

**Tetraguanidinyl-funktionalisiertes Pyridin:
Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und
Anwendung als Elektronendonator für metallfreie
C-C-Kupplungsreaktionen**

INAUGURAL DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Simone Stang
aus Preunschen

2014

INAUGURAL DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Simone Stang
aus Preunschen

Tag der mündlichen Prüfung: 19.05.2014

**Tetraguanidinyl-funktionalisiertes Pyridin:
Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und
Anwendung als Elektronendonator für metallfreie
C-C-Kupplungsreaktionen**

Gutachter:

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

Abstract

This doctoral thesis deals with the synthesis and characterization of the new guanidiny-functionalized aromatic compound (GFA-4) 2,3,5,6-tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)pyridine (ttm_gp) as well as on its coordination chemistry, functionalization at the pyridine nitrogen atom and the hence resulting photochemistry. Ttm_gp represents a strong nitrogen base, whose $pK(\text{BH}^+)$ value (24.6 in CH_3CN) could be determined by quantum chemical calculations. Investigation of the redox behavior was carried out using cyclic voltammetry as well as chemical oxidants. The half potential for the first (two-electron) redox wave relative to Fc/Fc^+ lies at -0.75 V and a further reversible one-electron wave appears at +0.86 V. The chemical oxidation with iodine or bromine was accompanied by aromatic substitution and the aromaticity of the pyridine backbone was repealed. The sustained products can be described as a pair of bisguanidinyallyl cations connected by two C-C-single bonds. Reaction between ttm_gp and Cu(I) and Ag(I) salts furnished dinuclear coordination compounds which could be fully characterized and analyzed concerning their redox behavior.

By the reaction between ttm_gp and some alkyl halides or triflates *N*-alkylpyridinium salts were prepared, leading to a considerably decline of the HOMO-LUMO gap from 4.3 eV (ttm_gp) to 3.4 eV (ttm_gpMe⁺), 3.5 eV (ttm_gpBn⁺) (Bn = CH_2Ph) and 3.4 eV (ttm_gpAllyl⁺). Irradiation of the intensively yellow coloured solution of (ttm_gpBn)Br with a medium-pressure Hg lamp led to a fast colour change to red, whereupon using GC/MS-measurements 1,2-diphenylethane could be detected as the carbon-carbon coupling product. Quantum chemical calculations showed, that the guanidiny groups turn the pyridine into a strong electron donor, which leads to a weakening of the N-C bond compared to free pyridine. The reaction follows a radical pathway at which the rate-determining step is the cleavage of the N-C bond ($k = 0.23 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}$). While analogue irradiation of a solution of (ttm_gpAllyl)Br led to a rapid formation of the coupling product 1,5-hexadiene, the reaction with (ttm_gpMe)I proceeded much slower. By addition of a further equivalent of alkylhalide to the solution of the *N*-alkylpyridinium salt the yield of the carbon-carbon coupling product can be increased to up to 60 %.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung des neuen Guanidinylfunktionalisierten Aromaten (GFA-4) 2,3,5,6-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)pyridin (ttmgp) sowie dessen Koordinationschemie, die Funktionalisierung am Pyridinstickstoffatom und die daraus resultierende Photochemie. Bei ttmgp handelt es sich um eine starke Stickstoffbase, deren $pK(BH^+)$ -Wert (24.6 in CH_3CN) mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen bestimmt werden konnte. Die Untersuchung des Redoxverhaltens erfolgte sowohl durch Cyclovoltammetrie als auch mit chemischen Oxidationsmitteln. Das Halbstufenpotential des reversiblen Zweielektronenübergangs bezogen auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ liegt bei -0.75 V, und ein weiterer reversibler Einelektronenübergang tritt bei +0.86 V auf. Infolge der chemischen Oxidation mit Iod oder Brom trat eine Substitution des aromatischen Protons auf und die Aromatizität des Pyridinrückgrats wurde aufgehoben. Die erhaltenen Produkte können am besten als zwei Bisguanidinyllallyl-Einheiten beschrieben werden, welche durch zwei C-C-Einfachbindungen verknüpft sind. Die Umsetzung mit Cu(I)- und Ag(I)-Salzen führte zur Bildung zweikerniger Koordinationsverbindungen, welche vollständig charakterisiert werden konnten und hinsichtlich ihres Redoxverhaltens untersucht wurden.

Mit Hilfe mehrerer Alkylhalogenide und -triflate wurde ttmgp zu den entsprechenden *N*-Alkylpyridiniumsalzen umgesetzt, was eine deutliche Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes von 4.3 eV (ttmgp) zu 3.4 eV (ttmgpMe⁺), 3.5 eV (ttmgpBn⁺) (Bn = CH₂Ph) und 3.4 eV (ttmgpAllyl⁺) zur Folge hat. Die Bestrahlung einer intensiv gelben Lösung von (ttmgpBn)Br mit einer Quecksilberdampf Lampe führte zu einem raschen Farbumschlag nach rot, wobei mittels GC/MS-Untersuchungen 1,2-Diphenylethan als C-C-Kupplungsprodukt nachgewiesen werden konnte. Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass die Guanidiny substituenten das Pyridinrückgrat zu einem starken Elektronendonator machen, was zu einer deutlichen Schwächung der N-C-Bindung im Vergleich zu freiem Pyridin führt. Die Reaktion verläuft über radikalische Zwischenstufen, wobei der homolytische N-C-Bindungsbruch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ($k = 0.23 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}$) darstellt. Während die analoge Bestrahlung einer Lösung von (ttmgpAllyl)Br zu einer raschen Bildung des Kupplungsprodukts 1,5-Hexadien führt, läuft die Reaktion mit (ttmgpMe)I deutlich langsamer ab. Wird der Reaktionslösung ein weiteres Äquivalent Alkylhalogenid zugesetzt, so lässt sich eine Ausbeute des Photo-Kupplungsprodukts von bis zu 60 % erreichen.

Für meine Eltern

*"Die Neugier ist die mächtigste Antriebskraft im Universum,
weil sie die beiden größten Bremskräfte im Universum überwinden kann:
Die Vernunft und die Angst."*

Walter Moers
in „Die Stadt der träumenden Bücher“

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2010 bis März 2014 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation	1
2.	Kenntnisstand	3
2.1	Guanidine	3
2.1.1	Basizität der Guanidine	5
2.1.2	Koordinationschemie der Guanidine	7
2.1.3	Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten (GFA)	11
2.2	Photochemie von Pyridiniumsalzen	14
2.2.1	Photochemische Anwendung von <i>N</i> -Alkoxy- <i>N</i> -Alkylpyridiniumsalzen in der organischen Synthese	14
2.2.2	Stabilität der <i>N</i> -Alkoxy- und <i>N</i> -Alkyl-Bindung	16
2.3	Kupplungsreaktionen zwischen Kohlenstoffatomen	18
2.4	Photochemische C-C-Kupplungen	20
3.	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Synthese und Charakterisierung von ttmgp	23
3.1.1	Synthese von ttmgp	23
3.1.2	Charakterisierung von ttmgp	25
3.1.3	Untersuchung der basischen Eigenschaften	28
3.1.4	Untersuchung des Redoxverhaltens	32
3.2	Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen	40
3.2.1	[ttmgp(CuBr) ₂] und [ttmgp(CuI) ₂]	40
3.2.2	Oxidation von [ttmgp(CuBr) ₂] und [ttmgp(CuI) ₂]	43
3.2.3	[ttmgp(CuCN) ₂] und [ttmgp(AgCN) ₂]	50
3.2.3.1	[ttmgp(CuCN) ₂]	50
3.2.3.2	[ttmgp(AgCN) ₂]	54

3.2.3.3	Oxidationsversuche von [ttm ₂ gp(CuCN) ₂] und [ttm ₂ gp(AgCN) ₂].....	57
3.2.4	Synthese zweikerniger Cu(II)-Komplexe	57
3.3	Funktionalisierung am Pyridinstickstoff	59
3.3.1	Alkylierung der Cu(I)-Komplexe	59
3.3.2	Alkylierung von ttm ₂ gp.....	60
3.3.2.1	Methylierung von ttm ₂ gp	61
3.3.2.2	Benzylierung von ttm ₂ gp	71
3.3.2.3	Allylierung von ttm ₂ gp	80
3.3.2.4	Weitere Alkylierungsversuche	84
3.3.2.4	Umsetzung der alkylierten Liganden mit Cu(I)-Salzen	86
3.4	Metallfreie C-C-Kupplungsreaktionen mittels tetraguanidinylligand- funktionalisierter Pyridinderivate und Licht.....	88
3.4.1	UV/Vis-Kinetiken	91
3.4.2	GC/MS-Untersuchungen.....	96
3.4.3	Einfluss des Lösungsmittels.....	99
3.4.4	Untersuchung des Reaktionsmechanismus	101
4.	Zusammenfassung	107
5.	Experimenteller Teil.....	111
5.1	Allgemeine Informationen	111
5.2	Reagenzien und Lösungsmittel:.....	114
5.3	Synthese des Liganden	115
5.3.1	Synthese von 2,6-Diamino-,3,5-dinitro-pyridin	115
5.3.2	Synthese von 2,3,5,6-Tetraaminopyridin.....	117
5.3.3	Synthese von ttm ₂ gp	118
5.4.	Synthese von [ttm ₂ gpH ₄] ⁴⁺ 4Cl ⁻	121
5.5.	Oxidationsreaktionen	123

5.5.1	Oxidation von ttmgp mit Iod in CH ₂ Cl ₂	123
5.5.2	Oxidation von ttmgp mit Iod in CH ₃ CN.....	124
5.5.3	Oxidation von ttmgp mit Brom.....	126
5.6	Synthese der Komplexe.....	128
5.6.1	Synthese von ttmgp(CuBr) ₂	128
5.6.2	Synthese von ttmgp(CuI) ₂	130
5.6.3	Synthese von ttmgp(CuBr ₂) ²⁺ CuBr ₄ ²⁻	132
5.6.4	Oxidation von ttmgp(CuI) ₂	133
5.6.5	Synthese von ttmgp(CuCN) ₂	135
5.6.6	Synthese von ttmgp(AgCN) ₂	137
5.6.7	Synthese von Cu(II)-Komplexen.....	139
5.7	Alkylierung am Pyridinstickstoffatom.....	142
5.7.1	Umsetzung von ttmgp(CuI) ₂ mit Methyljodid.....	142
5.7.2	Synthese von (ttmgpMe)I.....	143
5.7.3	Synthese von (ttmgpMe)OTf.....	145
5.7.4	Synthese von (ttmgpBn)Br.....	147
5.7.5	Oxidation zu (ttmgpBn)(I) _{1.5} (I ₃) _{0.5} Br.....	149
5.7.6	Synthese von (ttmgpAllyl)Br.....	151
5.7.7	Synthese von [(ttmgp) ₂ (<i>p</i> -Xylol)]Br.....	153
5.7.8	Umsetzung von ttmgp mit (6-Bromo-1-oxohexyl)ferrocen.....	154
5.8	Komplexierung von (ttmgpMe)I bzw. (ttmgpMe)OTf.....	156
5.8.1	Synthese von [(ttmgpMe)(CuBr) ₂]I.....	156
5.8.2	Synthese von [(ttmgpMe)(CuI) ₂]I.....	157
5.8.3	Synthese von [(ttmgpMe)(CuI) ₂]OTf.....	158
5.8.4	Umsetzung von (ttmgpMe)OTf mit CuCN.....	159
5.8.5	Umsetzung von (ttmgpBn)Br mit CuI.....	160

6.	Formelanhang.....	161
7.	Literaturverzeichnis.....	165
8.	Kristallstrukturdaten	173
9.	Tabellenanhang.....	183
	Publikationen	189

Verzeichnis der Abkürzungen und Konventionen

Å	Ångström $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$
abs.	absolut
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
btmgb	1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyI)-benzol
btmgn	1,8-Bis(<i>N,N, N',N'</i> -tetramethylguanidinyI)-naphthalin
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CV	Cyclovoltammetrie
COSY	Correlated Spectroscopy
δ	chemische Verschiebung im NMR [ppm]
DEPT	distorsionless enhancement by polarisation transfer
DFT	Dichtefunktional-Theorie (<i>engl.</i> : density functional theory)
DMAN	1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
EI ⁺	Elektronenionisation
ESI	Elektronensprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
exp.	Experimentell
FAB ⁺	Fast Atom Bombardement
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferroceniumion
GCE	Glaskohlenstoffelektrode
gef.	gefunden
GFA	GuanidinyI-funktionalisierte Aromaten (<i>engl.</i> : guanidinyI-functionalized aromatic compound)
h	Stunde(n) (<i>engl.</i> : hour(s))
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
HR	Hochauflösend (<i>Engl.</i> : high resolved)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
htmgt	2,3,6,7,10,11-Hexakis(<i>N,N,N',N'</i> -TetramethylguanidinyI)-triphenylen
Hz	Hertz
IR	Infrarot

J	Kopplungskonstante im NMR [Hz]
L	Ligand
λ	Wellenlänge [nm]
M	Molarität / mol l ⁻¹
M ⁺	Molekülionenpeak
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minuten
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladungseinheit
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie (<i>engl.</i> : Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie)
PA	Protonenaffinität
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Py	Pyridin
R	Rest
RT	Raumtemperatur
SCE	gesättigte Kalomelektrode (<i>engl.</i> : Saturated Calomel Elektrode)
tdmegb	1,2,4,5-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -dimethylethylenguanidinyl)-benzol
tdmegn	1,4,6,8-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -dimethylethylenguanidinyl)-naphthalin
theor.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TMG	Tetramethylguanidin
TTF	Tetrathiafulvalen
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)benzol
ttmgbn	4,4',5,5'-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)-binaphthyl
ttmgn	1,4,6,8-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)-naphthalin
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)pyridin
UV	Ultraviolett
u	Atomare Masseneinheit (<i>engl.</i> : unified atomic mass unit)
Vis	sichtbar (<i>engl.</i> : visible)
ZPVE	Nullpunktsschwingungsenergie (<i>engl.</i> : zero-point vibrational energy)

1. Einleitung und Motivation

Redoxaktive organische Moleküle, die in zwei oder mehr Oxidationsstufen vorliegen können, gewinnen immer mehr an Bedeutung als Bausteine von Funktionsmaterialien. Zu den wichtigsten Vertretern dieser Verbindungsklasse gehören Tetrathiafulvalen (TTF) und dessen Derivate, die in chemischen Sensoren und molekularen Schaltern zum Einsatz kommen.¹ Zudem werden redoxaktive organische Moleküle als Liganden in katalytischen Reaktionen verwendet, wobei die Redoxprozesse im Gegensatz zu klassischen Metallkomplexen am Liganden stattfinden, sodass die d-Elektronenkonfiguration am Metall erhalten bleibt.^{2,3} Der Großteil der bekannten redoxaktiven Liganden liegt neutral oder negativ geladen vor, was sich darauf zurückführen lässt, dass in Folge der Oxidation die Lewis-Basizität abnimmt. Die Nukleophilie reicht im Anschluss daran bei den meisten Ligandensystemen nicht mehr aus um eine Bindung zum Metall auszubilden. Es gibt bisher nur wenige literaturbekannte Beispiele kationischer redoxaktiver Liganden, wie das 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dikation, welches leicht ein oder zwei Elektronen aufnehmen kann.⁴

Die Arbeitsgruppe *Himmel* beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften guanidinylfunktionalisierter Aromaten (GFA-*n*, *n* = Anzahl der Guanidinyleinheiten).^{5,6,7} Es handelt sich hierbei um redoxaktive Liganden, die auch in Folge ihrer Oxidation nicht die Fähigkeit verlieren, starke Ligand-Metall-Bindungen einzugehen. Als erster guanidinylfunktionalisierter Aromat konnte 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)benzol (ttmgb) hergestellt werden, von dem diverse zweikernige Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe bekannt sind, in denen der Ligand in ein- oder zweifach oxidiert Form vorliegt.^{8,9} Die Umsetzung des dinuklearen Komplexes [ttmgb(CuI)₂] mit Iod führte zur Bildung des metastabilen Koordinationspolymers {[ttmgb(CuI)₂][I₃]₂]_n, in dem der Ligand die Oxidationszahl +II aufweist und welches eine relativ kleine Bandlücke von 1.05 eV besitzt. Die elektronische und geometrische Struktur der GFA-*n* kann durch Variation des aromatischen Rückgrats und elektronenziehende oder -schiebende Substituenten an den Guanidinygruppen oder am aromatischen Grundgerüst abgestimmt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die neue GFA-4-Verbindung 2,3,5,6-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)pyridin (ttmgp) vorgestellt, die hinsichtlich ihrer basischen Eigenschaften sowie der Redoxchemie eingehend untersucht werden

sollte. Ausgehend davon sollten erste dinukleare Koordinationsverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden, sowie die auftretende Photochemie im Zuge der Alkylierung des Liganden am Stickstoffatom des Pyridinrückgrats mit Hilfe von Alkylhalogeniden und -trifaten untersucht werden.

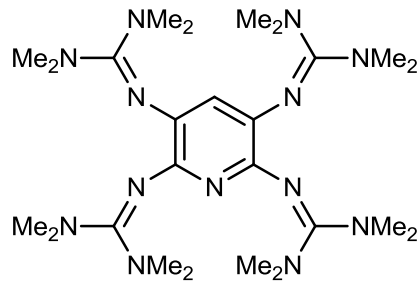


Abbildung 1: Lewis-Struktur des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten neuen GFA-4 ttmgp.

2. Kenntnisstand

2.1 Guanidine

Der einfachste Vertreter dieser Stoffgruppe ist das unsubstituierte Guanidin. Es handelt sich dabei um das Iminoderivat des Harnstoffs, das erstmals 1861 von A. Strecker beim oxidativen Abbau des im Guano vorkommenden Guanins erhalten wurde.¹⁰ Man findet es in der Natur als Baustein im Streptomycin und im Saft der Zuckerrübe.¹⁰ Die Imin- und die zwei Aminogruppen der charakteristischen CN_3 -Grundeinheit sind über das quartäre Kohlenstoffatom mesomeriestabilisiert. Es bildet sich ein delokalisiertes π -System, bei dem alle drei Stickstoffatome zur Konjugation befähigt sind. Man spricht hier auch von Kreuz-Konjugation oder einem Y-delokalisierten Hetero- π -System (Abbildung 2).^{11,12,13,14}

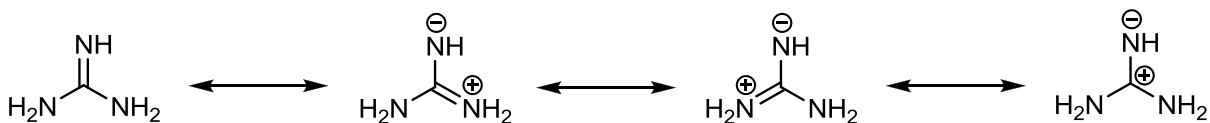


Abbildung 2: Mesomeriestabilisierung des Guanidins

Bei vielen Naturstoffen handelt es sich um Guanidinderivate. Das wichtigste Beispiel ist wohl die proteinogene Aminosäure Arginin.¹⁵ Diese Aminosäure und Argininosuccinat spielen eine wichtige Rolle im Harnstoffzyklus und somit bei der Entgiftung des durch Stoffwechselprozesse gebildeten Ammoniaks. Arginin ist auch an der Biosynthese von Kreatinphosphat beteiligt, welches in Muskelzellen kurzfristig Energie bereitstellt. Nach seiner Metabolisierung wird es mit dem Harn als Kreatinin ausgeschieden. Unter physiologischen Bedingungen liegen Guanidine aufgrund der Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations fast ausschließlich in protonierter Form vor und tragen so maßgeblich zur Solvatisierung von Naturstoffen bei.

Guanidinderivate werden für die Herstellung von Flammenschutzmitteln, Fungiziden und Harzen eingesetzt. Zudem leiten sich vom Guanidin eine Reihe von Sprengstoffen, wie Guanidiniumnitrat, Nitroguanidin und Tetrazen, ab.¹⁶

Die *syn-anti*-Isomerisierung führt bei azyklischen, substituierten Guanidinderivaten bei höheren Temperaturen zu einer Äquivalenz der NMR-Signale. Dies lässt sich einerseits durch einen Inversionsmechanismus über das sp^2 -hybridisierte N-Atom und andererseits durch eine Rotation um die C=N-Doppelbindung erklären (Abbildung 3).¹⁷

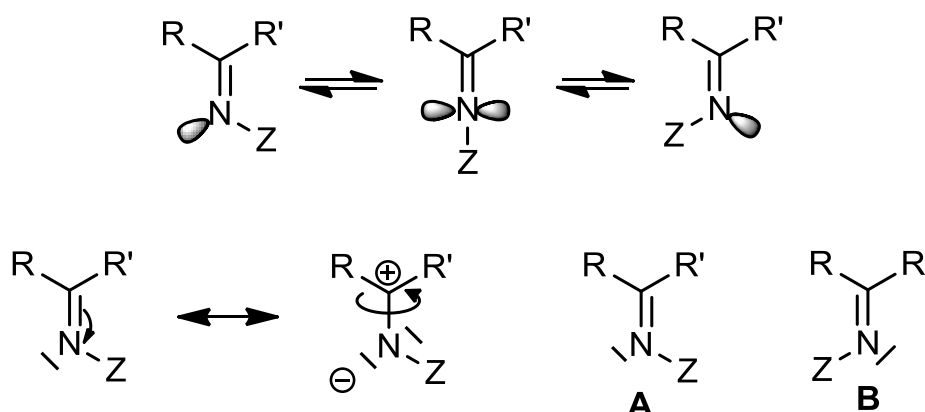


Abbildung 3: *Syn-anti*-Isomerisierung der Guanidine.

In Abhängigkeit vom Substituenten kann eine Inversion erfolgen (Abbildung 7, obere Zeile). Dabei ändert sich die Hybridisierung des Stickstoffatoms von sp^2 über sp wieder zu sp^2 . Der C-N-Z-Bindungswinkel nimmt zwischenzeitlich einen Wert von 180° an. Das Orbital, indem sich das freie Elektronenpaar befindet, hat im linearen Übergangszustand reinen p-Charakter (*in plane*-Isomerisierung). Donorsubstituenten bewirken eine zusätzliche Mesomeriestabilisierung des Übergangszustandes und begünstigen dadurch diesen Mechanismus.

In Gegensatz dazu bleibt bei der Rotation die sp^2 -Hybridisierung und damit auch der Bindungswinkel C-N-Z erhalten. Es kommt zu einer Polarisierung der C=N-Doppelbindung, wobei das Stickstoffatom eine negative Ladung aufweist. Dies ermöglicht dem Substituenten Z die Rotation auf einer Kreisbahn um die C-N-Bindungsachse. Man spricht hier auch von einer *out of plane*-Isomerisierung (Abbildung 7, untere Zeile).

Untersuchungen von Kessler und Leibfritz zeigten, dass der Substituent Z am Imino-Stickstoff die Geschwindigkeit der Isomerisierungsprozesse beeinflusst.¹⁸ In der Reihenfolge $OCH_3 \cong N(CH_3)_2 < \text{Alkyl} < \text{Aryl} < \text{Acyl}$ nimmt diese zu. Durch die Konjugation der C=N-Doppelbindung mit dem Aryl- bzw. Acylrest verringert sich die

Aktivierungsbarriere für die Inversion so stark, dass die Isomerisierung im Sinne der NMR-Zeitskala bereits bei Raumtemperatur häufig erfolgt. Für die Methylprotonen ist nur ein gemittelt Resonanzsignal erkennbar. Ein „Einfrieren“ der *syn-anti*-Isomerisierung kann erreicht werden, indem die Temperatur erniedrigt wird. So können im NMR-Spektrum zwei Signale beobachtet werden.^{19,20,21}

2.1.1 Basizität der Guanidine

Guanidine sind sehr starke organische Basen. Die konjugierte Säure des Guanidinium-Kations hat einen $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 13.6 (in H_2O). Die Protonierung erfolgt am Imino-Stickstoffatom und führt zur Ausbildung eines symmetrischen, stark mesomeriestabilisierten Guanidiniumkations. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die NH_2 -Gruppen völlig symmetrisch angeordnet sind (Abbildung 4).²²

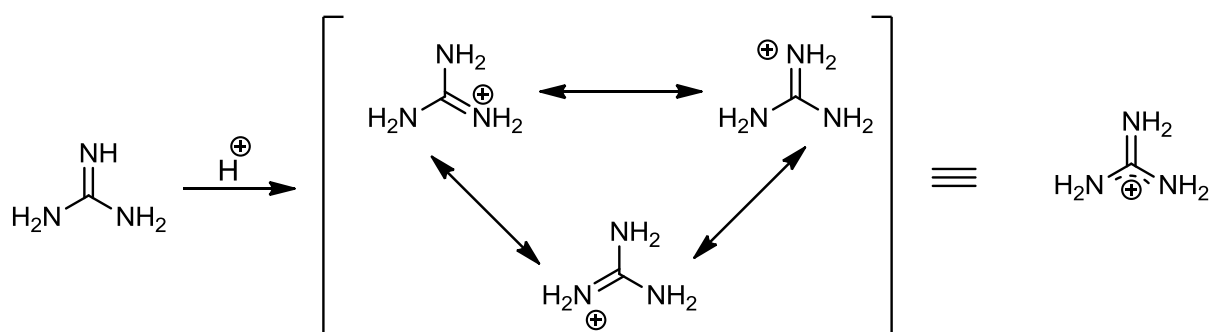


Abbildung 4: Mesomeriestabilisierung des Guanidinium-Kations.

Durch die Einführung anderer Substituenten wird die Basizität der Guanidine maßgeblich beeinflusst. Wird eines der Protonen des Guanidins durch einen anderen Rest wie Methyl, Aryl oder Acyl ersetzt, so verringert sich der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert der entstehenden Verbindung auf 13.4 (Me), 10.8 (Ar), 8.2 (Ac). Dies kann man darauf zurückführen, dass die Resonanzstrukturen des konjugierten Kations nicht mehr äquivalent sind. Werden mehrere Protonen durch Methylgruppen substituiert, so kann diesem Effekt entgegengewirkt werden und im Fall des Pentamethylguanidins übertrifft die Basizität sogar die des Guanidins. Der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert der korrespondierenden

Säure beträgt 15.6 (in H₂O).^{23,24,25} Die als Barton-Basen bezeichneten Pentaalkylguanidine mit voluminösen Alkylresten werden in der präparativen Chemie vielfach als Hilfsbasen verwendet.²⁶

Wird das System um eine zweite oder mehrere Guanidineinheiten erweitert, so erhöht sich dessen Basizität deutlich und übertrifft sogar die Basizität klassischer Protonenschwammverbindungen. Bei ihnen handelt es sich generell um aromatische Diamine, deren Stickstoffzentren so orientiert sind, dass eine Protonierung zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke führt, welche zusätzlich durch hydrophobe Gruppen abgeschirmt ist. Als erstes Beispiel eines Protonenschwamms beschrieb Alder *et al.* 1968 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN).²⁷ Es besitzt einen $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 18.2 in Acetonitril (Abbildung 5). Die erhöhte Basizität beruht darauf, dass sich in der neutralen Diaminoverbindung, die freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Stickstoffatome stark abstoßen, was zu einer Destabilisierung führt. Diese sterische Spannung wird in Folge der Protonierung abgebaut. Zudem ermöglicht die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung eine Delokalisierung der positiven Ladung.²⁸

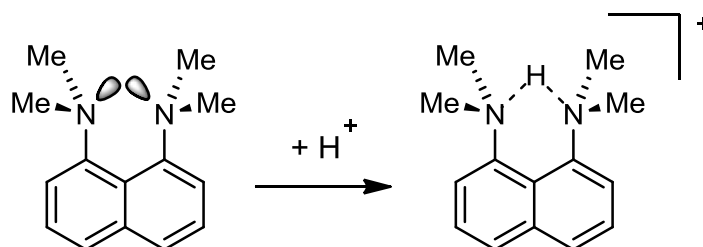


Abbildung 5: Protonierung von DMAN.

Bei Bisguanidinen, in denen die Guanidiny substituenten in räumlicher Nähe zueinander stehen, führen die elektronenreichen Imingruppen zu einer Verstärkung dieses Effekts. Zudem weisen sie, im Gegensatz zu entsprechenden Diaminen, eine hohe kinetische Aktivität in Protonenaustauschprozessen auf. Daher zählt man die Bisguanidine zu einer neuen Generation der Protonenschwammverbindungen und bezeichnet sie als organische Superbasen.^{29,30,31} Abbildung 6 zeigt einige Guanidine und deren experimentell oder theoretisch bestimmte $pK(\text{BH}^+)$ -Werte (beides in CH₃CN).^{29,32,33,34,35,36,37}

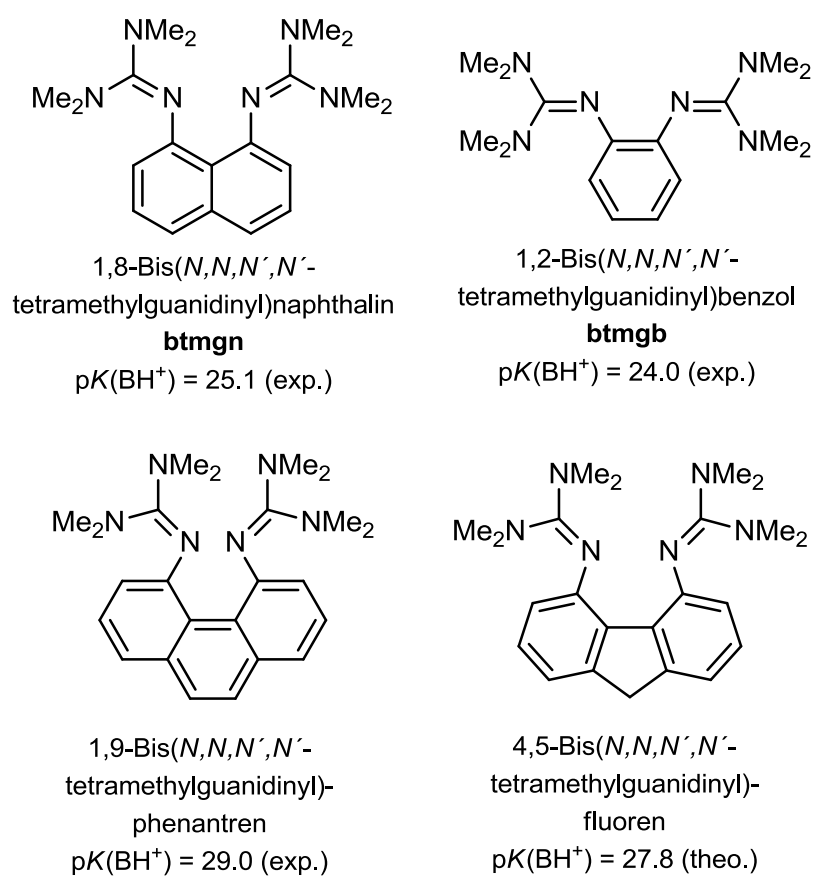


Abbildung 6: Einige Bisguanidin-Protonenschwämme mit den zugehörigen $pK(BH^+)$ -Werten.

2.1.2 Koordinationschemie der Guanidine

Metallkomplexe werden in vielen Bereichen als Katalysatoren eingesetzt. Da die Eigenschaften der Katalysatoren auch von der Natur der Liganden abhängen, wird intensiv an der Entwicklung neuer Liganden geforscht. Bei Guanidinen handelt es sich um superbasische neutrale N-Donorliganden, die an viele Metalle koordiniert werden können. Die Koordination erfolgt fast ausschließlich über das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffs³. Obwohl Longhi *et al.*³⁸ bereits 1965 eine Reihe von Komplexen von Tetramethylguanidin (TMG) an Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ni(II) und Cr(III) darstellen konnten, besteht erst seit wenigen Jahren reges Interesse an der Synthese neuer Guanidinliganden.³⁹

In der Koordinationschemie haben sich vor allem mehrzählige Liganden bewährt, da mit ihnen aufgrund des Chelat-Effekts besonders stabile Komplexe entstehen. Bei

verbrückten Bis-Guanidin-Liganden wird diese Stabilisierung durch die Delokalisierung im Liganden noch vergrößert. Henkel *et al.*⁴⁰ entwickelten einen Bis-tetramethylguanidin-Liganden der über eine Propylgruppe verbrückt ist (Abbildung 7).

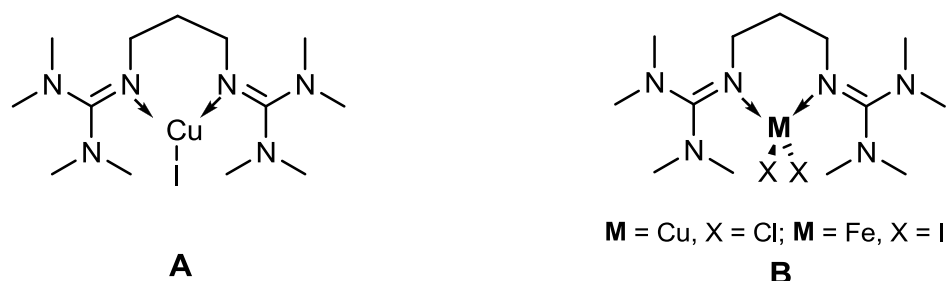


Abbildung 7: von Henkel *et al.* synthetisierte Bis-Guanidin-Komplexe.

Während der Cu(I)-Komplex **A** eine trigonal-planare Konformation aufweist, sind Cu(II) und Fe(II) tetraedrisch koordiniert. Der durch die Komplexbildung am Metall gebildete Sechsring nimmt eine Sesselkonformation ein, wie man aus den Röntgenstrukturdaten entnehmen kann.

Der von Kuhn *et al.* entwickelte Palladiumchlorokomplex mit einem 2-zähligen dimethylimidazolium-substituierten Ethylendiaminderivat weist wie erwartet eine quadratisch-planare Konformation auf (Abbildung 8).⁴¹

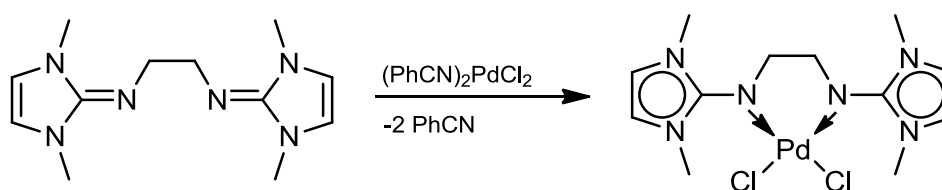


Abbildung 8: Bis-Guanidin-Palladiumkomplex.

Auch Tris-Guanidine konnten an Metalle koordiniert werden. Wird als Spacer Tris-(2-aminomethyl)-amin eingesetzt, so erfolgt die Koordination von $MnCl_2$ an zwei der drei Imin-Stickstoffatome. Das Manganatom liegt tetraedrisch koordiniert vor und die dritte Guanidinfunktion als freie Base. Bei der Verwendung von Tris-(2-aminoethyl)-amin als Brücke, entsteht ein potentiell tripodales System. Die Umsetzung mit $MnCl_2$ liefert das Ionenpaar $[MnCl]^+[Cl]^-$. Das kationische Mn-Atom ist trigonal-bipyramidal durch drei

äquatoriale N_{imin} -Atome koordiniert. Das Brücken-Stickstoffatom und der Chloridligand koordinieren axial. Der analoge Kupfer(I)-Komplex konnte ebenfalls synthetisiert werden (Abbildung 9).⁴²

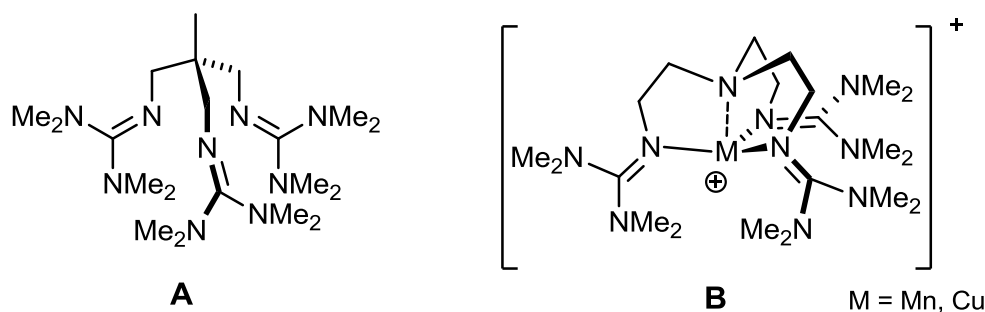


Abbildung 9: Zweizähniger Tris-Guanidin-Ligand **A** und Tripodaler Tris-Guanidin-Ligand **B**.

Metallkomplexe mit Guanidin-Liganden wurden in zahlreichen Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt. Von Anders *et al.* wurden chirale Guanidin-Amin-Komplexe entwickelt, die in der asymmetrischen Nitroaldol-Reaktion mit sehr guten Ausbeuten angewendet wurden (Abbildung 10).⁴³ Weiterführende Studien zielen auf die Optimierung der Enantiomerenreinheit ab.

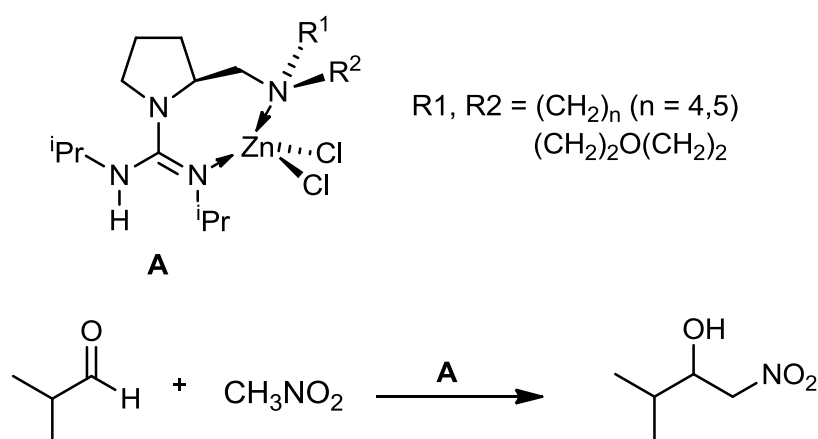


Abbildung 10: asymmetrische Nitroaldol-Reaktion.

Eines der Hauptforschungsgebiete in unserem Arbeitskreis ist die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen der Hauptgruppenelemente Bor- und Gallium. Unter Verwendung des bicyklischen hppH-Liganden konnten neuartige Hydride

dargestellt werden, welche sich katalytisch unter Wasserstoffabspaltung dimerisieren lassen. Dabei entsteht eine elektronenpräzise B-B- bzw. Ga-Ga-Einfachbindung. Sie stellen eine neue Klasse molekularer Wasserstoffspeicher und Wasserstofftransferreagenzien für Hydrierungsreaktionen dar (Abbildung 11).^{44,45}

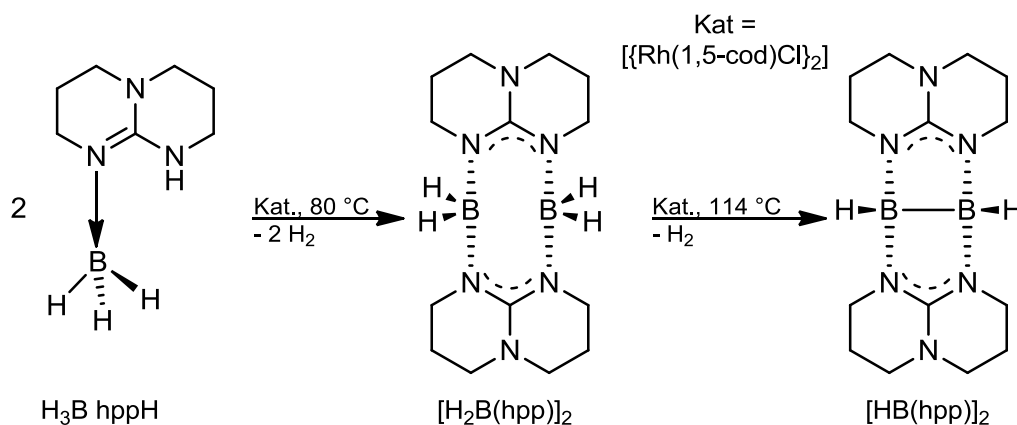


Abbildung 11: Dehydrierung eines guanidin-stabilisierten Borhydrids zu $[\text{HB(hpp)}]_2$.

Die doppeltbasenstabilisierte Diboran(4)-Verbindung $[\text{HB(hpp)}]_2$ zeigt eine vielseitige Folgechemie. So konnte durch Abspaltung eines hydridischen Wasserstoffs durch die Lewisäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ das dikationische Tetraboran hergestellt werden. Untersuchungen zeigen, dass das zunächst gebildete Monokation $[\text{HB(hpp)}_2\text{B}]^+$ spontan zum Dikation $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ dimerisiert (Abbildung 12).⁴⁶

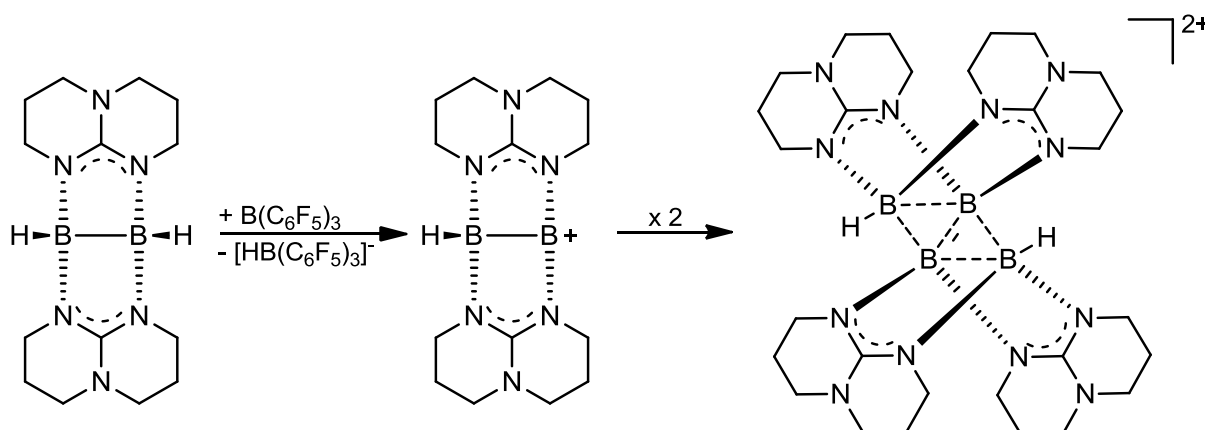


Abbildung 12: Hydridabstraktion und anschließende Dimerisierung zum dikationischen Tetraboran.

2.1.3 Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten (GFA)

In unserem Arbeitskreis konnten erstmals die vierfach Guanidinyl-funktionalisierten Aromaten 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)benzol (**ttmgb**) und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidinyl)benzol (**tdmegb**) synthetisiert werden.^{8,47} DFT-Rechnungen auf Basis einer von Kovačević und Maksić entwickelten Methode wurden herangezogen um ihre Basizität abzuschätzen.⁴⁸ Hierzu wurden durch quantenchemische Rechnungen die Protonenaffinitäten (*PA*) in Acetonitril bestimmt und gegen experimentell bekannte $pK(\text{BH}^+)$ -Werte verschiedener Stickstoffbasen aufgetragen. Daraus ergibt sich folgende empirisch bestimmte lineare Beziehung.

$$pK(\text{BH}^+) = 0.4953 \cdot PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7 \quad (\text{Gl.1.1})$$

Hierbei hat sich gezeigt, dass ttmgb und tdmegb vergleichbare Basizitäten aufweisen wie Bisguanidinyl-Systeme (Abbildung 13).^{29,49}

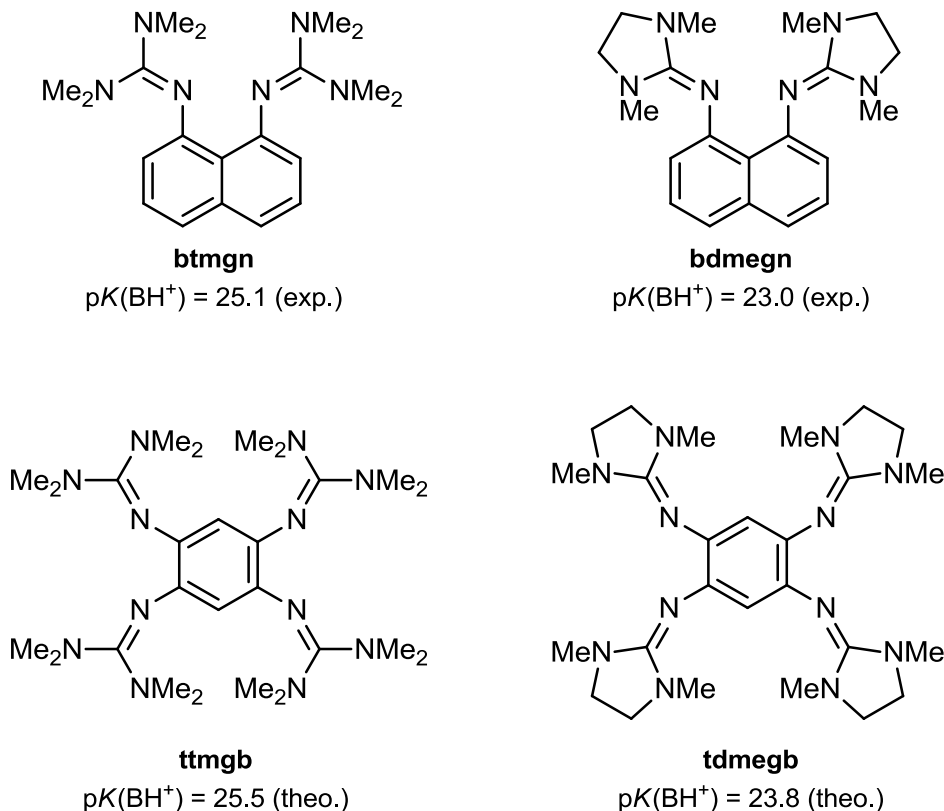


Abbildung 13: Vergleich der $pK(\text{BH}^+)$ -Werte in CH_3CN zwischen Bis- und Tetrakisguanidinen.

Anschließend durchgeführte Untersuchungen des Redoxverhaltens zeigten, dass es sich bei den Verbindungen ttmgb und tdmegb nicht nur um ausgezeichnete Elektronendonoren, sondern auch um redoxaktive Liganden handelt. Die meisten bekannten redoxaktiven Liganden liegen neutral oder negativ geladen vor. Was darauf zurückzuführen ist, dass in Folge der Reduktion die Lewisbasizität und damit auch die Stärke der Metall-Ligand-Bindung zunimmt. Die durch cyclovoltammographische Messungen bestimmten Redoxpotentiale des Zweielektronenübergangs $L \rightarrow L^{2+}$ referenziert auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ in CH_3CN weisen Werte von $E_{1/2} = -0.76$ V (ttmgb) und $E_{1/2} = -0.79$ V (tdmegb) auf. Die Lewisbasizität nimmt zwar durch die Oxidation des Systems ab, jedoch sind diverse zweikernige Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe von ttmgb bekannt in denen der Ligand in ein- oder zweifach oxidiertem Zustand vorliegt (Abbildung 14).^{8,9}

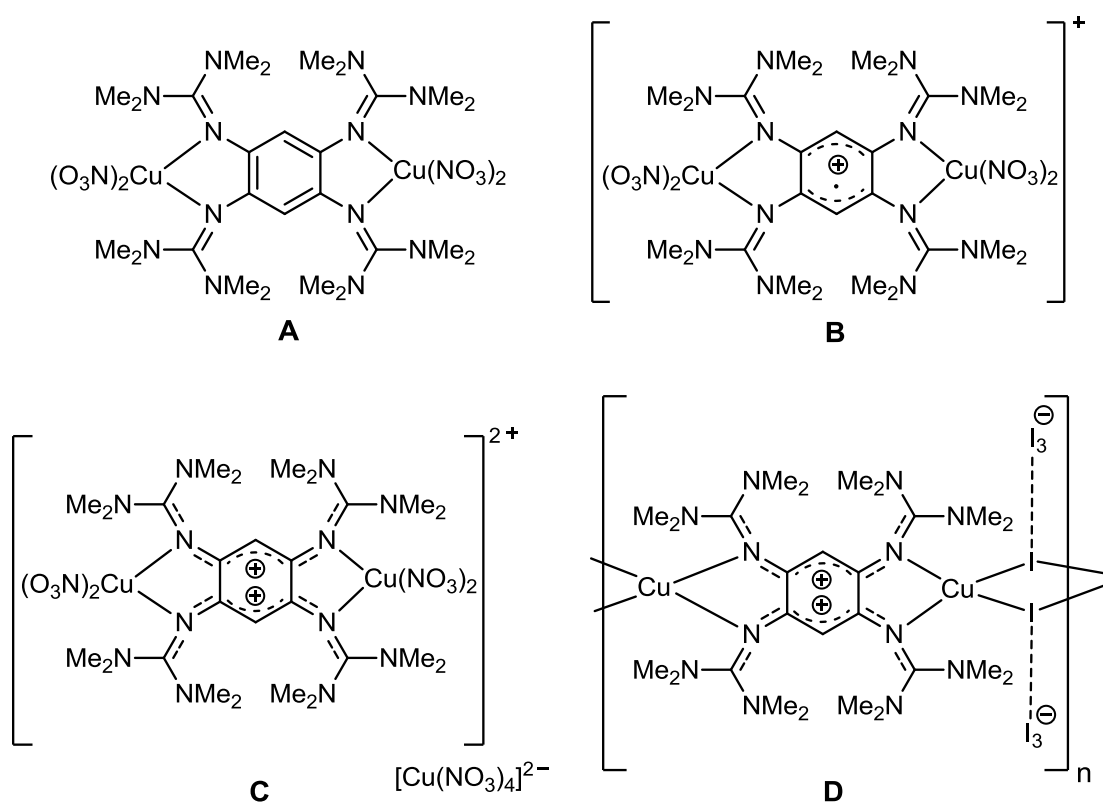


Abbildung 14: Komplexe des ttmgp-Liganden in neutraler (A), einfach (B) und zweifach (C) oxidiertem Zustand mit Cu(II)-Nitrat, infolge der Oxidation von $ttmgp(CuI)_2$ mit Iod entstandenes Koordinationspolymer $\{[ttmgp(CuI)_2][I_3]_2\}_n$ (D).

Aufgrund dessen wurde in unserem Arbeitskreis für die Verbindungsklasse der Guanidine mit mindestens vier Guanidinygruppen und aromatischem Rückgrat der

Begriff der Guanidinyl-funktionalisierten Aromaten (GFA- n) eingeführt. Hierbei steht n ($n \geq 4$) für die Anzahl der Guanidinyleinheiten. Es handelt sich hierbei um redoxaktive Liganden die auch in Folge ihrer Oxidation nicht die Fähigkeit verlieren, starke Ligand-Metall-Bindungen einzugehen.⁵

Setzt man ttmgb mit Cu(I)-iodid um, so bildet sich der zweikernige Cu(I)-Komplex [ttmgb(CuI)₂] indem der Ligand neutral vorliegt. Dieser kann mit Iod zum metastabilen Koordinationspolymer {[ttmgb(CuI)₂][I₃]₂]_n oxidiert werden (Abbildung 14 D).⁹ Der Ligand weist hier die Oxidationszahl +II auf. Diese Verbindung besitzt eine relativ kleine Bandlücke von 1.05 eV. Auch mit Ag(I)-Salzen konnten Koordinationspolymere mit Kettenstruktur und Ag(I)-Ionen als verknüpfende Metallzentren dargestellt werden.^{50,51} Die Verbindungsklasse der GFA- n ermöglicht also einen Zugang zur Gewinnung hochmolekularer Übergangskomplexe in Form eindimensionaler, polymerer, leitender Ketten, welche interessante elektronische Eigenschaften besitzen.

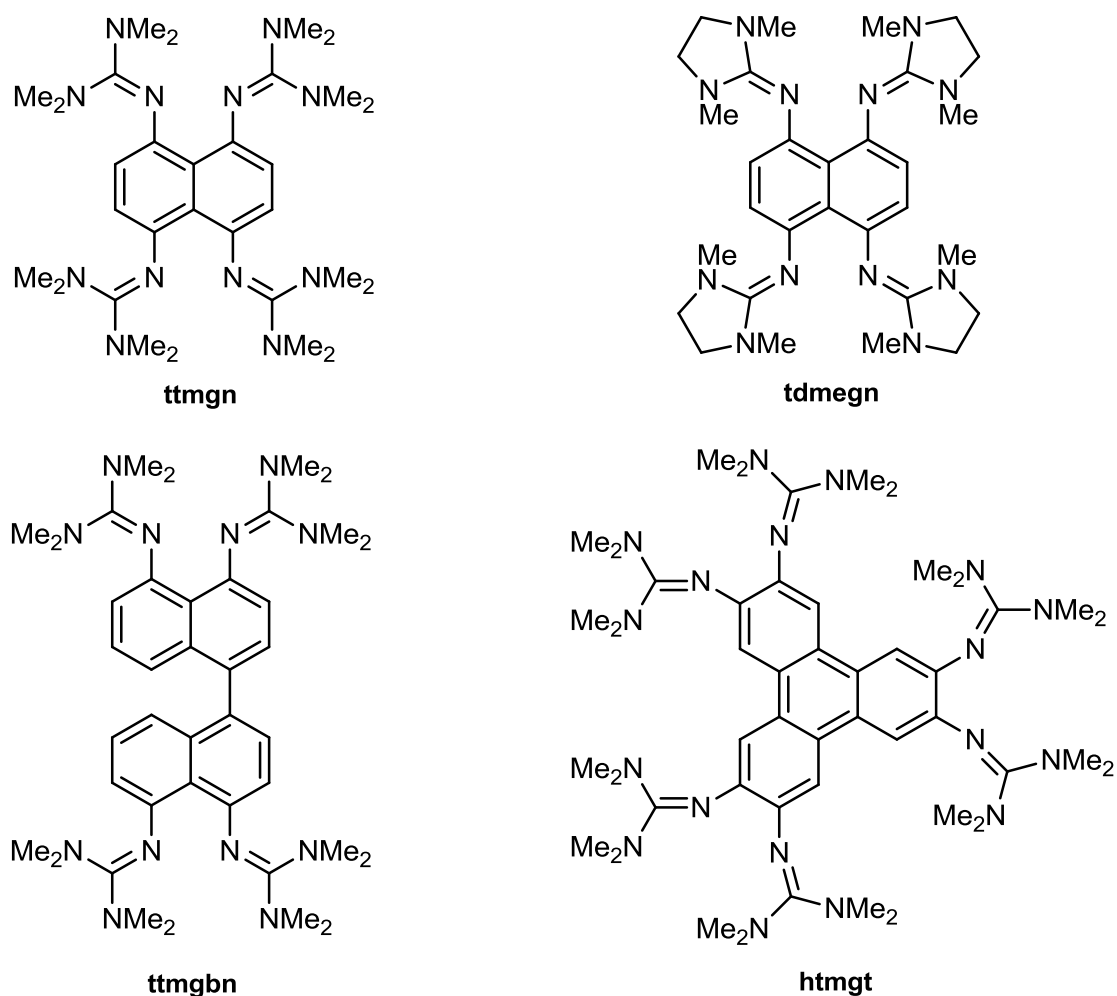


Abbildung 15: Weitere Beispiele für in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte GFA-4-Verbindungen und die erste GFA-6-Verbindung.

