

Guanidinofunktionalisierte Aromaten:

Wechselbeziehungen zwischen Redox- und Koordinationschemie

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Christine Helga Trumm
aus Nürnberg

2014

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Christine Helga Trumm
aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 2014

Guanidinofunktionalisierte Aromaten:
Wechselbeziehungen zwischen Redox- und Koordinationschemie

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

Abstract

This thesis deals with the synthesis and characterization of binuclear copper(II) and silver(I) complexes as well as silver coordination polymers featuring guanidino functionalized aromatic compounds (GFAs). The molecular structure of the synthesized complexes and coordination polymers, which are derived from single-crystal X-ray diffraction experiments, are presented. The characteristic structural and electronic properties investigated by a combined approach of experimental and quantum chemical methods. For the synthesis of the presented compounds the tetrakisguanidines 1,2,4,5-tetrakis(*N,N,N,N'*-tetramethylguanidino)benzene (**LI**) and 1,2,4,5-tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzene (**LII**) and the functionalized derivate of **LI** 1,2,4,5-tetrakis(*N,N,N,N'*-tetramethylguanidino)-3,6-diiodinebenzene (**LIa**) were used. These GFA compounds are strong electron donors and therefore redox-active ligands with an affinity to late transition metals like copper and silver.

Thus, with the use of copper(II) salts the possibility arises to establish electron transfer series. In this work complexes of the general types $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA}) | \text{Cu}^{\text{II}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^{\cdot+} | \text{Cu}^{\text{II}}]$ and $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Cu}^{\text{II}}]$ are synthesized whereby the complex $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ is of particular interest. By a suitable choice of the oxidation agent it is possible to establish complexes in which **LI** is present as a radical cation or a dication. The magnetic susceptibility of the copper(II) complexes is studied in detail by superconducting quantum interference device (SQUID) measurements. All copper(II) complexes show a weak antiferromagnetic exchange between the copper(II) centers. In addition complexes of the type $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^{\cdot+} | \text{Cu}^{\text{II}}]$ show a strong ferromagnetic exchange between the copper(II) center and the GFA ligand.

The use of silver(I) salts leads to complexes of the general type $[\text{Ag}^{\text{I}} | (\text{GFA}) | \text{Ag}^{\text{I}}]$ and $[\text{Ag}^{\text{I}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Ag}^{\text{I}}]$. The complexes with neutral GFA-ligands show a trigonal planar coordination geometry, whereas the complexes of the type $[\text{Ag}^{\text{I}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Ag}^{\text{I}}]$ have a tetrahedral coordination geometry. An exception is the complex $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ which was originated by the reaction of **LI** with $\text{Ag}(\text{tfa})$ (tfa = trifluoroacetate, CF_3COO). In this complex two silver centers are linked by trifluoroacetate bridges. Therefore, this compound is a possible precursor for the formation of 1 D coordination polymers.

The use of silver(I) salts with the weakly coordinating anions BF_4^- and PF_6^- leads to chain polymers of the type $[\text{Ag}^{\text{I}} | (\text{GFA})^{2+}]_n$, in which dicationic GFA building blocks (LI^{2+}) are connected by silver ions. For the product polymer $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ the electrical conductivity were studied in detail and the polymer was found to be a semiconductor with a band gap of approximately 3 eV. Similarly, reactions with the silver(I) salts $\text{Ag}(\text{ECO})$ (ECO = Ethyl cyanoglyoxalate-2-oxime, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$) and AgNO_3 with GFA leads to chain polymers or 2 D networks.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer zweikeriger Kupfer- und Silber-Komplexe sowie Silber-Koordinationspolymeren mit guanidinfunktionalisierten Aromaten (GFAs). Hierbei werden die Synthesen der erhaltenen Komplexe und Koordinationspolymere sowie die mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen in der kristallinen Phase vorgestellt. Dabei werden die charakteristischen strukturellen und elektronischen Besonderheiten der Verbindungen unter Einbeziehung der Ergebnisse quantenchemischer Rechnung erörtert. Zur Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen standen die Tetrakisguanidinverbindungen 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (**LI**) und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol (**LII**), sowie das am aromatischen Rückgrat funktionalisierte Derivat 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-3,6-diiodbenzol (**LIa**) zur Verfügung. Bei den verwendeten GFA-Verbindungen handelt es sich um starke Elektrendonoren und redoxaktive Liganden mit einer großen Affinität zu späten Übergangsmetallen wie Kupfer und Silber.

Dadurch ergibt sich die Möglichkeit durch den Einsatz von Kupfer(II)-Salzen Elektronentransferserien aufzustellen und zu charakterisieren. Dabei wurden in dieser Arbeit Komplexe mit der allgemeinen Grundform $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA}) | \text{Cu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^+ | \text{Cu}^{\text{II}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Cu}^{\text{II}}]$ hergestellt. Besonders interessant ist hierbei der Komplex $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$, der durch geeignete Wahl des Oxidationsmittels gezielt in Komplexverbindungen in denen **LI** als Radikalkation bzw. als Dikation vorliegt, umgesetzt werden kann. Die magnetische Suszeptibilität der erhaltenen dinuklearen Kupfer(II)-Komplexe wurde mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers ausführlich untersucht und dabei in allen Komplexen eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Kupfer(II)-Zentren festgestellt. Bei Komplexen vom Typ $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^+ | \text{Cu}^{\text{II}}]$ wurde zusätzlich eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen dem Kupferzentrum und dem GFA-Liganden festgestellt.

Durch den Einsatz von Silber(I)-Salzen können Komplexe mit der allgemeinen Grundform $[\text{Ag}^{\text{I}} | (\text{GFA}) | \text{Ag}^{\text{I}}]$ und $[\text{Ag}^{\text{I}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Ag}^{\text{I}}]$ erhalten werden. Dabei zeigen die Komplexe mit einem ungeladenen GFA-Liganden eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie, während Komplexe vom Typ $[\text{Ag}^{\text{I}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Ag}^{\text{I}}]$ eine tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweisen. Eine Ausnahme bildet hierbei der bei der Reaktion von **LI** mit $\text{Ag}(\text{tfa})$ (tfa = Trifluoracetat, CF_3COO) entstandene Komplex $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ in dem jeweils zwei Silberatome über tfa^- verbrückend koordiniert werden. Somit stellt diese Verbindung eine mögliche Vorstufe für die Ausbildung eines 1-D Koordinationspolymers dar.

Der Einsatz von Silber(I)-Salzen mit den schwachkoordinierenden Anionen BF_4^- und PF_6^- führt zur Ausbildung von linearen Ketten vom allgemeinen Typ $[\text{Ag}^{\text{I}} | (\text{GFA})^{2+}]_n$, in denen die GFA-Einheiten als LI^{2+} direkt über die Silber(I)-Atome miteinander verknüpft sind. Eine Untersuchung der Leitungseigenschaften des Koordinationspolymers $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ zeigte, dass es sich bei Verbindungen dieses Typs um einen klassischen Halbleiter handelt, wobei die Bandlücke des Koordinationspolymers auf etwa 3 eV abgeschätzt werden kann. Ebenso konnten mit den Silber(I)-Salzen $\text{Ag}(\text{ECO})$ (ECO = Ethylcyanoglyoxalat-2-oxim, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$) und AgNO_3 weitere ein- bzw. zweidimensionale Koordinationspolymere erhalten werden.

Für meine Familie

„Dann sieh, daß Du Mensch bleibst: Mensch sein ist vor allem die Hauptsache. Und das heißt: fest und klar und heiter sein, ja heiter trotz alledem und alledem, denn das Heulen ist Geschäft der Schwäche.“

ROSA LUXEMBURG

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2009 bis März 2014 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen-Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich besonders Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für das abwechslungsreiche und interessante Thema meiner Dissertation, für die Unterstützung bei all meinen Fragen, für die persönlichen Betreuung mit wertvollen Anregungen und für die mir stets gewährte Freiheit bei der Ausführung meiner Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Guanidine	3
2.1.1	Allgemeines	3
2.1.2	Synthese	4
2.1.3	Basizität	6
2.1.4	Redoxaktivität	11
2.1.5	Komplexe mit Guanidinen	17
2.2	Kupfer in Komplexen	20
2.3	Silber in Komplexen	26
2.4	Koordinationspolymere	28
2.5	Molekularer Magnetismus	35
2.5.1	Magnetische Kenngrößen	36
2.5.2	Fundamentalgleichung des molekularen Magnetismus	37
2.5.3	Das Curie-Gesetz	40
2.5.4	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP)	41
2.5.5	Die Sättigungsmagnetisierung und Brillouin-Funktion	41
2.5.6	Die Nullfeldaufspaltung (ZFS)	43
2.5.7	Kopplungen mit mehreren magnetischen Zentren	45
3	Ergebnisse und Diskussion	49
3.1	Synthese und Charakterisierung von Kupfer(II)-Komplexen	49
3.1.1	Dinukleare Kupfer(II)-Komplexe mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	49
3.1.1.1	Synthese und Strukturen von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{Cu}(\text{NO}_3)_4)$ (1), $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ (2) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (3)	49
3.1.1.2	Magnetische Eigenschaften der Kupfer(II)-nitrat-Komplexe	53
3.1.2	Dinukleare Kupfer(II)-Komplexe mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und Oxidationsreaktionen	62
3.1.2.1	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (4)	62
3.1.2.2	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$ (5) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (6)	65
3.1.2.3	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ (7) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{SbF}_6)$ (8)	72
3.1.2.4	$[(\text{LIb})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$ (Ixix)	80
3.1.2.5	Oxidation von 4 mit KMnO_4 (9) und Luftsauerstoff (10)	83
3.1.2.6	Umsetzung von $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ mit LII und LIa (11 und 12)	85
3.1.2.7	Magnetische Eigenschaften der Kupfer(II)-acetat-Komplexe	87
3.1.3	$[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ (13)	95
3.1.4	$[(\text{LII})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_4)$ (15)	99
3.1.5	Umsetzung von LI mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (16)	100

3.1.6	$[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (18)	103
3.2	Synthese und Charakterisierung von Silber(I)-Komplexen	108
3.2.1	Umsetzung mit Ag_2SO_4 (19 , 20 und lxxxviii)	108
3.2.2	$[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (21)	113
3.2.3	$[(\text{LI})(\text{AgCN})_2]$ (22)	115
3.2.4	$(\text{LIa})(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2$ (23)	118
3.2.5	$[(\text{LI})(\text{AgSCN})_2]$ (24)	120
3.2.6	$[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2]$ (26)	122
3.2.7	Umsetzung von LII mit $\text{Ag}(\text{ECO})$ (27 und 28)	128
3.2.8	$[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{MeCN})_2)]$ (29)	131
3.3	Synthese und Charakterisierung von Koordinationspolymeren	135
3.3.1	$\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (30) und $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (31)	135
3.3.2	Umsetzung von AgBF_4 mit LII (33)	147
3.3.3	$[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)\text{CN}](\text{Ag}(\text{ECO})_2)$ (34)	149
3.3.4	$\{[(\text{LII})(\text{AgNO}_3)_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ (35)	152
4	Zusammenfassung	157
5	Experimenteller Teil	163
5.1	Allgemeine Informationen	163
5.2	Ligandsynthese	167
5.2.1	Aktivierung der verwendeten Harnstoffderivate	167
5.2.2	LI	168
5.2.3	LII	170
5.2.4	LIa über $(\text{LIa})(\text{I}_3)_2$	172
5.3	Umsetzungen mit Kupfer(II)-Salzen	174
5.3.1	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{Cu}(\text{NO}_3)_4)$ (1)	174
5.3.2	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ (2)	176
5.3.3	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (3)	177
5.3.4	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (4)	178
5.3.5	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$ (5)	180
5.3.6	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (6)	182
5.3.7	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ (7)	183
5.3.8	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{SbF}_6)$ (8)	184
5.3.9	$[(\text{LIb})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$ (lxix)	186
5.3.10	$[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ (13)	187
5.3.11	$[(\text{LII})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_4)$ (15)	188
5.3.12	$(\text{LI})(\text{BF}_4)_2$ (16)	189
5.3.13	$[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (18) über $(\text{LII})(\text{BF}_4)_2$ (17)	190
5.4	Umsetzungen mit Silber(I)-Salzen	193
5.4.1	$(\text{LII})(\text{HSO}_4)_2$ (19)	193
5.4.2	$(\text{LI})\text{H}_4(\text{SO}_4)_2$ (20)	194
5.4.3	$[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (21)	195
5.4.4	$[(\text{LI})(\text{AgCN})_2]$ (22)	197
5.4.5	$(\text{LIa})(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2$ (23)	199
5.4.6	$[(\text{LI})(\text{AgSCN})_2]$ (24)	200
5.4.7	$\text{Ag}(\text{ECO})$	201
5.4.8	$[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2]$ (26)	202

5.4.9	$[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ (29)	204
5.4.10	$\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (30)	205
5.4.11	$\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (31)	207
5.4.12	$[(\text{LII})(\text{AgMeCN})_2](\text{BF}_4)_4$ (33)	208
5.4.13	$\{[(\text{LII})\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_4\}_n$ (35)	210
6	Literaturverzeichnis	213
7	Abbildungsverzeichnis	231
8	Tabellenverzeichnis	237
Anhang		239
A	Abkürzungen	240
B	Liste der synthetisierten Verbindungen	243
C	Kristallographische Daten	249
D	Kristallographische Daten der eingesetzten Liganden	266
E	Synthesevorschriften	267
E.1	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{X})_2$ (9)	267
E.2	Umsetzung von LII mit $\text{Cu}(\text{OAc})$ (11)	268
E.3	$[(\text{LIa})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (12)	269
E.4	Umsetzung von LI mit CuCl_2 (14)	270
E.5	Weiteres Produkt bei der Umsetzung von AgSCN mit LI (25)	271
E.6	$[(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4)]$ (28)	272
E.7	$(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_6)$ (27)	273
E.8	$\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ (lxxxviii)	274
E.9	$[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})\text{N})_2](\text{Ag}(\text{ECO})_2)$ (34)	275
F	Bindungsparameter $(\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN}))_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	276
G	Fortsetzung: Strukturelle Parameter von $(\text{LI})(\text{BF}_4)_2$ (16)	278
H	Fortsetzung: Strukturelle Parameter von $(\text{LII})(\text{HSO}_4)_2$ (19)	279
I	Strukturelle Parameter von $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ (lxxxviii)	280
J	ESR-Spektren	282
K	Magnetische Kenngrößen	285
L	Physikalische Konstanten	286
Publikationen		287

1 Einleitung und Motivation

Redoxprozesse bilden nicht nur die Grundlage in zahlreichen biochemischen Reaktionszyklen,^[1] sondern spielen auch großtechnischer Prozesse eine bedeutende Rolle. So basieren beispielsweise die gängigen Verfahren zur Synthese der Grundstoffe Ammoniak, Salpetersäure und Schwefelsäure auf Redoxreaktionen.^[2,3]

Zu den im Labormaßstab verwendeten Oxidations- oder Reduktionsmittel zählen elementare Alkalimetalle ebenso wie Salze zahlreicher Hauptgruppen- und Übergangsmetalle aber auch Komplexsalze.^[4] Ebenso ist es möglich neutrale organische Moleküle wie die Oxidationsmittel TCNE (Tetracyanoethylen), TCNQ (7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan) und DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) und das Reduktionsmittel Triethylamin als milde Reagenzien zu verwenden.^[4] Solche organischen Verbindungen besitzen den Vorteil einer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und der Vermeidung von Nebenreaktionen, wie eine Komplexbildung, durch die Abwesenheit von koordinierenden Metallionen.

Solche redoxaktiven Moleküle bilden auch wichtige Bausteine für die Entwicklung elektrisch leitfähiger Materialien. Zu den wichtigsten Verbindungsklassen auf diesem Gebiet zählt TTF (Tetrathiafulvalen) und seine Derivate, bei welchen es sich ebenfalls um starke Elektronendonoren handelt.^[5]

Redoxaktive Verbindungen spielen eine wichtige Rolle als Liganden von Komplexen in biologischen Systemen^[6,7] und in der Katalysechemie^[8,9] eingesetzt. Die dabei verwendeten redoxaktiven Liganden sind meist anionisch oder neutral. Hingegen sind nur sehr wenige Beispiele für redoxaktive kationische Liganden, wie das 1,1'-Dimethyl-4,4'-Bipyridiniumdikation, bekannt.^[10] Ein Grund hierfür stellt die Konkurrenz zwischen Redox- und Lewis-Säure-Base-Verhalten und damit auch der Koordinationsfähigkeit der Verbindung dar. Daher sind Systeme, welche die Komplexbildung während des Redoxprozesses gewährleisten, vonnöten.

Die in der Arbeitsgruppe Himmel entwickelten guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) stellen dabei eine interessante Verbindungsklasse dar, die in der Lage sind sowohl in ungeladener als auch in kationischer Form als Liganden zu fungieren.^[11] GFAs setzen sich dabei aus einem aromatischen Rückgrat, das als Elektronenreservoir dient, und den Guanidiniumgruppen, die über ihren Iminstickstoff mit dem Aromaten verknüpft sind, zusammen. Eine Variation der Aminsubstituenten und eine Substitution der Protonen am aromatischen Rückgrat durch ein Elektrophil eröffnet hierbei die Möglichkeit die Eigenschaften des GFA hinsichtlich seiner Basizität, Löslichkeit, sterischen Anspruch und Elektronendonorfähigkeit zu steuern. Wie alle Guanidinverbindungen besitzen GFAs nicht nur eine starke Brønsted-Basizität, sondern stellen auch starke Lewis-Basen dar und gehen daher mit Haupt- und Nebengruppenmetallen Koordinationsverbindungen ein.^[12] Daneben zeigt sich, dass diese Liganden trotz einer Verringerung der Lewis-Basizität nach erfolgter Oxidation zu einer kationischen Verbindung in der Lage sind stabile Ligand-Metall-Bindungen auszubilden.^[13-15]

Im Rahmen vorliegender Arbeit wird sich auf den Einsatz der in Abbildung 1.0.1 aufgeführten GFA-Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (LI),

1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol (**LII**) und 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N,N'*-tetramethylguanidino)-3,6-diiodbenzol (**LIIa**) konzentriert.

