : a) Kristallstruktur und b) Packungsdiagramm von $[1][2DDQ]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Die polymeren Koordinationsverbindungen $[1(AgBr)_2]_n$ und $[1(AgI)_2]_n$ zeigen in Abhängigkeit vom eingesetzten Elektronenakzeptor eine vielfältige Folgechemie. Der zuvor neutral vorliegende Ligand **1** wird unter Abgabe von zwei Elektronen zum Kation 1^{2+} oxidiert. Die Tendenz negativ geladene Silberhalogenid-Cluster zwischen den organischen Ligand-Einheiten auszubilden wird auch bei diesen Umsetzungen beobachtet. Diese Cluster können sowohl nur eine Art von Halogeniden beinhalten, wie es z. B. bei $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ der Fall ist, als auch Bromid- und Iodid-Ionen innerhalb der selben verbrückenden Silberhalogenid-Einheit aufweisen. Solche Anordnung wurde bei der Verbindung $\{[1][Ag_5Br_4I_3]\}_n$ realisiert. Die Stärke des Oxidationsmittels spielt allerdings auch eine wichtige Rolle. So wird eine Auflösung der Kettenstruktur beim Einsatz des stärkeren Oxidationsmittels DDQ erreicht. Dies resultiert ausgehend von $[1(AgX)_2]_n$ mit $X = Br, I$ in der Bildung des Donor-Akzeptor-Paar $[1][2DDQ]$. Ebenfalls kann die polymere Struktur mit einhergehender Oxidation des Liganden durch milde Oxidationsmittel erreicht werden. Ein Beispiel stellt die Synthese des Salzes $[1][AgI_3]$ dar, das bei der Umsetzung von $[1(AgI)_2]_n$ mit $\frac{1}{2}$ Äquivalent I_2 gebildet wird.

1.2.3 Chemie des Liganden **3** mit C-H-aciden Verbindungen und Au(I)PPh₃Cl

Wie es in den vorhergegangenen Kapiteln dargelegt wurde, zeigt 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''*-tetramethyl-guanidino)-benzol **1** ein vielfältiges Koordinationsverhalten gegenüber den Metall-Ionen Cu(I), Cu(II) und Ag(I). Bildung sowohl monomerer als auch polymerer Komplexe konnte beobachtet werden. Es erschien also vielversprechend die Untersuchungen auch auf ein weiteres Metall der 11. Nebengruppe auszuweiten. Das Ziel ist dabei, das Koordinationsverhalten des redox-aktiven Liganden **1** gegenüber Au(I)-Zentren zu untersuchen. Lineare Au(I)-Guanidin-Komplexe wie $[\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2][\text{AuBr}_2]$ oder $[(\text{PPh}_3)\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}]$ sind durchaus bekannt^[114]. Die neutralen Tetramethylguanidin-Liganden sind über das Imin-Stickstoffatom an das Au(I)-Zentrum koordiniert. Diese Voraussetzungen sind auch bei **1** gegeben. Allerdings sind die Guanidin-Gruppen bei **1** an den C₆-Ring gebunden, wodurch ein starres Gerüst mit sich nah beieinander befindenden Imin-Stickstoffatomen gegeben ist. Bei Koordination von zwei Au(I)-Ionen an **1** ist die Bildung eines Koordinationspolymers, das aus einer positiv geladenen **1**-Au(I)-Kette und zum Ladungsausgleich notwendigen Chlorid-Ionen besteht, vorstellbar. Die polymeren Verbindungen $\{[\mathbf{1Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ und $\{[\mathbf{1Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ sind ebenfalls bekannt^[78]. In diesen liegt der Ligand **1** als Dikation **1**²⁺ vor und die Verbindung zwischen den organischen Einheiten wird durch Ag(I)-Ionen gewährleistet. Schema 16 zeigt die Synthese der gewünschten Verbindung.



Schema 16 : Vorgeschlagene Synthese eines $[\mathbf{1}(\text{Au})]_n[\text{nCl}]$ -Polymers.

Die ersten Versuche der Umsetzung von **1** mit AuPPh₃Cl in Acetonitril bei 80°C zeigten, dass keine Reaktion zwischen den Reaktanden stattgefunden hat. Aufnahmen von ¹H-NMR-Spektren zeigten keine Veränderung der chemischen Verschiebung der Protonensignale von eingesetzten Verbindungen. Es wurde weder Koordination von Au(I)-Zentren an Imin-Stickstoffatome des Liganden, noch Entstehung polymerer Strukturen beobachtet werden. Mit der erfolgreichen Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-

N,N'-ethylguanidino)-benzol **3** stand ein weiterer Ligand für die Untersuchungen mit dem Ziel der Synthese von Au(I)-verbrückten Koordinationspolymeren zur Verfügung^[115]. Dieser Ligand vereint in sich, ebenso wie der Ligand **1**, sowohl die Eigenschaften einer starken Base mit einem berechneten pK_a -Wert von 23.8 in Acetonitril, als auch die des Elektronendonors. Die Synthese von **3** geht vom aktivierten 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol aus^[115].

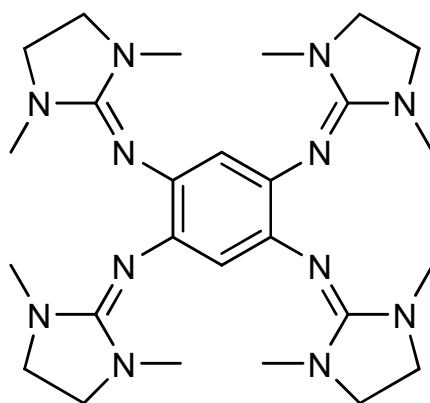
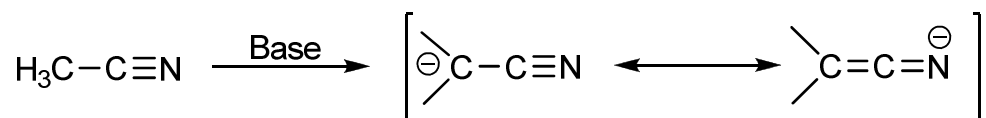


Abb. 89 : 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)-benzol **3**.

Mit $E_{1/2} = -0.36$ V ist **3** allerdings ein besserer Elektronendonator als das bereits bekannte GFA-4 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''*-tetramethylguanidino)-benzol **1**, bei dem $E_{1/2} = -0.32$ V beträgt^[83]. Daneben sind aufgrund der Imin-Stickstoffatome der Guanidin-Gruppen freie Koordinationsplätze in **3** vorhanden und somit auch die Funktion eines an Metallzentren koordinierenden Liganden ausgeübt werden kann. Da auch **3** in einem Zwei-Elektronen-Schritt zum 3^{2+} -Kation oxidiert werden kann, ist der Ligand **3** in der Lage nach erfolgter Koordination bis zu zwei Reduktions-Äquivalente auf das Metallzentrum zu übertragen.

In den im Folgenden beschriebenen Experimenten soll das Potential von **3** in Bezug auf die oben genannten Eigenschaften als Elektronendonator, Base und Ligand, der unter Umständen polymere Strukturen ausbilden kann, untersucht werden. Dazu wurde **3** mit dem Au(I)-Salz AuPPh₃Cl in Acetonitril umgesetzt. Das als Lösungsmittel verwendete Acetonitril kann als C-H-acide Verbindung, welche bei der Umsetzung im Überschuss vorliegt, eingestuft werden. Wie es im Schema 17 gezeigt ist, wird Acetonitril mit starken Basen zu dem resonanzstabilisierten Cyanomethyl-Anion deprotoniert. Dies kann zum Beispiel mittels *n*-BuLi zu LiCH₂CN erfolgen^[116]. Mit einem pK_a -Wert von 28.9 in Wasser hat Acetonitril den niedrigsten pK_a -Wert unter den Cyanoalkanen. Mit

steigender Kettenlänge der Cyanoalkane steigt auch aufgrund des +I-Effektes der pK_a -Wert und das an die Cyanogruppe gebundene H-Atom kann leichter dissoziieren. Bereits bei dem homologen Ethylcyanid wird pK_a -Wert von 32.5 (in DMSO) vorgefunden^[117].



Schema 17 : Bildung eines resonanzstabilisierten Cyanomethyl-Anions.

Die mit Acetonitril erhaltenen Ergebnisse führten dazu, Reaktionsverhalten weiterer C-H-acider aromatischer Verbindungen Phenylacetylen (R^1H), 3-Ethynylpyridin (R^2H), 4-Ethynylpyridin (R^3H), 1,4-Diethylbenzol (R^4H_2) und 4-Ethynyl-1,1'-biphenyl (R^5H), gegenüber **3** und AuPPh_3Cl zu untersuchen. Die Abb. 90 enthält eine Übersicht der genannten Verbindungen mit den ihnen zugeordneten Abkürzungen, die im Weiteren verwendet werden.

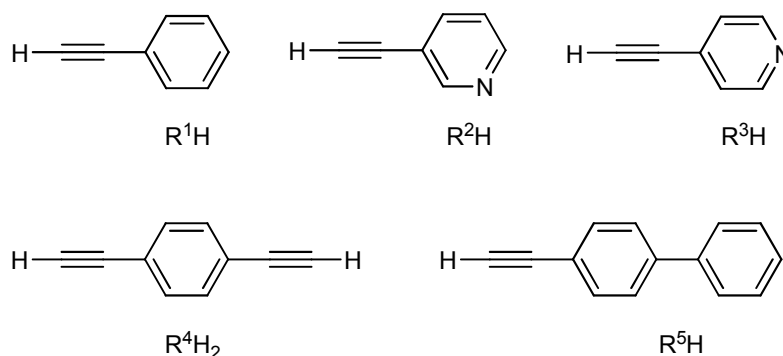
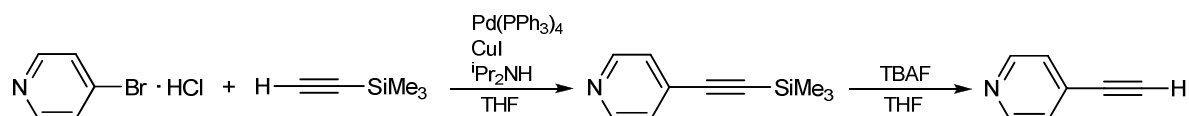


Abb. 90 : Übersicht der C-H-aciden Verbindungen.

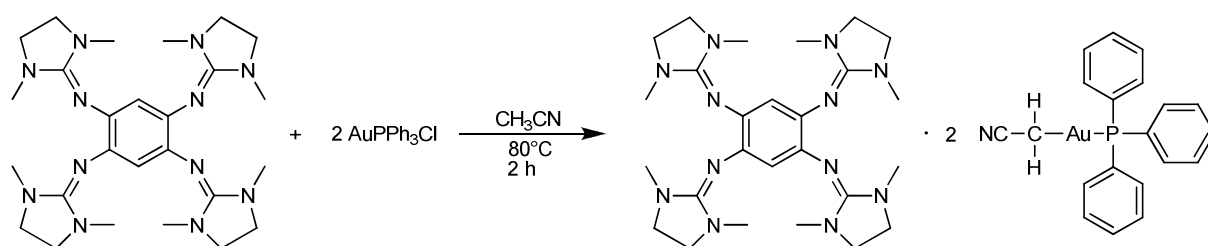
R^3H wurde nach der Vorschrift in einer dreistufigen Synthese hergestellt. Diese ist im Schema 18 gezeigt^[118]. Dabei geht man vom HCl-Salz des 4-Brompyridins aus, das in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Trimethylsilyl-Acetylen zum TMS-geschützten 4-Ethynylpyridin umgesetzt wird. Die Schutzgruppe wird anschliessend mit TBAF entfernt.



Schema 18 : Synthese von 4-Ethynylpyridin.

1.2.3.1 Deprotonierung von Acetonitril

Mit dem Ziel der Synthese von polymeren Au(I)-Koordinationsverbindungen, in denen organische Einheiten von **3** über Au(I)-Zentren verbunden sind wurde AuPPh₃Cl und **3** in Acetonitril reagieren gelassen. Wurde mit dem Liganden (*N,N,N',N'',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzol **1** keinerlei Reaktivität gegenüber AuPPh₃Cl festgestellt, wurde bei der Umsetzung von **3** mit AuPPh₃Cl Deprotonierung von Acetonitril, das auch als Reaktionsmedium fungiert, beobachtet. Der Chlorid-Ligand wird dabei durch das Cyanomethyl-Anion ausgetauscht, was in der Entstehung der Verbindung **3**/[PPh₃AuCH₂CN]₂ resultiert. Schema 19 zeigt die Synthese dieses Komplexes.



Schema 19 : Synthese von **3**/[PPh₃AuCH₂CN]₂.

Diese fällt als gold-gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 52% an. Abb. 91 zeigt die ausgefallenen Kristalle von **3**/[PPh₃AuCH₂CN]₂. Dabei handelt es sich um ein Addukt aus einem neutralen Au(I)-Komplex [PPh₃AuCH₂CN] und einem ½ Äquivalent **3**, der ebenfalls neutral vorliegt. Kristalle für RSA konnten durch Abkühlen der Reaktionslösung auf RT erhalten werden.



Abb. 91 : Aus der Mutterlauge ausgefallene Kristalle von **3**/[PPh₃AuCH₂CN]₂.

$3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1. Die Kristallstruktur ist in Abb. 92 gezeigt. Ausgewählte Parameter sind in der Tabelle 14 angegeben. Aufgrund der neutralen Natur von **3** in $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ sind die Bindungsverhältnisse des Liganden unverändert und entsprechen denen im freien **3**.

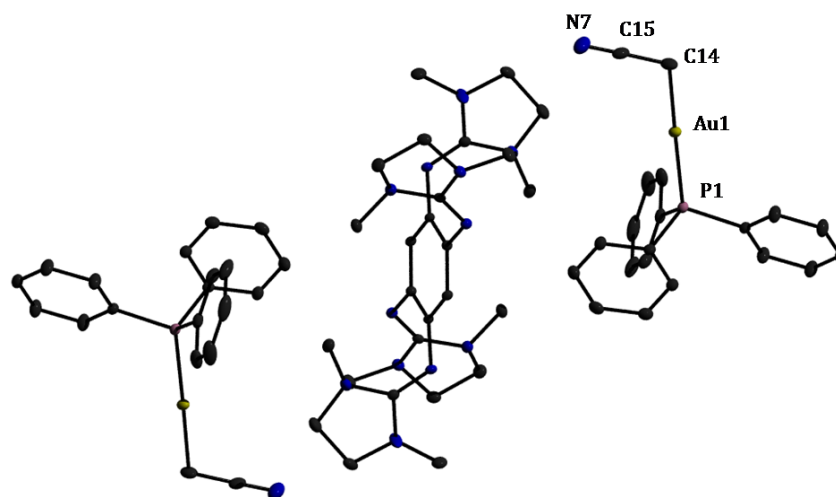


Abb. 92 : Kristallstruktur von $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Das Cyanomethyl-Anion ist an das Au(I)-Zentrum koordiniert. Der zweite Ligand ist PPh_3 und es liegt mit einem C14-Au1-P1-Winkel von $177.2(5)^\circ$ eine lineare Geometrie am Au(I)-Zentrum vor. Der Au1-C14-Abstand beträgt $208.5(2)$ pm und ist damit vergleichbar mit dem in einem aus der Reaktion von $AuPPh_3Cl$ und 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolin resultierenden Au(I)-Komplex vorgefundenen Wert. Die Bindung zwischen dem Au- und C_{sp^3} -Atom ist hier $208.7(3)$ pm lang^[119].

Bindung		Bindung	
C1-C2	141.4(3)	N1-C1	141.8(2)
C2-C3	139.9(3)	N1-C4	128.8(3)
C3-C1'	139.8(3)	N2-C4	139.1(3)
Au1-P1	227.2(2)	N3-C4	138.8(3)
Au1-C14	208.5(2)	N2-C7	145.0(3)
C14-C15	143.7(4)	P1-C21	182.1(1)
C15-N7	115.1(3)	Au1...Au1	1627.2(6)
Winkel		Winkel	
C14-Au1-P1	177.2(5)	Au1-P1-C21	115.5(1)
Au1-C14-C15	111.8(6)	Au1-P1-C27	109.6(1)
C14-C15-N7	179.0(3)	Au1-P1-C33	112.8(7)
N1-C4-N3	131.4(2)	C1-C2-C3	118.3(0)

Tabelle 14 : Ausgesuchte strukturelle Parameter von $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$. Abstände sind in pm, Winkel in $^\circ$ angegeben.

Diese Werte sind allerdings grösser als die Bindungslängen zwischen einem Au- und einem C_{sp^2} -Atom, wobei in diesen Fällen Abstände von ca. 205 pm realisiert werden^[120,121,122]. Die Bindungslängen des Cyanomethyl-Liganden sind nicht mit denen des freien Acetonitrils identisch. So ist die C14-C15-Bindung mit 143.7(4) pm leicht verkürzt und die C15-N7-Bindung mit 115.1(3) pm dagegen leicht verlängert. Für die an ein Metall-Zentrum koordinierte CH_2CN -Einheit liegen diese Werte in einem durchaus charakteristischen Bereich. So wurden bei dem Komplex $[PtH(CH_2CN)(PPh_3)_2]$, in dem das Cyanomethyl-Anion an ein Pt(II)-Zentrum koordiniert ist ähnliche Bindungsabstände vorgefunden. Die C-C- und C-N-Bindungen nehmen dabei Werte von 143(2) pm und 112(3) pm an^[123]. Der Au1-C14-C15-Winkel ist mit 111.8(6)° grösser als der zuvor am C_{sp^3} -Atom des Acetonitrils vorherrschende Tetraederwinkel. Die Cyanomethyl-Einheit ist mit einem C14-C15-N7-Winkel ist von 179.0(3)° annähernd linear. In $[PtH(CH_2CN)(PPh_3)_2]$ wird dagegen ein geringerer C-C-N-Winkel von 175(0)° vorgefunden^[123]. In 1H -NMR-Spektren konnten alle Signale von $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ zugeordnet werden. Die Spektren in CD_2Cl_2 des freien **3** und von $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ sind in Abb. 93 gezeigt.

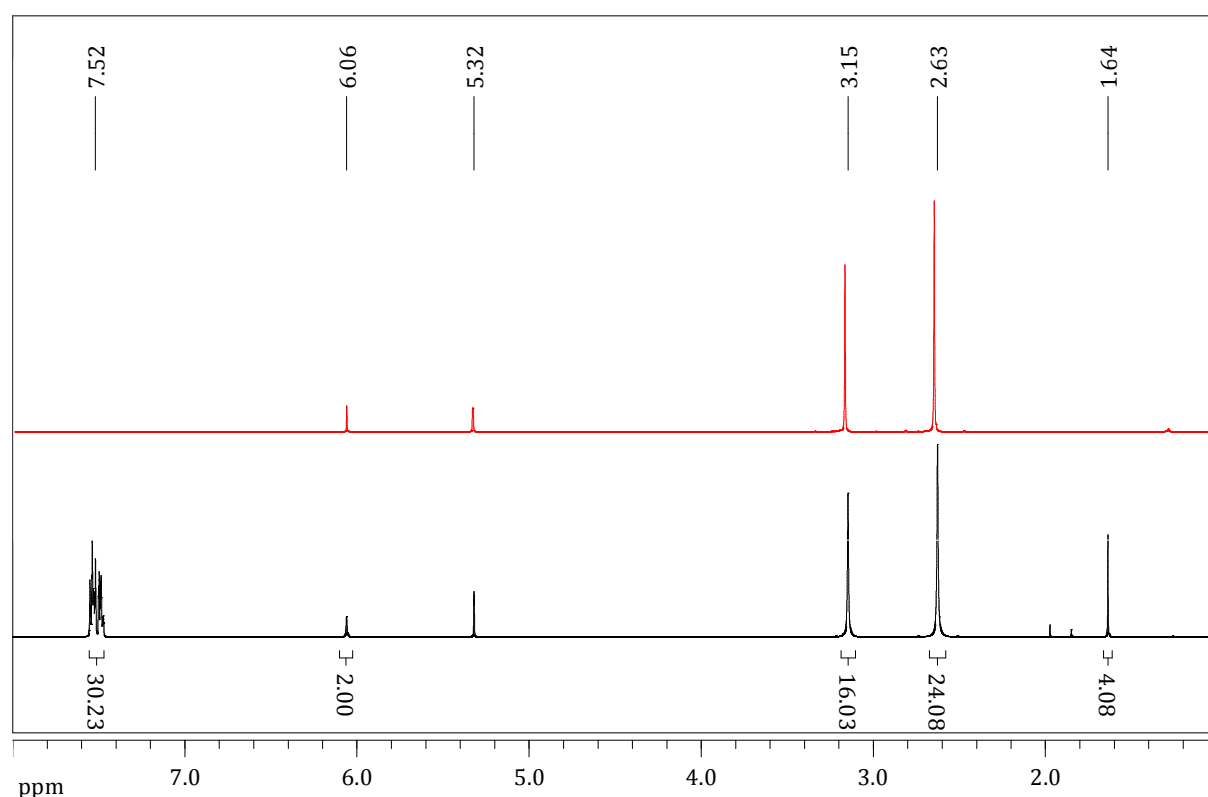


Abb. 93 : 1H NMR-Spektrum von $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ (schwarz) und **3** (rot) in CD_2Cl_2 .

So sind sowohl die Peaks der Methyl-Gruppen und der Ethylen-Gruppen der Guanidineinheiten als auch die der aromatischen Protonen des Liganden **3** bei $\delta = 2.63$ ppm, $\delta = 3.15$ ppm und $\delta = 6.06$ ppm zu finden. Da der Ligand in neutraler Form vorliegt, sind auch keine Veränderungen der chemischen Verschiebung im Vergleich zum freien **3** festzustellen. Die Signale der aromatischen Protonen der PPh₃-Gruppe sind bei $\delta = 7.52$ ppm als Multiplett zu sehen. Diese sind geringfügig hochfeldverschoben. So ist das Multiplett der aromatischen Protonen der PPh₃-Gruppe von AuPPh₃Cl bei $\delta = 7.52$ ppm lokalisiert.

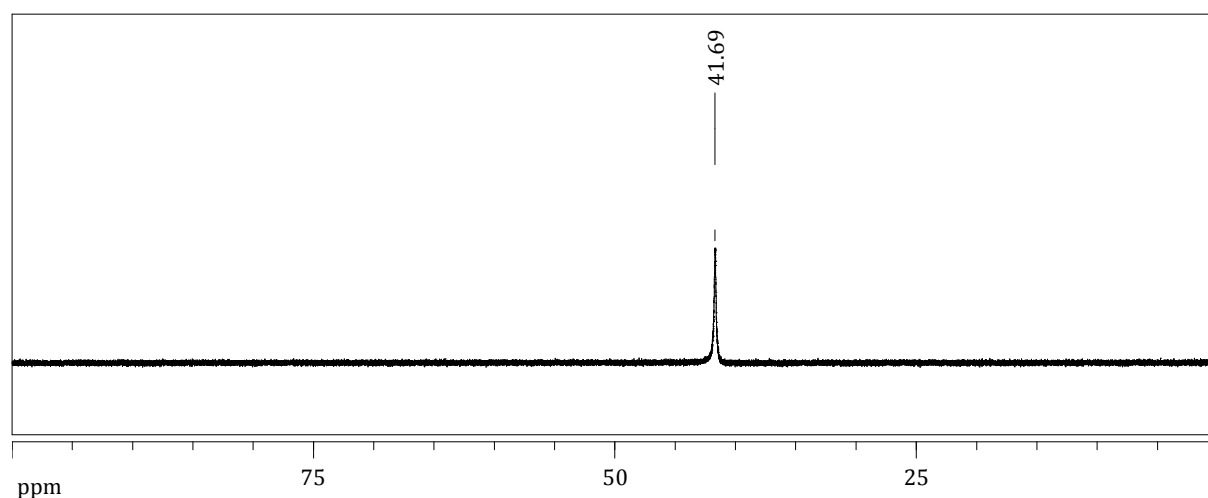


Abb. 94 : ³¹P-NMR-Spektrum von **3**/[PPh₃AuCH₂CN]₂ in CD₂Cl₂.

Die chemische Verschiebung der CH₂-Gruppe des Cyanomethyl-Liganden beträgt $\delta = 1.64$ ppm und ist aufgrund der Äquivalenz der H-Atome als ein Singulett zu detektieren. Die chemische Verschiebung der Methyl-Gruppe von Acetonitril beträgt $\delta = 1.94$ ppm. Durch Koordination wird also das Signal der Protonen hochfeldverschoben. Das Signal des Phosphor-Kerns von PPh₃AuCH₂CN taucht im ³¹P-NMR-Spektrum als Singulett bei $\delta = 41.69$ ppm auf. Ähnliche Verschiebung wird auch bei einem durch Reaktion von 1,3-Dimethyl-2-methylen-1,2-dihydropyridin mit AuPPh₃Cl erhaltenem Au(I)-Komplex beobachtet^[119]. Das in CD₂Cl₂ aufgenommene ³¹P-NMR-Spektrum ist in Abb. 94 gezeigt.

Die thermischen Eigenschaften von **3**/[PPh₃AuCH₂CN]₂ wurden mittels DSC und TG untersucht. Dem DSC-Spektrum ist zu entnehmen, dass es zwei verschiedene irreversible Prozesse bei steigender Temperatur vonstatten gehen. Der erste endotherme Vorgang findet bei 170°C statt, wobei die Auswertung der Integrale $\Delta H = 68$ kJmol⁻¹ ergibt. Es ist dabei noch keine Masseabnahme der Probe zu beobachten.



Abb. 95 : Verbindung $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ vor (links) und nach (rechts) dem Erhitzen auf 250 °C.

Die Messung des Schmelzpunktes ergab einen ähnlichen Wert von 162°C. Damit ist der erste Peak dem Schmelzvorgang der Substanz zuzuordnen. Der zweite Peak ist dagegen exotherm mit $\Delta H = 33 \text{ kJmol}^{-1}$ und der Vorgang setzt bei 207°C ein. Die Probe verliert bis zu 36% der Masse bis ca. 250°C. Dies kann mit dem Verlust der PPh_3 -Gruppen des Komplexes PPh_3AuCH_2CN erklärt werden. Die rötliche Farbe der zurückgebliebenen Substanz ist ein Hinweis auf Entstehung von Au-Nanopartikeln. Der genaue Wert des Massenverlustes durch die Dissoziation der PPh_3 -Einheiten berechnet sich zu 34.5%. In der Abb. 95 ist $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ vor und nach dem Erhitzen auf 250°C gezeigt, während in der Abb. 96 die DSC- und TG-Aufnahmen dieser Verbindung dargestellt sind.

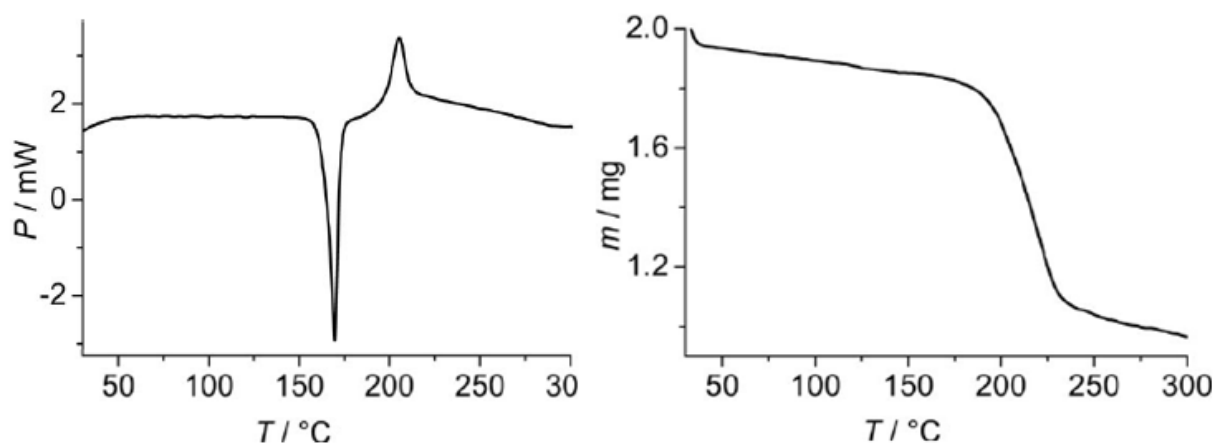


Abb. 96 : DSC-Spektrum (links) und TG-Spektrum (rechts) von $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ (Heizrate $5 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).

Der Verlust von PPh_3 -Gruppen konnte mittels Aufnahmen von 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren untermauert werden. War im ^{31}P -NMR-Spektrum das P-Signal der PPh_3 -Gruppen von $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ als Singulett bei $\delta = 41.69 \text{ ppm}$ zu sehen, ist dieses im

Spektrum, welches von einer in CD_2Cl_2 gelösten Probe der auf 250°C erhitzten Substanz aufgenommen wurde, nicht mehr vorhanden. Ebenso ist das Multipllett der aromatischen Protonen der Aryl-Gruppen bei $\delta = 7.52$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum ebendieser Probe nicht mehr zu sehen. Abb. 97 zeigt die Spektren von $\mathbf{3}/[\text{PPh}_3\text{AuCH}_2\text{CN}]_2$ vor und nach der DSC-Aufnahme.

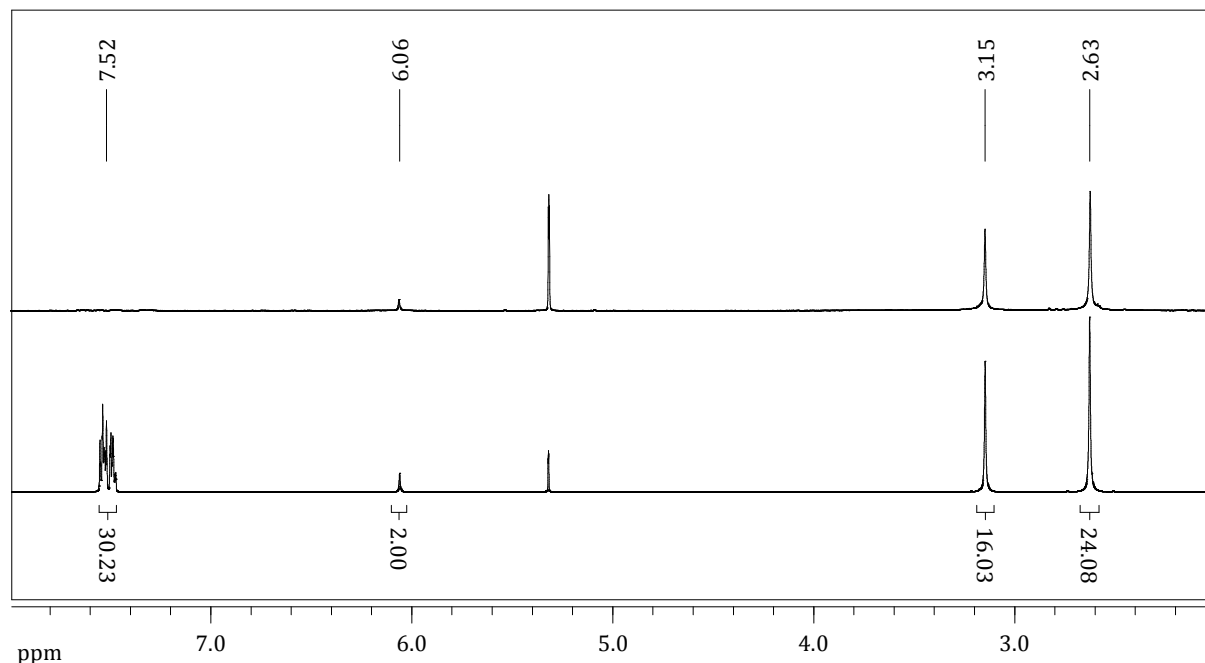


Abb. 97 : ^1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 von $\mathbf{3}/[\text{PPh}_3\text{AuCH}_2\text{CN}]_2$ vor (unten) und nach (oben) dem Erhitzen auf 250°C .

Aus ^1H -NMR-Spektren ist auch zu entnehmen, dass keine Redox-Vorgänge unter Beteiligung des Liganden $\mathbf{3}$ stattfinden, denn sowohl vor als auch nach dem Verlust der PPh_3 -Gruppen liegt der Ligand in neutraler Form vor. Dies ist anhand der gleichgebliebenen chemischen Verschiebungen bei $\delta = 2.63$ ppm, $\delta = 3.15$ ppm und $\delta = 6.06$ ppm ersichtlich. Der Ligand $\mathbf{3}$ könnte einen stabilisierenden Einfluss auf $\text{PPh}_3\text{AuCH}_2\text{CN}$ ausüben, denn Versuche $\mathbf{3}$ von $\mathbf{3}/[\text{PPh}_3\text{AuCH}_2\text{CN}]_2$ mittels Säulenchromatographie über Silica-Gel mit einer $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Mischung (1:4) zu trennen sind gescheitert.

Um das Reaktionsverhalten von $\mathbf{3}$ in Anwesenheit von AuPPh_3Cl mit einer weiteren C-H-aciden Verbindung, welche ein an einer Cyanid-Gruppe benachbartes α -H-Atom beinhaltet, wurde Valeronitril (Butylcyanid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$) eingesetzt. Um die Deprotonierung von Acetonitril auszuschliessen, wurde CH_2Cl_2 als Lösungsmittel und Butylcyanid im Überschuss verwendet. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen konnte dabei aber keine

Deprotonierung von Valeronitril mit anschliessender Koordination des $[C_4H_8CN]^-$ -Anions an das Au(I)-Zentrum nachgewiesen werden. Stattdessen wurde die Bildung eines $[Au_{11}Cl_3(PPh_3)_7]$ -Clusters beobachtet. Die Synthese und Charakterisierung solcher $[Au_{11}X_3(PR_3)_7]$ -Cluster mit $X = SCN, I$ und CN wurde bereits durch Reduktion von $AuPPh_3Cl$ mit $NaBH_4$ vollzogen^[124]. Die Reste R können sowohl alipatische z. B. Methyl- als auch substituierte aromatische Gruppen wie *N,N'*-Dimethylbenzylmethanamine sein.

Die experimentellen Befunde zeigen also, dass es möglich ist mit **3** Acetonitril zu deprotonieren und an ein Au(I)-Zentrum unter Bildung des linearen Komplexes PPh_3AuCH_2CN zu koordinieren. Die Verbindung $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ ist der erste bekannte Cyanomethyl-Au(I)-Komplex und stellt ein Addukt aus einem Äquivalent des neutralen **3** und zwei Äquivalenten des linearen PPh_3AuCH_2CN dar. Acetonitril wurde dabei in einem grossen Überschuss als Lösungsmittel eingesetzt. Dagegen wird dies nicht mit der stärkeren Base 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzol **1** erreicht. Unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte lediglich Umkristallisation des eingesetzten Eduktes $AuPPh_3Cl$ durchgeführt werden, aber keinesfalls die Synthese des **1** beinhaltenden hypothetischen Komplexes $1/[PPh_3AuCH_2CN]_2$. Während die Entstehung des Komplexes $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ bereits in der Reaktionslösung mittels 1H -NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnte, war dies beim Einsatz von **1** auch bei längeren Reaktionszeiten nicht der Fall.

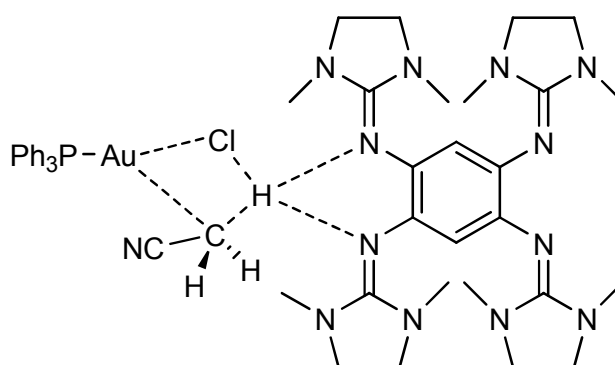


Abb. 98 : Möglicher Übergangszustand der Deprotonierungsreaktion von Acetonitril.