Weitere Beispiele in unserem Arbeitskreis synthetisierter GFA-*n* Verbindungen zeigt Abbildung 15. Bei den GFA-4-Verbindungen 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinylnaphthalin (ttmgn), 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidinylnaphthalin (tdmegn) und 4,4',5,5'-Tetrakis(*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinylnaphthalin (ttmgbn) handelt es sich um Protonenschwämme.^{7,52} Die Umsetzung des kationischen Komplexes [ttmgn(BF₂)₂][BF₄] mit I₂ oder Br₂ führte zur Bildung von monoanionischen Polyhalogenidanionen. So konnte unter anderem [Br₅]⁻ stabilisiert werden und erstmals einschließlich der Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden.⁵³ Setzt man ttmgbn mit I₂ oder AgPF₆ um so findet eine oxidative C-C-Kupplung statt, die zur Bildung des analogen Perylenderivates führt. Die Verbindung 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinylnaphthalin) stellt den ersten GFA-6 Liganden dar, dessen Umsetzung mit Cu- bzw. Ag-Salzen einen Zugang zu zweidimensionalen Koordinationspolymeren ermöglichen könnte.⁵⁴

2.2 Photochemie von Pyridiniumsalzen

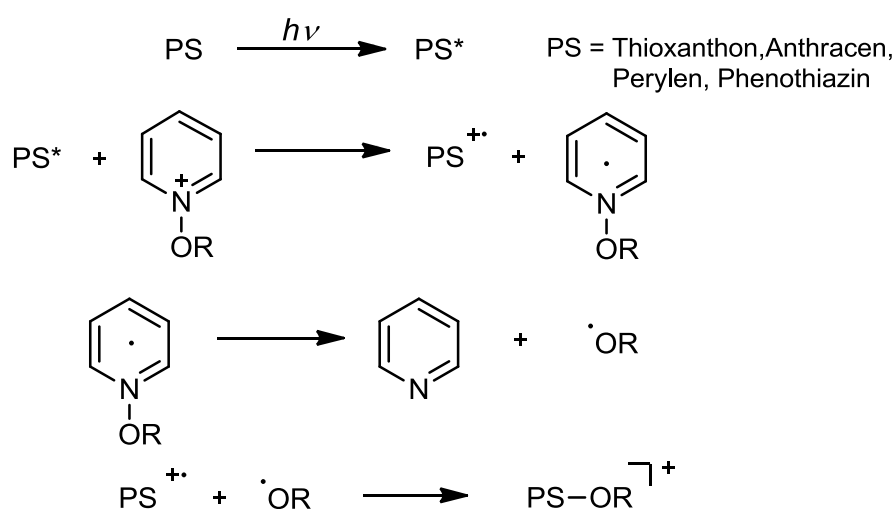
Bei Pyridin handelt es sich um einen Heteroaromaten, dessen verminderte Elektronendichte im Vergleich zum homologen Benzol nukleophile Substitutionsreaktionen begünstigt. Dagegen erfolgt eine Desaktivierung bezüglich elektrophiler aromatischer Substitutionen, welche oftmals nicht oder nur unvollständig ablaufen. So scheitern auch gängige Alkylierungsmethoden wie die Friedel-Crafts-Alkylierung ohne vorherige Aktivierung des Pyridinringgerüsts. Im Gegensatz dazu kann das Pyridinstickstoffatom mit Hilfe von Alkylhalogeniden leicht alkyliert werden. Erfolgt zuvor eine Oxidation zum Pyridin-*N*-Oxid mittels eines Peroxids, so entstehen die analogen *N*-Alkoxy-pyridiniumsalze.⁵⁵

2.2.1 Photochemische Anwendung von *N*-Alkoxy-pyridiniumsalzen in der organischen Synthese

Im Gegensatz zu vielen olefinischen oder acrylischen Monomeren lassen sich Epoxide und Vinylether nicht durch einen direkten radikalischen Mechanismus polymerisieren. Sie werden durch eine kationische Kettenreaktion polymerisiert, wobei *N*-Alkoxy-pyridiniumsalze als Photoinitiatoren Anwendung finden.^{56,57} Dies beruht

darauf, dass *N*-Alkoxy-Pyridiniumsalze in der Lage sind die verwendeten Photosensibilisatoren (PS) unter Aufnahme eines Elektrons zu oxidieren. Dazu muss zuerst ein Charge-Transfer-Komplex gebildet werden, in dem zwischen Donor- und Akzeptor-Molekül π - π -Wechselwirkungen vorliegen. Das *N*-Alkoxy-pyridinylradikal zerfällt schnell zu Pyridin und einem Alkoxyradikal, welches mit dem Radikalkation des Photosensibilisators kombinieren kann. Das so gebildete Kation addiert an ein Epoxid-Monomer wodurch ein kationischer Kettenwachstum ausgelöst wird (Schema 1).

Schema 1:



Eine andere Möglichkeit kationische Polymerisationsreaktionen zu initiieren, ist die direkte Oxidation elektronenreicher, photochemisch erzeugter Radikale durch *N*-Alkoxy-pyridiniumsalze. Die daraus resultierenden Carbokationen fungieren wiederum als Initiatoren des Kettenwachstums (Abbildung 16).

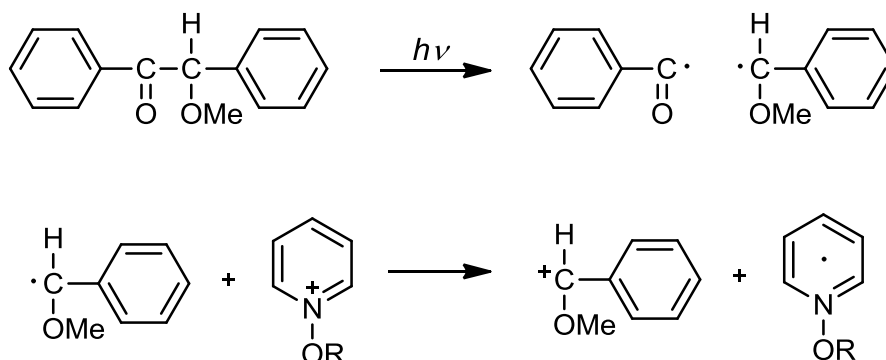
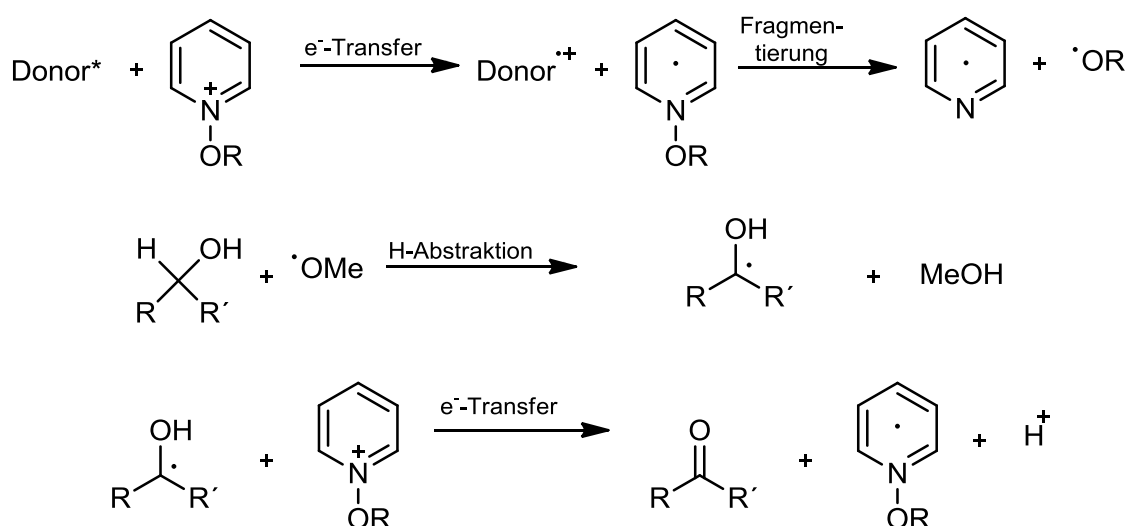


Abbildung 16: Photolyse von Benzoinmethylether und anschließende Reduktion des gebildeten Methoxyphenylradikals zum entsprechenden Carbokation.

Die photochemisch induzierte Reduktion von *N*-Alkoxypyridiniumsalzen mittels angeregter Donoren findet in der organischen Synthese weitere Anwendungen. In Gegenwart eines Alkohols abstrahiert das im Zuge der Bindungsdissoziation gebildete Alkoxyradikal ein Hydrid. Das so entstandene α -Hydroxyradikal wird wiederum, von einem weiteren *N*-Alkoxypyridiniummolekül, zum entsprechenden Keton oxidiert. Infolgedessen entsteht ein neues *N*-Alkoxypyridinylradikal, welches in der Lage ist ein weiteres Alkoholmolekül zum Keton zu oxidieren. Der ursprüngliche Elektronendonator ist nur in katalytischen Mengen vonnöten (Schema 2).^{58,59}

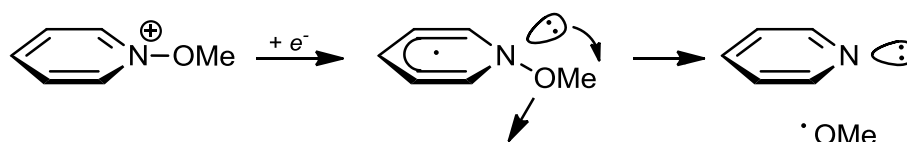
Schema 2:



2.2.2 Stabilität der *N*-Alkoxy- und *N*-Alkyl-Bindung

Der Mechanismus der N-O-Bindungsspaltung der *N*-Alkoxypyridinylradikale wurde von Gould *et al.* intensiv untersucht.^{60,61,62} Diese Bindung wird in Folge der Reduktion aus der Pyridinebene herausgedreht wodurch es zu einer Wechselwirkung zwischen π^* - und α^* -Orbitalen kommt und somit zu einer Destabilisierung der Bindung (Schema 3).

Schema 3:



Auch der Einfluss elektronenziehender und -schiebender Substituenten am Pyridingerüst wurde untersucht. Elektronenschiebende Gruppen vergrößern die Wechselwirkung zwischen den π^* - und α^* -Orbitalen zusätzlich, was eine weitere Destabilisierung des N-Alkoxypyridiniumradikals zur Folge hat. Die Verringerung der Elektronendichte durch Substituenten mit elektronenziehendem Effekt führt dagegen zu einer Erhöhung der Barriere der N-O-Bindungsspaltung.

In der Literatur findet sich eine große Anzahl an *N*-Alkylpyridinylradikalen. Sie sind deutlich stabiler als die analogen Alkoxyverbindungen und ihre Eigenschaften wurden in der Literatur weitreichend untersucht.^{63,64} So gelang Ikegami *et al.* bereits 1967 die Synthese eines stabilen Pyridinylradikals (Abbildung 17). Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass es im Gleichgewicht mit seinen Cyclomeren steht, welche unter Lichtausschluss die Hauptprodukte darstellen.^{65,66,67}

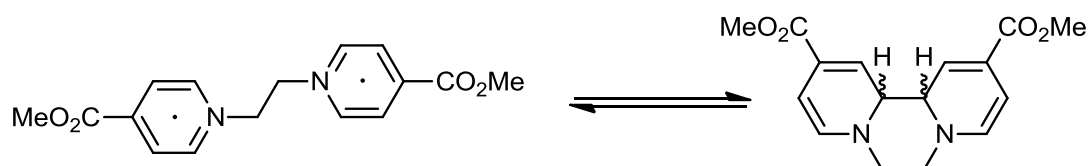


Abbildung 17: Gleichgewicht zwischen dem Diradikal 1,1'-Ethylenbis(4-carbomethoxy-pyridin) und seinen Cyclomeren.

Cyclovoltammographische Untersuchungen zeigten, dass die Reduktion von *N*-Alkylpyridiniumsalzen zu Radikalen in vielen Fällen reversibel abläuft.⁶⁸ Die N-C_{Alkyl}-Bindung bleibt dabei erhalten. Dadurch finden sie im Vergleich zu den analogen Alkoxyverbindungen deutlich weniger Anwendung in der organischen Synthese.

Die Stabilität der N-C_{Alkyl}-Bindung wurde auch bei photochemischen Untersuchungen von Pyridinium-Tetraalkylboraten deutlich. UV/Vis-Spektren dieser Salze zeigten, dass es sich hierbei um Charge-Transfer-Salze handelt. Wird diesen Systemen nun Energie in Form von Licht zugeführt, so wird eine Methylgruppe des Borat-Ions auf den Pyridinring übertragen (Abbildung 18). Die N-C_{Alkyl}-Bindung bleibt auch hier intakt. In einigen Fällen läuft diese Reaktion auch thermisch ab.

Katritzky und Eyley *et al.* haben die Stoß-aktivierte Dissoziation einer Reihe von *N*-Alkylpyridiniumsalze in der Gasphase untersucht.^{69,70} In allen Fällen fand eine hete-

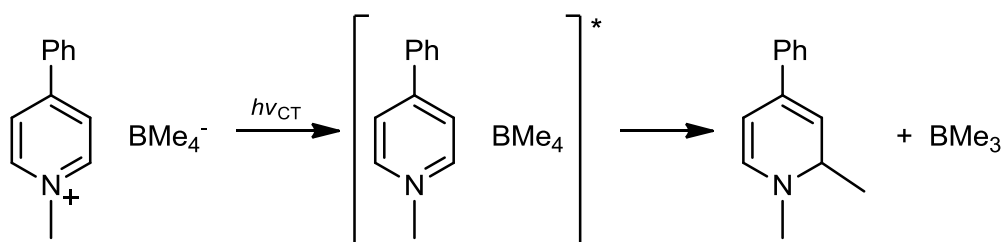


Abbildung 18: Photochemisch angeregte Methylübertragung.

rolytische Bindungsspaltung statt. Dabei entstanden entweder Pyridin und Alkylkationen oder Pyridiniumionen und Alkene (Abbildung 19). Alkylradikale konnten nicht nachgewiesen werden. Gleichzeitig führten sie quantenchemische Rechnungen mit der AM1 (Austin Model 1) Methode durch. Es zeigte sich, dass die Stabilität der N-C_{Alkyl}-Bindung in der Reihe R = Me (410 kJ mol⁻¹) > Allyl (213 kJ mol⁻¹) > Benzyl (172 kJ mol⁻¹) abnimmt. Im Fall des zuerst gebildeten Benzylkations kann eine weitere Umlagerung zum Tropyliumkation stattfinden, wodurch sich die Reaktionsenthalpie auf 126 kJ mol⁻¹ weiter verringert.

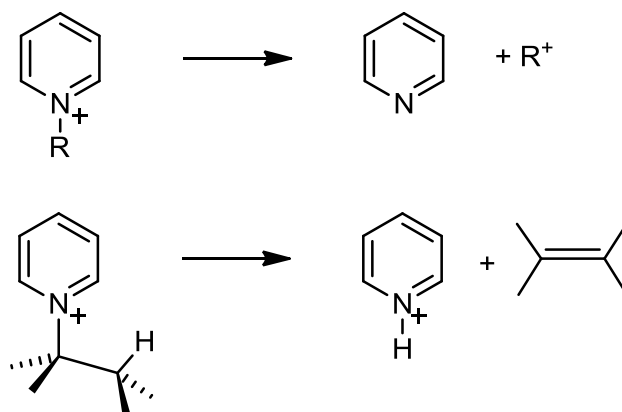


Abbildung 19: Gasphasen Fragmentierung der N-C_{Alkyl}-Bindung.

2.3 Kupplungsreaktionen zwischen Kohlenstoffatomen

Bereits 1854 fand A. Wurtz heraus, dass längerkettige Alkane ausgehend von Halogenalkanen mithilfe von Natrium als Reduktionsmittel hergestellt werden können.⁷¹ Im ersten Schritt reagiert das Halogenalkan mit Natrium unter Bildung eines Natriumorganyls. Das Carbanion greift nun als Nukleophil ein weiteres Halogenalkan

an (Abbildung 20). Auftretende Nebenreaktionen und der stöchiometrische Einsatz von Natrium sind allerdings Faktoren die gegen eine industrielle Nutzung dieser Reaktion sprechen.

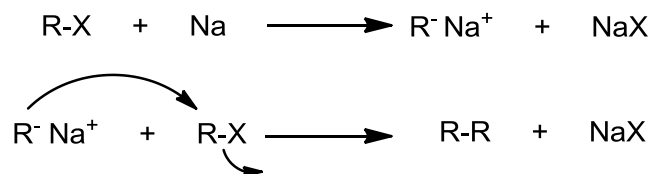


Abbildung 20: Wurtz-Reaktion.

R. Fittig erweiterte diese Synthese 1863 indem er ein Halogenalkan und einen Halogenaromaten in einem inerten Lösungsmittel zum Kreuzkopplungsprodukt umsetzte.^{72,73}

Erst in den 1970er Jahren wurde eine Reihe metallkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen entwickelt, welche die klassischen Kupplungsreaktionen praktisch bedeutungslos gemacht haben.^{74,75,76,77} Als Katalysatoren werden meist Palladium-, Platin- oder Nickel-Komplexe verwendet. Der grundlegende Mechanismus ist bei allen Kreuzkupplungsreaktionen gleich (Abbildung 21).^{78,79}

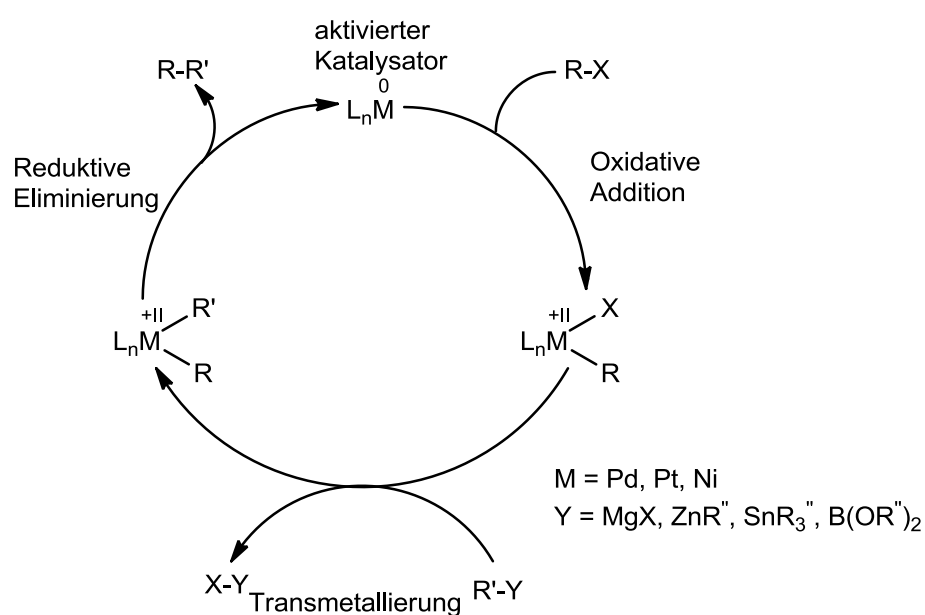


Abbildung 21: Allgemeiner Mechanismus metallkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen.

Zunächst erfolgt eine oxidative Addition eines der beiden Reaktionspartner an das Zentralatom des Katalysators. Im Anschluss daran findet eine Transmetallierung der Organometallverbindung mit dem Katalysator-Substrat-Komplex statt. Im Zuge einer reduktiven Eliminierung wird das Kupplungsprodukt gebildet und der Katalysator in seiner ursprünglichen Oxidationsstufe freigesetzt.

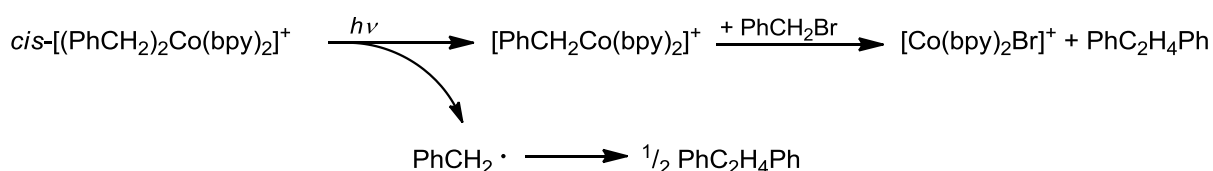
Im Jahr 2010 wurden Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki für ihre Verdienste auf dem Gebiet der organischen Synthesechemie mittels palladium-katalysierter Kupplungen mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^{80,81}

Diese modernen Kreuzkupplungsreaktionen ermöglichen den Zugang zu einer Vielzahl von Naturstoffen, Feinchemikalien und Pharmazeutika.^{82,83,84} Die verwendeten Metalle der Platingruppe sind zwar nur in katalytischen Mengen nötig, jedoch ist ihr Ersatz durch billigere Metalle, oder gar eine metallfreie Kupplungsreaktion wünschenswert.

2.4 Photochemische C-C-Kupplungen

C-C-Bindungsknüpfungen können auch photochemisch durchgeführt werden. So gelang es Tanaka *et al.* Benzylradikale zu 1,2-Diphenylethan zu dimerisieren.^{85,86,87} Dazu wird zuvor die Co-C-Bindung homolytisch gebrochen. Der am Komplex verbliebene Benzyligand kann in der Anwesenheit von Benzylbromid zu einem weiteren Äquivalent 1,2-Diphenylethan reagieren (Schema 4).

Schema 4:



Meyer *et al.* stellte 2011 ein System vor, in dem ein Co-Porphyrin-Komplex an einem halbleitenden TiO₂ Nanokristall verankert wurde. Die Umsetzung mit Benzylbromid führt zur Bildung von Co^{III}-Bn(TCPP)/TiO₂. Durch photochemische Bestrahlung findet eine homolytische Co-C-Bindungsspaltung statt und das entstehende Benzylradikal dimerisiert (Abbildung 22).⁸⁸

Eine weitere Möglichkeit Alkylradikale zu erzeugen stellt die photochemische Homolyse zweikerniger Metallcarbonylkomplexe dar. Im Falle von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ entstehen zwei zum Methylradikal isolobale $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikale, welche in Gegenwart eines Alkylhalogenids ein Halogenradikal abstrahieren (Abbildung 23a).^{89,90} Die dabei erzeugten Alkylradikale dimerisieren im Anschluss daran. Eine analoge Reaktion läuft mit $[\text{cpFe}(\text{CO})_2]_2$ ab (Abbildung 23b).^{91,92}

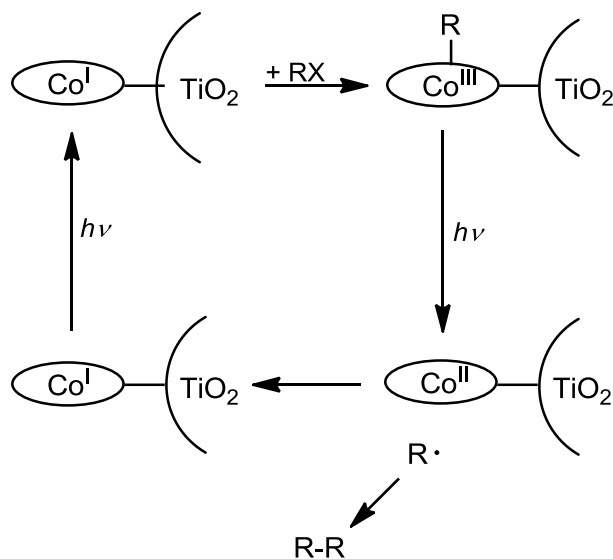


Abbildung 22: Photokatalysierte C-C-Bindungsknüpfung an Metalloporphyrin-TiO₂-Grenzschichten.

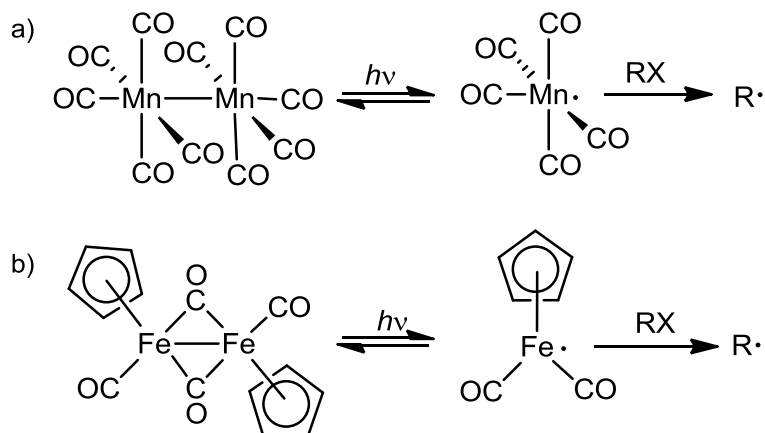


Abbildung 23: Erzeugung von Alkylradikalen mit Hilfe zweikerniger Metallcarbonyle.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung von ttmgp

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese der neuen GFA-4-Verbindung 2,3,5,6-Tetrakis((*N,N,N',N'*-tetramethylguanidanyl)pyridin (ttmgp) und der Untersuchung ihrer Redoxaktivität und ihrer basischen Eigenschaften.

3.1.1 Synthese von ttmgp

2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift⁹³ ausgehend von 2,5-Diaminopyridin hergestellt und anschließend mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid und HCl zum stabilisierten 2,3,5,6-Tetraaminopyridin-Hydrochlorid reduziert (Abbildung 24).

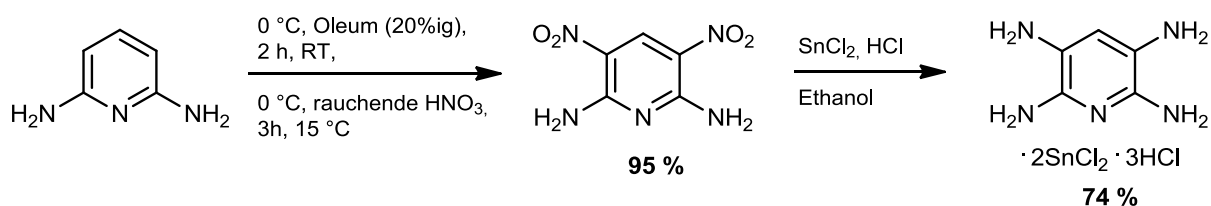


Abbildung 24: Synthese von 2,3,5,6-Tetraaminopyridin.

Das kommerziell erhältliche 2,6-Diaminopyridin wurde im ersten Schritt in 3- und 5-Position nitriert. Das so erhaltene 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin sollte anschließend der Literaturvorschrift folgend bei einem H₂-Druck von 8-12 bar und einer Temperatur von 60 °C mithilfe eines Pd/Aktivkohle-Katalysators zum Tetraaminopyridin reduziert werden. Das so gebildete freie Tetraaminopyridin ist allerdings sehr instabil und oxidationsempfindlich, daher wurde nach einem alternativen Reduktionsmittel gesucht. Hierbei erwies sich Zinnchlorid in HCl als geeignet, da das hiermit gebildete Trihydrochlorid und Zinnchlorid-Addukt des 2,3,5,6-Tetraaminopyridins luftstabil ist. Es konnte in einer Ausbeute von 74 % gewonnen werden.

Durch Umsetzung des 2,3,5,6-Tetraaminopyridin-Trihydro-Dizinnchlorid-Addukts mit aktiviertem Tetramethylharnstoff konnte der ttmgp-Ligand synthetisiert werden (Abbildung 25).

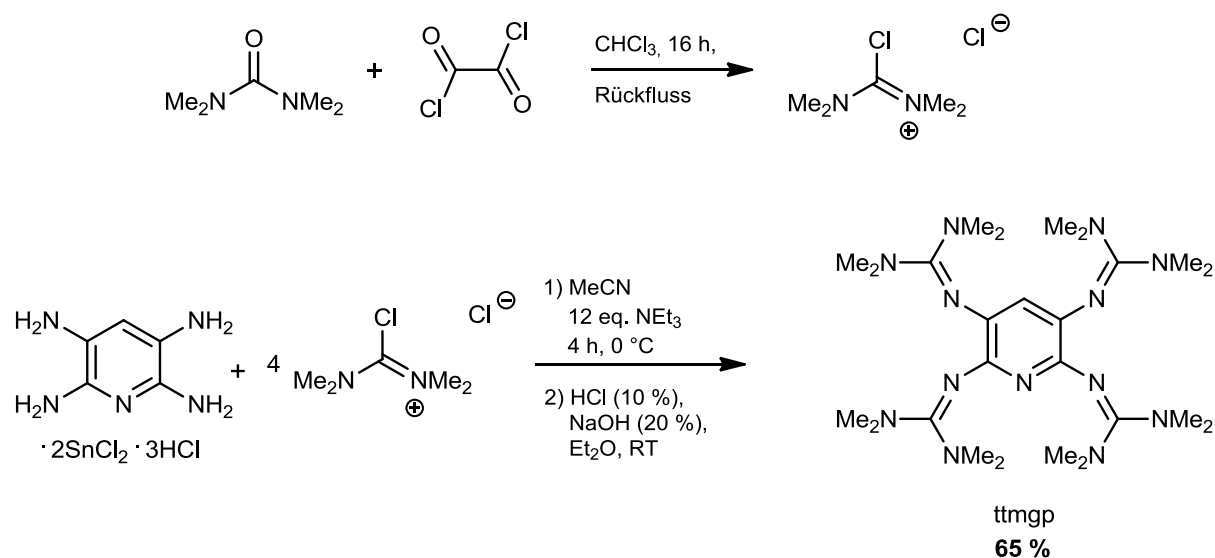


Abbildung 25: Synthese von ttmgp.

Die Aktivierung des *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoffs zum 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiumchlorid erfolgte mit Hilfe von Oxalylchlorid. Der erhaltene farblose Feststoff wurde in CH_3CN gelöst, bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension aus 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und Triethylamin in CH_3CN hinzugegeben und das entstandene Reaktionsgemisch für 4 h bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die überstehende Lösung wurde mittels einer Filterkanüle in einen anderen Schlenkkolben überführt, der orangene Rückstand mehrmals mit eisgekühltem CH_3CN gewaschen und am Vakuum getrocknet. Anschließend wurde er in 10 %iger HCl gelöst und zur Deprotonierung mit 25 %iger NaOH versetzt. Nach Extraktion mit Ether konnte der ttmgp-Ligand als blassgelber Feststoff in 65 %iger Ausbeute erhalten werden. Das Produkt ist in CH_3CN , CH_2Cl_2 und THF gut löslich und als Feststoff nur noch wenig oxidationsempfindlich, sodass es kurze Zeit an Luft gehandhabt werden kann. Aus einer Lösung von ttmgp in Et_2O konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

3.1.2 Charakterisierung von ttmgp

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ttmgp in CD_3CN zeigt bei RT zwei Singulett bei $\delta = 2.62$ ppm und $\delta = 2.64$ ppm für die 48 Methylprotonen und ein Singulett für das aromatische Proton bei $\delta = 5.86$ ppm.

Das Signal der Methylgruppen liegt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN bei $\delta = 39.96$ ppm. Die Signale bei $\delta = 160.16$ ppm und $\delta = 158.94$ ppm können den quartären Kohlenstoffatomen der Guanidinygruppen zugeordnet werden. Die Peaks der aromatischen Kohlenstoffatome findet man bei $\delta = 148.55$, 133.45 und 123.17 ppm.

In Abbildung 26 sind die UV/Vis-Spektren der Verbindung in CH_3CN und Et_2O dargestellt. Das Signal bei 208 nm und die Schultern bei 243 nm (Et_2O) bzw. 253 nm (CH_3CN) werden durch π - π^* -Übergänge des aromatischen Systems hervorgerufen. Zusätzlich werden bei 323 nm und 358 nm (Et_2O) bzw. 331 nm und 360 nm (CH_3CN) zwei sich überlappende Übergänge beobachtet.

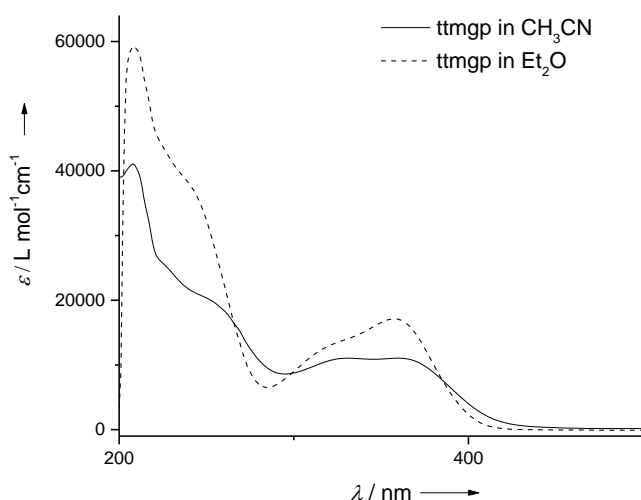


Abbildung 26: UV/Vis-Spektrum von ttmgp in CH_3CN bzw. Et_2O .

Im IR-Spektrum des Liganden findet man die für Guanidine charakteristischen Banden der C=N-Streckschwingungen bei 1608 und 1550 cm^{-1} . Die C-H-Streckschwingungen erscheinen bei typischen Werten von 2997 , 2931 , 2885 und 2804 cm^{-1} . Das Signal bei 1377 cm^{-1} kann der symmetrischen Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen zugeordnet werden. Bei 894 cm^{-1} tritt ein Peak auf der der Schwingung des isolierten Wasserstoffatoms am Aromaten zugeordnet werden kann.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung des Liganden in Diethylether gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P-2(1)/n$. Die Struktur ist in Abbildung 27 a) senkrecht zur Pyridinebene bzw. in Abbildung 27 b) entlang der Pyridinebene dargestellt. Zur Übersichtlichkeit wurden jeweils die Wasserstoffatome der Methylgruppen entfernt. Die C-H-Gruppe und das Stickstoffatom des Pyridinringes sind in der Kristallstruktur statistisch verteilt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist dabei für beide Positionen annähernd gleich (siehe N7 und C3 in Abbildung 27).

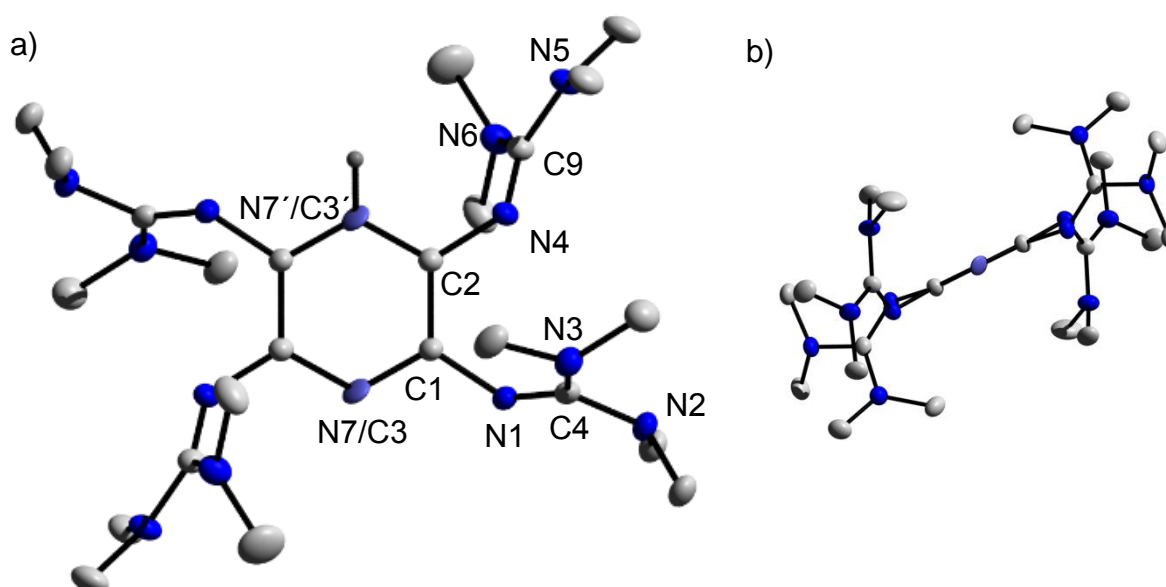


Abbildung 27: a) Molekülstruktur von ttmgp. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. b) Ansicht der Verbindung entlang der Aromatenebene. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen.

Die Struktur wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/6-311g**-Niveau optimiert. Die dabei erhaltenen Bindungslängen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die berechneten Bindungswinkel weichen zum Teil stärker von den gemessenen Werten ab. Die Bindungsparameter des Liganden sowie die berechneten Strukturdaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Der C-C-Abstand zwischen den substituierten C1- und C2-Atomen des Aromaten ist mit 1.41 Å um 0.04 Å größer als die restlichen Bindungen innerhalb des Pyridinrings. Ähnliche Bindungsverhältnisse sind im ttmgp-Molekül zu finden. Die C1-N1- und C2-N4-Abstände liegen mit 1.40 Å und 1.41 Å im Bereich einer $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Einfachbindung (laut Literatur: 1.40 und 1.48 Å).⁹⁴ Die $C_{imin}N_{imin}$ -Abstände liegen für N1-C4 bzw. N4-C9

mit 1.29 Å bzw. 1.30 Å im Bereich einer C_{sp2}-N_{sp2}-Doppelbindung (Lit.: 1.23-1.29 Å). Die im Bereich von 1.37-1.40 Å liegenden C_{lmin}-N_{Amin}-Abstände entsprechen ihrer Größe nach C-N-Einfachbindungen. Die in Tabelle 1 nicht aufgeführten N_{Amin}-C_{Methyl}-Abstände liegen zwischen 1.45-1.46 Å und entsprechen N_{sp3}-C_{sp3}-Einfachbindungen in aliphatischen Aminen (Lit.: 1.44-1.47 Å).⁹⁵

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **ttm_gp** und der Vergleich mit der durch DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/6-311g**).

	Bindungslängen [Å]	
	exp.	theor.
C1-N1	1.404(12)	1.400
C2-N4	1.410(12)	1.409
N1-C4	1.289(11)	1.285
N4-C9	1.299(12)	1.290
N1...N4	2.933(14)	2.907
C1-C2	1.413(13)	1.417
C2-C3	1.371(12)	1.396
C1-N7	1.368(12)	1.338
C4-N2	1.402(12)	1.403
C4-N3	1.377(11)	1.392
C9-N5	1.373(12)	1.396
C9-N6	1.391(12)	1.394
	Bindungswinkel [°]	
	exp.	theor.
C2-C1-N1	123.50(79)	118.58
C1-C2-N4	121.35(77)	118.58
C1-N1-C4	126.03(80)	126.60
C2-N4-C9	117.81(77)	121.64

3.1.3 Untersuchung der basischen Eigenschaften

Die Basizität des ttmgp-Liganden wurde sowohl durch quantenchemische Rechnungen als auch durch Protonierungsexperimente untersucht. Neben den Guanidingruppen liegt mit dem Pyridin-Stickstoffatom ein weiteres basisches Zentrum vor. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-311g**) wurden durchgeführt um herauszufinden ob die Protonierung am Imino-N-Atom oder am Pyridin-N-Atom bevorzugt ist. Die Protonierung des Pyridin-N-Atoms ist danach um $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als die der Guanidingruppe (Abbildung 28).

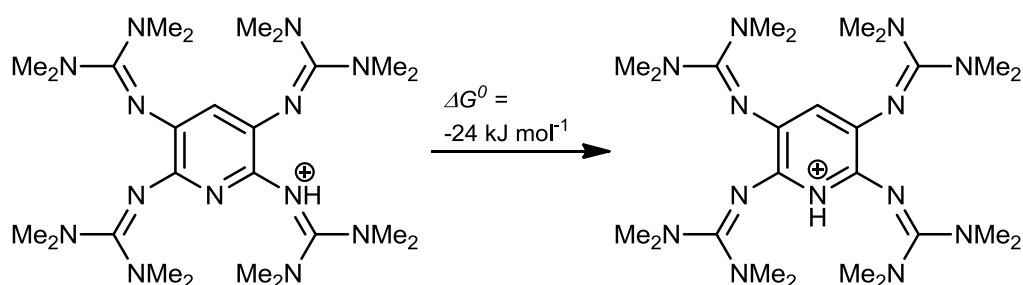


Abbildung 28: Einfachprotonierung von ttmgp.

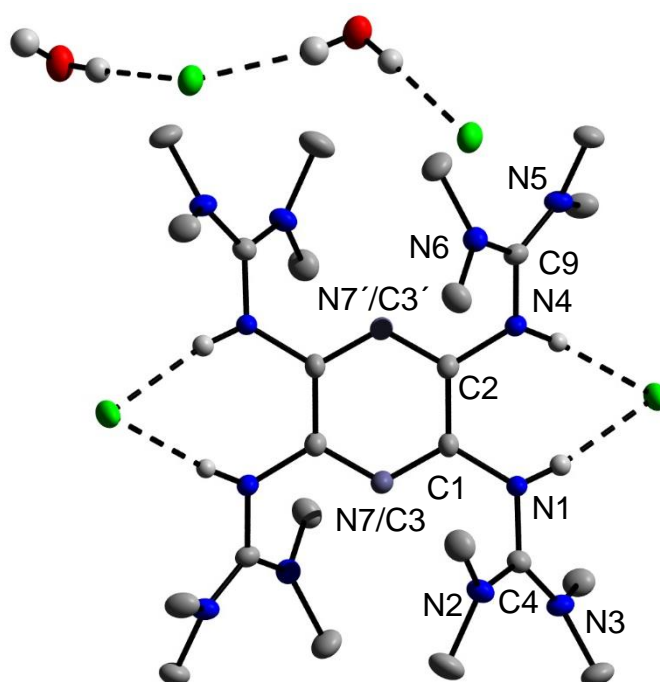


Abbildung 29: Molekülstruktur von $[\text{ttmgpH}_4]\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen.

Die Umsetzung von ttmgp mit einem Überschuss an HCl in Ethanol führte zur Bildung des vierfach protonierten $[\text{ttmgpH}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Salzes. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen Lösung in CH_3CN erhalten werden. Dabei erfolgte die Protonierung ausschließlich an den Imin-N-Atomen der Guanidingruppen. Eine Protonierung am Pyridin-N-Atom fand nicht statt (Abbildung 29).

Zwei der Chloridanionen wechselwirken über Wasserstoffbrücken mit den Protonen an den Iminstickstoffatomen. Die restlichen Chloridanionen sind über Wassermoleküle miteinander verbrückt. Die $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Abstände betragen 2.27 Å ($\text{N1H}\cdots\text{Cl1}$) und 2.23 Å ($\text{N4H}\cdots\text{Cl1}$). Ausgewählte Bindungslängen und –winkel im Vergleich zu denen des freien Liganden sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Bindungslängen im aromatischen System sind leicht verkürzt. Die $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}_{\text{Imin}}$ -Bindungen C1-N1 mit 1.41 Å und C2-N4 mit 1.41 Å ändern sich kaum. Dahingegen zeigt die Protonierung große Auswirkungen auf die C-N-Bindungslängen innerhalb des Guanidinrests. Die N1-C4- und N4-C9-Bindungslängen sind stark verlängert von 1.29 Å und 1.30 Å im neutralen Liganden auf 1.36 Å und 1.37 Å in $[\text{ttmgpH}_4]\text{Cl}_4$. Im Gegensatz dazu verringern sich die $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Abstände von durchschnittlich 1.38 Å auf 1.33 Å. Auch auf die Bindungswinkel innerhalb der Guanidingruppen hat die Protonierung einen großen Einfluss. Die $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel vergrößern sich deutlich von 113.2° (N2-C4-N3) und 114.1° (N5-C9-N6) auf 121.2° und 121.4°. Auch die anderen Winkel innerhalb der Guanidingruppe nähern sich 120° an. Diese Änderungen der Bindungslängen und –winkel sprechen für eine Delokalisierung der positiven Ladung über das ganze Guanidinfragment.

Die Verschiebungen im ^1H -NMR ändern sich durch die Protonierung deutlich im Vergleich zum freien Liganden. In CD_3CN treten zwei Singulets der Methylprotonen bei $\delta = 3.03$ und 3.00 ppm auf. Auch das aromatische Proton wird stark ins Tieffeld verschoben zu $\delta = 7.43$ ppm. Bei $\delta = 11.72$ und 11.33 ppm liegen zwei scharfe Singulets der Protonen an den N_{Imin} -Atomen.

Während sich die Signale der C_{Imin} -Atome im ^{13}C -NMR in CD_3CN kaum ändern ($\delta = 159.37$ und 158.90 ppm) verschieben sich die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome deutlich. Die Peaks der quartären Kohlenstoffatome werden Hochfeldverschoben und liegen bei $\delta = 141.42$ und 123.34 ppm. Sowohl das Signal des $\text{C}_{\text{Py}}\text{-H}$ -Atoms als auch das Signal der Methylgruppen wird tieffeldverschoben zu $\delta = 129.09$ und $\delta = 41.71$ ppm.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **ttmgpH₄⁴⁺** und der Vergleich mit dem freien Liganden **ttmgp**.

	Bindungslängen [Å]	
	ttmgpH ₄ ⁴⁺	ttmgp
C1-N1	1.412(16)	1.404(12)
C2-N4	1.410(16)	1.410(12)
N1-C4	1.359(18)	1.289(11)
N4-C9	1.365(16)	1.299(12)
N1-N4	2.855(15)	2.933(14)
C1-C2	1.394(18)	1.413(13)
C2-C3	1.358(16)	1.371(12)
C1-N7	1.356(17)	1.368(12)
C4-N2	1.331(22)	1.402(12)
C4-N3	1.339(18)	1.377(11)
C9-N5	1.334(20)	1.373(12)
C9-N6	1.326(20)	1.391(12)
	Bindungswinkel [°]	
	ttmgpH ₄ ⁴⁺	ttmgp
C1-N1-C4	122.20(112)	126.03(80)
C2-N4-C9	121.76(107)	117.81(77)
N1-C4-N2	120.20(128)	117.65(80)
N1-C4-N3	118.57 (120)	129.06(80)
N2-C4-N3	121.24(142)	113.18(75)
N4-C9-N6	119.00(120)	125.92(85)
N4-C9-N5	119.63(125)	119.97(80)
N5-C9-N6	121.35(114)	114.07(74)

Eine weitere Untersuchung der Basizität des Liganden erfolgte mithilfe von DFT-Rechnungen. Anhand einer empirischen Formel von Maksić *et al.* (Gleichung 1.1) wurde der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von ttmgp in CH_3CN bestimmt (Tabelle 3).⁴⁸ Dazu wurde das elektrostatische IPCM (*engl.* Isodensity polarization continuum model) Reaktionsfeldmodell verwendet.

$$pK(\text{BH}^+)(\text{theor}) = 0.4953 \text{ APA}(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7 \quad (\text{Gl.1.1})$$

$$\text{APA}(\text{B}) = [E_{\text{el}}(\text{B}) - E_{\text{el}}(\text{BH}^+)] + [\text{ZPVE}(\text{B}) - \text{ZPVE}(\text{BH}^+)] = \Delta E_{\text{el}} + \Delta \text{ZPVE} \quad (\text{Gl.1.2})$$

Zuerst wurden Strukturoptimierung und Frequenzrechnung der Base und der konjugierten Säure in der Gasphase (B3LYP/6-311g**) und anschließend Single Point Rechnungen in CH_3CN nach CPCM (conductor-like polarisable continuum model) mit einem größeren Basissatz (B3LYP/6-311+g**) durchgeführt. So konnte mithilfe der elektronischen Energien (E_{el} , Einfluss des Lösungsmittels) unter Einberechnung der Nullpunktsenergien (ZPVE , *engl.* Zero-point vibrational energy) die absolute Protonenaffinität (APA) bestimmt werden (Gleichung 1.2). Dabei wurden die Energiewerte $E_{\text{el}}(\text{B})$ und $E_{\text{el}}(\text{BH}^+)$ den Single Point Rechnungen in Acetonitril und die ZPVE -Werte den Gasphasenrechnungen entnommen. B steht hier für die freie Base bzw. den neutralen Liganden, BH^+ für die konjugierte Säure bzw. den einfach protonierten Liganden. Setzt man den Wert der APA in Gleichung 1.1 ein so erhält man einen $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von 24.6. Dieser ist vergleichbar mit dem $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von Pentamethylguanidin, der sowohl nach der gleichen Methode als auch experimentell bestimmt Wert wurde (ber: 24.4, exp. 25.0).⁴⁸

Tabelle 3: Berechnete Energiewerte und daraus ermittelter $pK(\text{BH}^+)$ -Wert.

Molekül	E_{el} Hartree	ZPVE kcal mol ⁻¹	APA Kcal mol ⁻¹	$pK(\text{BH}^+)$
ttmgp	-1694.329	474.255	291.343	24.6
ttmgpH ⁺	-1694.809	483.737		

Somit lässt sich sagen das ttmgp eine starke Base und einen ausgezeichneten Protonenakzeptor darstellt. Entgegen erster Rechnungen fungiert dabei allerdings das Pyridin-Stickstoffatom nicht als basisches Zentrum.

3.1.4 Untersuchung des Redoxverhaltens

Die Elektronendonorkapazität wurde mit Hilfe von Cyclovoltammetrie und Redoxreaktionen untersucht. Die CV-Kurve des Liganden ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Messung wurde in einer Dichlormethanlösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat verwendet. Als Gegenelektrode diente Platinblech, als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Referenzelektrode eine Silber/Silberchloridelektrode (Ag/AgCl). Die Potentialwerte sind auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) referenziert.

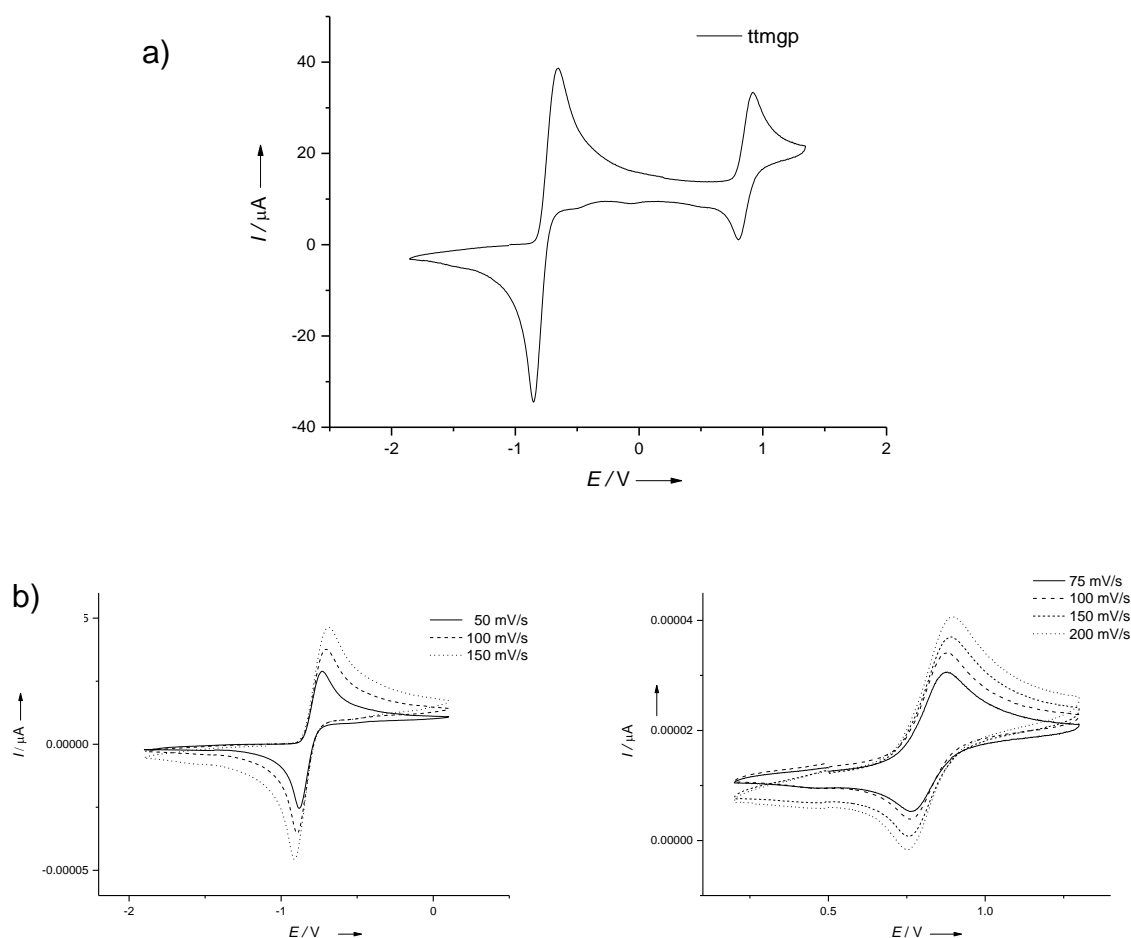


Abbildung 30: a) Cyclovoltammogramm von ttmgp in Dichlormethan (Referenzelektrode Ag/AgCl, referenziert auf Fc/Fc^+ , Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} , Leitsalz $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$). b) Cyclovoltammogramme von ttmgp in Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (Referenzelektrode Ag/AgCl, referenziert auf Fc/Fc^+ , Leitsalz $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$).

Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei scharfe Oxidationsvorgänge. Beim ersten handelt es sich um einen Zweielektronen-Übergang, dessen Formalpotential gegen Fc/Fc^+ $E_{1/2} = -0.76$ V beträgt. Dieser Wert stimmt genau mit dem von ttmgb überein.⁶ Bei $E_{1/2} = 0.86$ V (gegen Fc/Fc^+) findet ein reversibler Einelektronen-Übergang statt. Dieser Übergang liegt deutlich höher als im vergleichbaren ttmgb ($E_{1/2} = 0.68$ V gegen Fc/Fc^+). Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeiten ändern sich die Potentiale kaum (Abbildung 7 b). Dies und die scharfen Peaks deuten darauf hin, dass es sich um reversible Übergänge handelt. Die Werte für ttmgb und ttmgp sind in Tabelle 4 gegenübergestellt

Tabelle 4: Vergleich der CV-Daten von ttmgb und ttmgp (in Volt, bezogen auf Fc/Fc^+).

	Zweielektronen- übergang			Einelektronen- übergang		
	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$
ttmgb	-0.71	-0.82	-0.76	0.72	0.65	0.68
ttmgp	-0.65	-0.85	-0.76	0.92	0.80	0.86

Das ähnliche Redoxverhalten von ttmgp und ttmgb wird auch durch quantenchemische Untersuchungen (B3LYP/6-311g**) gestützt. Hierfür wurde Tetraazafulvalen^{96,97}, welches auch als „organisches Natrium“ bezeichnet wird, als Referenzsystem verwendet. Die ΔG° -Werte für die Gasphasen-Zweielektronen-Reduktion des Tetraazafulvalen-Dikations zum neutralen Tetraazafulvalen wurden mithilfe von ttmgb bzw. ttmgp bestimmt (Abbildung 31). Die ΔG° -Werte betragen für ttmgb -62.0 kJ mol⁻¹ und für ttmgp -63.5 kJ mol⁻¹. Beide besitzen folglich einen höheren Elektronendonorcharakter als Tetraazafulvalen.

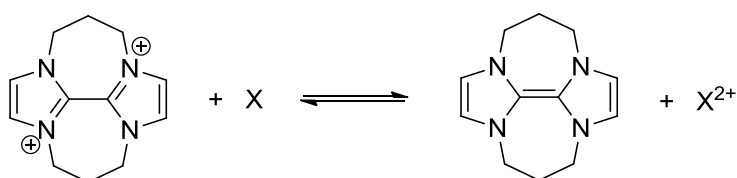


Abbildung 31: Bestimmung der Elektronendonorstärke von ttmgp im Bezug zu Tetraazafulvalen.

Guanidinyfunktionalisierte Aromaten können auch auf chemischem Wege oxidiert werden. Dabei haben sich Iod und Brom als Oxidationsmittel zur Darstellung zweifach

oxidierter Liganden bewährt. Dazu wurde eine Lösung von ttmgp in CH_3CN mit I_2 versetzt. Innerhalb weniger Sekunden erfolgte ein Farbumschlag von blassgelb nach tiefrot. Durch Versetzen der Lösung mit Toluol konnten nach zwei Tagen zur Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Kristalle erhalten werden. Dabei zeigte sich, dass sowohl eine zweifache Oxidation als auch eine Substitution des aromatischen Protons durch ein Iodid-Ion stattfand. Als Anionen enthält die Struktur ein Iodid- und ein Triiodid-Ion. Bei der analogen Reaktion in CH_2Cl_2 erfolgte ebenfalls sofort ein Farbumschlag nach tiefrot. Nach Überschichten mit Et_2O konnten wiederum zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden. Auch hier fand nicht nur eine Oxidation des Liganden sondern auch eine Substitution des aromatischen Protons statt. Im Gegensatz zur ersten Struktur sind hier zwei Iodidionen als Gegenion enthalten. Auch die Bindungslängen innerhalb der zwei Strukturen unterscheiden sich etwas. Allerdings ist bei beiden die gleiche Tendenz im Vergleich zum neutralen Liganden erkennbar (Abbildung 32, Tabelle 5).

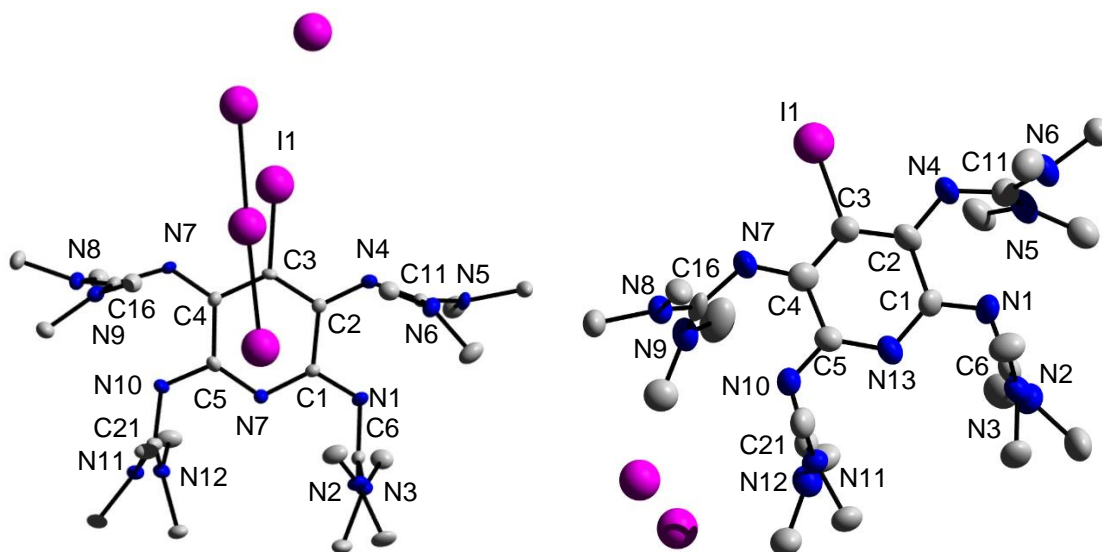


Abbildung 32: Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}]_3\text{I}$ und $[\text{ttmgp}]_2\text{I}_2$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen.

Die $\text{C}_{\text{Py}}\text{-N}_{\text{Imin}}$ -Bindungen liegen zwischen 1.26 und 1.34 Å und sind somit stark verkürzt im Vergleich zum freien ttmgp (1.40-1.41 Å). Dahingegen sind die $\text{N}_{\text{Imin}}\text{-C}_{\text{Imin}}$ -Bindungen mit 1.31-1.43 Å deutlich länger als zuvor (1.28-1.29 Å). Die $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen (1.28-1.35 Å) sind wiederum verkürzt (ttmgp: 1.37-1.40 Å) und auch die Bindungslängen innerhalb des Pyridinrings ändern sich stark im Vergleich zu ttmgp.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [ttmgpl]₂ und [ttmgpl]₃.