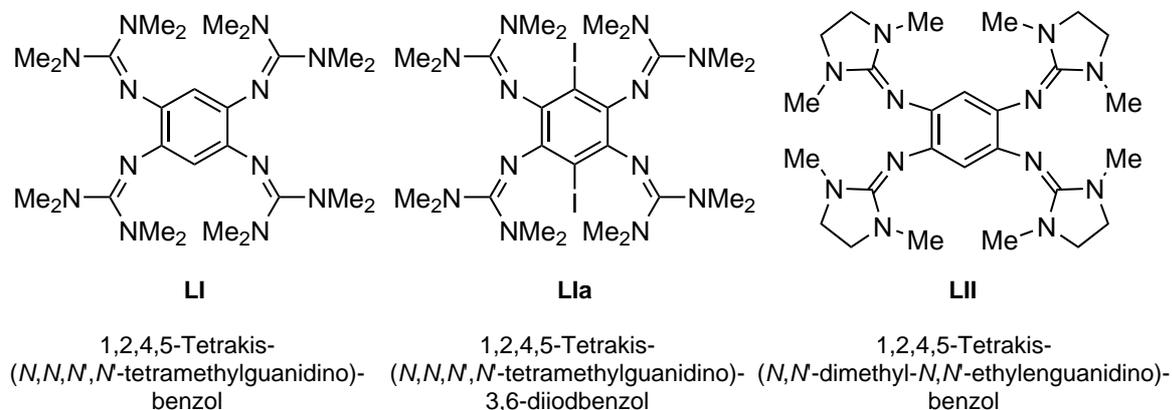


Abbildung 1.0.1. Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten GFA-Liganden.

Dabei sollten neue dinukleare Kupfer(II)- und Silber(I)-Komplexe sowie Silber(I)-Koordinationspolymere synthetisiert und charakterisiert werden, wobei besonderes Augenmerk auf die Möglichkeit der Stabilisierung der GFA-Liganden in den Oxidationsstufen 0, +1 und +2 gelegt wurde. Der Schwerpunkt der Analytik lag dabei auf der Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften der erhaltenen Komplexe und Koordinationspolymere. Hierbei eröffnete die d^9 -Elektronenkonfiguration des Kupfer(II)-Atoms und der sich daraus ergebende Paramagnetismus der entstehenden Komplexe die Möglichkeit weiterführender Untersuchungen mittels SQUID-Magnetometer und ESR-Spektroskopie. Womit ein besseres Verständnis der redoxaktiven Eigenschaften der GFA-Liganden ermöglicht wird.

2 Kenntnisstand

2.1 Guanidine

2.1.1 Allgemeines

Guanidine sind Iminoderivate des Harnstoffs und leiten sich von ihrer Stammverbindung, dem Guanidin ($\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$), ab. Guanidin kommt in der Natur in Wickensamen, im Saft der Zuckerrübe und als Baustein des Antibiotikums Streptomycin vor. Ebenso sind viele Naturstoffderivate des Guanidins, wie die proteinogenen Aminosäuren Arginin, Guanin, Kreatin und Kreatinin, bekannt.^[16] Synthetisch hergestellte Guanidine finden als Sprengstoffe, Flammenschutzmittel, Harze, Fungizide, Beizmittel und in der Pharmazie Anwendung.^[17] Obwohl die Verbindung bereits 1861 von Strecker^[18] durch Oxidation der Purinbase Guanin synthetisiert wurde, konnte erst im Jahre 2007 durch Göbel *et al.*^[19] eine Kristallstruktur des Guanidins als Addukt von 2-Amino-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin erhalten werden. Im Jahre 2009 erfolgte dann die strukturelle Aufklärung des Guanidins.^[20] Der zentrale Baustein der Guanidinderivate ist die Imin-Einheit, wobei an das sp^2 -hybridisierte Imin-Kohlenstoffatom zwei Aminogruppen gebunden sind. Durch die freien Elektronenpaare der drei Stickstoffatome wird eine Mesomeriestabilisierung ermöglicht (Abb. 2.1.1). Diese Art der Mesomerie wird als Kreuz-Konjugation oder γ -delokalisiertes Hetero- π -System bezeichnet.^[21] Gund prägte den Begriff „ γ -Aromatizität“.^[22]

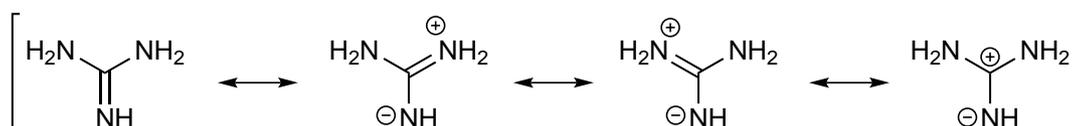


Abbildung 2.1.1. Mesomere Grenzstrukturen des Guanidins.

Durch Protonierung des Stickstoffatoms der Iminogruppe wird das Guanidiniumkation erhalten (Abb. 2.1.2). Es zeichnet sich durch eine hohe thermodynamische Stabilität infolge einer Resonanzstabilisierung von ca. $6-8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[23] aus und war deshalb schon weitaus früher bekannt als die neutrale Spezies. Im Kation weisen alle CN-Bindungen die gleiche Bindungslänge auf. In Naturstoffen liegt die Guanidinfunktion meist in protonierter Form vor, was zur Löslichkeitsvermittlung beiträgt. Die Deprotonierung des Guanidins führt zu den Guanidinen, die durch Übergangsmetalle stabilisiert werden können.

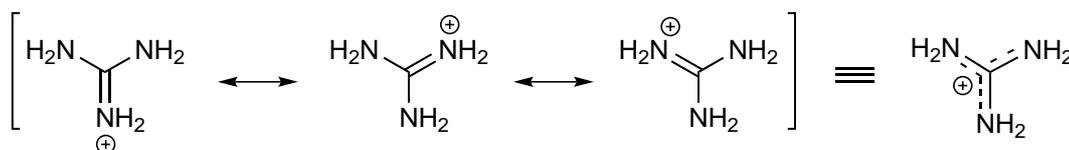


Abbildung 2.1.2. Mesomeriestabilisierung im Guanidiniumkation.

Alle Imine vom Typ $R_2C=NR'$ zeichnen sich durch intramolekulare *syn-anti*-Isomerisierung aus. Dies tritt auch in azyklischen Guanidinderivaten auf und wurde erstmals 1970 von Kessler und Leibfritz NMR-spektroskopisch am Beispiel verschiedener Tetramethylguanidine nachgewiesen.^[24] Seither wurde ein solches Verhalten bei einer Vielzahl von Guanidinderivaten beobachtet.^[25] Hierbei zeigte sich, dass die *syn-anti*-Isomerisierung durch Rotation um die C=N-Bindung oder durch Inversion am Imin-Stickstoff erfolgt (Abb. 2.1.3).

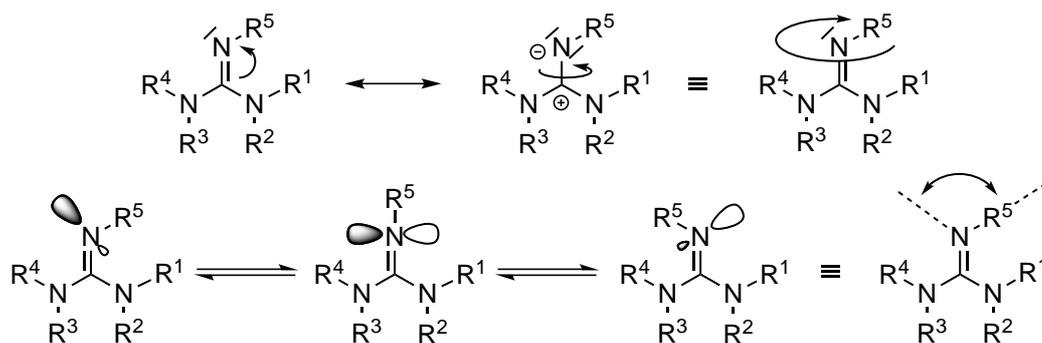


Abbildung 2.1.3. Mechanismen der *syn-anti*-Isomerisierung bei substituierten azyklischen Guanidinen. Rotation (*oben*) und Inversion (*unten*).

Der Substituent R⁵ beschreibt bei der Rotation eine Kreisbahn um die C=N-Bindungsachse (*out of plane*-Isomerisierung, Abb. 2.1.3, *oben*), wobei die sp²-Hybridisierung am Stickstoffatom und damit auch der Bindungswinkel C=N-R⁵ permanent bestehen bleibt. Dagegen ändert sich bei der Inversion (*in plane*-Isomerisierung, Abb. 2.1.3, *unten*) die Hybridisierung des Stickstoffatoms beim Umklappen der NR⁵-Bindung von der *syn*- in die *anti*-Stellung von sp² zu sp im Übergangszustand und wieder zu sp². Dabei besitzt das Orbital des freien Elektronenpaares im Übergangszustand reinen p-Charakter. Für Tetramethylguanidine zeigten Kessler und Leibfritz, dass die Geschwindigkeit der Isomerisierungsprozesse vom Substituenten R⁵ abhängt.^[24] Die Inversionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge OCH₃ ≈ N(CH₃)₂ < Alkyl < Aryl < Acyl zu. Guanidine mit R⁵ = Aryl oder Acyl und R¹⁻⁴ = Me besitzen in Bezug auf die NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur eine so geringe Aktivierungsbarriere für die Inversion, dass lediglich ein gemitteltetes Resonanzsignal für die Methylprotonen im NMR-Spektrum detektiert wird. Getrennte Signale können erst durch Temperaturabsenkung beobachtet werden. Hingegen weisen manche Verbindungen mit R⁵ = Alkyl schon bei Raumtemperatur Konfigurationsstabilität auf, sodass zwei Signale für die Methylprotonen beobachtet werden.^[24]

2.1.2 Synthese

Es sind zahlreiche Routen zur Synthese von pentasubstituierten Guanidinverbindungen bekannt. Die wohl wichtigsten Synthesemethoden führen über eine Aktivierung von Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivaten und anschließender Umsetzung mit einem primären Amin.

Die älteste Methode, ausgehend von tetrasubstituierten Thioharnstoffderivaten, wurde 1884 von Rathke beschrieben (Abb. 2.1.4, A).^[26] Die Aktivierung des Thioharnstoffderivats zum entsprechenden S-Methylthiuroniumsalz erfolgt dabei mit Methyljodid oder Dime-

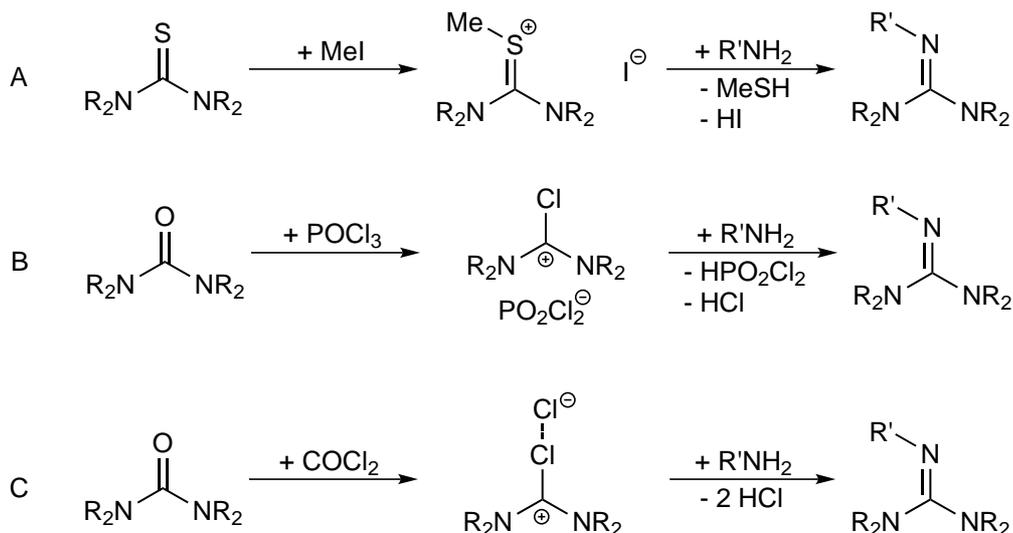


Abbildung 2.1.4. Syntheserouten für pentasubstituierte Guanidine ausgehend von Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivaten.

thylsulfat. Unter Abspaltung von Methanthiol wird nun das S-Methylthiuroniumsalz mit Aminen kondensiert.

Eine weitere Methode ist die Aktivierung eines Harnstoffderivats mit Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) und anschließender Umsetzung mit einem Amin (Abbildung 2.1.4, B). Diese von Bredecker und Bredecker beschriebene Reaktion eröffnet auch den Zugang zu sterisch anspruchsvollen Guanidinen.^[27]

Eine sehr gebräuchliche Methode zur Synthese von pentasubstituierten Guanidinen ist die von Eilingsfeld *et al.* vorgestellte Reaktion von Harnstoffderivaten mit Phosgen oder Oxalylchlorid zu Chloroformamidiniumchloriden (Vilsmeier-Salze). Durch eine Kondensationsreaktion können die so aktivierten Harnstoffderivate anschließend mit primären Aminen zu den gewünschten Guanidinverbindungen umgesetzt werden, wobei durch einen Überschuss an Amin oder der Zusatz einer Hilfsbase wie NEt_3 die Ausbeute beachtlich erhöht werden kann (Abbildung 2.1.4, C).^[28,29] Die Hilfsbase bzw. das überschüssige Amin fängt entstehende HCl ab und kann als Ammoniumchloridaddukt bei der Aufarbeitung entfernt werden.

Ebenso ist es möglich pentasubstituierte Guanidine aus tetrasubstituierten Guanidinen herzustellen. Dabei kann einerseits ein tetrasubstituiertes Guanidin mit dem gewünschten Alkyl- bzw. Arylchlorid umgesetzt werden.^[24,30,31] Hierbei treten jedoch Nebenreaktionen in Form von Eliminierungen oder Mehrfachalkylierung auf. Andererseits ist auch die Synthese von Bisguanidinverbindungen durch den Einsatz von α,ω -Dibromalkanen und zwei Äquivalenten Tetramethylguanidin möglich.^[32]

Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Alkoholen anstelle der Alkylhalogenide. Der Alkohol wird mit Hilfe von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid ($TsCl$) zum entsprechenden Tosylat $R'OTs$ umgesetzt. Anschließend erfolgt die Reaktion mit einem tetrasubstituierten Guanidin. Dies ist ein eleganter Zugang zu ungesättigten pentasubstituierten Guanidinen.^[33]

Eine letzte Synthesemöglichkeit für pentasubstituierte Guanidinverbindungen, die hier vorgestellt werden soll, besteht in der Verwendung von Isocyaniddichloriden. Hierbei werden sekundäre Amine und Isocyaniddichloride unter Abspaltung von HCl kondensiert.^[34]

Bei dieser Reaktion ist es auch möglich Azacyclopropan als sekundären Aminbaustein einzusetzen und somit Zugang zu Diguanidinen mit zyklischen Aminogruppen zu erhalten.^[35]

Trisubstituierte Guandine dagegen lassen sich nicht aus Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivaten nach den vorgestellten Methoden synthetisieren, da durch die sekundären Aminfunktionen eine Reaktion mit den Aktivierungsreagentien erfolgt. Eine effektive Methode für die Herstellung von trisubstituierten Guandinverbindungen besteht in der Reaktion von Carbodiimiden und primären Aminen (Abbildung 2.1.5).

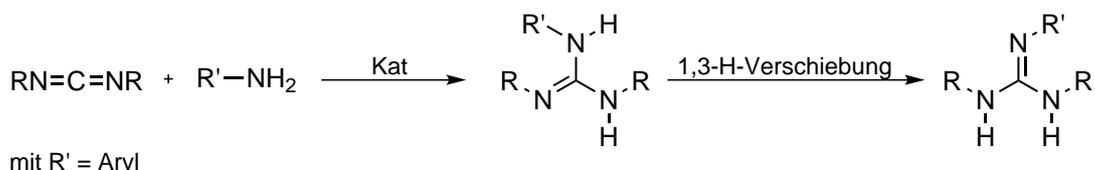


Abbildung 2.1.5. Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung von trisubstituierten Guanidinverbindungen aus Carbodiimiden und aromatischen Aminen.

Während beim Einsatz von nukleophilen Aminen eine direkte Addition des Carbodiimids erfolgt, wird bei der Verwendung von elektronenarmen Aminen, wie aromatischen Aminen, ein Katalysator benötigt.^[36] Ein gerne verwendeter Präkatalysator für diese Reaktion ist $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, da er eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besitzt und eine Reaktion an Luft ermöglicht.^[37] Ebenso eignen sich Katalysatorsysteme auf $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ -,^[38] SmI_2 -,^[39] ZnEt_2 -,^[40] MgBu_2 -,^[40] $n\text{BuLi}$ -,^[40] AlMe_3 -,^[41] AlEt_3 -^[41] und AlEt_2Cl -^[41]Basis. Aber auch durch Einsatz von Amidien Seltener Erden,^[42] Aluminium^[36] oder Lithium^[36] kann eine katalytische Guanylierung von sekundären Aminen erreicht werden. Auf die Addition eines Carbodiimids an ein sekundäres Amin mit einem aromatischen Rest folgt eine 1,3-H-Verschiebung woraus ein Guanidinisomer resultiert, das durch Konjugation der Imin-Doppelbindung mit dem Aromaten stabilisiert wird.