Auch beim Einsatz der homologen aliphatischen Verbindung Butylcyanid wurde keine Deprotonierung am α -C-Atom erreicht. Dabei entsteht ein Produkt, welches auf dem Wege der Reduktion der eingesetzten Au(I)-Verbindung $AuPPh_3Cl$ synthetisiert werden kann und zwar $[Au_{11}Cl_3(PPh_3)_7]$. Da die Bildung des Au-Clusters langsam abläuft, dominiert die Deprotonierung bei Vorhandensein eines Überschusses von Acetonitril

und es entsteht $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$. Die Guanidin-Gruppen sind dabei vermutlich in der Lage den Übergangszustand, der in der Abb. 98 gezeigt ist, zu stabilisieren und damit die Übertragung des Cyanomethyl-Anions auf das Au(I)-zentrum zu ermöglichen. Somit sind zwei Reaktionsverläufe möglich. Und zwar der durch die Basizität des eingesetzten Guanidin-Liganden **3** begünstigte Deprotonierungskanal und der unter Reduktion von Au(I)-Ionen stattfindende Reduktionskanal. Der Deprotonierungskanal führt zur Entstehung von $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$ während der Reduktionskanal in der Bildung von $[Au_{11}Cl_3(PPh_3)_7]$ -Clusters resultiert. Die dafür notwendigen Reduktionsäquivalente könnten vom Liganden **3** stammen, der ja mit $E_{1/2} = -0.36$ V auch ein guter Elektronendonator ist.

1.2.3.2 Umsetzungen mit R^1H , R^2H , R^3H und R^5H

Die Umsetzungen des freien **3** mit zwei Äquivalenten $AuPPh_3Cl$ und Überschuss $R^X H$ in Acetonitril bei $80^\circ C$ über 22 Stunden führten zur Bildung eines Produktgemisches. Es konnten zwei Produkte isoliert werden, die mittels fraktionierter Kristallisation erfolgreich getrennt und charakterisiert werden konnten. Für die RSA geeignete Einkristalle wurden aus der Mutterlauge gezüchtet. Dabei wurde als erstes Produkt die Verbindung mit der Zusammensetzung $[3][2Au(R^1)_2]$ als luftstabiler, dunkel-blauer kristalliner Feststoff isoliert. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels konnten recht grosse Kristalle, wie die Abb. 99 zeigt, dieses Produktes erhalten werden. Die analogen Umsetzungen mit R^2H , R^3H und R^5H führten ebenfalls zur Bildung des Salzes $[3][2Au(R^X)_2]$ mit unterschiedlichen Ausbeuten. Die kationische Komplexe $[3][2Au(R^X)_2]$ mit $X = 1, 2, 3, 5$ werden im Folgenden unter der Produktart **I** zusammengefasst.



Abb. 99 : Aus der Mutterlauge erhaltene Kristalle von $[3][2Au(R^1)_2]$.

Als zweites Produkt konnte die Verbindung $\text{Au}(\text{R}^1)(\text{PPh}_3)$ ebenfalls aus der Mutterlauge isoliert werden. Diese liegt als farbloser kristalliner Feststoff vor. Dabei handelt es sich um eine bereits bekannte Verbindung, die allerdings über eine andere Syntheseroute erhalten werden konnte^[125]. Die neutralen Komplexe der Zusammensetzung $\text{Au}(\text{R}^X)(\text{PPh}_3)$ mit $X = 1, 2, 3, 5$ wurden auch durch die Reaktionen von R^2H , R^3H und R^5H erhalten. Diese werden im Folgenden unter der Produktart **II** zusammengefasst. Eine Übersicht der Ausbeuten der Produktarten **I** und **II** ist der Tabelle 15 zu entnehmen.

	R^1H	R^2H	R^3H	R^5H
Produktart I	41	33	31	2
Produktart II	47	37	27	13

Tabelle 15 : Übersicht der Ausbeuten der Produktarten **I** und **II**. Angaben in %.

Die Verbindung $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2_1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ist in Abb. 100 dargestellt, wobei zugunsten der Übersichtlichkeit nur einer der beiden anionischen Teile dargestellt wurde. Ausgewählte strukturelle Parameter können der Tabelle 16 entnommen werden. Der Ligand liegt als Dikation $\mathbf{3}^{2+}$ vor und hat zwei anionische $[\text{Au}(\text{R}^1)_2]^-$ Einheiten als Gegenionen. Diese können auf einem anderen Weg als das Salz $[\text{Au}(\text{R}^1)_2][\text{PPh}_4]$ synthetisiert werden, wobei die Abwesenheit des redox-aktiven Liganden für unterschiedliche Charakteristika dieser beiden Verbindungen sorgt^[126].

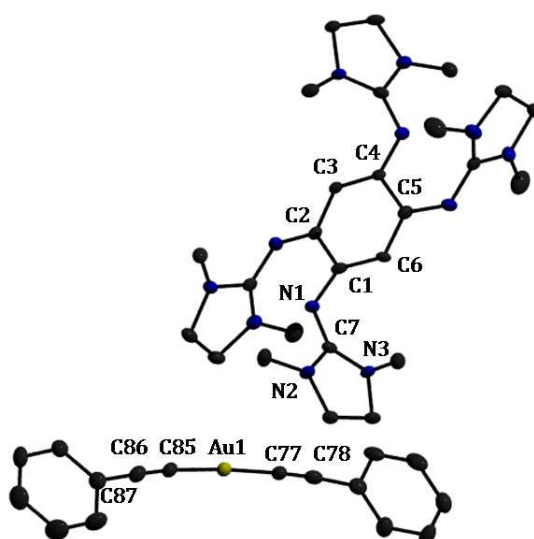


Abb. 100 : Kristallstruktur von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$. Nur ein anionischer Teil dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Bindung		Bindung	
C1-C2	151.3(0)	C4-C5	149.5(2)
C2-C3	140.4(1)	C5-C6	141.3(5)
C3-C4	138.8(0)	C6-C1	136.7(8)
N1-C1	133.9(0)	N4-C2	131.6(3)
Au1-C85	198.5(0)	C85-C86	121.2(5)
Au1-Au2	671.0(6)	C86-C87	147.3(8)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	123.6(8)	N1-C7-N2	123.2(8)
N2-C7-N3	109.7(2)	N3-C7-N1	126.6(3)
Au1-C85-C86	174.9(2)	C77-Au1-C85	176.5(0)

Tabelle 16 : Ausgewählte strukturelle Parameter von $[3][2Au(R^1)_2]$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Aufgrund der Bindungslängen im C₆-Ring ist vom Verlust der Aromatizität innerhalb des Benzolringes von 3^{2+} auszugehen. Die Bindung C1-C2 ist 151.3(0) pm lang und ist im Vergleich zum neutralen **3**, wo diese 141.3(4) pm beträgt, deutlich verlängert. Dagegen ist die Bindung C2-C3 in 3^{2+} mit 140.4(1) pm mit der C2-C3-Bindung in **3** fast identisch. Insgesamt liegen in 3^{2+} innerhalb des C₆-Ringes sechs verschiedene Bindungslängen vor. Diese variieren zwischen 136.7(8) pm und 151.3(0) pm. Die Guanidin-Gruppen sind mit der Winkelsumme $\sum \angle = 359.6(3)^\circ$ fast planar. Der kleinste Winkel innerhalb der Guanidineinheit ist der N2-C7-N3 mit $109.7(2)^\circ$. Die anderen zwei Winkel N1-C7-N2 und N1-C7-N3 sind mit $123.2(8)^\circ$ und $126.6(3)^\circ$ deutlich grösser. Dieser Unterschied ist auf das Vorhandensein der verbrückenden Ethylen-Einheit zwischen den Atomen N2 und N3 zurückzuführen, die eine derartige Geometrie erzwingt. Es ist wert anzumerken, dass die fünfgliedrigen C-N-Ringe der Dimethyl-Ethylen-Guanidineinheiten, die an die Atome C1 und C4 gebunden sind, jeweils koplanare Stellung zueinander einnehmen. Ebenso sind die an C2 und C5 gebundene Guanidineinheiten koplanar zueinander ausgerichtet. Als Gegenionen fungieren zwei $[Au(R^1)_2]$ -Einheiten, in denen Au(I)-Zentrum von zwei Phenylacetylid-Einheiten koordiniert ist. Der Winkel C77-Au1-C85 weicht mit $176.5(8)^\circ$ geringfügig von dem Winkel einer ideal linearen Geometrie ab. Die C-C-Dreifachbindungen sind 121.2(5) pm bzw. 120.1(9) pm lang und werden durch Koordination an das Au(I)-Zentrum im Vergleich zum unkoordinierten Phenylacetylen, wo die C-C-Dreifachbindung 118.2(0) pm lang ist, leicht verlängert. Ebenso wird die C86-C87-Bindung, die 147.3(8) pm lang ist, leicht gedehnt und weicht somit von dem Wert, der im freien Ethinylbenzen vorgefunden wird und 143.9(2) pm beträgt, ab^[127]. Die Abstände Au1-C85 und Au1-C77 weichen mit 198.5(0) pm und 200.8(0) pm

geringfügig voneinander ab. In der zweiten $[\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ -Einheit sind diese Bindungslängen mit 198.4(5) pm und 198.8(3) pm fast identisch. Die Gold-Atome Au1 und Au2 sind 671.0(6) pm voneinander entfernt. Insgesamt liegen im Kristall von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ vier $[\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ -Einheiten, die sich geringfügig in der Bindungslänge Au-C und dem Winkel C-Au-C unterscheiden. Diese Unterschiede bewegen sich in dem Bereich 197.9(6) pm bis 200.2(6) pm bei den Au-C-Abständen und $172.2(2)^\circ$ bis $177.3(2)^\circ$ bei den C-Au-C-Winkeln. Die Benzolringe der $[\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ -Einheiten sind aufgrund der Packungseffekte innerhalb des Kristalls unterschiedlich ausgerichtet.

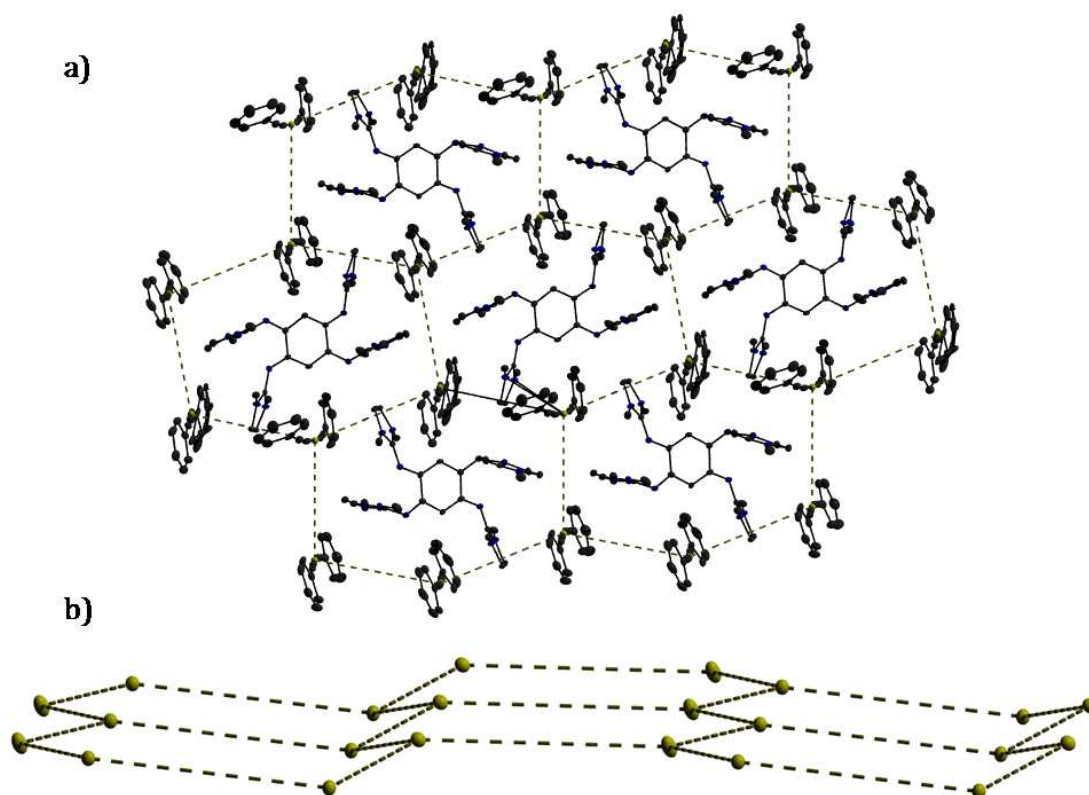


Abb. 101 : a) Packungsdiagramm von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$. b) Die durch Au-Atome gebildete Hexagone. Die gestrichelten Linien stellen keine Wechselwirkung dar.

Liegen die C_6 -Ebenen der an Au1-Atom gebundenen Phenylacetylid-Einheiten mit $\varphi = 3^\circ$ annähernd in einer Ebene, sind die C_6 -Ebenen der an das zweite Au-Atom gebundenen Phenylacetylid-Einheiten um 77° gegeneinander verdreht. Betrachtet man die Anordnung der Au-Atome innerhalb des Kristalls isoliert, so bilden diese sechs-gliedrige Ringe wie es in Abb. 101 gezeigt ist. Die Abstände zwischen den Au-Zentren variieren dabei zwischen 682 pm und 726 pm. Die Au-Atome liegen innerhalb zweier benachbarter Schichten direkt übereinander. Die Acetylid-Liganden stehen dabei

senkrecht zu den durch die Gold-Atome gebildeten Ebenen. Jeder Ligand 3^{2+} wird also im Kristall von jeweils sechs $[Au(R^1)_2]$ -Einheiten umgeben und liegt somit innerhalb eines hypothetischen Au_6 -Ringes. Das Packungsmotiv der Gold-Atome in $[3][2Au(R^1)_2]$ erinnert entfernt an die Packung der P-Atome im schwarzen Phosphor.

Die thermischen Eigenschaften von $[3][2Au(R^1)_2]$ wurden mittels TG- und DSC-Messungen untersucht. Die Aufnahmen sind in der Abb. 102 gezeigt. Der Schmelzpunkt wird bei 205°C erreicht. In dem DSC-Spektrum wird ein scharfer exothermer Peak bei 227°C beobachtet. Dieser folgt dem schwachen endothermen Peak, der durch das Schmelzen der Substanz verursacht wird. Die Auswertung der Integrale ergab dabei eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -288 \text{ kJmol}^{-1}$. Gleichzeitig wird im TG-Spektrum eine Massenabnahmen von ca. 32% beobachtet.

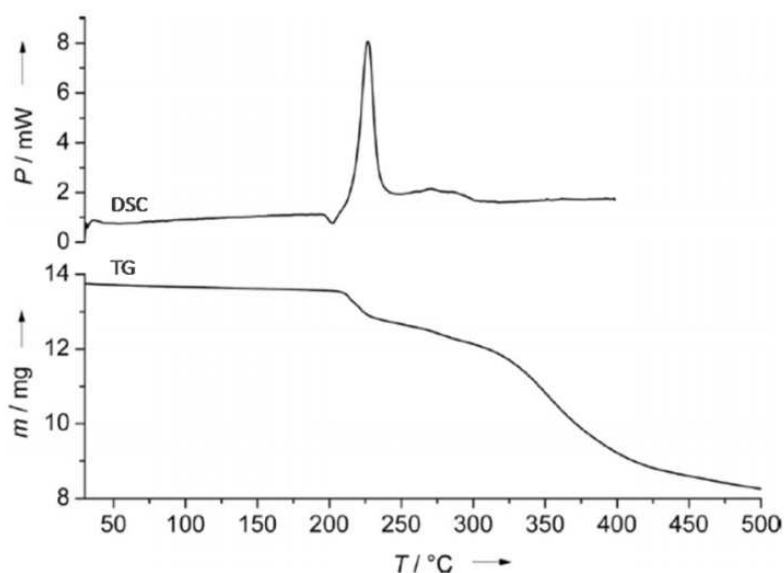


Abb. 102 : DSC- und TG-Spektren von $[3][2Au(R^1)_2]$ (Heizrate $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).

Das auf auf 250°C erhitzte $[3][2Au(R^1)_2]$ wurde anschliessend in CD_2Cl_2 gelöst und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Die Spektren vor und nach dem Erhitzen auf 250°C sind in Abb. 103 gezeigt. Die 20 aromatischen Protonen der Acetylid-Liganden sind in $[3][2Au(R^1)_2]$ bei $\delta = 7.171 \text{ ppm}$, die der aromatischen Protonen des Liganden 3^{2+} bei $\delta = 5.590 \text{ ppm}$ und die der Methyl-Protonen von 3^{2+} bei $\delta = 2.839 \text{ ppm}$ zu sehen. Die Signale der H-Atome der verbrückenden CH_2-CH_2 -Gruppe sind dabei aufgrund der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidineinheit nicht mehr äquivalent und es sind zwei verbreiterte tieffeldverschobene Singulets bei $\delta = 3.751 \text{ ppm}$ und $\delta = 4.154 \text{ ppm}$ mit einem Intensitätsverhältnis von 8 : 8 zu finden. Diese Aufspaltung des Signals ist für

das Dikation 3^{2+} charakteristisch. Es sind deutliche Veränderungen im Vergleich zur Ausgangssubstanz festzustellen. So sind zwar das zu den Acetylid-Einheiten gehörende Multipllett bei $\delta = 7.171$ ppm noch vorhanden, doch ist die Intensität deutlich geringer. Das Singulett der zwei aromatischen Protonen des Liganden ist nunmehr bei $\delta = 6.064$ ppm zu finden und ist somit im Vergleich zu $[3][2Au(R^1)_2]$ um $\Delta\delta = 0.474$ ppm tieffeldverschoben. Auch das Singulett der Methyl-Gruppen der Guanidineinheiten ist um $\Delta\delta = 0.212$ ppm hochfeldverschoben. Bemerkenswert ist auch das Verschwinden der beiden Singulett der CH_2-CH_2 -Gruppe und das Auftauchen eines Singulett bei $\delta = 3.149$ ppm.

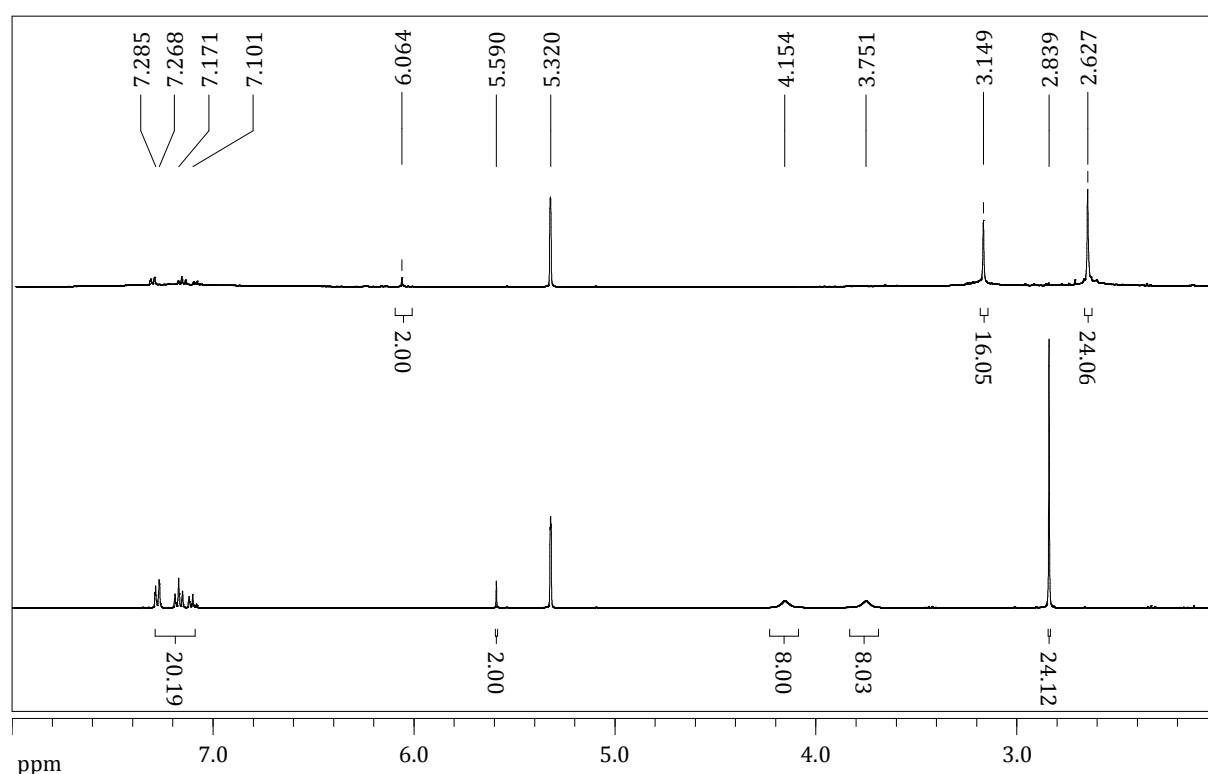
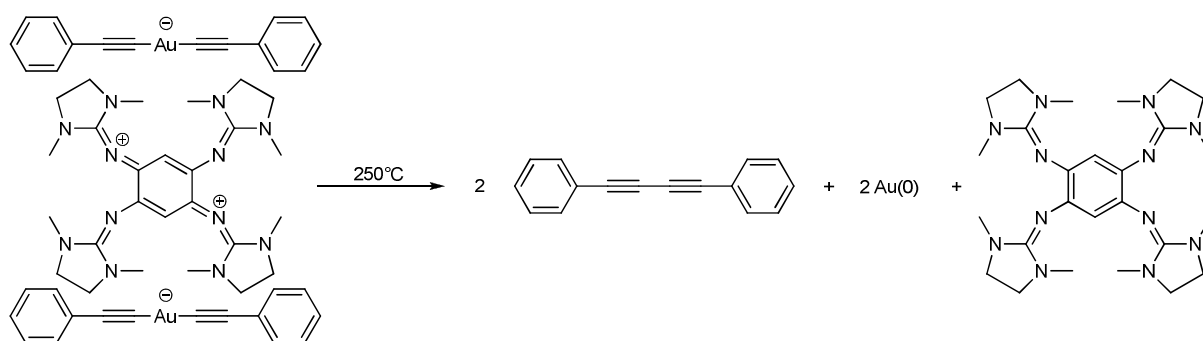


Abb. 104 : 1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 von $[3][2Au(R^1)_2]$ vor (unten) und nach (oben) dem Erhitzen auf $250^\circ C$.

Die aus dem 1H -NMR-Spektrum entnommene Daten lassen den Rückschluss auf die Bildung des neutralen Liganden **3** zu. Die Ursache der Abnahme der Intensität von aromatischen Protonen der Acetylid-Einheit konnte durch ein weiteres Experiment ermittelt werden. Dabei wurde mittels Sublimationsapparatur die beim Erhitzen von $[3][2Au(R^1)_2]$ auf $250^\circ C$ entstehende Substanz an einem Kühlfinger bei ca. $10^\circ C$ gesammelt. Von dem sublimierten weissen Feststoff wurde ein 1H -NMR- und HR-ESI $^+$ -Spektrum aufgenommen. Das 1H -NMR-Spektrum in $CDCl_3$ zeigte dabei ein Multipllett bei

$\delta = 7.36$ ppm. Im HR-MS-EI-Spektrum wurden Peaks bei $m/z = 202.079$ (100), 203.080 (20.3) und 204.084 (1.8) mit den in den Klammern angegebenen Intensitäten detektiert und der Summenformel $C_{16}H_{10}$ zugeordnet. Die Daten bestätigen also das Entstehen von 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin, das durch die thermischen Kupplung der Acetylid-Liganden der $[Au(R^1)_2]^-$ -Einheit entsteht^[128]. Diese Tatsache erklärt auch den Massenverlust, der im TG-Spektrum festgestellt wurde. Die Freisetzung von zwei 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin-Molekülen aus einem Komplex $[3][2Au(R^1)_2]$ würde nämlich einen Massenverlust von 30% verursachen. Dabei werden vier Reduktionsäquivalente freigesetzt. Der zuvor als Dikation vorliegende Ligand 3^{2+} wird durch die Aufnahme von zwei Elektronen zum neutralen **3** reduziert. Ebenfalls zwei Elektronen werden durch das Au(I)-Zentrum aufgenommen, das zum Au(0) reduziert wird und in Form von Gold-Nanopartikeln vorliegt. Das Schema 20 zeigt die Umsetzung von $[3][2Au(R^1)_2]$ zu 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin.



Schema 20 : Umsetzung von $[3][2Au(R^1)_2]$ zu 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin.

Die optischen Eigenschaften von $[3][2Au(R^1)_2]$ wurden sowohl in Lösung als auch vom in einer Teflon-Matrix untersucht. Die Aufnahme der diffusen Reflexion von $[3][2Au(R^1)_2]$ zeigt zwei Übergänge bei $\lambda = 460$ nm und $\lambda = 630$ nm. Das in Lösung aufgenommene UV-Vis-Spektrum zeigt dagegen drei intensive Banden bei $\lambda = 240$ nm, $\lambda = 292$ nm und $\lambda = 419$ nm. Eine sehr schwache Bande ist auch bei $\lambda = 614$ nm zu detektieren. Die Spektren sind in Abb. 105 gezeigt. Im IR-Spektrum ist die Streckschwingung der C-C-Dreifachbindung als intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 2101$ cm^{-1} zu sehen. Diese ist im Vergleich zum unkoordinierten Phenylacetylen, wo diese Schwingung bei $\tilde{\nu} = 2110$ cm^{-1} zu sehen ist, nur geringfügig zu den niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben^[129]. Die C-H-Streckschwingungen der Guanidin-Gruppen des oxidierten Liganden 3^{2+} sind bei 2940 cm^{-1} zu finden.

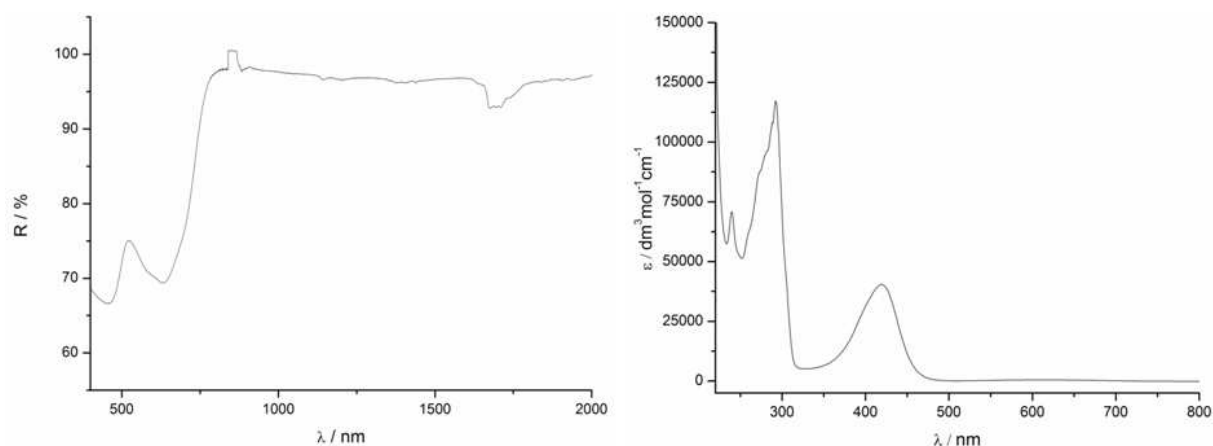


Abb. 105 : Aufnahme der diffusen Reflexion in Teflon-Matrix (links) und UV-Vis-Spektrum in CH_3CN -Lösung ($c = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) (rechts) von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$.

Da Phenylacetylen in $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ als Phenylacetylid-Anion vorliegt, ist auch die Bande der C-H-Schwingung der Alkin-Einheit im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$ nicht mehr vorhanden. Die Valenzschwingung der C-N-Doppelbindung des $\mathbf{3}^{2+}$ -Kations ist aufgrund der durch die Oxidation reduzierten Elektronendichte innerhalb der Guanidin-Einheit zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und wird bei $\tilde{\nu} = 1566 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert. Im neutralen $\mathbf{3}$ dagegen ist die Bande dieser Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1644 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Die IR-Spektren von freiem $\mathbf{3}$ und $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ sind in Abb. 106 gezeigt.

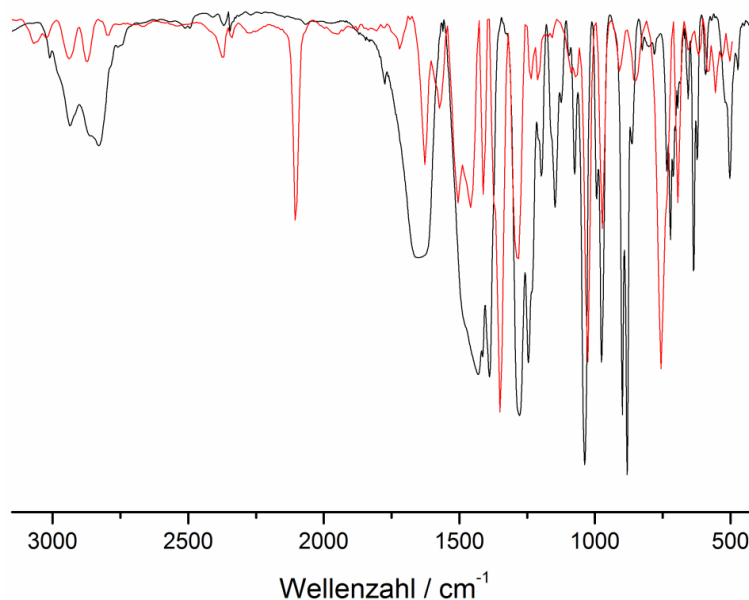


Abb. 106 : IR-Spektren von freiem $\mathbf{3}$ (schwarz) und $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ (rot) in CsI.

Neben $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ entsteht bei der Umsetzung des freien $\mathbf{3}$ mit zwei Äquivalenten AuPPH_3Cl und Überschuss R^1H die Verbindung $\text{Au}(\text{R}^1)(\text{PPh}_3)$. Hier liegt ein neutraler

Au(I)-Komplex mit zwei verschiedenen Liganden R^1 und PPh_3 vor. R^1 liegt hier ebenfalls als Acetylid vor. Die durch kristallographische Untersuchung erhaltene Parameter stimmen, abgesehen von einigen Ausnahmen, mit bereits vorhandenen Daten überein. Die Struktur von $Au(R^1)(PPh_3)$ ist in Abb. 107 gezeigt. So kristallisiert $Au(R^1)(PPh_3)$ in der Raumgruppe $C2/c$, während das durch eine andere Methode erhaltene $Au(R^1)(PPh_3)$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert^[125]. Bemerkenswert ist auch der geringere Au...Au-Abstand zwischen den benachbarten Gold-Atomen. Dieser ist um 42.8(4) pm geringer als der bereits vorgefundene und beträgt 295.0(7) pm. Die C1-Au1-P1-Achsen sind um 74.4(3)° gegeneinander verdreht.

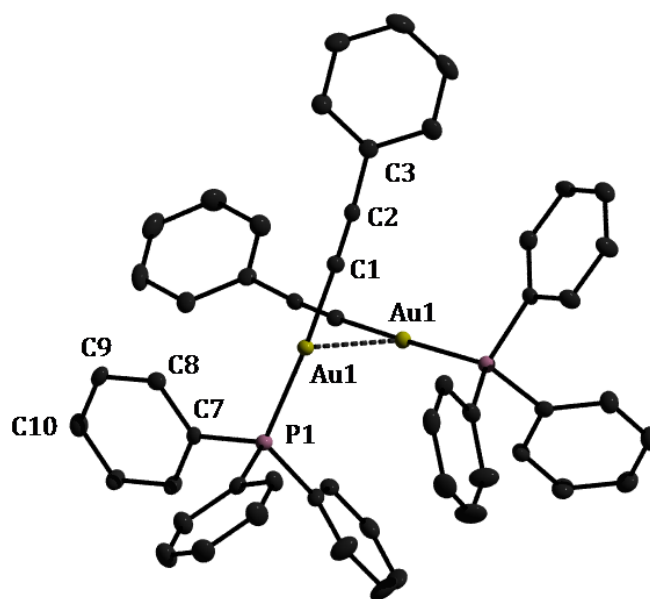


Abb. 107 : Kristallstruktur von $Au(R^1)(PPh_3)$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Die Aufnahmen von 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigten die erfolgreiche Synthese von $Au(R^1)(PPh_3)$. Das ^{13}C -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ist in Abb. 108 gezeigt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der an P1 gebundener C-Atome der Phenylgruppen zu einem Dublett aufgespalten. Die Werte der Kopplungskonstanten nehmen Werte zwischen $^4J_{C-P} = 2.35$ Hz für C10 und $^1J_{C-P} = 55.78$ Hz für C7 an. Die C-P-Kopplungskonstanten für die Atome C8 und C9 betragen $^2J_{C-P} = 13.83$ Hz bzw. $^3J_{C-P} = 11.26$ Hz. Im 1H -NMR-Spektrum sind die Signale der aromatischen Protonen sowohl des Acetylid-Liganden als auch der PPh_3 -Einheit als ein Multiplett bei $\delta = 7.42$ ppm zu sehen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde das Signal des P-Atoms der PPh_3 -Gruppe als ein Singulett bei

$\delta = 42.17$ ppm detektiert. Die Signale der Alkin-C-Atome sind bei $\delta = 103.6$ ppm und $\delta = 121.72$ ppm mit sehr geringen Intensität zu finden.

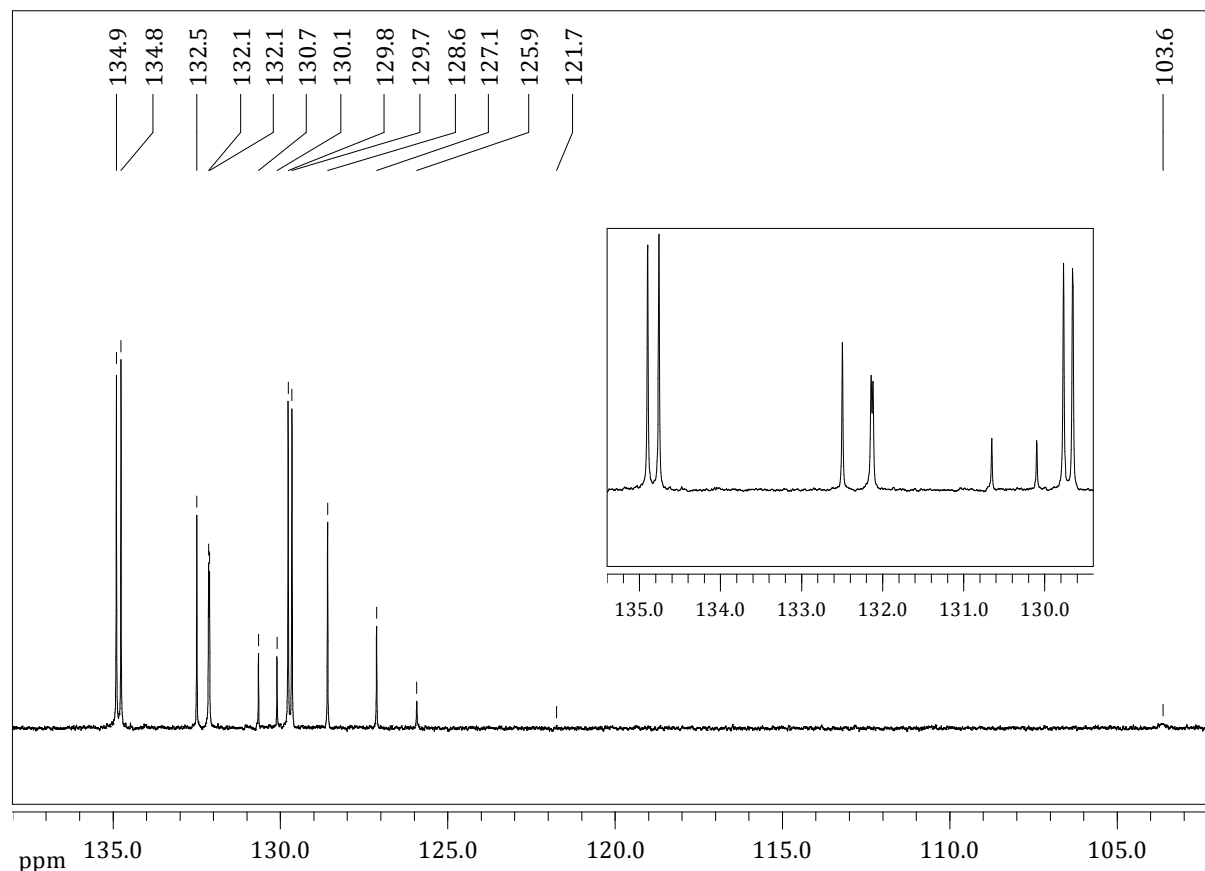
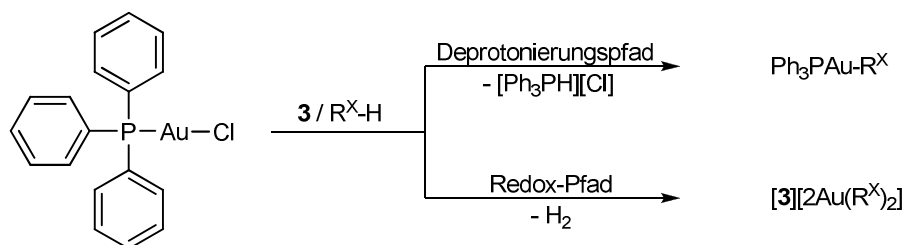


Abb. 108 : ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Au}(\text{R}^1)(\text{PPh}_3)$ in CD_2Cl_2 .