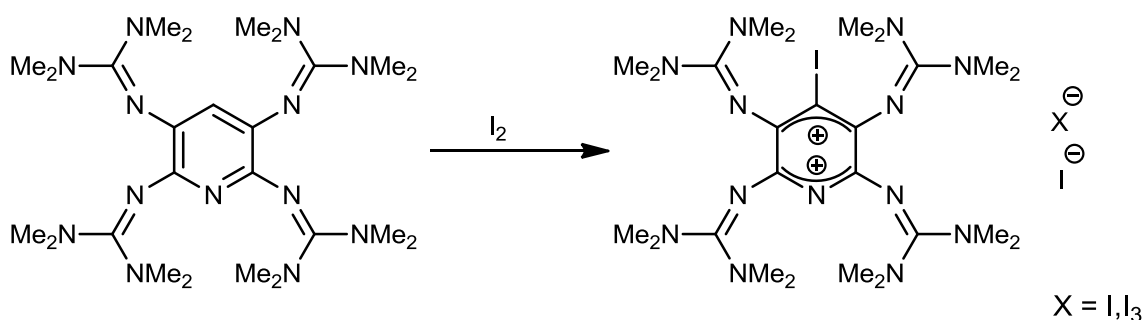
	Bindungslängen [Å]			Bindungslängen [Å]	
	[ttmgpl] ₂	[ttmgpl] ₃		[ttmgpl] ₂	[ttmgpl] ₃
C1-N1	1.260(12)	1.325(5)	C3-C4	1.396(14)	1.371(7)
C2-N4	1.344(13)	1.301(6)	C4-C5	1.486(14)	1.531(6)
C3-I	2.065(9)	2.095(4)	C5-N13	1.374(12)	1.350(5)
C4-N7	1.306(14)	1.311(5)	N13-C1	1.364(12)	1.338(6)
C5-N10	1.281(12)	1.297(6)	C6-N2	1.349(12)	1.352(6)
N1-C6	1.407(12)	1.363(6)	C6-N3	1.311(14)	1.332(7)
N4-C11	1.316(14)	1.362(7)	C11-N5	1.346(14)	1.337(7)
N7-C16	1.392(13)	1.342(6)	C11-N6	1.346(14)	1.329(7)
N10-C21	1.432(12)	1.375(5)	C16-N8	1.322(12)	1.328(6)
N1-N4	2.758(12)	2.782(6)	C16-N9	1.343(14)	1.355(9)
N7-N10	2.764(12)	2.780(5)	C21-N11	1.287(12)	1.334(6)
C1-C2	1.535(13)	1.518(6)	C21-N12	1.348(13)	1.341(7)
C2-C3	1.387(14)	1.411(5)			

	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
	[ttmgpl] ₂	[ttmgpl] ₃		[ttmgpl] ₂	[ttmgpl] ₃
N1-C6-N2	117.13(82)	119.11(38)	N7-C16-N8	116.91(85)	119.20(38)
N1-C6-N3	119.04(86)	120.04(44)	N7-C16-N9	120.36(91)	120.78(45)
N2-C6-N3	123.18(91)	120.55(42)	N8-C16-N9	121.58(92)	118.81(41)
N4-C11-N5	118.64(95)	119.96(45)	N10-C21-N11	117.44(80)	118.69(39)
N4-C11-N6	120.55(95)	118.45(43)	N10-C21-N12	118.07(83)	120.06(39)
N5-C11-N6	119.99(92)	120.80(46)	N11-C21-N12	124.22(88)	120.69(43)

Der C1-C2- und der C4-C5-Abstand vergrößern sich stark von 1.41 Å auf 1.49-1.53 Å. Dagegen sind die anderen Bindungen im Pyridinring mit 1.33-1.41 Å deutlich kürzer.

Das Dikation des Liganden kann am besten als ein Paar von Bisguanidinoallylkationen beschrieben werden, die über zwei C-C-Einfachbindungen (C1-C2 und C4-C5) verknüpft sind (Schema 5). In beiden Strukturen liegt der Pyridinring nahezu planar vor. Bei $[\text{ttmgpl}]_2$ beträgt der C3-C4-C5-N13 Diederwinkel -0.3° . Durch Packungseffekte ist dieser Winkel im Fall von $[\text{ttmgpl}]_3$ mit 4.2° etwas größer. Die N1-C6- bzw. N10-C21-Bindung liegt mit 0.86° ($[\text{ttmgpl}]_2$) bzw. $2.6-5.9^\circ$ ($[\text{ttmgpl}]_3$) annähernd in der Ringebene. Dahingegen ragen die N4-C11- und die N7-C16-Bindungen mit Diederwinkeln zwischen 7.9° und 30.1° stärker aus der Ebene des Pyridin-Grundgerüsts heraus. Dies ist auf die Substitution des benachbarten aromatischen Protons durch Iod zurückzuführen. Der N-N-Abstand ist mit $2.75-2.78 \text{ \AA}$ im Vergleich zum freien ttmgp deutlich verkürzt (N1-N4 2.93). Die I-I-Abstände im Triiodidanion liegen bei 2.98 und 2.91 \AA . Die Iodatome sind mit 172.9° linear angeordnet.

Schema 5:



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN sind beide Singulets der Methylprotonen deutlich tieffeldverschoben bei $\delta = 2.92 \text{ ppm}$ und 2.91 ppm zu erkennen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ von $[\text{ttmgpl}]_3$ weist eine Tieffeldverschiebung der quartären Kohlenstoffatome der Guanidinyreste zu $\delta = 169.91$ bzw. 167.54 ppm auf. Auch die Signale der Kohlenstoffatome im Pyridinring ändern sich stark. Während die Iod-Substitution eine Hochfeldverschiebung zu $\delta = 82.26 \text{ ppm}$ bewirkt, werden die Signale der restlichen Kohlenstoffatome tieffeldverschoben zu $\delta = 155.85$ und 154.52 ppm . Die Methylgruppen sind nun auch im $^{13}\text{C-NMR}$ nicht mehr äquivalent. Es sind zwei Signale bei $\delta = 41.60 \text{ ppm}$ und 41.13 ppm erkennbar. Eine genaue Zuordnung ist allerdings nicht möglich. Das $^{13}\text{C-NMR}$ von $[\text{ttmgpl}]_2$ unterscheidet sich nur unwesentlich davon.

Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{ttmgpl}]_3\text{I}$ weist vier Maxima bei 245, 290, 366 und 513 nm auf (Abbildung 33). Das breite Signal bei 366 nm scheint sich aus zwei überlagerten Signalen zusammensetzen. Bei 390 nm ist eine geringe Schulter zu erkennen. Die Bande bei 290 nm und ein Teil der Bande bei 366 nm kann dem I_3^- -Anion zugewiesen werden. Lösungen mit Triiodidanionen, welche durch die Reaktion zwischen $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ und Iod in Acetonitril entstehen, besitzen zwei starke Absorptionsbanden bei 292 und 363 nm.⁹⁸ Die Schulter bei 390 nm und das Maximum bei 513 nm können dem ttmgp^{2+} -Kation zugeordnet werden.

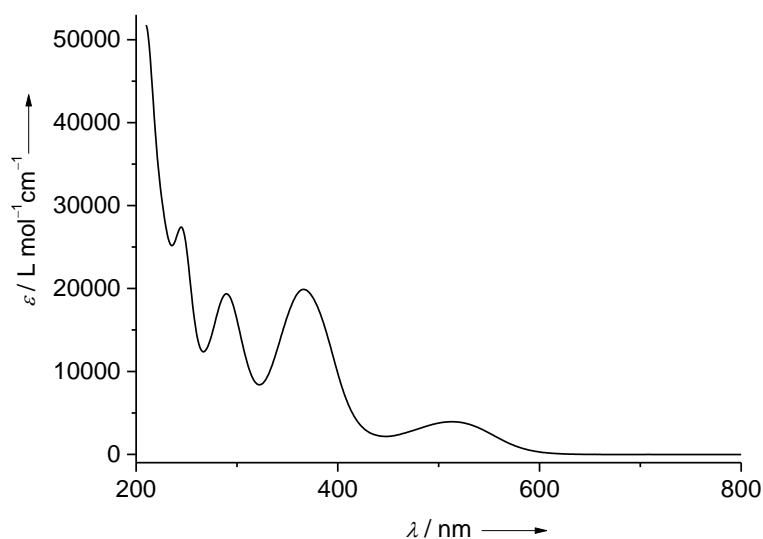


Abbildung 33: UV/Vis-Spektrum von $[\text{ttmgpl}]_3\text{I}$ in Et_2O .

Versetzt man eine Lösung von ttmgp in CH_3CN mit Brom, so tritt umgehend ein Farbumschlag nach braun ein. Nach Zugabe von Toluol zur Reaktionslösung konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\{[\text{ttmgpBr}]\text{H}\}(\text{Br}_3)_3$ erhalten werden (Abbildung 34). Auch hier erfolgte analog zur Oxidation mit Iod eine Substitutionsreaktion. Das abgespaltene Proton bindet sich hier an eines der N_{Imin} -Atome. Die $\text{C}_{\text{Py}}\text{-N}_{\text{Imin}}$ -Bindung zum protonierten N_{Imin} -Atom verkürzt sich nur schwach auf 1,38 Å. Die restlichen drei $\text{C}_{\text{Py}}\text{-N}_{\text{Imin}}$ -Bindungslängen nehmen dahingegen stark ab und liegen zwischen 1,28 und 1,30 Å (freies ttmgp 1,40-1,41 Å). Die $\text{N}_{\text{Imin}}\text{-C}_{\text{Imin}}$ -Bindungen sind mit 1,37-1,38 Å deutlich länger als zuvor (1,28-1,29 Å). Die $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen (1,32-1,34 Å) sind wiederum verkürzt (1,37-1,40 Å). Das Dikation des Liganden kann auch hier als ein Paar von Bisguanidinoallylkationen beschrieben werden, die über zwei C-C-Einfachbindungen verknüpft sind. Die Bindungslängen betragen für C1-C2

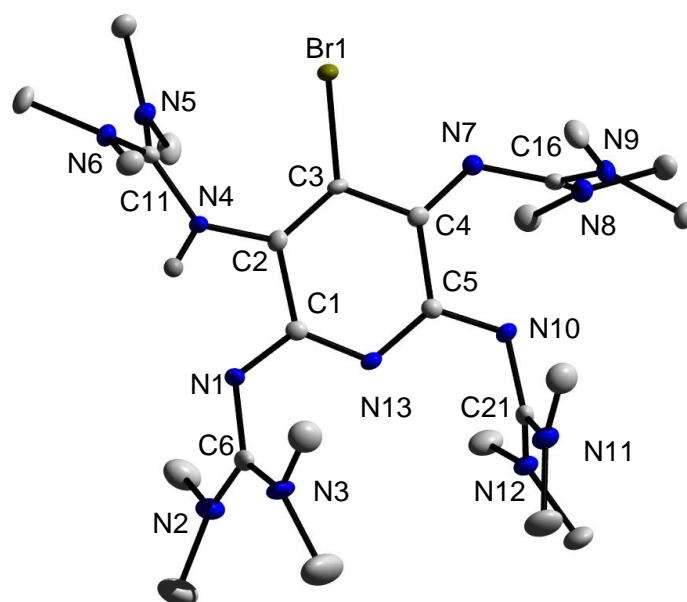


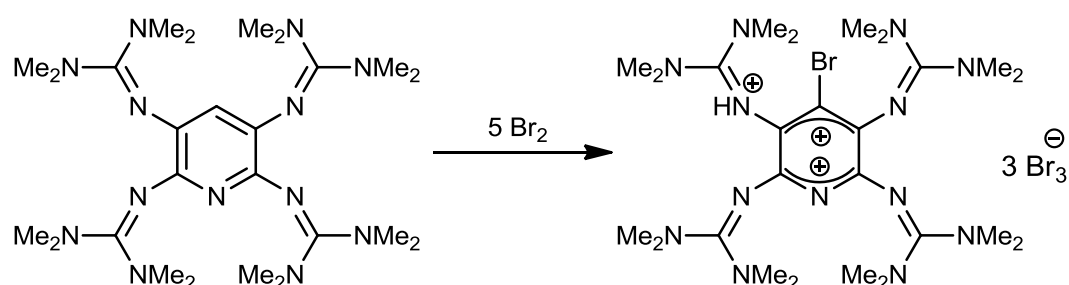
Abbildung 34: Molekülstruktur von $\{[ttmgpBr]H\}(Br_3)_3$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\{[ttmgpBr]H\}^{3+}$.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C1-N1	1.299(4)	C3-C4	1.455(4)	N1-C6-N2	117.61(27)
C2-N4	1.377(4)	C4-C5	1.514(5)	N1-C6-N3	119.78(30)
C3-Br	1.883(3)	C5-N13	1.346(4)	N2-C6-N3	122.38(27)
C4-N7	1.280(4)	N13-C1	1.339(4)	N4-C11-N5	120.21(28)
C5-N10	1.301(4)	C6-N2	1.328(4)	N4-C11-N6	116.43(27)
N1-C6	1.370(4)	C6-N3	1.328(3)	N5-C11-N6	123.25(26)
N4-C11	1.389(4)	C11-N5	1.320(3)	N7-C16-N8	120.38(25)
N7-C16	1.385(4)	C11-N6	1.316(4)	N7-C16-N9	116.03(25)
N10-C21	1.387(4)	C16-N8	1.322(4)	N8-C16-N9	122.27(26)
N1-N4	2.552(4)	C16-N9	1.340(3)	N10-C21-N11	117.72(29)
N7-N10	2.789(4)	C21-N11	1.331(3)	N10-C21-N12	118.73(29)
C1-C2	1.492(5)	C21-N12	1.325(5)	N11-C21-N12	123.39(28)
C2-C3	1.348(4)				

1.49 Å und C4-C5 1.51 Å (Schema 6). Die restlichen Bindungen im Pyridinring sind mit 1.33-1.45 Å deutlich kürzer. Der Diederwinkel C3-C4-C5-N13 beträgt -0.02° . Der Pyrinring ist also nahezu planar. Die N1-C6- bzw. N10-C21-Bindung liegt mit 3.4° bzw. 6.2° annähernd in der Ebene des Pyridin-Grundgerüsts. Die N4-C11- und die N7-C16-Bindungen ragen mit Diederwinkeln von 21.0° und 7.5° zwar stärker aus der Ebene heraus, allerdings ist hier durch die Bromsubstitution kein so großer Effekt erkennbar wie beim voluminöseren Iod. Der N1-N4-Abstand ist mit 2.55 Å deutlich geringer als der N7-N10-Abstand mit 2.79 Å. Die Br-Br-Br-Bindungswinkel liegen zwischen 176.2° und 180° und entsprechen den gefundenen Literaturwerten.⁹⁹

Schema 6:



Im UV/Vis-Spektrum, aufgenommen in Et₂O, findet man eine sehr starke Bande bei 269 nm und zwei weitere Maxima bei 360 nm und 516 nm. Der Peak bei 269 nm kann dem Tribromid-Anion zugewiesen werden (Lit: 272 nm).¹⁰⁰ Die Übergänge bei 366 nm und 516 nm gehören zu $\{[ttmgpBr]H\}^{3+}$ (Abbildung 35).

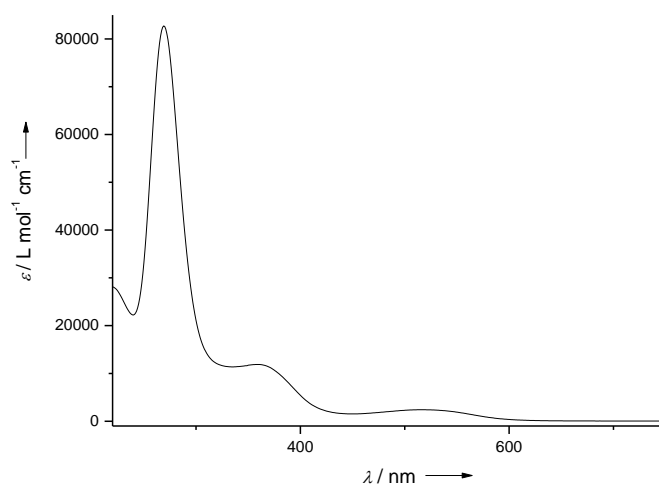


Abbildung 35: UV/Vis-Spektrum von $\{[ttmgpBr]H\}(Br_3)_3$ in Et₂O.

Das Proton am N_{imin}-Atom ist im ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN bei $\delta = 8.39$ ppm zu finden. Bei $\delta = 3.13, 3.02, 2.98$ ppm liegen drei Singulets der Methylprotonen. Eine genaue Zuordnung kann hier nicht getroffen werden. Im ¹³C-NMR findet man trotz der Verwendung einer hoch konzentrierten Lösung und langer Messzeiten nur ein Signal bei $\delta = 41.87$ ppm, welches den Methylgruppen zugeordnet werden kann.

3.2 Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen

Wie in Kapitel 2.1.3 bereits eingehend erläutert wurde, stellen GFA-4 gute Liganden zur Synthese zweikerniger Metallkomplexe dar. Da es sich bei ihnen nicht nur um starke Lewis-Basen handelt, sondern auch um gute Elektronendonoren, ist besonders die Umsetzung der synthetisierten Koordinationsverbindungen mit Oxidationsmitteln von Interesse. Der folgende Abschnitt dreht sich um die Synthese und Charakterisierung neutraler Cu(I)-Halogenid-Komplexe und deren Oxidation sowie die Synthese von Cu(I)- und Ag(I)-Cyanid-Komplexen.

3.2.1 [ttmgp(CuBr)₂] und [ttmgp(CuI)₂]

Zur Darstellung von [ttmgp(CuBr)₂] und [ttmgp(CuI)₂] wurde eine Lösung von ttmgp in Acetonitril hergestellt und bei RT mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Cu(I)-salzes versetzt. Die tiefgrünen Reaktionslösungen wurden 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen bildete sich ein blassgrüner Niederschlag. Beide Reaktionsgemische wurden vorsichtig erhitzt bis sich der Niederschlag wieder gelöst hatte. Beim langsamen Abkühlen auf RT kristallisierten die beiden Koordinationsverbindungen in Form blassgrüner Kristalle in guten Ausbeuten von bis zu 66% (CuBr) und 93 % (CuI) aus, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die so erhaltenen Strukturen sind für [ttmgp(CuBr)₂] in Abbildung 36 und [ttmgp(CuI)₂] in Abbildung 37 gezeigt. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Kupferatome stehen *trans* zueinander und ragen jeweils leicht aus der Aromatenebene heraus. Im Falle von CuBr um 10.8° und bei CuI um 11.9°. Die beiden ans gleiche Cu(I)-Atom koordinierten Guanidinyreste stehen *cis* zueinander. Alle Bindungsparameter deuten auf eine starke Ligand-Metall-Bindung

hin. Die $C_{\text{imin}}-N_{\text{imin}}$ -Bindungen sind mit 1.32-1.33 Å im Vergleich zum freien Liganden (1.29 Å bzw. 1.30 Å) deutlich verlängert. Dies deutet darauf hin, dass zusätzlich zur Ligand-Metall- σ -Bindung π -Wechselwirkungen auftreten. Dagegen werden die $C_{\text{imin}}-N_{\text{amin}}$ -Bindungen mit 1.35-1.37 Å verkürzt (freier Ligand 1.37-1.40 Å). Dies lässt darauf schließen, dass die positive Ladung innerhalb der Guanidinygruppen delokalisiert wird. Aufgrund der starken Lewis-Basizität von ttmgp begnügt sich Cu(I) mit der relativ niedrigen Koordinationszahl 3. Es liegt jeweils eine leicht verzerrt trigonal-planare Koordination des Zentralatoms vor. Die Cu-N-Bindungsabstände weichen mit N1-Cu1 2.02 Å und N4-Cu1 2.03 Å für den CuBr-Komplex bzw. N1-Cu1 2.01 Å und N4-Cu1 2.03 Å für CuI nur geringfügig voneinander ab. Die N-Cu-N-Bisswinkel betragen 83.1°

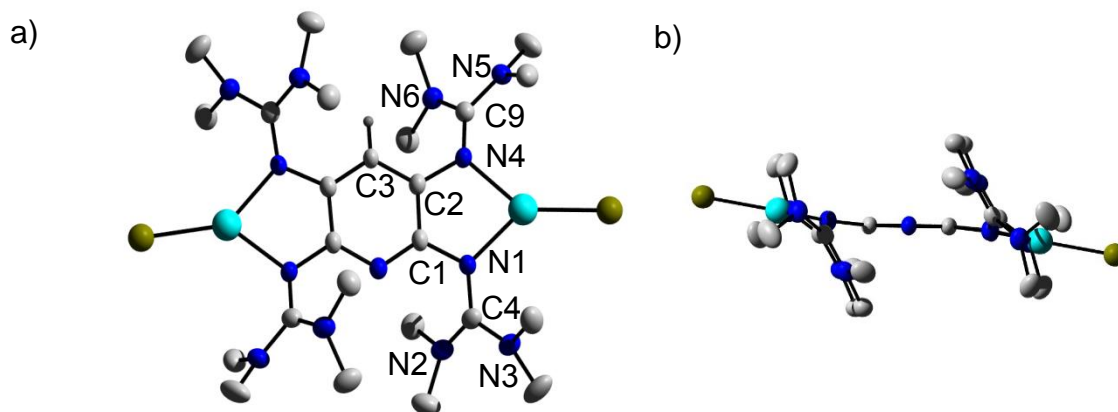


Abbildung 36: a) Molekülstruktur von [ttmgp(CuBr)₂]. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen. b) Ansicht der Verbindung entlang der Pyridinebene.

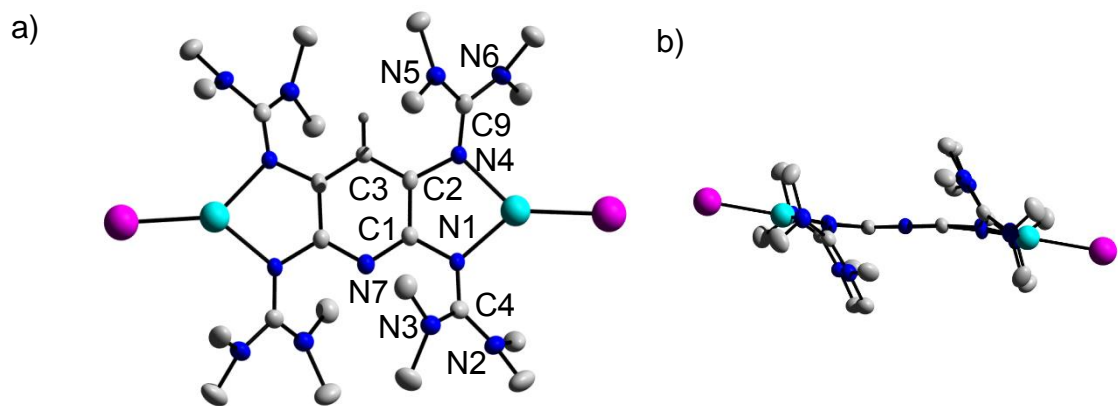


Abbildung 37: a) Molekülstruktur von [ttmgp(CuI)₂]. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen. b) Ansicht der Verbindung entlang der Pyridinebene.

für $[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuBr})_2]$ und 83.7° für $[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuI})_2]$. Diese entsprechen quasi den Werten der homologen Komplexe $[\text{ttm}g\text{b}(\text{CuBr})_2]$ (82.9°) und $[\text{ttm}g\text{b}(\text{CuI})_2]$ (83.5°).⁹ Auch die beiden Hal-Cu-N-Winkel zeigen mit N1-Cu1-Br1 136.1° und N4-Cu1-Br1 140.7° bzw. N1-Cu1-I1 137.9° und N4-Cu1-I1 138.4° die schwache Verzerrung an. Der N-N-Abstand nimmt durch die Koordination in beiden Fällen (CuBr 2.69 Å, CuI 2.70 Å) im Vergleich zum freien Liganden stark ab (2.93 Å). Auf die Bindungslängen innerhalb des aromatischen Systems hat die Koordination kaum Einfluss. Sie liegen zwischen 1.34 Å und 1.40 Å und damit im erwarteten Bereich für Pyridin. Die Cu-Hal-Bindungen stimmen mit Cu1-Br1 2.29 Å und Cu1-I1 2.45 Å ziemlich genau mit denen der entsprechenden ttmgb-Komplexe (2.29 Å für Cu1-Br1 und 2.46 Å für Cu1-I1) überein.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuBr})_2]$ und $[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuI})_2]$.

	Bindungslängen [Å]			Bindungslängen [Å]	
	$[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuBr})_2]$	$[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuI})_2]$		$[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuBr})_2]$	$[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuI})_2]$
C1-N1	1.396(4)	1.401(3)	C2-C3	1.382(3)	1.377(3)
C2-N4	1.407(4)	1.417(3)	N7-C1	1.353(3)	1.343(3)
N1-C4	1.328(4)	1.330(4)	C4-N2	1.353(4)	1.354(3)
N4-C9	1.320(4)	1.314(4)	C4-N3	1.355(4)	1.356(4)
N1-Cu1	2.018(3)	2.010(2)	C9-N5	1.361(4)	1.370(3)
N4-Cu4	2.031(2)	2.033(2)	C9-N6	1.358(4)	1.370(3)
N1-N4	2.686(3)	2.698(3)	Cu1-Br1	2.288(1)	
C1-C2	1.404(4)	1.410(4)	Cu1-I1		2.446(1)
		Bindungswinkel [°]			
		$[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuBr})_2]$	$[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuI})_2]$	$[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuBr})_2]$	$[\text{ttm}g\text{p}(\text{CuI})_2]$
C1-C2-N4	116.79(24)	116.85(23)	N1-Cu1-Br/I	136.14(9)	137.94(8)
C2-C1-N1	117.66(24)	117.53(23)	N4-Cu1-Br/I	140.72(8)	138.36(8)
N1-Cu-N4	83.12(11)	83.70(10)			

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die in CD_3CN gemessen wurden, sind jeweils zwei Singulets bei $\delta = 5.87$ und 2.78 ppm für den CuBr -Komplex bzw. $\delta = 5.75$ und 2.80 ppm für den CuI -Komplex zu finden. Da diese im Verhältnis 1:48 zueinander stehen, können sie entsprechend dem aromatischen Proton und den Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden. Während sich das Signal im aromatischen Bereich im Vergleich zum freien Liganden kaum verschoben hat, ist das Signal der Methylprotonen deutlich tieffeldverschoben. Da die Löslichkeit der Komplexe in aprotischen Lösungsmitteln und die Stabilität der Lösungen in protischen Lösungsmitteln sehr gering war, wurde auf die Aufnahme von UV/Vis-Spektren verzichtet. Jedoch wurden die Komplexe mittels Massen-, IR-Spektroskopie und C,H,N-Elementaranalysen charakterisiert.

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen weisen zwischen 3001 cm^{-1} und 2792 cm^{-1} mehrere schwache Banden der C-H-Streckschwingungen auf. Die starken Signale der C=C- und C=N-Valenzschwingungen sind bei $[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2]$ bei 1541 und 1518 cm^{-1} und bei $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$ 1558 und 1521 cm^{-1} zu finden. Sie sind im Vergleich zum freien Liganden (1608 und 1562 cm^{-1}) deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das Signal der symmetrischen Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen ist mit 1388 cm^{-1} (CuBr) und 1389 cm^{-1} zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben (ttmgb : 1377 cm^{-1}). Bei 896 cm^{-1} (CuBr) und 898 cm^{-1} (CuI) ist wiederum ein Übergang zu finden der dem isolierten aromatischen Proton zugeordnet werden kann.

In den FAB^+ -Spektren der Komplexe können sowohl die Molpeaks bei 819.2 u ($[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2]$) und 913.1 u ($[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$), als auch einige niedrigere Fragmente gefunden werden.

Die Ergebnisse der C,H,N-Elementaranalyse stimmen in Fall des CuI -Komplexes sehr gut mit den berechneten Werten überein. Beim CuBr -Komplex sind die Abweichungen etwas größer, liegen aber immer noch im tolerierten Bereich.

3.2.2 Oxidation von $[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2]$ und $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$

Im Falle des GFA-4 ttmgb war es möglich, ausgehend vom entsprechenden CuI -Komplex durch Oxidation mit Iod, das Oligomer $\{[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]_2\}_n$ zu synthetisieren (Abbildung 38).⁹ Durch Leitfähigkeitsmessungen konnte festgestellt werden, dass es sich hierbei um einen Halbleiter handelt, dessen Bandlücke 1.05 eV beträgt. Auch

ausgehend von anderen Koordinationsverbindungen des Liganden ttmgb sind Koordinationspolymere zugänglich die hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit interessant für technische Anwendungen sind.

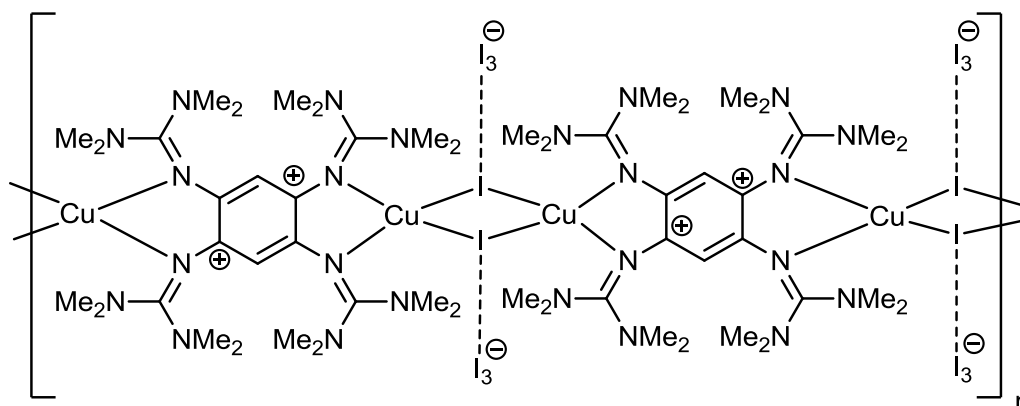
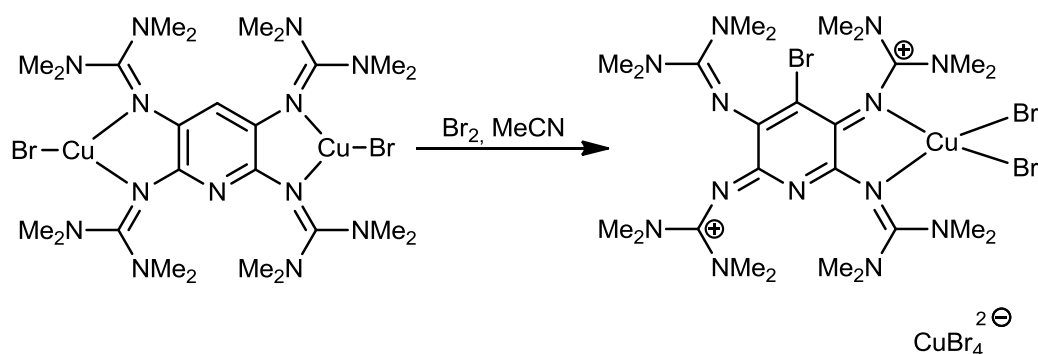


Abbildung 38: schematische Struktur des Koordinationspolymers {[ttmgb(CuI)₂][I₃]₂}_n.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen sollte nun versucht werden die Komplexe mit Br₂ bzw. I₂ zu oxidieren. Die Verbindung [ttmgb(CuBr)₂] wurde in CH₃CN vorgelegt und zur grünen Suspension zwei Äquivalente Brom zugetropft. Dabei fand umgehend ein Farbumschlag von grün nach weinrot statt. Die Reaktionslösung wurde mit Et₂O überschichtet, woraufhin weinrote, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden konnten. Es zeigte sich allerdings, dass es sich hier nicht um das gewünschte oligomere Produkt handelt, sondern dass die Verbindung [ttmgbBr(CuBr₂)]CuBr₄ entstanden ist (Schema 7). Im Zuge der Reaktion wurden ttmgb zu ttmgb²⁺ und Cu(I) zu Cu(II) oxidiert. Zudem wurde auch hier wieder das aromatische Proton durch ein Bromatom substituiert. Eines der beiden Cu-Atome wurde aus dem Komplex abgespalten und liegt in Form eines CuBr₄-Dianions vor. Das andere Cu-Atom ist weiterhin an zwei Imin-Stickstoffen gebunden. Dies zeigt, dass ttmgb auch

Schema 7:



nach seiner zweifachen Oxidation noch in der Lage ist als Ligand zu fungieren. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 39 abgebildet, die entsprechenden Bindungsparameter sind in Tabelle 8 zu finden. Die Oxidation des Liganden hat einen großen Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb des Pyridin-Rückgrats. Auch hier erhält man wiederum zwei Bisguanidinyl-Allylkationen die durch zwei Einfachbindungen verknüpft sind. Der C1-C2- bzw C4-C5-Bindungsabstand beträgt jeweils 1.50 Å. Die anderen Bindungen innerhalb des Rings betragen 1.32-1.43 Å. Der Ring bleibt jedoch wiederum fast planar. Die Diederwinkel liegen zwischen 2.0° und 4.9°. Zudem bewirkt die Oxidation eine deutliche Verkürzung der Bindungen C4-N7 (1.30 Å) und C5-N10 (1.31 Å) im Vergleich zum freien Liganden (1.40 Å). Auch die Bindungsabstände zwischen C1-N1 und C2-N4 sind mit 1.32 Å und 1.36 Å geringer als zuvor, allerdings wirkt hier die Koordination an das Cu(II)-Atom diesem Effekt entgegen. Die N_{imin}-C_{imin}-Bindungsabstände sind mit 1.37-1.41 Å länger als im freien ttmgp (1.28-1.29 Å) und im Cu(I)-Komplex (1.31-1.33 Å). Auf die C_{imin}-N_{amin}-Bindungen (1.31-1.34 Å) hat die Oxidation ebenfalls starke Auswirkungen (freies ttmgp 1.37-1.4 Å, Cu(I)-Komplex 1.35-1.36 Å). Das Cu(II)-Atom ist verzerrt quadratisch planar von zwei N_{imin}-Atomen des Guanidinylliganden und zwei Br-Ionen koordiniert. Der Bisswinkel N1-Cu1-N4 beträgt 79.9° und ist somit geringer als im Cu(I)-Komplex (83.1°). Die restlichen Winkel zwischen den *cis*-ständigen Liganden liegen zwischen 96.1° und 97.3°. Die Winkel zwischen den *trans*-ständigen Liganden betragen 149.9°

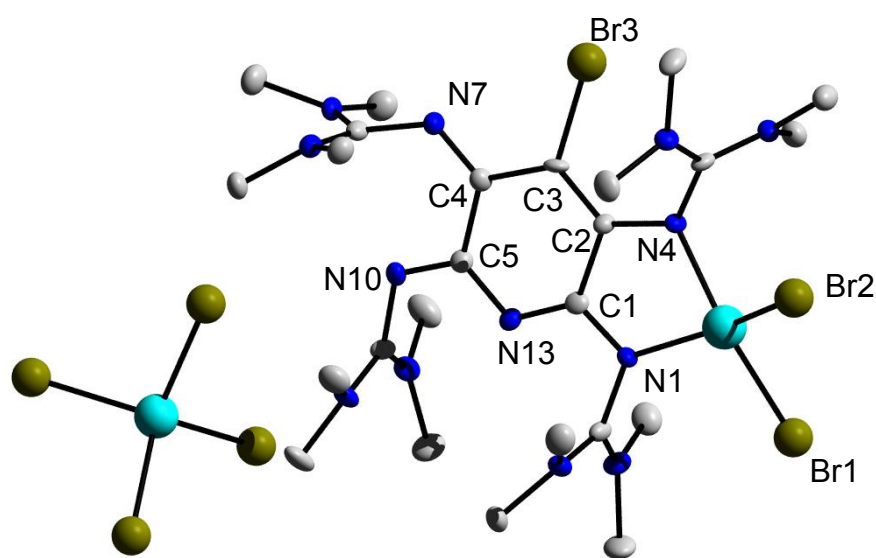


Abbildung 39: Molekülstruktur von [ttmgpBr(CuBr₂)]CuBr₄. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen.

für N1-Cu1-Br2 und 157.2° für N4-Cu1-Br1. Die beiden Bromliganden sind um 37.2° aus der Pyridin-Ebene herausgedreht. Die N_{lmin}-Cu-Bindungen sind mit N1-Cu1 1.98 Å und N4-Cu1 2.03 Å nicht äquivalent. Dagegen unterscheiden sich die Cu-Br-Abstände kaum (2.35 bzw. 2.36 Å). Sie sind jedoch deutlich länger als im Cu(I)-Komplex (2.29 Å). Der N1-N4-Abstand ist mit 2.57 Å kleiner als im Cu(I)-Komplex (2.69 Å). Der N7-N10-Abstand ist mit 2.81 Å deutlich größer.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **[ttmgpBr(CuBr₂)]CuBr₄**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
C1-N1	1.322(6)	C5-N13	1.354(6)	N1-Cu1-N4	79.91(17)
C2-N4	1.361(6)	N13-C1	1.325(6)	N1-Cu1-Br1	96.95(11)
C3-Br	1.897(4)	C6-N2	1.322(8)	N4-Cu1-Br2	96.16(12)
C4-N7	1.300(6)	C6-N3	1.326(7)	Br1-Cu1-Br2	97.31(29)
C5-N10	1.308(6)	C11-N5	1.326 (8)	N1-Cu1-Br2	149.95(13)
N1-C6	1.408(6)	C11-N6	1.326(7)	N4-Cu1-Br1	157.23(11)
N4-C11	1.380(5)	C16-N8	1.344(7)	C1-C2-N4	112.86(38)
N7-C16	1.369(6)	C16-N9	1.327(6)	C2-C1-N1	114.04(38)
N10-C21	1.399(6)	C21-N11	1.306(7)	C4-C5-N10	116.82(40)
N1-N4	2.574(5)	C21-N12	1.323(7)	C5-C4-N7	123.36(40)
N7-N10	2.812(6)	N1-Cu1	1.980(4)		
C1-C2	1.506(5)	N4-Cu1	2.027(4)		
C2-C3	1.366(6)	Cu1-Br1	2.349(9)		
C3-C4	1.434(6)	Cu1-Br2	2.361(9)		
C4-C5	1.505(5)				

Eine genaue NMR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes war aufgrund der paramagnetischen Cu(II)-Atome nicht möglich. Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung in CD₃CN wurde lediglich der Lösungsmittelpeak gefunden. Auf die Aufnahme eines ¹³C-NMRs wurde aus diesem Grund verzichtet.

Das Kation $[\text{ttmgpBr}(\text{CuBr}_2)]^{2+}$ konnte im ESI⁺-Massenspektrum bei 416.7 u gefunden werden. Auch das $[\text{tmgpBr}(\text{CuBr}_2)]^+$ wurde bei 833.9 u detektiert. Im ESI⁻-Spektrum findet sich bei 223.0 u ein Signal für das Anion $(\text{CuBr}_2)^-$.

Das mit einem CsI-Pressling aufgenommene IR-Spektrum zeigt zwischen 3026 und 2804 cm^{-1} mehrere schwache Banden der C-H-Streckschwingungen. Die für Guanidine charakteristischen Banden der C=N-Streckschwingungen sind bei 1624, 1507 und 1491 cm^{-1} zu finden. Das Signal bei 1353 cm^{-1} kann einer symmetrischen Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen zugeordnet werden.

Die C,H,N-Elementaranalyse stimmt recht gut mit den für die Verbindung $[\text{ttmgpBr}(\text{CuBr}_2)]\text{CuBr}_4$ berechneten Werten überein.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung in CH_3CN ist in Abbildung 40 zu sehen. Die Übergänge bei 275 nm und 373 nm können dem Molekül $\{[\text{ttmgpBr}]^{2+}\}$ zugeordnet werden. Bei 514 nm findet sich ein weiterer schwacher Übergang,

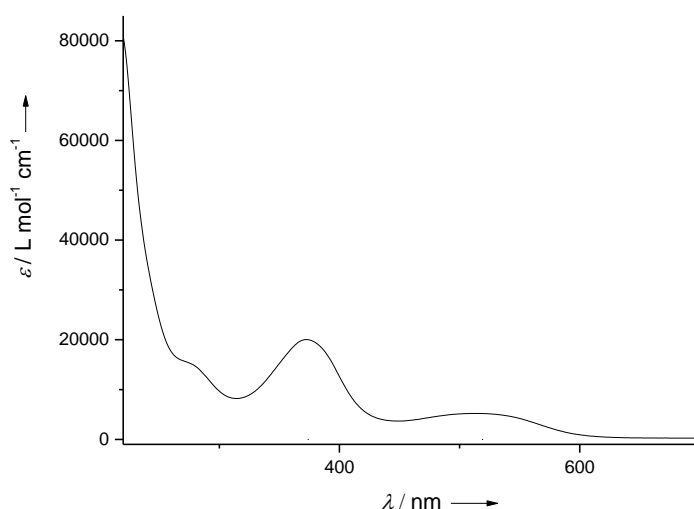
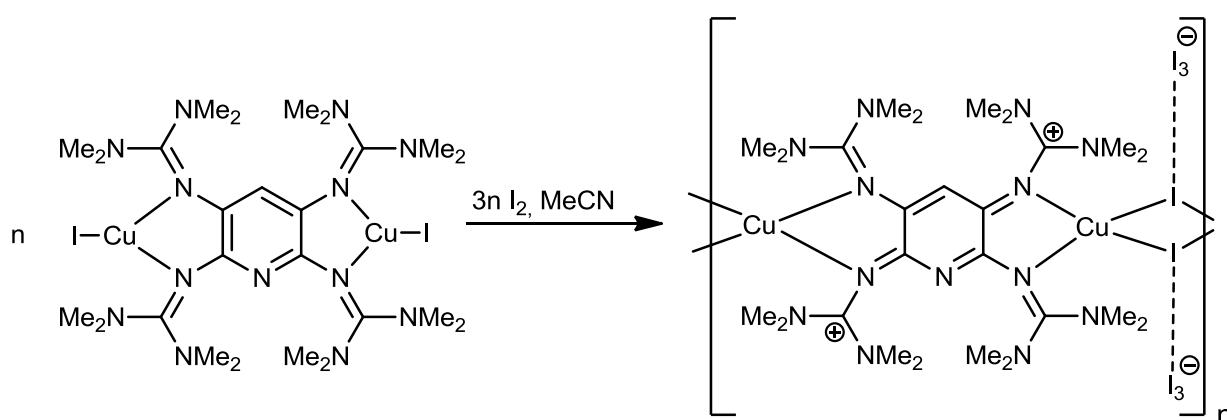


Abbildung 40: UV/Vis-Spektrum von $[\text{ttmgpBr}(\text{CuBr}_2)]\text{CuBr}_4$ in CH_3CN .

Analog dazu wurde auch versucht den synthetisierten CuI -Komplex zu oligomerisieren (Schema 8). $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ wurde in CH_3CN vorgelegt und zur entstandenen grünen Suspension drei Äquivalente Iod zugegeben. Dabei erfolgte ein rascher Farbumschlag von grün nach schwarz. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei RT gerührt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildete. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgenommen und der Niederschlag mit CH_3CN gewaschen. Aus einer Lösung des Rohprodukts in CH_3CN wurden schwarze Kristalle gewonnen. Diese

konnten zwar gemessen werden, allerdings war die Qualität der Kristalle nicht gut genug um die Struktur zu lösen. Allerdings zeigte sich in ersten Voruntersuchungen, dass es sich beim Produkt um eindimensionale kationische Ketten handelt in denen die Cu-Atome vierfach koordiniert sind und über zwei Iod-Brücken verbunden. Der Ligand scheint zweifach oxidiert vorzuliegen. Der Cu-(I)₂-Cu-Vierring und das Pyridingrundgerüst der nächsten Kette liegen dabei jedoch genau übereinander, wodurch es nicht möglich war die Kristallstruktur vollständig zu lösen.

Schema 8:



Auch die C,H,N-Elementaranalyse spricht dafür, dass es sich beim entstandenen Reaktionsprodukt um die in Schema 3 abgebildete Verbindung handelt. Die ermittelten Werte stimmen mit den berechneten gut überein.

Im ESI⁺-Massenspektrum findet man bei 847.6 u ein Signal, das dem Kation ([Cu(ttmgp)I₂]⁺) zugewiesen werden kann. Zudem treten bei 531.3 u und 265.8 u die Signale des zweifach oxidierten Liganden auf. Eine Substitution am aromatischen Ring scheint nicht aufzutreten. Entsprechende Signale sind im Massenspektrum nicht zu finden. Das ESI⁻-Spektrum weist bei 381.0 u ein Signal auf, das dem I₃⁻-Anion entspricht. Zudem ist bei 127.2 u ein weiteres Signal, das dem I⁻-Anion zugordnet werden kann.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde durch seine geringe Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln erschwert. Allerdings deutet ein schwaches Signal im ¹H-NMR in CD₃CN bei δ = 5.2 ppm darauf hin, dass keine Iod-Substitution am Pyridinring stattgefunden hat.

Das in CH_3CN aufgenommene UV/Vis Spektrum deutet ebenfalls auf die Bildung von I_3^- -Anionen hin (Abbildung 41). Bei 291 nm und 364 nm sind zwei intensive Signale sichtbar, die charakteristisch für Lösungen von Triiodidanionen in Acetonitrillösungen sind. Auch hier scheint der Peak bei 364 nm wiederum aus zwei überlagerten Signalen zu bestehen. Die Schulter bei 390 nm und das schwache Maximum bei 502 nm können dem zweifach oxidierten Liganden zugeordnet werden.

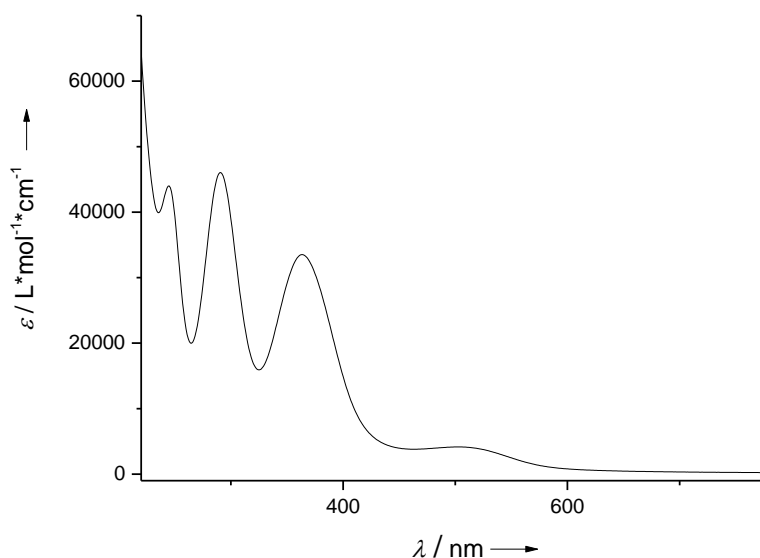


Abbildung 41: UV/Vis-Spektrum von „ $[[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]_2]_n$ “ in CH_3CN .

Im IR-Spektrum befinden sich zwischen 3013 cm^{-1} und 2803 cm^{-1} mehrere schwache Übergänge der C-H-Streckschwingungen. Die für Guanidine typischen starken Signale der C=N-Valenzschwingungen liegen zwischen 1617 cm^{-1} und 1510 cm^{-1} . Sie sind im Vergleich zum neutralen Cu(I)-Komplex zu größeren Wellenzahlen verschoben. Bei 894 cm^{-1} tritt ein Signal aus, das dem isolierten aromatischen Proton zugeordnet werden kann.

Die polymere Verbindung $[[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]_2]_n$ zeigt interessante Eigenschaften bezüglich ihrer Leitfähigkeit und ihrer möglichen Anwendung als Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.05 eV. Die durchgeführte Analytik spricht dafür, dass das analoge Oligomer des Liganden ttmgp synthetisiert werden konnte. Die mangelnde Qualität der Einkristalle verhinderte allerdings die Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen. Die Oxidation des Komplexes $[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2]$ führte hingegen nicht zum Oligomer, sondern zur einkernigen Komplexverbindung $[\text{ttmgb}(\text{CuBr}_2)]\text{CuBr}_4$.

3.2.3 [ttmgp(CuCN)₂] und [ttmgp(AgCN)₂]

In den beiden vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass der neue GFA-4 zur Herstellung zweikerniger Metallkomplexe mit Cu(I)-Salzen verwendet werden kann. Jedoch führte die darauffolgende Oxidation der Komplexe im Fall von CuBr nicht zur gewünschten oligomeren Komplexverbindung. Im Falle des CuI-Komplexes gelang zwar die Umsetzung zum oligomeren Produkt, jedoch bereitete hier die Kristallisation Probleme. Auf dem Weg zu Koordinationspolymeren sollte deshalb nun versucht werden, zweikernige Komplexe mit CuCN bzw. AgCN herzustellen und diese anschließend durch Oxidation zu oligomerisieren.

3.2.3.1 [ttmgp(CuCN)₂]

Zur Synthese von [ttmgp(CuCN)₂] wurde der Ligand in Acetonitril vorgelegt, die blassgrüne Lösung mit Cu(I)-cyanid versetzt und das entstandene Reaktionsgemisch 30 min unter Rückfluss erhitzt. Beim langsamen Abkühlen auf RT fiel ein blassgelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig erhitzt bis der komplette Niederschlag gelöst war. Aus der gelbgrünen Reaktionslösung kristallisierte die gewünschte Verbindung in Form blassgelber Kristalle beim Abkühlen aus. Der CuCN-Komplex konnte mit einer guten Ausbeute von 71 % isoliert werden. Die gebildeten Kristalle waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet und die daraus erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 42 dargestellt.

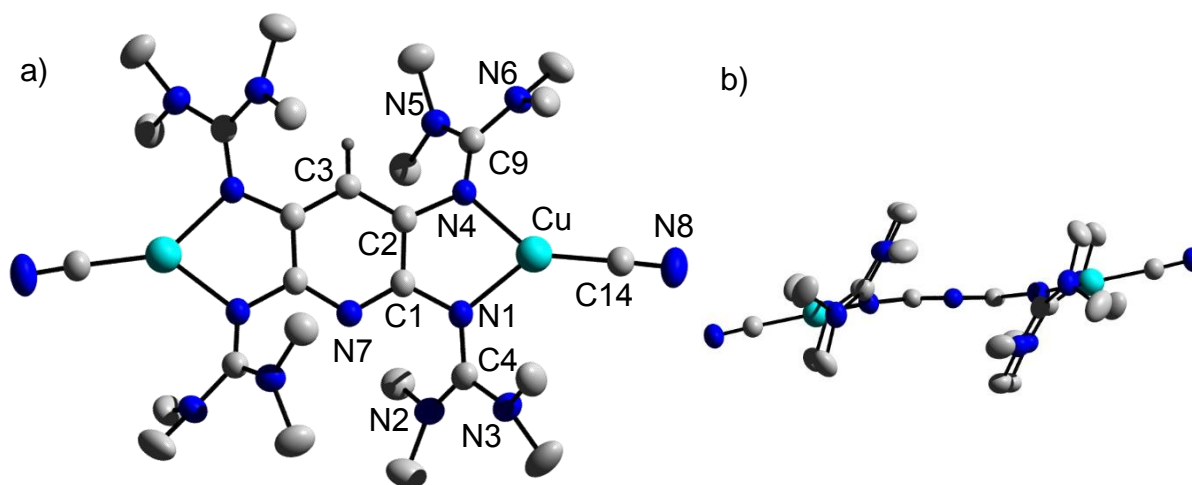


Abbildung 42: a) Molekülstruktur von [ttmgp(CuCN)₂]. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen. b) Ansicht der Verbindung entlang der Pyridinebene.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Kupferatome ragen jeweils um 5.3° aus der Aromatenebene heraus und stehen *trans* zueinander. Die beiden benachbarten Guanidinygruppen stehen *cis* zueinander. Auch hier deuten die Bindungsparameter auf eine starke Ligand-Metall-Wechselwirkung hin. Die C_{lmin}-N_{lmin}-Bindungen betragen 1.33 Å (N1-C4) und 1.32 Å (N4-C9). Damit sind sie im Vergleich zum freien Liganden (1.29 Å bzw. 1.30 Å) deutlich verlängert. Dies ist ein Indiz dafür, dass π -Wechselwirkungen zusätzlich zur Ligand-Metall- σ -Bindung auftreten. Die C_{Ar}-N_{lmin}-Bindungen werden dagegen mit 1.40 Å (C1-N1) und 1.41 Å (C2-N4) durch die Koordination kaum beeinflusst (freier Ligand C1-N1 1.41 Å, C2-N4 1.41 Å). Die C_{lmin}-N_{Amin}-Bindungen dagegen sind mit 1.35-1.37 Å verkürzt (freier Ligand 1.37-1.40 Å). Dies lässt darauf schließen, dass die positive Ladung innerhalb der Guanidinygruppen delokalisiert wird. Aufgrund der starken Lewis-Basizität von ttmgp liegt Cu(I) in der relativ niedrigen Koordinationszahl 3 vor und ist leicht verzerrt trigonal-planar koordiniert. Die Cu-N-Bindungsabstände weichen mit N1-Cu1 2.03 Å und N4-Cu1 2.03 Å nur geringfügig voneinander ab. Im analogen Komplex [ttmgb(CuCN)₂] ist die Abweichung mit 1.99 bzw. 2.06 Å größer. Auch die beiden C14-Cu-N-Winkel zeigen mit N1-Cu1-C14 134.7° und N4-Cu1-C14 143.0° eine schwächere Verzerrung als im ttmgb-Komplex an (128.0° bzw. 149.5°). Der N-Cu-N-Bisswinkel dagegen beträgt 82.3° und stimmt mit dem Wert der homologen Verbindung [ttmgb(CuCN)₂] (82.3(7)°)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [ttmgp(CuCN)₂].

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
C1-N1	1.405(3)	C4-N2	1.357(3)	N1-Cu1-N4	82.34 (8)
C2-N4	1.411(3)	C4-N3	1.357(3)	N1-Cu1-C14	134.70(10)
N1-C4	1.329(3)	C9-N5	1.368(3)	N4-Cu1-C14	142.96(10)
N4-C9	1.322(3)	C9-N6	1.361(3)	C2-C1-N1	116.78(21)
N1-N4	2.670(3)	N1-Cu1	2.029(2)	C1-C2-N4	116.37(20)
C1-C2	1.410(3)	N4-Cu1	2.028(2)		
C2-C3	1.383(3)	Cu1-C14	1.861(2)		
N7-C1	1.343(3)	C14-N8	1.155(3)		

überein. Der N-N-Abstand ist im Vergleich zum freien Liganden (2.93 Å) durch die Koordination mit 2.67 Å deutlich verkürzt. Die Bindungslängen im aromatischen System liegen zwischen 1.34 Å und 1.40 Å und damit im erwarteten Bereich für Pyridin. Die Koordination an Cu(I) zeigt hier kaum Einfluss. Die Cu-C14-Bindung stimmt mit 1.86 Å genau mit der des entsprechenden ttmgb-Komplexes überein.¹⁰¹

Im in CD₃CN aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum treten zwei Singulett im Integralverhältnis 1:48 auf. Das Signal bei $\delta = 5.70$ ppm kann dem aromatischen Proton zugewiesen werden. Es ist deutlich hochfeldverschoben gegenüber dem freien Liganden ($\delta = 5.86$ ppm). Bei $\delta = 2.83$ ppm liegt ein weiteres Singulett, das den Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden kann. Es weist eine starke Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden auf ($\delta = 2.64$ - 2.62 ppm).

Auch im ¹³C-NMR zeigt sich der Einfluss der Koordination. Die Signale der quartären C-Atome der Guanidinyreste liegen bei $\delta = 165.37$ und 162.74 ppm und sind etwas tieffeldverschoben. Dagegen erfahren die beiden quartären C_{Ar}-Atome eine Hochfeldverschiebung zu $\delta = 147.83$ bzw. 129.99 ppm. Bei 115.81 ppm tritt ein weiteres Signal auf, das dem C_{Py}-H-Atom zugeordnet werden kann. Es ist im Vergleich zum freien Liganden hochfeldverschoben. Das Signal der Methylgruppen liegt bei 40.28 ppm und ist wiederum leicht tieffeldverschoben. Laut Literatur sollte bei $\delta = 220$ ppm ein weiteres schwaches Signal der an Cu(I) koordinierten CN-Gruppe zu finden sein.¹⁰² Allerdings war es auch mit einer Verlängerung der Messzeiten nicht möglich dieses zu finden.

Im FAB⁺-Massenspektrum ist der Molpeak des Komplexes bei 709.9 u zu erkennen. Zudem treten einige Fragmente des Komplexes auf, bei denen ein CN-Ligand bzw. ein komplettes CuCN abgespalten wurde. Der 100%-Peak bei 531.6 u kann dem freien Liganden zugewiesen werden.

In Abbildung 43 ist das UV/Vis-Spektrum der Verbindung in CH₃CN gezeigt. Das Signal bei 224 nm und die Schulter bei 256 nm werden durch π - π^* -Übergänge des aromatischen Systems hervorgerufen und sind im Vergleich zum freien Liganden rotverschoben. Bei 331 nm und 407 nm treten zwei weitere Signale auf. Diese überlappen sich nicht mehr so stark wie im freien ttmgp.

Das Cyclovoltammogramm des CuCN-Komplexes zeigt im Vergleich zum freien Liganden nur noch einen Oxidationsübergang. Es handelt sich um einen Zweielektronenübergang, dessen Formalpotential gegen Fc/Fc⁺ $E_{1/2} = -0.61$ V beträgt.