2.1.3 Basizität

Guanidine besitzen auf Grund der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations (Abbildung 2.1.2) eine hohe Basizität. So ist die Basizität von Guanidin mit einem $\text{p}K_b$ -Wert von 0.3^[43] in wässrigen Systemen vergleichbar mit Alkalihydroxiden. Dagegen sind andere bekannte organische Basen wie Pyridin ($\text{p}K_b = 8.77$), Triethylamin ($\text{p}K_b = 3.24$), Anilin ($\text{p}K_b = 9.42$) oder Harnstoff ($\text{p}K_b = 13.82$) deutlich schwächer.^[43] Die Einführung von mehreren Guanidingruppen in ein Molekül erhöht die Basizität im Vergleich zu Monoguanidinen signifikant und die Verbindung kann basischer als klassische Protonenschwammverbindungen (PS = *engl.*: *proton sponges*) sein.

Als klassische Protonenschwämme werden organische Diamine mit einer ungewöhnlich hohen Basizität bezeichnet. Als erste bekannte Verbindung wurde 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN, **i**) im Jahr 1968 von Alder *et al.* beschrieben (Abbildung 2.1.6).^[44] DMAN besitzt einen $\text{p}K_s(\text{BH}^+)$ -Wert von 12.1^[45,46] in H_2O bzw. von 18.2^[47] in Acetonitril.

Aldrich Chemicals Co. führte **i** unter dem Handelsnamen „Proton Sponge“ ein.^[48] Heute fallen eine Vielzahl von Verbindungen unter den Begriff Protonenschwamm (Beispiele siehe Abbildung 2.1.7).^[46,49-59]

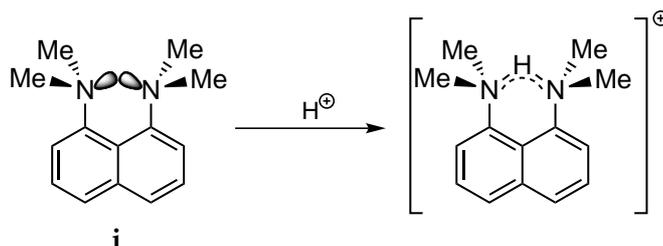


Abbildung 2.1.6. Protonierung von DMAN.

Alle Basen diesen Typs besitzen zwei Protonenakzeptoren, meist Aminogruppen, die durch räumliche Nähe zueinander in der Lage sind, bei einer Monoprotonierung intramolekulare Wasserstoffbrücken (IMHB = *engl.: intramolecular hydrogen bond*) auszubilden. Durch diese Wasserstoffbrückenbindung und ihrer Abschirmung durch hydrophobe Gruppen, besitzen PS eine niedrige Protonen-Übertragungsgeschwindigkeit.^[54] Eine Protonierung von DMAN senkt die sterische Spannung im Molekül drastisch. So kann sich durch die Ausbildung einer stabilen Wasserstoffbrücke der N···N-Abstand von 279 auf 260 pm verringern, wobei die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in die Molekülebene gedreht werden (Abbildung 2.1.6). Röntgenelektronenspektroskopische Untersuchungen des monoprotonierten Salzes von DMAN geben Hinweise auf die Ausbildung einer unsymmetrischen Wasserstoffbrücke.

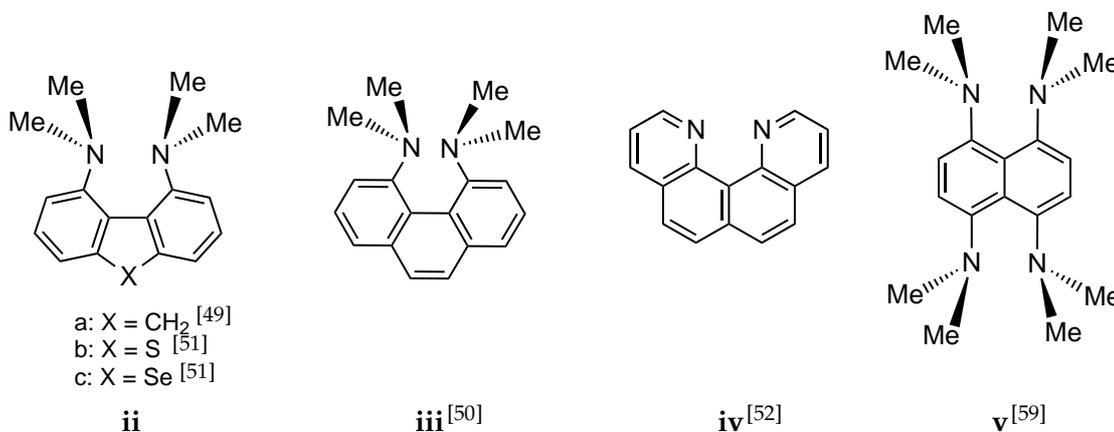


Abbildung 2.1.7. Beispiele für bekannte Protonenschwammverbindungen.

Der Austausch des Naphthalingerüsts von **i** durch ein Fluoren- oder ein Phenanthren-Grundgerüst führt zu 4,5-Bis(dialkylamino)fluoren (**ii**a) bzw. zu 4,5-Bis(dimethylamino)-phenanthren (**iii**). Die Basizität von **ii**a ist mit einem $pK_s(\text{BH}^+)$ -Werte von 12.8 in einer 35%igen DMSO/H₂O-Lösung höher als die von **i**.^[50] Als Grund hierfür kann die starke, nahezu lineare N···H···N-Wasserstoffbrücke ($\angle 178^\circ$) in (**ii**)H⁺ und der damit einhergehende kürzere N···N-Abstand (262.6 pm) angeführt werden.^[49] **iii** sollte aufgrund dieser Ergebnisse ein noch wirksamerer Protonenschwamm sein. In experimentellen Untersuchungen wurde ein N···N-Abstand von 254.4 pm gefunden. Dieser ist deutlich kürzer als bei den Naphthalin- und Fluoren-Derivaten. Jedoch wurde in einer 35%igen DMSO/H₂O-Lösung mit 11.5 ein deutlich geringerer $pK_s(\text{BH}^+)$ -Wert gefunden.^[50] Eine Erklärung für dieses Ergebnis ist die stärkere sterische Spannung in **iii** gegenüber den Verbindungen **i**

und **ii**a, die auch durch eine Protonierung nicht im gleichen Maße wie in den beiden anderen Verbindungen aufgehoben wird. So sind die aromatischen Grundgerüste in (**i**)H⁺ und (**ii**a)H⁺ annähernd planar angeordnet und die Dimethylamino-Gruppen somit so angeordnet, dass sie die IMHB nahezu nach allen Seiten abschirmen. In (**iii**)H⁺ hingegen findet durch die sterische Spannung im Molekül keine vollständige Abschirmung der IMHB statt.^[54]

Die formale Einführung von Heteroatomen in das Fluorengerüst des Protonenschwamms **ii**a führte zu den Verbindungen 1,9-Bis(dimethylamino)dibenzothiophen (**ii**b) und 1,9-Bis(dimethylamino)dibenzoselenophen (**ii**c). Die pK_s(BH⁺)-Werte liegen bei 11.9 (**ii**b) und 11.8 (**ii**c) in d₆-DMSO und somit etwas niedriger als bei der PS-Verbindung **ii**a.^[51]

Chino[7,8-*h*]chinolin (**iv**) dagegen ist ein neuer Typ der Protonenschwämme. In dieser Verbindung ist keine hydrophobe Abschirmung der Wasserstoffbrückenbindung möglich, dennoch besitzen die beiden Stickstoffatome die gleiche räumliche Anordnung wie in **i**. Der pK_s(BH⁺)-Wert von **iv** in d₆-DMSO beträgt 12.8.^[52]

1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin (**v**) ist ein sogenannter „Doppelter Protonenschwamm“, da das Molekül zwei in *peri*-Anordnung befindliche Dimethylaminogruppen-Paare besitzt. **v** kann mit HBF₄ · Et₂O zweifach protoniert werden.^[59]

Auch Guanidinverbindungen können Protonenschwammverhalten aufweisen, wenn sie zwei Guanidinfunktion in unmittelbarer räumlicher Nähe besitzen. Ein formaler Austausch der Dimethylaminoeinheiten in **i** durch Tetramethylguanidinogruppen führt dabei zu dem 2002 erstmals von Raab *et al.* synthetisierten 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin (TMGN, **viii**). Der pK_s(BH⁺)-Wert von **viii** liegt mit 25.1 in CH₃CN höher als der von DMAN (pK_s(BH⁺) = 18.2).^[25] Bei der Protonierung von **viii** wird eine nichtlineare, unsymmetrische Wasserstoffbrücke erhalten. Der N ··· N-Abstand beträgt dabei 259.3 pm. Neben der hohen thermodynamischen Basizität besitzt **viii** auch eine hohe kinetische Aktivität beim Protonenaustausch. Ein solches Verhalten konnte bei den Diaminverbindungen nicht beobachtet werden und daher werden Verbindungen wie **viii** zu den organischen Superbasen gezählt.^[60–62] Eine erste Definition für den Begriff Superbase lieferte Paul Caubère im Jahr 1993 als ein ionisches System mit mehreren Bausteinen.^[63] Somit entsteht eine Superbase durch die Vereinigung von mindestens zwei Basen. Diese besitzt andere Eigenschaften als die Basen aus denen sie sich zusammensetzt. 2009 wurde diese Definition von Tsutomu Ishikawa auf neutrale organische Basen ausgeweitet.^[62] Superbasen besitzen demnach mehrere basische Zentren und sind in der Lage eine positive Ladung über zwei oder mehr Bindungen zu delokalisieren und damit die konjugierte Säure zu stabilisieren, was mit einer erhöhten Basizität der Verbindungen einhergeht. Neben den Guanidinen werden auch Amidine, Guanidinophosphazene, Proazaphosphatrane und Phosphazene zu den neutralen organischen Superbasen gezählt.

In der organischen Synthese wichtige Vertreter der Superbasen sind die Amidine 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN, **vi**) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, **vii**), die in Abbildung 2.1.8 (*oben*) zu sehen sind. Der pK_s(BH⁺)-Wert von **vi** liegt in Acetonitril bei 23.79. Die Basizität von **vii** ist mit einem pK_s(BH⁺)-Wert von 24.33 noch etwas höher. Im Vergleich dazu sind andere in der Synthesechemie gängige neutrale organische Basen wie Pyridin (pK(BH⁺) = 12.33) und Triethylamin (pK(BH⁺) = 18.46), deutlich schwächer.^[64] Die Verbindungen **vi** und **vii** werden oft bei Dehydrohalogenierungsreaktionen eingesetzt.^[65,66] So wird z. B. DBN zur Dehydrohalogenierung bei der Vitamin A-Synthese verwendet (Abbildung 2.1.8, *unten*).^[67] Daneben finden die beiden Verbindungen Anwendung als Hilfsbasen in vielen organischen Reaktionen.^[68,69]

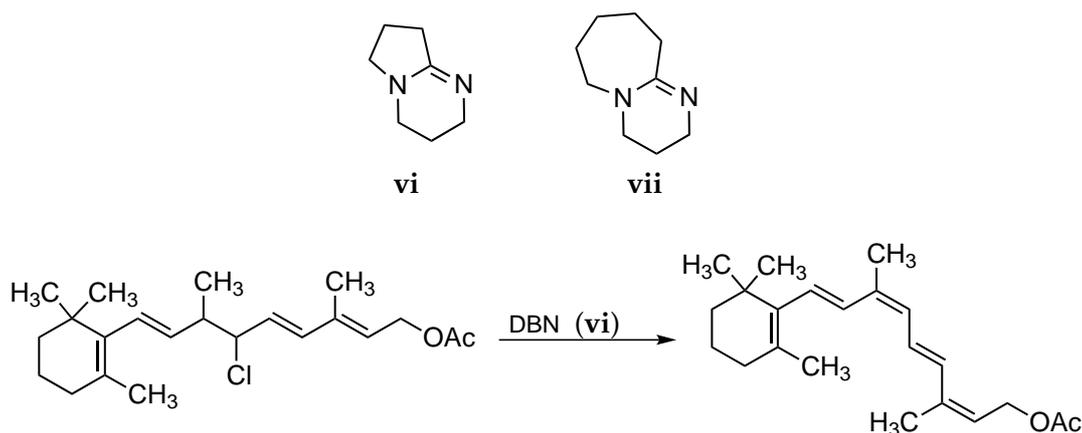


Abbildung 2.1.8. Die Basen DBN (**vi**) und DBU (**vii**) und ein Beispiel für ihren Einsatz als Dehalogenierungsreagenz.

Wie schon erwähnt zählen auch Guanidinverbindungen zu den organischen Superbasen. Eine Auswahl an Guanidinverbindungen und der berechneten $pK_s(\text{BH}^+)$ -Werte ihrer monoprotonierten konjugierten Säure ist in Abbildung 2.1.9 zu sehen. Die Abschätzungen der $pK_s(\text{BH}^+)$ -Werte erfolgte nach einer von Kovačević und Maksić entwickelten Methode mithilfe quantenchemischer Rechnungen. So wurde die lineare empirische Beziehung

$$pK_{S(\text{theor.})}^{(\text{Guanidin})\text{H}^+} = 0.4953 \cdot PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7 \quad (2.1)$$

über die Korrelation berechneter Protonenaffinitäten (PA) in CH_3CN mit experimentell bekannten $pK_s(\text{BH}^+)$ -Werten von starken Stickstoffbasen aufgestellt.^[70]

Für das bereits erwähnte Bisguanidin **viii** wird unter Verwendung von Gleichung 2.1 ein $pK_s(\text{BH}^+)$ -Wert von 25.4 erhalten.^[71] Dieser steht in gutem Einklang mit dem experimentell ermittelten Wert von 25.1 in CH_3CN .^[25] Der Austausch des Naphthalingerüsts durch einen Benzolring führt zu 1,2-Bis(N,N,N',N' -dimethylguanidino)benzol (**ix**), das 2006 von Kawahata *et al.* vorgestellt wurde.^[75] Der theoretisch ermittelte $pK_s(\text{BH}^+)$ -Wert liegt bei 24.0^[72] und ist damit etwas kleiner als bei **viii**.

Die Verbindungen 1,2,3,4-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidino)naphthalin (**x**) und 1,2,3,5-Tetrakis(N,N' -dimethyl- N',N' -diethyl)naphthalin (**xi**) besitzen vier Guanidineinheiten und wurden erstmals in unserer Arbeitsgruppe hergestellt.^[76,77] Durch DFT-Rechnungen wurden die zugehörigen $pK_s(\text{BH}^+)$ -Werte für die Monoprotonierung von **x** und **xi** berechnet, wohingegen keine experimentellen Werte bestimmt werden konnten, da die monoprotonierten Spezies nicht zugänglich waren. **x** ist mit einem $pK_s(\text{BH}^+)$ -Wert von 27.4 eine stärkere Base als **xi** mit 24.5.^[73] Eine Erklärung bietet die erhebliche Pyramidalisierung der Aminstickstoffatome, als Folge der Geometrie des Imidazolrings, die zu einem unvollständig delokalisierten π -System in der zentralen CN_3 -Einheit führt. Die geringere Mesomeriestabilisierung der konjugierten Säure wirkt sich daher auf die Basizität des Systems aus.^[78] Je nach Wahl der Säure werden die zwei- bzw. vierfach protonierten Spezies von **x** und **xi** erhalten. Dies steht im Einklang mit dem Verhalten der Benzolanaloge 1,2,3,4-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidino)benzol (**LI**) und 1,2,3,5-Tetrakis(N,N' -dimethyl- N',N' -diethyl)benzol (**LII**), die ebenfalls in unserer Gruppe synthetisiert wurden.^[79,80] Anhand kristallographischer Untersuchungen wurde in diesem Falle festgestellt, dass bei der zweifach protonierten Spezies keine IMHB vorliegen, wodurch die Verbindun-