Die Umsetzungen von AuPPh_3Cl mit den Alkinen R^XH mit $X = 1, 2, 3$ und 5 führten in allen vier Fällen zur Bildung beider Produkttypen **I** und **II**. Da bei der Reaktion zwei unterschiedliche Produkte entstehen, ist von zwei Reaktionswegen auszugehen. So führt die Deprotonierungs-Reaktion zur Bildung der neutralen Komplexe $\text{Au}(\text{R}^X)(\text{PPh}_3)$, während die Reaktion, die unter Beteiligung von Redox-Prozessen abläuft, zur Bildung der Salze $[\text{3}][2\text{Au}(\text{R}^X)_2]$ führt. Der Ligand fungiert bei diesem Redox-Pfad als Elektronen-Donor und wird zum Dikation 3^{2+} oxidiert. Die zwei freigesetzten Elektronen werden auf das von R^XH , das zur Koordination an $\text{Au}(\text{I})$ -Zentren als Acetylid-Anion vorliegen muss, abstrahierte H^+ übertragen und resultiert in der Entstehung von H_2 . Dieses kann mittels Durchleiten des bei der Reaktion entstehenden Gases durch eine methanolische PdCl_2 -Lösung nachgewiesen werden. $\text{Pd}(\text{II})$ wird durch H_2 zum elementaren $\text{Pd}(0)$ reduziert und fällt als scharfer Niederschlag aus^[130]. Bei der Deprotonierungs-Reaktion fungieren die bei der Entstehung von $[\text{Au}(\text{R}^X)_2]$ -Einheiten freigesetzten PPh_3 -Gruppen als

Protonen-Akzeptoren. Mittels ^{31}P -NMR-Untersuchung der Reaktionslösung konnte die Existenz der Spezies $[\text{Ph}_3\text{P-H}]^+$ nachgewiesen werden. Die für $[\text{Ph}_3\text{P-H}]^+$ charakteristische chemische Verschiebung beträgt $\delta = 23.17$ ppm. Das Schema 21 zeigt die beiden auftretende Reaktionspfade.



Schema 21 : Deprotonierungs- und Redox-Kanal der Reaktion von $\text{PPh}_3\text{Au(I)Cl}$ mit **3** und $\text{R}^{\text{X}}\text{H}$ mit $\text{X} = 1, 2, 3$ und 5 .

Auch die Umsetzung von 3-Ethynylpyridin und 4-Ethynylpyridin mit **3** und PPh_3Cl in Acetonitril wurden zwei unterschiedliche Produktarten **I** und **II** erhalten. Die Salze $[\text{3}][\text{2Au(R}^2)_2]$ und $[\text{3}][\text{2Au(R}^3)_2]$ fallen dabei mit den Ausbeuten 33% bzw. 31% an. Die neutralen Komplexe $\text{Au(R}^2)(\text{PPh}_3)$ und $\text{Au(R}^3)(\text{PPh}_3)$ konnten mit Ausbeuten von 37% und 27% isoliert werden. Die Trennung der Produkte erfolgte ebenfalls mittels fraktionierter Kristallisation. Einkristalle für die RSA wurden aus Mutterlauge gewonnen. Strukturen von $[\text{3}][\text{2Au(R}^2)_2]$ und $[\text{3}][\text{2Au(R}^3)_2]$ sind in den Abbildungen 109 und 110 gezeigt.

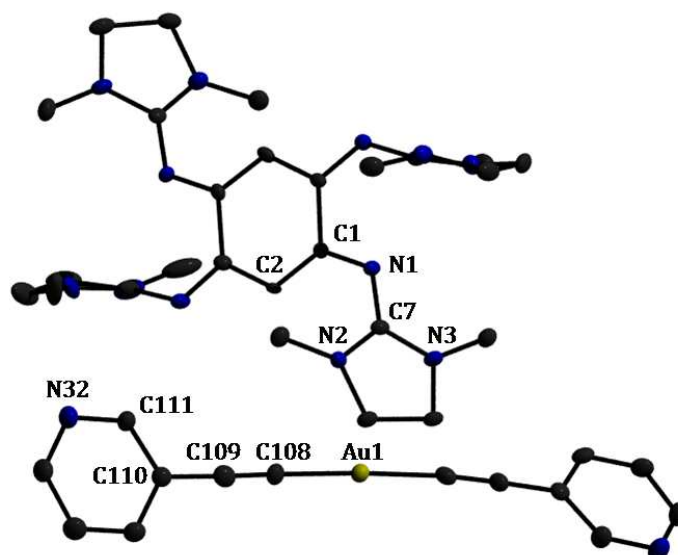


Abb. 109 : Kristallstruktur von $[\text{3}][\text{2Au(R}^2)_2]$. Nur ein anionischer Teil ist dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

$[3][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1, während $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ monoklin in der gleichen Raumgruppe kristallisiert. Der Ligand liegt als Dikation 3^{2+} vor und besitzt zwei lineare $[\text{Au}(\text{R}^x)_2]$ -Einheiten mit $X = 2$ und 3 als Gegenionen. Die Bindungsverhältnisse innerhalb des Liganden entsprechen weitgehend denen der bereits beschriebenen Verbindung $[3][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$. Die Winkel C-Au-C nehmen bei $[3][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ Werte von $177.3(2)^\circ$ und $172.1(9)^\circ$ an. Ebenso werden bei $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ zwei unterschiedliche C-Au-C-Winkel vorgefunden. Diese betragen $176.8(0)^\circ$ und $174.3(9)^\circ$. Die Au-C-Abstände beider Verbindungen liegen in einem Bereich zwischen $197.0(6)$ pm und $200.2(5)$ pm und sind somit mit den in $[3][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ vorgefundenen Au-C-Bindungslängen fast identisch. Die C-C-Dreifachbindungen innerhalb der Acetylid-Liganden in $[3][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ nehmen vier unterschiedliche Werte an. Und zwar $122.5(9)$ pm, $119.9(8)$ pm, $120.3(9)$ pm und $118.1(4)$ pm. Auch hier ist keine signifikante Veränderung der Bindungslängen im Vergleich zu Phenylacetylen festzustellen.

Die Acetylid-Liganden von $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ weisen ebenfalls vier unterschiedliche Längen der C-C-Dreifachbindung auf. Hier findet man Werte von $120.4(6)$ pm, $120.0(8)$ pm, $120.7(8)$ pm und $121.6(7)$ pm vor. Die Pyridinring-Ebenen in $[3][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ sind in unterschiedlicher Weise gegeneinander verdreht. Der Winkel nimmt dabei Werte von $27.0(2)^\circ$, $31.6(3)^\circ$, $54.0(9)^\circ$ und $66.7(3)^\circ$ an.

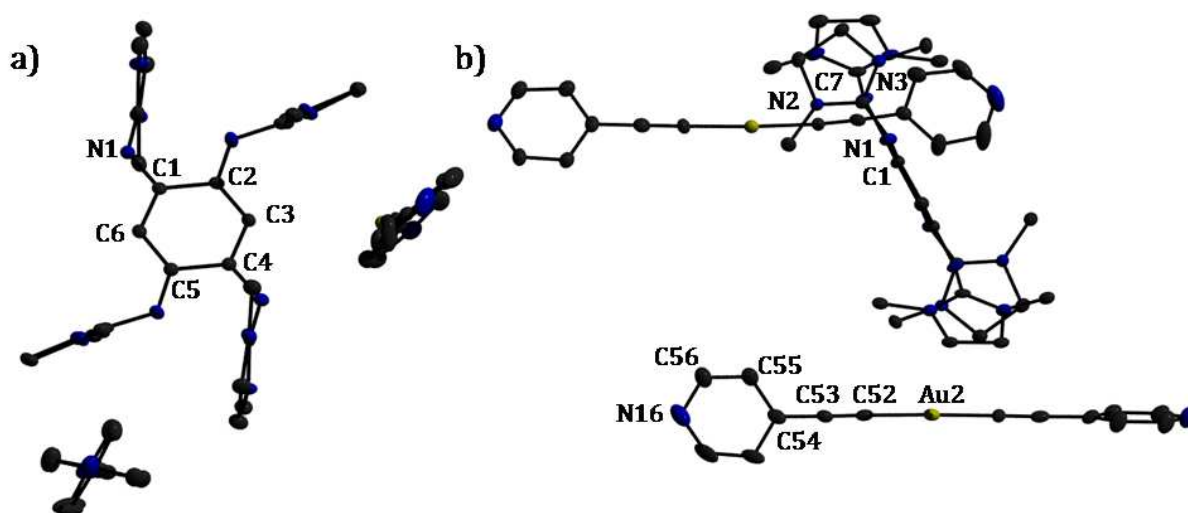


Abb. 110 : Kristallstruktur von $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$. a) Ansicht entlang der C-Au-C-Achsen der $[\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ -Einheiten. b) Seitenansicht auf die $[\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ -Einheiten. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Dagegen findet man in der Au-Acetylid-Einheit von $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ nur zwei unterschiedliche Ausrichtungen der Pyridinringe vor. In der einen $[\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ -Einheiten sind die Pyridin-Ringe fast koplanar und nur geringfügig mit einem Winkel von $9.0(0)^\circ$ gegeneinander verdreht. In der anderen Einheit beträgt die Verdrehung dagegen $75.5(9)^\circ$. Der Ligand 3^{2+} wird in beiden Verbindungen von sechs $[\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ -Einheiten umgeben. Die Au-Zentren bilden auch hier Hexagone, dessen Abstände der Eckpunkte zwischen $673.6(5)$ pm und $726.5(2)$ pm im Kristall von $[3][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ und $555.0(9)$ pm und $1059.1(1)$ pm im Kristall von $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ variieren. Auch wenn es sich bei 3-Ethynylpyridin und 4-Ethynylpyridin und Regioisomere handelt, so ergeben sich doch einige signifikante Unterschiede bei der Packung der Moleküle im Kristall.

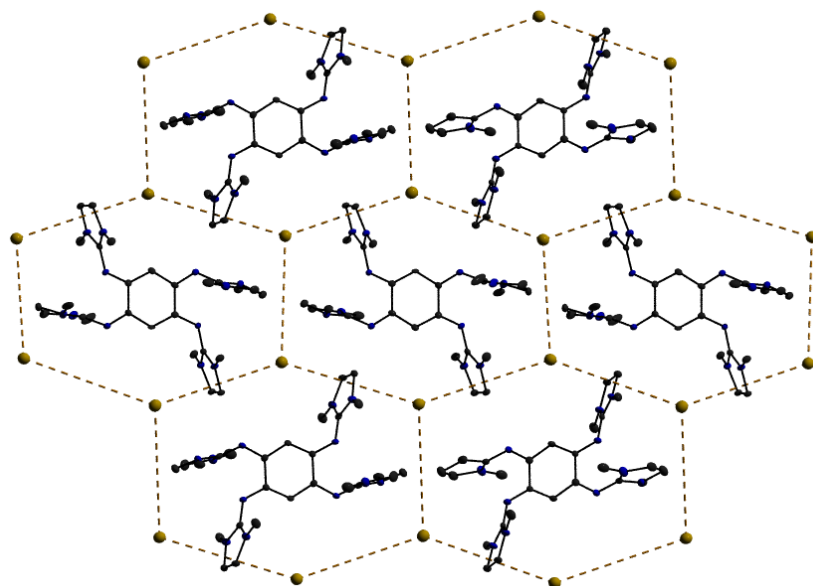


Abb. 111 : Ausschnitt aus der Kristallpackung von $[3][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$. Die gestrichelten Linien stellen keine Wechselwirkung dar.

In den in CD_2Cl_2 aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen $[3][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ und $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ sind für das Dikation 3^{2+} charakteristische Signale der 24 Methyl-Protonen der Guanidin-Gruppen bei $\delta = 2.840$ ppm bzw. $\delta = 2.731$ ppm zu sehen. Ebenfalls sind die Signale 16 Protonen der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe als zwei breite Singulets mit einem Verhältnis von 8 : 8 bei $\delta = 3.759$ ppm und $\delta = 4.083$ ppm vorhanden. Im Fall von $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ betragen die chemischen Verschiebungen der H-Atome der Ethylen-Gruppe $\delta = 3.750$ ppm und $\delta = 4.062$ ppm. Die Peaks der beiden aromatischen Protonen von 3^{2+} sind in $[3][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ bei $\delta = 5.541$ ppm und in $[3][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ bei $\delta = 5.253$ ppm zu finden. Die Signale der Pyridin-Protonen sind im Vergleich zum

unkoordinierten 3- bzw. 4-Ethynylpyridin leicht hochfeldverschoben mit den für 3- und 4-substituierte Pyridine charakteristischen Aufspaltungsmustern^[118]. Exemplarisch ist das ¹H-NMR-Spektrum von **[3][2Au(R²)₂]** in Abb. 112 gezeigt. In dem MS-FAB⁺-Spektrum von **[3][2Au(R²)₂]** wurde der Ligand als Monokation bei $m/z = 522.6$ mit einer Intensität von 100% nachgewiesen. Im MS-ESI-Spektrum wurde das Teilchen **[Au(R²)₂]⁻** bei $m/z = 401.9$ ebenfalls mit einer Intensität von 100% detektiert. Mittels MS-ESI-Spektrometrie wurden im positiven Modus **3²⁺** als Dikation bei $m/z = 261.3$ und im negativen Modus die **[Au(R³)₂]⁻**-Einheit bei $m/z = 401.2$ jeweils mit einer Intensität von 100% nachgewiesen. Die in CH₃CN aufgenommene UV-Vis-Spektren beider Verbindungen sind mit dem von **[3][2Au(R¹)₂]** weitgehend identisch und zeigen drei intensive Banden bei $\lambda_1 = 239$ nm, $\lambda_2 = 297$ nm und $\lambda_3 = 420$ nm. Auch die sehr schwache Bande bei $\lambda_4 = 620$ nm ist zu sehen.

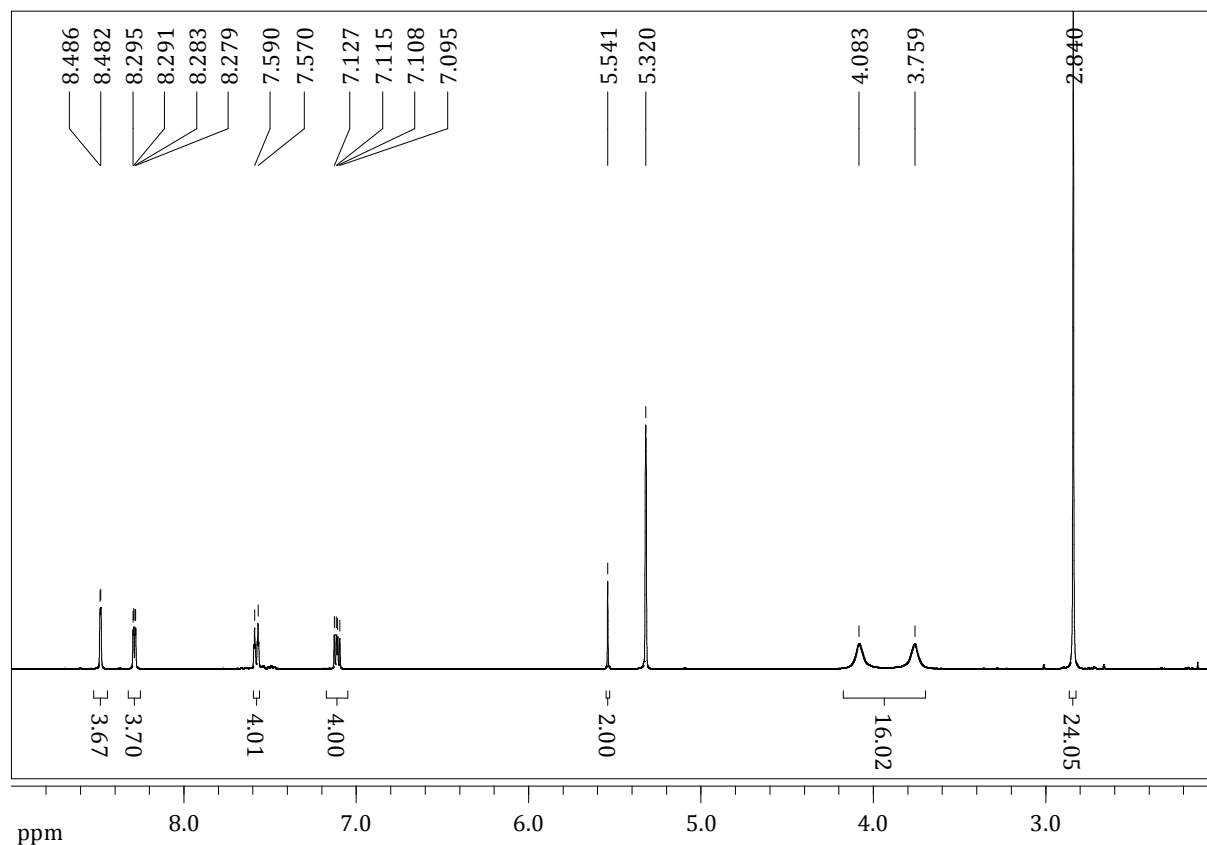


Abb. 112 : ¹H-NMR-Spektrum von **[3][2Au(R²)₂]** in CD₂Cl₂.

Mittels DSC- und TG-Untersuchungen wurde bei **[3][2Au(R³)₂]** ebenfalls der Vorgang der thermischen Kupplung der Acetylid-Einheiten zum 1,4-Di-(pyridin-4-yl)-buta-1,3-diin nachgewiesen. Dieser Prozess setzt ab 230°C ein und geht mit einer Massenabnahme von ca. 30% einher, was anhand des TG-Spektrums bestimmt werden konnte. Das

flüchtige 1,4-Di-(pyridin-4-yl)-buta-1,3-diin wurde ebenfalls mittels Kühlfinger aufgefangen. HR-MS-EI⁺-Messungen zeigten ein Signal bei $m/z = 206.0835$ das dem Teilchen $[C_{14}H_8N_2]^{2+}$ zugeordnet werden konnte und mit dem berechneten Wert von $m/z = 206.0833$ gut übereinstimmt. Es handelt sich dabei um das zweifach protonierte 1,4-Di-(pyridin-4-yl)-buta-1,3-diin. ¹H-NMR-Untersuchungen des Rückstandes zeigten ebenfalls, dass 3^{2+} im Zuge der thermischen Kupplung zum neutralen **3** reduziert wird. Die chemischen Verschiebungen von Protonen der im Rückstand vorgefundenen Spezies stimmen mit denen des freien **3** überein. Somit kann in diesem Fall der gleiche Reaktionsverlauf, wie er bereits in Schema 20 dargestellt ist, postuliert werden. Qualitative Fluoreszenz-Messungen ergaben bei einer Anregung von $\lambda = 296$ nm Emissionsbanden bei $\lambda = 422$ nm, $\lambda = 451$ nm und $\lambda = 592$ nm. Eine Anregung bei $\lambda = 302$ nm führt zu Emissionen bei $\lambda = 416$ nm, $\lambda = 454$ nm und $\lambda = 605$ nm.

Die bei der Reaktion von **3** mit AuPPh₃Cl und 3- bzw. 4-Ethynylpyridin auftretende Nebenprodukte der Zusammensetzung Au(R^X)(PPh₃) mit X = 2 und 3 unterscheiden sich aufgrund der Isomerie der Ethynylpyridin-Einheiten nur geringfügig voneinander. Die Kristallstrukturen beider Verbindungen sind in der Abb. 113 und ausgewählte Strukturdaten in der Tabelle 17 gezeigt.

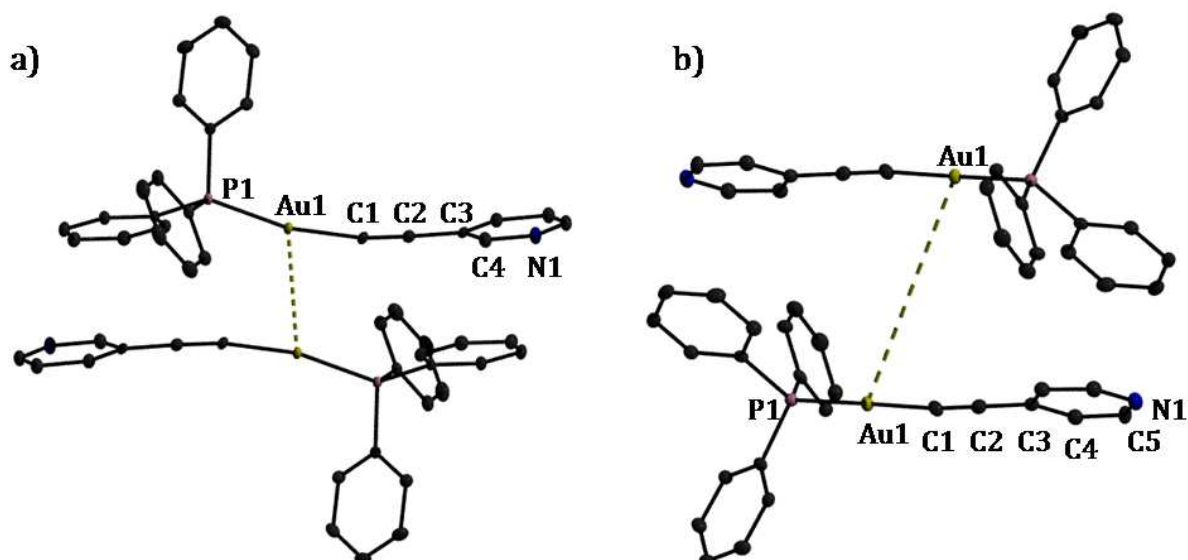


Abb. 113 : Kristallstrukturen von a) Au(R²)(PPh₃) und b) Au(R³)(PPh₃). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Das Au(I)-Zentrum wird bei beiden Komplexen in einer fast linearen Anordnung von einem neutralen PPh₃-Liganden und von einer negativ geladenen Acetylid-Einheit koordiniert. Die Verbindung Au(R³)(PPh₃) wurde bereits über eine andere Syntheseroute hergestellt und charakterisiert^[131,132]. Die analytischen Daten stimmen mit den bereits veröffentlichten Resultaten überein.

Bindung	Au(R ²)(PPh ₃)	Au(R ³)(PPh ₃)
Au1-C1	199.5(0)	201.2(7)
C1-C2	121.0(0)	119.5(0)
C2-C3	143.4(7)	144.0(3)
Au1-P1	228.0(4)	228.2(0)
Au1···Au1	327.7(4)	630.1(1)
Winkel		
C1-Au1-P1	167.5(7)	177.4(8)
Au1-C1-C2	170.3(3)	171.3(8)

Tabelle 17 : Ausgewählte strukturelle Parameter von Au(R²)(PPh₃) und Au(R³)(PPh₃). Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Unterschiede machen sich deutlich bei dem Kristallisationsverhalten der beiden Substanzen. Au(R²)(PPh₃) kristallisiert zum Beispiel triklin in der Raumgruppe P-1 während Au(R³)(PPh₃) monoklin in der Raumgruppe P2₁/c kristallisiert. Eine weitere auffallende Besonderheit ist der intermolekulare Au···Au-Abstand. Dieser beträgt in Au(R²)(PPh₃) 327.7(4) pm während bei Au(R³)(PPh₃) die Au(I)-Atome fast doppelt so weit voneinander entfernt sind. Hier beträgt der Au···Au-Abstand 630.1(1) pm. Verglichen mit Au(R¹)(PPh₃), wo die Entfernung der Au(I)-Atome 295.0(7) pm beträgt, sind diese Abstände in Au(R²)(PPh₃) und Au(R³)(PPh₃) deutlich aufgeweitet. Desweiteren ist der Winkel C1-Au1-P1 bei Au(R²)(PPh₃) mit 167.5(7)° um ca. 10° kleiner als bei Au(R³)(PPh₃). Alle anderen strukturellen Parameter unterscheiden sich nur geringfügig.

Das in CD₂Cl₂ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum von Au(R²)(PPh₃) zeigt die Signale der Protonen der PPh₃-Gruppe bei δ = 7.54 ppm und die der Pyridin-Protonen, die im Vergleich zum freien 3-Ethynylpyridin hochfeldverschoben sind, bei δ = 7.17 ppm, δ = 7.68 ppm, δ = 8.38 ppm und δ = 8.61 ppm mit dem charakteristischen Aufspaltungsmuster^[133]. Das Spektrum ist in Abb. 114 gezeigt. Im ³¹P-NMR findet man ein Singulett bei δ = 41.96 ppm.

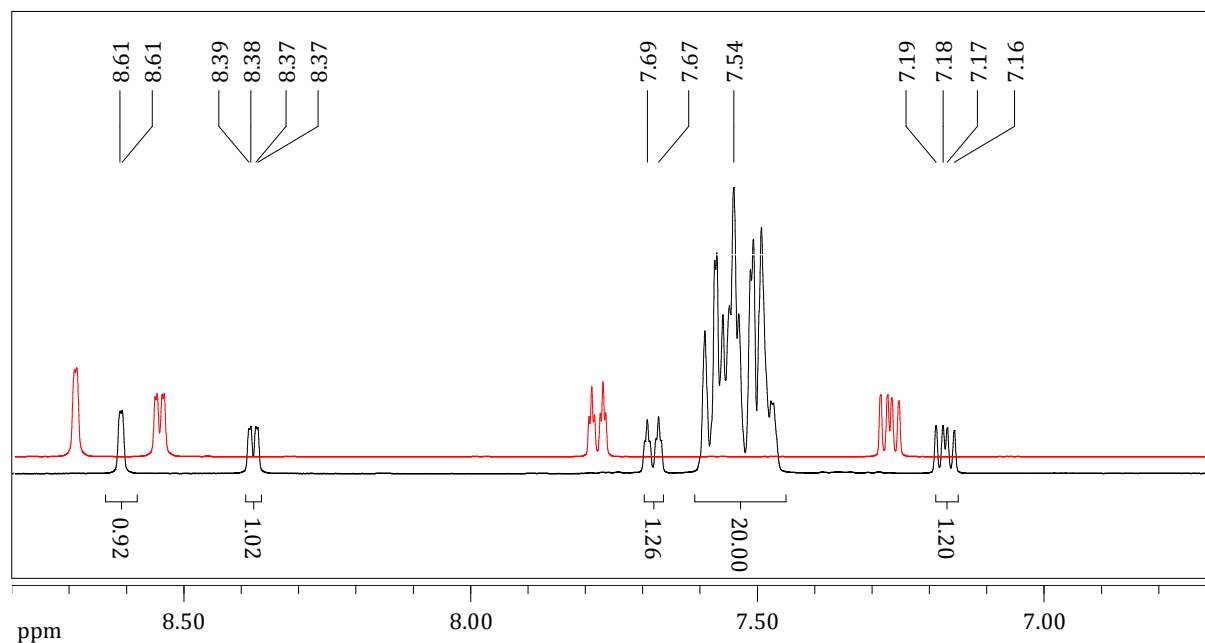


Abb. 114 : ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Au}(\text{R}^2)(\text{PPh}_3)$ (schwarz) und 3-Ethynylpyridin (rot) in CD_2Cl_2 .

Die chemische Verschiebung des P-Atoms in $\text{Au}(\text{R}^2)(\text{PPh}_3)$ stimmt mit der von $\text{Au}(\text{R}^3)(\text{PPh}_3)$ überein, was angesichts der unterschiedlichen Substitution des Pyridinringes in Position 3 und 4 nicht verwunderlich ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man die Signale der $\text{Ph}_3\text{-C}$ -Atome, die aufgrund der Kopplung zum ^{31}P -Kern zu Dubletts aufgespalten sind. Die $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ -, $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ - und $^4\text{J}_{\text{C-P}}$ -Kopplungskonstanten nehmen die Werte 56.14 Hz, 13.83 Hz, 11.35 Hz und 2.43 Hz an und sind mit den in $\text{Au}(\text{R}^1)(\text{PPh}_3)$ und $\text{Au}(\text{R}^3)(\text{PPh}_3)$ vorgefundenen C-P-Kopplungskonstanten identisch. Ein Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abb. 115 dargestellt.

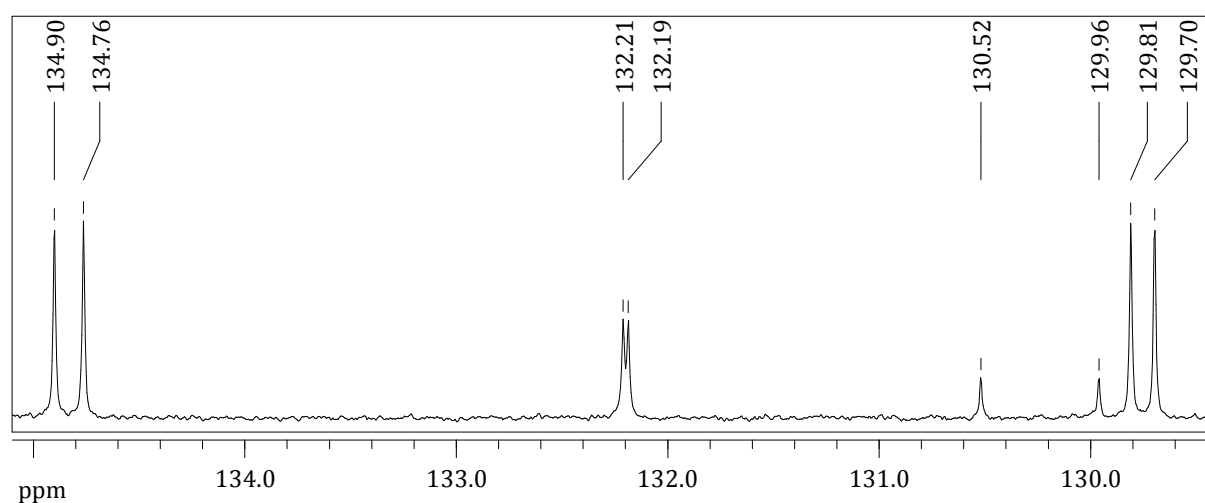


Abb. 115 : Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Au}(\text{R}^2)(\text{PPh}_3)$ in CD_2Cl_2 .

Dagegen findet man eine geringfügige Abweichung der chemischen Verschiebung gegenüber $\text{Au}(\text{R}^1)(\text{PPh}_3)$, wo diese $\delta = 41.17$ ppm beträgt und auf die Abwesenheit des Stickstoffatoms innerhalb des Acetylid-Liganden zurückzuführen ist. Die Valenzschwingung der C-C-Dreifachbindung ist im IR-Spektrum ebenso wie im Fall von $\text{Au}(\text{R}^1)(\text{PPh}_3)$ bei $\tilde{\nu} = 2114 \text{ cm}^{-1}$ als intensive Bande zu sehen. Die Substitution am Pyridinring, die zu Regioisomeren 3- und 4-Ethynylpyridin führt, wirkt sich wenig auf die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen $\text{Au}(\text{R}^2)(\text{PPh}_3)$ und $\text{Au}(\text{R}^3)(\text{PPh}_3)$ aus, wie es die analytischen Daten belegen.

Bei der Reaktion von **3** mit AuPPh_3Cl und 4-Ethynyl-1,1'-biphenyl (R^5H) entstehen gleichwohl zwei Produktarten **I** und **II**. Diese konnten in sehr geringen Ausbeuten von 2% und 13% erhalten werden. Es wurden das Salz $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^5)_2]$ und der neutrale Au(I)-Komplex $\text{Au}(\text{R}^5)(\text{PPh}_3)$ isoliert und charakterisiert. Kristalle, die für RSA geeignet waren, wurden aus der Mutterlauge gezüchtet. Die Trennung der beiden Produkte wurde mittels fraktionierter Kristallisation erreicht. Auch bei dieser Reaktion sind es zwei Reaktionspfade, die zu unterschiedlichen Produkten führen. Während der Redox-Kanal die Oxidation des Liganden **3** zu $\mathbf{3}^{2+}$ und Reduktion der abstrahierten Protonen zu H_2 beinhaltet, hat der Deprotonierungskanal die Bildung des neutralen Komplexes $\text{Au}(\text{R}^5)(\text{PPh}_3)$ zur Folge.

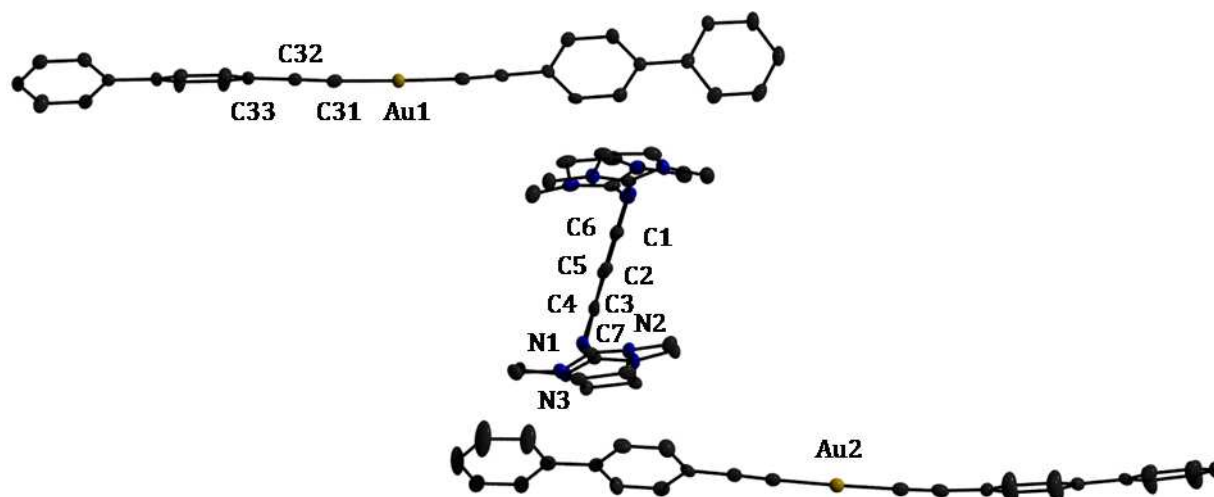


Abb. 116 : Kristallstruktur von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^4)_2]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Im Salz $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^5)_2]$ liegt der Ligand ebenso wie in den bereits besprochenen Verbindungen $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$, $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$ und $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ als Dikation vor und hat

zwei einfach negativ geladene $[\text{Au}(\text{R}^4)_2]$ -Einheiten als Gegenionen. Die Struktur von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^5)_2]$, das triklin in der Raumgruppe P-1 in Form grüner Nadeln kristallisiert, ist in der Abb. 116 gezeigt. Die Bindungsverhältnisse von 3^{2+} im Kristall von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^5)_2]$ entsprechen mit der Ausnahme der Ausrichtung der Guanidin-Gruppen gegenüber der C_6 -Benzolebene denen in den Verbindungen $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^X)_2]$ mit $X = 1, 2, 3$ vorgefundenen. Dieser Unterschied ist der Abb. 117 zu entnehmen, in der die Liganden 3^{2+} der vier bisher charakterisierter Salze der Zusammensetzung $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^X)_2]$ mit $X = 1, 2, 3$ und 5 in der Draufsicht gezeigt sind.