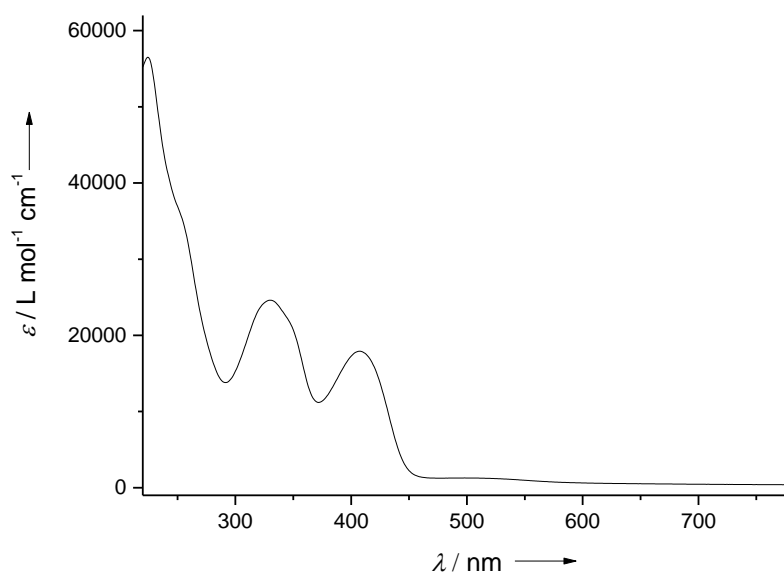


Abbildung 43: UV/Vis-Spektrum von [ttmcp(CuCN)₂] in CH₃CN.

Dieser Wert ist etwas höher als im freien ttmcp (-0.76 V), was zufolge hat, dass die Oxidation des Systems infolge der Koordination erschwert wird. Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeiten ändern sich die Potentiale kaum. Dies und die scharfen Peaks deutet darauf hin, dass es sich um reversible Übergänge handeln könnte, wobei allerdings der Oxidationspeak deutlich stärker ausgeprägt ist. (Abbildung 44).

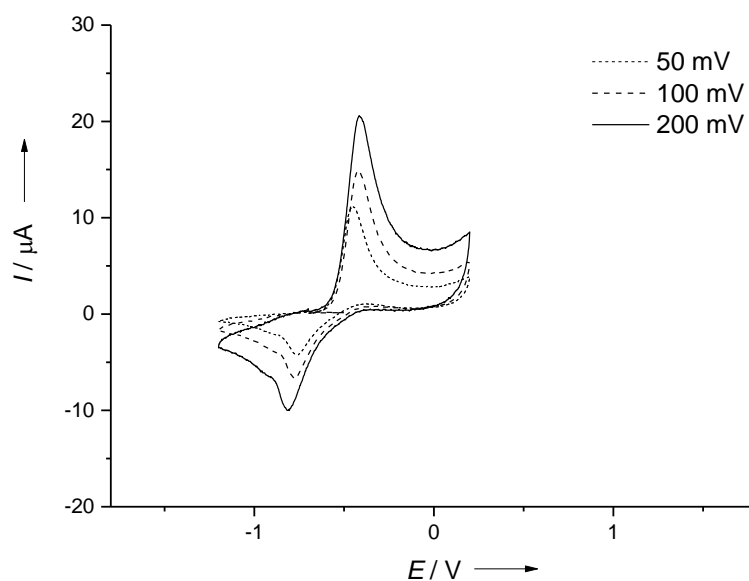


Abbildung 44: Cyclovoltammogramm von [ttmcp(CuCN)₂] in Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (Referenzelektrode Ag/AgCl, referenziert auf Fc/Fc⁺, Leitsalz [n-Bu₄N][PF₆]).

Das als Csl-Pressling gemessene IR-Spektrum weist bei 2103 cm^{-1} ein Signal auf, das charakteristisch ist für die Valenzschwingung der CN-Dreifachbindung. In CuCN ist die Bande bei 2168 cm^{-1} zu finden.¹⁰³ Durch die Koordination an den Guanidinylliganden ist die Wellenzahl geringer. Zwischen Wellenzahlen von $3003\text{--}2797\text{ cm}^{-1}$ treten wiederum Übergänge für die C-H-Streckschwingungen auf. Die starken Signale der C=N-Valenzschwingungen liegen zwischen 1523 cm^{-1} und 1464 cm^{-1} und sind zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben als beim freien Liganden. Bei 899 cm^{-1} befindet sich ein Signal, das dem isolierten H-Atom am Aromaten zugewiesen werden kann.

Die durchgeführte Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten recht gut überein. Sie dient als weiteres Indiz für die Identität und Reinheit der hergestellten Verbindung.

3.2.3.2 [ttm₂gp(AgCN)₂]

Analog zum oben vorgestellten CuCN-Komplex sollte nun auch versucht werden den entsprechenden zweikernigen AgCN-Komplex darzustellen. Zu einer Suspension von AgCN in THF wurde ttm₂gp zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4h bei 56 °C gerührt. Beim abkühlen fiel ein gelber Feststoff aus. Die Lösung wurde über eine Spritze abgenommen, der verbliebene Feststoff dreimal mit Et₂O gewaschen und am Vakuum getrocknet. Aus einer Lösung in DCM konnten nach Zugabe von Et₂O gelbe Einkristalle gewonnen werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 22 zu sehen. Sie zeigt, dass es sich beim Reaktionsprodukt um den gewünschten Komplex [ttm₂gp(AgCN)₂] handelt. Tabelle 10 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1. Die Kristalle sind so gepackt, dass in der Struktur nicht zwischen N7 und C3 unterschieden werden kann (siehe C3/N7 in Abbildung 45 a) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für C3 und N7 ist in beiden Positionen nahezu gleich. Wie Abbildung 45 b) verdeutlicht, ragen die beiden Silberatome mit jeweils 22.0° deutlich stärker aus der Aromatenebene heraus als im analogen CuCN-Komplex. Dies ist auf den größeren Ionenradius des Silberatoms zurückzuführen. Die Ag-Atome stehen *trans*, die beiden benachbarten Guanidinylliganden wiederum *cis* zueinander. Auch der N-N-Abstand weist auf den

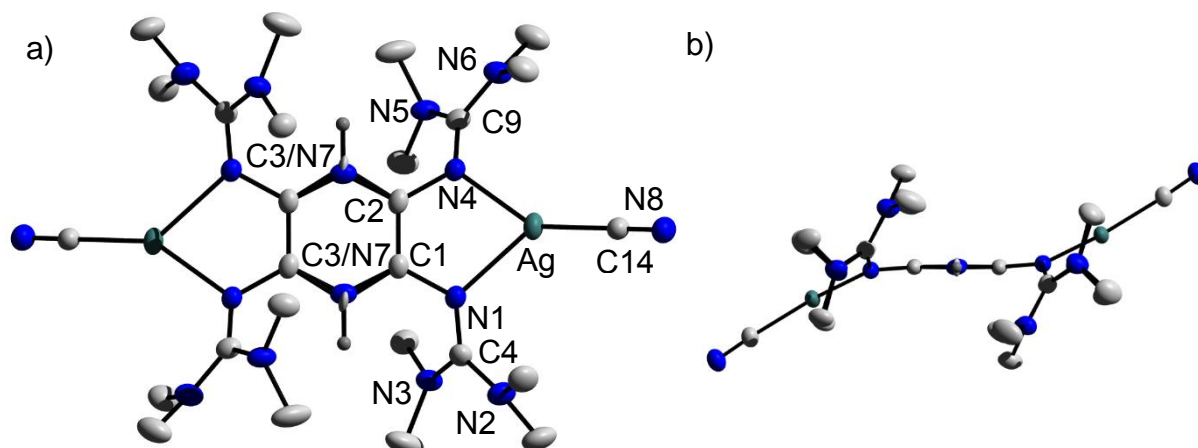


Abbildung 45: a) Molekülstruktur von $[\text{ttmcp}(\text{AgCN})_2]$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen. b) Ansicht der Verbindung entlang der Pyridinebene.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{ttmcp}(\text{AgCN})_2]$.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
C1-N1	1.406(3)	C4-N2	1.365(3)	N1-Ag1-N4	120.97(25)
C2-N4	1.406(3)	C4-N3	1.369(4)	N1-Ag1-C14	137.94(8)
N1-C4	1.318(3)	C9-N5	1.369(4)	N4-Ag1-C14	148.57(8)
N4-C9	1.316(3)	C9-N6	1.368(3)	C2-C1-N1	116.78(21)
N1-N4	2.772(3)	N1-Ag1	2.252(2)	C1-C2-N4	116.37(20)
C1-C2	1.410(3)	N4-Ag1	2.322(2)		
C2-C3	1.404(2)	Ag1-C14	2.062(2)		
N7-C1	1.329(2)	C14-N8	1.149(3)		
C2-N7	1.332(2)				

größeren Radius des Silberatoms hin. Er ist im Vergleich zum CuCN-Komplex (2.67 Å) mit 2.68 Å etwas größer. Die Bindungslängen im aromatischen System werden durch die Koordination kaum beeinflusst. Sie liegen zwischen 1.33 Å und 1.41 Å. Auch die $C_{\text{Ar}}-N_{\text{imin}}$ -Bindungen ändern sich mit 1.41 Å (C1-N1 und C2-N4) durch die Koordination im Vergleich zum freien Ligand nicht. Dagegen deuten die $C_{\text{imin}}-N_{\text{imin}}$ -Bindungen eine starke Ligand-Metall-Wechselwirkung an. Sie betragen 1.32 Å (N1-C4) und 1.31 Å

(N4-C9) und sind damit im Vergleich zum freien Liganden (1.29 Å bzw. 1.30 Å) verlängert. Dies ist ein Indiz dafür, dass zusätzlich zur Ligand-Metall- σ -Bindung π -Wechselwirkungen auftreten. Die C_{lmin}-N_{Amin}-Bindungen dagegen sind mit 1.36-1.37 Å kürzer als vor der Koordination an das Ag-Atom (freier Ligand 1.37-1.40 Å). Aufgrund der starken Lewis-Basizität von ttmgp gibt sich auch Ag(I) mit der relativ niedrigen Koordinationszahl 3 zufrieden. Es ist verzerrt trigonal-planar koordiniert. Der N-Ag-N-Bisswinkel beträgt 74.6°. Die beiden C14-Ag-N-Winkel weichen mit 137.9° (N1-Ag1-C14) und 148.6° (N4-Ag1-C14) ebenso recht stark voneinander ab, wie die Ag-N-Bindungsabstände mit N1-Ag1 2.25 Å und N4-Ag1 2.32 Å. Die Ag-C14-Bindungslänge beträgt 2.06 Å.

Die charakteristische Schwingung der CN-Dreifachbindung ist im als Csl-Pressling gemessenen IR-Spektrum wiederum bei 2118 cm⁻¹ zu erkennen. Die Koordination des Silbers an ttmgp bewirkt eine Verschiebung zu einer niedrigeren Wellenzahl als im freien AgCN (2170 cm⁻¹). Zwischen Wellenzahlen von 2994-2819 cm⁻¹ befinden sich einige schwache Banden der C-H-Streckschwingungen. Die für Guanidine charakteristischen Banden der C=N-Valenzschwingungen sind zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und liegen zwischen 1541 cm⁻¹ und 1474 cm⁻¹ (freies ttmgp 1608 und 1550 cm⁻¹).

Es wurde ein ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN aufgenommen. Das Signal des aromatischen Protons liegt bei $\delta = 5.70$ ppm und ist gegenüber dem freien Liganden deutlich hochfeldverschoben (5.86 ppm). Bei $\delta = 2.74$ ppm liegt ein weiteres Singulett, das den Methylprotonen von ttmgp zugeordnet werden kann. Es weist eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden auf (2.62-2.64 ppm). Das Integralverhältnis der beiden Signale beträgt 1:48 und stimmt damit mit dem Verhältnis der Protonen überein.

Auch im ¹³C-NMR der Verbindung [ttmgp(AgCN)₂] tritt das Signal der CN-Gruppe nicht auf. Laut Literatur sollte es bei ca. $\delta = 220$ ppm zu finden sein. Aber genau wie beim vorher diskutierten analogen CuCN-Komplex ist es zu schwach um detektiert zu werden. Die restlichen Signale zeigen allerdings einen deutlichen Einfluss der Koordination an Ag(I). Die Signale der quartären C-Atome der Guanidinyreste sind tieffeldverschoben und liegen bei $\delta = 166.03$ und 162.70 ppm. Dagegen erfahren die beiden quartären C_{Py}-Atome eine Hochfeldverschiebung zu $\delta = 146.89$ bzw. 130.00 ppm. Das C_{Py}-H-Atom wird ebenfalls tieffeldverschoben zu $\delta = 118.44$ ppm.

Das Signal der Methylgruppen wird sehr geringfügig tieffeldverschoben zu $\delta = 40.02$ ppm.

Das HR-ESI⁺-Massenspektrum, aufgenommen in einem DCM/MeOH-Gemisch, zeigt den Molpeak der einfach protonierten Spezies $\{[ttmgb(AgCN)_2]H^+\}$ bei 800.24762 u. Dieser stimmt gut mit dem berechneten Wert von 800.24721 u überein. Sowohl das Isotopenmuster als auch das Zerfallsspektrum stimmt mit dem zu erwartenden überein.

Die Werte der C,H,N-Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Sie bestätigen zusätzlich die Identität und Reinheit des hergestellten Komplexes.

3.2.3.3 Oxidationsversuche von $[ttmgb(CuCN)_2]$ und $[ttmgb(AgCN)_2]$

Sowohl im Falle der Umsetzung von ttmgb mit CuCN als auch mit AgCN konnte erfolgreich der entsprechende binukleare Komplex isoliert und charakterisiert werden. Die Oxidationsversuche dieser Komplexe mit Iod und Silberhexafluorophosphat führte jeweils zu einer umgehenden Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches. Im ¹H-NMR der Umsetzung von $[ttmgb(CuCN)_2]$ mit AgPF₆ tritt eine deutliche Tieffeldverschiebung der Methylprotonen auf. Das Signal des Protons am Pyridingrundgerüst wird dahingegen ins Hochfeld verschoben. Dies spricht dafür, dass eine Oxidation stattgefunden hat. Bei keiner der durchgeführten Umsetzungen konnte jedoch das gewünschte oligomere Produkt aus dem entstandenen Gemisch isoliert werden. Da auch im Falle des analogen $[ttmgb(CuCN)_2]$ -Komplexes die Synthese des oligomeren Produktes nicht gelang, scheint es sich beim Cyanid-Liganden nicht um einen passenden Liganden für die Polymerisation zu handeln.

3.2.4 Synthese zweikerniger Cu(II)-Komplexe

Durch die Umsetzung des GFA-4 ttmgb mit verschiedenen Cu(II)-Salzen war es bereits möglich mehrere Cu(II)-Komplexe dieses Liganden herzustellen.⁸ Im Falle des Cu(II)-Acetat-Komplexes ist eine gezielte Oxidation zum dikationischen bzw. zum monokationischen Komplex möglich (Abbildung 46). Besonders die einfache Oxidation ist hier von Interesse, da so das ttmgb⁺-Radikal abgefangen werden kann. Bei der Oxidation des freien Liganden ist diese Zwischenstufe nicht isolierbar. Es bildet sich immer direkt das zweifach oxidierte Produkt.

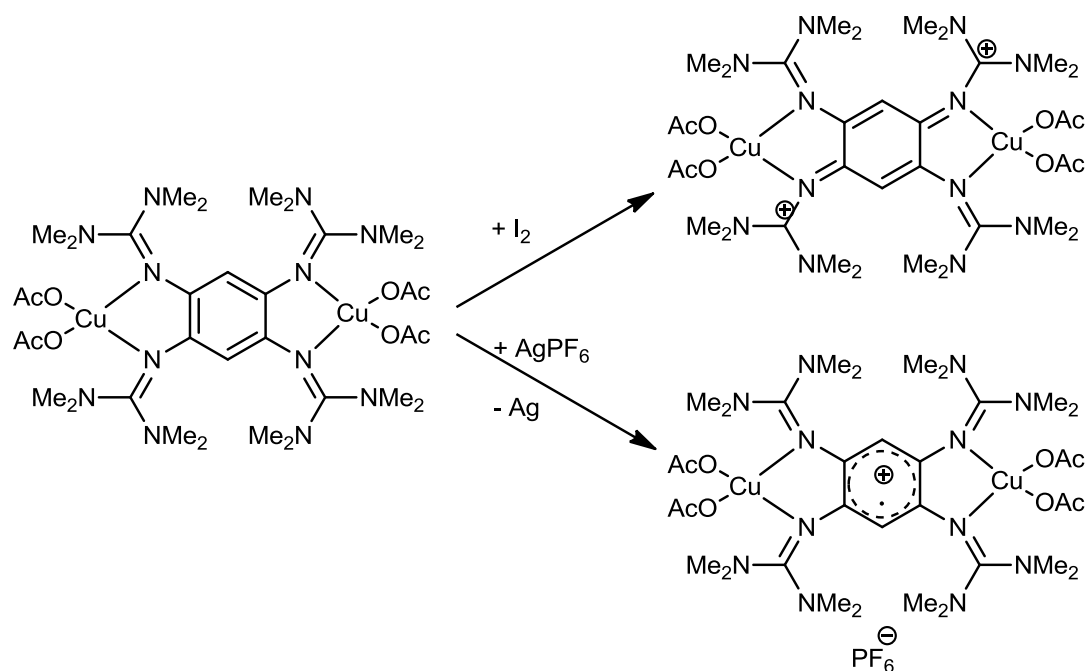


Abbildung 46: Gezielte Oxidation von $[ttmgb((CuOAc)_2)_2]$ zum mono- bzw. dikationischen Komplex.

Auch der neue GFA-4 $ttmgb$ sollte nun zu binuklearen $Cu(II)$ -Komplexen umgesetzt werden. Dazu wurde der freie Ligand in CH_3CN gelöst und mit $Cu(OAc)_2$ versetzt. Innerhalb weniger Minuten erfolgte ein Farbumschlag von blassgelb über rot nach braun. Im FAB^+ -Massenspektrum konnten sowohl der Molpeak des gewünschten neutralen $Cu(II)$ -Acetat-Komplexes, als auch mehrere niedrigere Komplexfragmente gefunden werden. Im 1H -NMR-Spektrum waren aufgrund der paramagnetischen $Cu(II)$ -Atome keine Signale sichtbar. Allerdings weist dies darauf hin, dass eine Koordination an den Liganden vorliegt. Wenn keine Komplexbildung stattgefunden hätte, dann müssten die Signale des freien Liganden nach wie vor sichtbar sein. Es wurde versucht Kristalle aus mehreren Lösungsmittelgemischen zu erhalten, dies war allerdings nicht erfolgreich. Das Produkt konnte nicht rein isoliert werden.

Bei der Umsetzung einer Lösung von $ttmgb$ in CH_3CN mit $Cu(NO_3)_2$ trat ebenfalls ein rascher Farbumschlag von blassgelb über rot nach violett ein. Das FAB^+ -Massenspektrum weist sowohl den Molpeak, als auch einige niedrigere Fragmente auf. Im 1H -NMR-Spektrum sind alle Peaks stark verbreitert. Dies deutet wieder darauf hin, dass eine Komplexbildung an die paramagnetischen $Cu(II)$ -Atome stattgefunden hat. Die Isolierung und vollständige Charakterisierung des Reaktionsproduktes war allerdings nicht erfolgreich.

Es wurde auch versucht, einen binuklearen CuSO_4 -Komplex zu synthetisieren. Hierbei entstand bei der Zugabe des Kupfersalzes zur Lösung von ttmgp in CH_3CN zuerst eine klare rote Lösung. Nach mehreren Stunden fiel ein grüner Feststoff aus. Im FAB^+ -Massenspektrum konnten auch in diesem Fall der Molpeak und einige andere Fragmente detektiert werden. Allerdings war der entstandene grüne Feststoff in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, woran die Kristallisation und die weitere Charakterisierung scheiterten.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Umsetzung von ttmgp mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und CuSO_4 jeweils zur Bildung eines Komplexes geführt hatte. Die weitere Charakterisierung dieser gebildeten Komplexe war allerdings nicht erfolgreich.

3.3 Funktionalisierung am Pyridinstickstoff

Der neue GFA-4 ttmgp ist besonders durch das Heteroatom im aromatischen Grundgerüst interessant. Dies eröffnet neue Möglichkeiten der Funktionalisierung des Liganden an dieser Stelle. Bisher waren mit GFA-4 als Liganden nur binukleare Cu-Komplexe der Form $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA-4}|\text{Cu}^{\text{I}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA-4}|\text{Cu}^{\text{II}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA-4}^+|\text{Cu}^{\text{II}}]$, $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA-4}^{2+}|\text{Cu}^{\text{I}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA-4}^{2+}|\text{Cu}^{\text{II}}]$ zugänglich. In allen Fällen besitzen beide Cu-Zentren jeweils die gleiche Oxidationszahl. Die Addition eines Alkylhalogenids RX an einen Cu(I)-Komplex des neuen Pyridinliganden könnte formal zu einer Verbindung $[\text{Cu}^{\text{I}}|(\text{ttmgp-R})^+|\text{Cu}^{\text{I}}]\text{X}$ führen, bei der eine Alkylierung am Pyridin-N-Atom erfolgt.

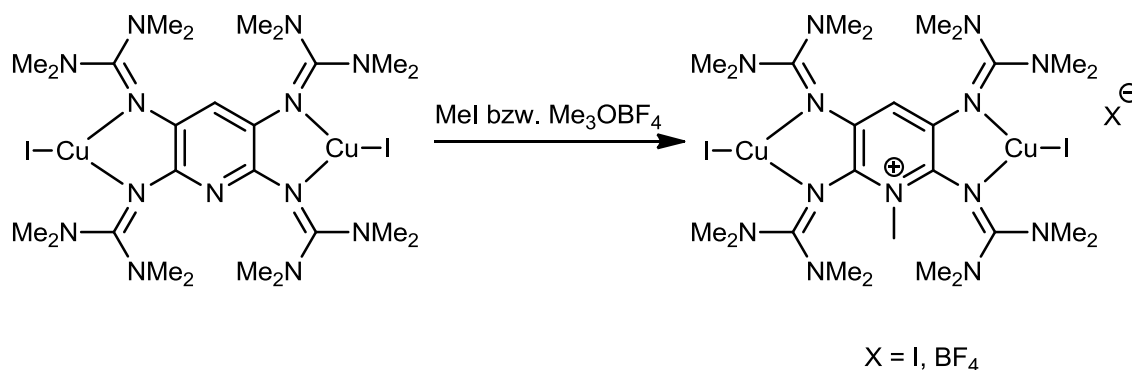
Die Oxidation freier GFA-4 führte wie in Kapitel 2.1.3 bereits erläutert bisher immer direkt zum zweifach oxidierten Liganden. Die monokationische Form kann nur im Komplex abgefangen werden. Eine Alkylierung des neuen GFA-4 zu Produkten der Form $(\text{ttmgp-R})^+\text{X}^-$ führt zu einer Erhöhung des Potentials des Oxidationsüberganges wodurch ein Zugang zu radikalischen Dikationen möglich werden könnte.

3.3.1 Alkylierung der Cu(I)-Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Versuche unternommen, den in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ mit Hilfe von Methyljodid oder Meerweinsalz am

Pyridin-N-Atom zu methylieren (Schema 9). Allerdings erwiesen sich hier die geringe Temperaturbeständigkeit und die schlechte Löslichkeit der Ausgangsverbindung in gängigen Lösungsmitteln als Problem.

Schema 9:

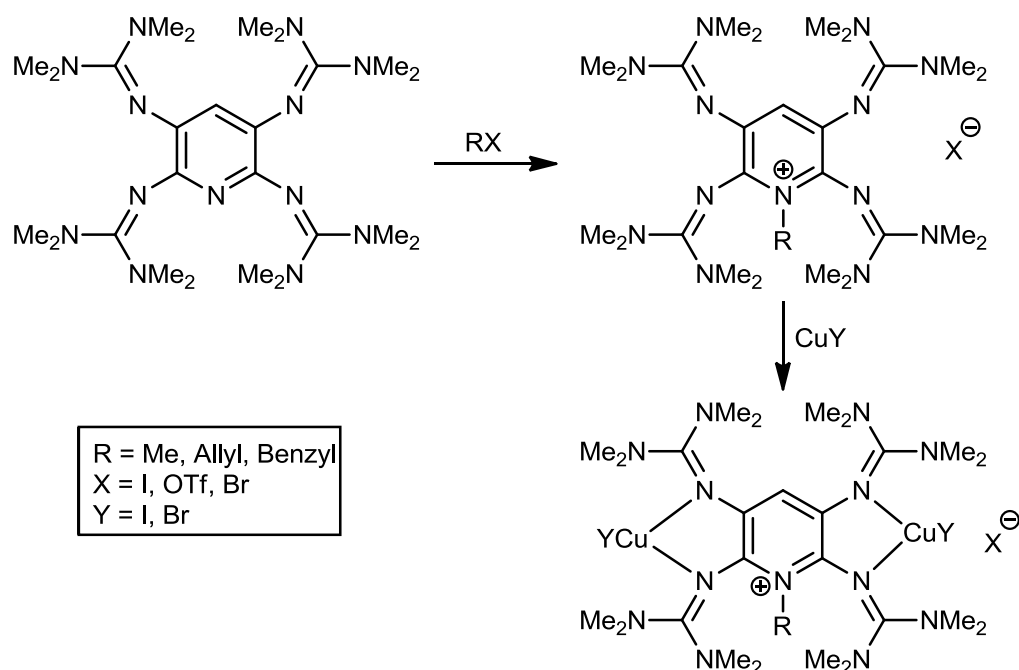


Bei Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln (CH_3CN , Aceton, Dichlorethan) bei RT fand trotz teilweise langer Reaktionsdauern keine Umsetzung statt. Es konnte stets nur das Edukt $[ttmcp(CuI)_2]$ wiedergewonnen werden. Wurde dahingegen die Temperatur auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, so trat bereits nach wenigen Minuten eine Schwarzfärbung der Lösung ein, da der Komplex $[ttmcp(CuI)_2]$ temperaturempfindlich ist. Aus dem Produktgemisch konnte die Zielverbindung nicht isoliert werden.

3.3.2 Alkylierung von $ttmcp$

Da die Synthese des methylierten Komplexes auf diesem Wege fehlschlug, sollte nun versucht werden die Komplexbildung erst im Anschluss an die Alkylierung des freien Liganden durchzuführen. Hierzu wurden verschiedene gängige Alkylierungsreagenzien wie Methyljodid, Methyltriflat, Allylbromid und Benzylbromid (Schema 10), aber auch α,α -Dibromo-*p*-Xylol (Schema 7) und (6-Bromo-1-oxohexyl)ferrocen (Schema 8) verwendet. Auch mehrere Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 , CH_3CN , Aceton und Et_2O wurden getestet. Hier stellte sich Et_2O als die beste Wahl heraus, da die Reaktionsprodukte in diesem Medium unlöslich sind und im Laufe der Umsetzung ausfallen. Sie können daher einfach von der Reaktionslösung abgetrennt und aufgereinigt werden.

Schema 10:



3.3.2.1 Methylierung von ttmgp

Die Methylierung des freien Liganden wurde sowohl mit Methyljodid als auch mit -triflat durchgeführt. Im ersten Fall wurde zu einer Lösung von ttmgp in Et₂O bei RT Methyljodid über eine μ l-Spritze zugetropft. Dabei verfärbte sich die sehr schwach gelbliche Lösung intensiv gelb. Sie wurde für 3 h bei RT gerührt wobei nach und nach ein tiefgelber Niederschlag ausfiel. Die Umsetzung war nahezu quantitativ. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung des Produkts in einem Gemisch aus Dichlormethan und Et₂O (2:1) gewonnen werden.

Im zweiten Fall wurde ttmgp in Et₂O gelöst und das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Eiskältebades auf 0 °C heruntergekühlt. Methyltriflat wurde langsam zugetropft, wobei sofort ein Farbumschlag nach gelb auftrat und ein tiefgelber Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde zur Vervollständigung der Reaktion eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt, anschließend die Lösung über eine Spritze abgenommen, der Feststoff mehrmals mit Et₂O gewaschen und schließlich am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt konnte in einer Ausbeute von 76 % isoliert werden.

Nach beiden Umsetzungen ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CH_3CN eine Tieffeldverschiebung des aromatischen Protons zu erkennen ($(\text{ttmgpMe})\text{I}$ 6.03 ppm, $(\text{ttmgpMe})\text{OTf}$ 5.95 ppm). Bei $\delta = 3.77$ ppm (I) bzw. 3.79 ppm (OTf) tritt ein neues Signal auf, das der $\text{N}_{\text{Py-Me}}$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Für die Methylprotonen sind zwei deutlich aufgespaltene Peaks bei $\delta = 2.73$ ppm und 2.62 ppm sichtbar. Die Aufspaltung der Signale ist damit deutlich größer als im freien Liganden ($\delta = 2.64$ und 2.62 ppm).

Auch auf die Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum hat die Methylierung des Pyridin-N-Atoms deutliche Auswirkungen. Die Signale der C_{imin} -Atome sind etwas tieffeldverschoben ($\delta = 163.77$ und 160.50 ppm für $(\text{ttmgpMe})\text{I}$ bzw. 162.94 und 160.15 ppm für $(\text{ttmgpMe})\text{OTf}$) im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = 160.16$ und 158.94 ppm)). Die quartären C_{Py} -Atome sind dagegen hochfeldverschoben zu $\delta = 145$ ppm und 131 ppm (freier Ligand 148.55 und 133.45 ppm). Kaum Auswirkungen zeigt die Alkylierung am Pyridin-N-Atom dagegen auf das Signal des $\text{C}_{\text{Py-H}}$ -Atoms. Es erfährt nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung zu $\delta = 123.9$ ppm. Deutlicher ist der Einfluss wiederum bei den Signalen der Methylgruppen der Guanidinsubstituenten zu erkennen. Hier tritt eine Aufspaltung in zwei Signale auf. Sie liegen bei $\delta = 39.85$ und 39.74 ppm (I) bzw. 39.88 und 39.81 ppm (OTf). Das Signal der neu eingeführten Methylgruppe ist in beiden Verbindungen bei $\delta = 35.83$ ppm zu finden.

Der Einfluss der Methylierung wird auch in den als CH_3CN -Lösungen der einzelnen Verbindungen aufgenommenen UV/Vis-Spektren sichtbar (Abbildung 47). Hier sind die vormals überlagerten Banden bei 331 und 360 nm deutlich voneinander getrennt.

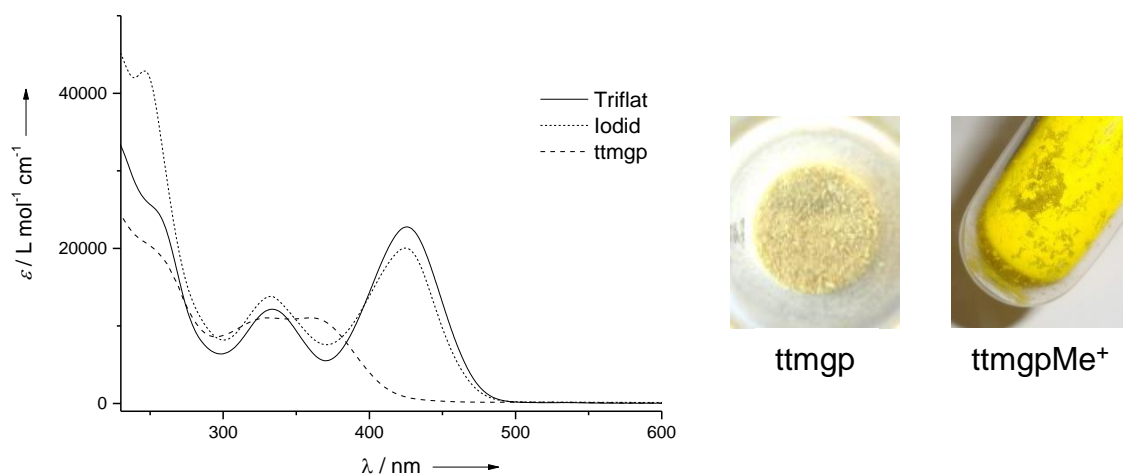


Abbildung 47: UV/Vis-Spektren von $[\text{ttmgp-Me}]$, $[\text{ttmgp-Me}]\text{OTf}$ und ttmgp in CH_3CN .

Während der erstgenannte Peak nur sehr schwach zu größeren Wellenlängen verschoben wird (333 nm beim Iodid-Anion und 334 nm beim Triflat-Anion), wird der zweite Übergang stark rotverschoben zu 425 nm (I) bzw. 426 nm (OTf). Diese starke Absorption im blauviolettten Bereich des sichtbaren Lichtes erklärt auch die intensive gelbe Farbe des methylierten ttmgp. Das Signal bei 246 nm (Iodid) und die Schulter bei 250 nm (OTf) werden durch π - π^* -Übergänge des aromatischen Systems hervorgerufen.

In den HR-ESI⁺-Massenspektren ist jeweils ein Signal des ttmgpMe⁺-Ions sichtbar. Im Fall des Iodid-Anions liegt es bei 546.44662 u, im Fall des Triflat-Anions bei 546.44685 u. Der berechnete Wert von 546.44632 u weicht nur geringfügig von den experimentell bestimmten ab.

Die durchgeführte C,H,N-Elementaranalyse der Kristalle der Verbindung (ttmgpMe)I stimmt mit den berechneten Werten sehr gut überein. Im Falle der Verbindung (ttmgpMe)OTf gestaltete sich die Kristallisation etwas schwieriger. Deshalb wurde hier das Rohprodukt für die Elementaranalyse verwendet. Die Werte weichen etwas stärker ab als im Fall von (ttmgpMe)I, liegen aber immer noch im akzeptablen Bereich. In beiden Fällen dienen die ermittelten Werte als weiteres Indiz für die Identität und Reinheit der hergestellten Verbindungen.

Das Cyclovoltammogramm von (ttmgpMe)I ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Messung wurde in einer Dichlormethanolösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchlorid-elektrode (Ag/AgCl) und als Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat. Die Potentialwerte sind auf das System Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc⁺) referenziert. Das Cyclovoltammogramm zeigt im Gegensatz zum freien ttmgp vier Oxidationsübergänge. Bei $E_{1/2} = -0.53$ V und $E_{1/2} = -0.34$ V treten zwei scharfe Signale auf. Der Zweielektronenübergang, der im Spektrum des freien ttmgp erkennbar ist, scheint hier in zwei Signale aufgespalten zu sein. Dies deutet darauf hin, dass erstmals das Oxidationsprodukt eines GFA-4 Liganden, ohne vorherige Komplexierung, auf der Stufe der einfachen Oxidation isolierbar sein könnte. Beide Übergänge sind zu einem höheren Potential verschoben als im freien ttmgp (-0.76 V). Bei 0.14 V und 0.33 V treten zwei Oxidationsübergänge auf. Die zugehörigen Reduktionspeaks sind jedoch nur schwach zu erkennen. Sie liegen bei ca. -0.03 V und ca. 0.17 V. Dadurch ergeben sich Potentialwerte von $E_{1/2} \cong 0.05$ V und $E_{1/2} \cong 0.25$ V.

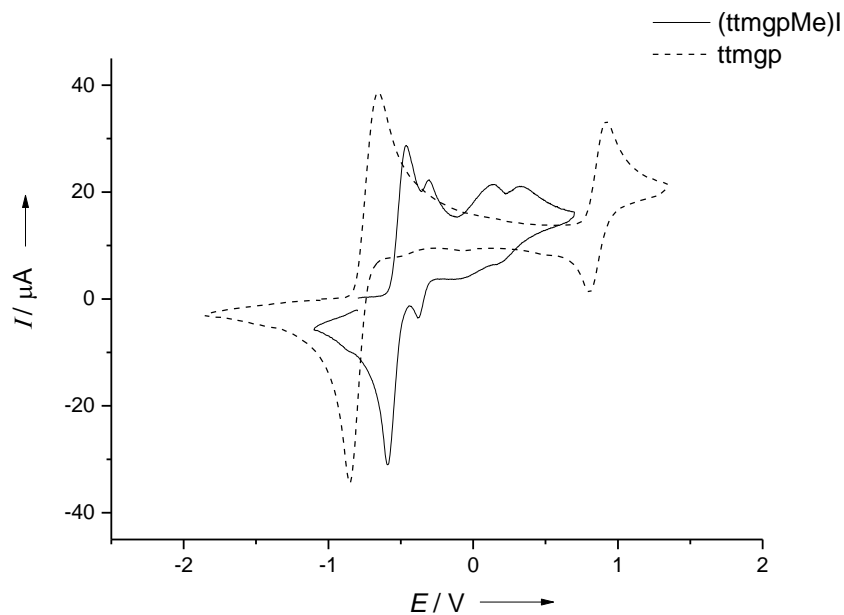


Abbildung 48: Cyclovoltammogramm von [(ttmgpMe)I] im Vergleich zu ttmgp in Dichlormethan (Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} referenziert auf Fc/Fc⁺, Leitsalz [n-Bu₄N][PF₆]).

Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeiten ändern sich die Potentiale der beiden Übergänge bei $E_{1/2} = -0.53 \text{ V}$ und $E_{1/2} = -0.34 \text{ V}$ kaum. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei ihnen um reversible Übergänge handelt (Abbildung 49). Die anderen Maxima verschieben sich stärker. Hier scheint es sich nicht um reversible Übergänge zu handeln.

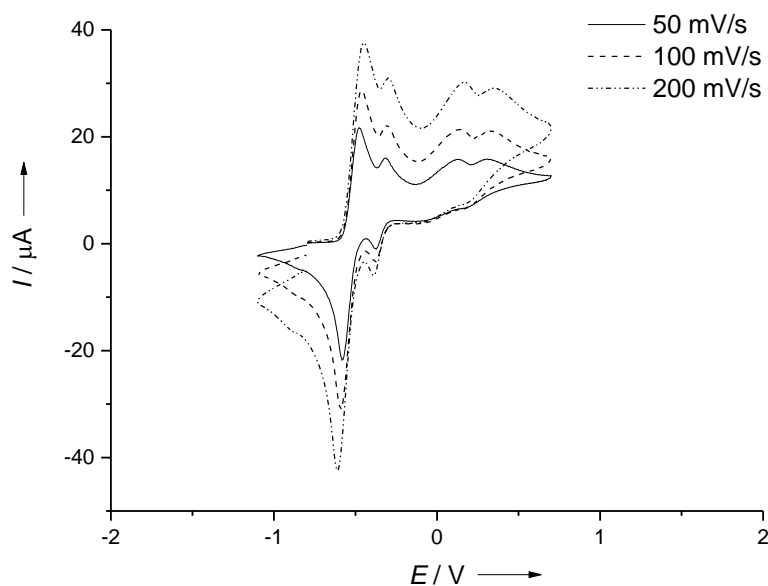


Abbildung 49: Cyclovoltammogramm von [(ttmgpMe)I] in Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (Referenzelektrode Ag/AgCl, referenziert auf Fc/Fc⁺, Leitsalz [n-Bu₄N][PF₆]).

Aus einer Lösung von (ttmgpMe)I in einem Gemisch von CH₂Cl₂ in Et₂O (2:1) konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 50 zu finden, die zugehörigen Bindungslängen und -winkel in Tabelle 11. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1. Die Elementarzelle enthält hierbei zwei ttmgpMe⁺-Moleküle, die sich etwas in ihren Bindungsparametern unterscheiden. Jedoch zeigen beide die gleichen Tendenzen. Der Bindungsabstand zwischen dem N_{Py}-Atom und dem Kohlenstoffatom der neu eingeführten Methylgruppe beträgt 1.49 Å (N13-C6) bzw. 1.46 Å (N43-C36). Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der beiden zum N_{Py}-Atom benachbarten Guanidinygruppen werden durch die Methylierung stark beeinflusst. Dagegen treten bei den anderen beiden Guanidiny substituenten kaum Änderungen auf. Deshalb beziehen sich die Bindungslängen und -winkel im folgenden Text nur auf die an C1 und C5 bzw. C31 und C35 gebundenen Guanidinygruppen. Die C_{Ar}-N_{Imin}-Bindungen sind im Vergleich zum freien Liganden (1.40-1.41 Å) verkürzt mit Werten zwischen 1.33 Å und 1.38 Å. Die Werte liegen zwischen C-N-Einfach- und Doppelbindungsabständen. Dies spricht dafür, dass sie positive Ladung über diese beiden Guanidinygruppen delokalisiert wird (Abbildung 52). Die N_{Imin}-C_{Imin}-Bindungen werden durch die Methylierung am N_{Py}-Atom aufgeweitet zu Werten von 1.29-1.35 Å (freier Ligand 1.29-1.30 Å) und ihr Doppelbindungscharakter wird schwächer. Dagegen werden die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungen im Zuge der Alkylierung verkürzt (1.33-1.38 Å, freier Ligand 1.37-1.40 Å). Auch auf die Bindungswinkel innerhalb der beiden zum N_{Py}-Atom benachbarten Guanidinygruppen hat die Protonierung einen großen Einfluss. Die N_{Amin}-C_{Imin}-N_{Amin}-Winkel vergrößern sich deutlich von 113.2° (N2-C4-N3) und 114.0° (N5-C9-N6) (ttmgp, Abbildung 4) auf 119.4° (N2-C7-N3), 118.1° (N11-C22-N12), 116.6° (N32-C37-N33) und 119.9° (N41-C52-N42). Auch die anderen Winkel innerhalb der Guanidinygruppen nehmen Werte zwischen 117° und 123° an (freier Ligand 113.1-129.1°) und nähern sich damit 120° an. Diese Änderungen der Bindungslängen und -winkel sprechen für eine Delokalisierung der positiven Ladung über das Guanidinyfragment. Der N_{Imin}-N_{Imin}-Abstand verringert sich zu Werten zwischen 2.79 Å und 2.81 Å (2.9328 Å im freien ttmgp). Vor der Methylierung ist der Bindungsabstand vom N_{Py}-Atom zu den beiden benachbarten C_{Py}-Atomen fast identisch (1.37 Å). Hier unterscheiden sich die beiden Moleküle in der Elementarzelle deutlicher voneinander. Jedoch ist in beiden Fällen der gleiche Trend zu erkennen. In der ersten Einheit liegen

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **(ttmgpMe)I**.

	Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]	
C1-N1	1.377(16)	N37-N40	2.789(10)	N1-C7-N2	122.92(102)
C2-N4	1.409(14)	N1-C7	1.345(15)	N1-C7-N3	117.63(103)
C4-N7	1.394(18)	N4-C12	1.306(12)	N2-C7-N3	119.37(105)
C5-N10	1.334(12)	N7-C17	1.278(13)	N4-C12-N5	127.39(83)
C31-N31	1.369(12)	N10-C22	1.338(15)	N4-C12-N6	117.78(73)
C32-34	1.423(13)	N31-C37	1.287(15)	N5-C12-N6	114.81(97)
C34-N37	1.411(17)	N34-C42	1.273(13)	N7-C17-N8	130.34(95)
C35-N40	1.371(12)	N37-C47	1.309(11)	N7-C17-N9	117.70(101)
N13-C6	1.494(11)	N40-C52	1.346(16)	N8-C17-N9	111.86(109)
N43-C36	1.459(13)	C7-N2	1.360(17)	N10-C22-N11	118.28(100)
N13-C1	1.327(13)	C7-N3	1.362(15)	N10-C22-N12	123.27(100)
C1-C2	1.423(14)	C12-N5	1.376(16)	N11-C22-N12	118.14(97)
C2-C3	1.389(11)	C12-N6	1.372(13)	N31-C37-N32	119.22(99)
C3-C4	1.418(16)	C17-N8	1.392(12)	N31-C37-N33	123.81(100)
C4-C5	1.402(12)	C17-N9	1.398(21)	N32-C37-N33	116.64(97)
C5-N13	1.389(16)	C22-N11	1.354(15)	N34-C42-N35	129.06(87)
N43-C31	1.426(14)	C22-N12	1.347(12)	N34-C42-N36	118.59(79)
C31-C32	1.393(14)	C37-N32	1.363(16)	N35-C42-N36	112.35(89)
C32-C33	1.396(18)	C37-N33	1.359(14)	N37-C47-N38	126.37(92)
C33-C34	1.367(15)	C42-N35	1.402(17)	N37-C47-N39	118.58(96)
C34-C35	1.423(14)	C42-N36	1.401(11)	N38-C47-N39	115.06(105)
C35-N43	1.383(16)	C47-N38	1.365(12)	N40-C52-N41	119.05(108)
N1-N4	2.808(11)	C47-N39	1.379(20)	N40-C52-N42	120.79(111)
N7-N10	2.793(10)	C52-N42	1.357(14)	N41-C52-N42	119.99(112)
N31-N34	2.804(10)	C52-N43	1.337(17)		

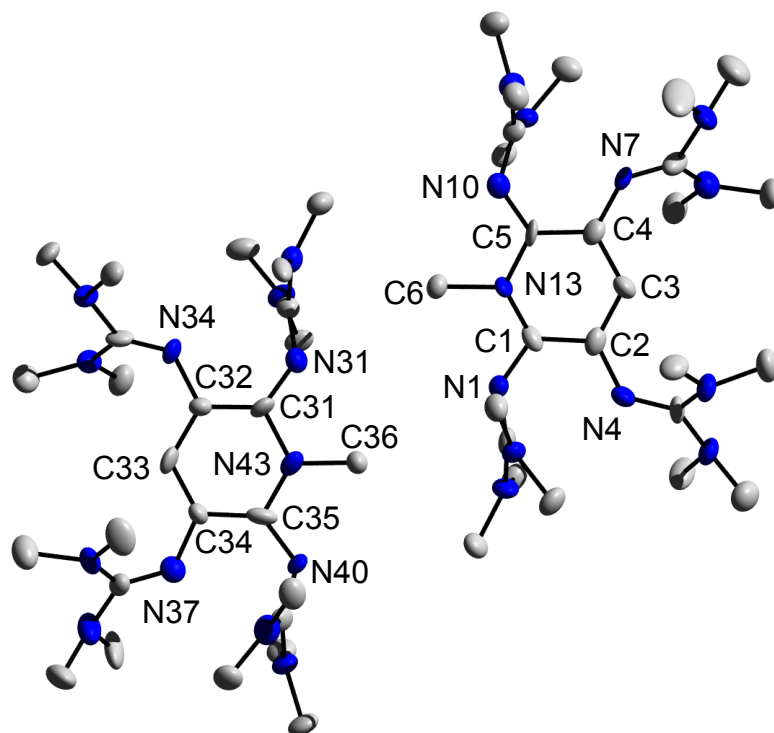


Abbildung 50: Molekülstruktur von (ttmgpMe)I. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die Iodid-Anionen entfernt.

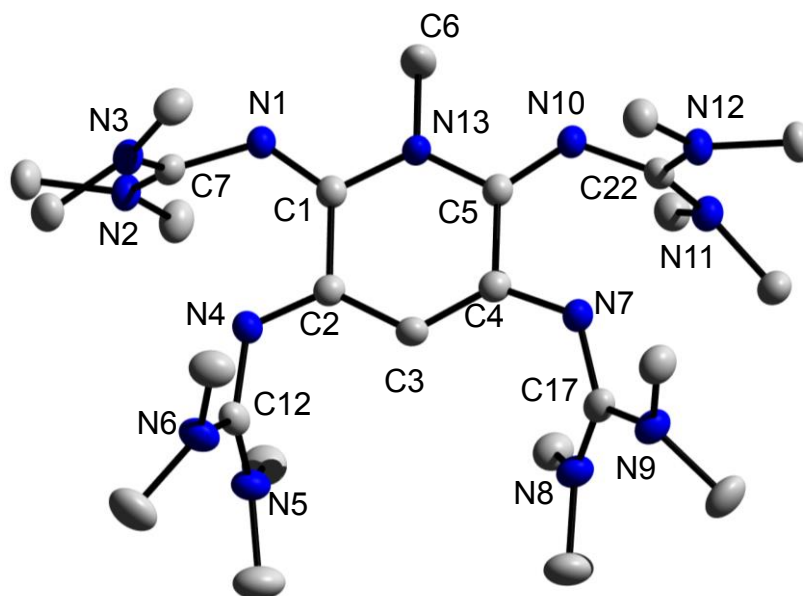


Abbildung 51: Molekülstruktur von (ttmgpMe)(OTf)₃. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die OTf-Anionen entfernt.

die beiden Bindungen C1-N13 bei 1.33 Å und C5-N13 bei 1.39 Å. Im zweiten ttmgp-Me⁺-Molekül betragen sie 1.42 Å (N43-C31) und 1.38 Å (C35-N43).

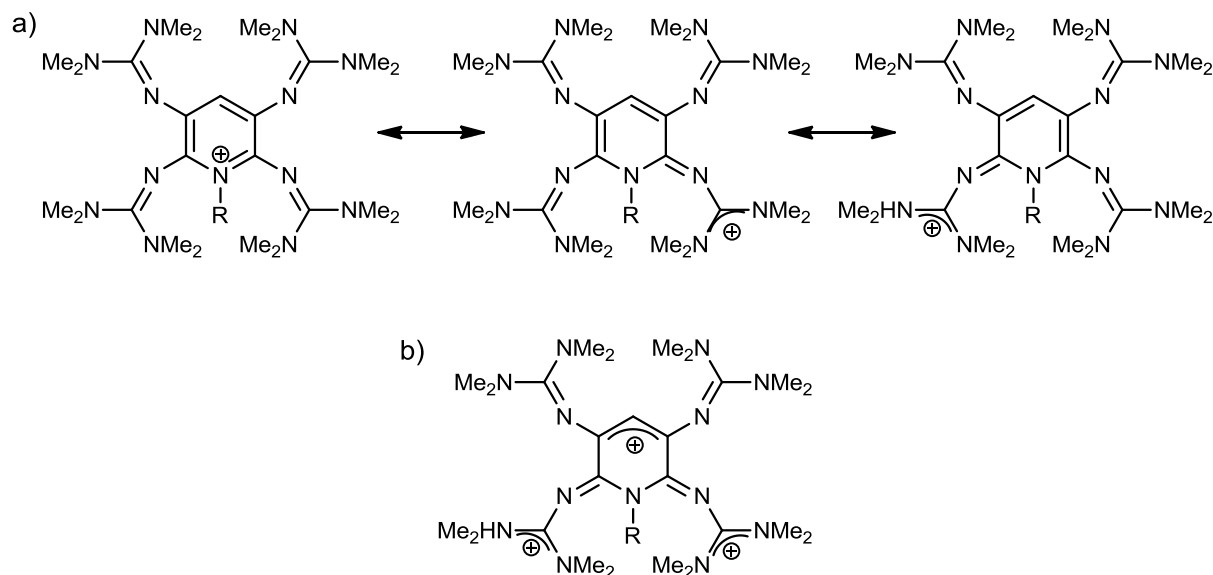


Abbildung 52: a) Resonanzstrukturen für [ttmgpMe]⁺. Delokalisierung der positiven Ladung über die Guanidinylgruppen. b) Lewisstruktur des Trikatens [ttmgpMe]³⁺.

Die Kristallisation der Verbindung (ttmgpMe)OTf war nicht erfolgreich, da in Lösung eine rasche Oxidation des Reaktionsprodukts stattfindet. Dabei erfolgt, analog zum freien ttmgp, ein Farbumschlag von gelb nach rot. Aus dieser Lösung konnten Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, gewonnen werden. Es handelte sich hierbei um die Verbindung (ttmgpMe)(OTf)₃. Abbildung 51 zeigt die Molekülstruktur und Tabelle 12 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbc_a. Die kurzen N1-C1 und N10-C5 Bindungsabstände (1.27 Å und 1.29 Å) weisen zusammen mit den langen N1-C7 und N10-C22 Bindungslängen (1.39 Å und 1.38 Å) darauf hin, dass zwei positive Ladungen hauptsächlich über die zwei Guanidinylgruppen benachbart zum N_{Py}-Atom delokalisiert sind. Die dritte positive Ladung ist über die „andere Hälfte“ des Moleküls delokalisiert, welches analog zum zweifach oxidierten ttmgp als Bisguanidyl-Allylkationen beschrieben werden kann (Abbildung 52b). Innerhalb des Pyridin-Grundgerüsts treten starke Änderungen im Vergleich zum freien ttmgp auf. Der C1-C2- bzw. der C4-C5-Abstand vergrößern sich eindeutig von 1.41 Å auf 1.50 Å. Die restlichen Bindungen im Pyridinring sind mit 1.37-1.40 Å deutlich kürzer. Die beiden

Molekülhälften sind über zwei C-C-Einfachbindungen (C1-C2 und C4-C5) verknüpft. Die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungen liegen in allen Guanidiny substituenten zwischen 1.32 und 1.34 Å. Damit sind sie stark verkürzt im Vergleich zum freien ttmgp (1.37-1.40 Å). Die N_{Imin}-C_{Imin}-N_{Amin}-Winkel nehmen Werte von 117.4°-122.7° an. Die N_{Amin}-C_{Imin}-N_{Amin}-Winkel liegen zwischen 119.8° und 123.4° und vergrößern sich damit deutlich im Vergleich zum freien ttmgp (113.5°-114.0°). Diese Änderungen der Bindungslängen und -winkel sprechen dafür, dass die positiven Ladungen innerhalb der beiden Molekülhälften über die Guanidiny substituenten delokalisiert sind. Die N_{Imin}-N_{Imin}-Abstände sind mit 2.78 Å (N1-N4) und 2.73 Å (N7-N10) geringer als im freien ttmgp (2.93 Å).

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (ttm_gpMe)OTf₃.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]	
C1-N1	1.276(27)	N1-C7	1.385(27)	N1-C7-N2	117.52(181)
C2-N4	1.300(27)	N4-C12	1.390(27)	N1-C7-N3	118.11(181)
C4-N7	1.336(27)	N7-C17	1.351 (27)	N2-C7-N3	123.47(191)
C5-N10	1.287(27)	N10-C22	1.378(27)	N4-C12-N5	119.06(183)
N13-C6	1.478(28)	C7-N2	1.323(27)	N4-C12-N6	117.95(183)
N13-C1	1.381(27)	C7-N3	1.334(27)	N5-C12-N6	122.81(191)
C1-C2	1.503(29)	C12-N5	1.326(27)	N7-C17-N8	122.65(186)
C2-C3	1.405(29)	C12-N6	1.329(28)	N7-C17-N9	117.37(184)
C3-C4	1.370(29)	C17-N8	1.345(28)	N8-C17-N9	119.80(188)
C4-C5	1.500(29)	C17-N9	1.344(27)	N10-C22-N11	117.90(183)
C5-N13	1.377(27)	C22-N11	1.346(28)	N10-C22-N12	118.32(186)
N1-N4	2.783(24)	C22-N12	1.333(28)	N11-C22-N12	122.41(199)
N7-N10	2.732(24)				

Zusätzlich zu den röntgenkristallographischen Untersuchungen wurde die Struktur des methylierten ttmgp-Liganden auch mittels DFT-Rechnungen optimiert. Wie Tabelle 13

Tabelle 13: Vergleich der durch DFT-Rechnungen optimierten Struktur von (ttmgpMe)⁺ (B3LYP/6-311g**) mit experimentell bestimmten Werten.

	Bindungslängen [Å]			Bindungslängen [Å]	
	theor.	exp.		theor.	exp.
C1-N1	1.352	1.377(16)	N1-C7	1.312	1.345(15)
C2-N4	1.391	1.409(14)	N4-C12	1.300	1.306(12)
C4-N7	1.392	1.394(18)	N7-C17	1.299	1.278(13)
C5-N10	1.354	1.334(12)	N10-C22	1.311	1.338(15)
N13-C6	1.475	1.494(10)	C7-N2	1.376	1.360(17)
N13-C1	1.382	1.327(13)	C7-N3	1.365	1.362(15)
C1-C2	1.421	1.423(14)	C12-N5	1.390	1.377(16)
C2-C3	1.398	1.389(11)	C12-N6	1.384	1.372(13)
C3-C4	1.399	1.418(16)	C17-N8	1.390	1.392(12)
C4-C5	1.420	1.402(12)	C17-N9	1.384	1.398(21)
C5-N13	1.384	1.389(16)	C22-N11	1.376	1.354(15)
N1-N4	2.834	2.808(11)	C22-N12	1.365	1.347(12)
N7-N10	2.817	2.793(10)			
	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
	theor.	exp.		theor.	exp.
N1-C7-N2	124.41	122.92(102)	N7-C17-N8	126.94	130.34(95)
N1-C7-N3	118.65	117.63(103)	N7-C17-N9	118.48	117.69(101)
N2-C7-N3	116.63	119.37(106)	N8-C17-N9	114.58	111.86(109)
N4-C12-N5	126.98	127.39(83)	N10-C22-N11	118.75	118.28(100)
N4-C12-N6	118.45	117.78(73)	N10-C22-N12	124.27	123.27(101)
N5-C12-N6	114.57	114.81(97)	N11-C22-N12	116.74	118.14(97)

zeigt, stimmen die berechneten Bindungslängen gut mit den experimentell bestimmten überein. Eine größere Abweichung ist lediglich bei der N13-C1-Bindung zu finden. Bei

den Winkeln ist die Übereinstimmung nicht ganz so gut. Dies wird auch in Abbildung 53 verdeutlicht. Dazu wurden die experimentell und theoretisch ermittelten Werte der Atomkoordinaten übereinander gelegt und ihre Abweichung ermittelt. Je größer die Kugeln, desto stärker ist diese. Der höhere Durchmesser der Kugeln in der Peripherie der Guanidiny substituenten kann durch die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Winkeln erklärt werden.