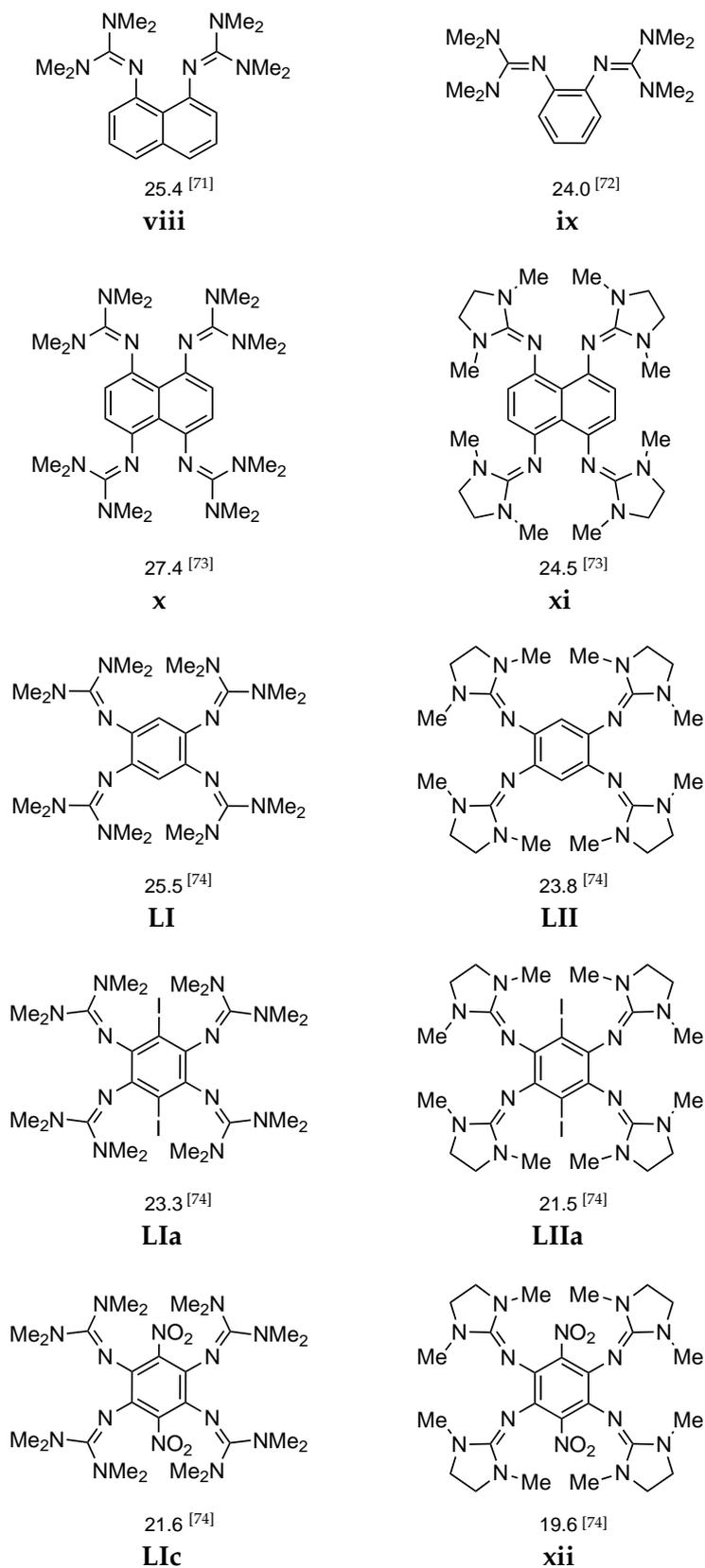


Abbildung 2.1.9. Ausgewählte Guanidine mit $pK_s(\text{BH}^+)$ -Werten in MeCN bestimmt durch DFT-Rechnungen und einer empirischen Formel von Maksić *et al.* [70–74]

gen **LI** und **LII** zwar zu den Superbasen zählen, jedoch strenggenommen keine Protonenschwämme darstellen. Mit einem $pK_s(BH^+)$ -Wert von 25.5 ist **LI** eine stärkere Base als **LII** ($pK_s(BH^+) = 23.8$).^[74] Auch der Vergleich zwischen den Naphthalin- und Benzolderivaten zeigt in Einklang mit den Befunden für die beiden Bisguanidinverbindungen **viii** und **ix**, dass die Naphthalinderivate eine höhere Basizität als Guanidinverbindungen mit einem Benzol-Rückgrat besitzen. Durch Substitution der beiden Wasserstoffatome im Benzolring von Verbindung **LI** und **LII** durch Iod sind die Verbindungen **LIa** und **LIIa** zugänglich. Auch hier ist die **LIa** mit einem $pK_s(BH^+)$ -Wert von 23.3 basischer als **LIIa** mit 21.5.^[74] Generell sind die iodierten Verbindungen **LIa** und **LIIa** weniger basisch als **LI** und **LII**. Eine Nitrierung des Benzolringes zu **LIc** und **xii** führt zu einer weiteren Senkung der Basizität. So besitzt **LIc** einen $pK_s(BH^+)$ -Wert von 21.6 in CH_3CN und **xii** einen $pK_s(BH^+)$ -Wert von 19.6.

Guanidinverbindungen finden Anwendung in basenvermittelten Reaktionen.^[61] Wichtige Vertreter sind hier die Barton-Basen (**xiv**). Eine Reihe von Pentaalkylguanidinen, die von Barton *et al.* synthetisiert wurden, dienen in der organischen Synthese als sterisch gehinderte Basen.^[81]

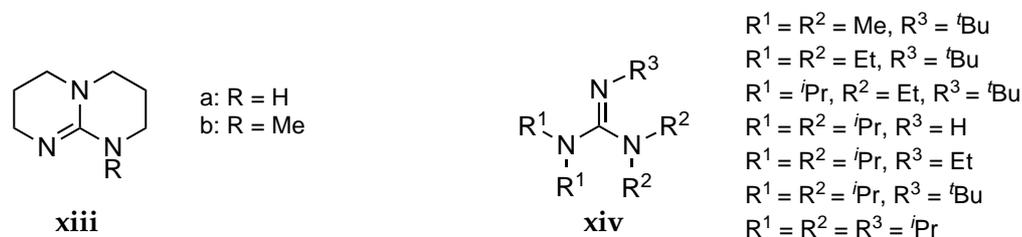


Abbildung 2.1.10. Bicyclische Guanidinbasen (**xiii**) und Barton-Basen (**xiv**).

Die bicyclischen Guanidinbasen (Abbildung 2.1.10, links) 1,2,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (hppH, **xiii**a)* und deren *N*-Methylanalogon MTBD (**xiii**b) werden in einer Reihe von Reaktionen als katalytische Basen verwendet.^[82–85]

Die Möglichkeit einer asymmetrischen Reaktionskontrolle beim Einsatz chiraler Guanidinverbindungen als Katalysatoren in organischen Reaktionen wurde 2010 von Leow und Tan in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[86]

2.1.4 Redoxaktivität

Hofmann synthetisierte 1863 das von C. Wurster und E. Schobig^[87,88] auf das Redoxverhalten gegenüber oxidierender Substanzen untersuchte *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*para*-phenylen-diamin (TMPD, **xv**). Durch chemische bzw. elektrochemische Oxidation kann **xv** in organischen Lösungsmitteln zum $TMPD^{\cdot+}$ (**xv^{·+}**) reagieren, wobei nach Abgabe eines weiteren Elektrons das Dikation **xv²⁺** (Abbildung 2.1.11) erhalten wird. Im Radikalkation **xv^{·+}** ist die positive Ladung über die beiden Stickstoffatome verteilt. „Wursters Blau“, Salze des **xv^{·+}**, wurden vielfältig untersucht.^[89,90] und auch noch heute sind diese Salze und ihre Derivate Gegenstand der Forschung.^[91–98]

Im Gegensatz zu **xv^{·+}** ist das Dikation (**xv²⁺**) in Lösung nur mäßig stabil und wird in Alkohol- oder Acetonlösungen wieder zu **xv^{·+}** reduziert.^[99] Ebenso erfolgt bei einer Anwesenheit von TMPD eine Komproportionierung zu **xv^{·+}**. Eine Stabilisierung von **xv²⁺**-

*Oder nach IUPAC-Nomenklatur: tbd (tbd = 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-en)

Lösungen kann durch Zugabe von Oxidationsmitteln wie AgBF_4 erreicht werden.^[100] Als Feststoff ist $(\text{xv})(\text{ClO}_4)_2$ unter einer Schutzgasatmosphäre stabil.

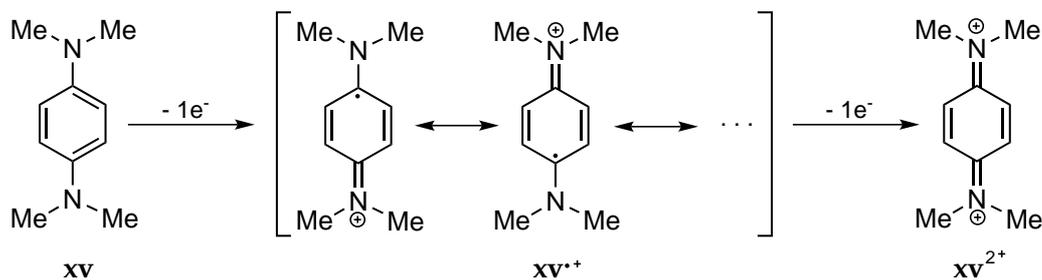


Abbildung 2.1.11. Oxidation von TMPD (xv) in zwei Einelektronenschritten zum "Semichinonimin"-Radikalkation ($\text{xv}^{\cdot+}$) und zum Chinodiimin-Dikation (xv^{2+}).

Im Zyklovoltammogramm von xv sind, wie zu erwarten, zwei Einelektronenübergänge zu sehen.^[101] Der erste Peak zeigt den Oxidationsschritt $\text{xv} \rightarrow \text{xv}^{\cdot+}$ mit einem Halbwertspotential von $E_{(1/2)}^1 = -0.286$ V. Bei einem Halbwertspotential von $E_{(1/2)}^2 = 0.309$ V folgt ein weiterer Einelektronenübergang von $\text{xv}^{\cdot+}$ zu xv^{2+} .^[101]

Werden formal zwei weitere Dimethylaminogruppen in Verbindung xv eingeführt, gelangt man zum 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol (TDMAB, xvi).^[102] Obwohl Verbindung xvi keine typischen Protonenschwammeigenschaften besitzt, kann sie jedoch leicht zwei Elektronen abgeben.^[54,103] Eine Darstellung des Dikations von xvi gelingt durch die Reaktion mit Oxidationsmitteln wie Iod, Brom oder Luftsauerstoff (Abbildung 2.1.12).

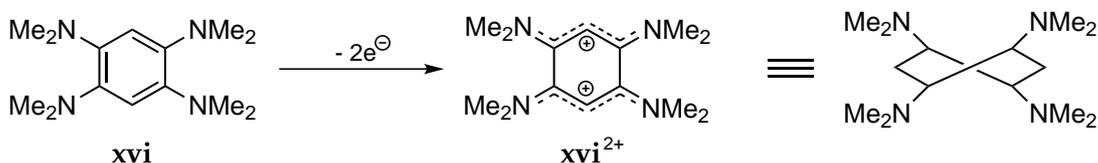


Abbildung 2.1.12. Oxidation von TDMAB (xvi) zu TDMAB^{2+} (xvi^{2+}).

Im Kation ist die Planarität des Systems aufgehoben und der Sechsring liegt in einer Twist-Anordnung vor, woraus eine weitgehend spannungsfreie Struktur resultiert. Das Zyklovoltammogramm (CH_3CN , $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{ClO}_4)$) von TDMAB zeigt einen Zweielektronenübergang ($E^{1(2)} = -0.266$ V) und einen Einelektronenübergang ($E_{\text{ox}}^3 = 1.266$ V), der dem Prozess $\text{TDMAB}^{2+} \rightarrow \text{TDMAB}^{3+}$ zugeschrieben wird.^[103] Eine Auftrennung des Zweielektronenübergangs $E^{1(2)}$ in zwei getrennte Einelektronenübergänge trat bei dieser Versuchsanordnung nicht auf. Die Existenz einer $\text{TDMAB}^{\cdot+}$ -Spezies wurde in ESR-spektroskopischen Untersuchungen niedriger Temperatur durch die Oxidation von xvi mit Iod bewiesen.^[104] Ebenfalls wurde beobachtet, dass die Radikalkationen schnell zu xvi^{2+} disproportionieren. Ein Grund für das Auftreten eines Zweielektronenübergangs anstelle zweier getrennter Einelektronenübergänge kann durch die in diesem Fall sehr geringe Potentialdifferenz der Einelektronenübergänge $\text{xvi} \rightarrow \text{xvi}^{\cdot+}$ und $\text{xvi}^{\cdot+} \rightarrow \text{xvi}^{2+}$ erklärt werden, sodass nur ein einziger Peak für zwei abgegebene Elektronen detektiert wird. Eine solche Beobachtung wird als „Potentialkompression“ bezeichnet. In einigen Fällen wird die Abgabe des zweiten Elektrons gegenüber dem ersten erleichtert, was als „invertiertes Potential“ bezeichnet wird.^[105] Bei einer Potentialinversion ist das Radikalkation nicht stabil und disproportioniert.

niert zum Edukt und dem Dikation, sodass lediglich ein Zweielektronenübergang detektiert wird.^[105] Adams *et al.* zeigten, dass eine Trennung des Zweielektronenübergangs $E^{1(2)}$ im Zyklovoltammogramm von **xvi** in zwei Einelektronenübergänge vom verwendeten Lösungsmittel und Leitsalz abhängt.^[106] In CH_2Cl_2 und dem Leitsalz $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4)$ kann eine klare Trennung in zwei Peaks erzielt werden. Wodurch gezeigt wird, dass nicht nur, wie von Evans vermutete, starke strukturelle Veränderungen des Moleküls bei der Abgabe von Elektronen eine Potentialinversion verursachen,^[105] sondern auch das verwendete Lösungsmittel bzw. Leitsalz zu einer Stabilisierung des Dikations beitragen können und somit eine Potentialinversion verursachen.^[106]

Da Guanidine stärkere Basen als Amine darstellen, sollte der Austausch der Aminogruppen durch Guanidingruppen in **xvi** zu stärkeren Elektronendonoren führen. So zeigen die Verbindungen 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (**LI**) und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol (**LII**) sowie die am aromatischen Rückgrat funktionalisierten Derivate 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-3,6-diiodbenzol (**LIa**), 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-3,6-diiodbenzol (**LIIa**) und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-3,6-dinitrobenzol (**LIc**) Redoxaktivität.

Die Zyklovoltammogramme der Verbindungen **LI**, **LII**, **LIa**, **LIIa** und **LIc** sind in Abbildung 2.1.13 dargestellt.^[74] Die Messungen wurden in einer 0.1 M Lösung von Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} durchgeführt. Die dargestellten Potentialwerte sind relativ zu Fc/Fc^+ mit einer KCl_{sat} -Kalomelelektrode (SCE = engl.: *saturated calomel electrode*) aufgenommen. In allen drei Fällen wurde ein Signal für einen Zweielektronenübergang bei negativem Potential gefunden. Eine Auftrennung des Signals in zwei Einelektronenübergänge gelang auch bei der Verwendung eines Leitsalzes mit einem größeren und schwächer koordinierenden Anion wie Bu_4NBPh_4 nicht. Zusätzlich zeigen **LI**, **LII**, **LIa** und **LIIa** bei höheren Potentialwerten einen Einelektronenübergang der die Oxidation zum Trikation zeigt. Nur im Falle von **LIc** konnte ein solches Signal nicht beobachtet werden. Dieses könnte jedoch außerhalb des durch das verwendete Lösungsmittel vorgegebenen Messfensters liegen. Die in **LIc** beobachtete Verbreiterung des Zweielektronenübergangs könnte durch unterschiedliche Geschwindigkeit des Elektronentransfers zustande kommen.

Tabelle 2.1.1. Energiewerte (E) in Volt (V) relativ zu Fc/Fc^+ aus den Zyklovoltammogrammen von **LI**, **LIa**, **LIc**, **LII** und **LIIa**.^[74]

Verbindung	Zweielektronenschritt			Einelektronenschritt		
	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$
LI	-0.71	-0.82	-0.76	0.72	0.65	0.68
LIa	-0.54	-0.64	-0.59	0.88	0.82	0.85
LIc	-0.27	-0.54	-0.41	—	—	—
LII	-0.74	-0.82	-0.79	0.70	0.62	0.66
LIIa	-0.55	-0.67	-0.61	0.82	0.75	0.79

Vergleicht man die Peakpotentiale des Oxidationspeaks (E_{red}) der drei Liganden miteinander kann man erkennen, dass **LII** das stärkste Reduktionsmittel dieser Reihe ist. Die Elektronendonorstärke der aufgeführten Liganden nimmt demnach in der Reihenfolge **LII** > **LI** > **LIIa** > **LIa** > **LIc** ab.