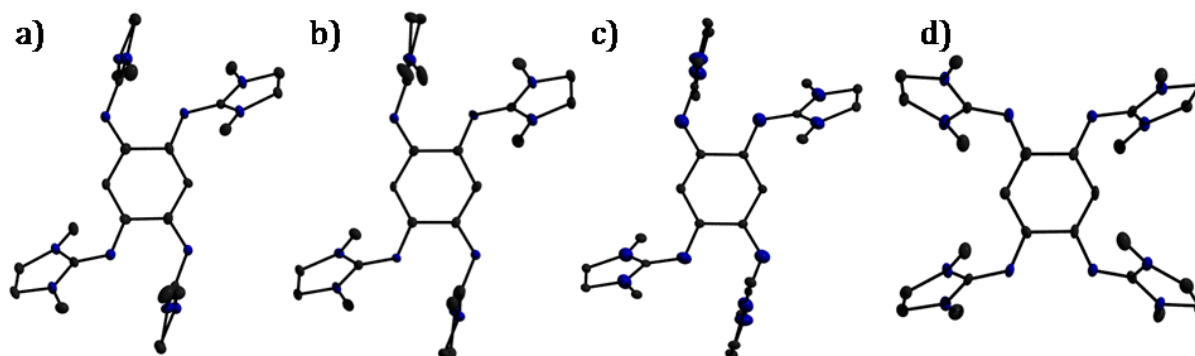


Abb. 117 : Ausrichtung der Guanidin-Gruppen des Liganden 3^{2+} in a) $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$, b) $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^2)_2]$, c) $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^3)_2]$ und d) $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^5)_2]$.

Das Au(I)-Zentrum der $[\text{Au}(\text{R}^5)_2]$ -Einheit ist nahezu linear von zwei Acetylid-Liganden mit einem Winkel von $178.2(6)^\circ$ bzw. $178.4(8)^\circ$ umgeben. Diese sind grösser als die in $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^X)_2]$ mit $X = 1, 2$ und 3 vorgefundene Winkel, die zwischen den Werten um 172° und 176° variieren. Die Au-C-Abstände nehmen mit $197.3(1)$ pm ähnliche Werte wie in den oben beschriebenen Verbindungen an. Auch ist keine signifikante Veränderungen bei der C-C-Bindungslänge der C-C-Dreifachbindung zu beobachten. Allerdings ist die C32-C33-Bindung, die zwischen C_{sp^-} - und C_{sp^2} -hybridisierten C-Atomen C32 und C33 ausgebildet wird, um ca. 2.6 pm im Vergleich zu der C86-C87-Bindung in $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ verkürzt. Deutlich ausgeprägter ist die Veränderung des Abstandes zwischen den Au1- und Au2-Zentren. Diese befinden sich $1841.2(3)$ pm voneinander entfernt und damit fast drei mal so weit, wie es in zum Beispiel bei $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^1)_2]$ der Fall ist. In der Tabelle 18 sind weitere ausgewählte strukturelle Parameter von $[\mathbf{3}][2\text{Au}(\text{R}^5)_2]$ angegeben.

Bindung		Bindung	
C1-C2	151.6(9)	C4-C5	151.4(4)
C2-C3	139.2(1)	C5-C6	136.6(3)
C3-C4	138.7(6)	C6-C1	139.9(3)
N1-C1	131.5(3)	N4-C2	132.2(8)
Au1-C31	197.3(1)	C31-C32	122.5(7)
Au1-Au2	1841.2(3)	C32-C33	144.7(9)
Winkel		Winkel	
C1-N1-C7	123.3(4)	N1-C7-N2	122.8(1)
N2-C7-N3	111.7(9)	N3-C7-N1	124.6(8)
Au1-C31-C32	178.4(8)	C31-Au1-C45	176.5(0)

Tabelle 18 : Ausgewählte strukturelle Parameter von $[3][2Au(R^5)_2]$. Abstände sind in pm, Winkel in ° angegeben.

Die einzelnen 3^{2+} -Einheiten in der Kristallpackung sind allerdings nicht von sechs Au-Atomen umgeben, sondern es werden 3^{2+} -Reihen ausgebildet zwischen denen zwei $[Au(R^5)_2]$ -Einheiten eingelagert sind. Abb. 118 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

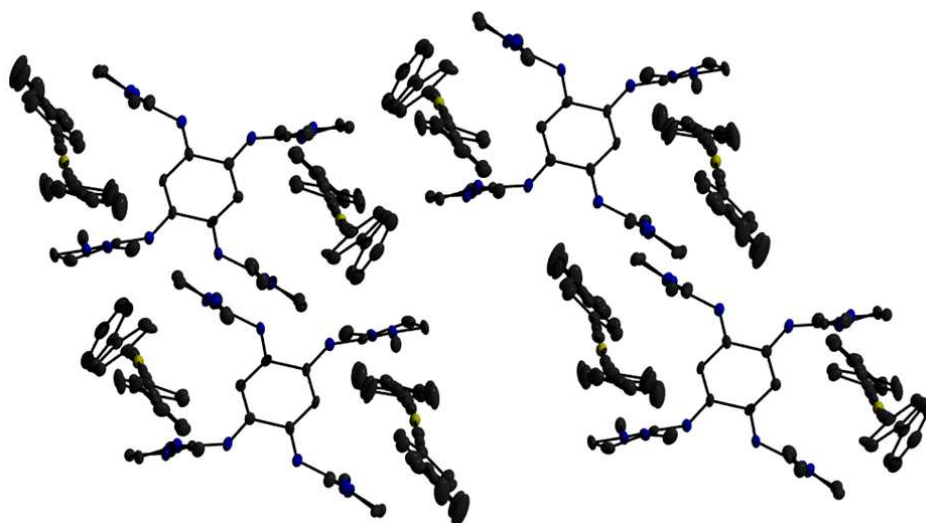


Abb. 118 : Packung von $[3^{2+}][2Au(R^5)_2]$ im Kristall.

Im 1H -NMR-Spektrum sind die charakteristischen breiten Singulets der verbrückenden CH_2-CH_2 -Gruppe des oxidierten 3^{2+} bei $\delta = 3.59$ ppm und $\delta = 4.43$ ppm, das Signal der Methylgruppen als Singulett bei $\delta = 2.87$ ppm und das der aromatischen Protonen bei $\delta = 5.58$ ppm mit dem Verhältnis 8 : 8 : 24 : 2 zu sehen. Die Signale der Biphenyl-Gruppe des Acetylid-Liganden liegen bei $\delta = 7.38 - 7.64$ ppm und sind weisen im Vergleich zum unkoordinierten 4-Ethynyl-1,1'-biphenyl kaum Veränderungen der chemischen Verschiebung auf. Leider gelang es nicht aufgrund der sehr geringen Ausbeute an $[3][2Au(R^5)_2]$ ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen. Die MS-ESI-Messungen ergaben im

negativen Modus ein Signal bei $m/z = 551.3$ mit einer Intensität von 100% welches $[\text{Au}(\text{R}^5)_2]^-$ zugeordnet werden konnte und im positiven Modus zwei Siganle bei $m/z = 261.4$ und $m/z = 522.3$ mit Intensitäten von 27% und 100%, die vom protonierten $[\mathbf{3}]^{2+}$ und dem Monokation $[\mathbf{3}]^+$ stammen. Desweiteren wurde im IR-Spektrum die intensive Bande der Valenzschwingung von C-C-Dreifachbindung bei $\tilde{\nu} = 2102 \text{ cm}^{-1}$ detektiert.

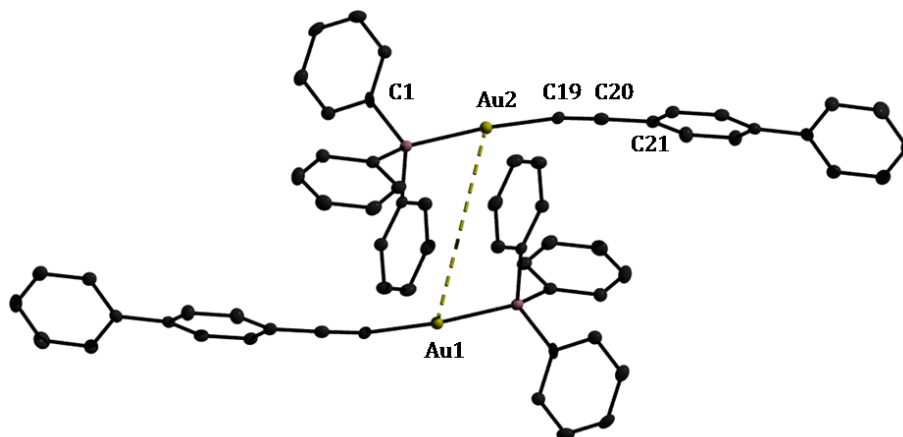


Abb. 119 : Kristallstruktur von $\text{Au}(\text{R}^5)(\text{PPh}_3)$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Etwas höhere Ausbeuten von 13% konnten bei dem neutralen $\text{Au}(\text{I})$ -Komplex $\text{Au}(\text{R}^5)(\text{PPh}_3)$ erzielt werden. Die Synthese über die Deprotonierung von 4-Ethynyl-1,1'-biphenyl mit KO^tBu in MeOH liefert allerdings Ausbeuten von 78%^[134]. Die analytischen Daten stimmen mit den bereits veröffentlichten Daten weitgehend überein.

Es konnten also bei der Umsetzung von **3** mit AuPPh_3Cl und Überschuss an R^xH mit $X = 1, 2, 3$ und 5 über den Deprotonierungskanal vier neutrale $\text{Au}(\text{I})$ -Komplexe der Zusammensetzung $\text{Au}(\text{R}^x)(\text{PPh}_3)$ erhalten werden. Diese weisen ähnliche Bindungsverhältnisse im Kristall auf. Deutliche Unterschiede ergeben sich aufgrund der Packung bei den Abständen zwischen den $\text{Au}(\text{I})$ -Zentren. Eine vergleichende Übersicht der Bindungslängen ist der Tabelle 19 zu entnehmen.

	Au1-P1	Au-C1	C1-C2	C2-C3	Au1...Au1
$\text{PH}_3\text{P-Au-R1}$	228.5	200.8	120.6	143.9	295.1
$\text{PH}_3\text{P-Au-R2}$	228.0	199.5	121.0	143.5	327.7
$\text{PH}_3\text{P-Au-R3}$	228.2	201.3	119.5	144.0	630.1
$\text{PH}_3\text{P-Au-R5}$	227.4	201.1	119.3	144.1	586.8

Tabelle 19 : Ausgewählte Abstände der neutralen Komplexe $\text{Au}(\text{R}^x)(\text{PPh}_3)$ mit $X = 1, 2, 3$ und 5 in pm.

Die bis jetzt eingesetzten terminalen Alkine $R^X H$ mit $X = 1, 2, 3$ und 5 weisen nur ein abstrahierbares H-Atom auf. Damit ist nur die Entstehung des Acetylid-Liganden $[R^X]$ möglich, welches dann an ein Au(I)-Zentrum in linearer Anordnung koordiniert. 1,4-Diethynylbenzol ($R^4 H_2$) besitzt dagegen zwei terminale Alkingruppen, die jeweils deprotoniert werden können. Ob dies simultan unter Ausbildung eines $[R_5]^{2-}$ -Dianions, das anschliessend an Au(I) koordiniert und zum polymeren $[AuR^5]_n$ mit evtl. eingelagertem 3^{2+} führt, oder nur ein terminales H-Atom abstrahiert wird und damit zu der Verbindung $[3][2Au(R^4)_2]$ führt, sollte anhand des im Folgenden beschriebenen Experiments ermittelt werden. **3** wurde mit zwei Äquivalenten AuPPh₃Cl und vier Äquivalenten $R^4 H_2$ in Acetonitril über 22 Stunden bei 90°C zur Reaktion gebracht. Es konnte eine Grünfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, was ein deutlicher Hinweis auf die Oxidation des Liganden gewertet wurde. Bei den Versuchen Kristalle zu erhalten ist aus der filtrierten Reaktionslösung weisser Feststoff ausgefallen. Die Untersuchung ergab, dass es sich um das Polymere $[AuR^4]_n$, das bereits auf einem anderen Weg synthetisiert und charakterisiert wurde, handelt^[135]. Die terminalen Alkin-H-Atome wurden somit gleichzeitig mit anschliessender Koordination an Au(I)-Zentren dissoziiert. Es konnten allerdings auch durch Übersichten der Reaktionslösung mit Et₂O einigen grüne Kristalle, die für die RSA geeignet waren, erhalten werden. Die kristallographische Untersuchung ergab, dass es sich um Verbindung der Zusammensetzung $C_{123.6}H_{160}Au_2Cl_4N_{36}O_{8.7}$ handelt. Diese kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abb. 120 gezeigt. Mittels massenspektroskopischer Untersuchung konnten die Bestandteile identifiziert werden. So ist im MS-ESI⁺-Spektrum einer Probe der in MeOH gelöster Kristalle ein Peak des Kations $[3+H]^+$ bei $m/z = 523.4$ mit einer Intensität von 100% detektiert worden. Im negativen Modus wurde das Vorhandensein von $[Au(R^4 H)_2]^-$ durch die Signale bei $m/z = 447.2$ ebenfalls mit einer Intensität von 100% bestätigt. Es liegt also ein Salz $[33][2Au(R^4 H)_2 4Cl]$ vor. Die dikationische 3^{2+} -Einheit liegt zwischen den linearen $[Au(R^4 H)_2]$ -Einheiten, die zu Cl-Atomen über die Alkin-H-Atome Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Diese erstrecken sich über 244.1(9) pm. Das H-Atom der Alkin-Gruppe weist einen Bindungsabstand H50-C50 von 92.9(2) pm auf. Die benachbarten Cl-Atome sind 490.8(9) pm voneinander entfernt. 3^{2+} weist die gleichen Bindungsverhältnisse innerhalb des Moleküls auf, wie dies bereits bei $[3][2Au(R^X)_2]$ mit $X = 1, 2, 3$ und 5 vorgefunden wurde.

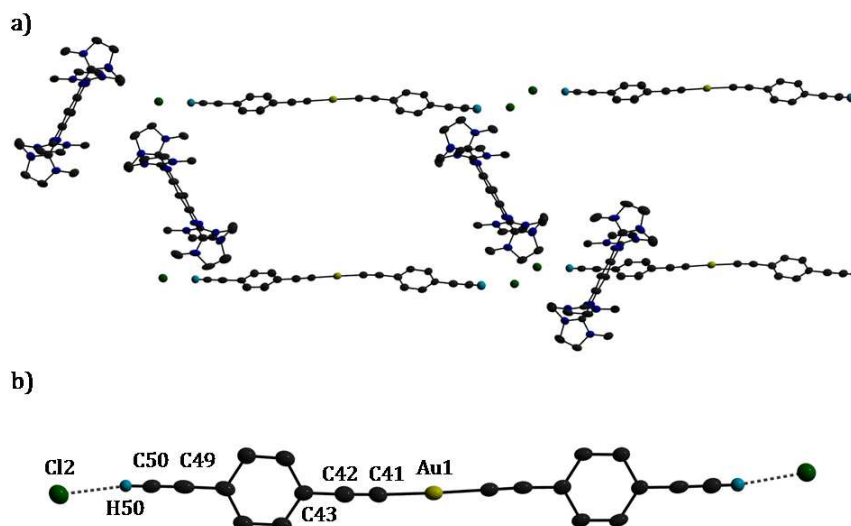


Abb. 120 : a) Packung von $[33][2\text{Au}(\text{R}^4\text{H})_2\cdot 4\text{Cl}]$ im Kristall. b) Anionische $[\text{Au}(\text{R}^4\text{H})_2\cdot 2\text{Cl}]$ -Einheit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

Auch die Bindungen der $[\text{Au}(\text{R}^5\text{H})_2]$ -Einheit weist bei den Bindungen Au1-C41, C41-C42 und C42-C43 keine signifikanten Abweichungen gegenüber anderen linearen Au(I)-Acetylid-Einheiten in $[3][2\text{Au}(\text{R}^x)_2]$ auf. Leider war es nicht möglich $[33][2\text{Au}(\text{R}^5\text{H})_2\cdot 4\text{Cl}]$ in für die weitere analytische Untersuchungen und Folgechemie ausreichenden Ausbeuten zu erhalten. Es konnten jeweils nach einem Ansatz wenige Kristalle dieser interessanten Verbindung erhalten werden.

Die oben beschriebenen Experimente zeigten, dass es nicht gelungen ist Au(I)-Zentrum an die Imin-Stickstoffatome von **3** zu koordinieren. Dagegen wird Koordination des Cyanomethyl-Anions an Au(I)-Ion beobachtet. Interessanterweise tritt **3** bei dieser Reaktion nicht als Elektronendonator in Erscheinung. Allerdings wird der Einfluss der sterisch anspruchsvollen Guanidin-Gruppen auf die Stabilisierung des Übergangszustandes der Deprotonierung vermutet. Analoge Umsetzungen mit weiteren C-H-aciden Verbindungen zeigten das Vorhandensein zweier Reaktionspfade, die simultan ablaufen. Der Redox-Kanal beinhaltet die Oxidation des Liganden und Bildung von anionischen Au(I)-Acetylid-Komplexen der Zusammensetzung $[3][2\text{Au}(\text{R}^x)_2]$ mit $X = 1, 2, 3, 4$ und 5 , während der Deprotonierungspfad in der Entstehung der neutralen Au(I)-Komplexe $\text{Au}(\text{R}^x)(\text{PPh}_3)$ mit $X = 1, 2, 3, 5$ resultiert. In allen hier vorgestellten Komplexen, sowohl kationischen als auch neutralen, wird die von Au(I)-Zentren bevorzugte lineare Koordinationsgeometrie realisiert.

1.3 Zusammenfassung

Die Guanidin-funktionalisierten Aromaten 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N''',N''''*-tetramethylguanidino)-benzol (**1**), 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-benzol (**3**) sind stark basische Verbindungen, die in der Lage sind mit den Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppen an Metall-Ionen zu koordinieren, wobei dinukleare Komplexe und Koordinationspolymere gebildet werden. Als starke Elektronendonoren sind sie ebenfalls zur Übertragung von bis zu zwei Elektronen auf einen Akzeptor befähigt. Das Säure-Basen-, Redox- und Koordinationsverhalten dieser Liganden ist abhängig vom eingesetzten Metallsalz und weiteren Faktoren wie Polarität des Reaktionsmediums. Die Eigenschaften von **1** und **3** als Base, Ligand und Elektronendonor treten sowohl separat als auch simultan in Konkurrenz zueinander auf. Mit den Cu(I)-, Ag(I)- und Au(I)-Ionen der 11. Nebengruppe konnte die Möglichkeiten der Einflussnahme auf das Verhalten dieser Liganden untersucht werden. Der ebenfalls stark basischer Ligand 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-benzol **2** ist dagegen nicht redox-aktiv und wird als Referenz zur Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Cu(I)-Salzen eingesetzt.

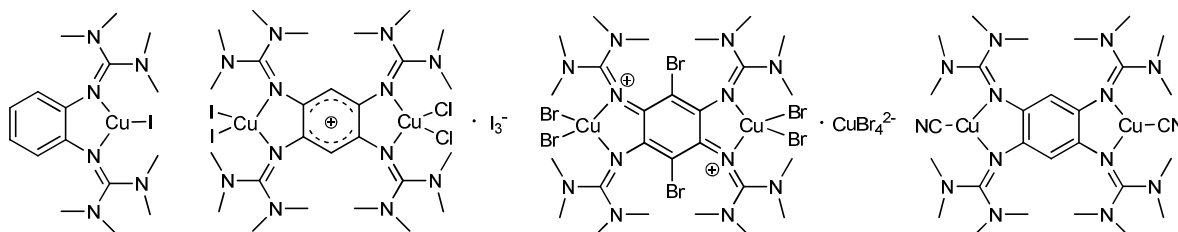


Abb. 121 : Auswahl an synthetisierten Cu(I)- und Cu(II)-Komplexen.

Die erfolgreiche Synthese der polymeren halbleitenden Koordinationsverbindung $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]\}_n$ zeigte, dass es möglich ist, ausgehend vom monomeren Komplex $\mathbf{1}(\text{CuI})_2$ mittels sukzessiver Oxidation Ladungstransfer vom Liganden **1** zu induzieren. $\{[\mathbf{1}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]\}_n$ kann somit als Modellverbindung für den Einsatz der vierfach Guanidin-substituierten Aromaten als redox-aktive Linker in Koordinationspolymeren aufgefasst werden. Die Möglichkeit, Eigenschaften wie Bandlücke oder thermische Stabilität durch die Variation der verbrückenden Liganden oder Modifikation des Liganden gezielt zu beeinflussen, motivierte zur Synthese von weiteren trigonal-planaren Komplexen der Zusammensetzung $\mathbf{1}(\text{CuX})_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$, die oxidiert werden können. Bei der Umsetzung von $\mathbf{1}(\text{CuCl})_2$ mit Iod tritt **1** als ein- und zwei-

Elektronendonator auf und es wird neben der Entstehung von $[1][2I_3]$ die Bildung einer radikalischen Spezies $[1(Cu_2Cl_2I_2)][I_3]$ beobachtet. Die Kupfer-Zentren liegen dabei in der Oxidationsstufe +II und der Ligand als Monoradikal 1^+ vor. Stärkeres Oxidationsmittel Brom bewirkt dagegen eine vier-Elektronen-Oxidation des Komplexes $1(CuBr)_2$, die mit Bromierung des Liganden einhergeht. **1** agiert somit bei der Synthese von $1(CuX)_2$ als Ligand, während in Folgereaktionen dieser Komplexe die Eigenschaft von **1** als Elektronendonator in den Vordergrund tritt. Auch als kationische Spezies ist **1** weiterhin in der Lage an Cu(II)-Zentren zu koordinieren.

In Gegenwart von Silberhalogeniden sind die Vorgänge der Oxidation, Koordination und Bildung von polymeren Strukturen sowohl separat als auch simultan zu beobachten. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Polarität des Lösungsmittels, in welchem die Reaktion durchgeführt wird. Bei steigender Polarität wird die Tendenz beobachtet, Elektronenübertragungsreaktionen und somit die Oxidation des Liganden zum Dikation 1^{2+} zu begünstigen, während im unpolaren Medium die Bildung einer neutralen Koordinationsverbindung bevorzugt ist. Abb. 122 verdeutlicht diesen Zusammenhang anhand von Reaktion von **1** mit AgCl in verschiedenen Lösungsmitteln.

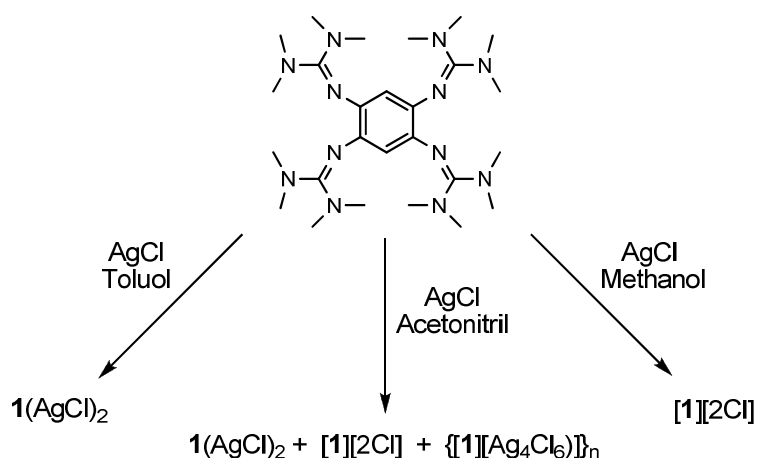


Abb. 122 : Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Produkte der Umsetzung von **1** mit AgCl (Polaritäten : Toluol $\epsilon = 0.22$, Acetonitril $\epsilon = 0.50$, Methanol $\epsilon = 0.73$).

1 ist in der Lage in polymeren Koordinationsverbindungen sowohl als neutraler als auch als dikationischer Linker 1^{2+} zwischen Silberhalogenid-Einheiten zu fungieren. Die Transformation eines neutralen Polymers in einen geladenen ist durch Zugabe von Elektronenakzeptoren wie I_2 , TCNQ oder TCQ möglich. Die Redox-Aktivität von **1** bewirkt bei diesen Umsetzungen die Übertragung von zwei Elektronen auf einen Akzeptor.

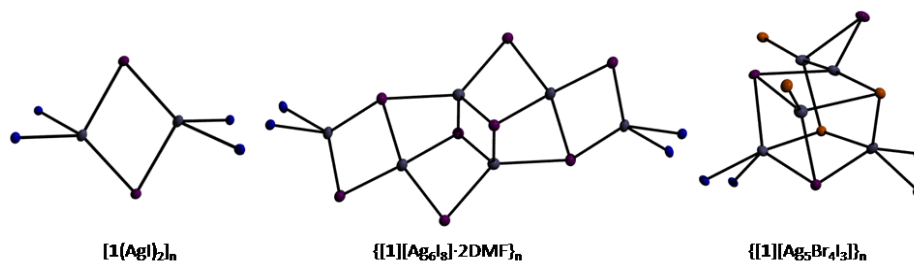


Abb. 123 : Auswahl einiger verbrückender Silberhalogenid-Cluster.

Das Verhältnis der Reaktanden bestimmt, ob polymere Strukturen mit zwischen den dikationischen Einheiten 1^{2+} eingelagerten Silberhalogenid-Clustern oder monomere Verbindungen gebildet werden. Eine Übersicht der verbrückenden Silberhalogenid-Einheiten zeigt Abb. 123. Auflösung der polymeren Struktur der neutralen Komplexe $[1(\text{AgX})_2]_n$ mit $X = \text{Br}, \text{I}$ wird mit dem starken Oxidationsmittel 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) erreicht und es wird die Bildung der Donor-Akzeptor-Paare $[1][2\text{DDQ}]$ beobachtet.

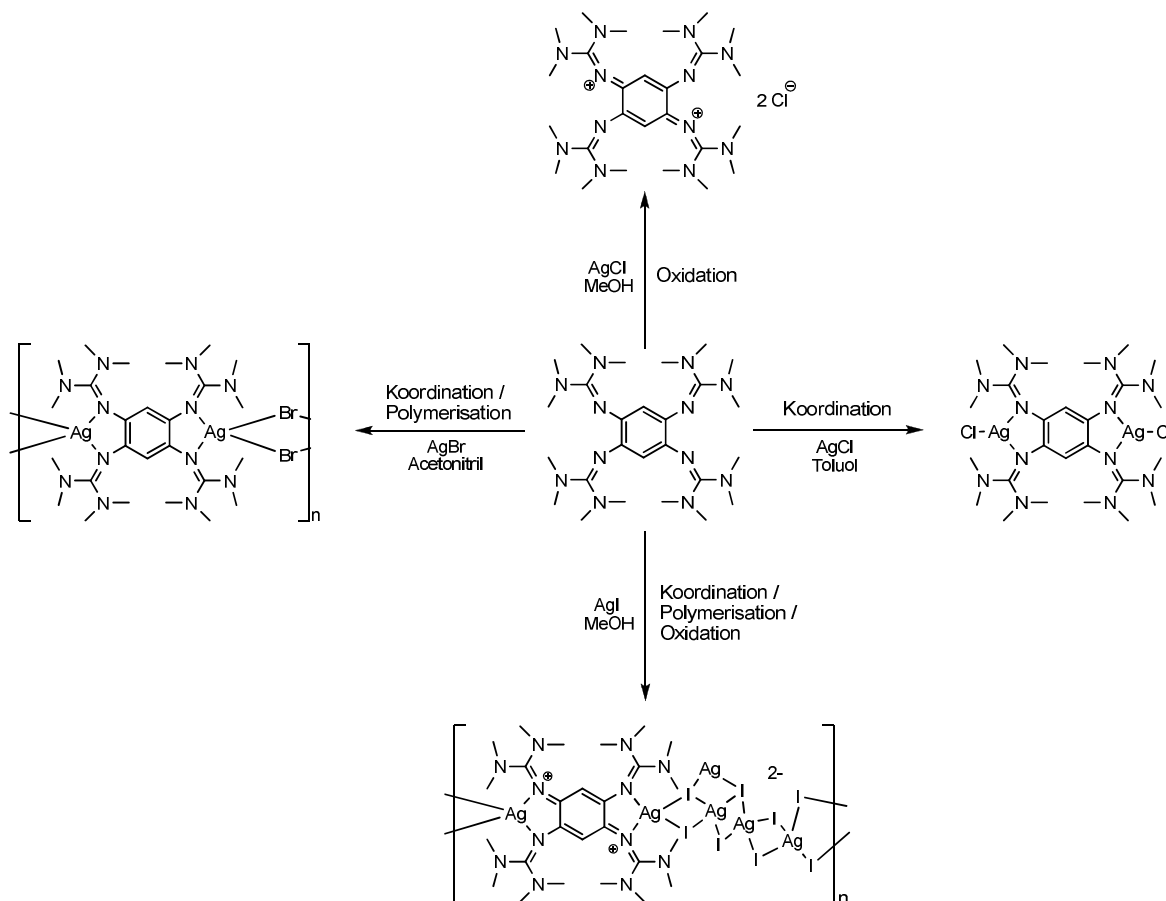
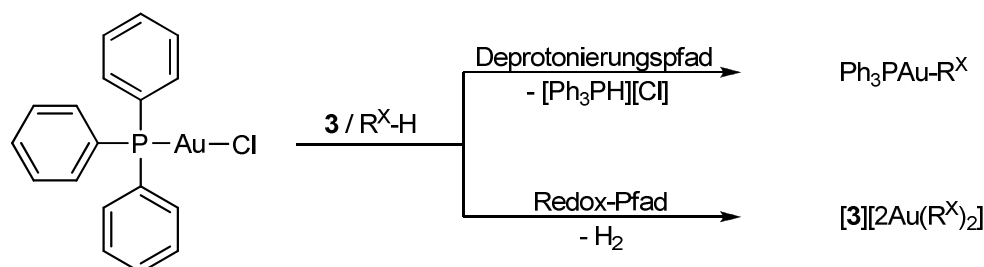


Abb. 124 : Mögliche Reaktionswege von **1** mit den Silberhalogeniden AgCl, AgBr und AgI.

Ob **1** in seiner Eigenschaft als Elektronendonator oder als Ligand in monomeren und polymeren Koordinationsverbindungen auftritt, lässt sich also durch die Wahl der Polarität des Reaktionsmediums und des eingesetzten Silberhalogenids kontrollieren. Viele der in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe des Liganden **1** stellen in soweit eine Besonderheit dar, da sie aus einer kationischen Einheit, welche an zwei Metall-Zentren koordiniert ist, bestehen. Die Basizität des Kations 1^{2+} scheint weiterhin ausreichend zu sein um auch bei Vorhandensein zweier Ladungen am Ligandengerüst eine bindende Wechselwirkung zwischen den Imin-Stickstoffatomen der Guanidin-Gruppe zu Cu(I)-, Cu(II)- und Ag(I)-Zentren auszubilden.

Dominierten gegenüber Cu(I)- und Ag(I)-Ionen Redox- und Koordinationseigenschaften von **1**, wird gegenüber Au(I)-Ionen keine Reaktivität festgestellt. Die Umsetzung des Guanidino-funktionalisierten Aromats **3** mit Au(I)PPh₃Cl zeigte, dass **3** in seiner Eigenschaft als Base und Elektronendonator sowohl Deprotonierungsreaktionen als auch Elektronenübertragungsreaktionen ermöglicht. Diese Vorgänge stehen in Konkurrenz zueinander. Die durch **3** ermöglichte Deprotonierung von Acetonitril resultiert in der Bildung des Au(I)-Cyanomethyl-Komplexes $3/[PPh_3AuCH_2CN]_2$, während bei Abwesenheit von Acetonitril die Reduktion von Au(I) zum Cluster $[Au_{11}Cl_3(PPh_3)_7]$ dominiert. Die terminale H-Atome von einigen aromatischen Alkinen können in Anwesenheit von **3** und Au(I)PPh₃Cl ebenfalls abstrahiert werden. Die erhaltenen Komplexe entstehen dabei auf zwei verschiedenen Reaktionswegen. Über den Redox-Kanal verläuft die Bildung von anionischen Au(I)-Acetylid-Komplexen unter Oxidation des Liganden zu 3^{2+} , während über den Deprotonierungspfad neutrale Au(I)-Komplexe gebildet werden. Schema 22 zeigt die beiden Reaktionskanäle.



Schema 22 : Deprotonierungs- und Redox-Kanal der Reaktion von PPh₃Au(I)Cl mit **3** und R^XH.

In den anionischen Acetylid-Einheiten, wie es die Abb. 125 zeigt, wird die von Au(I)-Ionen bevorzugte lineare Koordinationsgeometrie realisiert. Das Vorhandensein von freien Koordinationsstellen an den Pyridin-Ringen macht diese Verbindungen

interessant für weiterführende Untersuchungen mit dem Ziel der Synthese von Koordinationspolymeren, in welchen die goldhaltigen Linker über weitere Metall-Ionen miteinander verbunden sind. Dabei sind sowohl die Modifikation der heterozyklischen Einheit als auch die Erhöhung der Anzahl an C-C-Dreifachbindungen denkbar.

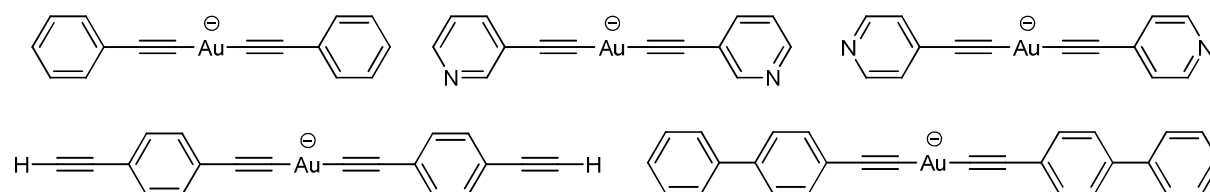


Abb. 125 : Anionische Einheiten der Komplexe $[3][2Au(R^X)_2]$.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen vielfältige Einsatzmöglichkeiten der Guanidin-funktionalisierten Aromaten 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''*-tetramethylguanidino)-benzol **1**, 1,2-Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-benzol **2** und 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-benzol **3** in der Koordinationschemie der Elemente Cu, Ag und Au. An Cu(I)-Ionen koordiniert **1** über die Imin-Stickstoffatome unter Ausbildung von monomeren dinuklearen Komplexen. Die Anzahl der übertragenen Elektronen in den folgenden Redox-Reaktionen wird von der Natur des eingesetzten Oxidationsmittels bestimmt. In Anwesenheit von Silberhalogeniden treten die Redox-Eigenschaften des Liganden **1** in Erscheinung. Die Polarität des Reaktionsmediums beeinflusst direkt das Verhalten des **1**/AgX-Systems, wobei die Vorgänge der Koordination, Polymerisation und Oxidation des Liganden **1** zum Dikation 1^{2+} sowohl nebeneinander als auch einzeln auftreten. Die Wahl des Lösungsmittels und des Halogenids X bietet eine Möglichkeit die Eigenschaften von **1** als Elektronendonator oder als koordinierender Ligand gezielt in den Vordergrund treten zu lassen. Bei **3** dagegen dominieren die Elektronendonator- und Baseneigenschaften gegenüber der Koordination an Au(I)-Zentren. Durch das Zusammenspiel der Basizität und Sterik der Guanidin-Gruppen ist es möglich Acetonitril und weitere C-H-acide Verbindungen zu deprotonieren. Liganden **1** und **3** zeigen somit verschiedene Funktionalitäten in Abhängigkeit von der Wahl der vorherrschenden Bedingungen. Die Modifikation der Guanidin-Gruppen, Erweiterung des aromatischen Systems bzw. Einführen verschiedener funktionaler Gruppen am Benzolgerüst könnte die Möglichkeit eröffnen die Eigenschaften der Komplexe auf der Basis von Guanidin-funktionalisierten-Aromaten gezielt zu beeinflussen.

2. Experimenteller Teil

2.1 Allgemeine Bemerkungen

NMR :

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX 200 (199.92 MHz), Bruker AVII 400 (399.89 MHz) und BrukerAVIII (600.13 MHz) Spektrometer aufgenommen. Die Auswertung erfolgte nach erster Ordnung. Die Spektren wurden auf das entsprechende Lösungsmittel ($^1\text{H-NMR}$: CD_3CN δ = 1.94 ppm, CDCl_3 δ = 7.26 ppm, CD_2Cl_2 δ = 5.32 ppm, DMSO-d_6 δ = 2.49 ppm, DMF-d_7 δ = 2.74 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: CD_3CN δ = 118.0 ppm, CDCl_3 δ = 77.0 ppm, CD_2Cl_2 δ = 54.0 ppm, DMSO-d_6 δ = 40.0 ppm). Die Spektren sind ^1H -breitbandenkoppelt. Bei der Aufnahme von $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren wurde 85%-ige H_3PO_4 als Standard benutzt. Abkürzungen : s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplet, dt = Doppeltriplett.

IR-Spektren :

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FT 3000 der Firma BioRad aufgenommen. Die Proben wurden als CsI-Presslinge gemessen.