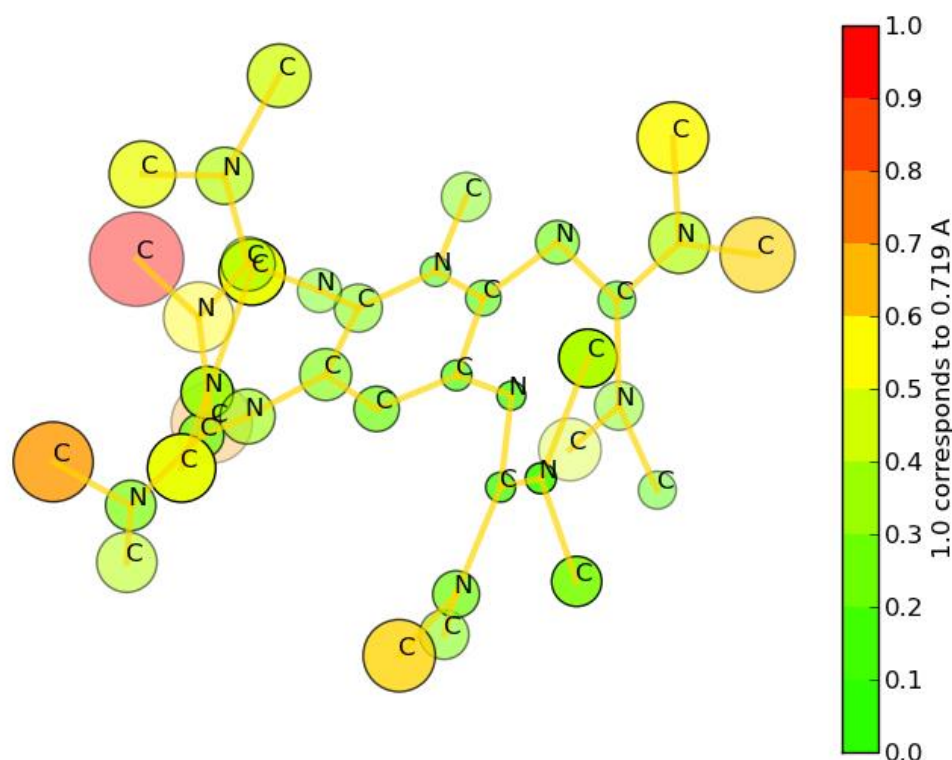


Abbildung 53: Gemittelte Abweichung der experimentell und theoretisch ermittelten Atomkoordinaten.

3.3.2.2 Benzylierung von ttmgp

Analog zur Methylgruppe wurde versucht am N_{Py} -Atom eine Benzylgruppe einzuführen. Zu einer Lösung von ttmgp in Et_2O wurde bei RT Benzylbromid über eine μ l-Spritze zugetropft. Dabei trat rasch ein Farbumschlag von blass gelb nach tiefgelb ein. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei RT gerührt wobei nach und nach ein tiefgelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde isoliert und mehrmals mit Et_2O gewaschen um eventuell nicht umgesetztes ttmgp zu entfernen. Das Rohprodukt konnte mit einer guten Ausbeute von 81 % gewonnen werden. Auch hier gestaltete sich die Kristallisation problematisch, da das gebildete Produkt in Lösung rasch oxidiert wird. Als Feststoff lässt es sich allerdings mehrere Tage an Luft lagern.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN war analog zur Methylierung eine Tieffeldverschiebung des aromatischen Protons zu erkennen ($(\text{ttmgpBn})\text{Br}$ 6.01 ppm, $(\text{ttmgpMe})\text{I}$ 6.01 ppm). Das Signal der CH_2 -Gruppe tritt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.69$ ppm auf. Es ist durch die Lage zwischen einem Heteroaryl- und einem Aryl-Substituenten sehr weit im Tieffeld zu finden. Für die Methylprotonen sind zwei Singuletts bei $\delta = 2.64$ ppm und 2.62 ppm zu finden. Damit entspricht die Verschiebung genau der im freien ttmgp . Diese Signale werden im Gegensatz zum methylierten Liganden durch die Benzylierung kaum beeinflusst ($(\text{ttmgpMe})\text{I}$ $\delta = 2.73$ ppm und 2.62 ppm). Die Signale der aromatischen Protonen des Benzylrests sind in Form eines Dubletts bei $\delta = 7.48$ ppm und zweier Triplets bei $\delta = 7.32$ ppm und 7.24 ppm im Integralverhältnis 2:2:1 zu erkennen.

Auf die Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum hat die Benzylierung des Pyridin-N-Atoms einen ähnlichen Einfluss wie dessen Methylierung. Die Signale der C_{imin} -Atome sind im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = 160.16$ und 158.94 ppm) leicht tieffeldverschoben ($\delta = 163.59$ und 161.23 ppm). Die quartären C_{Py} -Atome sind dagegen, wie auch beim methylierten ttmgp , hochfeldverschoben zu $\delta = 145.75$ und 131.86 ppm. Das Signal des $\text{C}_{\text{Py-H}}$ -Atoms erfährt eine Tieffeldverschiebung zu $\delta = 125.06$ ppm. Das Signal der Methylgruppen der Guanidiny substituenten ist ebenfalls in zwei Signale aufgespalten. Diese liegen bei $\delta = 40.27$ und 40.24 ppm. Die Aufspaltung ist aber nicht so gravierend wie nach der Methylierung ($(\text{ttmgpMe})\text{I}$ 39.85 und 39.74 ppm). Sie beträgt nur 0.03 ppm. Zusätzlich sind die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome des Benzylsubstituenten bei $\delta = 138.81$, 130.57, 129.45 und 128.69 ppm zu finden. Das Signal der $\text{N}_{\text{Py}}\text{CH}_2$ -Gruppe liegt bei $\delta = 51.95$ ppm.

Der Benzylsubstituent am N_{Py} -Atom bewirkt im UV/Vis-Spektrum wiederum eine Aufspaltung der vormals überlagerten Banden bei 331 und 360 nm. Erstere wird nur schwach zu einer höheren Wellenlänge von 338 nm verschoben. Die zweite wird analog zur methylierten Spezies stark rotverschoben zu 432 nm. In Abbildung 54 ist das UV/Vis-Spektrum im Vergleich zu dem des freien ttmgp und von $(\text{ttmgpMe})\text{OTf}$ abgebildet. Die Absorption im blauviolettten Bereich des sichtbaren Lichtes erklärt auch hier das intensive Gelb des Produkts. Die Schultern bei 246 nm und 217 nm sind auf π - π^* -Übergänge des aromatischen Systems zurückzuführen. Die Intensität der

Schulter bei 217 nm nimmt durch die Einführung eines aromatischen Substituenten stark zu.

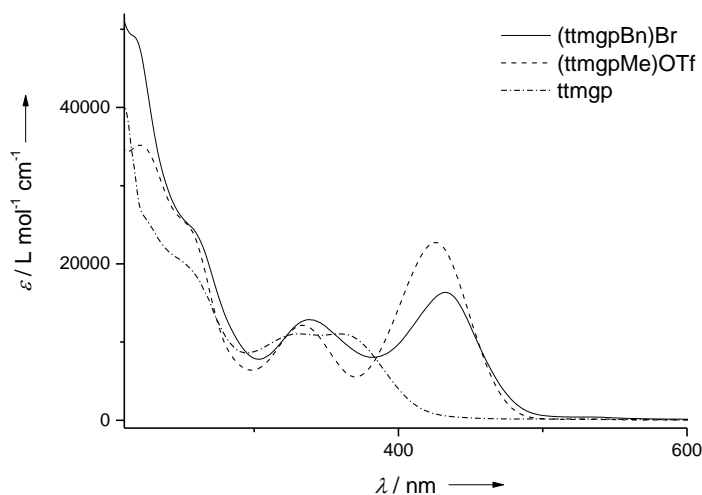


Abbildung 54: UV/Vis-Spektren von [ttmgpBn]Br, [ttmgpMe]OTf und ttmgp in CH₃CN.

Das ESI⁺-Massenspektrum weist bei 622.4 u ein Signal auf, das dem (ttmgpBn)⁺-Ion zugeordnet werden kann. Zudem tritt bei 311.7 u ein schwacher Peak auf, welcher zur dikationischen Spezies (ttmgpBn)²⁺ gehört.

Im Cyclovoltammogramm von (ttmgpBn)Br tritt ein ähnlicher Effekt auf wie nach der Methylierung. Als Referenzelektrode wurde eine Silber/Silberchloridelektrode (Ag/AgCl) und als Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat verwendet. Die Messung wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in Dichlormethan durchgeführt. Die Potentialwerte sind auf das System Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc⁺) referenziert. Analog zu (ttmgpMe)I treten vier Oxidationsübergänge auf. Bei $E_{1/2} = -0.52$ V und $E_{1/2} = -0.30$ V treten zwei scharfe Signale auf. Auch hier scheint der Zweielektronenübergang des freien ttmgp in zwei Signale aufgespalten zu sein, wodurch es möglich sein könnte die Oxidation auf der Stufe der einfach oxidierten Spezies abzufangen. Allerdings liegen die beiden Übergänge nahe beieinander, wodurch dies erschwert wird. Im Vergleich zum freien ttmgp sind beide Übergänge zu einem höheren Potential verschoben (-0.76 V). Bei 0.36 V und 0.73 V treten zwei weitere Oxidationsübergänge auf. Die zugehörigen Reduktionspeaks sind jedoch nur schwach erkennbar bei ca. 0.22 V und ca. 0.58 V. Es ergeben sich Potentiale von $E_{1/2} \cong 0.29$ V und $E_{1/2} \cong 0.65$ V. Diese sind im Vergleich zu (ttmgpMe)I zu höheren Potentialen verschoben. (Abbildung 55 a)

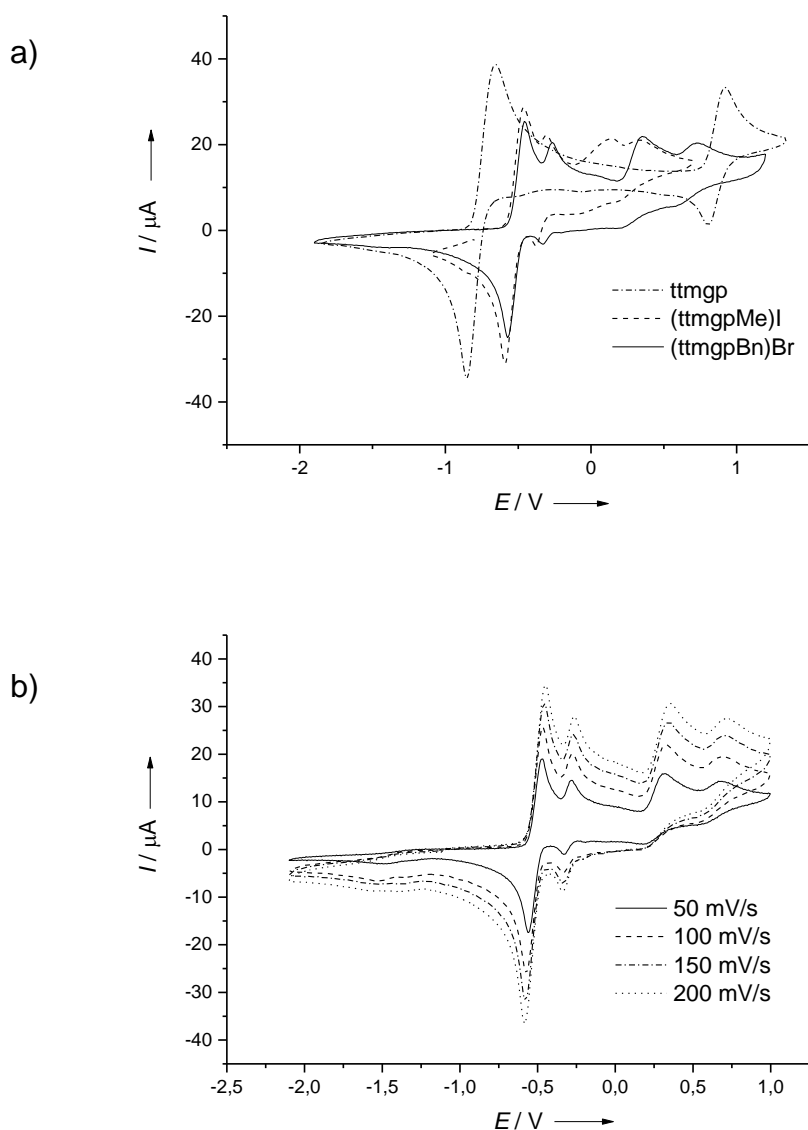


Abbildung 55: a) Cyclovoltammogramm von [(ttmgbn)Br] im Vergleich zu [(ttmgbn)Me]I und ttmgp in Dichlormethan (Referenzelektrode Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s^{-1} referenziert auf Fc/Fc⁺, Leitsalz [*n*-Bu₄N][PF₆]). b) Cyclovoltammogramm von [(ttmgbn)Br] in Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (Referenzelektrode Ag/AgCl, referenziert auf Fc/Fc⁺, Leitsalz [*n*-Bu₄N][PF₆]).

Wird die Messung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten wiederholt, so tritt kaum eine Änderung der Potentiale auf. Dies deutet darauf hin, dass hier reversible Übergänge vorliegen (Abbildung 55 b).

Die Verbindung (ttmgbn)Br kann zwar über mehrere Tage an Luftsauerstoff gelagert werden, ohne oxidiert zu werden. Allerdings tritt in Lösung sehr schnell eine Oxidation ein. Es konnten daher nur Kristalle der Zusammensetzung (ttmgbn)Br₃ gewonnen werden. Hier wurde der Ligand zweifach oxidiert. Durch die Umsetzung einer Lösung

von (ttm_gpBn)Br in CH₃CN mit Iod konnte die analoge zweifach oxidierte Spezies (ttm_gpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br in Form roter, zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle synthetisiert werden. Abbildung 56 zeigt die Molekülstruktur des Kations und Tabelle 14 enthält ausgewählte Bindungsparameter. Beide Verbindungen kristallisieren triklin in der Raumgruppe P-1. Der Torsionswinkel C5-N13-C26-C27 beträgt 91.8° bei (ttm_gpBn)Br₃ und 88.7° bei (ttm_gpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br. Der Benzolring des Benzylsubstituenten steht also senkrecht zum Pyridinringgerüst. Die Bindungslängen innerhalb des Pyridinrückgrats ändern sich durch die Oxidation stark in Vergleich zum freien ttm_gp. Die C1-C2- bzw. der C4-C5-Abstände betragen nun 1.49-1.51 Å und liegen damit eindeutig im Bereich von C-C-Einfachbindungen. Die anderen Bindungen innerhalb des Pyridinrings sind mit 1.37-1.40 Å deutlich kürzer. Die langen N1-C6 und N10-C21 Bindungslängen (1.37-1.38 Å) deuten zusammen mit den kleinen N1-C1 und N10-C5 Bindungsabständen (1.27-1.29 Å) darauf hin, dass zwei positive Ladungen hauptsächlich über die direkt zum N_{Py}-Atom benachbarten Guanidinylgruppen delokalisiert sind. Die dritte positive Ladung ist über die zweite Hälfte des Moleküls delokalisiert. Dieses kann analog zu ttm_gp²⁺ als Bisguanidyl-Allylkationen beschrieben werden (Abbildung 52b). Die C_{Py}-N_{imin}-Bindungen C2-N4 und C4-N7 sind wiederum

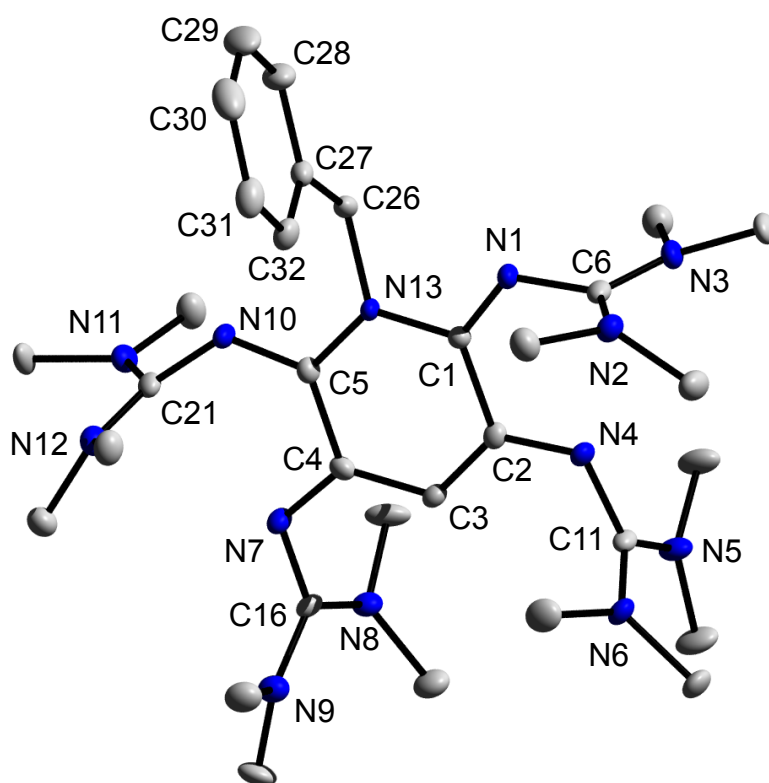


Abbildung 56: Molekülstruktur von (ttm_gpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die Anionen entfernt.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **(ttm_gpBn)Br₃ (A)** und **(ttm_gpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br (B)**.

	Bindungslängen [Å]			Bindungslängen [Å]	
	A	B		A	B
C1-N1	1.275(5)	1.281(6)	N1-C6	1.383(5)	1.378(7)
C2-N4	1.330(5)	1.317(7)	N4-C11	1.353(6)	1.378(7)
C4-N7	1.321(5)	1.316(6)	N7-C16	1.382(5)	1.373(7)
C5-N10	1.288(5)	1.295(7)	N10-C21	1.371(5)	1.380(6)
N13-C26	1.468(5)	1.473(7)	C6-N2	1.343(7)	1.336(5)
N13-C1	1.382(5)	1.371(6)	C6-N3	1.332(6)	1.344(7)
C1-C2	1.496(6)	1.505(8)	C11-N5	1.344(6)	1.337(6)
C2-C3	1.378(6)	1.382(7)	C11-N6	1.329(7)	1.327(7)
C3-C4	1.389(5)	1.394(7)	C16-N8	1.327(8)	1.327(5)
C4-C5	1.486(5)	1.495(8)	C16-N9	1.309(7)	1.349(7)
C5-N13	1.396(5)	1.378(6)	C21-N11	1.347(6)	1.333(6)
N1-N4	2.745(5)	2.762(7)	C21-N12	1.337 (6)	1.336(7)
N7-N10	2.785(5)	2.796(7)	C26-C27	1.512(8)	1.510(6)
	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
	A	B		A	B
N1-C6-N2	117.70(42)	117.17(44)	N7-C16-N8	118.00(45)	119.57(45)
N1-C6-N3	119.00(34)	119.35(44)	N7-C16-N9	121.23(42)	118.93(44)
N2-C6-N3	122.10(41)	122.48(46)	N8-C16-N9	120.50(46)	121.35(43)
N4-C11-N5	117.18(43)	119.07(45)	N10-C21-N11	117.76(39)	118.68(42)
N4-C11-N6	122.20(44)	119.16(43)	N10-C21-N12	119.01(38)	117.84(42)
N5-C11-N6	120.53(43)	121.51(46)	N11-C21-N12	122.10(38)	121.92(46)

deutlich verkürzt (1.32-1.33 Å). Allerdings ist dieser Effekt nicht ganz so groß wie bei den Bindungen C1-N1 und C5-N10. Die benachbarten N4-C11 und N7-C16-

Bindungen sind mit Werten zwischen 1.35 und 1.38 Å aufgeweitet. Die C_{imin}-N_{Amin}-Bindungen liegen in allen Guanidiny substituenten zwischen 1.31 und 1.35 Å. Im Vergleich zum freien ttmgp sind sie verkürzt (1.37-1.40 Å). Die N_{Amin}-C_{imin}-N_{Amin}-Winkel liegen im Bereich von 120.5° bis 122.5° und nehmen damit größere Werte an als im freien ttmgp (113.5°-114.0°). Die N_{imin}-C_{imin}-N_{Amin}-Winkel sind zwischen 117.2° und 122.2° groß. Die Bindungsparameter sprechen dafür, dass die drei positiven Ladungen innerhalb der beiden Molekülhälften über die Guanidiny substituenten delokalisiert sind. Die N_{imin}-N_{imin}-Abstände sind, durch den Substituenten am N_{Py}-Atom, mit 2.74-2.79 Å kleiner als im freien ttmgp (2.93 Å).

Die Oxidation mit Iod bewirkt im ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN eine starke Hochfeldverschiebung des Protons am Pyridingrundgerüst zu δ = 4.94 ppm (ttmgp 5.86 ppm, (ttmgpBn)Br 6.01 ppm). Auch das Signal der CH₂-Gruppe wird etwas hochfeldverschoben zu δ = 5.51 ppm. Die beiden Singulets der Methylprotonen werden dagegen zu tieferem Feld verschoben. Sie liegen nun bei δ = 3.04 und 2.92 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen des Benzylrests liegen deutlich näher beieinander als vor der Oxidation. Bei δ = 7.45-7.39 ppm ist ein Multiplett erkennbar, das diesen Protonen zugeordnet werden kann.

Auch das ¹³C-NMR-Spektrum wird durch die Oxidation stark beeinflusst. Bei δ = 166.38 und 165.52 ppm befinden sich zwei Signale, die den C_{imin}-Atomen zugewiesen werden können. Sie sind tieffeldverschoben in Vergleich zu (ttmgpBn)Br (163.59 und 161.23 ppm). Die quartären C_{Py}-Atome erfahren ebenfalls eine Tieffeldverschiebung zu δ = 150.76 und 136.13 ppm ((ttmgpBn)Br 145.75 ppm und 131.86 ppm). Der gleiche Trend ist beim C_{Py}-H-Atom zu erkennen. Es liegt bei δ = 96.90 ppm ((ttmgpBn)Br 125.06 ppm). Die Aufspaltung der Signale der Methylgruppen der Guanidiny substituenten ist größer als vor der Oxidation. Sie sind bei δ = 42.23 und 42.04 ppm anzutreffen ((ttmgpBn)Br 40.27 und 40.24 ppm). Des Weiteren befinden sich bei δ = 149.68, 129.54, 129.53 und 128.28 ppm Signale, die den aromatischen Kohlenstoffatomen des Benzylrests zugeordnet werden können. Das Signal der N_{Py}CH₂-Gruppe ist leicht zu höherem Feld verschoben (δ = 51.39 ppm; (ttmgpBn)Br 51.95 ppm).

Der Oxidation zu (ttmgpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br wirkt sich auf das UV/Vis-Spektrum deutlich aus (Abbildung 57). Die Bande bei 432 nm verschwindet ganz und bei 492 nm ist ein neues schwaches Maximum erkennbar. Die Banden bei 290 und 358 nm können dem

I_3^- -Anion zugewiesen werden (Literatur: 292 und 363 nm).⁹⁸ Die Schulter bei 242 nm kann auf π - π^* -Übergänge des aromatischen Systems zurückgeführt werden.

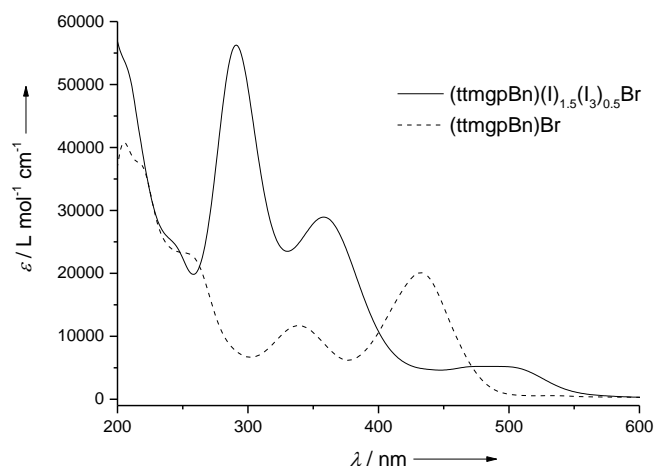


Abbildung 57: UV/Vis-Spektren von [ttmgpBn]Br und (ttmgpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br in CH₃CN.

Da es nicht gelungen ist das Salz (ttmgpBn)Br zu kristallisieren, wurde die Struktur mittels DFT-Rechnungen optimiert (Abbildung 58). Wie in der Kristallstruktur der oxidierten Spezies steht der Benzolrest des Substituenten senkrecht zur Ebene des Pyridingrundgerüsts ist allerdings etwas entlang der Bindung C26-C27 gedreht. Tabelle 15 enthält die ermittelten Bindungsparameter im Vergleich zu Werten aus der Kristallstruktur von (ttmgpMe)I. Die berechneten Bindungslängen und -winkel der Verbindung (ttmgpBn)Br liegen wie erwartet alle in etwa im Bereich der röntgenkristallographisch bestimmten Werte der Spezies (ttmgpMe)I. Lediglich die N13-C1-Bindung ist in der optimierten Struktur deutlich länger als der im vergleichbaren Molekül (ttmgpMe)I experimentell ermittelte Wert. Schon im Fall des

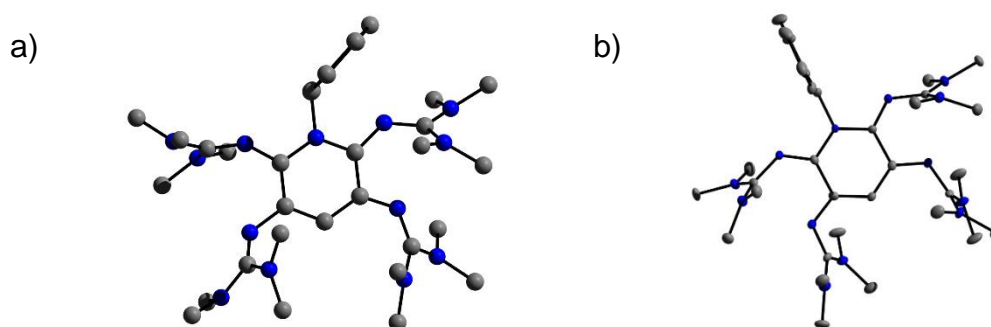


Abbildung 58: a) optimierte Struktur von (ttmgpBn)⁺. b) Molekülstruktur von (ttmgpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die Anionen entfernt.

Tabelle 15: Berechnete Bindungslängen und -winkel von **(ttmgpBn)⁺** (B3LYP/6-311g**) im Vergleich zu gemessenen Werten von **(ttmgpMe)I**.

	Bindungslängen [Å]			Bindungslängen [Å]	
	(ttmgpBn) ⁺	(ttmgpMe)I		(ttmgpBn) ⁺	(ttmgpMe)I
C1-N1	1.349	1.377(16)	N1-C6	1.314	1.345(15)
C2-N4	1.389	1.409(14)	N4-C11	1.301	1.306(12)
C4-N7	1.400	1.394(18)	N7-C16	1.300	1.278(13)
C5-N10	1.367	1.334(12)	N10-C21	1.312	1.338(15)
N13-C26	1.490	1.494(10)	C6-N2	1.366	1.360(17)
N13-C1	1.383	1.327(13)	C6-N3	1.373	1.362(15)
C1-C2	1.428	1.423(14)	C11-N5	1.389	1.376(16)
C2-C3	1.397	1.390(11)	C11-N6	1.380	1.372(13)
C3-C4	1.400	1.418(16)	C16-N8	1.383	1.392(12)
C4-C5	1.408	1.402(12)	C16-N9	1.387	1.398(21)
C5-N13	1.388	1.389(16)	C21-N11	1.374	1.354(15)
N1-N4	2.815	2.808(11)	C21-N12	1.373	1.347(12)
N7-N10	2.900	2.793(10)	C26-C27	1.515	-----
	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
	(ttmgpBn) ⁺	(ttmgpMe)I		(ttmgpBn) ⁺	(ttmgpMe)I
N1-C6-N2	124.61	122.92(102)	N7-C16-N8	125.91	130.34(95)
N1-C6-N3	118.40	117.63(103)	N7-C16-N9	119.15	117.70(101)
N2-C6-N3	116.71	119.37(106)	N8-C16-N9	114.93	111.86(109)
N4-C11-N5	126.84	127.39(83)	N10-C21-N11	118.02	118.28(100)
N4-C11-N6	118.48	117.78(73)	N10-C21-N12	126.11	123.27(101)
N5-C11-N6	114.68	114.80(97)	N11-C21-N12	115.73	118.14(97)

freien ttmgp war die Abweichung zwischen gemessenem und theoretischem Wert für diese Bindung etwas größer. DFT-Rechnungen scheinen zur Voraussage von N_{Py}-C_{Py}-Bindungslängen nicht optimal zu sein.

3.3.2.3 Allylierung von ttmgp

Die Funktionalisierung am N_{Py}-Atom konnte auch mit Allylbromid erfolgreich durchgeführt werden. Dieses wurde über eine μ l-Spritze zu einer Lösung von ttmgp in Et₂O zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Lichtausschluss bei RT gerührt. Dabei trat nach und nach ein Farbumschlag nach gelb auf und ein tiefgelber Niederschlag fiel aus. Dieser wurde isoliert und mehrmals mit Et₂O gewaschen um Eduktreste zu entfernen. Das Rohprodukt konnte in einer Ausbeute von 64 % gewonnen werden.

Im HR-ESI⁺-Spektrum trat bei 572.46256 u ein Signal auf, das dem Kation [ttmgp-CH₂-CH=CH₂]⁺ zugeordnet werden kann. Es weicht nur um 0.6 mmu vom berechneten Wert 572.46197 u ab.

Abbildung 59 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN. Bei $\delta = 6.01$ - 6.08 ppm ist ein Multiplett erkennbar, das H-3 zugeordnet werden kann. Das aromatische Proton H-5 ist tieffeldverschoben zu $\delta = 6.00$ ppm. Zudem tritt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.19$ - 5.24 ein Dublett vom Dublett auf, der der endständigen CH₂-Gruppe (H-1, H-2) zugewiesen werden kann. Das Signal der ans N_{Py}-Atom gebundenen CH₂-Gruppe (H-4) ist als Dublett bei $\delta = 5.08$ ppm zu erkennen. Zudem treten zwei Singuletts auf, die den Methylprotonen zugeordnet werden können ($\delta = 2.73$ und 2.62 ppm).

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden sowohl die Signale der C_{imin}-Atome ($\delta = 163.32$ und 160.62 ppm) als auch das Signal des C_{Py}-H-Atoms ($\delta = 124.32$ ppm), im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = 160.16$, 158.94 , 123.17 ppm) leicht tieffeldverschoben. Eine Hochfeldverschiebung tritt dagegen bei den quartären C_{Py}-Atomen ($\delta = 145.19$ und 130.57 ppm) auf. Diese lagen beim freien ttmgp bei $\delta = 148.55$ und 133.45 ppm. Wiederum in zwei Signale aufgespalten wird das Signal der Methylgruppen der Guanidiny substituenten. Diese Peaks liegen bei $\delta = 39.89$ und 39.80 ppm. Das Signal der N_{Py}CH₂-Protonen liegt bei $\delta = 50.49$ ppm und das der CH₂=CH-Protonen bei

$\delta = 119.02$ ppm. Das Proton der $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppe verursacht einen Peak bei einer chemischen Verschiebung von 133.29 ppm.

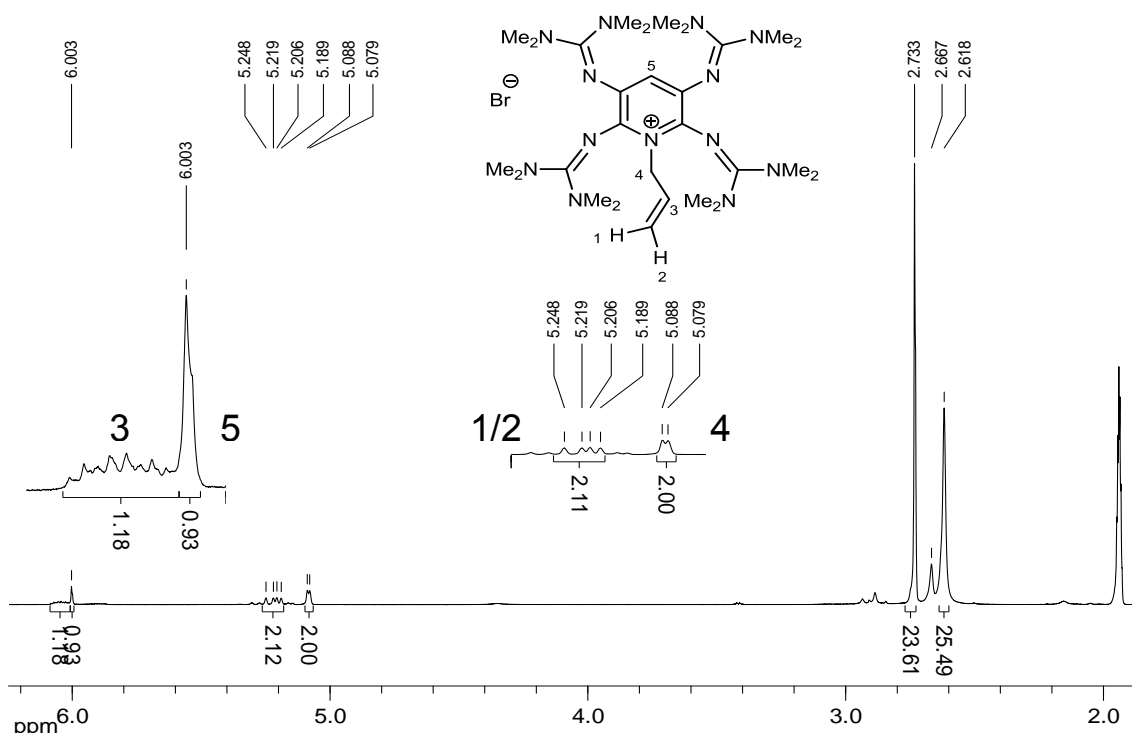


Abbildung 59: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{ttmgpAllyl})\text{Br}$ (CD_3CN , 600 MHz).

Das UV/Vis-Spektrum entspricht fast dem des benzylierten ttmgp (Abbildung 60). Die im Spektrum des freien Liganden überlagerten Banden bei 331 und 360 nm rücken deutlich auseinander. Beide werden rotverschoben. Erstere nur schwach zu einer höheren Wellenlänge von 336 nm, die zweite dafür stark zu 432 nm. Durch die Absorption im blauviolettten Bereich des sichtbaren Lichtes kann auch hier die intensiv gelbe Farbe des Produkts erklärt werden. Bei 254 nm tritt eine Schulter und bei 219 nm ein weiteres Signal auf. Diese Banden werden durch $\pi-\pi^*$ -Übergänge des aromatischen Systems verursacht.

Leider gelang es trotz diverser Kristallisationsversuche nicht, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $(\text{ttmgpAllyl})\text{Br}$ zu isolieren. Die durchgeführte C,H,N-Elementaranalyse des mehrmals mit Et_2O gewaschenen Rohprodukts stimmte jedoch relativ gut mit den berechneten Werten überein. Trotz der fehlenden Kristallstrukturanalyse dienen die ermittelten Werte als Indiz für die Identität und Reinheit der hergestellten Verbindung.

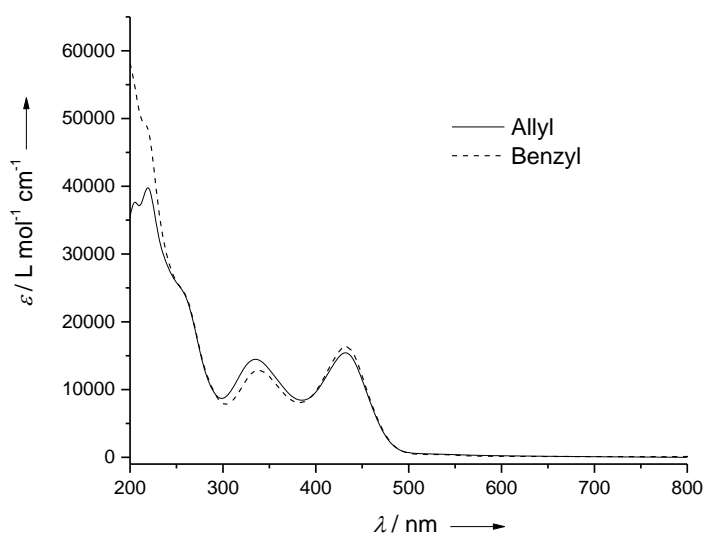


Abbildung 60: UV/Vis-Spektren von [ttmgpAllyl]Br und [ttmgpBn]Br in CH₃CN.

Die Molekülstruktur wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen optimiert (Abbildung 61). Der Allylrest ist aus der Ebene des Liganden herausgedreht. Der Torsionswinkel C27-C26-N13-C1 beträgt 87,5°. Auch die beiden zu ihm benachbarten Guanidinylgruppen werden aus der Ebene des Pyridingrundgerüsts herausgedreht (Abbildung 37 b). In

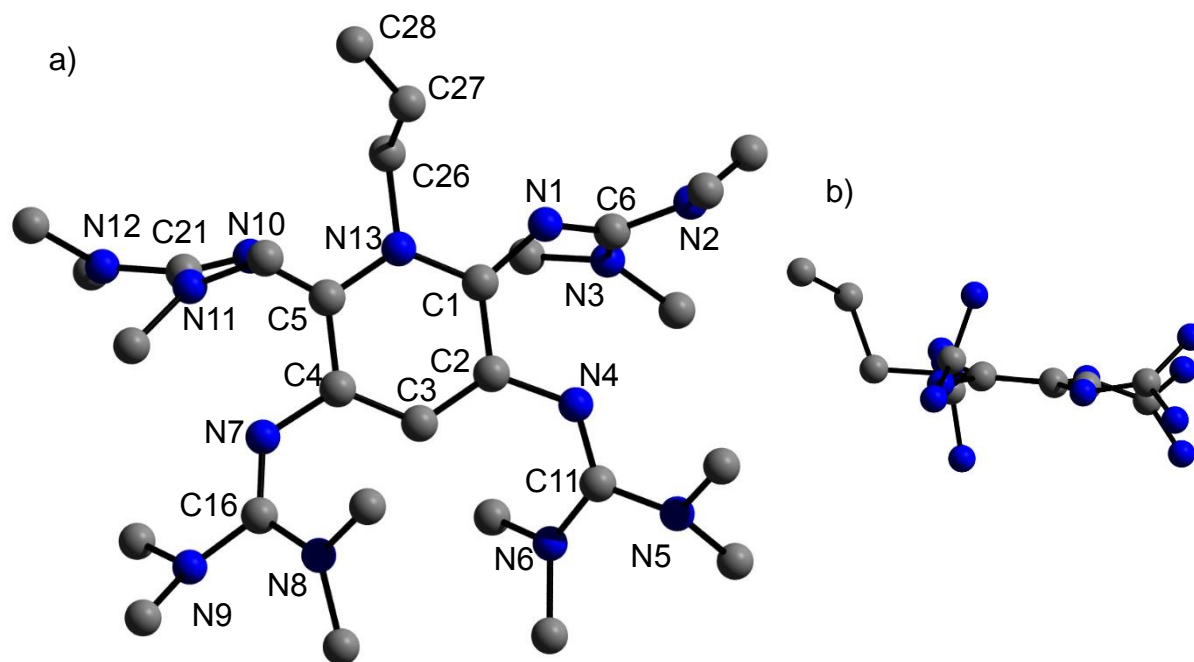


Abbildung 61: a) optimierte Struktur von (ttmgpAllyl)⁺. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome entfernt. b) Seitenansicht der optimierten Struktur. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die Methylgruppen entfernt.

Tabelle 16: Berechnete Bindungslängen und -winkel von **(ttmgpAllyl)⁺ (A)** (B3LYP/6-311g**) im Vergleich zu gemessenen Werten von **(ttmgpMe)I (B)**.

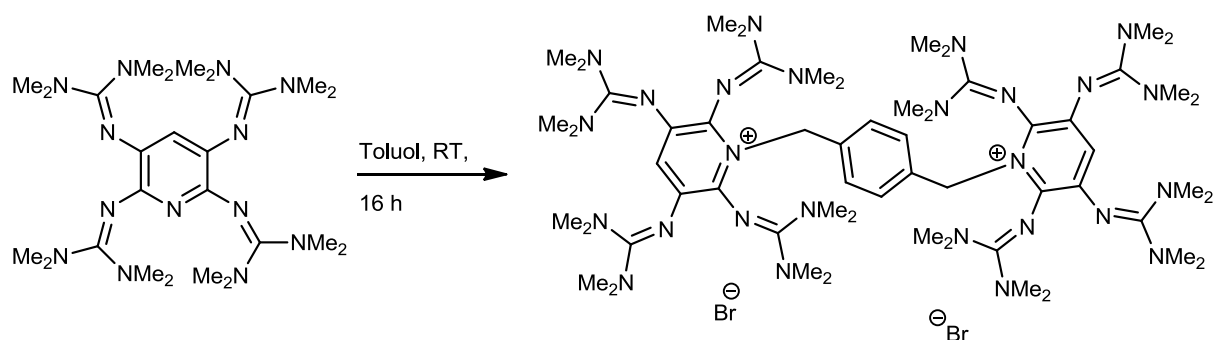
	Bindungslängen [Å]			Bindungslängen [Å]	
	A	B		A	B
C1-N1	1.355	1.377(16)	N1-C6	1.313	1.345(15)
C2-N4	1.391	1.409(14)	N4-C11	1.299	1.306(12)
C4-N7	1.391	1.394(18)	N7-C16	1.300	1.278(13)
C5-N10	1.350	1.334(12)	N10-C21	1.313	1.338(15)
N13-C26	1.489	1.494(11)	C6-N2	1.365	1.360(17)
N13-C1	1.384	1.327(13)	C6-N3	1.376	1.362(15)
C1-C2	1.419	1.423(14)	C11-N5	1.384	1.376(16)
C2-C3	1.397	1.390(11)	C11-N6	1.390	1.372(13)
C3-C4	1.398	1.418(16)	C16-N8	1.390	1.392(12)
C4-C5	1.423	1.402(12)	C16-N9	1.384	1.398(21)
C5-N13	1.385	1.389(16)	C21-N11	1.374	1.354(15)
N1-N4	2.825	2.808(11)	C21-N12	1.367	1.347(12)
N7-N10	2.821	2.793(10)	C26-C27	1.504	-----
			C27-C28	1.330	-----
	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
	A	B		A	B
N1-C6-N2	118.62	122.92(102)	N7-C16-N8	129.01	130.34(95)
N1-C6-N3	124.50	117.63(103)	N7-C16-N9	118.42	117.70(101)
N2-C6-N3	116.61	119.37(106)	N8-C16-N9	114.47	111.86(109)
N4-C11-N5	118.47	127.39(83)	N10-C21-N11	124.62	118.28(100)
N4-C11-N6	127.03	117.78(73)	N10-C21-N12	118.48	123.27(101)
N5-C11-N6	114.50	114.81(97)	N11-C21-N12	116.62	118.14(97)

Tabelle 16 wurden die ermittelten Bindungsparameter mit den Werten aus der Kristallstruktur von (ttmgpMe)I gegenübergestellt. Die Bindungslängen stimmen recht gut überein. Eine größere Abweichung liegt wieder bei der N13-C1-Bindung vor. Der durch die DFT-Rechnung erhaltene Wert ist deutlich größer als der im vergleichbaren Molekül (ttmgpMe)I experimentell ermittelte. Dieser Effekt tritt bei allen optimierten Strukturen des Liganden ttmgp auf. Die Winkel innerhalb der Guanidinylsubstituenten lassen sich mittels DFT-Rechnungen nicht so gut voraussagen.

3.3.2.4 Weitere Alkylierungsversuche

Die Funktionalisierung des freien Liganden ttmgp konnte bereits erfolgreich mit mehreren Alkylierungsreagenzien durchgeführt werden. Dabei entstand als Produkt jeweils ein Salz, bei dem das Nucleofug als Anion fungiert. Benutzt man nun ein Edukt mit mehreren Abgangsgruppen, so sollte es möglich sein mehrere Ligand-Moleküle über eine Alkylgruppe miteinander zu verbinden. Da sich Benzylbromid als gutes Alkylierungsmittel erwiesen hat, wurde die Umsetzung mit dem analogen α,α' -Dibromo-*p*-Xylol durchgeführt (Schema 11). Hierfür wurde eine Lösung von ttmgp in Toluol hergestellt und mit α,α' -Dibromo-*p*-Xylol versetzt. Innerhalb von 20 min verfärbte sich die Reaktionsmischung gelb und nach und nach fiel etwas orangener Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert und mehrmals mit Et₂O gewaschen.

Schema 11:

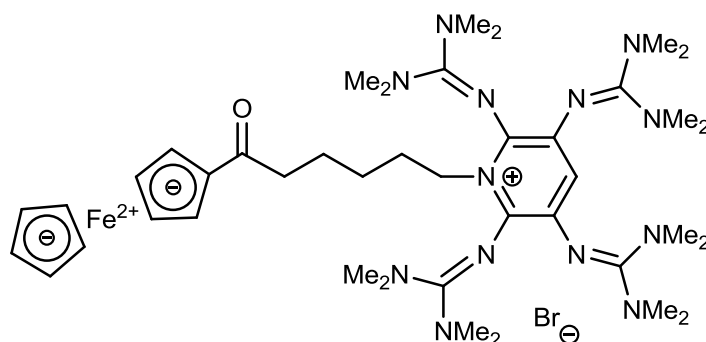


Es wurde ein HR-ESI⁺-Spektrum dieses Feststoffes aufgenommen. Darin findet man bei 583.45558 u ein Signal, welches dem Dikation (ttmgp)₂(*p*-Xylol) entspricht. Jedoch waren sowohl im Massen- als auch im NMR-Spektrum diverse Verunreinigungen

sichtbar, die nicht identifiziert werden konnten, und der Umsatz war sehr gering. Deshalb wurde diese Synthese nicht weiter verfolgt.

Auch das Ferrocenderivat (6-Bromo-1-oxohexyl)ferrocen wurde in einer analogen Reaktion mit ttmgp umgesetzt (Schema 12). Dabei wurde Et₂O als Lösungsmittel verwendet. Das Gemisch wurde über Nacht bei RT gerührt, wobei sich etwas brauner Niederschlag bildete. Die überstehende Reaktionslösung wurde mittels einer Spritze abgenommen und der verbliebene Feststoff mehrmals mit Et₂O gewaschen. Im FAB⁺-Massenspektrum tritt bei 814.7 u ein Peak auf, der dem [M-Br]⁺-Kation zugewiesen werden kann.

Schema 12:



Des Weiteren wurde ein ¹H-NMR aufgenommen. Das Signal des Protons am Pyridingrundgerüst erfährt eine leichte Tieffeldverschiebung zu $\delta = 5.92$ ppm (ttmgp: 5.86 ppm). Die beiden Singulets bei $\delta = 4.74$ und 4.49 ppm im Verhältnis 1:1 können den vier Protonen des substituierten Cp-Ringes zugeordnet werden. Die fünf H-Atome am zweiten Cp-Ring bewirken einen Peak bei $\delta = 4.18$ ppm. Die Alkylierung am N_{Py}-Atom bewirkt wieder eine Aufspaltung der Methylprotonen. Die zugehörigen Singulets sind bei $\delta = 2.74$ und 2.62 ppm zu finden. Zwischen $\delta = 1.91$ und 1.43 ppm befinden sich mehrere Multipletts, die den Protonen der CH₂-Gruppen zugewiesen werden können. Eine genaue Zuordnung konnte hier nicht getroffen werden.

Da aber Massen- und NMR-Spektren Verunreinigungen aufwiesen, die nicht zugeordnet werden konnten, eine Aufreinigung durch Kristallisationsversuche fehlschlug und der Umsatz sehr gering war, wurde auch diese Synthese nicht weiter verfolgt.

3.3.2.4 Umsetzung der alkylierten Liganden mit Cu(I)-Salzen

Die Darstellung verschiedener *N*-Alkyl-Pyridiniumsalze ausgehend von ttmgp konnte erfolgreich durchgeführt werden. Im Anschluss daran wurde der Versuch unternommen Cu(I)-Salze an die Imin-Stickstoffe zu koordinieren. Hierbei erwies sich allerdings die schnelle Oxidation der alkylierten Liganden in Lösung als Problem. Als Lösungsmittel wurden CH₃CN und DCM verwendet, da die *N*-Alkyl-Pyridiniumsalze in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind. Die methylierten Spezies (ttm_gpMe)I bzw. (ttm_gpMe)OTf wurden mit CuI und CuBr umgesetzt. In den resultierenden ¹H-NMR-Spektren war jeweils eine Tieffeldverschiebung des aromatischen Protons zu $\delta = 6.12$ bzw. 6.16 ppm zu erkennen. Die Protonen der ans N_{Py}-Atom gebundenen Methylgruppe erfahren dagegen eine Hochfeldverschiebung zu Werten zwischen $\delta = 3.41$ und 3.32 ppm. Die Methylgruppen der Guanidiny substituenten werden zu einem tieferen Feld verschoben ($\delta = 2.86$ und 2.77 ppm). All diese Signale deuten darauf hin, dass eine Komplexierung erfolgt ist.

Auch in mehreren aufgenommenen FAB⁺-Spektren können Peaks gefunden werden, die den Molekülpeaks der gewünschten Komplexe und kleineren Fragmenten dieser entsprechen. Allerdings waren alle Kristallisationsversuche dieser Koordinationsverbindungen erfolglos. Die angesetzten Lösungen verfärbten sich innerhalb kurzer Zeit tiefrot, was auf eine Oxidation des Liganden hindeutete. Im Fall einer Umsetzung von (ttm_gpMe)OTf mit CuI konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden (Abbildung 62). Die Molekülstruktur zeigt jedoch, dass hier bereits

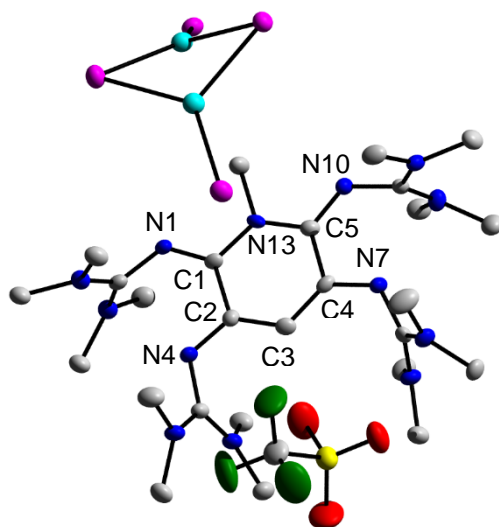


Abbildung 62: Kristallstruktur von (ttm_gpMe)(OTf)Cu₂I₄. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome entfernt.

eine Oxidation des Liganden stattgefunden hat, wie die in Tabelle 17 enthaltenen Bindungslängen und -winkel deutlich zeigen. Sie stimmen sehr gut mit den aus der Kristallstruktur von $(\text{ttmgpMe})(\text{OTf})_3$ erhaltenen Daten überein. An den Imin-Stickstoffen ist kein Cu-Atom koordiniert. Stattdessen liegt, neben dem OTf-Anion, ein Cu_2I_4 -Anion vor.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung $(\text{ttmgpMe})(\text{OTf})\text{Cu}_2\text{I}_4$ (A) im Vergleich zu $(\text{ttmgpMe})(\text{OTf})_3$ (B).

	Bindungslängen [Å]			Bindungslängen [Å]	
	A	B		A	B
$\text{C}_{\text{Py}}-\text{N}_{\text{Im}}$	1.28-1.33	1.28-1.33	C_4-C_5	1.51	1.50
$\text{N}_{13}-\text{C}_{\text{Me}}$	1.51	1.48	$\text{N}_{\text{Im}}-\text{C}_{\text{Im}}$	1.36-1.39	1.35-1.39
$\text{N}_{13}-\text{C}_{\text{Py}}$	1.36-1.39	1.37-1.38	$\text{C}_{\text{Im}}-\text{N}_{\text{Am}}$	1.32-1.55	1.32-1.35
C_1-C_2	1.51	1.50	N_1-N_4	2.77	2.79
C_2-C_3	1.39	1.40	N_7-N_{10}	2.75	2.73
C_3-C_4	1.38	1.37			
	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
	A	B		A	B
$\text{N}_{\text{Im}}-\text{C}_{\text{Im}}-\text{N}_{\text{Am}}$	117-121	117-121	$\text{N}_{\text{Im}}-\text{C}_{\text{Im}}-\text{N}_{\text{Am}}$	120-123	118-123

Die Umsetzung von CuCN mit $(\text{ttmgpMe})\text{OTf}$ in Acetonitril wurde bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zwischen 0 °C und 56 °C durchgeführt. In den zur Reaktionskontrolle aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren trat jedoch keine Änderung der Eduktsignale auf. Die Synthese eines CuCN-Komplexes war nicht erfolgreich.

Lösungen der Verbindung $(\text{ttmgpBn})\text{Br}$ erwiesen sich als noch oxidationsempfindlicher als die der analogen methylierten Spezies. Auch sie wurden mit verschiedenen Cu(I)-Salzen umgesetzt. In allen getesteten Umsetzungen erfolgte jedoch nach Zugabe des Cu-Salzes rasch ein Farbumschlag nach Braun. Die gewünschten Koordinationsverbindungen konnten nicht isoliert werden.

3.4 Metallfreie C-C-Kupplungsreaktionen mittels tetraguanidinylfunktionalisierter Pyridinderivate und Licht

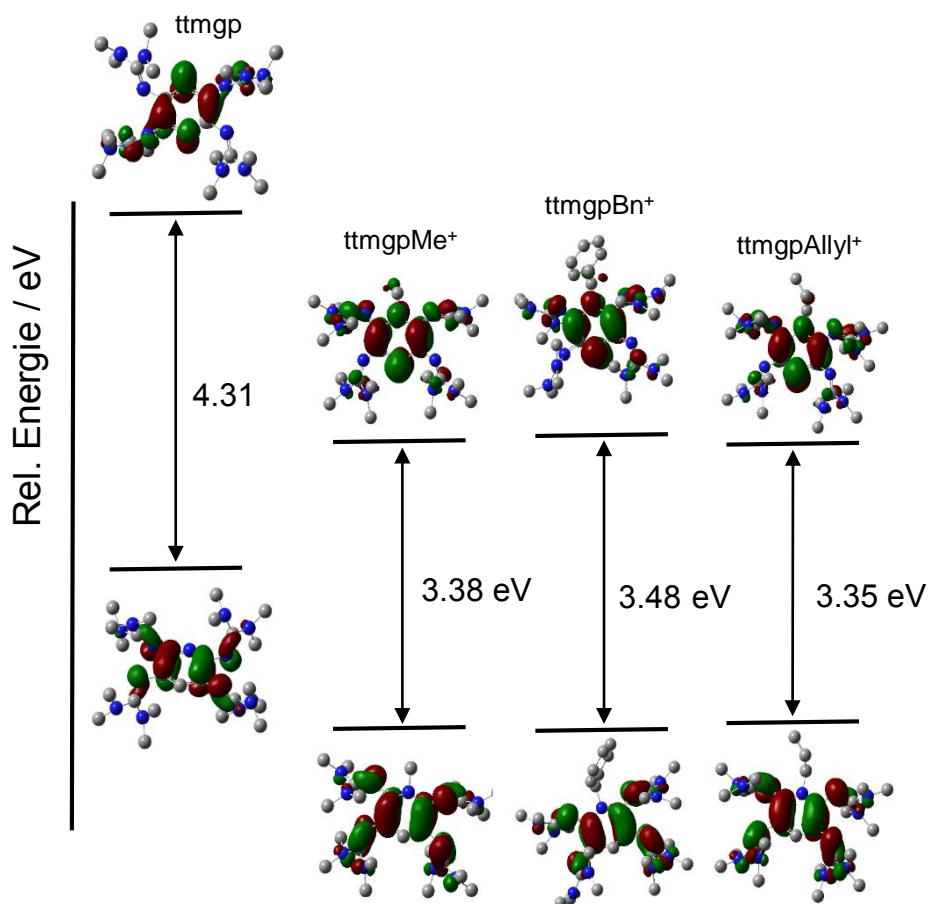
Werden Lösungen der Salze (ttmgpMe)I, (ttmgpMe)OTf, (ttmgpBn)Br oder (ttmgpAllyl)Br mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt in allen Fällen ein Farbumschlag von gelb nach rot auf. Im Fall von (ttmgpMe)OTf und (ttmgpBn)Br konnten aus diesen Lösungen, wie in Kapitel 3.3.2 bereits diskutiert, rote Kristalle erhalten werden die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei handelte es sich um die zweifach oxidierten Spezies (ttmgpMe)(OTf)₃ bzw. (ttmgpBn)Br₃. Beim mehrstündigen Erhitzen der Lösungen unter Lichtausschluss erfolgte jedoch keine Oxidation. Anschließend wurde untersucht, ob die Oxidation aufgrund von Sauerstoff-Verunreinigungen stattfindet. Dazu wurde durch eine Lösung von (ttmgpBn)Br in CH₃CN zwei Stunden lang Druckluft geleitet. Auch dabei trat keine Oxidation auf und das Edukt konnte wieder aus der gelben Reaktionslösung isoliert werden. Dies waren die ersten Hinweise darauf, dass die synthetisierten *N*-Alkyl-Pyridiniumderivate eine interessante Photochemie aufweisen könnten.

Die Alkylierung von ttmgp führt zu einer Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes, der mittels quantenchemischer DFT-Rechnungen ermittelt werden kann. Die Geometrieoptimierung und anschließende Frequenzrechnung wurden mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311g** durchgeführt. Aus diesen Rechnungen können die Werte der Grenzorbitale entnommen werden, die bei einer Vielzahl chemischer Reaktionen eines Moleküls eine wesentliche Rolle spielen. Das höchste besetzte Orbital (HOMO: highest occupied molecular orbital) besitzt die Fähigkeit ein Elektron abzugeben, während das tiefste unbesetzte Orbital (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) als Elektronenakzeptor auftritt. Die Werte der Grenzorbitale sind in Tabelle 17 aufgelistet. Weil die absoluten LUMO-Energien durch DFT-Rechnung nur schlecht vorausgesagt können werden, sind diese Werte nur wenig aussagekräftig. Jedoch können mittels der aus der Differenz der beiden Grenzorbitale berechneten Energielücke ΔE qualitative Aussagen über den Einfluss der eingeführten Gruppen getroffen werden. Diese beträgt beim freien Liganden ttmgp 4.30 eV. Die Funktionalisierung am N_{PY}-Atom führt in allen drei Fällen zu einer deutlichen Stabilisierung von HOMO und LUMO. Die Energielücke wird um jeweils ca. 1 eV abgesenkt. In Abbildung 38 sind die Grenzorbitale bildlich dargestellt.