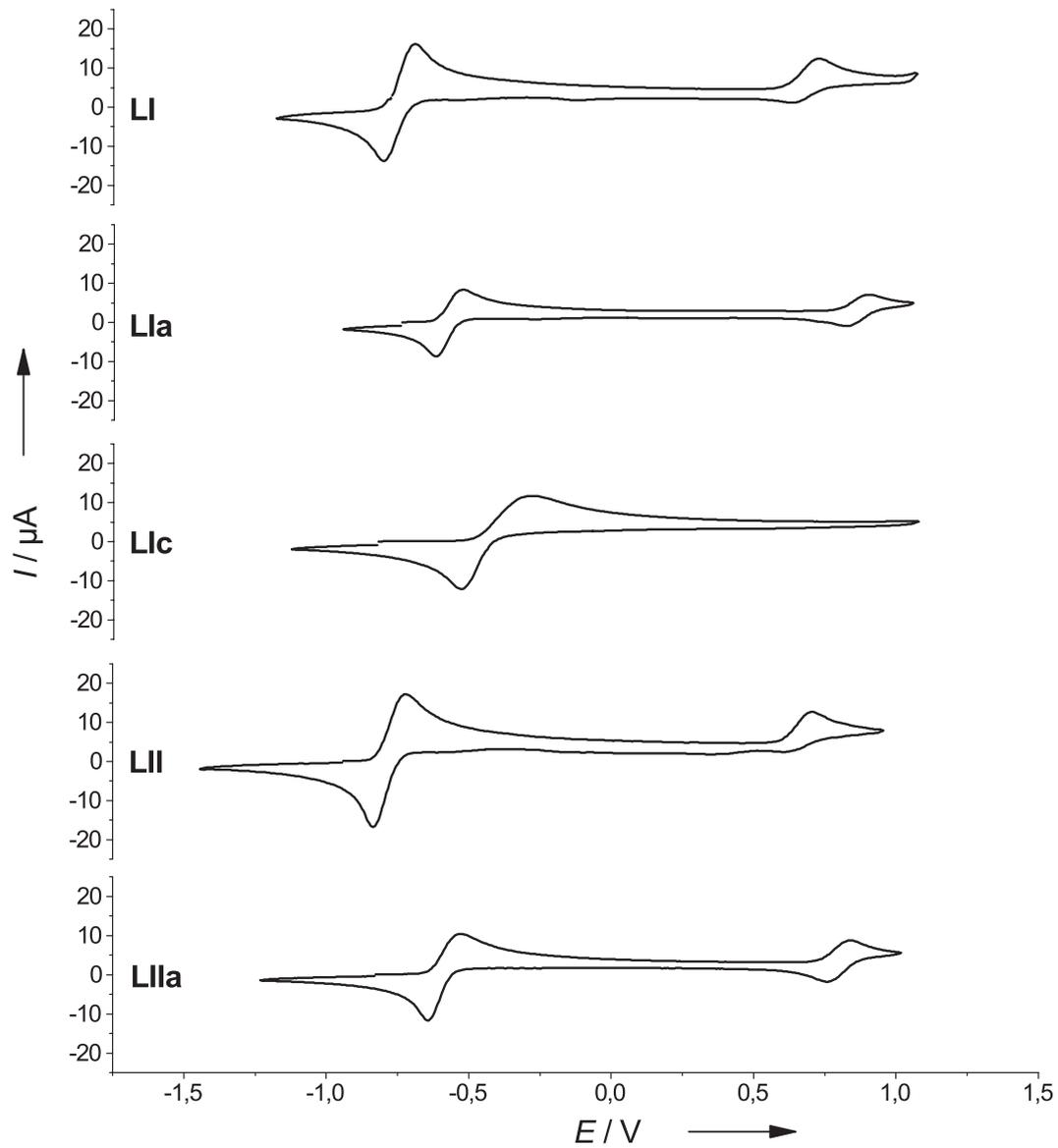


Abbildung 2.1.13. Zyklovoltammogramme der Liganden LI, LIa, LIc, LII und LIIa in CH_2Cl_2 (0.1 M $(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, SCE, 100 mV s^{-1}).^[74]

Diese fünf zykovoltammetrisch untersuchten Guanidinverbindungen sind Vertreter der neuen Klasse der guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA). GFA besitzen neben einem aromatischen System, das als Elektronenreservoir dient, mindestens zwei Guanidingruppen in *ortho*-Stellung. Solche Verbindungen stellen starke Elektronendonoren dar und sind redoxaktive Liganden. Einige Vertreter der GFA aus unserer Arbeitsgruppe sind in Abbildung 2.1.15 dargestellt. Die beiden bestuntersuchten GFA sind **LI** und **x**. Daneben sind auch Verbindungen in denen Pyridin (**xxi**), Binaphthalin (**xxii**), Perylen (**xxiii**), Phenazin (**xxiv**), Fluoren (**xxv**) oder Triphenylen (**xxvi**) als aromatisches Rückgrat fungieren bekannt.^[11]

GFA stellen auf Grund ihrer Eigenschaften interessante Verbindungen für Katalyse und Materialwissenschaften dar. Eine Oxidation dieser Verbindungen führt zu einem ausgedehnten π -System über das die positive Ladung delokalisiert werden kann. Aus diesem Grund weisen GFA niedrigere Oxidationspotentiale auf und die Oxidation ist vollständig reversibel.

Guanidine sind in der Lage starke Metall-Ligand-Bindung aufzubauen. Anhand von Ladungsdichte-Untersuchungen wurde gezeigt, dass sowohl σ - als auch π -Beiträge vorliegen.^[107] Diese starken Bindungen stellen sicher, dass auch nach einer Oxidation, die den Lewisbasencharakter der GFA senkt, eine Koordination an ein Metallatom erfolgen kann. Durch Einführung von Substituenten im aromatischen Grundgerüst wie z. B. in den Verbindung **LIa** und **LIc** können die HOMO- und LUMO-Energien auf einfache Weise modifiziert werden.

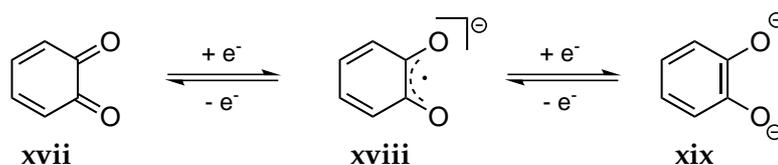


Abbildung 2.1.14. Redoxaktivität von *ortho*-Chinon.

Bei aromatischen Guanidinverbindungen wird oftmals die Möglichkeit eines „nicht-unschuldigen“ (engl: „*non-innocent*“) Charakters diskutiert. Der Begriff „nicht-unschuldig“ wurden im Jahr 1966 von Jørgensen geprägt.^[108] Demnach sind Liganden unschuldig, wenn sie eine Bestimmung der Oxidationsstufe des Zentralatoms zulassen. Liganden können nicht per se „unschuldig“ sein, aber „unschuldiges“ Verhalten bei dem Zusammenspiel zwischen Metall und Ligand in einem bestimmten Komplex zeigen. In biologischen Prozessen ist ein solches Verhalten oftmals beobachtet und beschrieben worden.^[7,109–112] Eine Vielzahl von redoxaktiven Verbindungen, die potentiell „nicht unschuldiges“ Verhalten zeigen, sind neutral oder anionisch wie z. B. das in Abbildung 2.1.14 gezeigte System *ortho*-Chinon (**xvii**) / *ortho*-Semichinolat (**xviii**) / Brenzcatechinolat (**xix**).^[113] Dagegen sind in der Literatur nur wenige kationische Liganden bekannt, die redoxaktives Verhalten zeigen. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist das 3,3'-Diazamethylviologen.^[10] Da Guanidine nach einer erfolgten Oxidation als Kationen vorliegen, könnten sie neue Wege in der Synthesechemie eröffnen, die mit bekannten redoxaktiven Liganden nicht zu verwirklichen sind.

Prinzipiell lässt sich sagen, dass eine Verbindung nur dann „nicht-unschuldiges“-Verhalten zeigen kann, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt werden können. So müssen Liganden die ein „nicht unschuldiges“ Verhalten zeigen bei niedrigen Potentialen oxidierbar sein. Die Oxidation sollte dabei reversibel verlaufen und die Verbindung sollte in neutraler

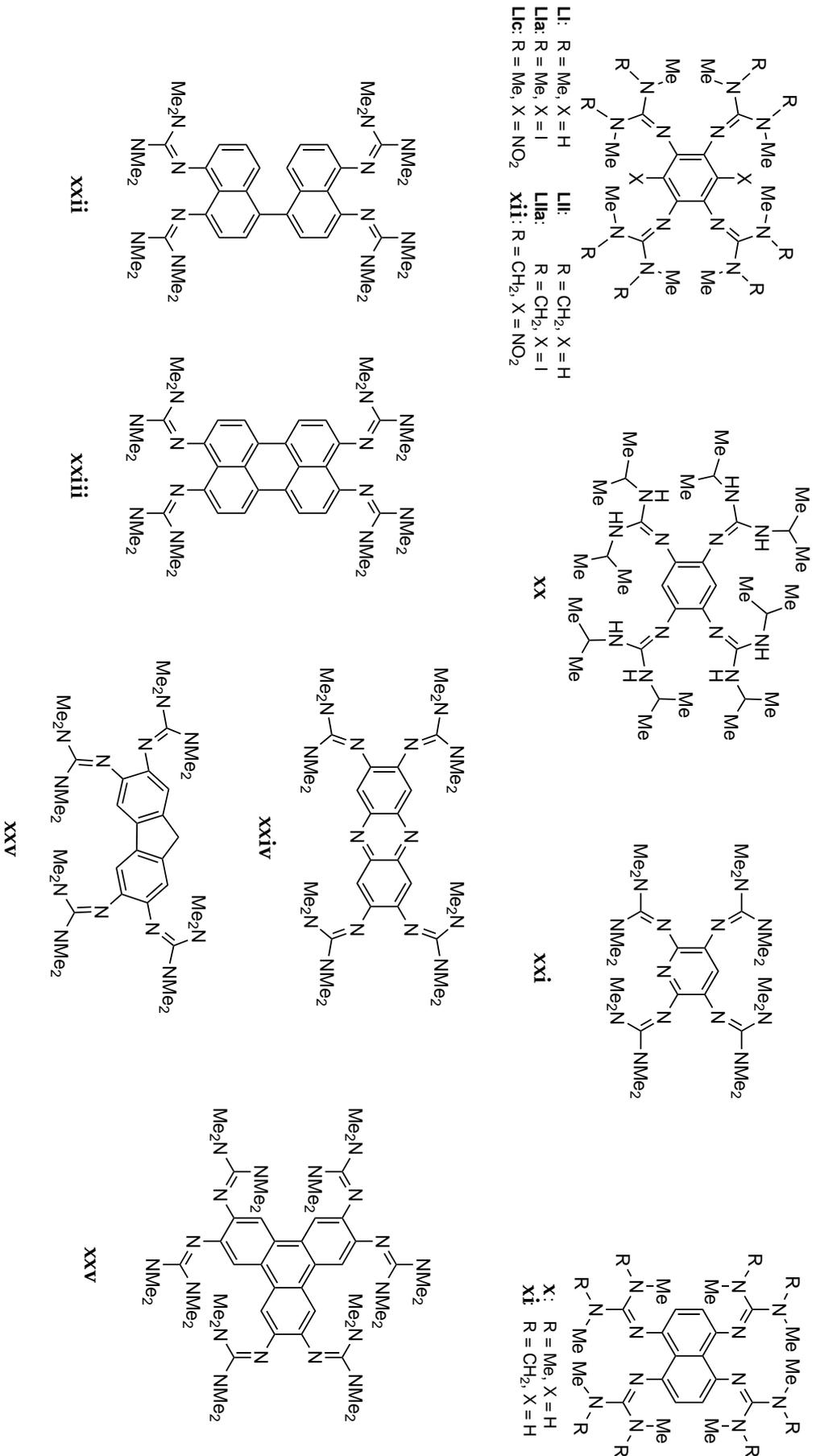


Abbildung 2.1.15. Auswahl an verschiedenen guandfunktionalisierten Aromaten (GFA). [11]

Form und als Mono- und Dikation zugänglich sein. Eine Feinabstimmung der HOMO- und LUMO-Energien der Verbindung sollte möglich sein. Zuletzt sollte der Ligand in der Lage sein, sich in allen auftretenden Oxidationsstufen an Metalle zu koordinieren. Alle diese Bedingungen werden von den redoxaktiven GFA erfüllt.

2.1.5 Komplexe mit Guanidinen

Guanidine eignen sich aufgrund ihrer sterischen sowie elektronischen Flexibilität und der Vielfalt der möglichen Koordinationsmodi zur Komplexierung von Metallen aus allen Bereichen des Periodensystems.^[12] Im Jahre 1965 wurden von Longhi und Drago die ersten Übergangsmetallkomplexe mit Tetramethylguanidin (tmg, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}=\text{NH}$) und Kobalt(II)-, Chrom(III)-, Kupfer(II)-, Nickel(II)-, Palladium(II)- und Zink(II)-Salzen synthetisiert.^[114] Die Entwicklung der Koordinationschemie der Guanidine schritt jedoch nur langsam voran. Ein möglicher Grund hierfür stellte wahrscheinlich die hohe Basizität der Guanidine im Vergleich zu anderen Stickstoffverbindungen wie Amine, Amidine und Harnstoffe dar.^[115] Durch die zunehmende Bedeutung der gezielten Synthese von Metallkomplexen mit erwünschten Eigenschaften durch Variation der Liganden gewannen die Guanidine in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Die Lewis-Basizität des Iminstickstoffatoms, und damit auch die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten der Guanidinkomplexe, ist durch die Wahl der Substituenten an der Guanidineinheit variierbar.^[115]

Guanidinverbindungen koordinieren an Metallatome fast ausnahmslos über das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffatoms, was auf die weitaus geringeren sterischen Beschränkungen im Vergleich zu den Aminstickstoffen zurückzuführen ist. Nur im Falle des Tetramethylureaazin und seinem Analogon aus Dimethylethylharnstoff, die in der Arbeitsgruppe Himmel synthetisiert wurden, ist wie bei dem Zinkchlorid-Komplex **xxiv** (Abbildung 2.1.17) eine Beteiligung der Aminstickstoffatome an der Koordination zu beobachten.^[116]

Durch die Variabilität der Guanidinfunktion sind eine Vielzahl an zyklischen und azyklischen Guanidinverbindungen bekannt, die als monodentate aber auch als chelatisierende Liganden fungieren können. Dabei kann eine Komplexierung sowohl an Neutralliganden als auch an Guanidiniumkationen oder an anionische Guanidinate erfolgen. In Abbildung 2.1.16 und 2.1.17 sind einige Beispiele für zyklische und azyklische Guanidinkomplexe aufgeführt.

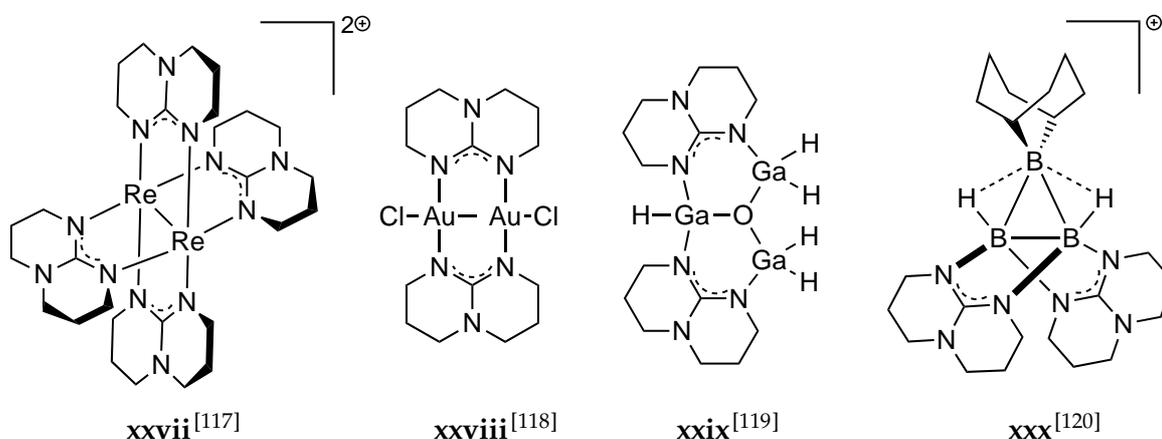


Abbildung 2.1.16. Auswahl an mehrkernigen Komplexen mit dem cyclischen Guanidinat hpp^- .

Bedingt durch das starre Grundgerüst der zyklischen Guanidinverbindungen zeigt die Koordinationschemie von zyklischen Guanidinverbindungen gegenüber den azyklischen einige Besonderheiten. Die Stickstoffatome sind im hppH-Gerüst fixiert, wodurch eine Rotation um die C–N_{Amin}-Bindung verhindert wird. Daneben können die Wasserstoffatome der Aminogruppen bei einer Komplexbildung auf Grund ihrer günstigen Position leicht intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen. Einer der wichtigsten Vertreter der zyklischen Guanidinverbindungen ist das bereits erwähnte 1,2,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (**xiii**), das in der Lage ist sowohl als Neutralligand aber auch als Guanidinat bzw. Guanidiniumkation koordinative Bindungen einzugehen. Die Koordinationschemie des hpp⁻ wurde von Cotton *et al.* ausgiebig untersucht. Dabei gelang die Synthese von zweikernigen Metallkomplexen mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen in denen zum Teil unerwartet kurze Metall-Metall-Bindungsabstände beobachtet werden können.^[117,121–131] Die Verbindung Re₂(hpp)₄²⁺ (**xxvii**) besitzt mit einem Re–Re-Abstand von 2.1562 Å den kürzesten beobachteten Abstand zwischen zwei Re^{VI}-Atomen (Abbildung 2.1.16).^[117] John P. Fackler Jr. gelang die Synthese des dinuklearen Gold(II)-Komplexes [Au₂(hpp)₂Cl₂] (**xxviii**) der mit 2.4752 Å den bisher kürzesten bekannten Gold-Gold-Abstand aufweist (Abbildung 2.1.16).^[118] In der Arbeitsgruppe Himmel wurden Platin-,^[132] Gallium-,^[119,133,134] Zink-^[135] und Borkomplexe^[120,136–147] mit bityklischen Guanidinliganden hergestellt. Mit hpp⁻ können nicht nur dinukleare Komplexe erhalten werden; auch mononukleare Komplexe^[132] oder mehrkernige Verbindungen sind bekannt. Ein Beispiel hierfür ist die trinukleare Galliumverbindung **xxix** in Abbildung 2.1.16.^[119] Im Jahr 2011 konnte erstmals durch hpp⁻-Einheiten ein B₃H₆⁺-Analogon (**xxx**, Abbildung 2.1.16) stabilisiert werden, das vollständig charakterisiert werden konnte.^[120]

Auch azyklische Guanidinverbindungen können in vielfältiger Weise auftreten. So sind die Verbindungen **xxxi**^[148] und **xxxii**^[149] zwei Beispiele für monodentate Guanidinliganden. Während bei **xxxi** am Komplex nur eine Guanidineinheit beteiligt ist, erfolgt bei dem Kobalt-Komplex **xxxii** eine Koordination von zwei Guanidineinheiten an das Metallatom. Insgesamt sind die Metallatome der beiden Verbindungen jeweils vierfach koordiniert. Mit dem tripodalen Liganden (TMG)₃tren wurden erfolgreich Fe^{II}-, Mn^{II}- und Zn^{II}-Komplexe (**xxxiii**) synthetisiert.^[150] Eine wichtige Rolle in der Komplexchemie der Guanidine spielen bidentate Liganden. Die Verbindungseinheit zwischen den beiden Guanidineinheiten kann wie in den Komplexen **xxv**^[32,151] aliphatisch sein, aber auch über eine aromatische Einheit wie in den Komplexen **xxvii**^[107,152,153] erfolgen. In der Arbeitsgruppe Himmel sind eine Vielzahl an Komplexen mit Bis- und Tetrakisguanidinverbindungen entstanden. Eine Auswahl ist in Abbildung 2.1.17 gezeigt.^[13,14,74,76,77,107,116,152–156,158–163] Es ist ersichtlich, dass sowohl neutrale als auch dikationische Guanidinverbindungen in der Lage sind Komplexe mit Haupt- und Nebengruppenmetallen zu bilden.