Massenspektren :

Die Massenspektren wurden auf einem MAT 8400 Spektrometer und APEX-Qe Spektrometer aufgenommen. Es wurden EI^+ -, FAB^+ -, ESI^- - und ESI^+ -Spektren aufgenommen. Matrix bei FAB^+ = m-Nitrobenzylalkohol (NIBEOL). Lösungsmittel bei ESI^- - und ESI^+ -Spektren sind MeOH, Acetonitril und Dichlormethan.

Kristallstrukturen :

Die Messdaten wurden auf einem BRUKER AXS Smart 1000 CCD Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und . 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 SHELLXL-97^[136] und SHELLXS-97^[137].

UV-Vis-Spektren :

Die UV-Vis-Spektren wurden in den angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen. Die Aufnahme erfolgte auf einem Varian Cary 5000 Spektrometer. Die Spektren der diffusen

Reflexion wurden in einer Teflon-Matrix mit Hilfe von Praying Mantis von Varian aufgenommen.

DSC- und TG-Messungen :

Die DSC-Messungen wurden auf einem Mettler Toledo 3000 und TG-Messungen auf einem Mettler TC15 unter einer N₂-Atmosphäre aufgenommen.

REM-Aufnahmen :

REM-Aufnahmen wurden am Karlsruher Institut der Technologie (KIT) an einem DSM 982 Gemini Gerät, Carl Zeiss Ltd., Oberkochen, Deutschland.

XPS-Aufnahmen :

XPS-Spektren wurden mit einem MAX200 (Leybold-Heraeus) mit Mg-K_α-Strahlung (250 W) aufgenommen. Als Referenz für die Bindungsenergien diente C1s-Peak bei 285.0 eV.

Elementaranalysen :

Die Elementaranalysen wurden mittels C,H,N-Analysator Vario EL und Vario MIKRO cube der Firma Elementar durchgeführt.

Rechnungen :

Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian09 Programm durchgeführt. Für DFT-Rechnungen wurde das Hybrid-Orbital B3LYP mit dem Korrelationsfunktional (LYP) benutzt^[138,139,140].

Reagenzien und Lösungsmittel :

Im Allgemeinen wurden die Reaktionen nach Standard Schlenk-Methoden unter einer inerten Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend den üblichen Methoden getrocknet und über Molekularsieb unter Schutzgas-Atmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden vor der Verwendung über Molekularsieb unter Schutzgas-Atmosphäre aufbewahrt. Folgende Chemikalien wurden direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt :

1,2,4,5-Tetraaminobenzoltetrahydrochlorid	Sigma-Aldrich
1,4-Diethylbenzol	Sigma-Aldrich
2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon	Sigma-Aldrich
3-Ethynylpyridin	Sigma-Aldrich
4-Ethynyl-1,1'-biphenyl	Sigma-Aldrich
Acetonitril, > 99,9%	Sigma-Aldrich
Acetonitril-d3	Euristop
AuPPh ₃ Cl	Chempur
Chloroform-d1	Euristop
Dichlormethan-d2	Euristop
Dimethylsulfoxid-d6	Euristop
Kupfer(I)chlorid	Strem
Kupfer(I)cyanid	Strem
Phenylacetylen	Sigma-Aldrich
Silber(I)bromid	Strem
Silber(I)chlorid	Strem
Silber(I)iodid	Strem
Tetrachlorobenzochinon	Sigma-Aldrich
Tetracyanochinodimethan	Sigma-Aldrich
Trimethylsilylacetylen	Sigma-Aldrich

2.2 Synthesen der Kupferkomplexe

2.2.1 Umsetzung von $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ mit 1,10-Phenanthrolin

$\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$	1673.1 g/mol	65 mg	38.9 μmol	1.0 eq
1,10-Phenanthrolin	180.2 g/mol	42 mg	233.1 μmol	6.0 eq

Zu einer Suspension von 65 mg (38.9 μmol) $\{[1(\text{CuI})_2][2\text{I}_3]\}_n$ in 10 ml Acetonitril werden 42 mg (233.1 μmol) 1,10-Phenanthrolin dazugegeben. Der Feststoff löst sich dabei auf. Die nunmehr klare Lösung wird 2 Stunden bei RT gerührt. Anschliessend wird filtriert und das Lösungsmittel langsam abdampfen gelassen. Dabei entstehen Kristalle von $[\text{Cu}(\text{Phen})_3][2\text{I}]$.

Kristallographische Daten sind im Anhang angegeben.

2.2.2 Synthese von $[2\text{Br}1(\text{CuBr}_2)_2][\text{CuBr}_4]$

$1(\text{CuBr}_2)$	817.7 g/mol	65 mg	79.5 μmol	1.0 eq
Br_2	159.8 g/mol	25 mg	159 μmol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 65 mg (79.5 μmol) $1(\text{CuBr}_2)$ in 10 ml Acetonitril wird eine Lösung von 25 mg (159 μmol) Br_2 in 1 ml Acetonitril dazugegeben. Die Lösung wird 3 Stunden bei RT gerührt und anschliessend auf ca. $\frac{1}{2}$ eingengt. Das Produkt wird mit Et_2O ausgefällt, filtriert und getrocknet. Ausbeute : 44 mg (29 μmol , 37%).

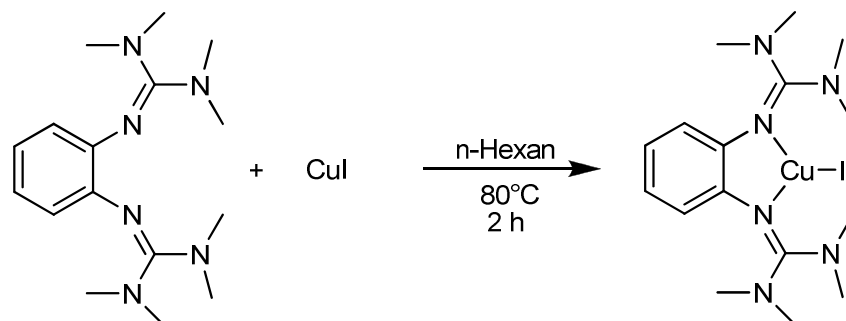
IR (Csl) [cm^{-1}] : $\tilde{\nu} = 3025, 2976, 2939, 2798, 1640, 1507, 1447, 1388, 1362, 1279, 1173, 1058, 1010, 895, 843, 794, 720, 676, 646, 590.$

UV/Vis (CH_3CN , $9.4 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$): $\lambda_1(\epsilon) = 270 (37840) \text{ nm}$, $\lambda_2(\epsilon) = 424 (26566) \text{ nm}$, $\lambda_3(\epsilon) = 636 (2614) \text{ nm}$, $\lambda_4(\epsilon) = 320 (20213) \text{ nm}$.

MS-FAB⁺ : m/z (%) $644.0 (100) [\text{C}_6\text{Br}_2\{\text{NC}(\text{NMe}_2)_2\}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$, $688.0 (78) [\text{C}_6\text{Br}_2\{\text{NC}(\text{NMe}_2)_2\}_4+2\text{H}]^+$, $751.2 (6) [\text{Cu}+\text{C}_6\text{Br}_2\{\text{NC}(\text{NMe}_2)_2\}_4+2\text{H}]^+$, $830.9 (28) [\text{CuBr}+\text{C}_6\text{Br}_2\{\text{NC}(\text{NMe}_2)_2\}+2\text{H}]^+$.

EA [C₂₆H₄₈Br₁₀Cu₃N₁₂]: calc. : C, 20.57, H 3.19, N 11.07.
exp. : C 20.77, H 3.40, N 11.00.

2.2.3 Synthese von 2(CuI)



2	304.43 g/mol	300 mg	985 μmol	1.0 eq
CuI	187.6 g/mol	185 mg	985 μmol	1.0 eq

Zu einer Lösung von 300 mg (986 μmol) **2** in 18 ml n-Hexan werden 185 mg (1972 μmol) CuI dazugegeben. Die Lösung wird 3 Stunden bei 80°C gerührt wobei weisser Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird auf -20°C abgekühlt, abdekantiert, der Feststoff mit Et₂O gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 252 mg (509 μmol, 52%).

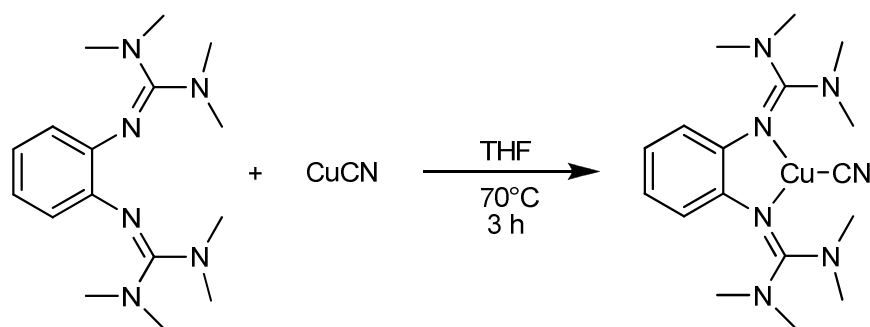
IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2936, 1525, 1480, 1464, 1392, 1332, 1271, 1231, 1211, 1151, 1111, 1062, 1022, 922, 833, 809, 757, 701, 628, 560, 476.

MS-ESI⁺ (MeOH) : m/z (%) 305.1 (100) [**2**+H]⁺, 494.0 (7) [M]⁺, 671.1 (15) [**22**+Cu]⁺.

MS-FAB⁺ : m/z (%) 304.2 (22) [**2**]⁺, 367.4 (23) [**2**+Cu]⁺, 494.3 (100) [M]⁺.

EA [C₁₆H₂₈CuIN₆]: calc. : C, 38.83; H, 5.70; N, 16.98.
exp. : C, 38.88; H, 5.59; N, 16.80.

2.2.4 Synthese von 2(CuCN)



2	304.43 g/mol	340 mg	1117 μmol	1 eq
CuCN	89.56 g/mol	100 mg	1117 μmol	1 eq

Zu einer Lösung von 340 mg (1117 μmol) **2** in 18 ml THF werden 100 mg (1117 μmol) CuCN dazugegeben. Die Lösung wird 3 Stunden bei 70°C gerührt. Die klare Reaktionslösung wird filtriert und auf -20°C abgekühlt. Nach einigen Stunden bildet sich gelblicher Feststoff. Die Lösung wird mit einer Spritze abgenommen, der Feststoff mit Et₂O gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 244 mg (620 μmol , 55%).

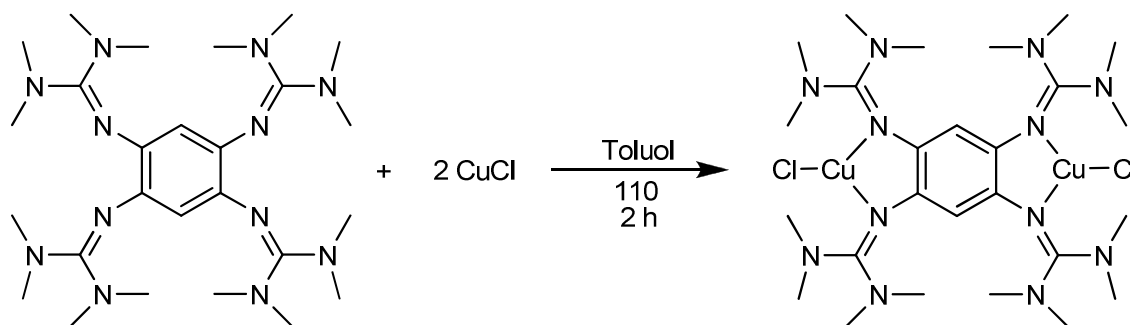
¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) : δ = 2.83 (s, 24 H, CH₃), 6.44 (q, 2 H, Ar_H), 6.74 (q, 2 H, Ar_H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN) : δ = 40.72, 119.95, 122.07, 143.03, 164.99, 222.95.

IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2947, 2099, 1526, 1470, 1420, 1392, 1338, 1270, 1235, 1210, 1154, 1113, 1065, 1026, 925, 833, 809, 745, 706, 634, 564, 511.

MS (FAB)⁺ : m/z (%) 304.1 (50) [**2**]⁺, 367.0 (38) [**2**+Cu]⁺, 760.3 (32) [M]⁺.

EA [C₁₇H₂₈CuN₇]:
 calc. : C, 51.82; H, 7.16; N, 24.89.
 exp. : C, 51.84; H, 7.11; N, 24.87.

2.2.5 Synthese von **1**(CuCl)₂

1	530.76 g/mol	400 mg	754 μmol	1.0 eq
CuCl	98.99 g/mol	149 mg	1507 μmol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 400 mg (754 μmol) **1** in 18 ml Toluol werden 149 mg (1507 μmol) CuCl dazugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei 110°C gerührt wobei weisser Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird heiss filtriert, der Feststoff mit ein wenig Toluol gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 463 mg (636 μmol , 84%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.80 (s, 48 H, CH₃), 5.53 (s, 2 H, ArH).

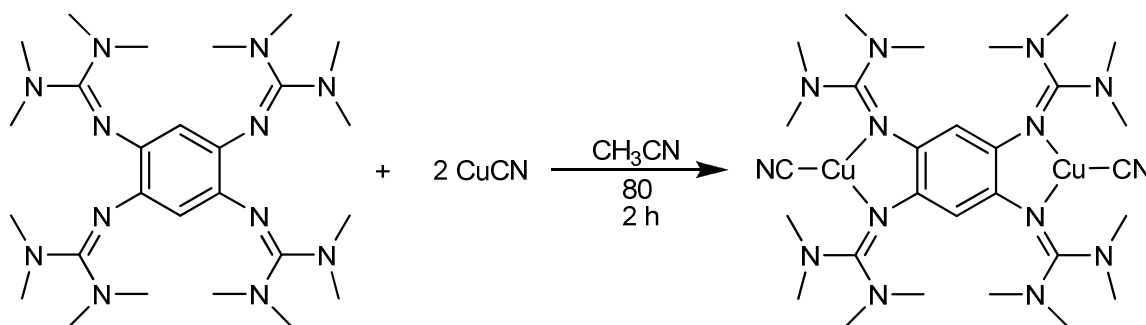
IR (CsI) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2933, 1536, 1483, 1391, 1317, 1274, 1233, 1175, 1147, 1061, 1022, 894, 869, 799, 734, 713, 577.

MS-ESI⁺ (CH₃CN) : m/z (%) 265.3 (100) [**1**]²⁺, 331.5 (4) [**1**+Cu+2Cl]²⁺, 530.3 (26) [**1**]⁺, 592.2 (6) [**1**+Cu]⁺, 665.1 (20) [**1**+Cu+2Cl+2H]²⁺.

HR-MS-ESI⁺ (CH₃CN) : m/z (%) 727.2328 [M+H]⁺.

EA [C₂₆H₅₀Cl₂Cu₂N₁₂] : C, 42.85; H, 6.92; N, 23.06.

C, 42.97; H, 6.93; N, 22.65.

2.2.6 Synthese von **1**(CuCN)₂

1	530.43 g/mol	148 mg	279 μmol	1.0 eq
CuCN	89.56g/mol	50 mg	558 μmol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 148 mg (279 μmol) **1** in 16 ml Acetonitril werden 50 mg (558 μmol) CuCN dazugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung blass-grün und CuCN löst sich auf. Es wird 2 Stunden bei 80°C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf -20°C abgekühlt. Nach einigen Stunden bildet sich gelblicher kristalliner Feststoff. Die Lösung wird mit einer Spritze abgenommen, der Feststoff mit ein wenig Et₂O gewaschen und getrocknet. Ausbeute : 181 mg (255 μmol , 91%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 2.85 (s, 48 H, CH₃), 5.46 (s, 2 H, Ar_H).

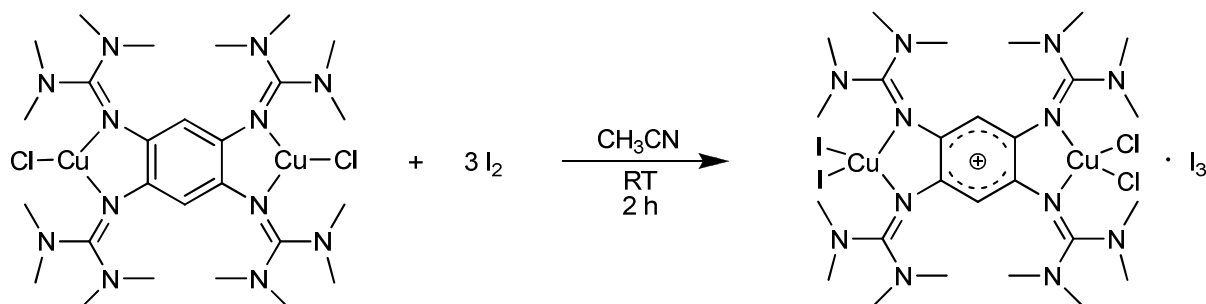
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 40.29, 108.71, 136.53, 147.11, 163.09, 221.18.

IR (CsI) : 2950, 2103, 1528, 1484, 1424, 1391, 1331, 1277, 1235, 1176, 1153, 1064, 1026, 953, 893, 866, 803, 709, 58.

MS-ESI⁺ (CH₃CN) : m/z (%) 266.2 (100) [**1**]²⁺, 531.2 (27) [**1**]⁺, 620.1 (8) [**1**+Cu+CN]⁺.

EA [C₂₈H₅₀Cu₂N₁₄] : calc. : C, 47.37; H, 7.10; N, 27.62.

exp. : C, 46.97; H, 7.25; N, 27.37.

2.2.7 Oxidation von $1(\text{CuCl})_2$ mit 3 äq. I_2 zu $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3^-]$ 

$1(\text{CuCl})_2$	728.75 g/mol	50.0 mg	68.6 μmol	1.0 eq
I_2	253.81 g/mol	52.2 mg	2056.8 μmol	3.0 eq

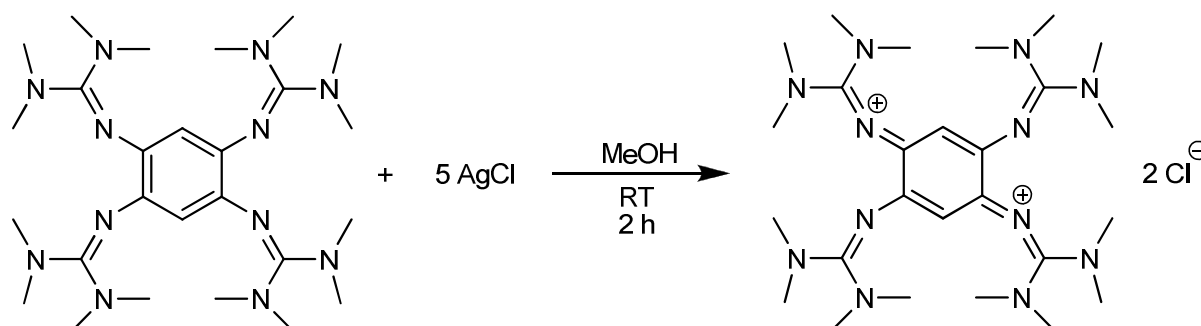
Zu einer Lösung von 50 mg (68 μmol) $1(\text{CuCl})_2$ in 10 ml Acetonitril werden 52 mg (206 μmol) I_2 dazugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung dunkel-grün. Es wird 2 Stunden bei RT gerührt. Anschliessend wird filtriert und bei -20°C über Nacht stehen gelassen wobei sich dunkel braune Kristallansammlungen von $[\mathbf{1}][2\text{I}_3^-]$ bilden. Darunter konnten einige grüne Kristalle von $[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3^-]$ identifiziert und mechanisch abgetrennt werden.

UV-Vis (CH_3CN , $2.3 \cdot 10^{-5}$ mol/l) : $\lambda_1(\epsilon) = 209$ (91704) nm, $\lambda_2(\epsilon) = 243$ (49242) nm,
 $\lambda_3(\epsilon) = 288$ (39120) nm, $\lambda_4(\epsilon) = 369$ (19781) nm,
 $\lambda_5(\epsilon) = 406$ (23927) nm.

Kristallographische Daten sind im Anhang angegeben.

2.3 Synthesen der Silberkomplexe

2.3.1 Synthese von [1][2Cl]



1	530.76 g/mol	100 mg	188 μmol	1.0 eq
AgCl	143.32 g/mol	135 mg	934 μmol	5.0 eq

Zu einer Lösung von 100 mg (188 μmol) **1** in 10 ml Methanol werden 135 mg (934 μmol) AgCl dazugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei RT gerührt wobei sich die Lösung rasch dunkel-grün färbt. Es wird filtriert, auf ca. 1/5 eingeeengt und auf das ursprüngliche Volumen mit Et₂O aufgefüllt. Dabei fällt [1][2Cl] als schwarzes kristallines Pulver aus. Dieses wird abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute : 80 mg (133 μmol , 70 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 2.76 (s, 48 H, CH₃), 5.44 (s, 2 H, Ar_H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 40.2 (CH₃), 111.6, 135.5, 162.7.

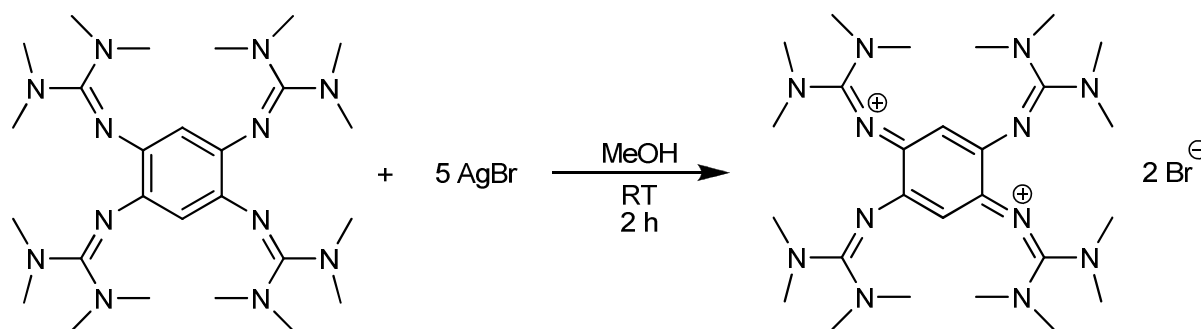
IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2947, 1608, 1564, 1508, 1467, 1421, 1395, 1304, 1256, 1226, 1187, 1165, 1139, 1057, 1018, 896, 840, 806, 749, 688, 623, 532, 458.

UV-Vis (CH₃CN, 3.4·10⁻⁵mol/l) : $\lambda_1(\epsilon)$ = 218 (42148) nm, $\lambda_2(\epsilon)$ = 293 (16240) nm, $\lambda_3(\epsilon)$ = 425 (24148) nm.

MS-FAB⁺ : m/z (%) 265.3 (100) [1]²⁺, 530.3 (56) [1]⁺, 565.6 (25) [1 + Cl]⁺.

EA [C₂₈H₅₈Cl₂N₁₂O₂] : calc.: C, 50.51; H 8.78; N 25.25.
exp. : C, 49.73; H 8.71; N 25.85.

2.3.2 Synthese von [1][2Br]



1	530.76 g/mol	80 mg	151 μ mol	1.0 eq
AgBr	187.78 g/mol	142 mg	755 μ mol	5.0 eq

Zu einer Lösung von 80 mg (151 μ mol) **1** in 10 ml Methanol werden 142 mg (755 μ mol) AgBr dazugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei RT gerührt wobei sich die Lösung rasch dunkel-grün färbt. Es wird filtriert, auf ca. 1/5 eingengt und auf das ursprüngliche Volumen mit Et₂O aufgefüllt. Dabei fällt [1][2Br] als schwarzes kristallines Pulver aus. Kristalle konnten aus einer MeOH/Et₂O-Lösung erhaten werden. Ausbeute : 71 mg (103 μ mol, 68%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) : δ = 2.88 (s, 48 H, CH₃), 5.16 (s, 2 H, Ar_H).

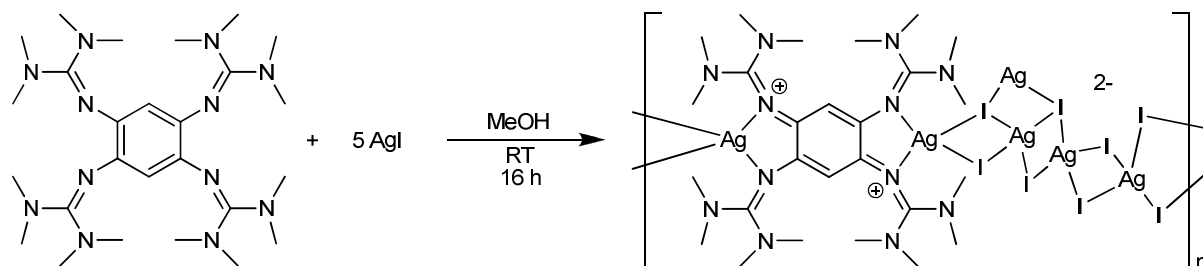
¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN) : δ = 41.48 (CH₃), 103.90, 157.75, 168.07.

IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2946, 1608, 1583, 1564, 1505, 1468, 1420, 1390, 1301, 1253, 1227, 1190, 1164, 1142, 1057, 1016, 898, 879, 838, 749, 683, 620, 538.

UV-Vis (CH₃CN, 6.2·10⁻⁵mol/l) : $\lambda_1(\epsilon)$ = 218 (59431) nm, $\lambda_2(\epsilon)$ = 293 (16179) nm,
 $\lambda_3(\epsilon)$ = 426 (27073) nm.

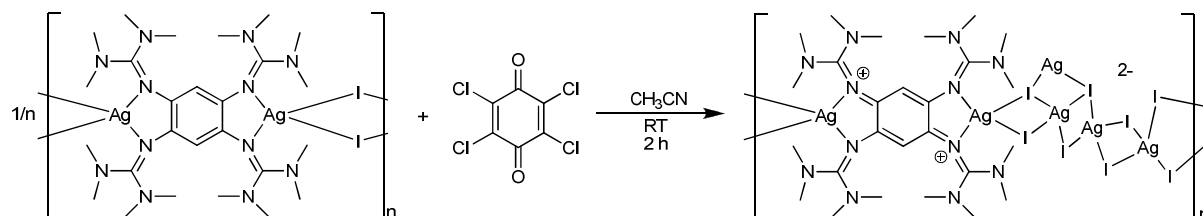
MS-ESI⁺ (MeOH) : m/z (%) 265.3 (100) [**1**]²⁺, 530.3 (7) [**1**]⁺, 611.0 (7) [**1**+Br]⁺.

EA [C₂₆H₅₀Br₂N₁₂] :
calc.: C, 45.22; H, 7.30; N, 24.34.
exp.: C, 44.79; H, 7.29; N, 23.84.

2.3.3 Synthese von $\{[1][Ag_6I_8]\}_n$ 2.3.3.1 Ausgehend von **1** und AgI

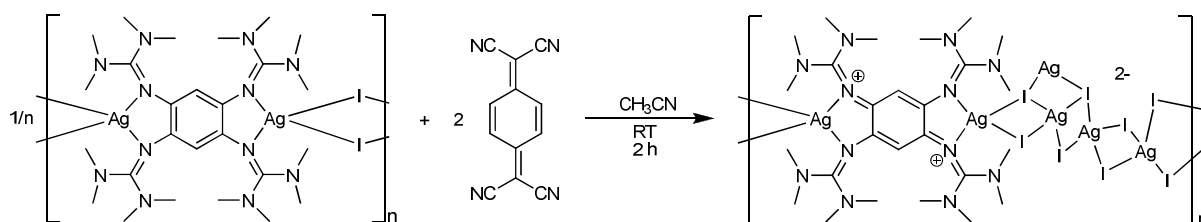
1	530.76 g/mol	100 mg	188 μ mol	1.0 eq
AgI	234.77 g/mol	221 mg	942 μ mol	5.0 eq

Zu einer Lösung von 100 mg (188 μ mol) **1** in 12 ml Methanol werden 221 mg (942 μ mol) AgI dazugegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei RT gerührt. Nach Filtration und Waschen mit MeOH bleiben 212 mg rot-braunen Feststoffes übrig (97 μ mol, 51 %). Kristalle konnten aus konzentrierter DMF-Lösung erhalten werden.

2.3.3.2 Ausgehend von $[1(AgI)_2]_n$ und Tetrachlorochinon

$[1(AgI)_2]_n$	1000.3 g/mol	100.0 mg	100 μ mol	1.0 eq
Tetrachlorochinon	204.2 g/mol	24.5 mg	100 μ mol	1.0 eq

Zu einer Lösung von 100 mg (100 μ mol) $[1(AgI)_2]_n$ in 12 ml CH_3CN werden 24.5 mg (100 μ mol) Tetrachlorochinon dazugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei RT gerührt wobei sich die Lösung dunkel-grün färbt. Die Lösung wird abdekantiert, der rote Feststoff 3 Mal mit CH_3CN gewaschen, filtriert und ergibt 65 mg (30 μ mol, 30 %). Kristalle konnten aus konzentrierter DMF-Lösung erhalten werden.

2.3.3.3 Ausgehend von $[1(\text{AgI})_2]_n$ und Tetracyanochinodimethan

$[1(\text{AgI})_2]_n$	1000.3 g/mol	40.0 mg	40 μmol	1.0 eq
Tetracyanochinodimethan	204.2 g/mol	16.3 mg	80 μmol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 40 mg (40 μmol) $[1(\text{AgI})_2]_n$ in 12 ml Acetonitril werden 16.3 mg (80 μmol) Tetracyanochinodimethan dazugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkel-blau-grün färbt. Die Lösung wird abdekantiert und filtriert. Übrig bleiben 14 mg (6.4 μmol ; 16 %) braun-roten Feststoff. Kristalle konnten aus konzentrierter DMF-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMF-d_7) : $\delta = 3.01$ (s, 48H, CH_3), 5.35 (s, 2H, Ar_H).

IR (CsI) [cm^{-1}] : $\tilde{\nu} = 2921, 1677, 1661, 1609, 1577, 1561, 1508, 1492, 1460, 1400, 1384, 1320, 1263, 1231, 1167, 1090, 1022, 897, 813, 785, 737, 701$.

UV-Vis (CH_3CN , $7.9 \cdot 10^{-6}$ mol/l) : $\lambda_1(\epsilon) = 245$ (6827) nm, $\lambda_2(\epsilon) = 285$ (1827) nm,
 $\lambda_3(\epsilon) = 426$ (2431) nm.

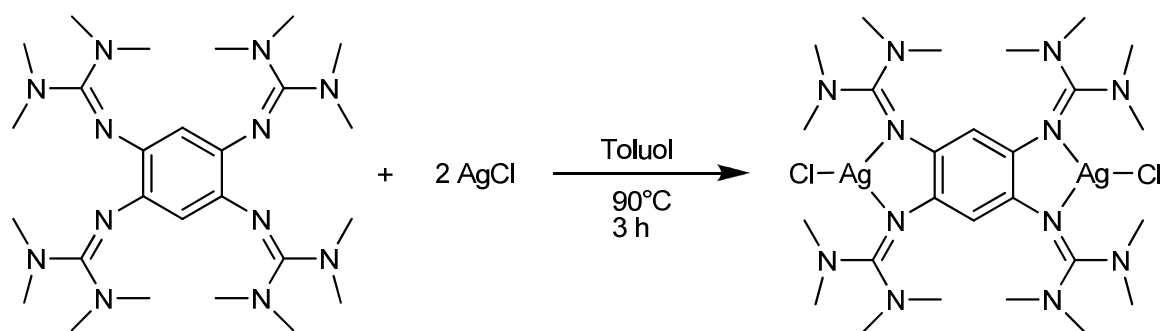
MS-FAB : m/z (%) 531.7 (20) $[\mathbf{1}+\text{H}]^+$, 746.5 (1) $[\mathbf{1}+2\text{Ag}]^+$, 784.0 (2) $[\mathbf{1}+2\text{I}]^+$, 871.0 (7) $[\mathbf{1}+2\text{Ag}+\text{I}]^+$, 891.8 (5) $[\mathbf{1}+\text{Ag}+2\text{I}]^+$, 978.6 (3) $[\mathbf{1}+3\text{Ag}+\text{I}]^+$, 1063.3 (1) $[\mathbf{1}+5\text{Ag}-\text{H}]^+$.

EA [$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{Ag}_6\text{I}_8\text{N}_{14}\text{O}_2$] : calc.: C, 16.43; H, 2.76; N, 8.38.

exp.: C, 16.78; H, 2.60; N, 8.22.

EA [$\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Ag}_6\text{I}_8\text{N}_{12}$] : calc.: C, 14.24; H, 2.30; N, 7.66.

exp. : C, 14.79; H, 2.42; N, 7.81.

2.3.4 Synthese von **1**(AgCl)₂

1	530.76 g/mol	100 mg	188 μmol	1.0 eq
AgCl	143.32 g/mol	54 mg	377 μmol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 100 mg (188 μmol) **1** in 10 ml Toluol werden 54 mg (377 μmol) AgCl dazugegeben. Die Lösung wird 3 Stunden bei 90°C gerührt, wobei **1**(AgCl)₂ als weisses Pulver ausfällt. Es wird filtriert, mit ein wenig Toluol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 120 mg (147 μmol) was 77.7% entspricht.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 2.76 (48 H, CH₃), 5.44 (2 H, Ar_H).

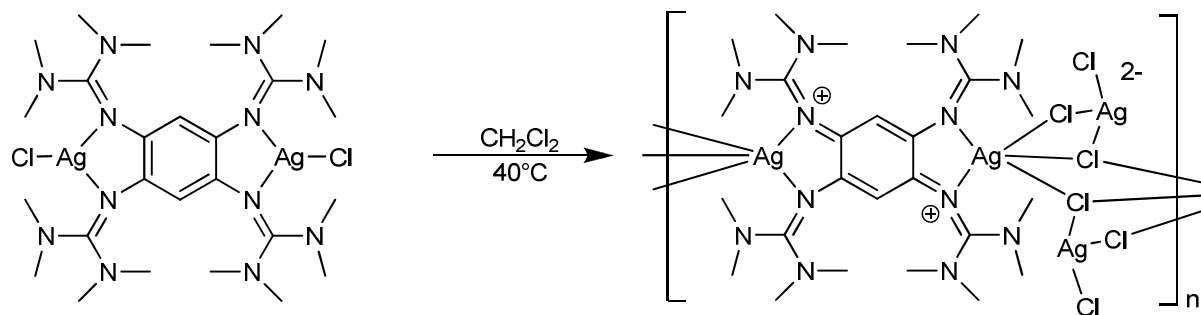
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 40.2 (CH₃), 111.6, 135.5, 162.7.

IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2927, 1546, 1483, 1420, 1386, 1264, 1234, 1179, 1144, 1060, 1023, 890, 827, 790, 709, 572.

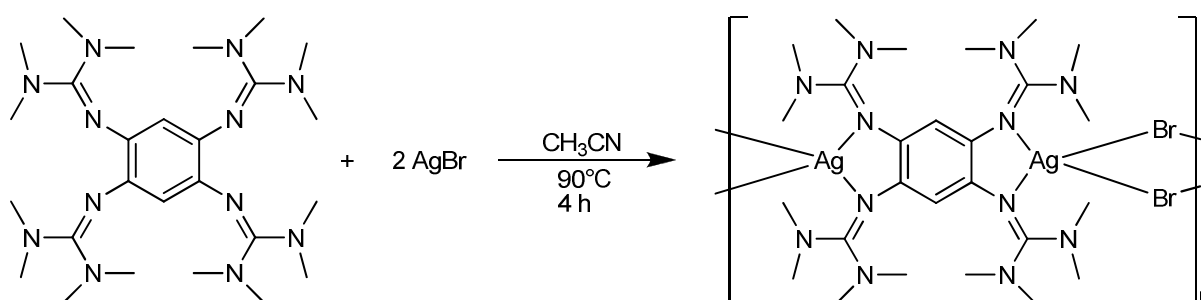
UV-Vis (CH₃CN, 9.9·10⁻⁵mol/l) : $\lambda_1(\epsilon)$ = 218 (18908) nm, $\lambda_2(\epsilon)$ = 290 (9207) nm, $\lambda_3(\epsilon)$ = 426 (13793) nm.

MS-FAB⁺ : m/z (%) 531.5 (100) [**1**+H]⁺, 637.3 (12) [**1**+Ag]⁺, 675.3 (5) [**1**+Ag+Cl+H]⁺, 781.3 (0.6) [**1**+2Ag+Cl]⁺, 816.2 (0.5) [M]⁺.