Tabelle 17: Berechnete Grenzorbitalenergien in eV.

GFA-4	$E(\text{HOMO})/\text{eV}$	$E(\text{LUMO})/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
ttm _g p	-4.12	0.18	4.30
ttm _g pMe ⁺	-6.86	-3.48	3.38
ttm _g pBn ⁺	-6.97	-3.50	3.47
ttm _g pAllyl ⁺	-6.84	-3.49	3.35

Die HOMOs ähneln sich alle sehr stark und sind überwiegend am Pyridinfragment und den Iminstickstoffatomen der Guandynylreste lokalisiert. Auch die LUMOs finden sich größtenteils dort, jedoch sind auch die Substituenten involviert wie die Grenzorbitaldarstellung in Abbildung 63 zeigt. Diese Vermischung von π^* -Orbitalen des PyridinGrundgerüsts mit Guanidinyln- und Alkyl-Orbitalen ist von Bedeutung für die beobachtete Photochemie.

**Abbildung 63:** Grenzorbitaldarstellung der Liganden.

Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erläutert, bewirkt die Funktionalisierung am N_{Py}-Atom einen Farbumschlag der Verbindungen von blass gelb zu einem sehr intensiven gelb. Dieser Effekt wird auch in den UV/Vis-Spektren der Verbindungen sichtbar (Abbildung 64). Die intensiven Banden bei 425 nm (-MeOTf) bzw. 432 nm (-BnBr und -Allylbromid) können der HOMO-LUMO-Anregung zugewiesen werden. Im freien ttmgp lag dieser Übergang bei 360 nm. Rechnet man die durch DFT-Rechnungen ermittelten Werte von eV in nm um, so erwartet man die entsprechen Übergängen bei 288 nm (ttmgp), 367 nm (ttmgpMe⁺), 356 nm (ttmgpBn⁺) und 370 nm (ttmgpAllyl⁺). Diese Werte weichen zwar von den mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmten ab, allerdings zeigen beide Methoden den gleichen Trend an. Da sich der HOMO-LUMO-Abstand in Folge der Alkylierung verringert, verschieben sich die Übergänge im Spektrum zu höheren Wellenlängen. Im Falle des Benzyl-Restes nimmt die Wellenlänge im Experiment um 72 nm zu, während die Rechnungen einen Wert von 68 nm vorraussagen. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell und den quantenchemisch ermittelten Werten.

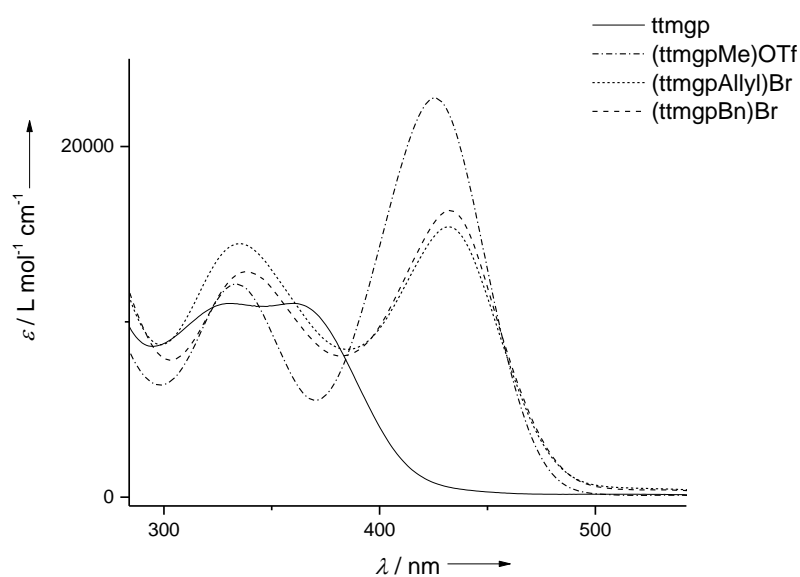


Abbildung 64: Ausschnitt aus den UV/Vis-Spektren von ttmgp und den alkylierten Salzen in CH₃CN.

Desweiteren wurde mit Hilfe einer TDDFT-Rechnung ein UV/Vis-Spektrum des ttmgpBn⁺-Ions simuliert (Abbildung 65), welches sehr gut mit dem in CH₃CN gemessenen Spektrum von (ttmgpBn)Br übereinstimmt. Dazu wurden das Programm Turbomole, das Funktional B3LYP und der Basissatz SV(P) verwendet. Auch hier ist

der Übergang der HOMO-LUMO-Anregung bei einer etwas geringeren Wellenlänge zu erkennen als im Experiment (theor.: 400 nm, exp.: 432 nm).

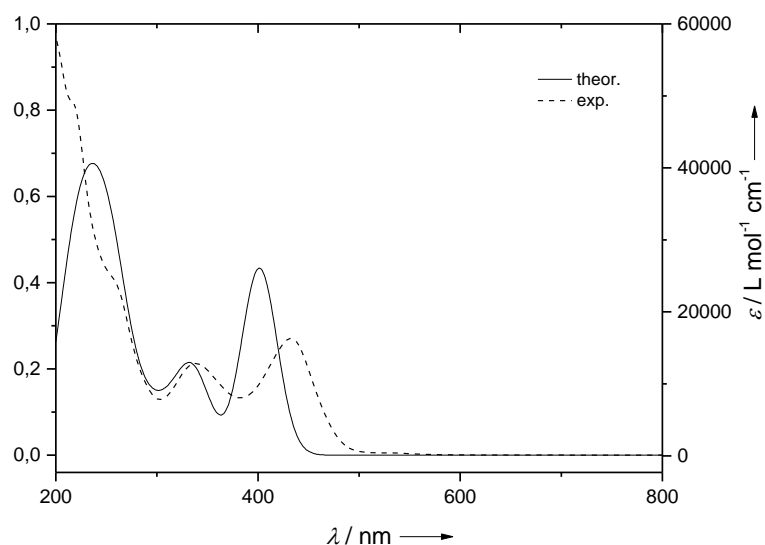
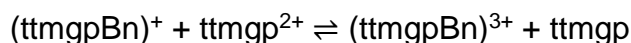


Abbildung 65: Vergleich zwischen einem mittels TDDFT-Rechnung (B3LYP/SV(P)) simuliertem Spektrum von ttmgpBn^+ und dem gemessenen Spektrum von $(\text{ttmgpBn})\text{Br}$ in CH_3CN .

3.4.1 UV/Vis-Kinetiken

Um das Verhalten gegenüber Licht im sichtbaren Bereich zu untersuchen, wurden in der Folge Lösungen der Pyridiniumsalze in CH_3CN mittels einer 150 W Mitteldruck Quecksilberdampfampe in einer Quarzglasküvette unter Schutzgas bestrahlt. Dabei verhielten sich die Lösungen von $(\text{ttmgpMe})^+$ und $(\text{ttmgpBn})^+$ sehr unterschiedlich. Im Fall von $(\text{ttmgpBn})^+$ wurde eine schnelle Photoreaktion beobachtet. Nach 15 min Bestrahlungsdauer einer $1.76 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von $(\text{ttmgpBn})^+\text{Br}$ hatte sich diese bereits rot verfärbt und die UV/Vis-Messungen zeigte an, dass die Reaktion vollständig abgelaufen war (Abbildung 66). Die Absorptionen bei 432 nm und 340 nm sind nach dieser Bestrahlungsdauer komplett verschwunden, dafür treten bei 513 und 369 nm neue Übergänge auf. Die Spektren zeigten deutlich, dass alle $(\text{ttmgpBn})^+$ Kationen nach 15 min aufgebraucht waren. Bei 475 und 400 nm treten zwei isosbestische Punkte auf, die darauf hinweisen, dass nur ein Produkt mit Absorptionen im sichtbaren Bereich gebildet wird. Das Produkt der Photoreaktion kann zweifelsfrei als das Dikation ttmgp^{2+} identifiziert werden bei dem, wie in Kapitel 3.1.4 bereits diskutiert wurde, Maxima bei 513 und 366 nm auftreten. Das Trikation $(\text{ttmgpBn})^{3+}$, welches Signale bei

492 und 358 nm mit völlig anderen Intensitäten aufweist, kann ausgeschlossen werden. Aufgrund der großen Halbwertsbreite der Signale, kann es prinzipiell als Nebenprodukt gebildet werden, aber die isosbetischen Punkte zeigen, dass seine Konzentration sehr gering sein muss. Die Bildung einiger weniger Kristalle von $(\text{ttmgpBn})\text{Br}_3$ aus einer Lösung von $(\text{ttmgpBn})\text{Br}$, die mehreren Tagen dem Sonnenlicht ausgesetzt war, resultiert aus folgendem Gleichgewicht:



Dieses liegt auf der linken Seite, führt aber dazu, dass in geringem Umfang $(\text{ttmgpBn})^{3+}$ im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Die Intensität der Absorption wurde in Abbildung 67 gegen die Bestrahlungsdauer aufgetragen. Mittels einer exponentiellen Fit-Funktion konnte eine Geschwindigkeitskonstante k von ca. $(0.23 \pm 0.03) \text{ min}^{-1}$ ermittelt werden. Es handelt sich hierbei um eine Reaktion erster Ordnung.

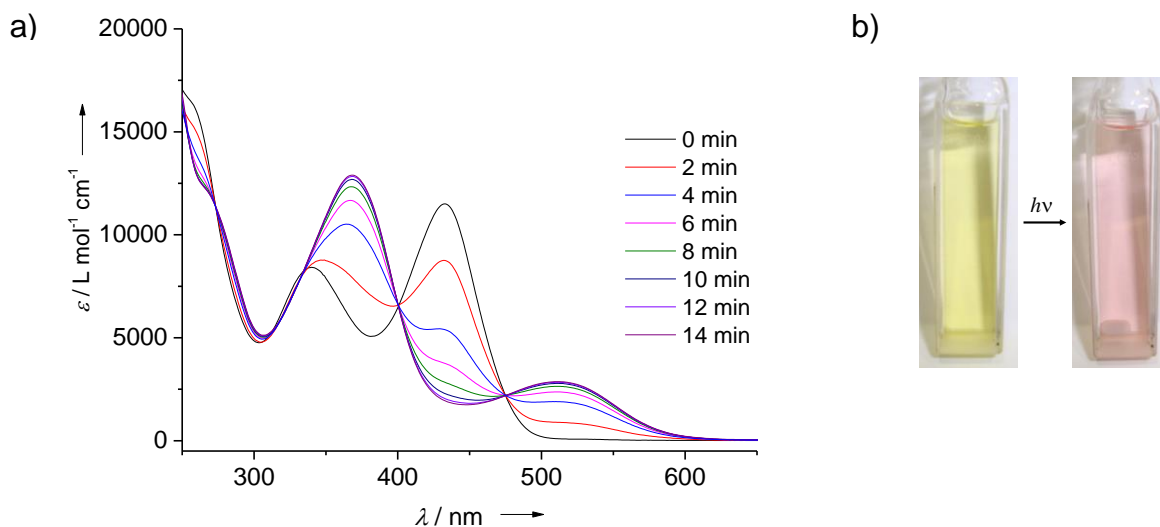


Abbildung 66: a) UV/Vis-Spektren einer Lösung von $(\text{ttmgpBn})\text{Br}$ in CH_3CN nach verschiedenen Bestrahlungsdauern. b) Fotos einer $2.47 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Lösung von $(\text{ttmgpBn})\text{Br}$ in CH_3CN vor und nach Bestrahlung mit einer 150 W Mitteldruck Quecksilberdampflampe.

Die Bestrahlung wurde mit Lösungen verschiedener Konzentrationen wiederholt. Bei einer Erhöhung der Konzentration von $(\text{ttmgpBn})\text{Br}$ von $1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ auf $2.47 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ blieb der Wert der Geschwindigkeitskonstante k gleich. Eine weitere Erhöhung auf $3.36 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ führte dagegen zu einer geringfügig verringerten Reaktionsrate. Die

Bestrahlungsdauer bis zur vollständigen Umsetzung erhöhte sich auf 20 min. Dies kann auf eine Verringerung der Lichtintensität durch Absorption zurückgeführt werden.

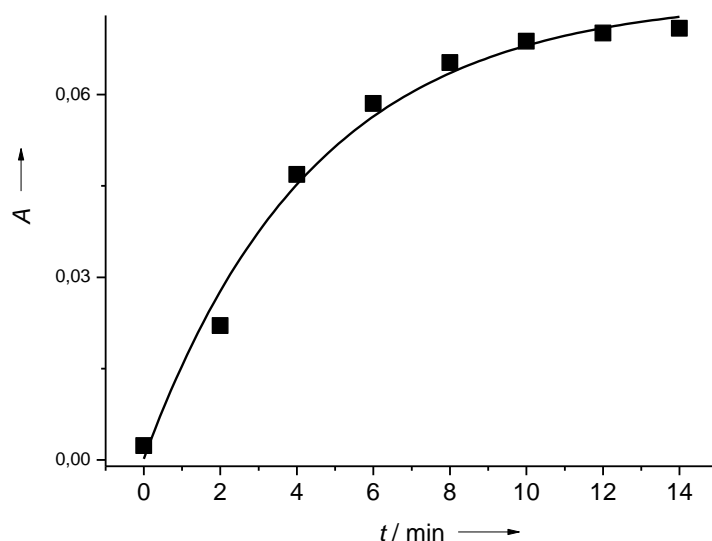


Abbildung 67: Auftragung der Absorptionsintensität gegen die Bestrahlungsdauer zusammen mit einer exponentiellen Fit-Funktion.

Die Erhöhung der Konzentration hatte weder Einfluss auf die Extinktionskoeffizienten, noch traten neue Maxima auf. Daher kann ausgeschlossen werden, dass Charge-Transfer-Komplexe gebildet werden, in denen ttmgpBn^+ gleichzeitig Elektronendonator und -akzeptor ist. Längere Bestrahlungsdauern führten bei allen Konzentrationen zu einer Nebenreaktion. Die Intensität der Farbe der Reaktionslösung nahm dabei wieder ab. Die Absorptionen bei 513 und 369 nm verschwinden und Maxima bei 241, 270 und 341 nm tauchen auf (Abbildung 68). Da hier keine isosbestischen Punkte mehr auftreten, ist von einem komplizierteren Prozess auszugehen, der zu Produktgemischen führen könnte. Darum sollten zu lange Bestrahlungsdauern vermieden werden.

Die Bestrahlung einer $1,84 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von $(\text{ttmgpMe})\text{I}$ in CH_3CN in einer Quarzglasküvette unter gleichen Bedingungen führte zu völlig anderen Beobachtungen. Die gemessenen UV/Vis-Spektren (Abbildung 69) zeigen, dass die Photoreaktion sehr viel langsamer abläuft. Auch nach einer Bestrahlungsdauer von 360 min, wurden nur 50 % der $(\text{ttmgpMe})^+$ Kationen umgesetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei im Gegensatz zu $(\text{ttmgpBn})\text{Br}$ nicht und es tritt hier kein Farbumschlag von gelb nach rot auf. Nach einer Photolysezeitdauer von 30 min sind

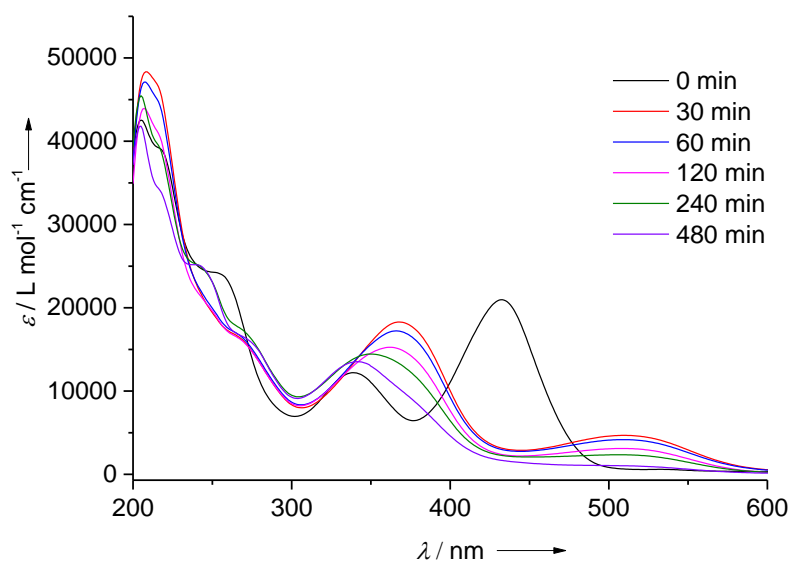


Abbildung 68: Effekt verlängerter Bestrahlungsdauern auf die UV/Vis-Spektren einer $2.47 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von (ttmgpBn)Br in CH_3CN . Das zuerst gebildete Dikation ttmgp $^{2+}$ wird wieder abgebaut.

zwar geringe Mengen ttmgp $^{2+}$ im UV/Vis-Spektrum detektierbar, allerdings nimmt die Intensität der entsprechenden Signale durch längere Bestrahlungsdauern nicht mehr zu. Dies steht im Einklang mit der beobachteten Zersetzung dieser Spezies bei längeren Photolysezeiten.

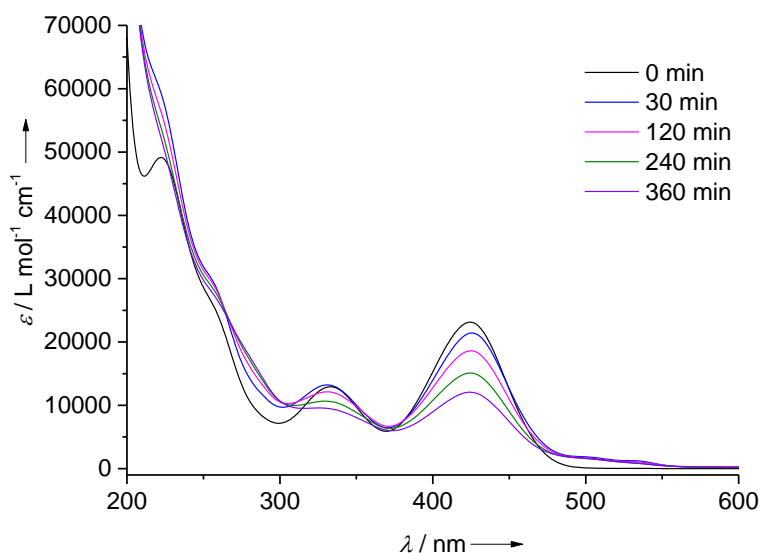


Abbildung 69: UV/Vis-Spektren einer $1.84 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von (ttmgpMe)I in CH_3CN nach verschiedenen Bestrahlungsdauern.

Führt man die Bestrahlung dagegen mit einer $2.7 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von (ttmgpAllyl)Br in einer Quarzglas-Küvette durch, so erfolgt wieder eine schnelle Photoreaktion (Abbildung 70). Die Konzentration der Reaktionslösung wurde, aufgrund der Ergebnisse mit (ttmgpBn)Br, niedrig gehalten um Selbstabsorptions-Effekte zu vermeiden, die zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Die UV/Vis-Spektren weisen auch hier wiederum isosbestische Punkte auf, die auf eine

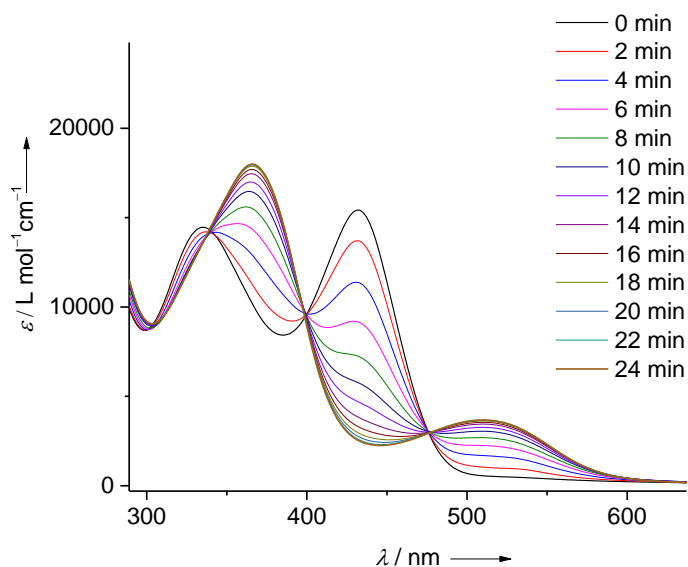


Abbildung 70: a) UV/Vis-Spektren einer $2.7 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von (ttmgpAllyl)Br in CH_3CN nach verschiedenen Bestrahlungsdauern.

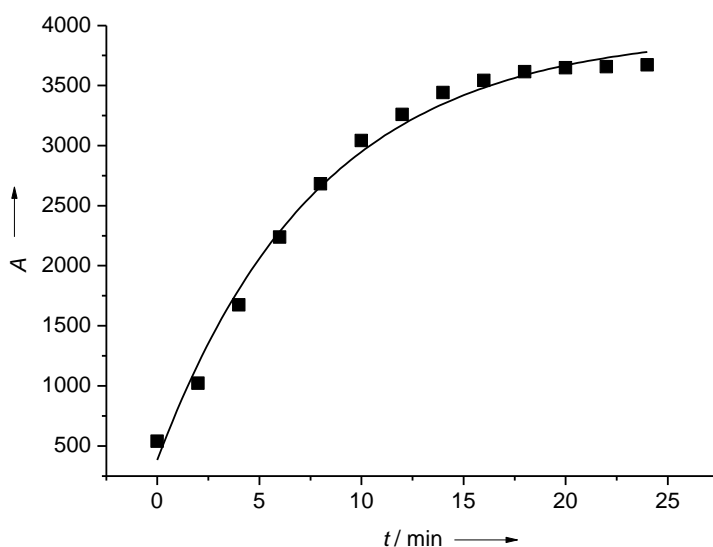


Abbildung 71: Auftragung der Absorptionsintensität gegen die Bestrahlungsdauer zusammen mit einer exponentiellen Fit-Funktion.

saubere Photoreaktion innerhalb der ersten paar Minuten der Bestrahlung hindeuten. Bereits nach 24 min ist der Farbumschlag nach rot abgeschlossen und alle (ttmgpAllyl)⁺-Ionen sind umgesetzt. Auch hier wurde die Absorptionsintensität der Bande bei 513 nm gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 71). Die Fit-Kurve spricht wieder für eine Reaktion erster Ordnung. Dies stimmt mit den im Fall von (ttmgpBn)⁺ erhaltenen Ergebnissen überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit war jedoch etwas geringer im Fall von (ttmgpAllyl)⁺. Die Geschwindigkeitskonstante k beträgt $(0.13 \pm 0.03 \text{ min}^{-1})$. In Übereinstimmung mit den anderen Experimenten führt eine verlängerte Bestrahlungsdauer zu einer Abnahme der Extinktionen der Signale des Dikations ttmgp²⁺ (Abbildung 72).

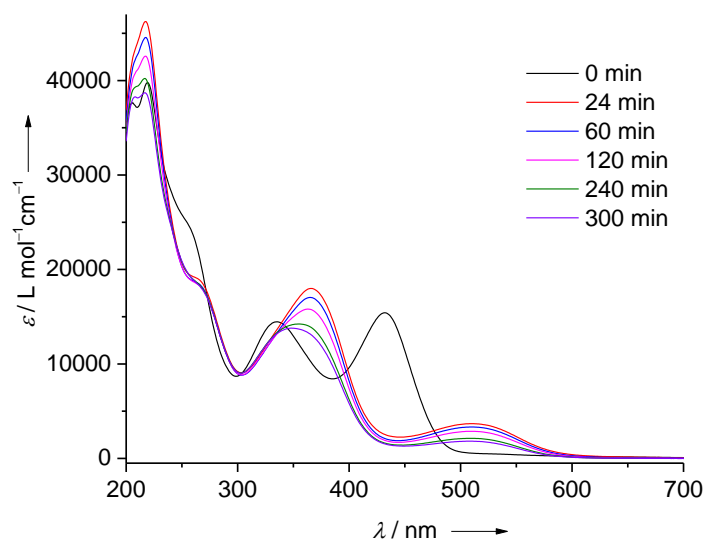


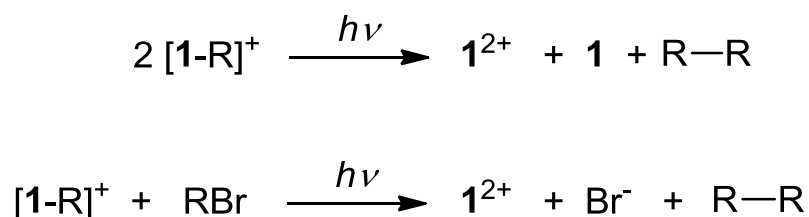
Abbildung 72: Effekt verlängerter Bestrahlungsdauern auf die UV/Vis-Spektren einer $2.7 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von (ttmgpBAllyl)Br in CH₃CN. Das zuerst gebildete Dikation ttmgp²⁺ wird wieder abgebaut.

3.4.2 GC/MS-Untersuchungen

Durch die UV-/Vis-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass in Folge der Bestrahlung mit einer 150 W Mitteldruck Quecksilberdampfampe das Kation ttmgp²⁺ in Lösung vorlag. Was mit dem Benzylrest passiert, lässt sich mittels der UV/Vis-Spektren nicht ermitteln. Daher wurde die Photoreaktion mit (ttmgpBn)Br nochmals in

einem Schlenkcolben wiederholt. Hier wurden höher konzentrierte Lösungen benutzt, wodurch eine Bestrahlungsdauer von 2 h benötigt wurde um vollständigen Umsatz zu erreichen. Mittels GC/MS-Untersuchungen konnte die neben $\text{ttm}^{\text{gp}2+}$ gebildete Spezies als das C-C-Kupplungsprodukt 1,2-Diphenylethan identifiziert werden. Schema 13 zeigt eine mögliche Gesamtgleichung der Reaktion, die in Einklang mit den Ergebnissen ist.

Schema 13:



Wird nun der Reaktionslösung ein weiteres Äquivalent BnBr zugesetzt, so sollte die Ausbeute an 1,2-Diphenylethan zunehmen. Dies reagiert mit dem gebildeten ttm^{gp} zu weiterem $(\text{ttm}^{\text{gp}}\text{Bn})\text{Br}$, welches unter Bestrahlung weiterreagieren kann. So konnte eine Ausbeute von 60 % 1,2-Diphenylethan bezogen auf BnBr erreicht werden. In Abbildung 73 sind der Umsatz an BnBr und die Bildung des Kupplungsprodukts 1,2-Diphenylethan gegen die Bestrahlungsdauer aufgetragen.

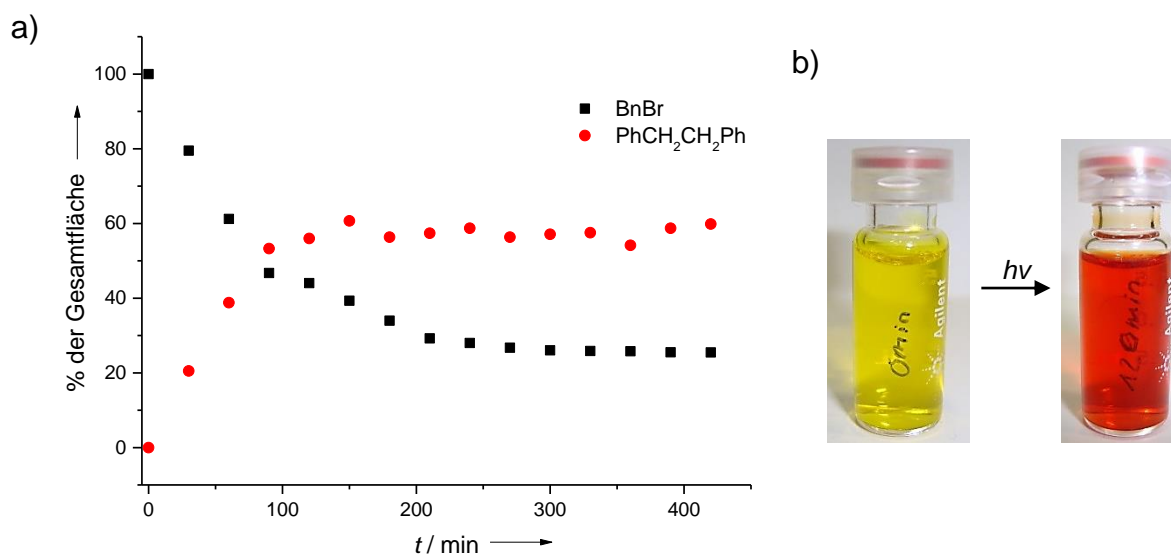


Abbildung 73: a) Auftragung des durch GC/MS-Messungen ermittelten Umsatzes von BnBr und der Bildung von 1,2-Diphenylethan gegen die Zeit. b) Fotos der Lösung vor und nach der Bestrahlung.

Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, dass verlängerte Bestrahlungsdauern die Menge an gebildetem 1,2-Diphenylethan nicht wieder vermindert. Dieses ist also nicht in die zweite Photoreaktion involviert, durch die das zunächst gebildete $\text{ttm}^{\text{gp}^{2+}}$ wieder abgebaut wird. Bis zu einer Photolysedauer von ca. 150 min wurden mittels GC/MS-Messungen nur das Produkt 1,2-Diphenylethan und der Reaktand BnBr nachgewiesen. Die Spezies ttm^{gp} , $(\text{ttm}^{\text{gp}})\text{Br}_2$ und $(\text{ttm}^{\text{gp}}\text{Bn})\text{Br}$ können durch GC/MS-Untersuchungen nicht detektiert werden, da diese auf dem Säulematerial hängen bleiben. Zu diesem Zeitpunkt waren 60 % der ursprünglich vorhandenen BnBr-Moleküle zum Kupplungsprodukt umgesetzt. 40 % des Reaktanden BnBr wurden nicht umgesetzt. UV/Vis-Messungen zeigten, dass nach dieser Bestrahlungsdauer bereits das komplette $(\text{ttm}^{\text{gp}}\text{Bn})\text{Br}$ abreagiert war. Wurde die Photolyse weiter fortgesetzt, so führte dies nur zu einer langsamen Abnahme der Reaktand-Menge. Zudem bildeten sich geringe Mengen Benzaldehyd, obwohl unter Wasser- und Luftausschluss gearbeitet wurde. Die Sauerstoffmoleküle könnten durch Reaktion der gebildeten Radikale mit den Gefäßwänden gebildet werden. Um jedoch die erhebliche Menge an nicht umgesetztem BnBr zu erklären, muss eine weitere Nebenreaktion stattfinden, durch die ein Teil des gebildeten neutralen ttm^{gp} wieder verloren geht und nicht zur Kupplungsreaktion zur Verfügung steht. Dieser Aspekt wird im nächsten Unterkapitel untersucht.

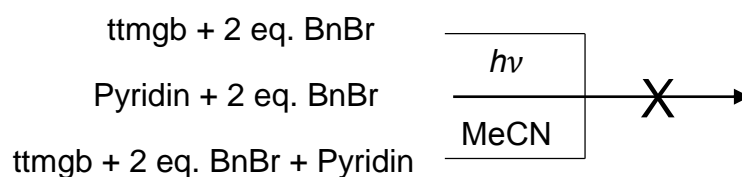
Auch im HR-ESI⁺-Spektrum der Reaktionslösung nach 120 min Bestrahlungsdauer konnte 1,2-Diphenylethan nachgewiesen werden. Das bei 182.1097 u detektierte Signal entspricht dem Molekülpeak. Die Abweichung zum berechneten Wert beträgt nur +0.15 mmu.

Wird eine Lösung des freien ttm^{gp} in CH_3CN mit zwei Äquivalenten BnBr versetzt und direkt bestrahlt, so kommt man durch GC/MS-Messungen zum gleichen Ergebnis. Es bildet sich *in situ* das *N*-Alkyl-Pyridiniumsalz, welches zum C-C-Kupplungsprodukt weiterreagiert.

Wie bereits in Kapitel 3.1.4 diskutiert, besitzen ttm^{gp} und das analoge Benzolderivat ttm^{gb} ein vergleichbares Redoxpotential. Die Oxidation zum Dikation $\text{ttm}^{\text{gp}^{2+}}$ bzw. $\text{ttm}^{\text{gb}^{2+}}$ findet bei $E_{1/2} = -0.75 \text{ V}$ (ttm^{gp}) bzw. -0.76 V (ttm^{gb}) statt. Daher wurde die Photolyse auch mit diesem Liganden untersucht. Eine Lösung in CH_3CN wurde mit 2 Äquivalenten BnBr versetzt und mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Nach 2 h war im GC/MS kein Kupplungsprodukt detektierbar. Außerdem wurde das Experiment auch mit einer Lösung von Pyridin in CH_3CN unter Zugabe von 2 Äquivalenten BnBr

durchgeführt. Auch hier war nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h kein 1,2-Diphenylethan messbar. In einem weiteren Test wurde eine Lösung von ttmg_b in CH₃CN sowohl mit zwei Äquivalenten BnBr als auch mit Pyridin im Überschuss versetzt. Jedoch war wiederum auch nach längerer Bestrahlung kein Kupplungsprodukt durch GC/MS-Versuche detektierbar. Schema 14 verdeutlicht diese Versuche. Diese Experimente zeigen, dass die schnelle Elektronenübertragung vom organischen Elektronendonator zum Alkyl nur dann stattfinden kann, wenn eine chemische Bindung zwischen diesen vorliegt. Vergleichbar mit einem „inner-sphere“ Mechanismus in der Übergangsmetallchemie. Das alleinige Vorliegen eines N_{Py}-Donoratoms genügt allerdings nicht wie der Versuch der Bestrahlung einer Pyridinlösung unter Zugabe von BnBr beweist. Es wird ein redoxaktiver Guanidinylligand benötigt.

Schema 14:



In weiteren Experimenten wurde eine Lösung von (ttmg_pBn)Br in CH₃CN mit einem Äquivalent Allylbromid versetzt und bestrahlt. Hier konnten mittels GC/MS 1,2-Diphenylethan und das gemischte Produkt 4-Phenyl-1-buten im Verhältnis 2:1 detektiert werden. 1,5-Hexadien wurde dagegen nicht gebildet. Gleichermaßen entstehen bei der Photoreaktion einer Mischung aus (ttmg_pAllyl)Br und der äquimolaren Menge BnBr nur 1,5-Hexadien und 4-Phenyl-1-buten. 1,2-Diphenylethan konnte durch GC/MS-Versuche nicht gemessen werden. Auch diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Bestrahlung an erster Stelle zu einem Bruch der N_{Py}-C_{Alkyl}-Bindung führt. Sie beweisen ebenfalls, dass Kreuzkupplungen möglich sind.

3.4.3 Einfluss des Lösungsmittels

Um herauszufinden, warum ein Teil des zugefügten Alkylbromids nicht umgesetzt wird, wurden verschiedene Experimente durchgeführt. In einem dieser Versuche wurde

ttmgp in CH_3CN gelöst und ohne Zusatz eines Alkylbromids bestrahlt. Auch hier erfolgt mit der Zeit ein Farbumschlag nach rot, was auf eine Oxidation zu ttmgp^{2+} hinweist. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer als in Anwesenheit eines Alkylbromids wie Abbildung 74 verdeutlicht. Im UV/Vis-Spektrum tritt im Laufe der Photolyse ein Signal bei ca. 513 nm auf, dessen Intensität aber nur sehr langsam zunimmt. Dies und das Maximum bei 366 nm deuten auf die Bildung des Dikations ttmgp^{2+} hin.

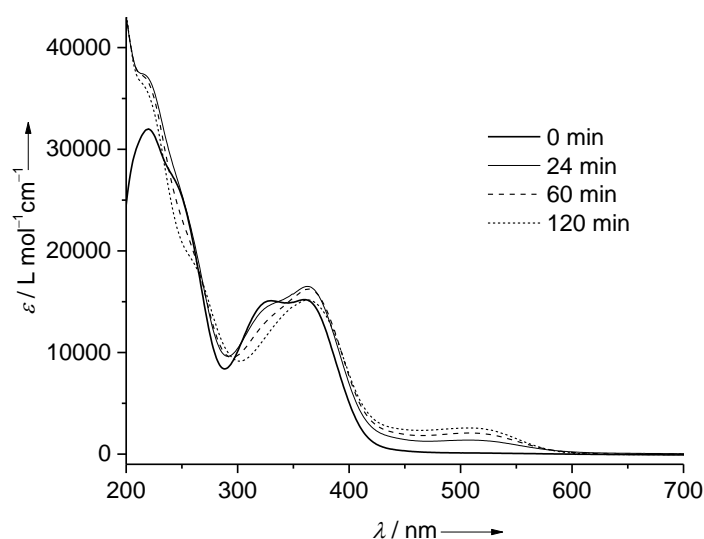


Abbildung 74: Licht-induzierte Oxidation von ttmgp ($2.63 \cdot 10^{-5}$ M) in Acetonitril.

Dieser Effekt bleibt aus, wenn man als Lösungsmittel THF verwendet. Die Reaktionslösung bleibt schwach gelb und das UV/Vis-Spektrum ändert sich nicht. Allerdings ist die Löslichkeit des bei der Photoreaktion zwischen $(\text{ttmgpBn})\text{Br}$ und BnBr gebildeten ttmgp^{2+} in THF sehr schlecht. Während der Bestrahlung fiel dieses aus, wodurch die Lösung trüb wird. Dadurch wird die Lichtdurchlässigkeit des Reaktionsgemisches erniedrigt, woraufhin auch die Geschwindigkeit der Photoreaktion vermindert wird. Hier könnte bei zukünftigen Untersuchungen ein Durchflussreaktor abhilfe schaffen, in dem der gebildete Niederschlag kontinuierlich abfiltriert wird.^{104,105}

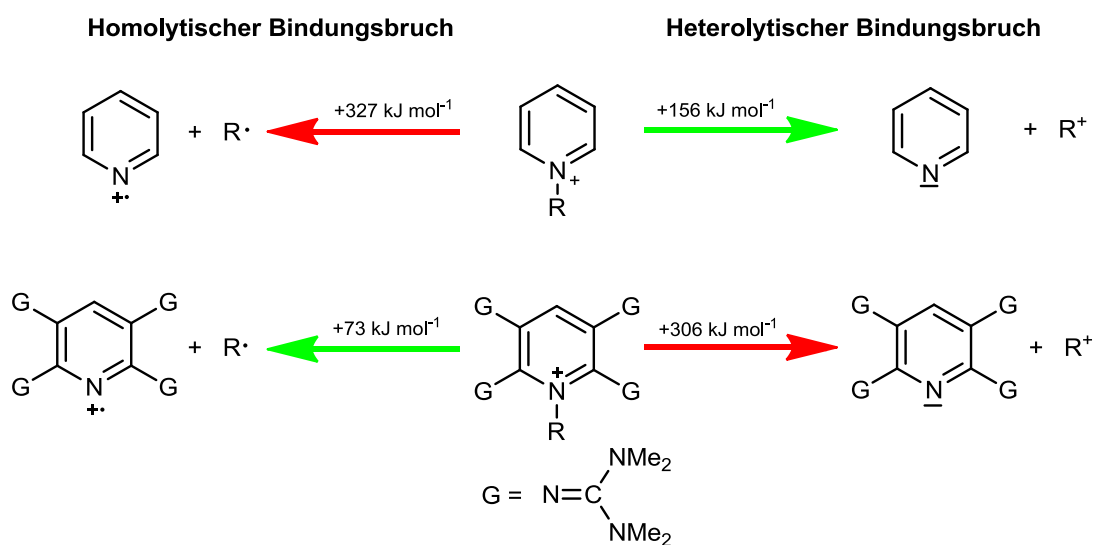
3.4.4 Untersuchung des Reaktionsmechanismus

Alle bisherigen Resultate zeigen deutlich, dass die Bestrahlung in erster Linie zu einer Spaltung der N_{Py}-C_{Alkyl}-Bindung führt. Um genauere Informationen darüber zu erhalten, wie dieser Bindungsbruch von statten geht, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zudem wurde eine Lösung von (ttmgpBn)Br mit einem Argon-Ionen-Laser bestrahlt.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 diskutiert wurde, führt die N-C-Bindungsspaltung von Pyridiniumalkylien in der Gasphase zu Alkylkationen. Eine heterolytische Bindungsspaltung ist deutlich begünstigt gegenüber dem homolytischen Bindungsbruch. Auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Rechnungen (B3LYP/6-311g**) führen zu diesem Ergebnis. Für die Bildung eines Alkylkations muss eine Reaktionsenthalpie von $\Delta G = +156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufgewandt werden. Eine homolytische Bindungsspaltung zu Alkyl- und Pyridinradikalen kostet doppelt so viel Energie. Hier beträgt die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = +327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. In Schema 15 werden die erhaltenen Resultate verdeutlicht. Anschließend wurden analoge Rechnungen mit dem (ttmgpBn)⁺-Ion durchgeführt. Hier ändert sich die Situation drastisch. Die homolytische Bindungsspaltung zu Alkyl- und Benzylradikalen ist nur schwach endergonisch ($\Delta G = +73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Zur Bildung des Alkylkations muss dagegen deutlich mehr Energie zugeführt werden ($\Delta G = +306 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Diese Ergebnisse werden durch vergleichbare Werte, die unter der Verwendung anderer Basissätze und Funktionale erhalten wurden, gestützt (Tabellenanhang: A-E).

Die so erhaltenen Werte sagen allerdings nichts über die Energie aus, die benötigt wird um das Pyridinium-Kation in den angeregten Zustand zu überführen. Daher wurden auch für den Triplett-Grundzustand quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Anregung eines Singulett-Grundzustandes führt sicher nicht zu einem Triplett, allerdings ähnelt die Orbitalbesetzung des Triplett-Grundzustandes der des ersten angeregten Singulett-Zustandes und sollte daher eine ähnliche Energie besitzen. In der Tat zeigen die Grenzorbitaldarstellungen der beiden SOMOs (Singly Occupied Molecular Orbital) große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden HOMO und LUMO des Singulett-Zustandes (Abbildung 75). Der Triplett-Zustand liegt energetisch $172 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als der Singulett-Zustand. Dies bedeutet, dass der N_{Py}-C_{Alkyl}-Bindungsbruch nach der photochemischen Anregung um ca. $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ exergonisch ist. Unter der Annahme, dass die HOMO-LUMO-Anregung bei einer Wellenlänge von

Schema 15:



432 nm ($\cong 276 \text{ kJ}^* \text{ mol}^{-1}$) erfolgt, stehen zur Überwindung der Aktivierungsbarriere noch ca 100 kJ^{-1} zur Verfügung.

Normalerweise sind Anregungen vom HOMO in das LUMO eines Pyridinium-Alkylation hauptsächlich auf das π -System des Pyridinringes lokalisiert (π - π^* -Übergang).

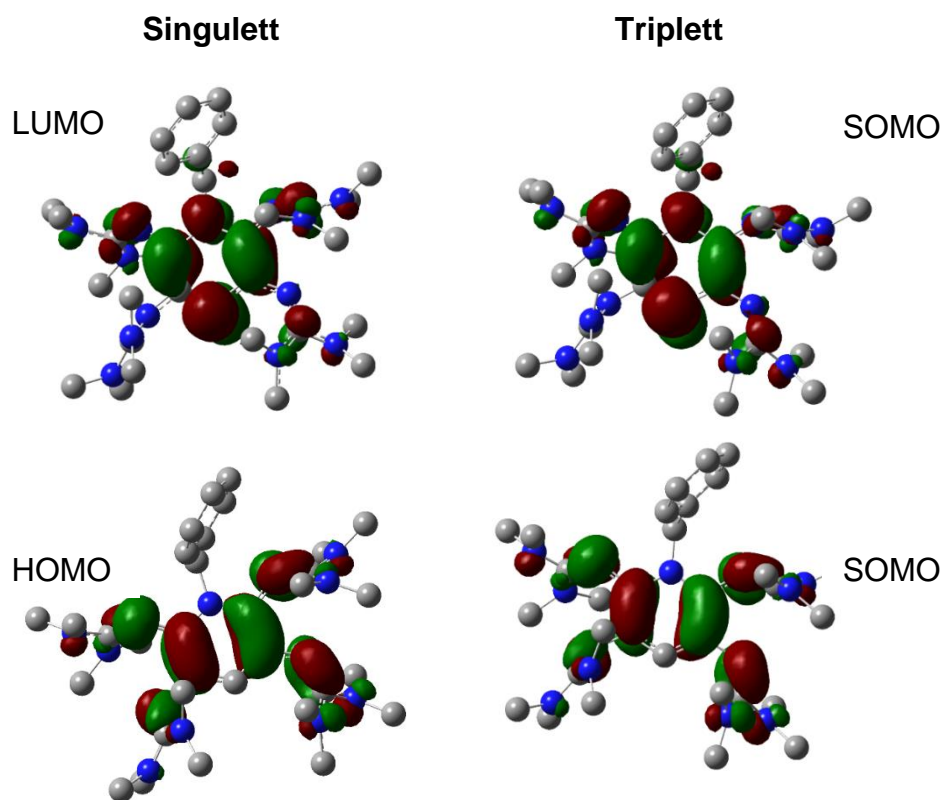


Abbildung 75: Grenzorbitaldarstellung des Singulett- und Triplet-Zustandes.

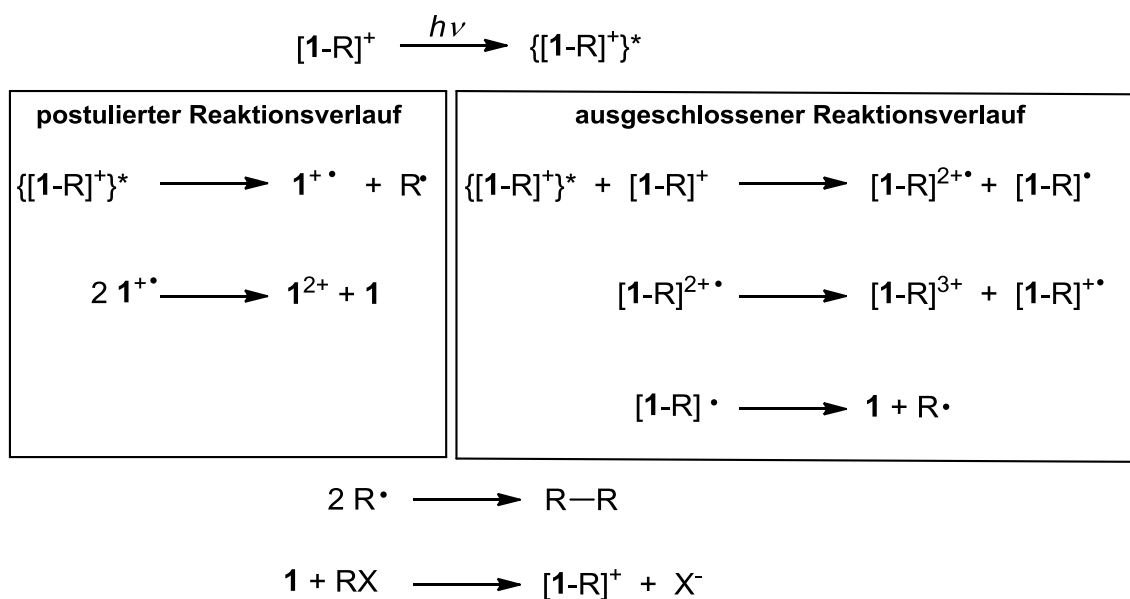
Die σ -Bindung zwischen dem N_{Py}-Atom und dem Alkylrest steht senkrecht dazu. Im Fall von *N*-Alkoxy-Pyridin-Radikalen wird diese Barriere dadurch herabgesetzt, dass die N-O-Bindung aus der Aromatenebene herausragt. Dies erlaubt eine Vermischung von π - und σ -Orbitalen. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-311g**) am System (ttmgpBn)⁺ lieferten aber keine vergleichbare Verzerrung der N_{Py}-C_{Alkyl}-Bindung aus der Pyridinebene heraus. Sowohl im quantenchemisch bestimmten Singulett-, als auch im Triplett-Grundzustand liegt diese Bindung genau in der Aromatenebene.

Allerdings zeigen die Grenzorbitaldarstellungen deutlich, dass diese nicht auf das π -System beschränkt sind, da die Guandinylreste und die Benzylgruppe ebenfalls dazu beitragen. Diese Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen des PyridinGrundgerüsts und den Guanidiny- und Benzyl-Orbitalen führt zu einer Verringerung der Symmetrie und der Energiebarriere des N_{Py}-C_{Alkyl}-Bindungsbruchs.

Die Photodissoziation der N_{Py}-C_{Alkyl}-Bindung infolge einer direkten Anregung eines Elektrons ins LUMO konnte durch die Bestrahlung einer Lösung von (ttmgpBn)Br in CH₃CN mit einem Argon-Ionen-Laser bestätigt werden. Hierfür wurden die Laserlinien bei 465 und 488 nm verwendet. In beiden Fällen fand die Photoreaktion statt, jedoch war die Reaktionsgeschwindigkeit unter Verwendung der 465 nm Linie deutlich höher. Diese Wellenlänge liegt nahe am Absorptionsmaximum von 432 nm, welches der HOMO-LUMO-Anregung zugewiesen wird. Ein alternativer Mechanismus, bei dem eine Anregung ins LUMO+1 oder höher liegende Orbitale und anschließend ein Elektronentransfer auf ein (ttmgpBn)⁺ Ion erfolgt, konnte so ausgeschlossen werden. Hierbei würde eine neutrale (ttmgpBn)[•]-Radikalspezies entstehen. (ttmgpBn)⁺ wäre in diesem Fall sowohl Elektronendonator als auch -akzeptor. Dies setzt allerdings voraus, dass in Lösung Charge-Transfer-Komplexe gebildet werden. Die UV/Vis-Untersuchungen in Kapitel 3.4.1 haben gezeigt, dass dies nicht der Fall ist. Der postulierte Reaktionsmechanismus (Schema 16) beinhaltet die Disproportionierung des Radikalkations ttmgp^{•+} zum neutralen und zweifach oxidierten Liganden. Die am freien Liganden in Kapitel 3.1.4 durchgeführten CV-Messungen stimmen mit dieser Voraussage überein. Hier tritt ein Zwei-Elektronenübergang bei einem Potential von $E_{1/2} = -0.76$ V gegen Fc/Fc⁺ auf.

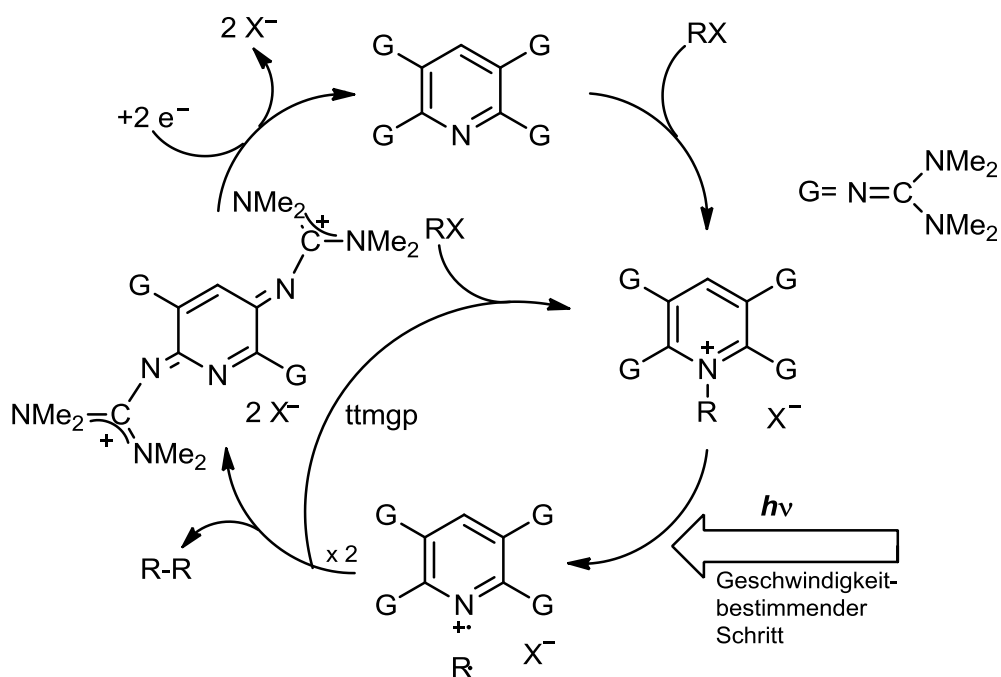
Die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen und experimentellen Messungen weisen darauf hin, dass die Kupplungsreaktion radikalisch abläuft. Allerdings konnten die Radikale nicht mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen wer-

Schema 16:



den. Dies lässt sich dadurch begründen, dass sie in einer schnellen Reaktion weiterreagieren und damit abgebaut werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stellt die Spaltung der $N_{Py}-C_{Alkyl}$ -Bindung dar.

Schema 17:



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dem, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten GFA-4 Liganden ttmgp metallfreie C-C-Kupplungsreaktionen von Alkylhalogeniden durchgeführt werden können. Der Ligand muss allerdings bisher in stöchiometrischen Mengen zugesetzt werden. Sowohl die cyclovoltammetrischen Messungen als auch erste Versuche mit Hydrazin zeigen, dass die Spezies ttmgp^{2+} wieder zum neutralen Liganden reduziert werden kann.¹⁰⁶ Dies könnte es ermöglichen, die Kupplungsreaktion in einem Katalysezyklus durchzuführen (Schema 17). Dafür muss allerdings nach einem geeigneten, billigen Reduktionsmittel gesucht werden. Da das bisher getestete Hydrazin-Hydrat aufgrund seines Wassergehalts nicht die geeignete Wahl darstellt, sind weitere Untersuchungen notwendig.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit wurde der neue redoxaktive Guanidinligand 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridin hergestellt und hinsichtlich seiner Eignung als Brønsted- und Lewis-Base untersucht (Abbildung 76). Des Weiteren wurde dieser Ligand mit Hilfe verschiedener Alkylhalogenide und -triflate zu *N*-Alkylpyridiniumsalzen umgesetzt, welche eine interessante Photochemie aufweisen.

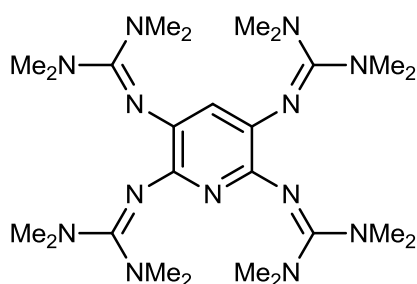


Abbildung 76: Der im Rahmen dieser Arbeit hergestellte GFA-4 ttmgp.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von ttmgp. Ausgehend von 2,6-Diaminopyridin wurde selbiges zuerst in 3,5-Position nitriert und anschließend zum 2,3,5,6-Tetraaminopyridin-Hydrochlorid reduziert. Im letzten Syntheseschritt erfolgte die Umsetzung mit zuvor aktiviertem Tetramethylharnstoff. Entgegen zuerst durchgeführter quantenchemischer Untersuchungen erfolgt die Protonierung ausschließlich an den Iminstickstoffen und nicht am Stickstoffatom des Pyridinrückgrats. Der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert in Acetonitril beträgt 24.6 und konnte mit Hilfe einer empirischen Formel von Maksić *et al.* quantenchemisch bestimmt werden (B3LYP/6-311+g**//B3LYP/6-311g**). Lösungsmittelleffekte wurden mittels CPCM (conductor-like polarizable model) betrachtet.

Auch der Elektronendonorcharakter wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht. Hierfür wurde Tetraazafulvalen, welches auch als „organisches Natrium“ bezeichnet wird, als Referenzsystem verwendet und der ΔG° -Wert für die Gasphasen-Zweielektronen-Reduktion des Tetraazafulvalen-Dikations zum neutralen Tetraazafulvalen mithilfe von ttmgp bestimmt (Abbildung 77). Der ΔG° -Wert beträgt $-63.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ttmgp besitzen folglich einen höheren Elektronendonorcharakter als Tetraazafulvalen.

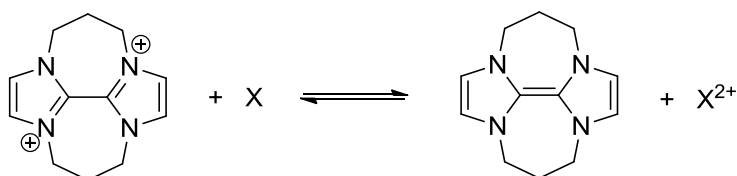


Abbildung 77: Vergleich des Elektronendonorcharakters von ttmgp mit dem als „organisches Natrium“ bezeichneten Tetraazafulvalen.

Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass ttmgp elektrochemisch leicht reversibel zum Dikation oxidiert werden kann. Setzt man ttmgp mit entsprechenden Elektronenakzeptoren um, so kann die Oxidation auch auf chemischem Wege durchgeführt werden. Hierbei erfolgte sowohl mit Iod als auch mit Brom als Oxidationsmittel zusätzlich eine Substitution des aromatischen Protons am Pyridingrundgerüst. Des Weiteren zeigen die im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Strukturparameter, dass das aromatische System in Folge der Oxidation aufgehoben wird und das Dikation des Liganden am besten als ein Paar von Bisguanidinylliganden beschrieben werden kann, die über zwei C-C-Einfachbindungen verknüpft sind.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Koordinationschemie der Verbindung untersucht, welche einen guten Chelatliganden darstellt. Die Umsetzung mit Cu(I)- und Ag(I)-Salzen führt zur Ausbildung dinuklearer Komplexe in guten Ausbeuten. Die in Abbildung 78 dargestellten Koordinationsverbindungen konnten einschließlich der

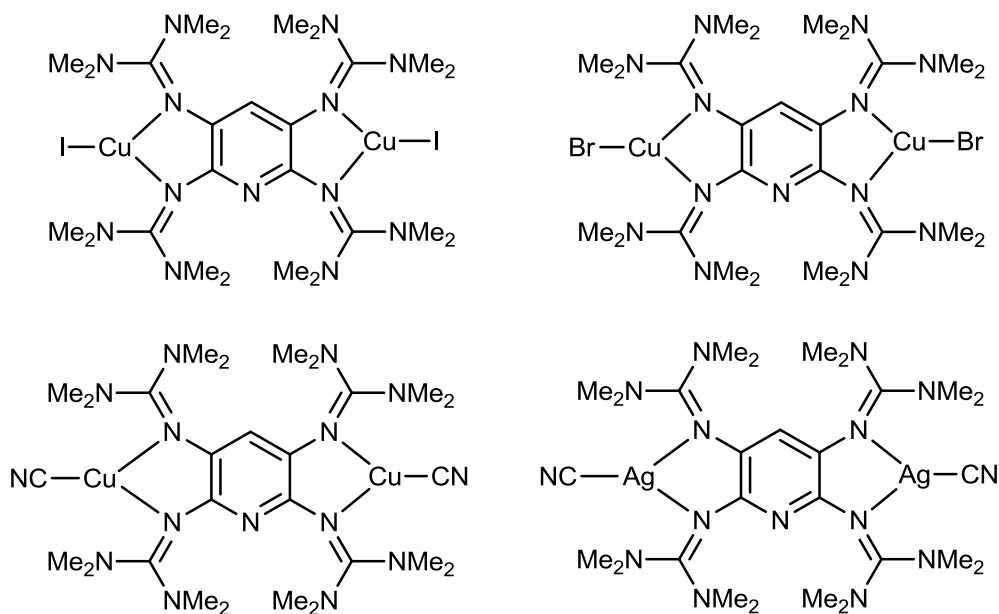


Abbildung 78: Synthetisierte dinukleare Cu(I)- und Ag(I)-Komplexe.

Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Auch bei der analogen Reaktion mit Cu(II)-Salzen konnten laut massenspektrometrischer Untersuchungen dinukleare Komplexe erhalten werden, allerdings konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle isoliert werden.

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Funktionalisierung von ttmgp am Pyridinstickstoffatom und der daraus resultierenden interessanten Photochemie. Dazu wurde der Ligand mit mehreren Alkylhalogeniden und -triflaten zu den entsprechenden *N*-Alkylpyridiniumsalzen umgesetzt. Dies hat eine deutliche Absenkung des HOMO um ca. 2.7 eV und eine Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes von 4.3 eV (ttmgp) zu 3.4 eV (ttmgpMe⁺), 3.5 eV (ttmgpBn⁺) und 3.4 eV (ttmgpAllyl⁺) zur Folge. Die Bestrahlung einer intensiv gelben Lösung von (ttmgpBn)Br mit einer Quecksilberdampfampe führte zu einem raschen Farbumschlag nach rot, wobei mittels GC/MS-Untersuchungen konnte 1,2-Diphenylethan als C-C-Kupplungsprodukt nachgewiesen werden (Abbildung 79). In Kontrollexperimenten mit anderen GFA-4 Liganden fand diese metallfreie C-C-Kupplungsreaktion nicht statt, was darauf hindeutet, dass die Bildung der N-C-Bindung zwingend nötig ist. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Guanidiny substituenten Pyridin zu einem starken Elektronendonator machen und die N-C-Bindung im Vergleich zu freiem Pyridin deutlich schwächen. Die Reaktion folgt einem radikalischen Mechanismus, wobei die homolytische Spaltung der N-C-Bindung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ($k = 0.23 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}$) darstellt. Die gebildeten Benzylradikale dimerisieren zu 1,2-Diphenylethan und das Radikalkation ttmgp^{•+} disproportioniert zu ttmgp²⁺ und ttmgp. Während die Bestrahlung einer Lösung von (ttmgpAllyl)Br zu einer raschen Bildung des Kupplungsprodukts 1,5-Hexadien führt, läuft die Reaktion mit (ttmgpMe)I sehr viel langsamer ab. Wird zu der Reaktionslösung ein weiteres Äquivalent des Alkyl-

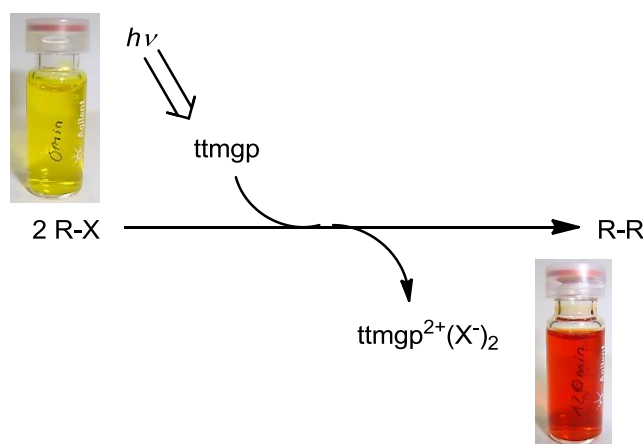
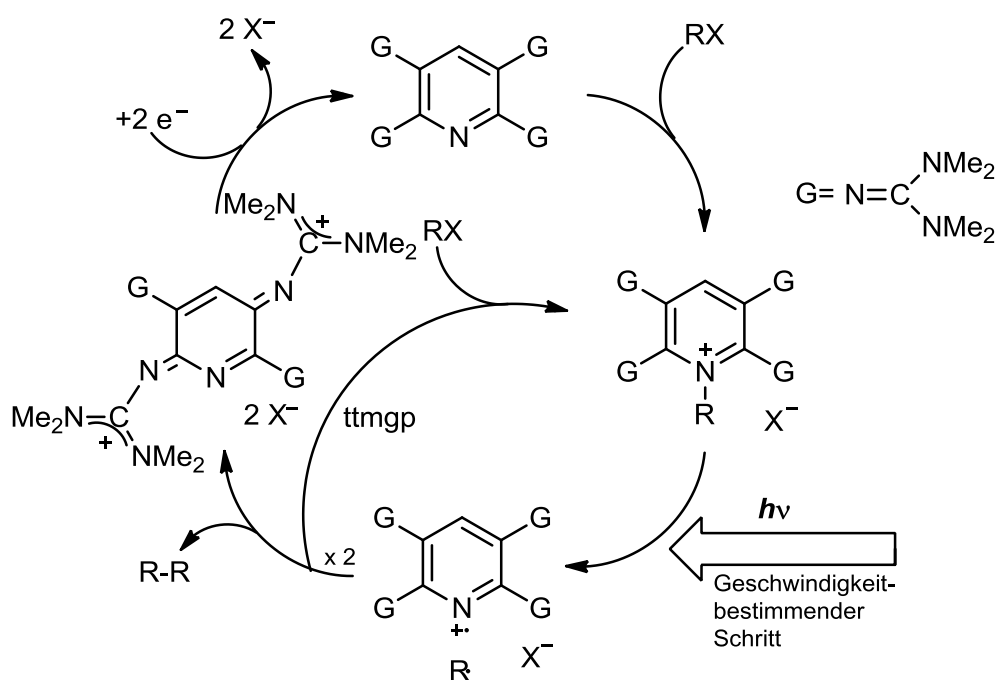


Abbildung 79: Metallfreie lichtinduzierte C-C-Kupplung.

halogenids zugesetzt, so lässt sich die Ausbeute des Photokupplungsprodukts auf bis zu 60 % steigern und in ersten Vorversuchen konnten auch die gemischten C-C-Kupplungsprodukte mittels GC/MS-Messungen detektiert werden.

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten GFA-4 Liganden ttmgp können metallfreie C-C-Kupplungsreaktionen von Alkylhalogeniden durchgeführt werden, wobei bisher der Ligand in stöchiometrischen Mengen zugesetzt werden muss. Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass die Spezies ttmgp^{2+} wieder zum neutralen Liganden reduziert werden kann. Mit einem geeigneten Reduktionsmittel könnten die Kupplungsreaktion in Zukunft in einem Kreisprozess durchgeführt werden, wobei nur noch katalytische Mengen des Liganden benötigt werden (Schema 18).

Schema 18:



5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

DFT-Rechnungen

Standardmäßig wurden alle DFT-Rechnungen mit Hilfe des Programmes Gaussian 09¹⁰⁷ auf einem Linux basierten Cluster durchgeführt. Hierzu wurde das B3LYP-Funktional^{108,109,110,111} in Kombination mit den folgenden Pople-Basissätzen 6-31G* bzw 6-311G** verwendet.^{112,113}

Bei der Berechnung des UV/Vis-Spektrums von (ttmgpBn)⁺ wurden die Energien und Übergangsmomente der angeregten Zustände mit dem Programmpaket Turbomole¹¹⁴ mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen¹¹⁵ mit dem B3LYP-Funktional und dem Basisatz SV(P)¹¹⁶ ermittelt.

Der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert in CH_3CN wurde anhand einer empirischen Formel von Maksic *et al.* (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-311G**) berechnet.⁴⁸ Hierzu wurde zur Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses das CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) angewendet. Für Acetonitril wurde $\epsilon = 36.64$ als statische Dielektrizitätskonstante und $\epsilon' = 1.806$ als dynamische Dielektrizitätskonstante eingesetzt.^{117,118}

¹H-NMR Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen:

Bruker DRX 200 (200 MHz), Bruker AVII 400 (400 MHz) und Bruker Avance III (600 MHz). Die Spektren wurden auf das entsprechende Lösungsmittel kalibriert. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ wird in parts per million (ppm) angegeben. Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, br s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, sh = Signalhaufen. Die entsprechenden Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Referenz von CH_3CN : $\delta = 1.94$ ppm, CD_2Cl_2 : $\delta = 5.31$ ppm, THF: $\delta = 1.73$ ppm; 3.58 ppm.

^{13}C -NMR Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen:

Bruker AVII 400 (100 MHz) und Bruker Avance III (150 MHz). Die ^{13}C -NMR Spektren sind ^1H -breitbandentkoppelt. Die folgenden Abkürzungen werden verwendet: s = Singulett (quartäres C-Atom), d = Dublett (CH-Gruppe), t = Triplett (CH₂-Gruppe), q = Quartett (CH₃-Gruppe).

Referenz von CH₃CN: $\delta = 1.32$ ppm (sept, CH₃), 118.26 ppm, CD₂Cl₂: $\delta = 54.00$ ppm, THF: $\delta = 25.37$ ppm, 67.57 ppm .

UV/Vis-Spektrum:

Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem Varian Cary 5000 UV/Vis/NIR-Spektrometer aufgenommen.

Massenspektren:

Die massenspektroskopischen Analysen erfolgten in den Ms-Laboren der Anorganisch- und Organisch-Chemischen Institute der Universität Heidelberg. Die ESI⁺-Spektren wurden auf einem Bruker ApexQe FT-ICR aufgenommen. Die EI⁺- und FAB⁺-Spektren (Matrix = 3-Nitrobenzylalkohol (NBA)) wurden auf einem MAT 8400 Spektrometer aufgenommen. Die entsprechenden HR-Massenspektren wurden mit einem JEOL JMS-700 Spektrometer aufgenommen.

Kristallstrukturen:

Die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem BRUKER ACS Smart 1000 CCD Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å). Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 . Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen SHELXL-97¹¹⁹ und SHELXS-97.^{120,121} Die graphische Bearbeitung der strukturellen Daten während der Verfeinerung wurde mit XPMA durchgeführt.¹²²

IR-Spektren:

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FT 3000 von der Firma Biorad aufgenommen. Die Presslinge wurden aus CsI hergestellt. Abkürzungen: vs =sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg mittels C,H,N-Analysator Vario EL und vario MICRO cube der Firma Elementar durchgeführt.

Cyclovoltammetrie:

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden auf einem EG&G Princeton 273 ausgeführt. Als Gegenelektrode wurde Platinblech und als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine mit gesättigter KCl-Lösung gefüllte Kalomelektrode (SCE) verwendet. Die Konzentration der Lösungen betrug ca. 10^{-3} M [*n*-Bu₄N][PF₆]/CH₂Cl₂. Die Potentiale sind relativ zu SCE angegeben.

GC-MS

Die GC-MS-Chromatogramme /-Spektren wurden auf einem Agilent 6890 Series aufgenommen, welcher mit einer HP-5MS-Säule betrieben wurde (5% Phenyl-Methyl-Siloxan; 29.8µm x 250 µm x 0.25µm). Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Photochemie

Die Bestrahlungsversuche wurden sowohl mit einer 150 W Mitteldruck Quecksilberdampfampe (Heraeus TQ 150) als auch mit einem Argon-Ionen-Laser (465 nm und 488 nm, 0.3 W) durchgeführt.

5.2 Reagenzien und Lösungsmittel:

Alle Reaktionen wurden nach Standard Schlenk-Methoden und unter einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bezogen. Absolute Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung entsprechend den üblichen Methoden destilliert und unter Schutzgas-Atmosphäre sowie über Molekularsieb 3 Å bzw. 4 Å gelagert.

Deuterierte Lösungsmittel wurden unter Schutzgas-Atmosphäre und über Molekularsieb 3 Å bzw. 4 Å aufbewahrt.

Folgende Chemikalien wurden direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigung in den Reaktionen eingesetzt:

Acetonitril, wasserfrei, 99.9 %	Acros
Allylbromid 99 %	Sigma-Aldrich
Benzylbromid 98 %	Sigma-Aldrich
Brom, 99.8 %	Acros
Chloroform, wasserfrei, 99 %	Sigma-Aldrich
2,6-Diaminopyridin, 98 %	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Hexan, \geq 99.0 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(I)-bromid, 99.8 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(I)-cyanid, 99 %	Strem
Kupfer(I)-iodid, >99.9 %	Strem
Methyliodid 99.5 %	Sigma-Aldrich
Methyltriflat \geq 98 %	Sigma-Aldrich
Oxalylchlorid, 98 %	Sigma-Aldrich
Salzsäure (1.25 M in Ethanol)	Acros-Organics
Silber(I)-cyanid > 99 %	Strem
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff, 99 %	Sigma-Aldrich
Triethylamin, 99.5 %	Sigma-Aldrich
Zinnchlorid, wasserfrei, 98 %	Strem

5.3 Synthese des Liganden

5.3.1 Synthese von 2,6-Diamino-,3,5-dinitro-pyridin

Ansatz:

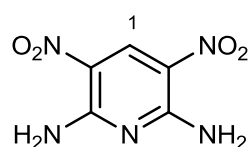
1.00 g (9.18 mmol)	2,6-Diaminopyridin
15 ml	Oleum
2.5 ml	rauchende Salpetersäure

Durchführung:

Oleum (15 ml) wurde in einem 100 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer vorgelegt und mit einem Eis-Wasser-Kältebad (mit wenig Trockeneis versetzt) auf 0 °C gekühlt. 2,6-Diaminopyridin (1.00 g, 9.18 mmol) wurde innerhalb einer Stunde nach und nach spatelweise zugegeben. Die Reaktionslösung sollte dabei eine Temperatur von 8 °C nicht übersteigen. Nach Ende der Zugabe wurde die entstandene schwarzbraune Lösung für 2 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung wieder mit Hilfe eines Eis-Wasser-Kältebades auf 0 °C abgekühlt und langsam 2.5 ml rauchende HNO₃ zugetropft. Auch hierbei sollte die Temperatur der Reaktionsmischung 8 °C nicht übersteigen. Dazu wurden wiederum das Eisbad und die Reaktionsmischung mit ein wenig Trockeneis versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 15 °C gerührt und die entstandene tiefrote Lösung wurde im Anschluss unter rühren auf wenig Eis gegossen. Der orangene Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abgesaugt, dreimal mit Eiswasser gewaschen und anschließend über Nacht im Exikkator getrocknet. Es wurden 1.47 g (7.36 mmol, 80 %) 2,6-Diamino-3,5-dinitro-pyridin in Form eines orangenen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO)

(sis117DMSO)



$\delta = 9.00$ (s, 1H, H-1), 8.30 (d, 4H, NH₂).

Elementaranalyse (C₅H₅N₅O₄)

ber.: C: 30.15; H: 2.51; N: 35.17.

gef.: C: 29.70; H: 2.49; N: 33.48.

5.3.2 Synthese von 2,3,5,6-Tetraaminopyridin

Ansatz:

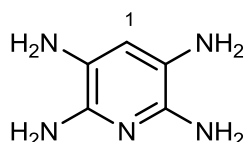
2.00 g (10.05 mmol)	2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin
38.11 g (200.9 mmol)	SnCl ₂
100 ml	konz. Salzsäure
75 ml	Ethanol

Durchführung:

2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin (2.00g, 10.05 mmol) wurde in Ethanol (75 ml) suspendiert und zu einer Lösung von 20 Äq. Zinnchlorid (38.11 g, 200.9 mmol) in konzentrierter Salzsäure (100 ml) zugegeben. Die entstandene Suspension wurde 2.5 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, der entstandene blassgelbe Feststoff abfiltriert und mehrmals mit Ethanol gewaschen. Es wurden 4.65 g (7.43 mmol, 74 %) TAP*2SnCl₂*3HCl erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO)

(sis124DMSO)



$\delta = 7.80-8.80$ (bs, 8H, NH₂), 7.43 (s, 1H, H-1).

Massenspektrum (EI⁺): sis124

$m/z = 139.1$ ([TAP]⁺, 97.08 %), 124.2 ([TAP-NH₂]⁺, 100.0 %).

Elementaranalyse (C₅H₁₂N₅*2SnCl₂*3HCl)

ber.: C: 9.57; H: 1.93; N: 11.16.

gef.: C: 9.66; H: 2.07; N: 10.82.

5.3.3 Synthese von ttmgp

Ansatz:

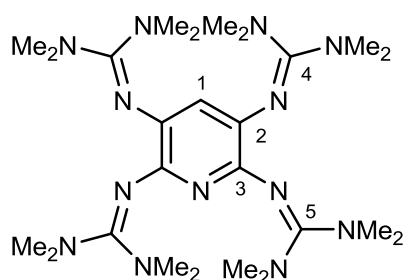
3.8 ml (31.66 mmol)	Tetramethylharnstoff
13.9 ml (159.3 mmol)	Oxalylchlorid
25 ml	abs. Chloroform
2.20 g (3.51 mmol)	TAP*2SnCl ₂ *3HCl
10 ml	Triethylamin
70 ml	abs. Acetonitril

Durchführung:

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (3.8 ml, 3.68 g, 31.66 mmol) wurde in abs. Chloroform (25 ml) vorgelegt. Die Lösung wurde tropfenweise mit Oxalylchlorid (13.90 ml, 20.22 g, 159.3 mmol) versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der verbliebene Feststoff mit trockenem Diethylether (3x15 ml) gewaschen und getrocknet. Der farblose Feststoff wurde in abs. Acetonitril (30 ml) gelöst. Diese Lösung wurde langsam zu einer Suspension von TAP (2.20 g, 3.51 mmol) in Acetonitril (40 ml) und Triethylamin (10 ml) bei 0 °C zugegeben. Die entstandene orangene Suspension wurde 4 h bei 0 °C gerührt. Die orangene Lösung wurde über eine Kanüle unter Schutzgas entfernt, der verbliebene orangene Feststoff mit gekühltem Acetonitril (3x10 ml) gewaschen und in 10 %iger HCl (10 ml) gelöst. Anschließend wurde ein Überschuss 25 %ige NaOH (20 ml) zugegeben und das Reaktionsgemisch mehrmals mit Ether (5x100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 1.21 g (2.27 mmol, 65 %) ttmgp als blass grüner Feststoff erhalten. Dieser wurde aus Ether umkristallisiert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN)

(hi_sis133)

 $\delta = 5.86$ (s, 1H, H1), 2.64 (s, 24H, NMe), 2.62 (s, 24H, NMe).**¹³C-NMR** (100 MHz, CD₃CN), **HSQC, HMBC**

(hi_sis133)

 $\delta = 160.16$ (s, C-4, C-5), 158.94 (s, C-4, C-5), 148.55 (s, C-2, C-3), 133.45 (s, C-2, C-3), 123.17 (d, C-1), 39.96 (q, NMe).**Massenspektrum (HR-EI⁺): sis133** $m/z = 531.4240$ ([ttmgp]⁺, 100 %, ber. 531.4233).

Diff.: +0.7 mmu.

IR-Spektrum (Csl-Pressling, cm⁻¹): **sis133** $\nu = 2997$ (w), 2931 (w), 2885 (w), 2804 (w), 1608 (vs), 1562 (vs), 1508 (s), 1458 (s), 1419 (s), 1377 (s), 1141 (s), 1018 (m), 894 (w), 725 (w), 671 (w).**UV-Vis** (CH₃CN, $c = 1.9 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm): **sis133** $\lambda(\epsilon, \text{ in } l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 360 \text{ nm } (1.1 \cdot 10^4), 331 \text{ nm } (1.1 \cdot 10^4), 253 \text{ nm } (3.7 \cdot 10^4), 208 \text{ nm } (7.8 \cdot 10^4).$ **UV-Vis** (Diethylether, $c = 1.4 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm): **sis133** $\lambda(\epsilon, \text{ in } l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 358 \text{ nm } (2.4 \cdot 10^4), 323 \text{ nm } (1.8 \cdot 10^4), 243 \text{ nm } (5.2 \cdot 10^4), 208 \text{ nm } (8.3 \cdot 10^4).$ **CV** (CH₂Cl₂, Leitsalz: NBu₄PF₆, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Ferrocen) $E_{1/2}(\text{V}) = -0.76, 0.86.$

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃)

ber.: C: 56.47; H: 9.29; N: 34.24.

gef.: C: 56.18; H: 9.17; N: 33.94.

5.4. Synthese von $[\text{ttmgpH}_4]^{4+} 4\text{Cl}^-$

Ansatz:

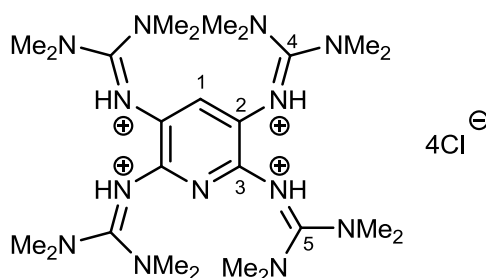
60.0 mg (0.11 mmol)	ttmgp
10 ml	abs. Ether
0.4 ml	HCl in Ethanol (1M)

Durchführung:

ttmgp (60.0 mg, 0.11 mmol) wurde unter Schutzgas in Ether (10 ml) gelöst. Zur schwach grünen Reaktionslösung wurde HCl in Ethanol (0.4 ml, 1 M) zugegeben. Die Lösung wurde trüb und es schied sich ein gelblicher Feststoff ab. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur, wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der verbliebene farblose Feststoff wurde aus heißem Acetonitril (3 ml) auskristallisiert. Es wurden 58.9 mg (0.08 mmol, 73 %) $[\text{ttmgpH}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Form farbloser Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN)

(hi_sis135)



$\delta = 11.72$ (s, 2H, NH), 11.33 (s, 2H, NH), 7.43 (s, 1H, H1), 3.03 (s, 24H, NMe), 3.00 (s, 24H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN), **HSQC**, **HMBC**

(hi_sis135)

$\delta = 159.37$ (s, C-4, C-5), 158.90 (s, C-4, C-5), 141.42 (s, C-2, C-3), 129.09 (s, C-1), 123.34 (d, C-2, C-3), 41.71 (q, NMe).

Massenspektrum (ESI⁺): sis135

$m/z = 532.3$ ([ttmgpH]⁺, 60.11 %, 266.7 ([ttmgpH₂]⁺, 100.0 %).

IR-Spektrum (Csl-Pressling, cm⁻¹): sis300

$\nu = 3002$ (w), 2963 (w), 2941 (w), 2805 (w), 1644 (s), 1549 (s), 1449 (vs), 1414 (s), 1296 (s), 1249 (s), 1226 (s), 1169 (vs), 1064 (s), 1036 (s), 889 (s).

UV-Vis (Acetonitril, $c = 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm): sis300

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = \text{ca. } 358 \text{ nm } (1.1 \cdot 10^4), 313 \text{ nm } (2.2 \cdot 10^4), \text{ ca. } 246 \text{ nm } (3.1 \cdot 10^4), 229 \text{ nm } (3.3 \cdot 10^4).$

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃·4 HCl·5H₂O)

ber.: C: 39.11; H: 8.27; N: 23.72.

gef.: C: 39.19; H: 8.06; N: 23.41.

5.5. Oxidationsreaktionen

5.5.1 Oxidation von ttmgp mit Iod in CH₂Cl₂

Ansatz:

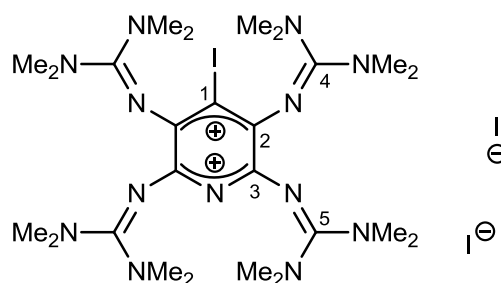
30.3 mg (0.06 mmol)	ttmgp
28.9 mg (0.11 mmol)	Iod
5 ml	Dichlormethan

Durchführung:

ttmgp (30.3 mg, 0.06 mmol) wurde in Dichlormethan (5 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Iod (28.9 mg, 0.11 mmol) versetzt. Aus der tiefroten Reaktionslösung kristallisierten nach Zugabe von Diethylether (5 ml) rote Kristalle aus.

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN)

(hi_sis180b)



$\delta = 2.93$ (s, 24H, NMe), 2.91 (s, 24H, NMe).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃CN), **HMBC**

(hi_sis180b)

$\delta = 169.88$ (s, C-4, C-5), 167.52 (s, C-4, C-5), 155.83 (s, C-2, C-3), 154.49 (s, C-2, C-3), 83.31 (s, C-1), 41.64 (q, NMe), 41.15 (q, NMe).

5.5.2 Oxidation von ttmgp mit Iod in CH₃CN

Ansatz:

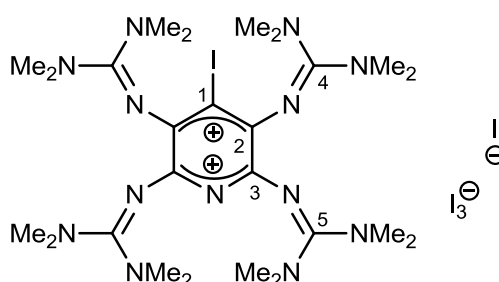
30.3 mg (0.06 mmol)	ttmgp
28.9 mg (0.11 mmol)	Iod
5 ml	Acetonitril

Durchführung:

ttmgp (30.3 mg, 0.06 mmol) wurde in Acetonitril (5 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Iod (28.9 mg, 0.11 mmol) versetzt. Aus der tiefroten Reaktionslösung kristallisierten nach Zugabe von Toluol (5 ml) rote Kristalle aus.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN)

(hi_sis134)



$\delta = 2.92$ (s, 24H, NMe), 2.91 (s, 24H, NMe).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN), **HSQC**, **HMBC**

(hi_sis134)

$\delta = 169.91$ (s, NC(NMe₂)₂), 167.54 (s, NC(NMe₂)₂), 155.85 (s, C-2, C-3), 154.52 (s, C-2, C-3), 82.26 (s, CI), 41.60 (q, NMe), 41.13 (q, NMe).

Massenspektrum (ESI⁺): sis134

$m/z = 657.5$ ([ttmgpI]⁺, 16.11 %), 531.3 ([ttmgp]⁺, 10.51 %), 328.7 ([ttmgpI]²⁺, 23.01 %), 265.8 ([ttmgp]²⁺, 100 %).

UV-Vis (Diethylether, $c = 2.19 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $d = 0.5 \text{ cm}$): **sis134**

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 513 \text{ nm } (0.8 \cdot 10^4), 366 \text{ nm } (3.9 \cdot 10^4), 290 \text{ nm } (3.9 \cdot 10^4), 245 \text{ nm } (5.5 \cdot 10^4)$.

Elementaranalyse (C₂₅H₄₈N₁₃I₅·0.5Toluol)

ber.: C: 28.26; H: 4.34; N: 15.03.

gef.: C: 28.50; H: 4.34; N: 15.06.

5.5.3 Oxidation von ttmgp mit Brom

Ansatz:

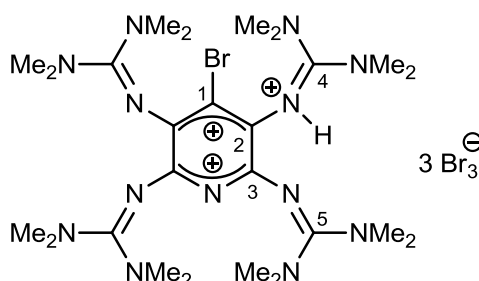
30.0 mg (0.06 mmol)	ttmgp
27.0 mg (0.17 mmol)	Brom
6 ml	Acetonitril

Durchführung:

ttmgp (30 mg, 0.06 mmol) wurde in Acetonitril (6 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Brom (8.7 μ l, 27.0 mg, 0.17 mmol) versetzt. Aus der braunen Reaktionslösung kristallisierten nach Zugabe von Toluol (6 ml) braune Kristalle (38.1 mg, 0.03 mmol, 50.7 % bezogen auf ttmgp, 82.9 % bezogen auf Brom) aus.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN)

(hi_sis148)



$\delta = 8.39$ (s, 1H, NH), 3.13 (s, 12H, NMe), 3.02 (s, 24H, NMe), 2.98 (s, 12H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN), **HSQC**, **HMBC**

(hi_sis148)

$\delta = 41.87$ (q, NMe).

Massenspektrum (ESI⁺): sis148

$m/z = 687.9$ ([ttmgpBr]²⁺[Br]⁻, 80.11 %), 304.8 ([ttmgpBr]²⁺, 100.0 %).

UV-Vis (Diethylether, $c = 2.66 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 0.5$ cm): **sis148**

$\lambda(\varepsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 516 \text{ nm } (0.24 \cdot 10^4), 360 \text{ nm } (0.7 \cdot 10^4), 269 \text{ nm } (7.4 \cdot 10^4).$

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃Br₁₀)

ber.: C: 22.56; H: 3.71; N: 13.68.

gef.: C: 23.02; H: 3.89; N: 14.10.

5.6 Synthese der Komplexe

5.6.1 Synthese von $\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2$

Ansatz:

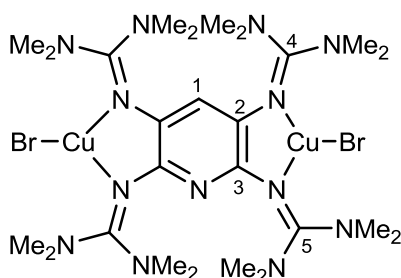
71.7 mg (0.13 mmol)	ttmgp
38.7 mg (0.27 mmol)	CuBr
8 ml	abs. Acetonitril

Durchführung:

ttmgp (71.7 mg, 0.13 mmol) wurde in Acetonitril (8 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Kupfer(I)bromid (38.7 mg, 0.27 mmol) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Der gebildete blassgrüne Niederschlag wurde durch kurzes Erhitzen gelöst. Aus der tiefgrünen Reaktionslösung kristallisierten blassgrüne Kristalle (70.2 mg, 0.09 mmol, 66 %) aus.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN)

(hi_sis173)



$\delta = 5.87$ (s, 1H, H-1), 2.78 (s, 48H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3CN)

(hi_sis173)

$\delta = 163.26$ (s), 40.17 (q, NMe).

Massenspektrum (FAB⁺): sis171

$m/z = 819.2$ ([M]⁺, 26.00 %), 738.2 ([M-Br]⁺, 68.00 %), 676.2 ([M-CuBr+H]⁺, 100.0 %).

IR-Spektrum (Csl-Pressling, cm⁻¹): sis171

$\nu = 2995$ (w), 2933 (w), 2876 (w), 2792 (w), 1616 (m), 1541 (m), 1388 (m), 1151 (s), 1022 (vs), 896 (s), 719 (s).

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃Cu₂Br₂)

ber.: C: 36.68; H: 6.03; N: 22.24.

gef.: C: 35.70; H: 5.99; N: 21.28.

5.6.2 Synthese von $\text{ttmgp}(\text{CuI})_2$

Ansatz:

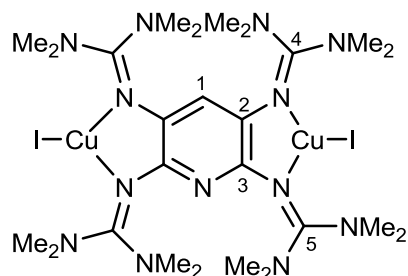
30.0 mg (0.06 mmol)	ttmgp
21.5 mg (0.11 mmol)	CuI
8 ml	abs. Acetonitril

Durchführung:

ttmgp (30 mg, 0.06 mmol) wurde in Acetonitril (8 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Kupfer(I)iodid (21.5 mg, 0.11 mmol) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Der gebildete blassgrüne Niederschlag wurde durch kurzes Erhitzen gelöst. Aus der tiefgrünen Reaktionslösung kristallisierten blassgrüne Kristalle (48.0 mg, 0.05 mmol, 93 %) aus.

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

(sis176)



$\delta = 5.75$ (s, 1H, H-1), 2.80 (s, 48H, NMe).

Massenspektrum (FAB⁺): sis159

$m/z = 913.1$ ($[\text{M}]^+$, 6.896 %), 784.6 ($[\text{M-I}]^+$, 26.21 %), 722.4 ($[\text{M-CuI}]^+$, 25.51 %), 594.3 ($[\text{M-CuI-I}]^+$, 13.79 %), 531.5 ($[\text{ttmgp}]^+$, 100.0 %).

IR-Spektrum (Csl-Pressling, cm^{-1}): sis159

$\nu = 3001$ (w), 2936 (w), 2881 (w), 2794 (w), 1622 (m), 1558 (vs), 1521 (vs), 1448 (s), 1421 (vs), 1389 (vs), 1153 (vs), 1024 (vs), 898 (m), 707 (m).

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃Cu₂I₂)

ber.: C: 32.90; H: 5.41; N: 19.95.

gef.: C: 32.74; H: 5.41; N: 19.30.

5.6.3 Synthese von $\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)^{2+} \text{CuBr}_4^{2-}$

Ansatz:

56.6 mg (0.06 mmol)	$\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)$
5 ml	abs. Acetonitril
6.0 μl (18.7 mg, 0.12 mmol)	Br_2

Durchführung:

$\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)$ (56.6 mg, 0.06 mmol) wurde in abs. Acetonitril (5 ml) vorgelegt. Zur grünen Suspension wurde Brom (6.0 μl , 18.7 mg, 0.12 mmol) zugetropft, wobei sofort ein Farbumschlag von grün nach weinrot stattfand. Durch überschichten mit Diethylether konnten weinrote Kristalle erhalten werden.

Massenspektrum (ESI⁺): sis200

$m/z = 833.9$ ($[(\text{LBr})\text{CuBr}_2]^+$, 16.66 %), 609.2 ($[\text{LBr}]^+$, 2.85 %), 416.7 ($[(\text{LBr})\text{CuBr}_2]^{2+}$, 34.10 %), 304.8 ($[(\text{LBr})]^{2+}$, 100.0 %).

Massenspektrum (ESI⁻): sis200

$m/z = 223.0$ ($[\text{CuBr}_2]^-$, 100.0 %), 223.7 ($[\text{HCuBr}_2]^-$, 45.95 %).

IR-Spektrum (Csl-Pressling, cm^{-1}): sis200

$\nu = 3026$ (w), 2968 (w), 2876 (w), 2935 (w), 2804(w), 1624 (s), 1507 (s), 1491 (s), 1403 (s), 1353 (s), 1285 (m), 1259 (w), 1226 (w), 1174 (m), 1134 (w), 1062 (m), 1004 (m), 896 (m), 817(m), 797 (m), 748(m), 604 (m).

UV-Vis (Diethylether, $c = 1.84 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $d = 0.5 \text{ cm}$): sis200

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 514 \text{ nm } (0.5 \cdot 10^4)$, $373 \text{ nm } (2.0 \cdot 10^4)$, ca. $275 \text{ nm } (1.5 \cdot 10^4)$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_{13}\text{Cu}_2\text{Br}_7$)

ber.: C: 24.67; H: 3.97; N: 14.96.

gef.: C: 24.59; H: 4.05; N: 13.67.

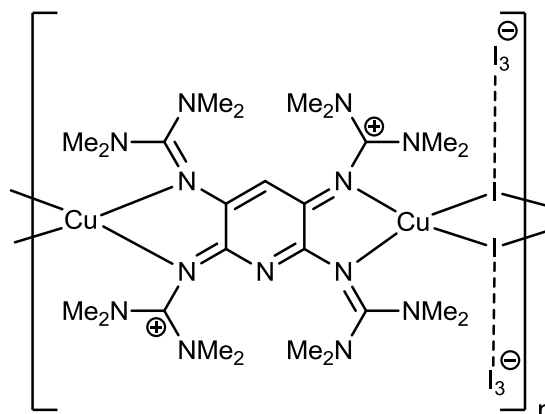
5.6.4 Oxidation von $\text{ttmgp}(\text{CuI})_2$

Ansatz:

74.9 mg (0.08 mmol)	$\text{ttmgp}(\text{CuI})_2$
43.2 mg (0.23 mmol)	Iod
8 ml	abs. Acetonitril

Durchführung:

$\text{ttmgp}(\text{CuI})_2$ (74.9 mg, 0.08 mmol) wurde in Acetonitril (8 ml) vorgelegt. Zur grünen Suspension wurde Iod (43.2 mg, 0.23 mmol) zugegeben wonach ein rascher Farbumschlag von grün nach schwarz erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei RT gerührt wobei ein schwarzer Niederschlag ausfiel. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt, der schwarze Niederschlag mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet. Es wurden 112.3 mg Rohprodukt erhalten (0.06 mmol, 76.1 %).



Massenspektrum (ESI⁺):

$m/z = 847.6$ ($[\text{Cu}(\text{ttmgp})\text{I}_2]^+$, 5.66%), 531.3 ($[\text{ttmgp}]^+$, 4.85 %), 265.8 ($[\text{ttmgp}]^{2+}$, 100.0 %).

Massenspektrum (ESI⁻):

$m/z = 381.0$ (I_3^- , 40.68 %), 127.2 (I^- , 100.0 %).

IR-Spektrum (Csl-Pressling, cm^{-1}): **sis227**

$\nu = 3013(\text{w}), 2964 (\text{w}), 2829 (\text{w}), 2803 (\text{w}), 1617 (\text{s}), 1551 (\text{s}), 1510 (\text{s}), 1482 (\text{vs}), 1460 (\text{vs}), 1401 (\text{vs}), 1387 (\text{vs}), 1292 (\text{vs}), 1227 (\text{w}), 1173 (\text{ss}), 1064 (\text{w}), 1030 (\text{m}), 894 (\text{w}), 795 (\text{w})$.

UV-Vis (CH_3CN , $c = 1.72 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $d = 1 \text{ cm}$): **sis178**

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 502 \text{ nm } (0.4 \cdot 10^4), 364 \text{ nm } (3.4 \cdot 10^4), 291 \text{ nm } (4.6 \cdot 10^4), 245 \text{ nm } (4.4 \cdot 10^4)$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_2\text{I}_8$)

ber.: C: 17.94; H: 2.95; N: 10.88.

gef.: C: 18.62; H: 3.05; N: 11.26.

5.6.5 Synthese von $\text{ttmgp}(\text{CuCN})_2$

Ansatz:

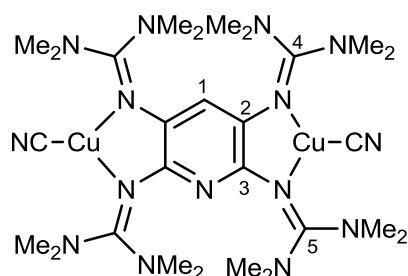
50.0 mg (0.09 mmol)	ttmgp
16.8 mg (0.19 mmol)	CuCN
8 ml	abs. Acetonitril

Durchführung:

ttmgp (50.0 mg, 0.09 mmol) wurde in Acetonitril (8 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Kupfer(I)cyanid (16.8 mg, 0.19 mmol) versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde durch kurzes Erhitzen gelöst. Aus der gelbgrünen Reaktionslösung kristallisierten gelbe Kristalle (47.3 mg, 0.07 mmol, 71 %) aus, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2)

(hi_sis226dcm)



$\delta = 5.70$ (s, 1H, H-1), 2.83 (s, 48H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2), **HSQC, HMBC, DEPT**

(hi_sis226dcm)

$\delta = 165.37$ (s, C-4,C-5), 162.74 (s, C-4,C-5), 147.83 (s, C-2), 129.99 (s, C-3), 115.81 (s, C-1), 40.28 (q, NMe).

Massenspektrum (FAB⁺): sis218

$m/z = 709.9$ ($[M]^+$, 26.00 %), 685.6 ($[M-CN+H]^+$, 30.00 %), 621.5 ($[M-CuCN+H]^+$, 35.00 %), 594.5 ($[M-CuCN-CN]^+$), 531.6 ($[ttmgp]^+$).

IR-Spektrum (Csl-Pressling, cm^{-1}): sis218

$\nu = 3003$ (w), 2937 (w), 2882 (w), 2797 (w), 2103 (s), 1523 (vs), 1464 (s), 1424 (vs), 1392 (vs), 1246 (s), 1230 (s), 1156 (vs), 1027 (vs), 899 (s), 719 (s).

UV-Vis (CH₃CN, $c = 2.56 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 0.5$ cm): sis218

$\lambda(\epsilon, \text{ in } l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 407 \text{ nm } (1.8 \cdot 10^4)$, $331 \text{ nm } (2.5 \cdot 10^4)$, $224 \text{ nm } (5.7 \cdot 10^4)$.

CV (CH₂Cl₂, Leitsalz: NBu₄PF₆, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Ferrocen)

$E_{1/2}(V) = -0.61$.

Elementaranalyse (C₂₇H₄₉N₁₅Cu₂)

ber.: C: 45.62; H: 6.95; N: 29.56.

gef.: C: 44.52; H: 6.74; N: 28.69.

5.6.6 Synthese von $\text{ttmgp}(\text{AgCN})_2$

Ansatz:

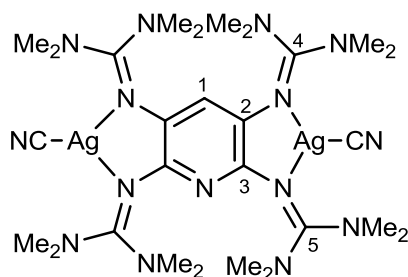
14.6 mg (0.11 mmol)	AgCN
30.0 mg (0.06 mmol)	ttmgp
6 ml	abs. THF

Durchführung:

Silber(I)cyanid (14.6 mg, 0.11 mmol) wurde in der Glovebox in einen ausgeheizten Schlenk eingewogen. Anschließend wurde THF (6 ml) zugegeben und die entstandene Suspension mit ttmgp (30.0 mg, 0.06 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei 56 °C gerührt. Nachdem die entstandene gelbe Suspension auf RT abgekühlt war, wurde die überstehende gelbe Lösung abgenommen, der verbliebene Feststoff mit Ether (3x5 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und mit Ether überschichtet. Aus dieser Lösung kristallisierten gelbe Kristalle aus, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2)

(hi_sis252)



$\delta = 5.66$ (s, 1H, H-1), 2.74 (s, 48H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2), **HSQC, HMBC, DEPT**

(hi_sis252)

$\delta = 166.03$ (s, C-4,C-5), 162.70 (s, C-4,C-5), 146.89 (s, C-2, C-3), 130.00 (s, C-2, C-3), 118.44 (s, C-1), 40.02 (q, NMe).

Massenspektrum (HR-ESI): sis252

$m/z = 800.24762$ ($[M+H]^+$, 4.5 %, ber. 800.24721), 773.23669 ($[M-CN]^+$, 7.0 %), 665.33925 ($[M-AgCN+H]^+$, 100 %), 532.43108 ($[ttmgpH]^+$, 54.5 %).

$[C_{27}H_{50}N_{15}Ag_2]^+$

ber.: 800.24732

gef.: 800.24762

Diff.: +0.3 mmu.

IR-Spektrum (Csl-Pressling, cm^{-1}): sis252

$\nu = 2994$ (w), 2959 (w), 2926 (w), 2856(w), 2819 (w), 2118 (w), 1541 (s), 1474 (s), 1422 (s), 1391(s), 1261 (s), 1231 (s), 1152 (vs), 1098 (vs), 1026 (vs), 903 (vs), 804 (vs), 579 (s).

Elementaranalyse ($C_{27}H_{49}N_{15}Ag_2$)

ber.: C: 40.56; H: 6.18; N: 26.28.

gef.: C: 40.22; H: 5.95; N: 26.09.

5.6.7 Synthese von Cu(II)-Komplexen

Umsetzung mit Cu(OAc)₂

Ansatz:

30.0 mg (0.06 mmol)	ttm ₂ gp
8 ml	CH ₃ CN
22.5 mg (0.11 mmol)	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O

Durchführung:

ttm₂gp (30.0 mg, 0.06 mmol) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und mit CH₃CN (8 ml) versetzt. Zur entstandenen blassgrünen Lösung wurde Cu(OAc)₂·H₂O (22.5 mg, 0.11 mmol) zugegeben, woraufhin innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von grün über rot nach braun auftrat. Es konnte kein reines Reaktionsprodukt isoliert werden.

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 836.6 ([M-OAc]⁺, 4.0 %), 716.6 ([M-3OAc]⁺, 15.0 %), 653.6 ([L+CuOAc]⁺, 38.0 %).

Umsetzung mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ **Ansatz:**

30.0 mg (0.06 mmol)	ttm _g p
8 ml	CH_3CN
27.2 mg (0.11 mmol)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Durchführung:

Zu einer Lösung von ttm_gp (30 mg, 0.06 mmol) in CH_3CN (8 ml) wurde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (27.2 mg, 0.11 mmol) zugegeben. Es trat ein rascher Farbumschlag von blassgrün über rot nach violett ein. Das entstandene Reaktionsprodukt konnte nicht rein isoliert werden.

Massenspektrum (FAB⁺):

$m/z = 905.3$ ($[\text{M}]^+$, 5.0 %), 845.7 ($[\text{M}-\text{NO}_3]^+$, 7.0%), 783.5 ($[\text{M}-2\text{NO}_3]^+$, 8.0%), 718.5 ($[\text{M}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]^+$, 6.0 %).

Umsetzung mit CuCl₂**Ansatz:**

30.0 mg (0.06 mmol)	ttm _g p
8 ml	CH ₃ CN
22.5 mg (0.11 mmol)	CuCl ₂ *5H ₂ O

Durchführung:

ttm_gp (30 mg, 0.06 mmol) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und MeCN (8 ml) zugegeben. Die entstandene blassgrüne Lösung wurde mit CuCl₂*5H₂O (22.5 mg, 0.11 mmol) versetzt. Die klare tiefrote Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Dabei fiel ein grüner Feststoff aus, der in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich war.

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 850.0 ([M]⁺, 20.0 %), 692.5 ([M-CuSO₄]⁺, 90.0 %), 521.5 ([L]⁺, 86.0 %).

5.7 Alkylierung am Pyridinstickstoffatom

5.7.1 Umsetzung von $\text{ttm}(\text{CuI})_2$ mit Methyljodid

Ansatz:

49.0 mg (0.05 mmol) $\text{ttm}(\text{CuI})_2$

34.0 mg (14.9 μl , 0.24 mmol) MeI

3 ml abs. Aceton

Durchführung:

$\text{ttm}(\text{CuI})_2$ (49.0 mg, 0.05 mmol) wurde in Aceton (3 ml) vorgelegt und ein Überschuss an Methyljodid 14.9 μl (34.0 mg, 0.24 mmol) bei RT zur tiefgrünen Suspension zugetropft. Dabei trat keine optische Veränderung auf. Aus nachdem das Reaktionsgemisch weitere 16 h bei RT gerührt wurde trat keine Umsetzung ein. Es konnte nur das Edukt wiedergewonnen werden.

Ansatz:

81.6 mg (0.09 mmol) $\text{ttm}(\text{CuI})_2$

15.2 mg (6.7 μl , 0.11 mmol) MeI

3 ml abs. Acetonitril

Durchführung:

$\text{ttm}(\text{CuI})_2$ (81.6 mg, 0.09 mmol) wurde in Acetonitril (3 ml) vorgelegt und ein Überschuss an Methyljodid 6.7 μl (15.2 mg, 0.11 mmol) langsam zur tiefgrünen Suspension bei RT zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 48 °C erhitzt. Dabei erfolgte ein Farbumschlag nach grauschwarz. Aus dem komplexen Produktgemisch konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden.

5.7.2 Synthese von (ttmgpMe)I

Ansatz:

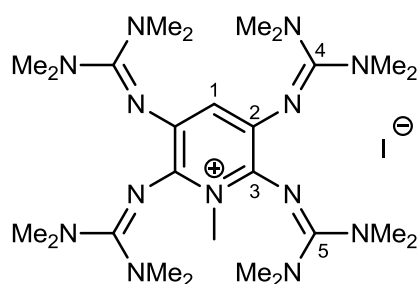
51.0 mg (0.10 mmol) ttmgp
16 ml abs. Diethylether
7.0 μ l (16 mg, 0.11 mmol) MeI

Durchführung:

ttmgp (51.0 mg, 0.10 mmol) wurde in abs. Ether (16 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Methyljodid (7.0 μ l, 16 mg, 0.11 mmol) versetzt wobei ein Farbumschlag nach gelb auftrat. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei RT gerührt wobei nach und nach ein tiefgelber Niederschlag ausfiel. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff mit Diethylether (3x3 ml) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Es wurden 64.4 mg (0.10 mmol, 99 %) Rohprodukt erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung aus Dichlormethan/Ether (2:1) gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN)

(hi_sis256mecn)



$\delta = 6.03$ (s, 1H, H-1), 3.77 (s, 3H, N $\underline{\text{r}}\text{Me}$), 2.73 (s, 24H, N $\underline{\text{a}}\text{m}\text{Me}$), 2.62 (s, 24H, N $\underline{\text{a}}\text{m}\text{Me}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeCN), **HSQC, HMBC**

(hi_sis256mecn)

$\delta = 163.77$ (s, C-4,C-5), 160.50 (s, C-4,C-5), 145.82 (s, C-3), 131.11 (s, C-2), 123.91 (d, C-1), 39.85 (q, N $\underline{\text{a}}\text{m}\text{Me}$), 39.74 (q, N $\underline{\text{a}}\text{m}\text{Me}$), 35.83 (q, N $\underline{\text{r}}\text{Me}$).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 546.44662$ ([LMe]⁺, 100 %), ber. 546.44632

Diff.: +0.3 mmu.

UV-Vis (CH₃CN, $c = 1.97 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1.0$ cm): **sis256**

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 425 \text{ nm } (2.0 \cdot 10^4), 333 \text{ nm } (1.4 \cdot 10^4), 246 \text{ nm } (4.3 \cdot 10^4).$

CV (CH₂Cl₂, Leitsalz: NBu₄PF₆, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Ferrocen)

$E_{1/2}(\text{V}) = -0.526, -0.343, \text{ ca. } 0.053, \text{ ca. } 0.254.$

Elementaranalyse (C₂₆H₅₂N₁₃I)

ber.: C: 46.35; H: 7.78; N: 27.03.

gef.: C: 46.45; H: 7.67; N: 26.92.

5.7.3 Synthese von (ttm_gpMe)OTf

Ansatz:

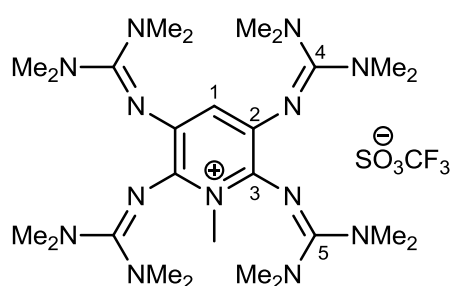
50.0 mg (0.09mmol)	ttm _g p
16 ml	abs. Diethylether
12.8 µl (18.5 mg, 0.11 mmol)	MeTf

Durchführung

ttm_gp (50.0 mg, 0.09 mmol) wurde in abs. Ether (16 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und langsam mit Methyltriflat (12.8 µl, 18.5 mg, 0.11 mmol) versetzt wobei sofort ein Farbumschlag nach gelb auftrat und ein tiefgelber Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und der verbliebene Feststoff mit Diethylether (3x3 ml) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Es wurden 49.5 mg (0.07 mmol, 76 %) Rohprodukt erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂)

(hi_sis261)



δ = 5.95 (s, 1H, H-1), 3.79 (s, 3H, N_rMe), 2.73 (s, 24H, NMe), 2.62 (s, 24 H, NMe).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂), HSQC, HMBC,

(hi_sis261)

δ = 162.94 (s, C-4,C-5), 160.15 (s, C-4,C-5), 145.30 (s, C-3), 131.35 (s, C-2), 123.86 (d, C-1), 39.88 (q, N_{am}Me), 39.81 (q, N_{am}Me), 35.83 (q, N_rMe).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 546.44685$ ([LMe]⁺, 100 %), ber. 546.44632

Diff.: +0.5 mmu.

UV-Vis (CH₃CN, $c = 1.95 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 0.5$ cm): **sis261**

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 426 \text{ nm } (2.3 \cdot 10^4), 334 \text{ nm } (1.2 \cdot 10^4), 250 \text{ nm } (2.6 \cdot 10^4)$ [Schulter].

Elementaranalyse (C₂₇H₅₂N₁₃SO₃F₃)

ber.: C: 46.60; H: 7.53; N: 26.17.

gef.: C: 45.97; H: 7.22; N: 25.37.

5.7.4 Synthese von (ttmgrpBn)Br

Ansatz:

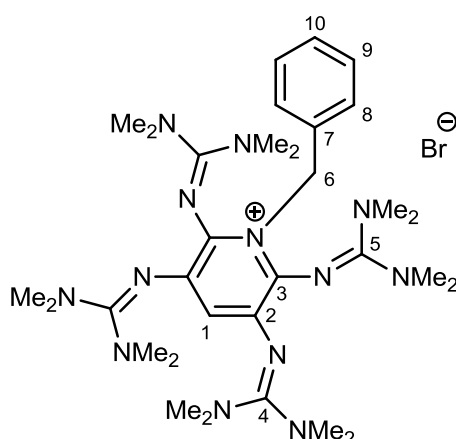
50.0 mg (0.09 mmol)	ttmgrp
16 ml	abs. Diethylether
10.7 μ l (16.1 mg, 0.09 mmol)	Benzylbromid

Durchführung:

ttmgrp (50.0 mg, 0.09 mmol) wurde in abs. Ether (16 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Benzylbromid (10.7 μ l, 16.1 mg, 0.09 mmol) versetzt wobei ein Farbumschlag nach gelb auftrat. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei RT gerührt wobei nach und nach ein tiefgelber Niederschlag ausfiel. Die Lösung wurde am Vakuum etwas eingeeengt, 10 min mit einem Eis-Kältebad gekühlt, die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen und der verbliebene Feststoff mit Diethylether (3x5 ml) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Es wurden 53.5 mg (0.08 mmol, 81 %) Rohprodukt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeCN)

(hi_sis284mecn)



$\delta = 7.48$ (d, 2H, H-8), 7.32 (t, 2H, H-9), 7.24 (t, 1H, H-10), 6.01 (s, 1H, H-1), 5.69 (s, 2H, H-6), 2.64 (s, 24H, NMe₂), 2.62 (s, 24H, NMe₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeCN), **HSQC, HMBC** (hi_sis284mecn)

δ = 163.59 (s, C-4,C-5), 161.23 (s, C-4,C-5), 145.75 (s, C-3), 138.81 (s, C-7), 131.86 (s, C-2), 130.57 (d, C-8), 129.45 (d, C-9), 128.69 (d, C-10) 125.06 (d, C-1), 51.95 (t, $\text{N}_\text{r}\text{CH}_2$) 40.27 (q, $\text{N}_\text{am}\text{Me}$), 40.24 (q, $\text{N}_\text{am}\text{Me}$).

Massenspektrum (ESI⁺): sis284

m/z = 622.4 ($[\text{ttmgpBn}]^+$, 100 %), 311.7 ($[\text{ttmgpBn}]^{2+}$, 5.15 %).

UV-Vis (CH_3CN , $c = 2.48 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 0.5$ cm): **sis285**

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 432 \text{ nm } (1.6 \cdot 10^4), 338 \text{ nm } (1.3 \cdot 10^4), 261 \text{ nm } (2.4 \cdot 10^4), 217 \text{ nm } (4.9 \cdot 10^4).$

CV (CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6 , Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Ferrocen)

$E_{1/2}(\text{V}) = -0.516, -0.299, \text{ ca. } 0.29, \text{ ca. } 0.65.$

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_{13}\text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

ber.: C: 52.02; H: 8.19; N: 24.65.

gef.: C: 52.59; H: 8.12; N: 24.24.