Durch das Einführen einer 2,6-Dimethylpyridin-Einheit als Spacereinheit zwischen zwei tmg-Gruppen entsteht ein dreizähliger Ligand, wie in Verbindung **xxxvi** ersichtlich ist tridentat über die beiden Iminstickstoffe sowie Pyridinstickstoff an das Nickelatom koordiniert.^[107] Auch gelang es Komplexverbindungen mit chiralem Rückgrat (**xxxviii**) zu erhalten.^[154]

Die schon in Kapitel 2.1.4 erwähnten guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) sind in der Lage mit vielen Übergangsmetallen Komplexe einzugehen (**xxxix–xliii**). Die redoxaktiven GFA besitzen eine interessante Koordinationschemie, da sie in der Lage sind sowohl als Neutralligand, wie in den Komplexen **xl**^[13,155] und **xlii**^[156], als auch in kationischer Form, wie in den Verbindungen **xxxix**^[76] und **xli**^[13], eine Koordination einzugehen. Auf die Koordinationschemie von GFA mit Kupfer- und Silberverbindungen wird in den Kapi-

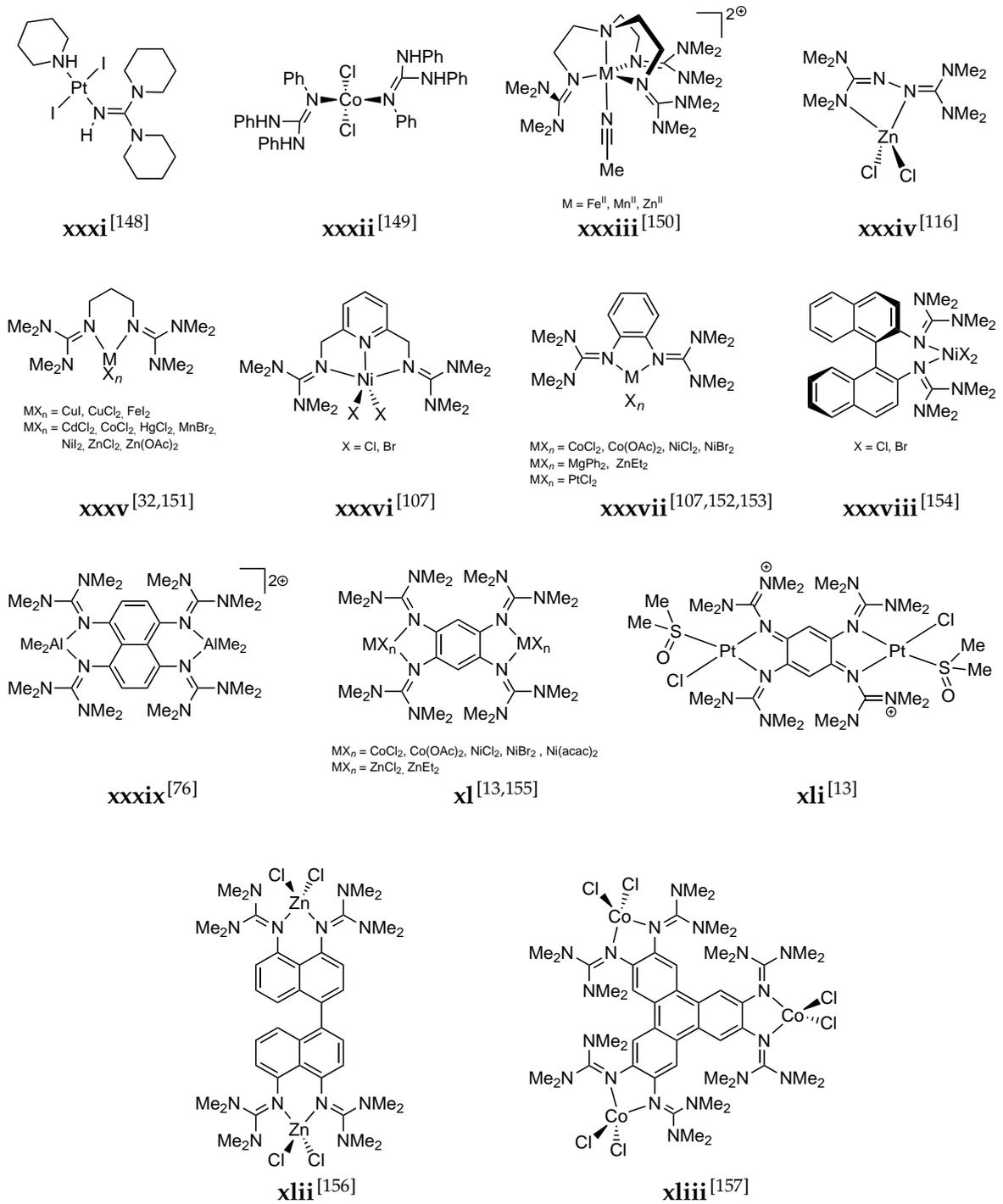


Abbildung 2.1.17. Eine Auswahl an Komplexen mit verschiedenen azyklischen Guanidinliganden.

teln 2.2 und 2.3 genauer eingegangen. Mittlerweile sind auch Hexakisguanidinkomplexe, wie der trinukleare Kobalt(II)-Komplex **xliii**, bekannt.^[157]

2.2 Kupfer in Komplexen

Kupfer (lat. *Cuprum*) ist ein rot-metallisch glänzendes Element der Gruppe 11 des Periodensystems und besitzt im Grundzustand $3d^{10} 4s^1$ -Konfiguration. Der Name leitet sich von *aes cyprum*, also „Erz von der Insel Zypern“ ab. Kupfer zählt zu den Münzmetallen, ist ein Halbedelmetall mit einer hohen spezifischen und thermischen Leitfähigkeit. Daher wird es gerne für elektrische Leitungen und Spulen verwendet, aber auch in Schmuck, Besteck, Musikinstrumenten und Münzen oder als Dachbedeckung wird Kupfer eingesetzt. Kupfer ist ein wichtiger Bestandteil bedeutender Legierungen wie Bronze, Messing und Neusilber. Auch in den Euromünzen werden Kupferlegierungen wie „Nordisches Gold“ (89 % Cu, 5 % Al, 5 % Zn) für die goldfarbenen Münzen und eine Kupfernickel-Legierung für die silberfarbenen Anteile verwendet. Kupfer spielt in der Biochemie als Bestandteil vieler Enzyme eine große Rolle und ist aus diesem Grund ein essentielles Spurenelement. So ist Kupfer neben Eisen Bestandteil der Cytochrom-*c*-Oxidase, welche den letzten Schritt der Atmungskette katalysiert.^[164] Ein anderes bekanntes Beispiel für ein kupferhaltiges Protein ist der für den Sauerstofftransport wichtige Blutfarbstoff Hämocyanin, der bei Weichtieren und Gliederfüßlern vorkommt.

In der Koordinationschemie spielen sowohl Kupfer(I), als auch Kupfer(II) eine wichtige Rolle. Die Oxidationsstufen +III und +VI sind weitaus seltener vertreten.^[165,166] Zu den ersten beschriebenen Kupfer(IV)-Komplexen zählt das $Cs_2[CuF_6]$, das aus anfloriertem CsCl und $CsCuCl_2 \cdot 2H_2O$ im Autoklaven mit Fluor bei 400° hergestellt werden kann. Die orangefarbenen Kristalle sind paramagnetisch ($3d^7$) und zersetzen sich an Luft und in Wasser.^[167] Mittlerweile sind weitere Beispiele für Kupfer(IV)-Komplexe bekannt.^[168]

Für Kupfer(III)-Komplexe hingegen sind mehr Beispiele als für Kupfer(IV)-Komplexe zu finden.^[169] Mit seiner d^8 -Konfiguration ist Cu^{III} normalerweise diamagnetisch, es sind jedoch auch einige paramagnetische Komplexe bekannt. Ein klassisches Beispiel für einen paramagnetischen Cu^{III} -Komplex ist $K_3[CuF_6]$,^[170,171] daneben ist auch ein Kupfer(III)-Komplex mit einem oktaedrischen CuS_6 -Koordinationspolyeder^[172] mit ebensolchen Eigenschaften bekannt. Kupfer(III)-Komplexe sind vor allem wegen ihrer Rolle in biologischen Systemen von Interesse, da sie Zwischenstufen bei enzymatischen und nichtenzymatischen Reaktionen darstellen. Eine biologisch wichtige Reaktion ist die Sauerstoffspeicherung. Hierbei spielen Systeme mit einem $[Cu_2O_2]^{2+}$ -Kern, der entweder als $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)- (P-core Komplex) oder als eine Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Spezies (O-core Komplex) aufgefasst werden können, eine wichtige Rolle (Abbildung 2.2.1).^[173]

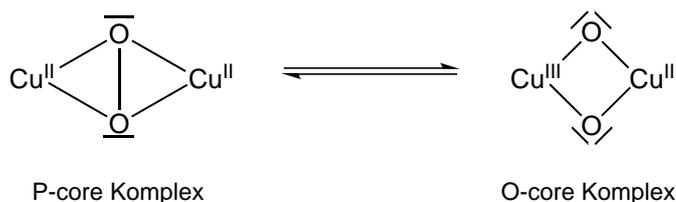


Abbildung 2.2.1. Isomere Zustände von Peroxo- und Bis(μ -oxo)dikupfer-Systemen.

Die Wahl des Stickstoffdonorligands entscheidet, ob bei der Reaktion mit O_2 ein P- oder O-core Komplex entsteht.^[174] Auch Guanidine spielen als Liganden für Modellkomplexe zur Aufklärung des Tyrosinase-Mechanismus eine Rolle. So sind Guanidinverbindungen in der Lage Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Komplexe (Abbildung 2.2.2) zu stabilisieren.^[175–177]

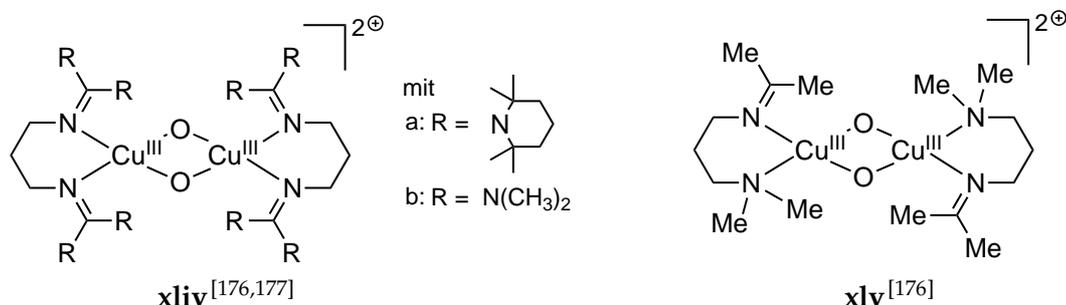


Abbildung 2.2.2. Bekannte Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Guanidinkomplexe.

Bei tiefen Temperaturen wurden die Komplexe **xliv** und **xlv** synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Der Komplex **xliva** ist dabei in Lösung bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil.^[177]

Weitaus bekannter sind Kupfer-Komplexe in denen das Metall in der Oxidationsstufe +I vorliegt. Kupfer(I) besitzt die Elektronenkonfiguration $3d^{10}$ und ist somit diamagnetisch. Kupfer(I) ist in wässriger Lösung nicht stabil und unterliegt der langsamen Oxidation zu Kupfer(II). In Kupfer(I)-Guanidinkomplexen bevorzugt es niedrige Koordinationszahlen und es bilden sich meist trigonal-planare (KZ = 3),^[178–180] aber auch lineare (KZ = 2) Komplexe^[181] aus.

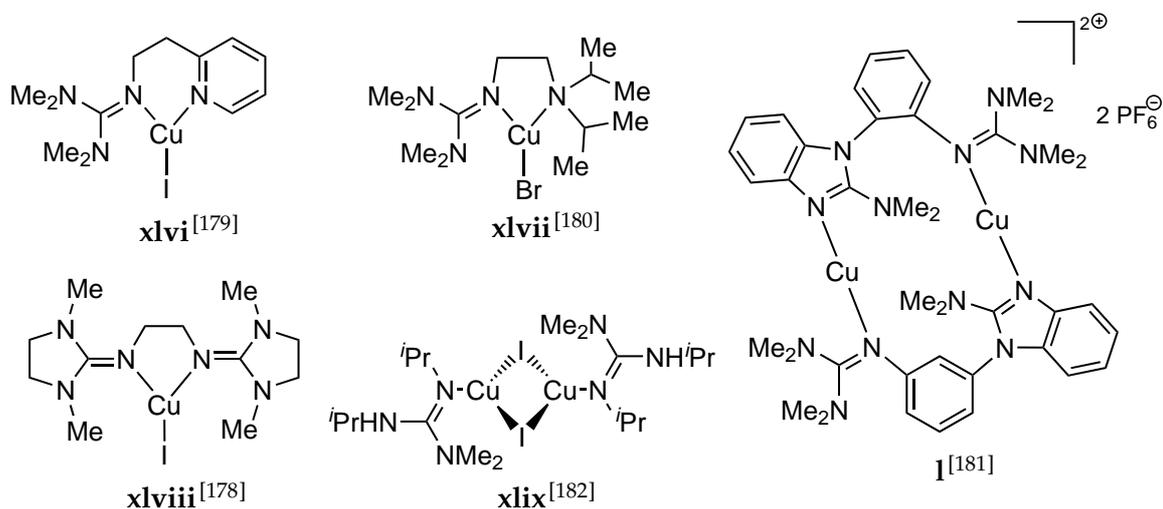


Abbildung 2.2.3. Auswahl an Kupfer(I)-Komplexen mit Guanidinliganden.

In den Verbindungen **xlvi** und **xlvi** liegt das Cu^I -Atom dreifach koordiniert vor. Hierbei fungiert das Guanidinmolekül als zweizähliger Chelatligand, wobei eine Koordinationsstelle von dem N_{imin} -Atom und die andere vom Pyridin- bzw. Diisopropylaminstickstoff eingenommen wird. Die verbleibende Koordinationsstelle am Kupferatom besetzt ein Halogenidion (Abbildung 2.2.3, links oben).^[179,180] Komplexe wie **xlvi** wurden auf ihre

Eignung als Katalysatoren für ATRP (engl.: *atom transfer radical polymerisation*) untersucht. Durch Umsetzung von Metallsalz und Ligand im Verhältnis 1:2 konnte in situ eine katalytisch aktiven Spezies **li**, wie in Abbildung 2.2.4 dargestellt, erzeugt werden, die eine ATRP von Styrol ermöglicht.^[180]

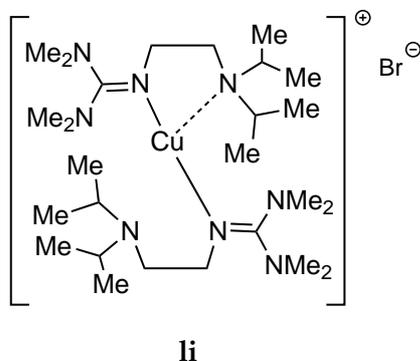


Abbildung 2.2.4. Beispiel für ein katalytische aktives Kupfer(I)-guanidinsystem für die ATRP.

In Komplex **xlvi** (Abbildung 2.2.3, *links unten*) fungiert ein Bisguanidin als zweizähniger Ligand wobei er jeweils über die Iminstickstoffatome koordiniert.^[178] Auch hier bindet ein Halogenidion an die dritte Koordinationsstelle am Kupfer(I)-Ion. Im dinuklearen Kupfer(I)-Komplex **xlxi** (Abbildung 2.2.3, *mitte unten*) sind jeweils ein Iminstickstoffatom und zwei Iodliganden an die Kupferatome koordiniert.^[182] Beide Kupferatome sind verzerrt trigonal-planar koordiniert und die Cu₂I₂-Einheiten bilden einen Metallzyklus. Dagegen sind die Kupfer(I)-Ionen in dem dinuklearen Komplex **l** (Abbildung 2.2.3) nur zweifach koordiniert. Durch die Komplexierung bildet sich ein 14-gliedriger Heterozyklus aus, in welchem die Kupfer(I)-Ionen nahezu linear koordiniert sind.^[181]

Auch mit bizyklischen Guanidinen sind Kupfer(I)-Komplexe bekannt. So führt eine Umsetzung von hppH mit Kupfer(I)-Salzen zu mononuklearen Verbindungen vom Typ **lii** (Abbildung 2.2.5, *links*).^[183] Ebenso ist es möglich mit Kupfer(I)-halogeniden zu einem anionischen Komplex (**liii**) zu gelangen. Hierbei sind ein Stickstoffatom und zwei Halogenidionen trigonal-planar an das Kupfer(I)-Zentrum gebunden. Über die Halogenide bildet sich eine Wasserstoffbrückenbindung zum Guanidiniumkation aus (Abbildung 2.2.5, *rechts*).^[184]

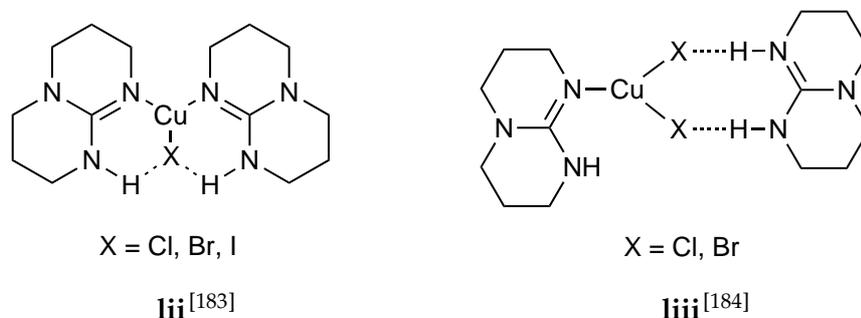


Abbildung 2.2.5. Mononukleare Kupfer(I)-Komplexe mit dem bizyklischen Guanidinliganden hppH (**lii**).