EA [C₃₃H₅₈Ag₂Cl₂N₁₂] :
 calc. : C 43.58, H 6.43, N 18.48.
 exp. : C 42.96, H 6.38, N 18.31.

2.3.4.1 Umsetzung von $1(\text{AgCl})_2$ zu $\{[1][\text{Ag}_4\text{Cl}_6]\}_n$ 

60 mg $1(\text{AgCl})_2$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben und einige Minuten auf 40°C erhitzt. Nach dem Farbumschlag wird filtriert, eingengt und bei RT stengelassen. Dabei konnten nach einigen Tagen für RSA geeignete Kristalle erhalten werden. Analytik unter 2.3.7.

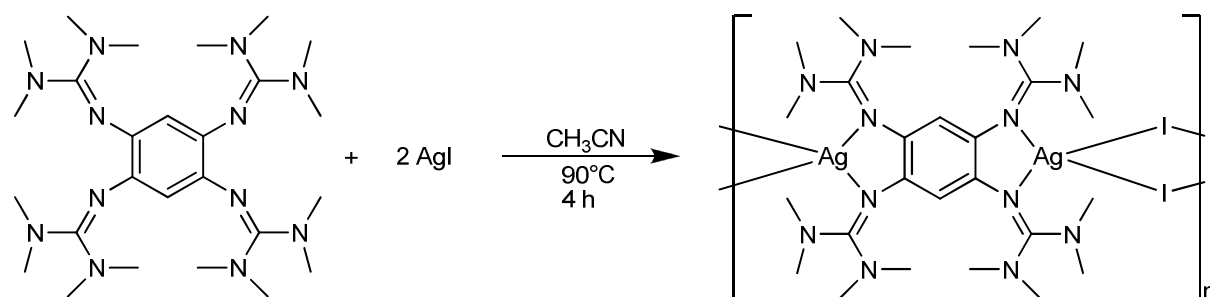
2.3.5 Synthese von $[1(\text{AgBr})_2]_n$ 

1	530.76 g/mol	500 mg	942 μmol	1.0 eq
AgBr	187.77 g/mol	354 mg	1.884 mmol	2.0 eq

Zu 500 mg (942 μmol) **1**, vorgelegt in 10 ml Acetonitril, werden 354 mg (1.884 mmol) AgBr gegeben. Das grüne Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt, heiß filtriert und mit etwas Acetonitril gewaschen. Das hellgelbe Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 779 mg $[1(\text{AgBr})_2]_n$ (860 μmol , 91%). Kristalle konnten aus konzentrierter Acetonitril-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):	$\delta = 2.79$ (s, 48 H, CH_3), 5.38 (s, 2 H, Ar_H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):	$\delta = 39.94$ (CH_3), 110.92, 134.94, 162.10.
IR (CsI) [cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 2929, 1515, 1382, 1265, 1180, 1063, 1020, 948, 925, 890, 867, 776, 712, 573, 426$.
MS-FAB ⁺ : m/z (%)	486.1 (34) [$\mathbf{1-NMe}_2$] ⁺ , 531.2 (100) [$\mathbf{1+H}$] ⁺ , 611.2 (2) [$\mathbf{1+Br}$] ⁺ , 719.3 (0.4) [$\mathbf{1+Ag+Br+H}$] ⁺ .
UV/Vis (CH_3CN , $7.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$):	$\lambda_1(\epsilon) = 218$ (5970) nm, $\lambda_2(\epsilon) = 274$ (4828) nm, $\lambda_3(\epsilon) = 427$ (2460) nm.
EA [$\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{N}_{12}$]:	calc.: C 34.46; H 5.56; N 18.55. exp.: C 34.31; H 5.56; N 18.36.

2.3.6 Synthese von $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$



1	530.76 g/mol	500 mg	942 μmol	1.0 eq
AgI	234.77 g/mol	442 mg	1.884 mmol	2.0 eq

Zu 500 mg (942 μmol) **1**, vorgelegt in 10 ml Acetonitril werden 442 mg (1.884 mmol) AgI gegeben. Das grüne Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt, heiß filtriert und mit etwas Acetonitril gewaschen. Das hellgelbe Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 791 mg $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ (791 μmol , 84%). Kristalle konnten aus konzentrierter DMF-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):	$\delta = 2.76$ (s, 48 H, CH_3), 5.37 (s, 2 H, Ar_H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):	$\delta = 40.06$ (CH_3), 111.41, 136.16, 162.30.

IR (Csl) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2927, 1536, 1420, 1383, 1263, 1178, 1064, 1021, 922, 888, 866, 774, 711, 572, 474, 428.$

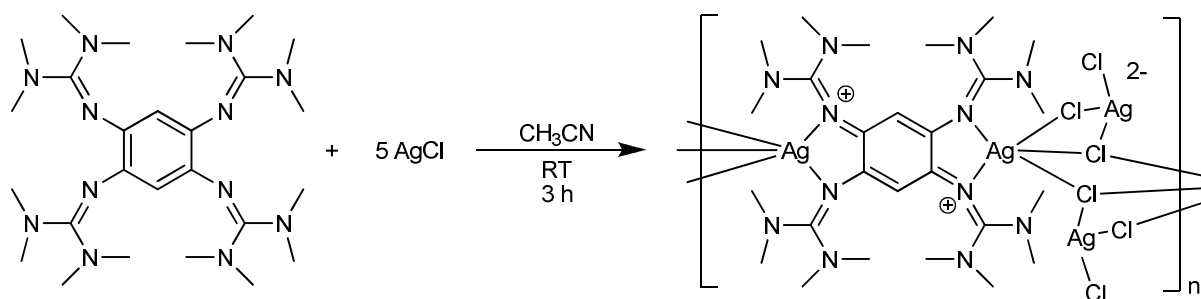
MS (FAB⁺): m/z (%) 486.4 (25) [**1**-NMe₂]⁺, 531.5 (100) [**1**+H]⁺, 637.4 (0.3) [**1**+Ag]⁺, 659.4 (0.6) [**1**+I]⁺, 765.2 (0.2) [**1**+Ag+I]⁺.

UV/Vis (CH₃CN, 7.4·10⁻⁵mol/l): $\lambda_1(\epsilon) = 225 (28738) \text{ nm}$, $\lambda_2(\epsilon) = 273 (17499) \text{ nm}$,
 $\lambda_3(\epsilon) = 329 (11595) \text{ nm}$, $\lambda_4(\epsilon) = 378 (9384) \text{ nm}$,
 $\lambda_5(\epsilon) = 421 (7606) \text{ nm}.$

EA [C₂₆H₅₀Ag₂I₂N₁₂]: calc.: C 31.22; H 5.04; N 16.80.

exp.: C 31.05; H 4.89; N 16.57.

2.3.7 Synthese von {[**1**][Ag₄Cl₆]}_n



1	530.76 g/mol	200 mg	377 μmol	1.0 eq
AgCl	143.32 g/mol	270 mg	1.88 mmol	5.0 eq

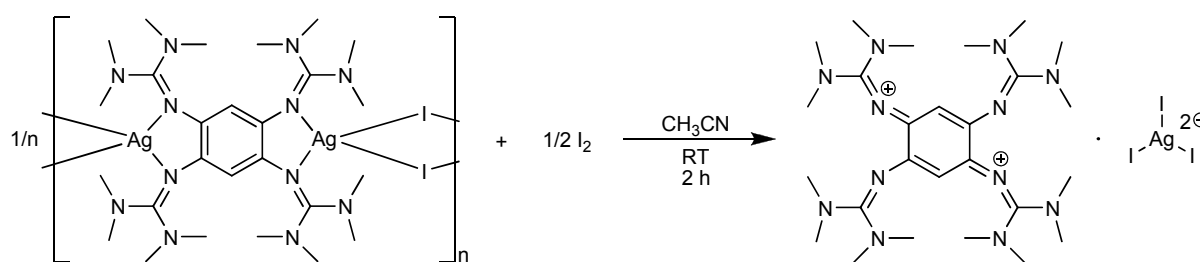
Zu einer Lösung von 200 mg (377 μmol) **1** in 12 ml Acetonitril werden 270 mg (1.88 mmol) AgCl dazugegeben. Die dunkel-grüne Lösung wird 3 Stunden bei RT gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Dabei fällt das **1**(AgCl)₂ aus und wird abfiltriert (70mg, 86 μmol , 23%). Nach ein paar Tagen bei RT fällt {[**1**][Ag₄Cl₆]}_n aus der CHCl₃-Lösung als braun-rote Kristalle aus (43 mg; 26 μmol). Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und wieder zur Kristallisation bei 4°C gestellt. Über Nacht fallen dunkel-grüne Kristalle von [**1**][2Cl] aus (25 mg; 42 μmol ; 11%). Die restliche Lösung wird stehengelassen, nach ein paar Tagen eingedampft und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Übrig bleiben 90 mg braune Kristalle. Die gesamte Ausbeute an {[**1**][Ag₄Cl₆]}_n beläuft sich auf 133 mg (80.5 μmol , 21 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) :	$\delta = 3.1$ (s, 48 H, CH_3), 4.91 (s, 2 H, Ar_H).
IR (CsI) [cm^{-1}] :	$\tilde{\nu} = 2929, 1609, 1524, 1494, 1468, 1395, 1324, 1307, 1263, 1227, 1170, 1139, 1062, 1022, 898, 780, 738, 694, 595$.
UV-Vis (CH_3CN , $5.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) :	$\lambda_1(\epsilon) = 217$ (27750) nm, $\lambda_2(\epsilon) = 293$ (10605) nm, $\lambda_3(\epsilon) = 425$ (16880) nm.
MS-ESI ⁺ (MeOH) : m/z (%)	265.3 (100) $[\mathbf{1}]^{2+}$, 319.0 (2) $[\mathbf{1}+\text{Ag}]^{2+}$, 408.2 (1) $[\mathbf{1}+2\text{Ag}+2\text{Cl}]^{2+}$, 530.3 (30) $[\mathbf{1}]^+$.
MS-FAB ⁺ : m/z (%)	531.7 (100) $[\mathbf{1}+\text{H}]^+$, 638.1 (8) $[\mathbf{1}+\text{Ag}]^+$.
EA [$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Ag}_4\text{Cl}_{18}\text{N}_{12}$] :	calc.: C, 21.81; H, 3.29; N, 10.17. exp.: C, 21.99; H, 3.32; N, 10.26 .

2.3.7.1 Umsetzung von $\{[\mathbf{1}][\text{Ag}_4\text{Cl}_6]\}_n$ in Methanol

7.7 mg $\mathbf{1}(\text{AgCl})_2$ werden in 3 ml Methanol gelöst und bei RT 30 min gerührt. Dabei fällt sofort gelblicher Feststoff aus dessen Bildung sich auch nach 1 Tag fortsetzt. Diesen lässt man absetzen und zieht das Lösungsmittel mit einer Spritze ab. Der Rückstand wird mit ein wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand lässt sich in verd. Ammoniak lösen und mit HNO_3 wieder ausfällen. Die Methanol-Phase wurde getrocknet. Man erhielt 15.9 mg $[\mathbf{1}][2\text{Cl}]$.

2.3.8 Synthese von $[\mathbf{1}][\text{AgI}_3]$



$[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$	1000.30 g/mol	210 mg	210 μmol	1.0 eq
I_2	253.81 g/mol	26.6 mg	105 μmol	0.5 eq

Zu einer Lösung von 210 mg (210 μmol) $[\mathbf{1}(\text{AgI})_2]_n$ in 12 ml Acetonitril werden 26.6 mg (105 μmol) I_2 dazugegeben. Es wird 2 Stunden bei RT gerührt und die Reaktionslösung filtriert. Anschliessend wird das Lösungsmittel eingedampft, mit ca.

10 ml Chloroform aufgenommen und abermals filtriert. Nach Einengen der Lösung und abkühlen auf 4°C fallen am nächsten Tag braune Kristalle aus. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen, die Kristalle mit Et₂O gewaschen und getrocknet. Ausbeute 29 mg (23 µmol, 11 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) : δ = 2.88 (s, 48H, CH₃), 5.16 (s, 2H, Ar_H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN) : δ = 41.46, 103.97, 157.66, 168.04.

IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2933, 1602, 1529, 1496, 1465, 1424, 1396, 1380, 1307, 1263, 1231, 1159, 1070, 1018, 898, 882, 845, 813, 781, 757, 737, 685, 620, 584, 540, 516, 452.

UV-Vis (CH₃CN, 1.2·10⁻⁵mol/l) : $\lambda_1(\epsilon)$ = 209 (25981) nm, $\lambda_2(\epsilon)$ = 245 (18053) nm, $\lambda_3(\epsilon)$ = 293 (6127) nm, $\lambda_4(\epsilon)$ = 426 (10216) nm.

MS-ESI⁺ (CH₃CN) : m/z (%) 265.3 (100) [1]²⁺, 328.2 (13) [1+I]²⁺, 530.3 (16,9) [1]⁺, 657.2 (3) [1+I]⁺, 891.1 (5) [1+AgI₂]⁺, 1018.8 (1) [M]⁺.

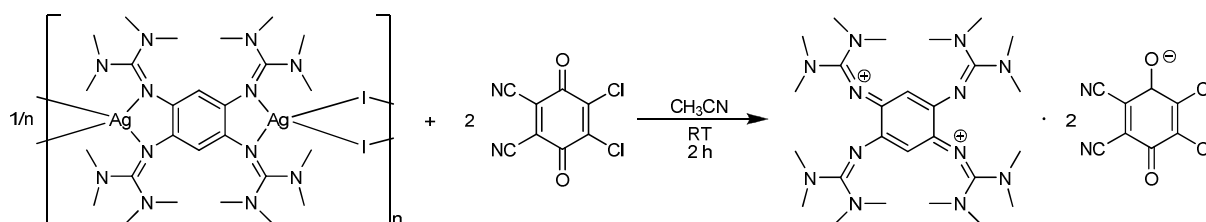
MS-ESI⁻ (CH₃CN) : m/z (%) 361.7 (100) [Ag+2I]⁻, 489.0 (1) [Ag+3I+H]⁻.

EA [C₂₈H₅₂AgCl₆I₃N₁₂] : calc.: C, 26.73; H, 4.17; N, 13.36.

exp. : C, 26.98; H, 4.27; N, 14.40.

2.3.9 Synthese von [1][2DDQ]

2.3.9.1 Ausgehend von [1(AgI)₂]_n und 2,3-Dichlor-5,6-Dicyanobenzochinon

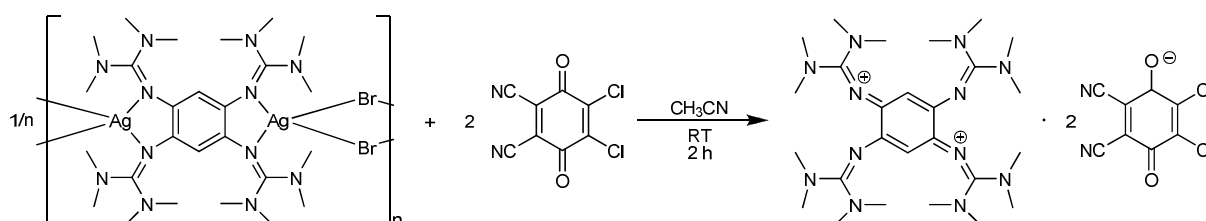


[1(AgI) ₂] _n	1000.30 g/mol	100 mg	100 µmol	1.0 eq
DDQ	227.0 g/mol	45 mg	200 µmol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 100 mg (100 µmol) [1(AgI)₂]_n in 12 ml Chloroform werden 45 mg (200 µmol) 2,3-Dichlor-5,6-Dicyanobenzochinon dazugegeben. Die Lösung färbt sich braun-rot und wird 2 Stunden bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel

entfernt und das schwarze Rohprodukt in ca. 20 ml Aceton aufgenommen. Nach Filtration wird die Lösung bei 4°C stengelassen wobei über Nacht **[1]**[2DDQ] als schwarzer kristalliner Feststoff ausfällt. Ausbeute von 63 mg (64 %, 64 μmol). Kristalle konnten aus konzentrierter Acetonitrillösung erhalten werden.

2.3.9.2 Ausgehend] von **[1(AgBr)₂]_n** und 2,3-Dichlor-5,6-Dicyanobenzochinon



[1(AgBr)₂]_n	906.30 g/mol	100 mg	110 μmol	1.0 eq
DCDCQ	227.0 g/mol	50 mg	220 μmol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 100 mg (110 μmol) **[1(AgBr)₂]** in 12 ml Chloroform werden 50 mg (220 μmol) 2,3-Dichlor-5,6-Dicyanobenzochinon dazugegeben. Die Lösung färbt sich braun-rot und wird 2 Stunden bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und das schwarze Rohprodukt in ca. 20 ml Aceton aufgenommen. Nach Filtration wird die dunkel-rote Aceton-Lösung bei 4°C stengelassen wobei über Nacht **[1]**[2DDQ] als schwarzer kristalliner Feststoff ausfällt. Ausbeute 73 mg (67 %, 74 μmol).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 3.07 (s, 48H, CH₃), 5.17 (s, 2H, Ar_H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN) : δ = 41.75, 104.69, 157.61, 168.03.

IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2943, 2214, 1653, 1625, 1559, 1512, 1468, 1402, 1316, 1287, 1230, 1191, 1170, 1143, 1066, 1018, 886, 787, 753, 713, 516, 476.

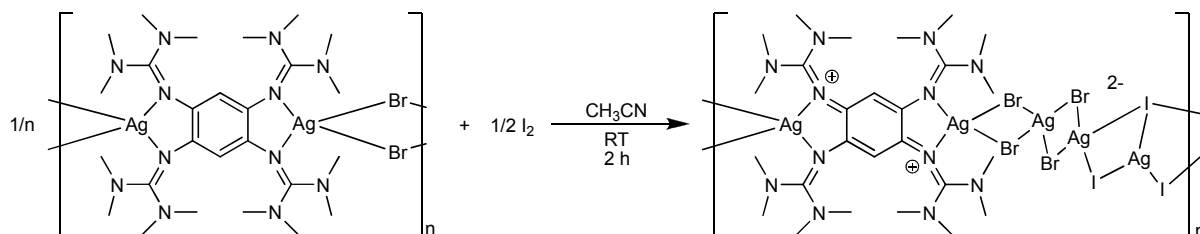
UV-Vis (CH₃CN, 4.7·10⁻⁵mol/l) : $\lambda_1(\epsilon)$ = 222 (21411) nm, $\lambda_2(\epsilon)$ = 301 (8228) nm, $\lambda_3(\epsilon)$ = 415 (4524) nm.

MS-FAB⁺ : m/z (%) 530.5 (100) **[1]**⁺, 758.6 (8) **[1 + DDQ]**⁺.

MS-FAB⁻ : m/z (%) 228.1 (100) **[DDQ]**⁻.

EA [C₄₂H₅₀Cl₄N₁₆O₄] : calc.: C, 51.23; H, 5.12; N, 22.76.

exp. : C, 51.02; H, 5.12; N, 22.08.

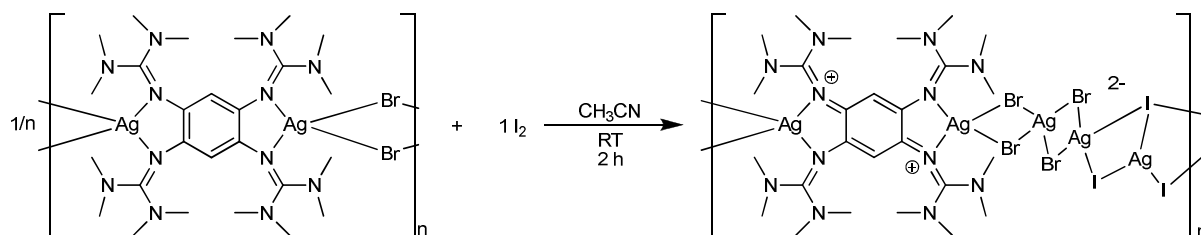
2.3.10 Synthese von {[1][Ag₅Br₃I₄]}_n

[1(AgBr) ₂] _n	906.30 g/mol	100 mg	110 μmol	1.0 eq
I ₂	253.81 g/mol	14 mg	55 μmol	0.5 eq

Zu einer Lösung von 100 mg (110 μmol) [1(AgBr)₂]_n in 12 ml Acetonitril werden 14 mg (55 μmol) I₂ dazugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei RT gerührt. Das nicht umgesetzte Edukt wird mittels Filtration abgetrennt. Die Lösung wird eingengt. Nach einigen Tagen bei 4°C fällt {[1][Ag₅Br₃I₄]}_n als kristalliner Feststoff aus. Ausbeute 1.2 mg (1 %, 0.6 μmol).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 2.86 (s, 48 H, CH₃), 5.13 (s, 2 H, Ar_H).IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2927, 1611, 1528, 1492, 1460, 1395, 1324, 1303, 1229, 1172, 1144, 1066, 1025, 896, 805, 782, 741, 696.UV-Vis (CH₃CN, 9.0·10⁻⁶mol/l) : λ₁(ε) = 213 (7453) nm, λ₂(ε) = 293 (1432) nm, λ₃(ε) = 425 (2169) nm.MS-ESI⁺ (MeOH/CH₃CN) : m/z (%) 265.3 (100) [1]²⁺, 530.3 (45) [1]⁺, 610.1 (6.9) [1+H+Br]⁺, 689.1 (2) [1+H+2Br]⁺, 1398.7 (1) [1+H+5Ag+Br+2I]⁺.MS-ESI⁻ (MeOH/CH₃CN) : 156.1 (32) [Ag+Br+I]⁻, 863.2 (7) [1+2I+Br]⁻.EA [C₃₂H₆₄Ag₅Br₄I₃N₁₄O₂] : calc. : C, 20.05; H, 3.37; N, 10.23.

exp. : C, 21.03; H, 3.33; N 10.08.

2.3.11 Synthese von $\{[1][Ag_6I_{8-x}Br_x]\}_n$ ($x = 0.7$)

$[1(AgBr)_2]_n$	906.30 g/mol	100 mg	110 μmol	1.0 eq
I_2	253.81 g/mol	28 mg	110 μmol	1.0 eq

Zu einer Lösung von 100 mg (110 μmol) $[1(AgBr)_2]$ in 12 ml Acetonitril werden 28 mg (110 μmol) I_2 dazugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und der Feststoff 2 Mal mit ca. 3 ml Acetonitril gewaschen. Ausbeute : 62 mg (27 μmol , 26 %). Kristalle konnten aus konzentrierter DMF-Lösung oder aus Acetonitril/ Et_2O -Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 3.08$ (s, 48H, CH_3), 5.17 (s, 2H, Ar_H).

IR (CsI) [cm^{-1}] : $\tilde{\nu} = 2963, 1669, 1615, 1528, 1492, 1465, 1393, 1324, 1303, 1263, 1169, 1095, 1025, 801, 696, 602$.

UV-Vis (CH_3CN , $2.3 \cdot 10^{-6} \text{mol/l}$): $\lambda_1(\epsilon) = 220$ (27142) nm, $\lambda_2(\epsilon) = 245$ (13434) nm, $\lambda_3(\epsilon) = 286$ (13434) nm, $\lambda_4(\epsilon) = 427$ (5277) nm.

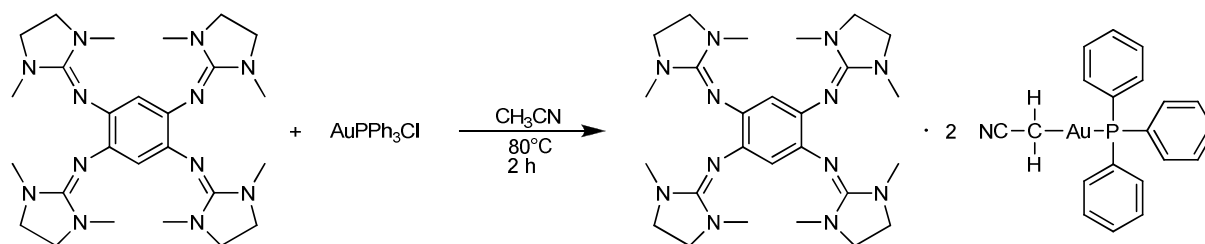
MS-FAB : m/z (%) 530.4 (100) $[1]^+$, 609.2 (42) $[1+\text{Br}]^+$.

EA [$\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{Ag}_6\text{Br}_{0.7}\text{I}_{7.3}\text{N}_{13}\text{O}_1$] : calc.: C, 15.60; H, 2.57; N, 8.15.

exp.: C, 15.85; H, 2.44; N, 8.30.

2.4 Synthesen der Goldkomplexe

2.4.1 Synthese von **3**/[PPh₃AuCH₂CN]₂



3	522.37 g/mol	200 mg	383 μ mol	1.0 eq
AuPPh ₃ Cl	494.71 g/mol	379 mg	766 μ mol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 200 mg (362 μ mol) **3** in 18 ml Acetonitril werden 358 mg (724 μ mol) AuPPh₃Cl dazugegeben. Die Lösung wird bei 80°C 2 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf RT abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird auf ca. $\frac{1}{2}$ eingeeengt und der dabei entstandene Niederschlag durch Wärmezufuhr aufgelöst. Über Nacht bilden sich dichte Kristallansammlungen. Man erhält nach dem Abfiltrieren und Trocknen 303 mg (199 μ mol) **3**/[PPh₃AuCH₂CN]₂ als gelb-golden schimmernde Kristalle mit einer Ausbeute von 52% der Theorie.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 1.64 (s, 4H, -CH₂-), 2.63 (s, 24H, -CH₃), 3.15 (s, 16H, -CH₂-), 6.06 (s, 2H, Ar_H), 7.52 (m, 30H, P-Ar_H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 5.59 (s, -CH₂-CN), 35.28 (s, -CH₃), 49.18 (s, -CH₂-), 116.41 (s, Ar-CH), 127.97 (s, -CN), 129.71 (d, ²J_{C-P} = 11.06 Hz), 130.63 (d, ¹J_{C-P} = 52.89 Hz), 132.04 (d, ⁴J_{C-P} = 2.40 Hz), 134.75 (d, ³J_{C-P} = 13.72 Hz), 135.82, 154.01.

³¹P-NMR (242 MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.96.

IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2858, 2201, 1618, 1388, 1288, 1143, 1036, 972, 757, 638, 538.

UV-Vis (CH₃CN, 4.9·10⁻⁴ mol/l) : $\lambda_1(\epsilon)$ = 340 (9898) nm, $\lambda_1(\epsilon)$ = 423 (154) nm.

MS-ESI⁻ (CH₃CN) : m/z (%) 249.29 (100) [Au(CH₂CN)PPh₃]²⁻, 521.59 (45) [**3** - H]⁻.

MS-FAB⁺ : m/z (%) 459.0 (80) [AuPPh₃]⁺, 500.1 (40) [Au(CH₂CN)PPh₃+H]⁺,
523.3 (100) [3+H]⁺, 721.2 (10) [3+2H+Au]⁺, 1022.3 (2)
[3+H+ Au(CH₂CN)PPh₃]⁺.

EA [C₆₆H₇₆Au₂N₁₄P₂] : calc.: C, 52.11; H, 5.04; N, 12.89.

exp.: C, 51.91; H, 5.04; N, 12.82.

2.4.2 Synthese von [Au₁₁Cl₃(PPh₃)₇]

3	522.37 g/mol	52.8 mg	101 μmol	1.0 eq
Au PPh ₃ Cl	494.71 g/mol	100 mg	202 μmol	2.0 eq

Zu einer Lösung von 52,8 mg (101 μmol) **3** in 6 ml Dichlormethan werden 100 mg (202 μmol) AuPPh₃Cl dazugegeben. Die Lösung wird bei 60°C 5 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf ca. 1 ml eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Silica Gel, MeOH/CH₂Cl₂ 1:4) gereinigt. Nach Abrotieren des Lösungsmittels bleiben 100 mg Feststoff übrig, die aber dem NMR-Spektrum nach zu 50% aus [Au₁₁Cl₃(PPh₃)₇] und Triphenylphosphangoldchlorid, welches evtl. durch Zersetzung vom Cluster entstanden ist, bestehen. Die Ausbeute beträgt nach Abzug von AuPPh₃Cl 12 μmol, 65.2 % der Theorie.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 6.69 (2H, Ar_H), 6.94 (1H Ar_H), 7.32 (2H Ar_H).

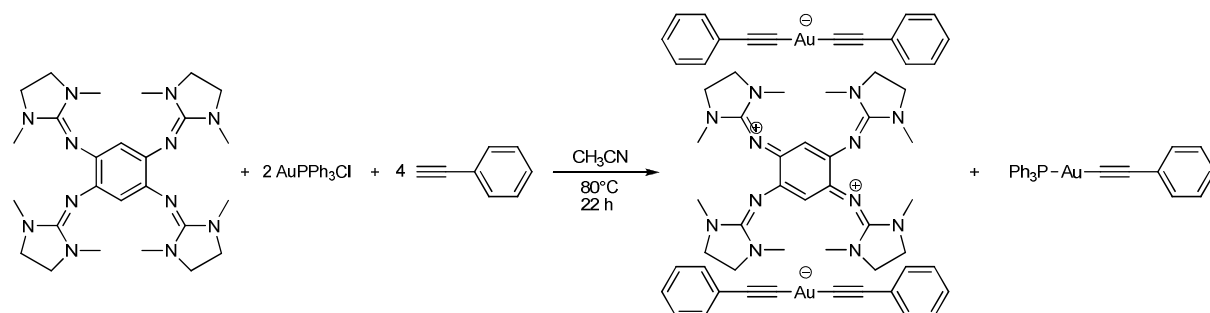
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 129.08, 130.39, 134.81.

Das quartäre C-Atom ist nicht sichtbar.

³¹P-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 52.32.

RF_{Cluster} (EtOH/CH₂Cl₂ 1:4) : 0.42.

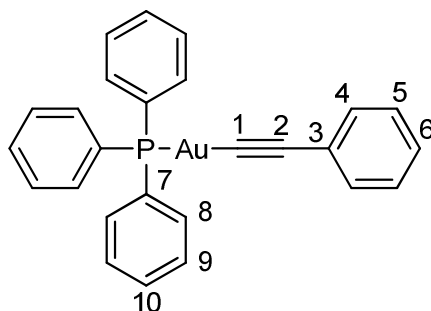
2.4.3 Synthese von [3][2Au(R¹)₂] und PPh₃Au(R¹)



3	522.37 g/mol	100.0 mg	191 μmol	1.0 eq
AuPPh ₃ Cl	494.71 g/mol	189.3 mg	200 μmol	2.0 eq
Phenylacetylen	102 g/mol	0.2 ml		Überschuss

Zu einer Lösung von 100 mg (191 μmol) **3** in 10 ml Acetonitril werden 189 mg (724 μmol) AuPPh₃Cl und 0,2 ml Phenylacetylen und dazugegeben. Die Lösung wird bei 90°C 22 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf RT abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird stehengelassen, wobei über Nacht bei 4°C 81 mg (80 μmol) dunkelblaue Kristalle von **[3][2Au(R¹)₂]** ausfallen (Ausbeute 41 %). Die überstehende Lösung wird abdekantiert und in den Kühlschrank (4°C) gestellt. Nach einigen Tagen bilden sich 102 mg blass-gelbe Kristalle von PPh₃Au(R¹) mit einer Ausbeute von 47% (180 μmol).

PPh₃Au(R¹)



¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.27 (m, 3H, Ar_H), 7.56 (m, 17H, Ar_H).

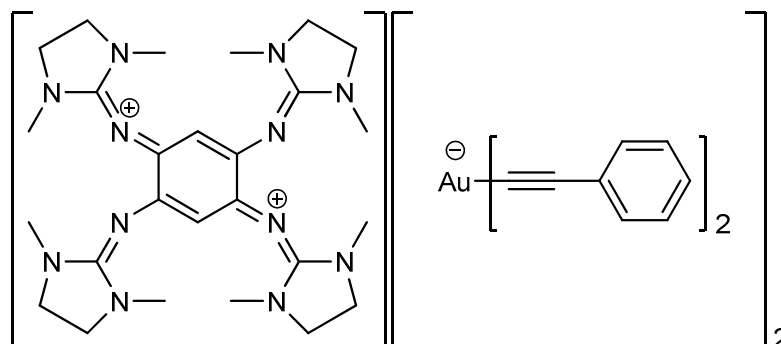
¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 103.60 (s), 121.72 (s), 125.90 (s), 127.07 (s) 128.6 (s), 129.67 (d, ³J_{C-P} = 11.26 Hz, C9), 130.28 (d, ¹J_{C-P} = 55.78 Hz, C7), 132.10 (d, ⁴J_{C-P} = 2.35, C10), 132.46 (s), 134.74 (d, ²J_{C-P} = 13.83, C8).

³¹P-NMR (242 MHz, CD₂Cl₂): δ = 42.17.

IR (Csl) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3061, 2118, 1596, 1483, 1435, 1310, 1214, 1018, 1161, 1101, 1065, 1025, 996, 912, 755, 691, 534, 510.

MS (FAB)⁺ : m/z (%) 560.9 (100) [PPh₃AuCCPh]⁺, 458.7 (84) [AuPPh₃]⁺.

EA [C₂₆H₂₀AuP] :
 calc. : C, 55.73; H, 3.60; P, 5.53.
 exp. : C, 55.92; H, 3.58; P, 5.56.

[3][2Au(R¹)₂]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.84 (s, 24H, -CH₃), 3,75 (s, 8H, -CH₂-), 4.15 (s, 8H, -CH₂-), 7.17 (m, 20H, Ar_H).

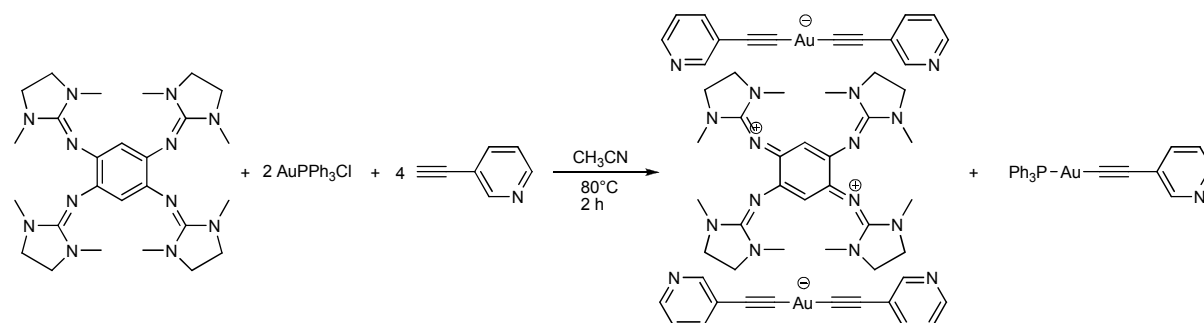
¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 33.26 (s, -CH₃), 48.65 (s, -CH₂-), 74.40 (s, AuCC), 95.56 (s, AuCC), 120.34 (s), 122.00 (s), 123.72 (s), 123.72 (s), 125.92 (s), 128.48 (s), 132.06 (s).

IR (CsI) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 287, 2375, 2101, 1566, 1507, 1462, 1410, 1347, 1284, 1024, 972, 909, 843, 757, 694.

UV-Vis (CH₃CN, 3.8·10⁻⁵ mol/l): λ₁ = 292 (117350) nm, λ₂ = 240(70888) nm, λ₃ = 419 (40377) nm, λ₄ = 614 (479) nm.

MS (FAB) : m/z (%) 522.2 (100) [3]⁺, 622.3 [3 +CCPh+H]⁺, 921.3 [3 + AuCCPh]⁺, 1220.0 [3 +2Au+3CCPh+H]⁺.

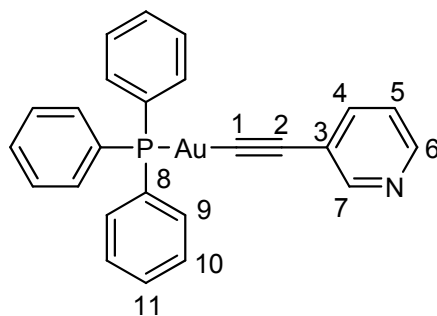
EA [C₅₈H₆₂Au₂N₁₂] : calc. : C, 52.73; H, 4.73; N, 12.72.
exp. : C, 52.67; H, 4.62; N, 12.78.