5.7.5 Oxidation zu (ttmgpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br

Ansatz:

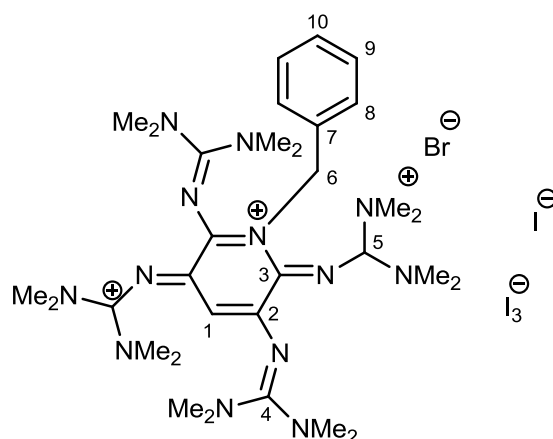
10.0 mg (0.02 mmol)	ttmgpBnBr
8.6 mg (0.03 mmol)	Iod
2 ml	Acetonitril

Durchführung:

ttmgp (10.0 mg, 0.02 mmol) wurde in Acetonitril (2 ml) vorgelegt. Die gelbe Lösung wurde mit Iod (8.6 mg, 0.03 mmol) versetzt. Aus der tiefroten Reaktionslösung kristallisierten nach Zugabe von Diethylether (2 ml) rote Kristalle aus.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN)

(hi_sis338)



δ = 7.45-7.39 (m, 5H, H_{Ar}), 5.51(s, 2H, CH₂), 4.94 (s, 1H, H_{Py}), 3.04 (s, 24H, NMe), 2.92 (s, 24H, NMe).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃CN), HSQC, HMBC, DEPT 135

sis338_2

δ = 166.38 (s, C-4,C-5), 165.52 (s, C-4,C-5), 150.76 (s, C-3), 149.68 (s, C-7), 136.13 (s, C-2), 129.54 (d, C-10), 129.53 (d, C-9), 128.28 (d, C-8), 96.90 (d, C-1), 51.39 (t, N_rCH₂) 42.23 (q, N_{am}Me), 42.04 (q, N_{am}Me).

Massenspektrum (ESI⁺): sis338

$m/z = 207.8$ ([ttmgpBn]³⁺, 50.9%), 265.8 ([ttmgp]²⁺, 100%).

UV-Vis (Acetonitril, $c = 1.29 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm): sis338

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 492 \text{ nm } (0.5 \cdot 10^4), 358 \text{ nm } (2.9 \cdot 10^4), 291 \text{ nm } (5.6 \cdot 10^4), 242 \text{ nm } (2.5 \cdot 10^4).$

5.7.6 Synthese von (ttmgpAllyl)Br

Ansatz:

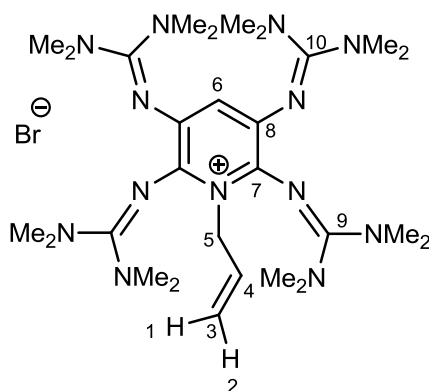
50.0 mg (0.09 mmol)	ttmgp
16 ml	abs. Diethylether
8.1 μ l (11.4 mg, 0.09 mmol)	Allylbromid

Durchführung:

ttmgp (50.0 mg, 0.09 mmol) wurde in abs. Ether (16 ml) vorgelegt. Die blassgrüne Lösung wurde mit Allylbromid (8.1 μ l, 11.4 mg, 0.09 mmol) versetzt wobei nach und nach ein Farbumschlag nach gelb auftrat. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Lichtausschluss bei RT gerührt wobei nach und nach ein tiefgelber Niederschlag ausfiel. Die Lösung wurde am Vakuum etwas eingeeengt, die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen, der verbliebene Feststoff mit Diethylether (3x5 ml) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Es wurden 38.9 mg (0.06 mmol, 64 %) Rohprodukt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeCN)

(hi_sis279)



δ = 6.01-6.08 (m, 1H, H-4), 6.00 (s, 1H, H-6), 5.19-5.24 (dd, 2J = 21.4 Hz, 3J = 13.8 Hz, 2H, H-1, H-2), 5.08 (d, J = 5.8 Hz, 2H, H-5), 2.73 (s, 24H, NMe₂), 2.62 (s, 24H, NMe₂).

¹³C-NMR (150 MHz, MeCN), **HSQC, HMBC, DEPT** (hi_sis279)

δ = 163.32 (s, C-9,C-10), 160.62 (s, C-9,C-10), 145.19 (s, C-7), 133.29 (d, C-4), 130.57 (d, C-8), 124.32 (d, C-6), 119.02 (t, C-3), 50.49 (t, C-5), 39.89 (q, N_{am}Me), 39.80 (q, N_{am}Me).

Massenspektrum (HR-ESI⁺): sis278

m/z = 572.46256 ([ttmgpAllyl]⁺, 100 %), 286.73500 ([ttmgpAllylH]²⁺, 3.00 %).

[C₂₈H₅₄N₁₃]⁺

ber: 572.46197

gef: 572.46256

Diff.: +0.6 mmu.

UV-Vis (CH₃CN, c = 2.7*10⁻⁵ mol/l, d = 1.0 cm): **sis352**

λ(ε, in l*mol⁻¹*cm⁻¹) = 432 nm (1.5*10⁴), 336nm (1.4*10⁴), ca. 254 nm (2.5*10⁴), 219 nm (4.0*10⁴).

Elementaranalyse (C₂₈H₅₄N₁₃Br)

ber.: C: 51.52; H: 8.34; N: 27.90.

gef.: C: 50.78; H: 8.34; N: 27.16.

5.7.7 Synthese von $[(\text{ttmgp})_2(p\text{-Xylol})]\text{Br}$

Ansatz:

30.0 mg (0.06 mmol)	ttmgp
8 ml	abs. Toluol
7.4 mg (0.03 mmol)	α, α' -Dibromo- <i>p</i> -Xylol

Durchführung:

ttmgp (30.0 mg, 0.06 mmol) wurde in abs. Toluol (8 ml) vorgelegt. Zur blassgelben Lösung wurde α, α' -Dibromo-*p*-Xylol (7.4 mg, 0.03 mmol) zugegeben woraufhin innerhalb von 20 min ein Farbumschlag nach gelb auftrat. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Dabei fiel etwas orangener Niederschlag aus. Die Lösung wurde mit einer Spritze abgenommen, der verbliebene Feststoff mit Diethylether (3x4 ml) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet.

Massenspektrum (HR-ESI⁺): sis277

$[\text{C}_{58}\text{H}_{106}\text{N}_{26}]^{2+}$	ber: 583.45414	
	gef: 583.45558	Diff.: +1.4 mmu.

5.7.8 Umsetzung von ttmgp mit (6-Bromo-1-oxohexyl)ferrocen

Ansatz:

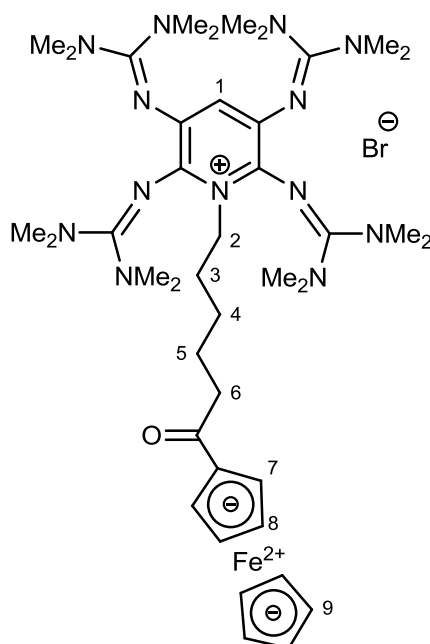
30.0 mg (0.06 mmol)	ttmgp
8 ml	abs. Ether
20.5 mg (0.06 mmol)	(6-Bromo-1-oxohexyl)ferrocen

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde (6-Bromo-1-oxohexyl)ferrocen (20.5 mg, 0.06 mmol) in abs. Et₂O (8 ml) vorgelegt. Die entstandene orangene Lösung wurde mit ttmgp (30.0 mg, 0.06 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Dabei fiel etwas bräunlicher Niederschlag aus. Die Lösung wurde mit einer Spritze abgenommen, der verbliebene Feststoff mit Diethylether (3x4 ml) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (200 MHz, DCM)

(sis291)



$\delta = 5.92$ (s, 1H, H-1), 4.74 (s, 2H, H-6, H-7), 4.49 (s, 2H, H-6, H-7), 4.18 (s, 5H, H-9), 2.74 (s, 24H, NMe₂), 2.62 (s, 24H, NMe₂), 1.91 - 1.43 (m, 10H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6).

Massenspektrum (FAB⁺): sis291

$m/z = 814.7$ ($[M-Br]^+$, 15.0 %), 532.6 ($[ttmgpH]^+$, 100 %).

5.8 Komplexierung von (ttmgpMe)I bzw. (ttmgpMe)OTf

5.8.1 Synthese von [(ttmgpMe)(CuBr)₂]I

Ansatz:

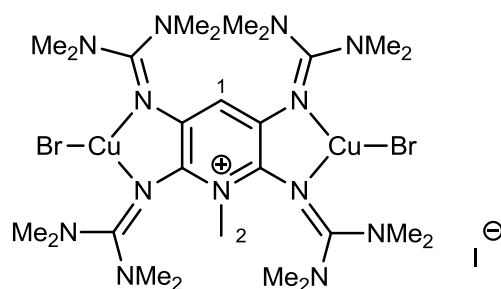
30.0 mg (0.04 mmol)	(ttmgpMe)I
8 ml	abs. CH ₃ CN
12.6 mg (0.09 mmol)	CuBr

Durchführung:

(ttmgpMe)I (30.0 mg, 0.04 mmol) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr in abs. CH₃CN (6 ml) vorgelegt und die intensiv gelbe Lösung mit CuBr (12.6 mg, 0.09 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der verbliebene grünliche Feststoff mit Et₂O gewaschen.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN)

(sis265_rk)



δ = 6.14 (s, 1H, H-1), 3.41 (s, 3H, H-2), 2.86 (s, 24H, NMe₂), 2.77 (s, 24H, NMe₂).

Massenspektrum (FAB⁺): sis260

m/z = 832.2 ([[(ttmgpMe)(CuBr)₂]⁺, 10.0 %), 688.0 ([[(ttmgpMe)(CuI)]⁺, 20.0 %), 546.4 ([ttmgpMe]⁺, 100 %).

5.8.2 Synthese von $[(\text{ttmgpMe})(\text{CuI})_2]\text{I}$

Ansatz:

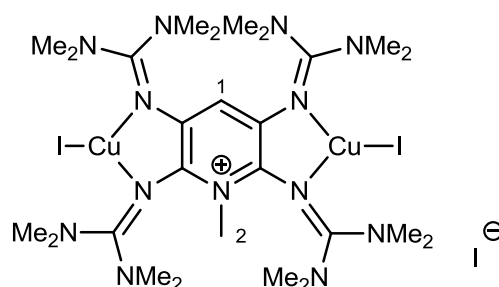
30.0 mg (0.04 mmol)	$(\text{ttmgpMe})\text{I}$
6 ml	abs. CH_3CN
16.9 mg (0.09 mmol)	CuI

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde $(\text{ttmgpMe})\text{I}$ (30.0 mg, 0.04 mmol) in abs. CH_3CN (6 ml) vorgelegt und die tiefgelbe Lösung mit CuI (16.9 mg, 0.09 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag nach grün auftrat. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der verbliebene grüne Feststoff mit Et_2O gewaschen.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN)

(sis260_2)



$\delta = 6.12$ (s, 1H, H-1), 3.41 (s, 3H, H-2), 2.86 (s, 24H, NMe₂), 2.76 (s, 24H, NMe₂).

Massenspektrum (FAB⁺): sis260

$m/z = 926.4$ ($[(\text{ttmgpMe})(\text{CuI})_2]^+$, 12.0 %), 736.3 ($[(\text{ttmgpMe})(\text{CuI})]^+$, 100 %).

5.8.3 Synthese von $[(\text{ttmgpMe})(\text{CuI})_2]\text{OTf}$

Ansatz:

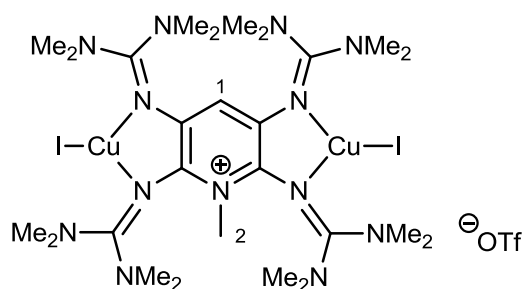
49.5 mg (0.07 mmol)	$(\text{ttmgpMe})\text{OTf}$
8 ml	abs. CH_3CN
27.1 mg (0.14 mmol)	CuI

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde $(\text{ttmgpMe})\text{OTf}$ (49.5 mg, 0.07 mmol) in abs. CH_3CN (8 ml) vorgelegt und die intensiv gelbe Lösung mit CuI (27.1 mg, 0.14 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 5 h bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange auftrat. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der verbliebene orangene Feststoff mit Et_2O gewaschen.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN)

(sis264_rk)



$\delta = 6.16$ (s, 1H, H-1), 3.32 (s, 3H, H-2), 2.89 (s, 24H, NMe_2), 2.79 (s, 24H, NMe_2).

Massenspektrum (FAB⁺): sis264

$m/z = 926.7$ ($[(\text{ttmgpMe})(\text{CuI})_2]^+$, 8.0 %), 736.5 ($[(\text{ttmgpMe})(\text{CuI})]^+$, 10.0 %), 546.5 ($[\text{ttmgpMe}]^+$, 100 %).

5.8.4 Umsetzung von (ttm_gpMe)OTf mit CuCN

Ansatz:

30.0 mg (0.04 mmol)	(ttm _g pMe)OTf
6 ml	abs. CH ₃ CN
7.5 mg (0.08 mmol)	CuCN

Durchführung:

(ttm_gpMe)OTf (30.0 mg, 0.04 mmol) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr in abs. CH₃CN (8 ml) vorgelegt, die intensiv gelbe Lösung mit Hilfe eines Kältebades auf 0 °C gekühlt und mit CuCN (7.5 mg, 0.08 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT erwärmt. Da im zur Reaktionskontrolle aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum keine Änderung der Eduktsignale sichtbar war, wurde die Reaktionslösung anschließend für 12 h bei 48 °C gerührt. Auch dies führte nicht zu einer Änderung der Signale im ¹H-NMR. Daher wurde die Lösung für 4 h auf 56 °C erhitzt. Auch hier trat keine Reaktion ein.

5.8.5 Umsetzung von (ttmgpBn)Br mit CuI

Ansatz:

14.0 mg (0.02 mmol) (ttmgpBn)Br

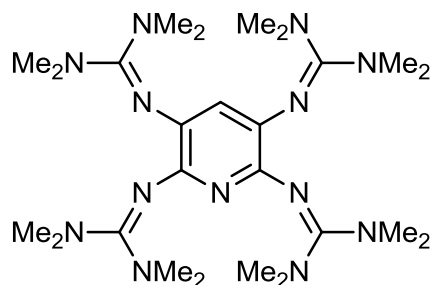
5 ml abs. CH₃CN

7.6 mg (0.04 mmol) CuI

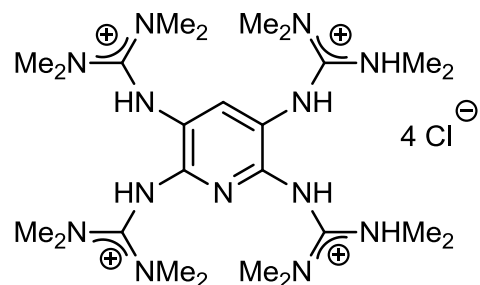
Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde (ttmgpBn)Br (14.0 mg, 0.02 mmol) in abs. CH₃CN (5 ml) vorgelegt und die intensiv gelbe Lösung mit CuI (7.6 mg, 0.04 mmol) versetzt. Die gebildete orangene Reaktionslösung wurde 2 h bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag nach braun auftrat. Das gewünschte Produkt konnte nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

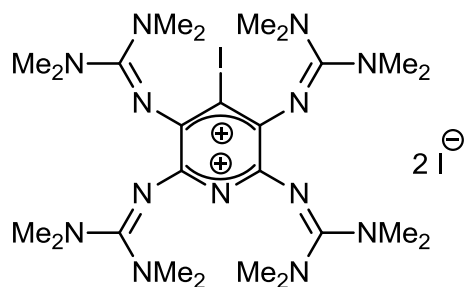
6. Formelanhang



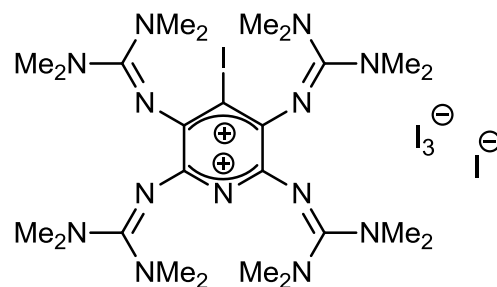
ttmgp
 $C_{25}H_{49}N_{13}$
 MW: 531.74



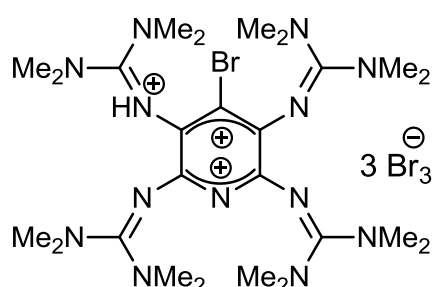
ttmgp·4HCl
 $C_{25}H_{53}N_{13}Cl_4$
 MW: 675.59



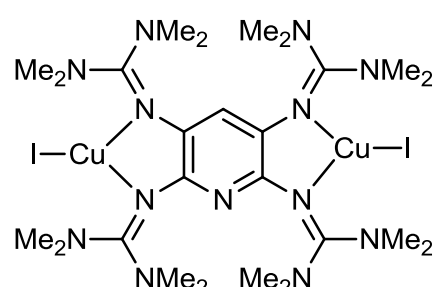
(ttmgpl)(I₃)₂
 $C_{25}H_{48}N_{13}I_3$
 MW: 911.45



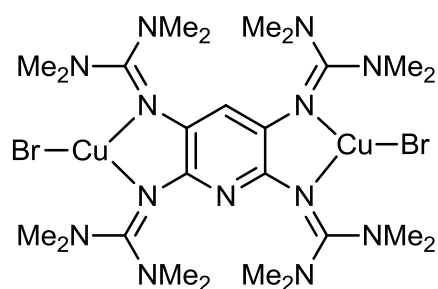
(ttmgpl)(I₃)I
 $C_{25}H_{48}N_{13}I_5$
 MW: 1165.26



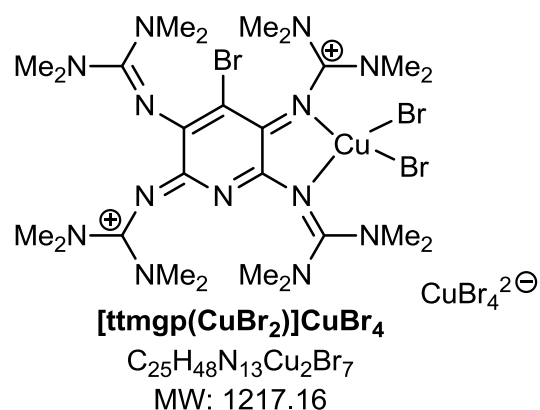
{[ttmgpBr]H}(Br₃)₃
 $C_{25}H_{49}N_{13}Br_{10}$
 MW: 1330.78



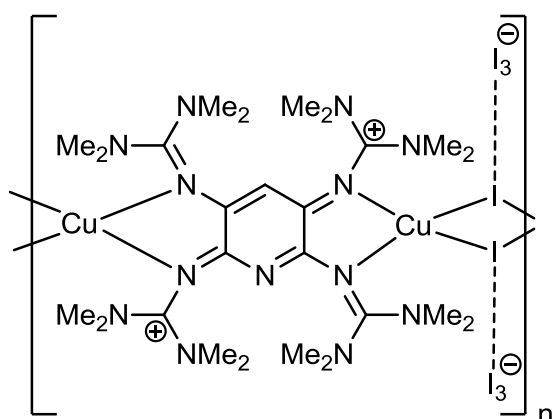
ttmgp(CuI)₂
 $C_{25}H_{49}N_{13}Cu_2I_2$
 MW: 912.64



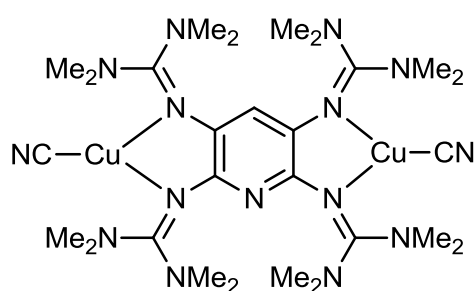
ttmgp(CuBr)₂
 $C_{25}H_{49}N_{13}Cu_2Br_2$
 MW: 818.64



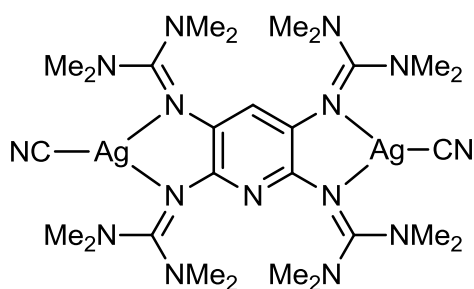
[ttmgp(CuBr₂)]CuBr₄
 $C_{25}H_{48}N_{13}Cu_2Br_7$
 MW: 1217.16



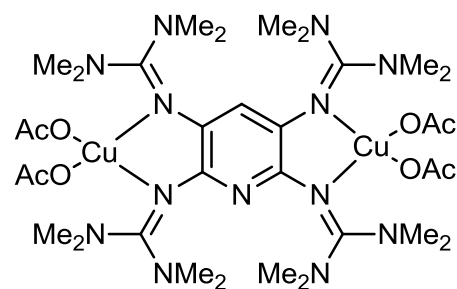
{[ttmgp(CuI)₂][I₃]₂]_n
 $(C_{25}H_{49}N_{13}Cu_2I_8)_n$
 MW: "1674.07"



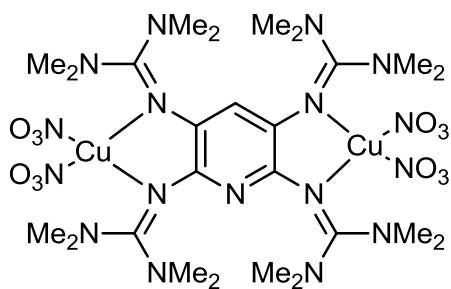
ttmgp(CuCN)₂
 $C_{27}H_{49}N_{15}Cu_2$
 MW: 710.87



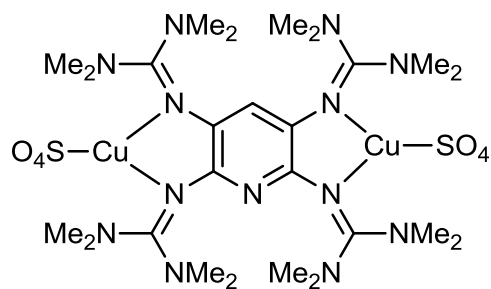
ttmgp(AgCN)₂
 $C_{27}H_{49}N_{15}Ag_2$
 MW: 799.51



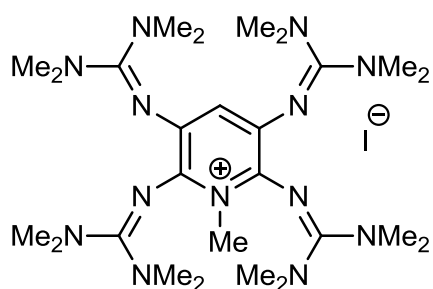
ttmgp(CuOAc)₂
 $C_{33}H_{61}N_{13}Cu_2O_8$
 MW: 895.01



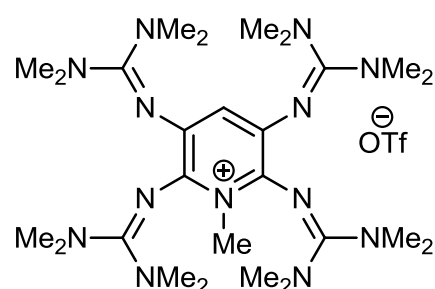
ttmgp(Cu(NO₃)₂)₂
 $C_{25}H_{49}N_{17}Cu_2O_{12}$
 MW: 906.86



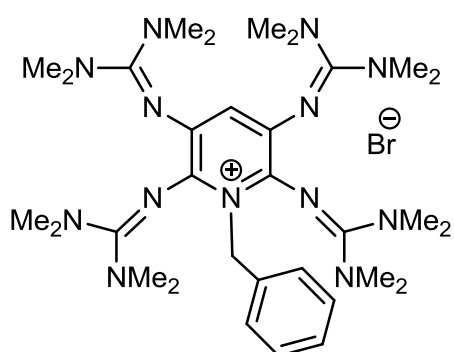
ttmgp(CuSO₄)₂
 $C_{25}H_{49}N_{13}Cu_2S_2O_8$
 MW: 850.96

**(ttmgpMe)I**

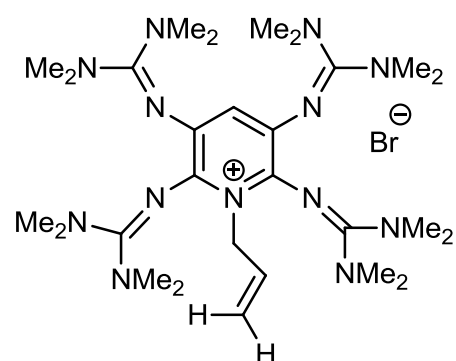
$C_{26}H_{52}N_{13}I$
MW: 673.68

**(ttmgpMe)OTf**

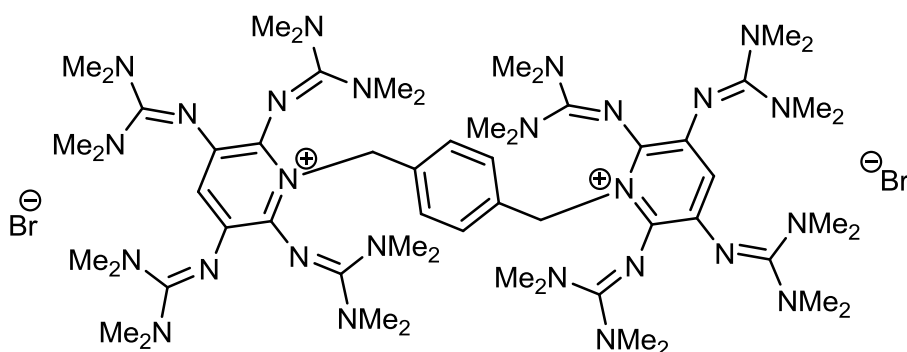
$C_{27}H_{52}N_{13}F_3SO_3$
MW: 695.85

**(ttmgpBn)Br**

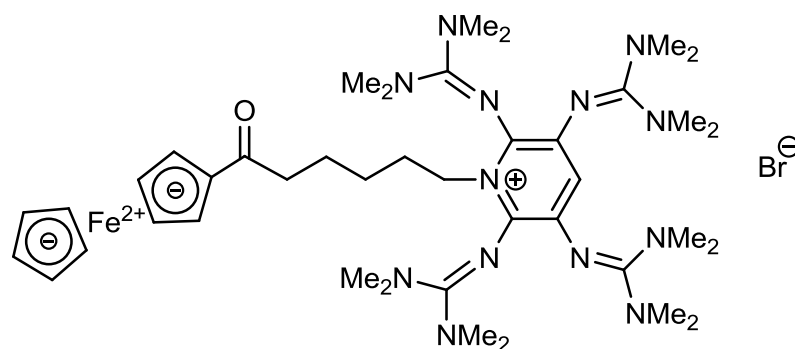
$C_{32}H_{56}N_{13}Br$
MW: 702.78

**(ttmgpAllyl)Br**

$C_{28}H_{54}N_{13}Br$
MW: 652.72

**(ttmgp)₂(p-Xylol)Br₂**

$C_{58}H_{106}N_{26}Br_2$
MW: 1327.44

**((6-ttmgp)-1-oxohexyl)ferrocen)Br**

$C_{41}H_{68}N_{13}BrFeO$
MW: 894.81

7. Literaturverzeichnis

- 1 J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1416–1455. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1372–1409.
- 2 a) W. Kaim, M. Moscherosch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 129, 157–193. b) W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343–348.
- 3 J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363–375.
- 4 W. Matheis, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 3337–3339.
- 5 H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1940-1952.
- 6 A. Peters, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 5907-5914.
- 7 V. Vitske, C. König, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115-126.
- 8 C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102-3108.
- 9 D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1839-1846.
- 10 W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie*. Hirzel Verlag, **2004**, 379–381.
- 11 G. Häfeling, F. K. H. Kuske. *Chemistry of Functional Groups – The Chemistry of Amidines and Imidates* Vol. 2, Wiley, Chicester, **1991**.
- 12 H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie*. 2. Auflage. Salle und Sauerländer, **1996**.
- 13 A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2362-2372.
- 14 a) E. D. Raczynska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, 7, 725–733; b) E. D. Raczynska, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 91–106.
- 15 Löffler, *Basiswissen Biochemie*; Springer, **2003**.
- 16 a) D. E. H. Frear, E. C. Smith, T. G. Bowery, *J. Agric. Food Chem.* **1960**, 8, 465–466; b) N. Lisker, *Crop. Protection* **1990**, 9, 439-445; c) J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, Wiley-VCH, **2008**.

- 17 a) H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 219–235 ; *Angew. Chem.* 1970, 82, 237–253. b) M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
- 18 H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, 26, 1805–1820.
- 19 a) H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2158–2169; b) H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1969**, 25, 5127–5145.
- 20 a) K. Kanamori, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4698–4701; b) H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 6, 427–430; c) H. Kessler, D. Leibfritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 737, 53–60.
- 21 A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 117–120.
- 22 W. Theilacker, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1935**, 90, 51–56.
- 23 Y. Yamamoto, S. Kojima, *The Chemistry of Amidines and imidates*, John Wiley & Sons, Chichester, Bd. 2, **1991**, 485–526.
- 24 R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1214–1226.
- 25 H. Wittmann, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1999**.
- 26 D. H. R. Barton, J. D. Elliot, S. D. Géro. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136–1137.
- 27 a) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Comm.* **1968**, 723-724; b) R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1215–1223.
- 28 H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 865–879; *Ang. Chem.* **1988**, 100, 895–909.
- 29 V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15738–15743.
- 30 T. Ishikawa, *Superbases of Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, John Wiley & Sons, Ltd., UK, **2009**.
- 31 T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, 5, 737–752.
- 32 V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1682–1693.
- 33 a) H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 748–749; b) H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 731–732.

- 34 H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1905–1908.
- 35 a) T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 460–461; b) T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 451–452.
- 36 H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5629–5632.
- 37 B. Kovacevic, Z. Maksic, R. Vianello, M. Primorac, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1329–1334.
- 38 R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, 11-15.
- 39 P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91–141.
- 40 S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479.
- 41 N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53B, 997–1003.
- 42 H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.
- 43 U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asym.* **2004**, 15, 1419-1426.
- 44 O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5646-5649, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5538–5541.
- 45 D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 31, 4952–4961
- 46 S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nature Chem.* **2013**, 5, 1029–1034.
- 47 D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783–4789.
- 48 B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1523–1526.
- 49 V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8790–8797.
- 50 C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3156–3167.

- 51 D. Emeljanenko, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695–704.
- 52 S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163–171.
- 53 V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14108–14116.
- 54 A. Lebkücher, Manuskript in Vorbereitung.
- 55 C. Reichardt, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1769.
- 56 W. Schnabel, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 628–642.
- 57 I. R. Gould, D. Shukla, D. Giesen, S. Farid, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2796–2812.
- 58 D. Shukla, W. G. Ahearn, S. Farid, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6809–6819.
- 59 D. Shukla, S. P. Adiga, W. G. Ahearn, J. P. Dinnocenzo, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1955–1964.
- 60 E. D. Lorange, W. H. Kramer, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15225–15238.
- 61 E. D. Lorange, W. H. Kramer, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14071–4078.
- 62 E. D. Lorange, K. Hendrickson, I. R. Gould, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2014–2020.
- 63 E. M. Kosower, *Topics in Current Chemistry* **1983**, Springer, Berlin, Heidelberg, *112*, 117–162.
- 64 Y. Ikegami, *Rev. Chem. Int.* **1986**, *7*, 91–109.
- 65 E. M. Kosower, Y. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 461–462.
- 66 Y. Ikegami, T. Muramatsu, K. Hanaya, S. Onodera, N. Nakayama, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2876–2880.
- 67 Y. Ikegami, T. Muramatsu, K. Hanaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5782–5787.
- 68 K. Y. Lee, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1992**, *2*, 1011–1017.
- 69 A. R. Katritzky, C. H. Watson, Z. Dega-Szafran, J. R. Eyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2471–2478.

- 70 A. R. Katritzky, C. H. Watson, Z. Dega-Szafran, J. R. Eyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2479–2484.
- 71 W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. Auflage, Hirzel Verlag, **2004**, 59.
- 72 B. Tollens, R. Fittig, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1864**, *131*, 303–323.
- 73 R. Fittig, J. König, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1867**, *144*, 277–294.
- 74 K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- 75 a) A. O. King, N. Okukado, E.i. Negishi, *Chem. Comm.* **1977**, 683, b) E.i. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821–1823.
- 76 a) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508–524, b) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992–4998.
- 77 a) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahed. Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440, b) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem Soc., Chem. Comm.* **1979**, 866–867.
- 78 L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, **1999**.
- 79 C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner, **2008**, Kap. 18.
- 80 *The Nobel Prize in Chemistry 2010 for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis – Press Release*, **2010**, The Royal Swedish Academy of Sciences.
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/press.html
(aufgerufen am 21.02.14).
- 81 R. F. Heck, J. P. Nolley jr. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- 82 K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis* VCH, Weinheim, **1996**, Kap. 31.
- 83 A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101–109.
- 84 A. Zapf, M. Beller, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* Vol. 1, Wiley, New York, **2002**, 1209.
- 85 S. Fukuzumi, K. Ishikawa, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1985**, 1355–1358.
- 86 K. Ishikawa, S. Fukuzumi, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 563–570.
- 87 S. Fukuzumi, K. Ishikawa, T. Tanaka, *Organometallics* **1987**, *6*, 358–365.

- 88 S. Ardo, D. Achey, A. J. Morris, M. Abrahamsson, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16572–16580.
- 89 B. Giese, G. Thoma, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1135–1142.
- 90 G. K. Friestad, J. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9922–9923.
- 91 G. Thoma, B. Giese, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2907–2910.
- 92 B. Giese, G. Thoma, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1143–1155.
- 93 Y. Wang, Z. Hu, X. Meng, J. Jing, Y. Song, C. Zhang, Y. Huang, *Molecules* **2009**, *14*, 1652–1631.
- 94 G. Häfelinger. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2902–2921.
- 95 E. Bayer, G. Häfelinger. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1689–1703.
- 96 T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem*, **1996**, *108*, 1098–1100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1011–1013.
- 97 R. D. Richardson, T. Wirth, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 190–191.
- 98 H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 271–274.
- 99 G. L. Breneman, R. D. Willett. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71* (11), 3684–3686.
- 100 Chiappe, Cinzia; *J. Org. Chem.* **2002**, *V67(20)*, 7066–7074.
- 101 D. Emeljanenko, Dissertation, Universität Heidelberg, **2013**.
- 102 Herres Pawlis, *Acta cryst.* **2005**, *E61*, m79–m81.
- 103 O. Reckeweg, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chem. Sci.* **2003**, *V58(2/3)*, P155–158.
- 104 A. Albin, M. Fagnoni, *Photochemically-Generated Intermediates in Synthesis*, Kapitel 1, Wiley-VCH, **2013**.
- 105 A. C. Hernandez-Perez, S. K. Collins, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12928–12932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12696–12700.
- 106 A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620–1631.
- 107 M. J. Frisch, M. G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Ha-

- segawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox et al., *Gaussian 09*, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- 108 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- 109 C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- 110 S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- 111 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C.F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- 112 a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1971, *54*,–724; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, –2257; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213–222; d) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214; e) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–168; f) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665; g) R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216; h) V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- 113 a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654. b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- 114 a) R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *192*, 165; b) O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- 115 R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- 116 R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

-
- 117 a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 995–2001; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- 118 A. Klamt, G. Schüürmann. *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 2* **1993**, 799–805.
- 119 G. M. Scheldrick, *SHELXL-97, University of Göttingen, 1997*.
- 120 G. M. Scheldrick, *SHELXS-97, University of Göttingen, 1997*.
- 121 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, U.K., **1974**.
- 122 L. Zsolnai, G. Huttner, XPMA, University of Heidelberg, **1994**; <http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/software/-software.html>.

8. Kristallstrukturdaten

Verbindung	ttmgp	(ttmgpH₄)Cl₄·2H₂O
Summenformel	C ₂₅ H ₄₉ N ₁₃	C ₂₅ H ₅₇ Cl ₄ N ₁₃ O ₂
Molmasse [g/mol]	531.77	713.64
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.40 x 0.40 x 0.35	0.20 x 0.20 x 0.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppen	P-2(1)/n	P-2(1)/n
Gitterkonstanten		
a [Å]	9.892(2)	8.2090(16)
b [Å]	11.025(2)	25.283(5)
c [Å]	13.816(3)	9.769(2)
α [°]	90.00(0)	90.00(0)
β [°]	97.39(3)	111.29(3)
γ [°]	90.00(0)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	1494.30	1889.2
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Messbereich	4.7° ≤ 2θ ≤ 66.31°	4.8° ≤ 2θ ≤ 60.0°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -21 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 11 -35 ≤ k ≤ 35 -13 ≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	11249	10807
Zahl der unabhängigen Reflexe	5662	5509
Zahl der verfeinerten Parameter	186	211
Dichte (berechnet)	1.182 g/cm ³	1.255 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.077	0.355
F ₀₀₀	920	764
Goodness-of-fit F ²	0.987	1.059
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.047	0.041
Rw	0.128	0.100
maximale Restelektronendichte	0.34 e/ Å ³	0.22 e/ Å ³

Verbindung	(ttmgpl)₂	(ttmgpl) I(I₃)
Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ Cl ₂ I ₃ N ₁₃	C ₃₂ H ₅₆ I ₅ N ₁₃
Molmasse [g/mol]	996.39	1257.40
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.30 x 0.25 x 0.25	0.30 x 0.15 x 0.15
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppen	P4(3)	Cc
Gitterkonstanten		
a [Å]	11.473(16)	15.983(3)
b [Å]	11.473(16)	15.896(3)
c [Å]	33.024(7)	17.995(4)
α [°]	90.00(0)	90.00(0)
β [°]	90.00(0)	97.28(3)
γ [°]	90.00(0)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	4346.9(12)	4535.1(16)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Messbereich	4.9° ≤ 2θ ≤ 54.9°	4.6° ≤ 2θ ≤ 64.2°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -10 ≤ k ≤ 10 -42 ≤ l ≤ 42	-23 ≤ h ≤ 23 -22 ≤ k ≤ 23 -26 ≤ l ≤ 26
Zahl der gemessenen Reflexe	9845	48382
Zahl der unabhängigen Reflexe	9840	15614
Zahl der verfeinerten Parameter	414	468
Dichte (berechnet)	1.522 g/cm ³	1.842 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.313	3.467
F ₀₀₀	1960	2416
Goodness-of-fit F ²	1.071	1.038
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.061	0.0389
Rw	0.178	0.1022
maximale Restelektronendichte	1.371 e/ Å ³	1.852 e/ Å ³

Verbindung	[(ttmgpBr)H](Br₃)₃
Summenformel	C ₂₅ H ₄₉ Br ₁₀ N ₁₃
Molmasse [g/mol]	1330.77
Messtemperatur [K]	100
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.35 x 0.35 x 0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppen	P-2(1)/c
Gitterkonstanten	
a [Å]	21.190(4)
b [Å]	13.057(3)
c [Å]	17.766(4)
α [°]	90.00(0)
β [°]	112.67(3)
γ [°]	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	4536(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Messbereich	4.2° ≤ 2θ ≤ 66.3°
Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 32 -20 ≤ k ≤ 18 -27 ≤ l ≤ 27
Zahl der gemessenen Reflexe	32211
Zahl der unabhängigen Reflexe	17183
Zahl der verfeinerten Parameter	475
Dichte (berechnet)	1.949 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.869
F ₀₀₀	2560
Goodness-of-fit F ²	0.977
Übereinstimmungsfaktoren	
R1	0.0423
Rw	0.0907
maximale Restelektronendichte	1.463 e/ Å ³

Verbindung	ttmgp(CuBr)₂	ttmgp(CuI)₂
Summenformel	C ₃₃ H ₆₁ Br ₂ Cu ₂ N ₁₇	C ₃₃ H ₆₁ Cu ₂ I ₂ N ₁₇
Molmasse [g/mol]	982.89	1076.89
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.35 x 0.35 x 0.30	0.30 x 0.25 x 0.25
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppen	C2/c	C2/c
Gitterkonstanten		
a [Å]	20.121(4)	20.385(4)
b [Å]	12.566(3)	12.663(3)
c [Å]	20.279(4)	20.483(4)
α [°]	90.00(0)	90.00(0)
β [°]	116.55(3)	117.02(3)
γ [°]	90.00(0)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	4587(2)	4710(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Messbereich	4.7° ≤ 2θ ≤ 60.0°	4.5° ≤ 2θ ≤ 60.2°
Indexbereich	-28 ≤ h ≤ 28 -16 ≤ k ≤ 17 -28 ≤ l ≤ 27	-26 ≤ h ≤ 28 -17 ≤ k ≤ 17 -28 ≤ l ≤ 28
Zahl der gemessenen Reflexe	25088	40967
Zahl der unabhängigen Reflexe	6660	6901
Zahl der verfeinerten Parameter	256	255
Dichte (berechnet)	1.423 g/cm ³	1.519 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.713	2.256
F ₀₀₀	2024	2168
Goodness-of-fit F ²	1.088	1.092
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.0673	0.0388
Rw	0.1789	0.1091
maximale Restelektronendichte	1.071 e/ Å ³	0.666 e/ Å ³

Verbindung	[(ttmgpBr)CuBr₂]CuBr₄
Summenformel	C ₂₇ H ₅₁ Br ₇ Cu ₂ N ₁₄
Molmasse [g/mol]	1258.27
Messtemperatur [K]	100
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.35 x 0.35 x 0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppen	P-2(1)
Gitterkonstanten	
a [Å]	10.786(2)
b [Å]	13.881(3)
c [Å]	15.190(3)
α [°]	90.00(0)
β [°]	106.28(3)
γ [°]	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	2183.0(8)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Messbereich	2.8° ≤ 2θ ≤ 60.2°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -19 ≤ k ≤ 19 -21 ≤ l ≤ 21
Zahl der gemessenen Reflexe	36558
Zahl der unabhängigen Reflexe	12480
Zahl der verfeinerten Parameter	468
Dichte (berechnet)	1.914 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.419
F ₀₀₀	1228
Goodness-of-fit F ²	1.004
Übereinstimmungsfaktoren	
R1	0.0386
Rw	0.0812
maximale Restelektronendichte	0.684 e/ Å ³

Verbindung	ttmgp(CuCN)₂	ttmgp(AgCN)₂
Summenformel	C ₃₅ H ₆₁ Cu ₂ N ₁₉	C ₂₉ H ₅₃ Ag ₂ Cl ₄ N ₁₅
Molmasse [g/mol]	875.13	969.40
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.35 x 0.35 x 0.30	0.40 x 0.40 x 0.25
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppen	C2/c	P-1
Gitterkonstanten		
a [Å]	20.211(4)	8.1650(16)
b [Å]	12.549(3)	10.606(2)
c [Å]	20.016(4)	12.856(3)
α [°]	90.00(0)	94.66(3)
β [°]	115.68(3)	98.05(3)
γ [°]	90.00(0)	97.89(3)
Zellvolumen [Å ³]	4575(2)	1086.2(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4	1
Messbereich	5.0° ≤ 2θ ≤ 55.1°	4.8° ≤ 2θ ≤ 60.1°
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 26 -16 ≤ k ≤ 16 -25 ≤ l ≤ 25	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
Zahl der gemessenen Reflexe	36321	11564
Zahl der unabhängigen Reflexe	5234	6287
Zahl der verfeinerten Parameter	264	243
Dichte (berechnet)	1.271 g/cm ³	1.482 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.977	1.187
F ₀₀₀	1848	494
Goodness-of-fit F ²	1.085	1.027
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.0452	0.0363
Rw	0.1172	0.0953
maximale Restelektronendichte	0.369 e/ Å ³	1.372 e/ Å ³

Verbindung	(ttmgpMe)I	(ttmgpMe)(OTf)₃
Summenformel	C ₂₆ H ₅₂ IN ₁₃	C ₂₉ H ₅₂ F ₉ N ₁₃ O ₉ S ₃
Molmasse [g/mol]	673.71	994.02
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.30 x 0.20 x 0.15	0.35 x 0.35 x 0.30
Kristallsystem	triklin	orthorombisch
Raumgruppen	P-1	Pbca
Gitterkonstanten		
a [Å]	14.697(4)	18.629(4)
b [Å]	16.453(3)	16.001(3)
c [Å]	17.291(4)	28.986(4)
α [°]	114.78(3)	90.00(0)
β [°]	97.10(3)	90.00(0)
γ [°]	111.63(3)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	3332(2)	8640(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4	8
Messbereich	4.6° ≤ 2θ ≤ 55.0°	2.8° ≤ 2θ ≤ 55.8°
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 18 -21 ≤ k ≤ 21 -22 ≤ l ≤ 22	-24 ≤ h ≤ 24 -21 ≤ k ≤ 21 -38 ≤ l ≤ 38
Zahl der gemessenen Reflexe	26948	20662
Zahl der unabhängigen Reflexe	15062	10314
Zahl der verfeinerten Parameter	755	658
Dichte (berechnet)	1.343 g/cm ³	1.528 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.998	0.275
F ₀₀₀	1408	4144
Goodness-of-fit F ²	1.023	1.026
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.0605	0.0473
Rw	0.1900	0.1168
maximale Restelektronendichte	1.682 e/ Å ³	0.473 e/ Å ³

Verbindung	(ttmgpBn)Br₃	(ttmgpBn)(I)_{1.5}(I₃)_{0.5}Br
Summenformel	C ₃₂ H ₅₆ Br ₃ N ₁₃	C ₃₂ H ₅₆ BrI ₃ N ₁₃
Molmasse [g/mol]	862.63	1083.51
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.30 x 0.15 x 0.15	0.25 x 0.20 x 0.20
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppen	P-1	P-1
Gitterkonstanten		
a [Å]	10.853(2)	11.498(2)
b [Å]	11.957(2)	12.040(2)
c [Å]	17.633(4)	16.808(3)
α [°]	76.95(3)	89.12(3)
β [°]	77.13(3)	70.07(3)
γ [°]	78.93(3)	76.34(3)
Zellvolumen [Å ³]	2148.8(7)	2120.2(7)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Messbereich	3.9° ≤ 2θ ≤ 55.1°	4.6° ≤ 2θ ≤ 66.0°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 217	-17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 18 -25 ≤ l ≤ 25
Zahl der gemessenen Reflexe	18427	51044
Zahl der unabhängigen Reflexe	9840	15952
Zahl der verfeinerten Parameter	507	461
Dichte (berechnet)	1.333 g/cm ³	1.697 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.853	3.193
F ₀₀₀	888	1066
Goodness-of-fit F ²	0.973	1.029
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.0602	0.0568
Rw	0.1484	0.1734
maximale Restelektronendichte	1.525 e/ Å ³	3.375 e/ Å ³

Verbindung	(ttmgpMe)(OTf)Cu₂I₄
Summenformel	C ₂₉ H ₅₂ Cu ₂ F ₃ I ₄ N ₁₄ O ₃ S
Molmasse [g/mol]	1368.59
Messtemperatur [K]	100
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.40 x 0.20 x 0.20
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppen	P2(1)/c
Gitterkonstanten	
a [Å]	15.156(2)
b [Å]	18.377(2)
c [Å]	16.764(3)
α [°]	90.00
β [°]	93.55(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	4660.2(160)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Messbereich	2.7° ≤ 2θ ≤ 60.2°
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21 -25 ≤ k ≤ 25 -23 ≤ l ≤ 23
Zahl der gemessenen Reflexe	78642
Zahl der unabhängigen Reflexe	13654
Zahl der verfeinerten Parameter	522
Dichte (berechnet)	1.951 g/cm ³
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.665
F ₀₀₀	2644
Goodness-of-fit F ²	1.144
Übereinstimmungsfaktoren	
R1	0.0718
Rw	0.2032
maximale Restelektronendichte	3.919 e/ Å ³

9. Tabellenanhang

Tabelle A: Berechnete Reaktionsenthalpien der homolytischen Spaltung der N_{Py}-C_{Bn}-Bindung von benzyliertem Pyridin.

B3LYP/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270.86315		-270.89946	
Py•+	-247.92323		-247.95707	
(Py-Bn) ⁺	-518.93186		-518.98118	
	0.14548	381.94979	0.12465	327.27639
B3LYP/6-31g*	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270.79361		-270.82988	
Py•+	-247.86627		-247.90017	
(Py-Bn) ⁺	-518.80896		-518.85835	
	0.14908	391.41997	0.12829	336.82271
BP86/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270,58911		-270,62518	
Py•+	-1693,50336		-1693,63473	
(Py-Bn) ⁺	-1964,23854		-1964,38210	
	0,14608	383,52246	0,12218	320,78615

Tabelle B: Berechnete Reaktionsenthalpien der heterolytischen Spaltung der N_{Py}-C_{Bn}-Bindung von benzyliertem Pyridin.

B3LYP/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn ⁺	-270.60037		-270.63609	
Py	-248.25320		-248.28582	
(Py-Bn) ⁺	-518.93186		-518.98118	
	0.07829	205.56086	0.05927	155.62386
B3LYP/6-31g*	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn ⁺	-270.53807		-270.57379	
Py	-248.19075		-248.22336	
(Py-Bn) ⁺	-518.80896		-518.85835	
	0.08014	210.42066	0.06120	160.68582
BP86/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn ⁺	-270.58911		-270.62518	
Py	-248.25060		-248.28345	
(Py-Bn) ⁺	-518.92169		-518.97180	
	0.08197	215.21745	0.06316	165.83180

Tabelle C: Berechnete Reaktionsenthalpien der homolytischen Spaltung der N_{Py}-C_{Bn}-Bindung im Kation (ttmgpBn)⁺ (Singulett).

B3LYP/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270.86315		-270.89946	
ttmgp**	-1693.31156		-1693.44283	
(ttmgp-Bn) ⁺ Singulett	-1964.22833		-1964.36992	
	0.05362	140.76616	0.02763	72.53993
B3LYP/6-31g*	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270.79361		-270.82988	
ttmgp**	-1692.87982		-1693.01063	
(ttmgp-Bn) ⁺ Singulett	-1963.73066		-1963.87199	
	0.05723	150.25996	0.03148	82.64285
BP86/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270.85353		-270.89016	
ttmgp**	-1693.32791		-1693.46266	
(ttmgp-Bn) ⁺ Singulett	-1964.23854		-1964.38210	
	0.05711	149.93440	0.02928	76.86150

Tabelle D: Berechnete Reaktionsenthalpien der heterolytischen Spaltung der N_{Py}-C_{Bn}-Bindung im Kation (ttm_{gp}Bn)⁺ (Singulett).

B3LYP/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn ⁺	-270.60037		-270.63609	
ttm _{gp}	-1693.48820		-1693.61715	
(ttm _{gp} -Bn) ⁺ Singulett	-1964.22833		-1964.36992	
	0.13977	366.95556	0.11668	306.34591
B3LYP/6-31g*	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn ⁺	-270.53807		-270.57379	
ttm _{gp}	-1693.04882		-1693.17721	
(ttm _{gp} -Bn) ⁺ Singulett	-1963.73066		-1963.87199	
	0.14377	377.46281	0.12099	317.65656
BP86/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn ⁺	-270.58911		-270.62518	
ttm _{gp}	-1693.50336		-1693.63473	
(ttm _{gp} -Bn) ⁺ Singulett	-1964.23854		-1964.38210	
	0.14608	383.52246	0.12218	320.78615

Tabelle E: Berechnete Reaktionsenthalpien der homolytischen Spaltung der N_{Py}-C_{Bn}-Bindung im Kation (ttm_{gp}Bn)⁺ (Triplett).

B3LYP/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270.86315		-270.89946	
ttm _{gp} ••	-1693.31156		-1693.44283	
(ttm _{gp} -Bn) ⁺ Triplett	-1964.15745		-1964.30426	
	-0.01726	-45.32925	-0.03803	-99.85300
B3LYP/6-31g*	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270.79361		-270.82988	
ttm _{gp} ••	-1692.87982		-1693.01063	
(ttm _{gp} -Bn) ⁺ Triplett	-1963.65843		-1963.80404	
	-0.01499	-39.36753	-0.03647	-95.76247
BP86/6-311g**	ΔH (Hartree)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (Hartree)	ΔG (kJ/mol)
Bn•	-270.85353		-270.89016	
ttm _{gp} ••	-1693.32791		-1693.46266	
(ttm _{gp} -Bn) ⁺ Triplett	-1964.17205		-1964.32109	
	-0.00939	-24.64556	-0.03174	-83.32023

Publikationen

Metal-Free C-C Coupling Reactions with TetraguanidinyI-Functionalized Pyridines and Light

S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, zur Publikation angenommen.

Synthesis of Redox-Active Guanidine Ligands with Pyridine and p-Benzoquinone Backbones

S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833-4845.

Highly Oxidized Semiconducting Coordination Polymers: Coupled Oxidation and Coordination of Guanidino-Functionalized Aromatic Compounds

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**, 3156-3167.

Danksagung

Mein größter Dank gilt meinen Eltern für ihre Liebe, Selbstlosigkeit und Unterstützung in allen Lebenslagen und für die Möglichkeit und Freiheit meinen Weg selbst zu wählen. Dadurch habt ihr mir das Studium erst ermöglicht. Meinem Bruder danke ich für seine Hilfe im Kampf gegen manches Computerproblem und bei physikalischen und mathematischen Fragen.

Auf wissenschaftlicher Seite möchte ich mich zuerst bei Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die stete Unterstützung und Betreuung bei all meinen Fragen und die stets gewährte Freiheit bei der Ausführung dieser Arbeit bedanken.

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

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern der Massen- und Elementaranalysenabteilungen, der Werkstätten, Chemikalienausgabe und der Glasbläserei. Besonders bei Martin Dörner für die Versorgung mit Chemikalien, Schokolade und Gummibärchen (Auch wenn du es mir nie glauben wirst: Saftbären sind doof ☺).

Jan Kumpf und Stefanie Schmid danke ich für ihre Hilfe beim Spincoating.

Vielen Dank an Simone Leingang, für das Ausleihen von Labor- und Büromaterial und die Ligandsynthese in der Endphase dieser Arbeit. Olaf danke ich für die Hilfe am Laser und Thomas für das Messen der Massenspektren und den vielen gekochten Kaffee.

Alex F., Arne, Anastasia, Anna und Olaf danke ich für ihre Hilfe und Geduld beim Lösen von Problemen mit DFT-Rechnungen.

Lizzy, Ute und Anna danke ich für die vielen investierten Stunden für die Messung und Auswertung der Kristallstrukturanalysen, sowie die Geduld mit „Möchtegernkristallen“. Hendrik für die Hilfe am Pulverdiffraktometer.

Elvi und Anastasia danke ich für die Hilfe bei der Messung von CV-Spektren.

Karin danke ich für ihre herzliche Art und die Unterstützung bei allen organisatorischen Problemen. Ohne dich hätte die Uni „Bürokratie“ mich so manches Mal in den Wahnsinn getrieben.

Ute danke ich für die vielen Tipps im Labor und ihre Hilfsbereitschaft und Petra für die Hilfe im Kampf mit dem GC/MS.

Außerdem danke ich meiner „Leidensgenossin“ Christine für ihre aufmunternden Worte in den letzten paar Wochen und Anna, Alex, Elvi, Sebi und Sven für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Besonderer Dank geht an meine Laborpartner Vika und Julian für die gute Zusammenarbeit, die stete Diskussionsbereitschaft und dafür, dass ihr mich und meine Launen ertragen habt.

Meiner Forschungspraktikantin Felicitas danke ich für ihren Einsatz im Labor.

Auch vielen Dank an *meine Mädels* Anna, Uli, Alex und Caro die mich während meines kompletten Studiums begleitet haben. Danke für eure Freundschaft und die vielen schönen und lustigen Erlebnisse während des Studiums. Danke auch an Elvi und Vika für die vielen schönen Stunden während meiner Doktorarbeit und die vielen Kinobesuche. Ein besonderer Dank geht an die Bohnanzarunde und Lydia die immer ein offenes Ohr für alle Probleme hat.

Zu guter Letzt danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Himmel für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die gute Arbeitsatmosphäre, die nicht enden wollende Hilfsbereitschaft bei Problemen während und all die schönen Stunden außerhalb der Arbeitszeit bei Grillpartys, AK-Ausflügen, Skiseminaren, FABs und beim Pokern. Nicht zu vergessen sind die Kochkünste mancher AK-Mitglieder die so manchen dieser Abende versüßt haben.

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Tetraguanidinyl-funktionalisiertes Pyridin: Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und Anwendung als Elektronendonator für metallfreie C-C-Kupplungsreaktionen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

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

Ort und Datum

Unterschrift