Dinukleare Kupferkomplexe mit Bisguanidinliganden (**liv**, Abbildung 2.2.6) sind für biologische Systeme interessant, da sie bei einer Umsetzung mit O₂ bei Temperaturen von –80 °C zu den bereits erwähnten Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Komplexen führen können.^[175]

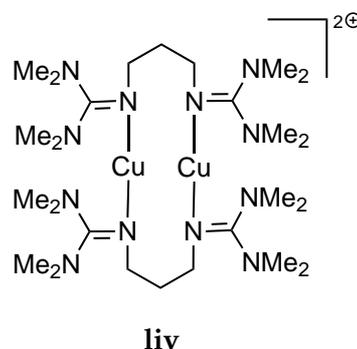


Abbildung 2.2.6. Beispiel für einen dinuklearen Kupfer(I)-Komplex mit Bisguanidinliganden.

Auch Kupferkomplexe mit tripodalen Liganden wie **lv(Cl)** und **lv(ClO₄)** wurden erfolgreich synthetisiert.^[185] Im Jahr 2006 zeigten Würtele *et al.* mit **lv(SbF₆)**, dass solche Verbindungen bei tiefen Temperaturen in der Lage sind Disauerstoff reversibel zu koordinieren (Abbildung 2.2.7).^[186] Das trigonal-pyramidale [Cu(TMGe₃tren)]⁺-Ion bildet bei tiefen Temperaturen mit molekularem Sauerstoff ein relativ stabiles 1:1-Cu/O₂-Addukt. Durch Stopped-Flow Untersuchungen konnte die Abwesenheit eines 2:1-Cu/O₂-Addukts sichergestellt werden.^[187]

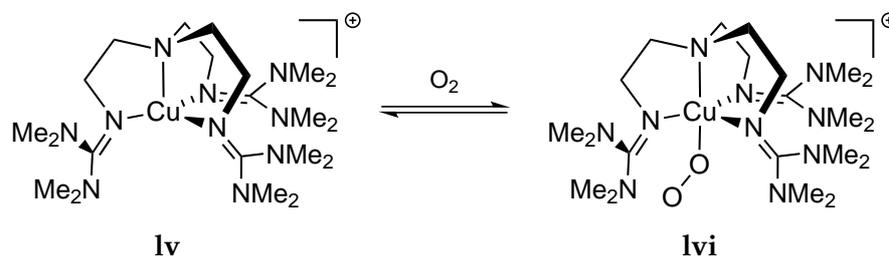


Abbildung 2.2.7. Reversible Bindung von O₂ an [Cu(TMGe₂tren)]⁺.^[186]

Des Weiteren sind Kupfer(I)-Komplexe mit redoxaktiven GFA bekannt. So gelang die Kristallisation der **LI**-Komplexe [(**LI**)(CuCl)₂] (**lviiia**),^[188] [(**LI**)(CuBr)₂] (**lviiib**), [(**LI**)(CuI)₂] (**lviiic**)^[14] und [(**LI**)(CuCN)₂] (**lviiid**) (Abb. 2.2.8, **lvii**).^[188] Mit **LIc** gelang ferner die Synthese des Kupferiodidkomplexes **lviii**.^[74] Auch mit dem Liganden **xxi**, bei dem das aromatische Rückgrat aus einem Pyridinring besteht, konnten dinukleare Kupfer(I)-Komplex mit Br[–], I[–] und CN[–]-Anionen hergestellt werden.^[162] Kupfer(I)-Komplexe **lx** mit dem Liganden **x** sind in Abbildung 2.2.8 abgebildet. Des Weiteren sind in der Literatur Komplexe mit CuBr und CuI bekannt.^[76] Die Kupferzentren der Komplexe **lvii** - **lx** sind verzerrt trigonal-planar koordiniert. Im Falle von **lx** führt die Zugabe eines Oxidationsmittels zur Zerstörung des Komplexes, während sich bei den Komplexen mit **LI** entweder Kupfer(II)-Komplexe oder Koordinationspolymere ausbilden.

Durch den Einsatz von Guanidin-Thiolat-Hybridliganden können nicht nur Kupfer(I)-Komplexe gebildet,^[189] sondern auch gemischtvalente Kupfer(I)-Kupfer(II)-Komplexe stabilisiert werden.^[189,190] Im Cu(I/II)-Thiolatkomplex (**lxi**) sind die Kupfer(I)- und Kupfer(II)-

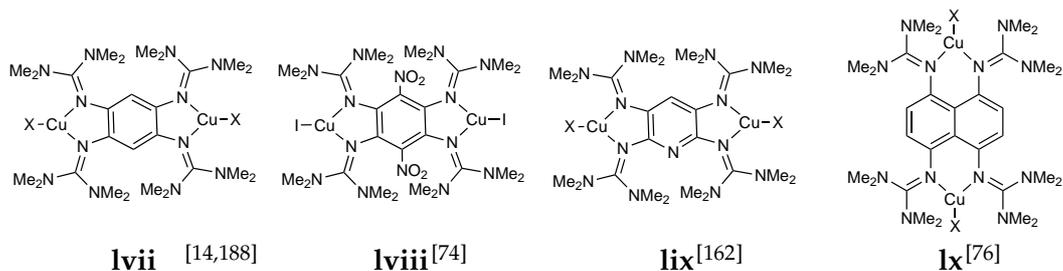


Abbildung 2.2.8. Verschiedene Kupfer(I)-Komplexe mit GFA-4-Liganden (**Ivii**; X = Cl, Br, I, CN; **Iix**; X = Br, I, CN; **Ix**: X = Br, I).

Atome in verzerrt tetraedrischer Geometrie von jeweils einem Guanidin-Stickstoffatom und drei Schwefelatomen koordiniert (Abbildung 2.2.9).^[190] Das Cu_6S_6 -Skelett von **Ixi** besitzt sechs chemisch identische μ_3 -Thiolatbrücken und annähernd planare Cu_2S_2 -Einheiten. Solche Komplexe mit Cu_2S_2 -Rauten können dem Nachbau biologischer Kupferzentren wie das Cu_A -Zentrum der Cytochrom-*c*-Oxidase oder der N_2O -Reduktase^[191,192] dienen.

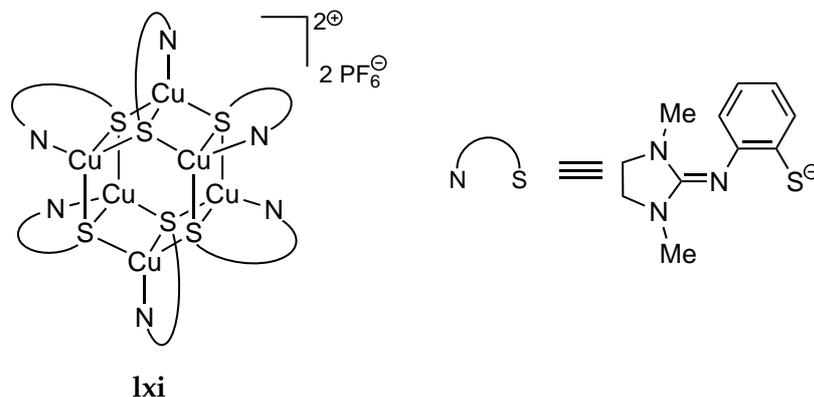


Abbildung 2.2.9. Beispiel für einen gemischtvalenten Kupferthiolatkomplex.^[190]

Kupfer(II) ist auf Grund seines ungepaarten Elektrons paramagnetisch. Kupfer(II)-Komplexe sind meist quadratisch-planar oder auf Grund des Jahn-Teller-Effektes tetragonal-verzerrt oktaedrisch koordiniert. Abbildung 2.2.10 zeigt verschiedene Kupfer(II)-Guanidin-Komplexe.

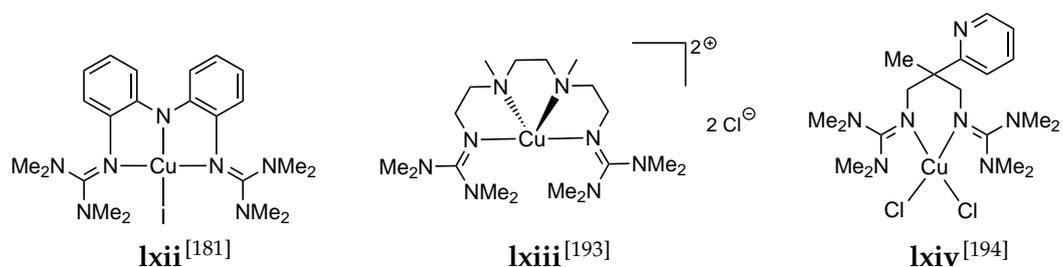


Abbildung 2.2.10. Beispiele für Kupfer(II)-Guanidinkomplexe.

Die Oxidation von CuI bei Verwendung eines guanidinofunktionalisierten Diphenylamin-Derivats führt unter Wasserstoffabspaltung zu Verbindung **Ixii**. Der Ligand nimmt

dabei mit den beiden Iminstickstoffen der Guandingruppe und dem Aminstickstoff der Diphenyleinheit drei Koordinationsstellen des Kupfer(II)-Atoms ein. An der verbleibenden vierten Koordinationsstelle ist Γ^- koordiniert.^[181] Im kationischen Komplex **Ixiii** werden alle vier Koordinationsstellen vom vierzähligen Guanidinliganden eingenommen.^[193] Im Komplex **Ixiv** koordiniert das Bisguanidin mit den beiden Iminstickstoffatomen an das Kupfer(II)-Zentrum und die beiden verbleibenden Koordinationsstellen werden von den Chloridliganden eingenommen.^[194]

Mit einem tripodalen Liganden lässt sich der Kupfer(II)-Komplex **Ixv** herstellen, der neben dem vierzähligen Guanidinliganden auch einen *end-on*-koordinierten Superoxoliganden trägt (Abbildung 2.2.11). Eine Reaktion mit TEMPO-H führt zu dem Hydroperoxokomplex **Ixvi**. Die Entfernung des bei der Reaktion entstandenen TEMPO \cdot führt schließlich zu dem hydroxylierten Produkt **Ixvii**.^[195]

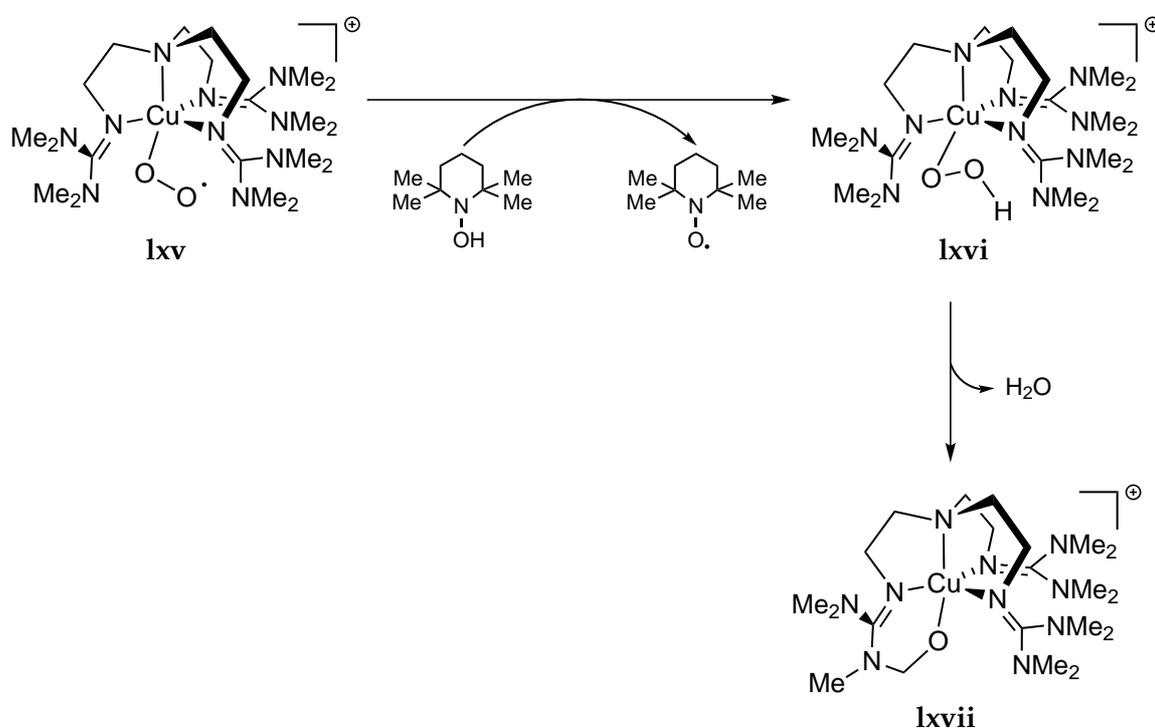


Abbildung 2.2.11. Reaktion des tripodalen Kupfer(II)-Superoxokomplexes (**Ixv**) zu dem hydroxylierten Komplex **Ixvii**.^[195]

In der Literatur sind, ebenso wie für Kupfer(I), Kupfer(II)-Komplexe mit GFA beschrieben. Die Umsetzung von **LI** mit einem Überschuss $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (mit $x = 5.5^*$) führt zu dem dinuklearen Komplex $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{MeCN})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (**Ixviii**),^[13] wobei der Ligand **LI** als Dikation LI^{2+} vorliegt. Eine Oxidation des Komplexes $[(\text{LI})(\text{CuBr})_2]$ mit Br_2 führt zu dem dinuklearen Kupfer(II)-Komplex $[(\text{LI})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$ (**Ixix**), in welchem der Ligand ebenfalls als Dikation vorliegt und eine CuBr_4^- -Einheit als Anion fungiert.^[14]

*nach Elementaranalyse

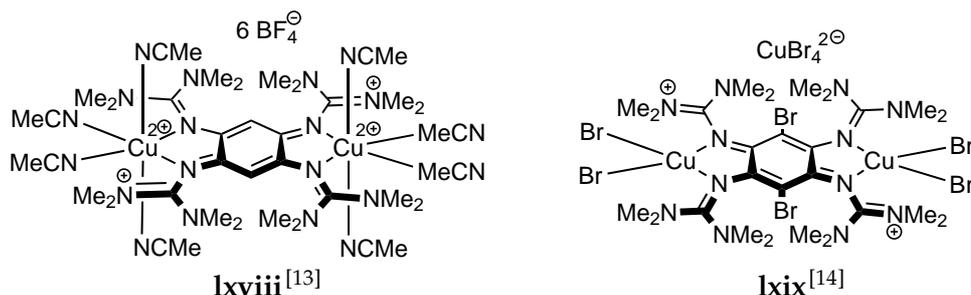


Abbildung 2.2.12. Kupfer(II)-Komplexe mit guanidinofunktionalisierten Aromaten.

2.3 Silber in Komplexen

Silber (lat. *argentum*^{*}) ist ein weißglänzendes Metall der Gruppe 11 und weist im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $4d^{10} 5s^1$ auf. Es ist ein weiches, duktils Edelmetall und besitzt die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit aller Metalle. Silber wirkt bakterizid und wird daher in der Medizin als Wundauflage (als kolloidales Silber), in Cremes und Kunststoffen oder als Knochenersatz benutzt. Aber auch in Wasserfilterkartuschen oder in antimikrobieller Ausrüstung von Textilien findet Silber Anwendung. Die wahrscheinlich bekannteste Silberlegierung ist das Sterlingsilber, auch bekannt als 925er Silber, das nach der britischen Währung „Pfund Sterling“ benannt ist und zur Herstellung von Schmuck oder Besteck verwendet wird. Viele Silberverbindungen sind lichtempfindlich, was die Aufbewahrung in dunklen Gefäßen erfordert.

Silber kommt in chemischen Verbindungen hauptsächlich in den Oxidationsstufen +I vor. Die Oxidationsstufen +II, +III, +IV und +V treten hingegen selten auf und sind meist instabil.^[196] Beispiele hierfür sind der Silber(II)-Komplex $[\text{Ag}(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$,^[197] ein Ethylenbis-(biguanid)silber(III)-Komplex (Ixx, Abbildung 2.3.1)^[198] und der gemischtvalente Silberkomplex $\text{Cs}_2[\text{AgF}_6]$ in dem sowohl Ag^{III} als auch Ag^{V} vorkommen.^[199]

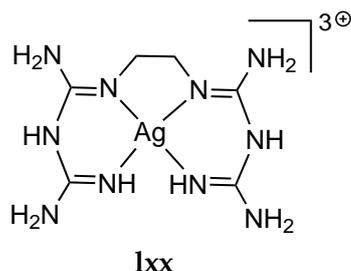


Abbildung 2.3.1. Beispiel für einen Silber(III)-Komplex mit Ethylenbis(biguanid).^[198]

Der zyklische Guanidinatligand hpp^- bildet mit Silber den tetranuklearen Silber(I)-Komplex $[\text{Ag}_4(\text{hpp})_4]$ (Ixxi, Abbildung 2.3.2). Die Silberatome besetzen dabei die Ecken eines Rhomboiden und die hpp^- -Liganden befinden sich über- bzw. unterhalb der Ebene der Silberatome. Der $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstand in Ixxi beträgt $2.8614(6) \text{ \AA}$ und ist damit im typischen Bereich für $\text{Ag}^{\text{I}}-\text{Ag}^{\text{I}}$ -Wechselwirkungen.^[118]

Silber(I) bildet meist lineare Komplexe wie anhand der in Abbildung 2.3.3 dargestellten Guanidinkomplexe [(Ixxii)](SO_3CF_3),^[115] [(Ixxiii)](ClO_4)₂^[151] und Ixxiv^[200] ersichtlich ist.