2.4.4 Synthese von [3][2Au(R²)₂] und PPh₃Au(R²)

3	522.37 g/mol	52 mg	100 μmol	1.0 eq
AuPPh ₃ Cl	494.71 g/mol	100 mg	200 μmol	2.0 eq
3-Ethynylpyridin	103.1 g/mol	41 mg	400 μmol	4.0 eq

Zu einer Lösung von 52 mg (100 μmol) **3** in 10 ml Acetonitril werden 100 mg (200 μmol) AuPPh₃Cl und 41 mg (400 μmol) 3-Ethynylpyridin dazugegeben. Die Lösung wird bei 90°C 22 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf RT abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird stehen gelassen, wobei nach 1-2 Tagen bei RT 41.5 mg blass-gelb gefärbte Kristalle von PPh₃Au(R²) ausfallen (74 μmol , Ausbeute: 37%). Die überstehende Lösung wird filtriert und das Filtrat in den Kühlschrank (4°C) gestellt. Nach einigen Tagen bilden sich 42 mg (30 μmol) dunkel-blaue Kristalle von [3][2Au(R¹)₂] mit einer Ausbeute von 33%.

PPh₃Au(R²)



¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.17 (dd, 1 H, Pyridin H5), 7.53 (m, 15 H, PPh₃-H), 7.68 (dt, 1 H, Pyridin H4), 8.38 (dd, 1 H, Pyridin H6), 8.61 (d, 1 H, Pyridin H7).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 122.86 (s, C3), 123.30 (s, C5), 129.74 (d, ³J_{C-P} = 11.35 Hz, C10), 130.27 (d, ¹J_{C-P} = 56.14 Hz, C8), 132.20 (d, ⁴J_{C-P} = 2.43, C11), 134.83 (d, ²J_{C-P} = 13.83, C9), 139.13 (s, C4), 147.47 (s, C6), 153.38 (s, C7).

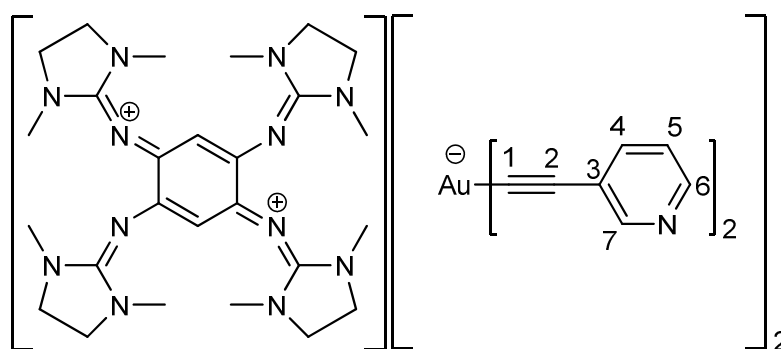
³¹P-NMR (242 MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.96.

IR (CsI) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2960, 2114, 1579, 1559, 1479, 1435, 1403, 1317, 1262, 1226, 1185, 1161, 1101, 1025, 996, 916, 848, 803, 751, 700, 625, 578, 534, 510, 438.

MS-FAB⁺ : m/z (%) 300.3 (20) [Au(3-Ethynylpyridin)+H]⁺, 459.1 (90)
[AuPPh₃]⁺, 562.0 (100) [M+H]⁺.

UV-Vis (CH₃CN, 1.0·10⁻⁵ mol/l) : λ₁(ε) = 236 (35290) nm, λ₂(ε) = 269 (26103) nm, λ₃(ε)
= 280 (21976) nm

EA [C₂₅H₁₉AuNP] : calc. : C, 53.49; H, 3.41; N, 2.50; P, 5.52.
exp. : C, 53.53; H, 3.39; N, 2.55; P, 5.55.

[3][2Au(R¹)₂]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.84 (s, 24H, -CH₃), 3.76 (s, 8H, -CH₂-), 4.08 (s, 8H, -
CH₂-), 5.54 (s, 2H, Ar_H), 7.11 (dd, 1H, Pyridin H5), 7.58
(dt, 1H, Pyridin H4), 8.29 (dd, 1H, Pyridin H6), 8.45 (d,
1H, Pyridin H7).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 33.34 (s, CH₃), 48.66 (s, CH₂), 99.02 (s, CAr-H),
107.16 (s), 123.30 (s), 124.56 (s), 124.92 (s), 138.68
(s), 146.40 (s), 153.03 (s), 158.73 (s), 164.65 (s).

IR (CsI) [cm⁻¹] : $\tilde{\nu}$ = 2935, 2106, 1624, 1571, 1507, 1467, 1407, 1350,
1278, 1222, 1181, 1157, 1093, 1025, 972, 803, 735,
707, 582, 506.

UV-Vis (CH₃CN, 2.1·10⁻⁵ mol/l) : λ₁(ε) = 239 (62769) nm, λ₂(ε) = 297 (83822) nm, λ₃(ε)
= 420 (36671), λ₄(ε) = 619 nm (490).

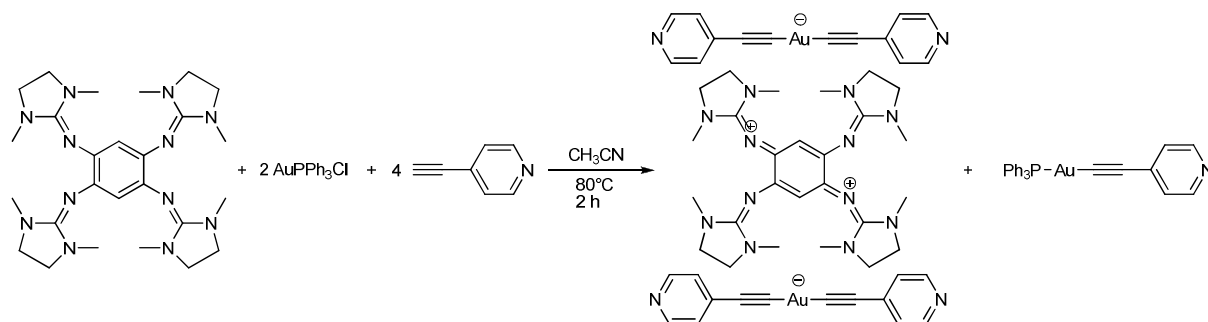
MS-FAB⁺ : m/z (%) 403.3 (12) [Au(3-Ethynylpyridin)₂+2H]⁺, 522.6 (100)
[3]⁺, 924.0 (26) [3+Au(-3-Ethynylpyridin)₂+H]⁺, 1222.1
(6)[3+Au(-3-Ethynylpyridin)₂+Au(-3-Ethynylpyridin)
+2H]⁺.

MS-ESI⁻ (MeOH) : m/z (%) 401.9 (100) [Au(3-Ethynylpyridin)₂]⁻.

MS-ESI⁺ (MeOH) : m/z (%) 260.8 (100) [3-2H]²⁺, 922.3 (86) [3+Au(-3-Ethylpyridin)₂-H]⁺.

EA [C₅₄H₅₈Au₂N₁₆] : calc. : C, 48.95; H, 4.41; N, 16.91.
 exp. : C, 48.83; H, 4.45; N, 16.71.

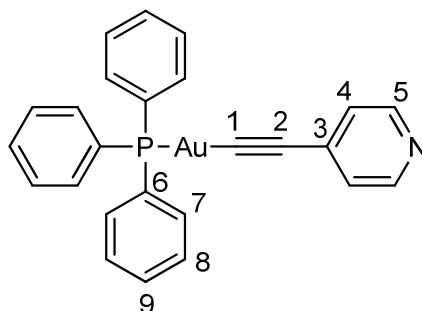
2.4.5 Synthese von [3][2Au(R³)₂] und PPh₃Au(R³)



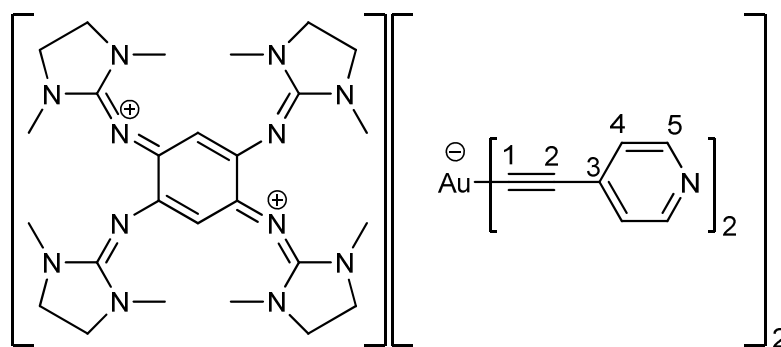
3	522.37 g/mol	198 mg	378 μmol	1.0 eq
AuPPh ₃ Cl	494.71 g/mol	374 mg	756 μmol	2.0 eq
4-Ethynylpyridin	103.1 g/mol	156 mg	1513 μmol	4.0 eq

Zu einer Lösung von 198 mg (387 μmol) **3** in 10 ml Acetonitril werden 374 mg (756 μmol) AuPPh₃Cl und 156 mg (1513 μmol) 4-Ethynylpyridin dazugegeben. Die Lösung wird bei 80°C 22 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf RT abgekühlt und filtriert. Der blau-grüner Feststoff wird mit ein wenig Acetonitril gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an [3][2Au(R³)₂] beträgt 153 mg (115 μmol, 31%). Das Filtrat wird stehen gelassen, wobei nach 1-2 Tagen bei RT 127 mg blass-gelb gefärbte Kristalle von PPh₃Au(R³) ausfallen (226 μmol, Ausbeute: 27%).

PPh₃Au(R³)



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 7.24$ (d, 2 H, Py-H4), 7.54 (m, 15 H, PPh_3 -H), 8.43 (d, 2 H, Py-H1).
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 126.75$ (s, C4), 129.77 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 11.2$ Hz, C8), 130.39 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 56.14$ Hz, C6), 132.22 (d, $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 2.5$ Hz, C9), 133.77 (s, C3), 134.81 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz, C7), 150.00 (s, C5).
$^{31}\text{P-NMR}$ (242 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 41.42$.
IR (CsI) [cm^{-1}]:	$\tilde{\nu} = 3140, 2959, 2368, 2167, 2099, 1593, 1541, 1488, 1408, 1251, 1211, 944, 865, 845, 821, 761, 640, 548, 516, 472$.
MS-ESI ⁺ : m/z (%):	562.1 (4) [M+H] ⁺ .
UV-Vis (CH_3CN , $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l) :	$\lambda_1(\epsilon) = 236$ nm (43450), $\lambda_2(\epsilon) = 253$ nm (27693), $\lambda_3(\epsilon) = 266$ nm (39749), $\lambda_4(\epsilon) = 280$ nm (44854).
EA [$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{AuNP}$] :	calc. : C, 53.49; H, 3.41; N, 2.50. exp. : C, 53.26; H, 3.44; N, 2.56.

[3][2Au(R³)₂]

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 2.73$ (s, 24H, - CH_3), 3.75 (s, 8H, - CH_2 -), 4.06 (s, 8H, - CH_2 -), 5.25 (s, 2H, Ar_H), 7.15 (d, 2H, Py-H5), 8.35 (d, 2H, Py-H5).
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 32.53$ (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 47.60 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 99.24 (s, $\underline{\text{C}}\text{Ar-H}$), 100.38 (s), 125.73 (s), 134.61 (s), 144.13 (s), 149.29 (s), 156.74 (s), 163.99 (s).
IR (CsI) [cm^{-1}] :	$\tilde{\nu} = 3446, 2364, 2123, 1589, 1484, 1436, 1408, 1312, 1211, 1103, 998, 817, 749, 693, 536$.

UV-Vis (CH₃CN, 3.1·10⁻⁵ mol/l) : $\lambda_1(\epsilon) = 239 \text{ nm}$ (57381), $\lambda_2(\epsilon) = 295 \text{ nm}$ (94265),
 $\lambda_3(\epsilon) = 420 \text{ nm}$ (33178), $\lambda_4(\epsilon) = 620 \text{ nm}$ (496).

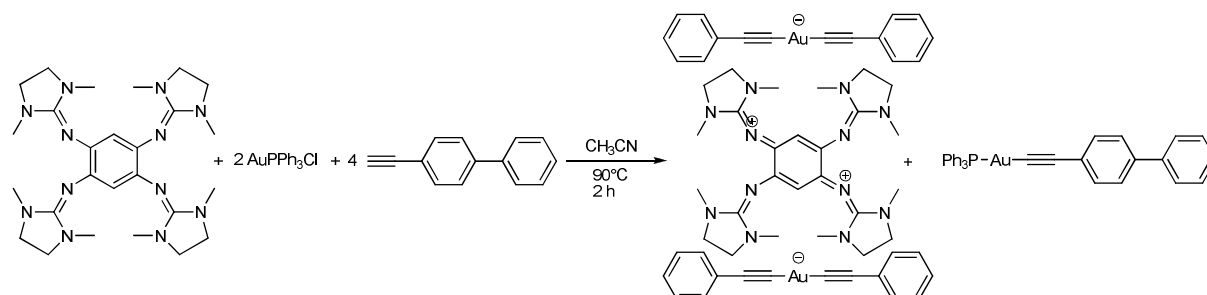
MS-ESI- (MeOH) : m/z (%) 401.2 (100) [Au(4-Ethylpyridin)₂]⁻.

MS-ESI+ (MeOH) : m/z (%) 261.3 (100) [3]²⁺, 923.2 (10) [3+Au(4-Ethylpyridin)₂]⁺.

EA [C₅₄H₅₈Au₂N₁₆] : calc. : C, 48.95; H, 4.41; N, 16.91.

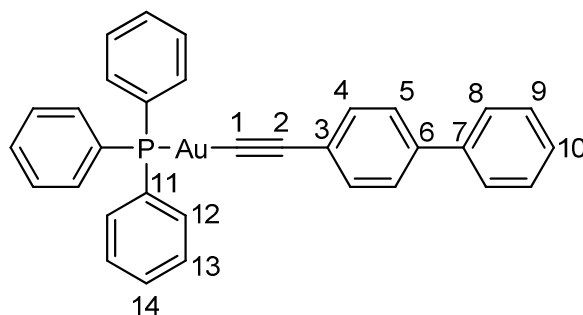
exp. : C, 48.83; H, 4.45; N, 16.71.

2.4.6 Synthese von [3][2Au(R⁵)₂] und PPh₃Au(R⁵)



3	522.37 g/mol	52 mg	100 μ mol	1.0 eq
AuPPh ₃ Cl	494.71 g/mol	100 mg	200 μ mol	2.0 eq
4-Ethynyl-1,1'-biphenyl	103.1 g/mol	41 mg	400 μ mol	4.0 eq

Zu einer Lösung von 52 mg (100 μ mol) **3** in 10 ml Acetonitril werden 100 mg (200 μ mol) AuPPh₃Cl und 74.5 mg (400 μ mol) 4-Ethynyl-1,1'-biphenyl dazugegeben. Die Lösung wird bei 90°C 22 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf RT abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird stehen gelassen, wobei nach 1-2 Tagen bei RT blass-gelb gefärbte Kristalle von PPh₃Au(R⁵) ausfallen (Ausbeute 16 mg, 26 μ mol, 13 %). Die überstehende Lösung wird filtriert und das Filtrat in den Kühlschrank (4°C) gestellt. Nach einigen Tagen bilden sich 3 mg dunkel-blauer Kristalle von [3][2Au(R⁵)₂] mit einer Ausbeute von 2%.

PPh₃Au(R⁵)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.27 (t, 1 H, H_{Ar}10), 7.49 (m, 23 H, H_{Ar}).

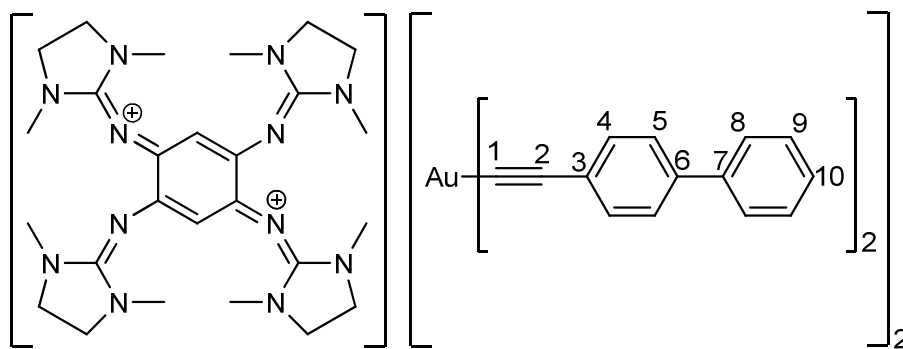
³¹P-NMR (242 MHz, CD₂Cl₂): δ = 42.32.

IR (CsI) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3062, 2110, 1600, 1485, 1435, 1218, 1101, 1025, 844, 751, 691, 578, 538, 498.

MS-FAB⁺ : m/z (%) 77.1 (24) [Ph]⁺, 262.3 (100) [PPh₃]⁺, 459.4 (5) [AuPPh₃]⁺.

EA [C₃₂H₂₄AuP] : calc. : C, 60.39; H, 3.80.

exp. : C, 60.10 ; H, 3.82.

[3][2Au(R⁵)₂]

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.87 (s, 24H, -CH₃), 3.59 (s, 8H, -CH₂), 4.43 (s, 8H, -CH₂), 5.58 (s, 2H, H_{Ar}), 7.38 (m, 4H, H_{Ar}H₁₀), 7.46 (m, 8H, H_{Ar}H₉), 7.64 (m, 24H, H_{Ar}H_{4,5,8}).

IR (CsI) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3027, 2959, 2873, 2102, 1616, 1570, 1509, 1408, 1350, 1282, 1099, 1026, 973, 803, 705, 694, 557, 502.

UV-Vis (CH₃CN, 5.3·10⁻⁵mol/l) : λ₁(ε) = 220 (15649) nm, λ₂(ε) = 321 (19581) nm, λ₃(ε) = 419 (5093) nm.

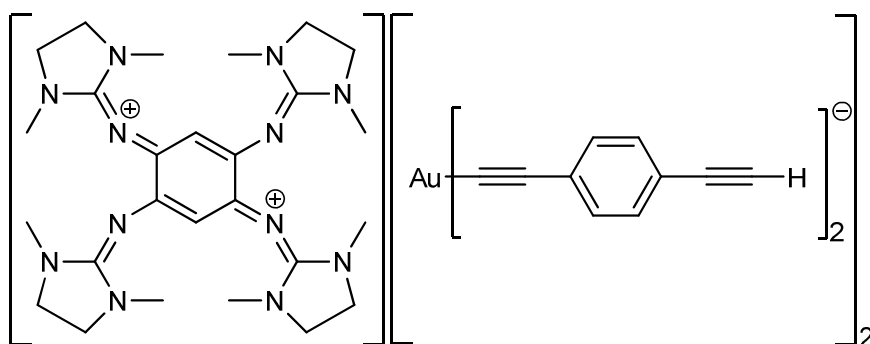
MS-ESI⁻ (MeOH) : m/z (%) 551.3 (100) [Au(4-Ethynyl-1,1'-biphenyl)₂]⁻.

MS-ESI⁺ (MeOH) : m/z (%) 261.4 (27) [3+H]²⁺, 522.3 (100) [3]⁺.

EA [C₈₂H₇₈Au₂N₁₂] : calc.: C, 60.54; H, 4.90; N, 10.93.

exp. : C, 60.30, H, 4.75, N, 10.13.

2.4.7 Synthese von [33][2Au(R⁴H)₂4Cl]



3	522.37 g/mol	52 mg	100 μmol	1.0 eq
AuPPh ₃ Cl	494.71 g/mol	100 mg	200 μmol	2.0 eq
1,4-Diethynylbenzol	126.15 g/mol	50.5 mg	400 μmol	4.0 eq

Zu einer Lösung von 52 mg (100 μmol) **3** in 10 ml Acetonitril werden 100 mg (200 μmol) AuPPh₃Cl und 50.5 mg (400 μmol) 1,4-Diethynylbenzol dazugegeben. Die Lösung wird bei 90°C 22 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf RT abgekühlt und filtriert. Das grüne Filtrat wird bei 4°C stengelassen, wobei sich weisser Niederschlag bildet [Au(R⁴)]_n. Dieser bildet sich auch nach mehreren Filturvorgängen. Mit Übersichten der Acetonitrillösung mit Diethylether konnten kleine grüne Kristalle von [33][2Au(R⁴H)₂4Cl]gezüchtet werden.

MS-ESI⁻ (MeOH) : m/z (%) 447.2 (100) [Au(1,4-Diethynylbenzol)₂]⁻, 904.9 (31) [Au₂(1,4-Diethynylbenzol)₂]⁻.

MS-ESI⁺ (MeOH) : m/z (%) 262.4 (98) [3+2H]²⁺, 523.4 (100) [3+H]⁺.

3. Literaturverzeichnis

- 1 S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492.
- 2 H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 895.
- 3 V. Raab, J. Kipke, R. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 7, 1682.
- 4 R. Schwesinger, M. Missfeld, K. Peters, H. G. von Schering, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1210.
- 5 Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1960**; 286.
- 6 Gund, P. *J. Chem. Educ.* **1972**, 49, 100.
- 7 Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4177.
- 8 S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3473.
- 9 M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4460.
- 10 C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3951.
- 11 R. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, J. L. Hendrik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4556.
- 12 M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Comm.* **2003**, 48.
- 13 D. Simoni, M. Rossi, R. Rondanin, A. Mazzali, R. Baruchello, C. Malagutti, M. Roberti, F. P. Invidata, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3765; M. G. Edwards, J. M. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 4740.
- 14 W. Ye, J. Xu, C.-T. Tan, C.-H. Tan, *Tetrahedron Letters* 2005, 46, 6875.
- 15 D. Simoni, R. Rondanin, M. Morini, R. Baruchello, F. P. Invidiata, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1607.
- 16 E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, 1, 157.
- 17 S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3154.
- 18 F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Polyhedron*, **1999**, 18, 423.
- 19 S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1247.
- 20 B. Yan, V. Golub, A. Lachgar, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 118.

- 21 E. Colacio, R. Kivekas, F. Lloret, M. Sunberg, J. Suarez-Varela, M. Bardaji, A. Laguna, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5141.
- 22 T. Komatsu, T. Nakamura, N. Matsukawa, H. Yamochi, G. Saito, H. Ito, T. Ishiguro, M. Kusonoki, K. Sakaguchi, *Solid State Commun.* **1991** 80, 843.
- 23 O. Drozdova, G. Saito, H. Yamochi, K. Ookubo, K. Yakushi, M. Uruichi, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3265.
- 24 Y. Shimizu, M. Maesato, G. Saito, K. Miyagawa, K. Kanoda, *Synth. Met.* **2003**, 137 1247.
- 25 C. P. Landee, M. Wicholas, R. D. Willett, T. Wolfordlb, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2317.
- 26 R. J. Williams, D. T. Cromer, A. C. Larson, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 1701.
- 27 D. T. Cromer, A. C. Larson, R. B. Roof, *Acta Cryst.* **1965**, 19, 192.
- 28 S. J. Hibble, S. G. Eversfield, A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 628
- 29 P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4263.
- 30 W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber. Recl.* **1997**, 130, 1417.
- 31 F. Scherbaum. B. Huber. G. Miller. H. Schmidbaur. *Angew. Chem.* 100, **1988**, 1600.
- 32 H. Schmidbaur, F. Scherbaum. 8. Huber. G. Miiller, *Angew. Chem.* 100, **1988**, 441.
- 33 H. Schmidbaur. W. Graf, G. Miller, *Angew. Chem.* 100, **1988**, 439.
- 34 F. Scherbaum, A. Grohmann. B. Huber, C. Kruger. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100, **1988**, 1602
- 35 A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Florke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2511.
- 36 A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2641.
- 37 M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler , *Chem. Commun.* **2003** 2882.
- 38 A. A. Mohamed, A. Mayer, H. E. Abdou, M. D. Irwin, L. Perez, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11165.
- 39 F.A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4066.
- 40 F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe and X. Wang, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 670; F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, D. J. Timmons and C. C. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9249; R. Clerac, F. A. Cotton, L. M.

- Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo and D. J. Timmons, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2581; F. A. Cotton and D. J. Timmons, *Polyhedron*, **1998**, 17, 179.
- 41 C. K. Jorgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1**, **1966**, 164.
- 42 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2503.
- 43 W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580.
- 44 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 463.
- 45 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 127.
- 46 P.-O. Åstrand, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, K. L. Bak, S. P. A. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3482.
- 47 A. Natansohn, *Azobenzene-Containing Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- 48 A. Wanat, T. Schneppensieper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2001**, 41, 4.
- 49 M. Wanner, T. Scheiring, W. Kaim, L. D. Slep, L. M. Baraldo, J. A. Olabe, S. Zalis, E. J. Baerends, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5704; P. T. Manoharan, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3340.
- 50 C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 99.
- 51 C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 95, 216; W. P. Griffith, *Trans. Met. Chem.* **1993**, 18, 250; A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2723.
- 52 D. Kumbhakar, B. Sarkar, S. M. Mobin, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimenez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17575.
- 53 H. Ishikita, G. Morra, E.-W. Knapp, *Biochemistry* **2003**, 42, 3882; J. Breton, C. Boullais, G. Berger, C. Mioskowski, E. Nabedryk, *Biochemistry* **1995**, 34, 1160.
- 54 E. R. Redfearn, J. Burgos, *Nature* **1966**, 209, 711.
- 55 J. Koyama, *Recent Pat. Anti-Infect. Drug Discov.* **1** (2006) 113
- 56 G.G. Sadler, N.R. Gordon, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 180, 271; J. Butler, B. M. Hoey, Br. *J. Cancer* **1987**, 55 (Suppl.), 53; S. Arreguin, P. Nelson, S. Padway, M. Shirazi, C. Pierpont, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, 103, 87.

- 57 W. Kaim, B. Sarkar, G. K. Lahiri, in: W. Kaim, A. Klein (Eds.), Spectroelectrochemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**, 68.
- 58 W. Kaim, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10682.
- 59 N. E. Brese, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 134; O. Reckeweg, F. J. Di Salvo, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2005**, 220, 519.
- 60 A. G. Sharpe, The Chemistry of Cyano Complexes of Transition Metals, Academic Press, London, **1976**; C. Kappenstein, R. P. Hugel, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1945; L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 1209.
- 61 P. Höhn, F. Jach, B. Karabiyik, S. Agrestini, F. R. Wagner, M. Ruck, L. Hao Tjeng, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9533 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9361.
- 62 H. Huber, G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3746; D. Danset, L. Manceron, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7205; F. Allouti, L. Manceron, M. E. Alikhani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 448.
- 63 O. Hübner, H.-J. Himmel, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 9181.
- 64 W. Matheis, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86 (19), 3337.
- 65 B. M. Sjöberg, P. Reichard, A. Graslund, A. Ehrenberg, *J. Biol. Chem.* 1978, 253, 6863.
- 66 M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 9610; N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, 350, 87.
- 67 A. W. Rutherford, A. Boussac, P. Faller, *Biochim. Biophys. Acta* 2004, 1655, 222.
- 68 C. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 1980, 13, 148.
- 69 T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.* 1980, 13, 256.
- 70 V. Massey, *J. Biol. Chem.* 1994, 269, 22459.
- 71 D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 63; C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 217, 99.
- 72 A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1620.

- 73 A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302.
- 74 P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770.
- 75 A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791.
- 76 V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593.
- 77 C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102.
- 78 C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröcker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3156.
- 79 S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2833.
- 80 V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115.
- 81 S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163.
- 82 V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1408.
- 83 A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907.
- 84 M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ischikawa, *Acta Cryst.* **2006**, E62, o3301.
- 85 D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839.
- 86 D. Emeljanenko, Universität Heidelberg, Diplomarbeit **2009**.
- 87 Y. H. Wen, J.-K. Cheng, J. Zhang, Z.-J. Li, Y. Kang, Y.-G. Yao, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1120.
- 88 P. M. A. Sherwood, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1976**, 72, 1805.
- 89 W. Kiefer, H. J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 16, 5; K. Kaya, N. Mikami, Y. Udagawa, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 16, 151.

- 90 T. Kawamoto, M. Ashizawa, M. Aragaki, T. Mori, T. Yamamoto, H. Tajima, H. Kitagawa, T. Mitani, Y. Misaki, K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 4635.
- 91 M.-J. Oh, Y.-M. Lee, S. J. Lee, S. K. Kang, S.-N. Choi, *Acta Cryst.* **2006**, C62, m51.
- 92 G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Crystallographica*, **1967**, 23 (3), 467.
- 93 N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- 94 D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887.
- 95 S. J. Hibble, S. G. Eversfield, A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 628.
- 96 G. A. Bowmaker, B. J. Kennedy, J. C. Reid, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3968.
- 97 V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6964.
- 98 O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 798.
- 99 S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2005**, E61, m79.
- 100 T. A. Tronic, K. E. deKrafft, M. J. Lim, A. N. Ley, R. D. Pike, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 21, 8897; B. Yan, V. O. Golub, A. Lachgar, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 118; J. Nie, J. Wang, C. Dai, *Acta Cryst.* **2010**, E66, m1538.
- 101 G. Duve, O. Fuchs, H. Overbeck, "Lösemittel Hoechst" 6th ed. **1976**, Hoechst Aktiengesellschaft.
- 102 A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2511.
- 103 A.W. Addison, R. T. Nageswara, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- 104 C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröcker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3156.
- 105 C. Reichardt, *Solvents And Solvent Effects In Organic Chemistry*, WILEY-VCH, 3 Ed. **2003**, 137.
- 106 J. Strähle, E. Schweda, Jander/Blasius Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S. Hirzel **2005**, 15. Aufl.
- 107 A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 1964, **68**, 441.

- 108 M. P. Coles, P. J. Aragon-Saez, S. H. Oakley, P. B. Hitchcock, M. G. Davidson, Z. B. Maksic, R. Vianello, I. Leito, I. Kaljurand, D. C. Apperley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16858.
- 109 V. Khabashesku, J. Zimmerman, J. Margrave, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3264.
- 110 M. Deifallah, P. McMillan, F. Cora, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5447.
- 111 Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 70.
- 112 G. Zanotti, A. Del Pra, R. Bozio, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 1225.
- 113 J. S. Miller, P. J. Krusic, D. A. Dixon, W. M. Reiff, J. H. Zhang, E. C. Anderson, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4459.
- 114 W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber. Recl.* **1997**, 130, 1417.
- 115 D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783.
- 116 E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3402.
- 117 M. v. D. Puy, N. R. Vanier, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1885.
- 118 S. Grunder, R. Huber, V. Horhoiu, M. T. Gonzales, C. Schönenberger, M. Calame, M. Mayor, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8337.
- 119 A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3254.
- 120 S. Bommers, H. Beruda, N. Dufour, M. Paul, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 137.
- 121 M. E. Olmos, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 52, 77.
- 122 A. S. K. Hashmi, T. D. Ramamurthi, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 592.
- 123 A. Del Pra, E. Forsellini, G. Bombieri, R. A. Michelin, R. Ros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1862.
- 124 M. McPartlin, R. Mason, L. Malatesta, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 334; F. Cariati, L. Naldini, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 172; P. A. Bartlett, B. Bauer, S. J. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5085; R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 479.
- 125 M. I. Bruce, D. N. Duffy, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1697.

- 126 J. Vicente, M.-T. Chicote, I. Saura-Llamas, M. C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 915; J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-D. Abrisqueta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 497; J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Abrisqueta, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **2000**, 19, 2968; J. Vicente, M.-T. Chicote, M. M. Alvarez-Falcón, *Organometallics* **2003**, 22, 4792; J. Vicente, M.-T. Chicote, M. M. Alvarez-Falcón, *Organometallics* **2005**, 24, 2764.
- 127 T. S. Thakur, R. Sathishkumar, A. G. Dikundwar, T. N. Guru Row, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10 (10), 4246.
- 128 A. Coste, F. Couty, G. Evano, *Synthesis* **2010**, 1500.
- 129 K.N. Campbell, B.K. Campbell in *Organic Syntheses Coll. Vol. 4*, J. Wiley & Sons, New York, **1963**, 763.
- 130 C. Paal, C. Amberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 1394.
- 131 K. L. Cheung, S. K. Yip, V. W. W. Yam, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4451.
- 132 M. Ferrer, A. Gutierrez, L. Rodriguez, O. Rossell, J. C. Lima, M. Font-Bardia, X. Solans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2899.
- 133 E. Quesada, S.A. Raw, M. Reid, E. Roman, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 6673.
- 134 L. Gao, D. V. Partyka, J. B. Uppdegraff III, N. Deligonul, T. G. Gray, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2711.
- 135 M. J. Irwin, G. Jia, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1996**, 15, 51.
- 136 G. M. Scheldrick, SHELLXL-97, 1997, Universität Göttingen.
- 137 G. M. Scheldrick, SHELLXS-97, 1997, Universität Göttingen.
- 138 Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, 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,

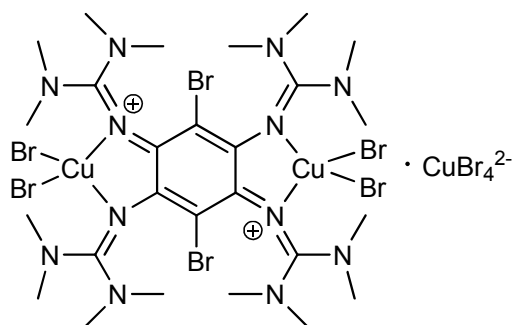
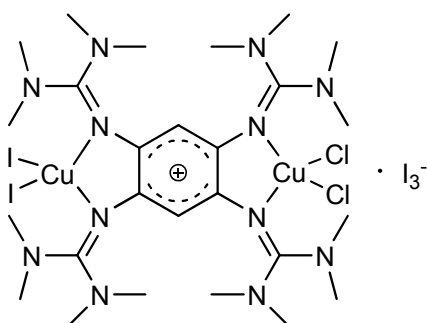
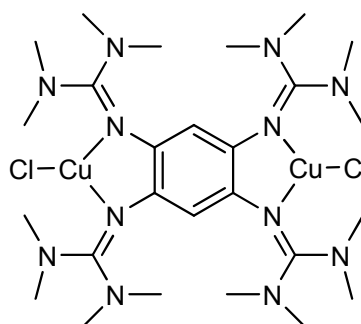
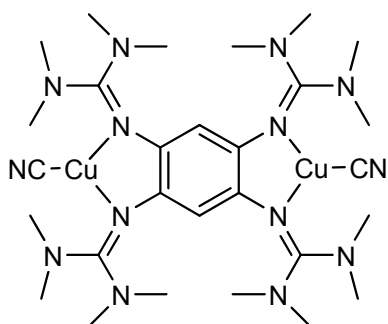
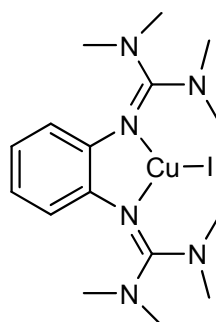
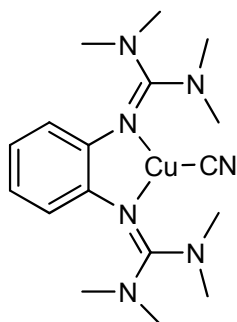
- P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 139 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 140 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1998**, 37, 785.

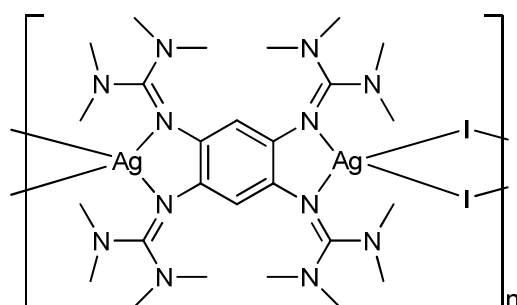
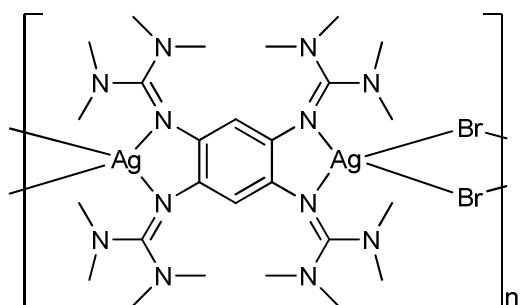
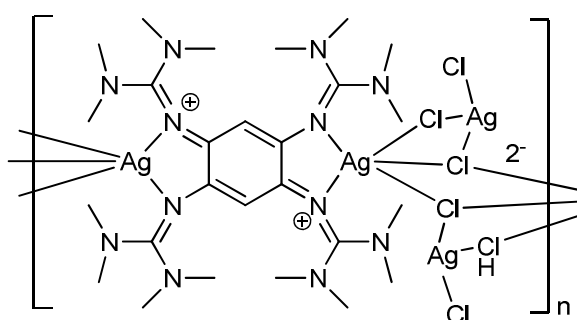
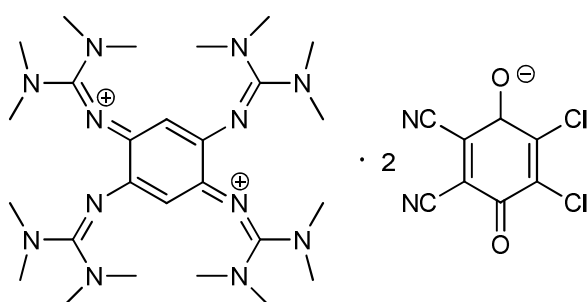
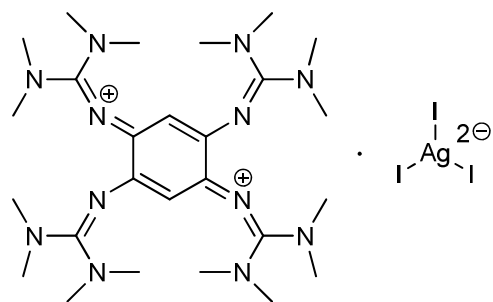
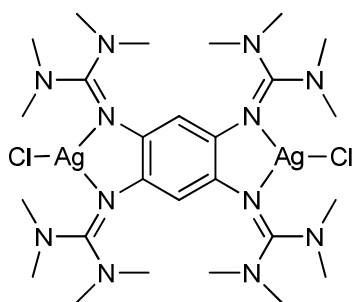
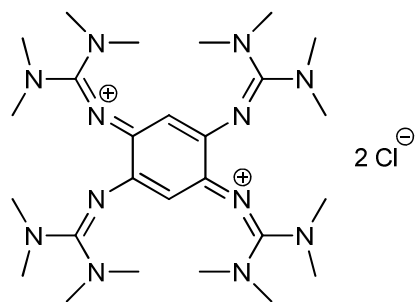
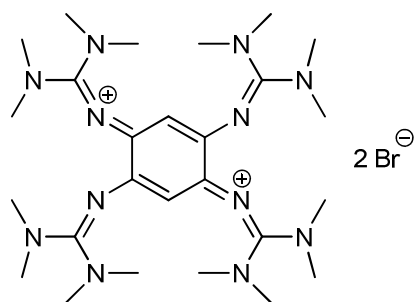
4. Anhang

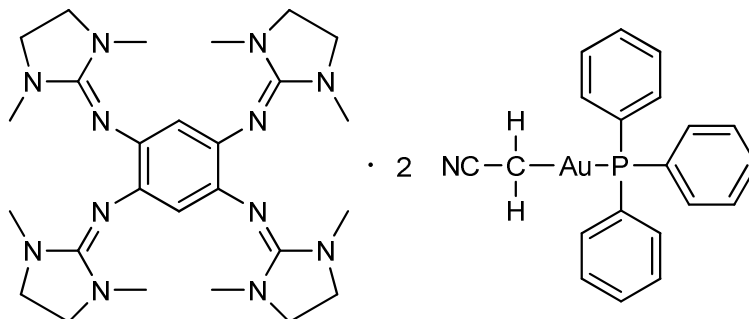
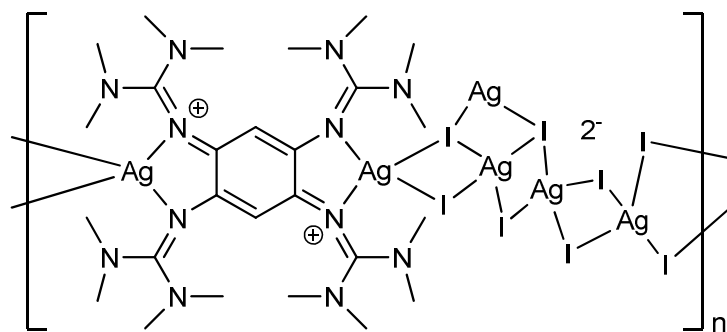
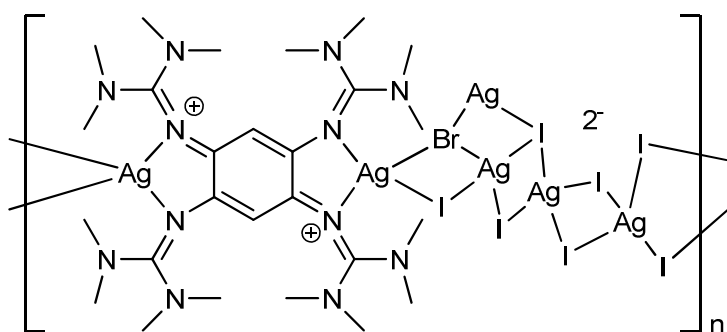
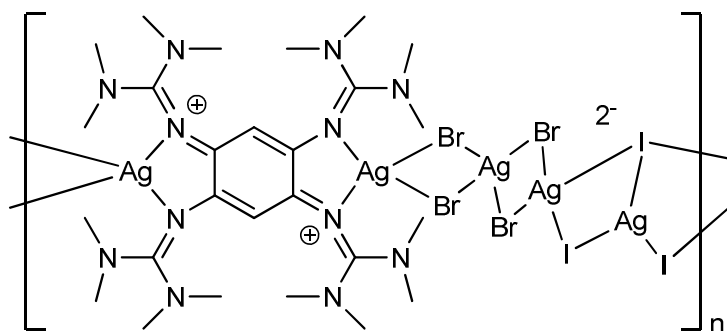
4.1 Verwendete Abkürzungen

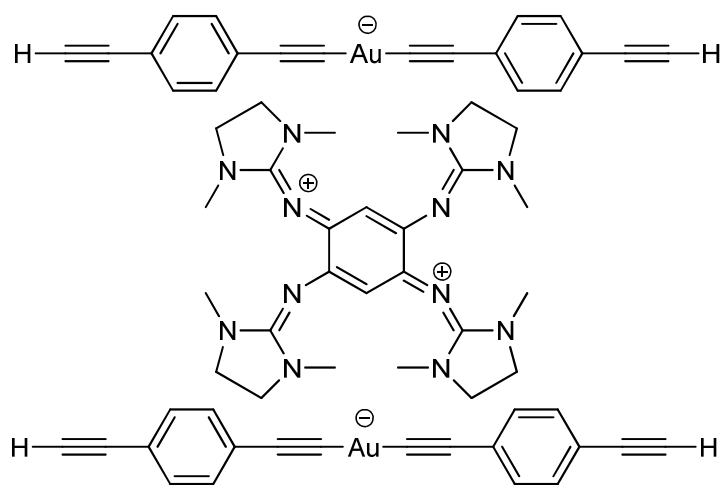
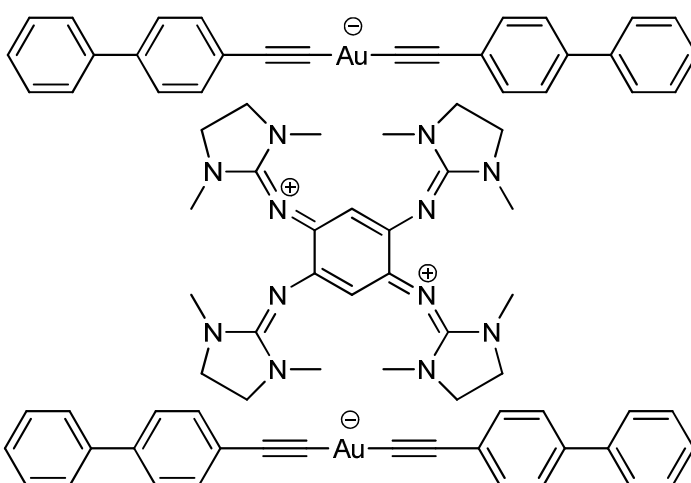
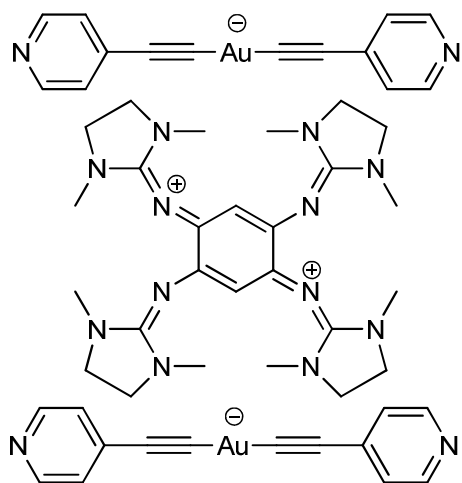
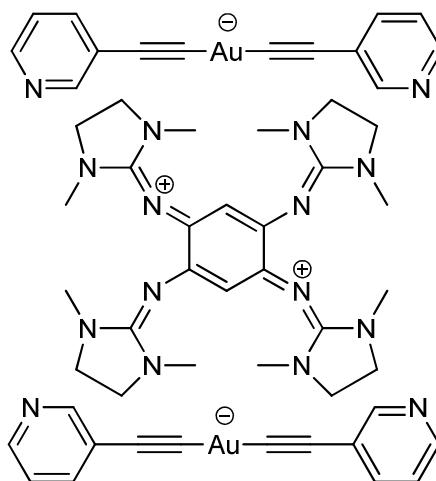
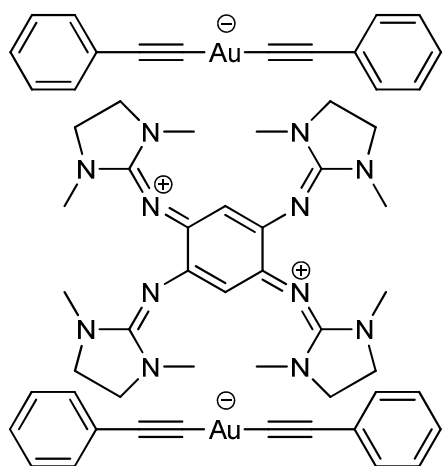
abs.	absolut
BTMGB	1,2-Bis-(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)-benzol
calc.	berechnete Werte
CsI	Cäsiumiodid
d	duplett (im NMR-Spektrum)
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
ESI	Electrosprayionisation
Et ₂ O	Diethylether
exp.	experimentell bestimmte Werte
FAB	Fast Atom Bombardement
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i>]-pyrimidine
ⁱ Pr	iso-Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
m	multipllett (im NMR-Spektrum)
MeOH	Methanol
m/z	Masse/Ladung
MS	Massenspektrometrie
NMR	Magnetische-Kernresonanz-Spektroskopie
Phen	1,10-Phenanthren
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
s	singulett (im NMR-Spektrum)
TBAF	Tertbutylammoniumfluorid
TDMEGB	1,2,4,5-Tetrakis-(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)-benzol
THF	Tetrahydrofuran
tr	triplett (im NMR-Spektrum)
TTMGB	1,2,4,5-Tetrakis-(<i>N,N,N',N',N'',N''',N''''</i> -tetramethylguanidino)-benzol
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
δ	chemische Verschiebung im NMR-Spektrum
ε	Extinktionskoeffizient [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]
λ	Wellenlänge [nm]

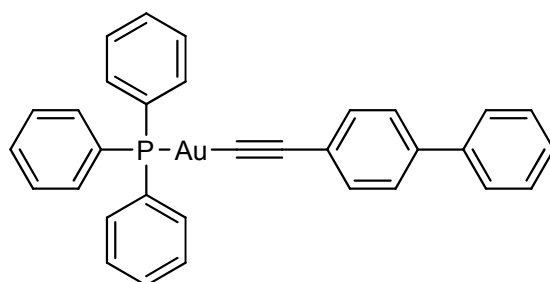
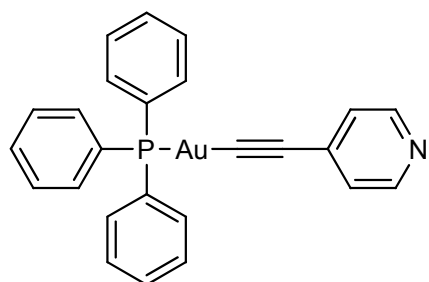
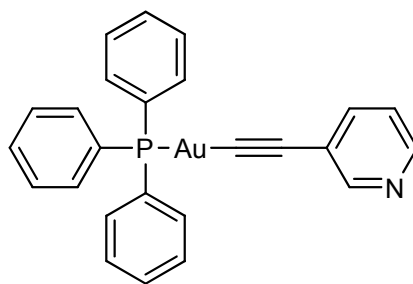
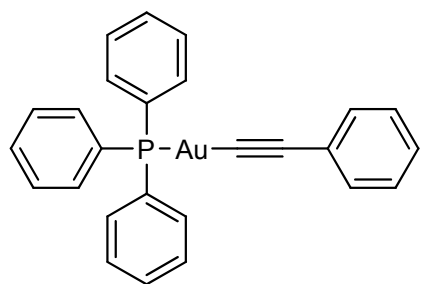
4.2 Übersicht der synthetisierten Komplexe











4.3 Kristallstrukturdaten

	[Cu(Phen) ₃][2I]	[2Br1(CuBr ₂) ₂][CuBr ₄]
Summenformel	C ₃₉ H ₂₈ N ₇ Cu ₂	C ₃₀ H ₅ Br ₁₀ Cu ₃ N ₁₄
Molmasse [g/mol]	923.64	1600.52
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	C2/c
a [Å]	12.609	29.067
b [Å]	12.641	12.950
c [Å]	14.254	14.162
α, β, γ [°]	79.99, 74.60, 60.50	90, 107.53, 90
Zellvolumen [Å ³]	1903.9	5083.3
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.611	2.091
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
F (000)	904	3076
Kristalldimension [mm ³]	0.40 x 0.35 x 0.25	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich θ	1.48 - 27.50	1.74 - 27.49
Indexbereich hkl (indep. Set)	-16<=h<=16	-37<=h<=37
	-16<=k<=16	-16<=k<=13
	-18<=l<=18	-17<=l<=17
Gemessene Reflexe	16527	16980
Unabhängige Reflexe (R _{int})	8745 (0.0216)	5471 (0.0390)
Daten / Restraints / Parameter	8745 / 0 / 462	5471 / 0 / 267
Goodness-of-fit F ²	1.066	1.029
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0459 wR2 = 0.1145	R1 = 0.0450, R2 = 0.0970
R Indizes	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1226	R1 = 0.0660 wR2 = 0.1063
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	2.060 und -3.156	1.137 und -0.895

	2(CuI)	2(CuCN)
Summenformel	C ₁₆ H ₂₈ CuI _N 6	C ₃₈ H ₆₄ Cu ₂ N ₁₄ O
Molmasse [g/mol]	494.88	860.13
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
a [Å]	11.539	15.147
b [Å]	11.142	10.031
c [Å]	15.803	29.701
α, β, γ [°]	90, 92.78, 90	90, 104.01, 90
Zellvolumen [Å ³]	2029.4	4378.6
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.620	1.305
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
F (000)	992	1824
Kristalldimension [mm ³]	0.20x0.10x0.10	0.40x0.25x0.20
Messbereich θ	2.14-30.01	1.39-33.73
Indexbereich hkl (indep. Set)	-16<=h<=16	-23<=h<=23
	-15<=k<=15	-15<=k<=13
	-22<=l<=22	-46<=l<=46
Gemessene Reflexe	11246	33583
Unabhängige Reflexe (R _{int})	5901(0.0396)	17485(0.0487)
Daten / Restraints / Parameter	5901 / 0 / 225	17485 / 0 / 512
Goodness-of-fit F ²	1.007	1.030
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0366 wR2 = 0.0692	R1 = 0.0436 wR2 = 0.1003
R Indizes	R1 = 0.0684 wR2 = 0.078	R1 = 0.0992 wR2 = 0.1207
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0.880 und -0.818	0.472 und -0.803

	$\mathbf{1}(\text{CuCN})_2$	$[\mathbf{1}(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{I}_2)][\text{I}_3]$
Summenformel	C36 H62Cu2N18	C126H233Cl10.60Cu8 I17.40 N59
Molmasse [g/mol]	874.12	5666.94
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c
a [Å]	10.109(2)	12.950
b [Å]	11.108(2)	19.663
c [Å]	12.496(3)	20.234
α, β, γ [°]	64.62, 80.54, 64.89	90, 93.14, 90
Zellvolumen [Å ³]	1147.7(4)	5144.6
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.265	1.82
Formeleinheiten pro Zelle	1	1
F (000)	462	2736
Kristalldimension [mm ³]	0.30 x 0.15 x 0.15	0.30x0.30x0.25
Messbereich ϑ	2.21-27.59	2.07-30.04
Indexbereich hkl (indep. Set)	-13<=h<=12	-18<=h<=18
	-14<=k<=14	-27<=k<=27
	-16<=l<=16	-28<=l<=28
Gemessene Reflexe	21538	50431
Unabhängige Reflexe (R_{int})	5250 (0.0406)	14928 (0.0693)
Daten / Restraints / Parameter	5250 / 0 / 263	14928 / 0 / 533
Goodness-of-fit F^2	1.087	1.017
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0371 wR2 = 0.0869	R1 = 0.0525 wR2 = 0.1420
R Indizes	R1 = 0.0497 wR2 = 0.0951	R1 = 0.0848 wR2 = 0.1629
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0.377 und -0.662	1.940 und -3.829

	$\mathbf{1(AgCl)_2}$	$\{[\mathbf{1}][Ag_4Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2\}_n$
Summenformel	C33H57Ag2Cl2N12	C14H27Ag2Cl5N6
Molmasse [g/mol]	908.55	672.41
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P2(1)/n
a [Å]	13.428	13.058
b [Å]	7.3260	11.688
c [Å]	21.555	15.697
α, β, γ [°]	90, 107.64, 90	90, 107.03, 90
Zellvolumen [Å ³]	2020.7	2290.7
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.493	1.950
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
F (000)	934	1328
Kristalldimension [mm ³]	0.25 x 0.20 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich ϑ	2.13-27.92	2.50-31.14
Indexbereich hkl (indep. Set)	-17<=h<=17	-18<=h<=18
	-9<=k<=9	-16<=k<=16
	-28<=l<=28	-22<=l<=22
Gemessene Reflexe	9491	14081
Unabhängige Reflexe (R _{int})	4811 (0.0334)	7282 (0.0346)
Daten / Restraints / Parameter	4811 / 0 / 235	7282 / 0 / 252
Goodness-of-fit F ²	1.022	1.048
Endgültige R Indizes [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0351 wR2 = 0.0793	R1 = 0.0399 wR2 = 0.0987
R Indizes	R1 = 0.0582 wR2 = 0.0880	R1 = 0.0570 wR2 = 0.1078
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0.723 und -0.658	1.355 und -1.029

	$\{[1][Ag_4Cl_6] \cdot 4CHCl_3\}_n$	$[1(AgBr)_2]_n$
Summenformel	C ₁₅ H ₂₇ Ag ₂ Cl ₁₉ N ₆	C ₁₇ H ₃₁ AgBrN ₈
Molmasse [g/mol]	826.22	535.28
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P-1
a [Å]	20.956	9.7380
b [Å]	11.688	11.180
c [Å]	23.445	12.081
α, β, γ [°]	90,92.82,90	92.93, 109.48, 109.87
Zellvolumen [Å ³]	5735.5	1145.9
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.914	1.551
Formeleinheiten pro Zelle	8	2
F (000)	3248	542
Kristalldimension [mm ³]	0.35 x 0.25 x 0.25	0.30 x 0.30 x 0.27
Messbereich ϑ	1.95-33.11	1.97-30.05
Indexbereich hkl (indep. Set)	-32<=h<=32	-13<=h<=13
	-17<=k<=17	-15<=k<=15
	-36<=l<=35	-16<=l<=16
Gemessene Reflexe	42828	11697
Unabhängige Reflexe (R _{int})	21709 (0.0707)	6626 (0.0292)
Daten / Restraints / Parameter	21709 / 0 / 593	6626 / 0 / 254
Goodness-of-fit F ²	0.989	1.025
Endgültige R Indizes [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0523 wR2 = 0.1190	R1 = 0.0345 wR2 = 0.0768
R Indizes	R1 = 0.1400 wR2 = 0.1507	R1 = 0.0523 wR2 = 0.0838
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	2.886 und -1.456	1.048 und -0.965

	[1(AgI) ₂] _n	[1][2Cl]
Summenformel	C ₁₉ H ₃₉ AgIN ₈ O ₂	C ₂₆ H ₅₀ Cl ₂ N ₁₂
Molmasse [g/mol]	646.35	601.68
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorombisch
Raumgruppe	P 21/c	Pca2(1)
a [Å]	11.754	19.210
b [Å]	22.070	7.5353
c [Å]	10.787	21.463
α, β, γ [°]	90, 110.64, 90	90, 90, 90
Zellvolumen [Å ³]	2618.5	3106.8
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.640	1.286
Formeleinheiten pro Zelle	5	4
F (000)	1300	1296
Kristalldimension [mm ³]	0.11 x 0.07 x 0.03	0.30 x 0.11 x 0.05
Messbereich ϑ	2.07-32.21	1.90-30.58
Indexbereich hkl (indep. Set)	-17<=h<=16	-27<=h<=27
	0<=k<=32	-10<=k<=10
	0<=l<=16	-30<=l<=30
Gemessene Reflexe	66037	75068
Unabhängige Reflexe (R _{int})	8826 (0.0508)	9521 (0.0644)
Daten / Restraints / Parameter	8826 / 7 / 322	9521 / 1 / 378
Goodness-of-fit F ²	1.023	1.022
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0283 wR2 = 0.0556	R1 = 0.0430 wR2 = 0.0985
R Indizes	R1 = 0.0426 wR2 = 0.0608	R1 = 0.0560 wR2 = 0.1046
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0.117, 1.080, -0.541	0.623 und -0.261

	{[1][2Br]·2MeOH}	{[1][Ag ₆ I ₈]·2DMF} _n
Summenformel	C ₃₀ H ₆₆ Br ₂ N ₁₂ O ₄	C ₁₆ H ₃₂ Ag ₃ I ₄ N ₇ O
Molmasse [g/mol]	818.76	1169.70
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
a [Å]	9.4670	11.727
b [Å]	15.321	19.456
c [Å]	14.612	12.991
α, β, γ [°]	90, 104.29, 90	90, 94.21, 90
Zellvolumen [Å ³]	2053.8	2956.0
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.324	2.628
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
F (000)	864	2152
Kristalldimension [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20	0.10 x 0.10 x 0.10
Messbereich θ	2.33-32.05	2.09-30.02
Indexbereich hkl (indep. Set)	-14<=h<=14	-16<=h<=16
	-22<=k<=22	-27<=k<=27
	-21<=l<=21	-18<=l<=18
Gemessene Reflexe	14235	16815
Unabhängige Reflexe (R _{int})	7130 (0.0366)	8624 (0.0600)
Daten / Restraints / Parameter	7130 / 0 / 235	8624 / 0 / 290
Goodness-of-fit F ²	1.025	1.018
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0374 wR2 = 0.0803	R1 = 0.0442 wR2 = 0.0781
R Indizes	R1 = 0.0729 wR2 = 0.0903	R1 = 0.0979 wR2 = 0.0910
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0.505 und -0.472	1.320 und -1.392

	$\{[1][Ag_6I_8]\}_n$	$\{[1][Ag_6I_{8-x}Br_x]\}_n$
Summenformel	C13H25Ag3I4N6	C26H50Ag6Br0.70I7.30N1
Molmasse [g/mol]	1096.6	2160.31
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c
a [Å]	13.795	13.695
b [Å]	14.615	14.591
c [Å]	25.803	25.807
α, β, γ [°]	90, 104.82, 90	90, 104.85, 90
Zellvolumen [Å ³]	5029.2	4984.6
Dichte (ber.) [mg/m ³]	2.897	2.879
Formeleinheiten pro Zelle	8	4
F (000)	3984	3934
Kristalldimension [mm ³]	0.15 x 0.10 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich ϑ	2.36-28.03	2.08-30.09
Indexbereich hkl (indep. Set)	-18<=h<=17	-19<=h<=18
	-17<=k<=19	-20<=k<=20
	-33<=l<=33	-36<=l<=36
Gemessene Reflexe	24142	35968
Unabhängige Reflexe (R_{int})	5969 (0.0516)	7226 (0.0582)
Daten / Restraints / Parameter	5969 / 0 / 243	7226 / 0 / 249
Goodness-of-fit F^2	1.043	1.075
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0397 wR2 = 0.0972	R1 = 0.0571 wR2 = 0.1654
R Indizes	R1 = 0.0560 wR2 = 0.1066	R1 = 0.0870 wR2 = 0.1933
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	2.345 und -2.116	3.845 und -2.750

	$\{[1][Ag_5Br_4I_3]\}_n$	$[1][AgI_3]$
Summenformel	C ₂₈ H ₅₃ Ag ₅ Br ₄ I ₃ N ₁₃	C ₂₆ H ₅₀ AgI ₃ N ₁₂
Molmasse [g/mol]	1811.49	1019.35
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	C2/c
a [Å]	10.154	13.729
b [Å]	12.962	14.841
c [Å]	20.173	17.986
α, β, γ [°]	91.13, 101.84, 109.83	90, 94.13, 90
Zellvolumen [Å ³]	2433.0	3655.2
Dichte (ber.) [mg/m ³]	2.473	1.852
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
F (000)	1692	1984
Kristalldimension [mm ³]	0.25 x 0.18 x 0.18	0.45 x 0.40 x 0.40
Messbereich ϑ	2.06-29.99	2.27-33.12
Indexbereich hkl (indep. Set)	-14<=h<=14	-21<=h<=21
	-18<=k<=18	-22<=k<=22
	-28<=l<=28	-27<=l<=27
Gemessene Reflexe	25403	13682
Unabhängige Reflexe (R _{int})	13998 (0.0429)	6934 (0.0239)
Daten / Restraints / Parameter	13998 / 0 / 495	6934 / 0 / 199
Goodness-of-fit F ²	1.024	1.049
Endgültige R Indizes [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0525 wR2 = 0.1264	R1 = 0.0278 wR2 = 0.0590
R Indizes	R1 = 0.0887 wR2 = 0.1454	R1 = 0.0437 wR2 = 0.0646
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	2.241 und -3.170	1.171 und -0.917

	[1][2DDQ]	Au(R ¹)(PPh ₃)
Summenformel	C ₄₆ N ₅ Cl ₄ N ₁₈ O ₄	C ₅₂ H ₄₀ Au ₂ P ₂
Molmasse [g/mol]	1066.89	1120.72
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	C2/c
a [Å]	7.7080	22.040
b [Å]	12.654	17.205
c [Å]	13.100	14.703
α, β, γ [°]	94.95, 97.28, 92.23	90, 125.99, 90
Zellvolumen [Å ³]	1261.1	4511
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.405	1.650
Formeleinheiten pro Zelle	1	4
F (000)	558	2160
Kristalldimension [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.35	0.45 x 0.45 x 0.40
Messbereich θ	2.36-30.00	1.64-33.10
Indexbereich hkl (indep. Set)	-10<=h<=10	-33<=h<=33
	-17<=k<=17	-26<=k<=25
	18<=l<=18	-22<=l<=22
Gemessene Reflexe	13426	16232
Unabhängige Reflexe (R _{int})	7291 (0.0549)	8543 (0.0488)
Daten / Restraints / Parameter	7291 / 0 / 334	8543 / 0 / 253
Goodness-of-fit F ²	1.033	1.024
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0504 wR2 = 0.1077	R1 = 0.0359 wR2 = 0.0679
R Indizes	R1 = 0.1063 wR2 = 0.1277	R1 = 0.0764 wR2 = 0.0879
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0.363 und -0.377	3.400 und -1.697

	[3][2Au(R ¹) ₂]	Au(R ²)(PPh ₃)
Summenformel	C ₅₈ H ₆₂ Au ₂ N ₁₂	C ₂₅ H ₁₉ AuNP
Molmasse [g/mol]	1321.14	561.35
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2(1)	P-1
a [Å]	15.110	8.8570
b [Å]	19.702	9.5340
c [Å]	17.894	13.444
α, β, γ [°]	90, 94.43, 90	69.54, 72.39, 78.67
Zellvolumen [Å ³]	5311.1	1008.6
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.652	1.848
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
F (000)	2608	540
Kristalldimension [mm ³]	0.40 x 0.36 x 0.36	0.45 x 0.40 x 0.40
Messbereich θ	1.14-30.05	3.16-30.06
Indexbereich hkl (indep. Set)	-21<=h<=21	-12<=h<=12
	-27<=k<=27	-13<=k<=13
	-25<=l<=25	-18<=l<=18
Gemessene Reflexe	30681	10689
Unabhängige Reflexe (R _{int})	30644 (0.0384)	5858 (0.0195)
Daten / Restraints / Parameter	30644 / 13 / 1266	5858 / 0 / 253
Goodness-of-fit F ²	1.053	1.076
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0406 wR2 = 0.0769	R1 = 0.0252 wR2 = 0.0664
R Indizes	R1 = 0.0635 wR2 = 0.0845	R1 = 0.0260 wR2 = 0.0668
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	1.079 und -1.796	1.100 und -2.323

	[3][2Au(R ⁵) ₂]	Au(R ³)(PPh ₃)
Summenformel	C ₅₄ H ₅₈ Au ₂ N ₁₆	C ₂₅ H ₁₉ AuNP
Molmasse [g/mol]	1325.10	561.35
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c
a [Å]	14.049	9.756
b [Å]	14.288	11.971
c [Å]	26.919	17.594
α, β, γ [°]	88.05, 89.27, 76.25	90, 93.81, 90
Zellvolumen [Å ³]	5246	2050.3
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.678	1.819
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
F (000)	2608	1080
Kristalldimension [mm ³]	0.34 x 0.33 x 0.30	0.35 x 0.25 x 0.15
Messbereich θ	0.76-30.06	2.70-33.00
Indexbereich hkl (indep. Set)	-19<=h<=19	-14<=h<=14
	-20<=k<=19	-18<=k<=18
	-37<=l<=37	-26<=l<=26
Gemessene Reflexe	53025	51648
Unabhängige Reflexe (R _{int})	30460 (0.0529)	7708 (0.0939)
Daten / Restraints / Parameter	30460 / 0 / 1313	7708 / 0 / 253
Goodness-of-fit F ²	1.039	1.027
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0494 wR2 = 0.0993	R1 = 0.0373 wR2 = 0.0756
R Indizes	R1 = 0.1029 wR2 = 0.1167	R1 = 0.0713 wR2 = 0.0877
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	2.942 und -2.544	3.270 und -1.922

	[3][2Au(R ³) ₂]	Au(R ⁵)(PPh ₃)
Summenformel	C ₂₇ H _{30.50} AuN ₈	C ₃₂ H ₂₄ AuP
Molmasse [g/mol]	664.06	636.45
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a [Å]	7.4410	10.021
b [Å]	17.441	12.404
c [Å]	21.760	12.560
α, β, γ [°]	91.22, 97.41, 90.65	100.58, 111.13, 113.21
Zellvolumen [Å ³]	2799.5	1238.0
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.576	1.707
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
F (000)	1310	620
Kristalldimension [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20	0.15 x 0.10 x 0.10
Messbereich θ	2.20-27.50	1.88-30.02
Indexbereich hkl (indep. Set)	-9<=h<=9	-14<=h<=14
	-22<=k<=22	-17<=k<=17
	-26<=l<=28	-17<=l<=17
Gemessene Reflexe	44180	13323
Unabhängige Reflexe (R _{int})	12732 (0.0526)	7158 (0.0362)
Daten / Restraints / Parameter	12732 / 0 / 648	7158 / 0 / 307
Goodness-of-fit F ²	1.061	1.035
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0507 wR2 = 0.1196	R1 = 0.0336 wR2 = 0.0633
R Indizes	R1 = 0.0823 wR2 = 0.1305	R1 = 0.0492 wR2 = 0.0682
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	1.891 und -2.175	1.477 und -1.549

	[3][2Au(R ⁵) ₂]	[33][2Au(R ⁴ H) ₂ ·4Cl]
Summenformel	C ₈₄ H ₈₁ Au ₂ N ₁₃	C _{123.6} H ₁₆₀ Au ₂ Cl ₄ N ₃₆ O _{8.7}
Molmasse [g/mol]	1666.55	2825.02
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c
a [Å]	14.165	29.545
b [Å]	16.138	13.291
c [Å]	16.774	17.943
α, β, γ [°]	103.15, 93.31, 108.50	90, 94.93, 90
Zellvolumen [Å ³]	3505.6	7020
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.579	1.337
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
F (000)	1668	2898
Kristalldimension [mm ³]	0.20 x 0.15 x 0.15	0.20 x 0.15 x 0.15
Messbereich θ	2.01-27.40	2.28-27.50
Indexbereich hkl (indep. Set)	-18<=h<=18	-38<=h<=38
	-20<=k<=20	-17<=k<=17
	-20<=l<=21	-23<=l<=23
Gemessene Reflexe	29171	31351
Unabhängige Reflexe (R _{int})	15749 (0.0666)	16010 (0.0731)
Daten / Restraints / Parameter	15749 / 0 / 901	16010 / 0 / 825
Goodness-of-fit F ²	1.038	1.059
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0516 wR2 = 0.0866	R1 = 0.0664 wR2 = 0.1518
R Indizes	R1 = 0.1152 wR2 = 0.1037	R1 = 0.1303 wR2 = 0.1746
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	1.683 und -1.582	1.955 und -1.395

	3/[PPh₃AuCH₂CN]₂
Summenformel	C ₆₆ H ₇₆ Au ₂ N ₁₄ P ₂
Molmasse [g/mol]	1521.28
Messtemperatur [K]	100
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	9.3030
b [Å]	10.893
c [Å]	15.311
α, β, γ [°]	85.28, 89.43, 89.72
Zellvolumen [Å ³]	1546.2
Dichte (ber.) [mg/m ³]	1.634
Formeleinheiten pro Zelle	1
F (000)	758
Kristalldimension [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.27
Messbereich ϑ	2.19-29.99
Indexbereich hkl (indep. Set)	-13<=h<=12
	-15<=k<=15
	-21<=l<=21
Gemessene Reflexe	16331
Unabhängige Reflexe (R _{int})	8942 (0.0187)
Daten / Restraints / Parameter	8942 / 0 / 347
Goodness-of-fit F ²	1.040
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0223 wR2 = 0.0528
R Indizes	R1 = 0.0243 wR2 = 0.0537
Max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0.790 und -1.653

4.4 Publikationen

D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695-704.

Guanidine Electron Donors and Silver Halides: Interplay and Competition between Redox, Coordination and Polymerization Reactions.

D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2975-2983.

Guanidino-Functionalized Aromatic Electron Donors at Work: Competing Hydrogen and Electron Transfer Reactions in the Course of the Synthesis of Gold Acetylide Complexes.

D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783-4789.

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, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839-1846.

Successive Ligand and Metal Oxidation: Redox Reactions Involving Binuclear Cu(I) Complexes of Chelating Guanidine Ligands.

Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791-3800.

On the Chemistry of the Strong Organic Electron Donor 1,2,4,5-Tetrakis-(tetramethylguanidino)-benzene: Electron Transfer in Donor-Acceptor Couples and Binuclear Late Transition Metal Complexes.

O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4774-4778.

The First Dinuclear B(II) Monocations with Bridging Guanidinate Ligands: Synthesis and Properties.

5. Danksagung

Für die Möglichkeit auf dem interessanten Gebiet der Koordinationschemie forschen zu dürfen, möchte ich mich bei Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel bedanken. Das mir entgegengebrachte Vertrauen beim Planen und Umsetzen der Experimente und die vielen Anregungen haben meine Motivation und Begeisterung für die Forschung permanent gefördert.

Meinen Eltern und meiner Freundin Anna möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen. Sie haben mich fast über ein Jahrzehnt an der Uni Heidelberg unterschützt und auch in schwierigen Zeiten an meinen Weg geglaubt und mir zur Seite gestanden.

Frau Dr. Kaifer und Prof. Wadepohl danke ich für die Messungen des Kristalle und die erfolgreiche Lösung der Strukturen.

Den Mitarbeitern der analytischen Laboratorien (EA, MS, NMR), der Glasbläserei und der Chemikalienausgabe der Uni Heidelberg danke ich für die freundliche Beratung.

Prof. Dr. Peter Comba danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und angenehme Arbeitsatmosphäre.

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Chemie mit superbasischen Guanidin-Elektronendonoren :

Zusammenspiel und Konkurrenz zwischen Säure-Base-, Redox- und Koordinationschemie

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: _____

Hochschule und Jahr: _____

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: _____

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.