^{*}Der deutsche Name Silber leitet sich aus dem althochdeutschen Wort *silabar* ab.

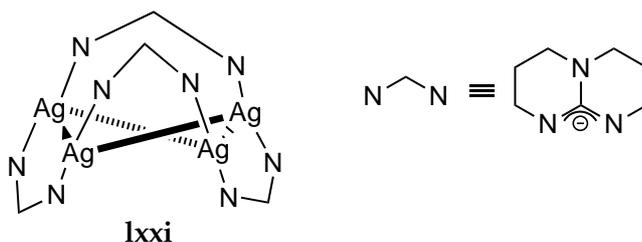


Abbildung 2.3.2. $[\text{Ag}_4(\text{hpp})_4]$ (**lxxi**) als Beispiel für Silber(I)-Verbindung mit zyklischen Guanidinen.^[118]

Neben der für Silber(I) typische lineare Komplexgeometrie sind auch höher koordinierte Verbindungen bekannt. So bildet Silber(I) mit Bisguanidinverbindungen, wie in Komplex $[(\text{lxxv})](\text{pico})$ (Abbildung 2.3.3, unten rechts), Komplexe von verzerrt tetraedrischer Geometrie an zwei Bisguanidineinheiten.^[201]

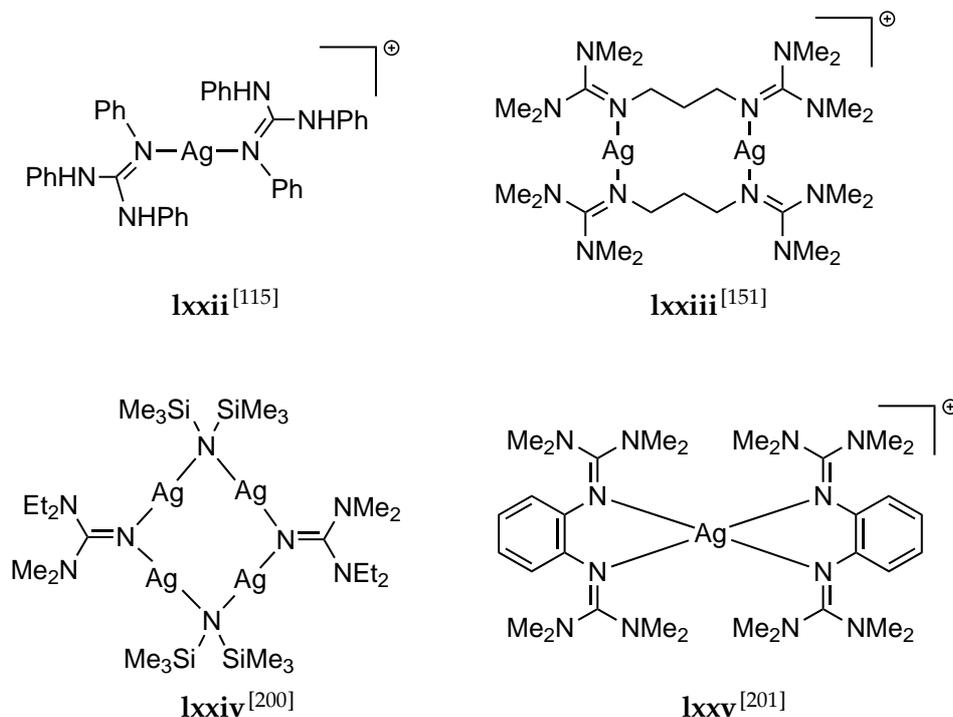


Abbildung 2.3.3. Verschiedene Silber(I)-Guanidinkomplexe.

Silber(I)-chlorid ist in der Lage mit dem GFA **LI** einen dinuklearen Komplex zu bilden, in dem das Silberatom verzerrt trigonal-planar koordiniert ist (Abbildung 2.3.4). Wie auch bei Komplexen des homologen Kupfer(I), sind die beiden Iminstickstoffatome und ein Chloridanion an das Metallatom koordiniert. Die Ausbeute an **lxxvi** beträgt lediglich 23 %, da auch $(\text{LI})\text{Cl}_2$ (11 %) und eine polymere Spezies (21 %) isoliert werden konnten.^[163]

Generell neigen Silber(I)-Verbindungen dazu polymere Strukturen auszubilden. Auf diese Eigenschaft wird in Kapitel 2.4 genauer eingegangen.

Liganden wie $-\text{Hal}-$, $-(\text{R},\text{H})\text{O}-$, $-(\text{R},\text{O})\text{PO}_3-$ oder $-(\text{R},\text{O})\text{SO}_3-$ meist von organisch-anorganischem Hybridmaterial. Allerdings besteht in der Literatur keine Einigkeit über die Zulässigkeit von $-\text{CN}-$ und $-\text{N}_3-$ als verbrückendes Element in CPs.^[206,207] Der Begriff Koordinationspolymer ist also bis heute nicht eindeutig definiert. Eine Definition von IUPAC besteht nur für Koordinationspolymere, die in 1D-Ketten vorliegen.^[208]

Koordinationspolymere sind mit den Metallorganischen Gerüsten (MOF = engl.: *metal-organic frameworks*) verwandt. In der Literatur sind MOFs oft mit Porosität oder der Fähigkeit Wasserstoff zu speichern verknüpft, während alle anderen Materialien, die aus sich wiederholenden Metall-Ligand-Einheiten bestehen, überwiegend als Koordinationspolymere bezeichnet werden.^[209] Sowohl CPs als auch MOFs bestehen aus metallischen Knotenpunkten (SBU = engl.: *structural building units*) und organischen Verbindungseinheiten (engl.: *linker*), die hauptsächlich über koordinative Verbindungen verknüpft sind.

Aufgrund ihrer koordinativen Bindungen existieren CPs meist nur im Feststoff. Ein Lösungsvorgang des Materials führt meist zum Zerfall in seine Komponenten. Daher können die Eigenschaften der „gelösten“ CPs stark von denen des Feststoffs abweichen. Je nach Wahl des Metallatoms und des organischen Linkers können Koordinationspolymere unterschiedliche Eigenschaften besitzen.^[210] So können durch geschickte Wahl von Linkern und SBUs gezielt CPs hergestellt werden, die in der Lage sind, selektiv Lösungsmittel oder Ionen einzulagern bzw. zu transportieren oder eine katalytische Umsetzung von Substraten verschiedener Größe zu bewerkstelligen. Durch Metall-Metall-Wechselwirkungen können magnetische Domänen aufgebaut werden. Desweiteren werden CPs auf ihre elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften hin untersucht (Abbildung 2.4.2). Koordinationspolymere können im Bereich der Katalyse, elektrischer Leitfähigkeit, Lumineszenz, magnetischen Verhaltens, nicht-lineare Optiken, Zeolith-Verhaltens und zur Gasspeicherung und -trennung eingesetzt werden.

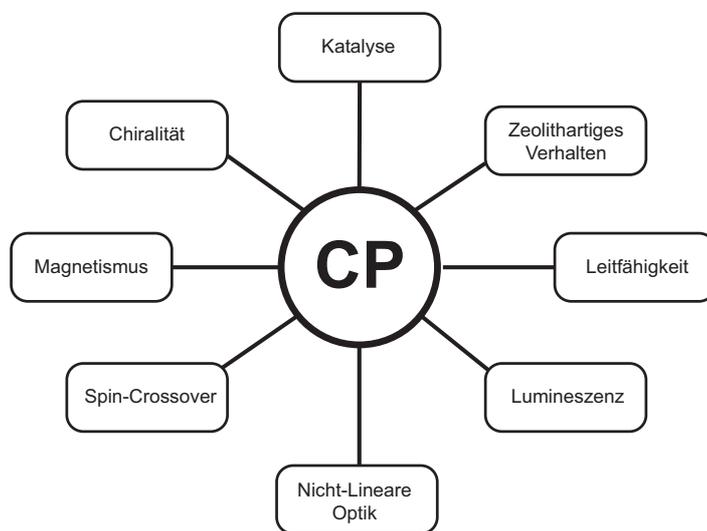


Abbildung 2.4.2. Potentielle Anwendungsgebiete und Eigenschaften von Koordinationspolymeren.

Im Folgenden sind einige Beispiele für die Anwendung und Eigenschaften von CP aufgeführt. Die katalytischen Eigenschaften von CPs werden bereits seit längerer Zeit untersucht und stellen ein wichtiges Gebiet in der Forschung dar. So ist das 2D-Polymer $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bipy})_2]\}_n$ in der Lage die Cyanosilylierung von Aldehyden zu katalysieren, während die Durchführung der Reaktion mit bloßer Zugabe von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ oder 4,4'-

Bipyridin nicht zur Umsetzung der Edukte führt.^[211] Durch den Einsatz des Katalysators

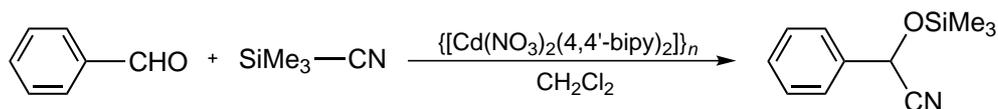


Abbildung 2.4.3. Katalytische Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit dem katalytisch aktiven Koordinationspolymer $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bipy})_2]\}_n$.

wird für die Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyanotrimethylsilan (Abbildung 2.4.3) eine Ausbeute von 77 % erhalten. Die Verwendung von 1- und 2-Naphthaldehyd führt zu Ausbeuten von 62 % bzw. 84 %, während der sterisch anspruchsvollere 9-Anthraldehyd keine signifikante Umsetzung zeigt. Dies kann auf die Größe der Kavität des katalytisch aktiven Koordinationspolymers zurückgeführt werden.

Ähnlich wie Zeolithe können auch CPs poröse Strukturen ausbilden und damit zur Gasspeicherung und -trennung oder in der Katalyse eingesetzt werden. Der Vorteil beim Einsatz von Koordinationspolymeren gegenüber anderen porösen Materialien liegt in der Möglichkeit der gezielten Synthese des CPs für die jeweilige Anwendung. In Verbindung **lxxviii** (Abbildung 2.4.4) bildet Zink mit Terephthalat ein zweidimensionales Gitter. Durch die Koordination an DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) kann ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet werden. Die Ausbildung von Hohlräumen im CP wird durch die Aufnahme von N_2 und H_2 bestätigt.^[212]

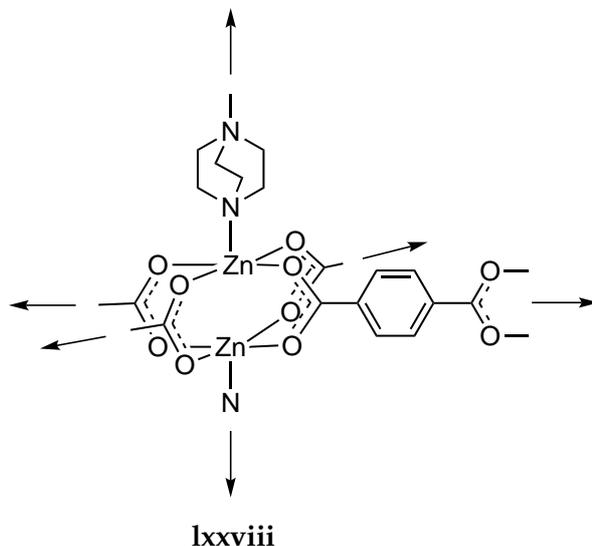


Abbildung 2.4.4. Beispiel für ein poröses 3 D-Koordinationspolymer.^[212]

Die elektrische Leitfähigkeit von Polymeren stellt ein bedeutendes Thema in den Materialwissenschaften dar.^[213] Eine relativ gute Leitfähigkeit wird allerdings nur durch kurze anorganische Brücken in den Metall-Ligand-Strukturen erhalten.^[214] Gut untersuchte Beispiele sind 1 D-Koordinationspolymere mit gestapelten makrozyklischen Metallkomplexen vom Typ $\{[\text{M}(\text{pc})(\mu\text{-pyz})]\}_n$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{pc} = \text{Phthalocyaninato}$; $\text{pyz} = \text{Pyrazin}$), die in Abbildung 2.4.5 dargestellt sind.^[215]

Ab den 1960er Jahren wurden Materialien intensiv untersucht, die miteinander wechselwirkende Metallionen innerhalb einer linearen Kette besitzen.^[216] Die dabei wichtigs-

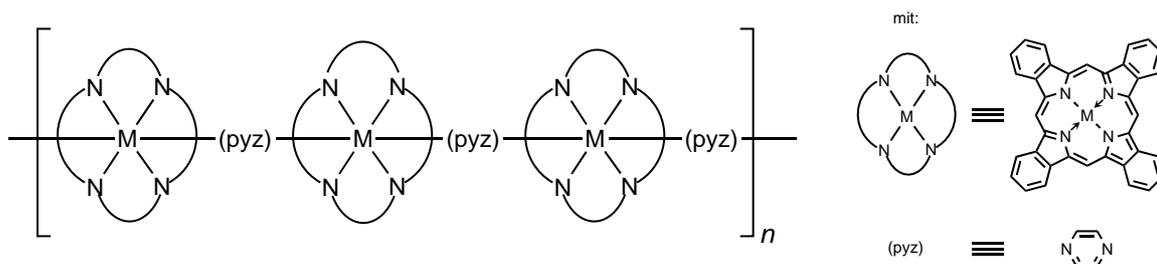


Abbildung 2.4.5. Beispiel für ein leitfähiges Polymer $\{[M(pc)(\mu\text{-}(pyz))]\}_n$ mit $M = Fe, Ru, Os$.^[215]

ten Vertreter stellen die Krogmann-Salze, partiell oxidierte Tetracyanoplatinate, dar.^[217] In ihnen bilden quadratisch-planare $[Pt(CN)_4]^{n-}$ -Einheiten im Festkörper endlos ausgedehnte Stapel, die durch die Überlappung der zur senkrechten stehenden Molekülebene d_{z^2} -Orbitale bewerkstelligt werden (Abbildung 2.4.6). Durch die partielle Oxidation kann der Abstand zwischen zwei Platinatome bis auf 2,8 Å verringert werden, was zur Ausbildung einer Bänderstruktur führt.^[217] Die Platinatome besitzen in $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0,32} \cdot 2,6 H_2O$ und $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0,30} \cdot 2,3 H_2O$ eine durchschnittliche Oxidationszahl von +2,3.^[217] Dadurch erhalten diese Materialien einen metallischen Glanz und eine hohe elektrische Leitfähigkeit.

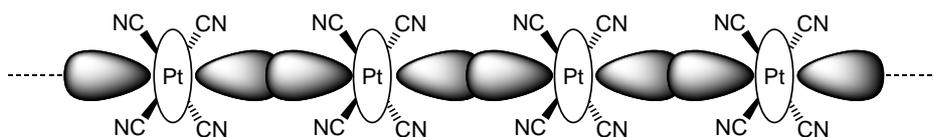
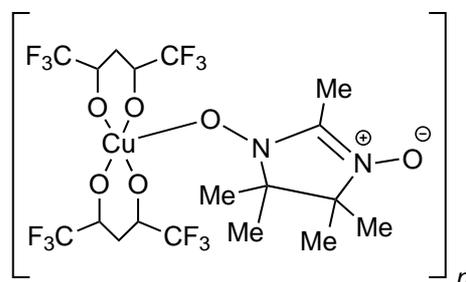


Abbildung 2.4.6. Schematische Darstellung der Stapelbildung der $[Pt(CN)_4]^{n-}$ -Einheiten des Krogmann-Salzes durch überlappende d_{z^2} -Orbitale.

Bereits in den 1970 und 80er Jahren wurden 1D-Koordinationspolymere auf ihre Eignung als „Molekulare Magnete“ untersucht.^[218,219] In solchen polymeren Festkörpern können alle kooperative magnetische Effekte wie Antiferro-, Ferri- und Ferromagnetismus vorkommen. Bei magnetischen Untersuchungen zeigte das Kupfer(II)-Koordinationspolymer Ixxx eine ferromagnetische Kopplung entlang der Kette.^[220]



Ixxx

Abbildung 2.4.7. Beispiel für ein CP mit ferromagnetischem Verhalten.^[220]

Meist werden Übergangsmetallionen für die Synthese von Koordinationspolymeren verwendet. Es sind eine Vielzahl an CPs mit Elementen der Gruppen 7 – 12 bekannt, wie

beispielsweise mit Mangan,^[221,222] Eisen,^[215,223,224] Nickel,^[225,226] Kobalt,^[227] Kupfer,^[228] Zink,^[229,230] und Silber.^[230–232] Aber auch Lanthanoide,^[233] Uran(VI)^[234] oder Hauptgruppenmetalle^[235] können als SBUs in Koordinationspolymeren fungieren. Beispiele für verschiedene Koordinationspolymere sind in Abb. 2.4.8 dargestellt. Ebenso ist die Darstellung gemischt-metallischer Koordinationspolymere wie $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{CuZn}(\text{CN})_4]$ ^[236] möglich.

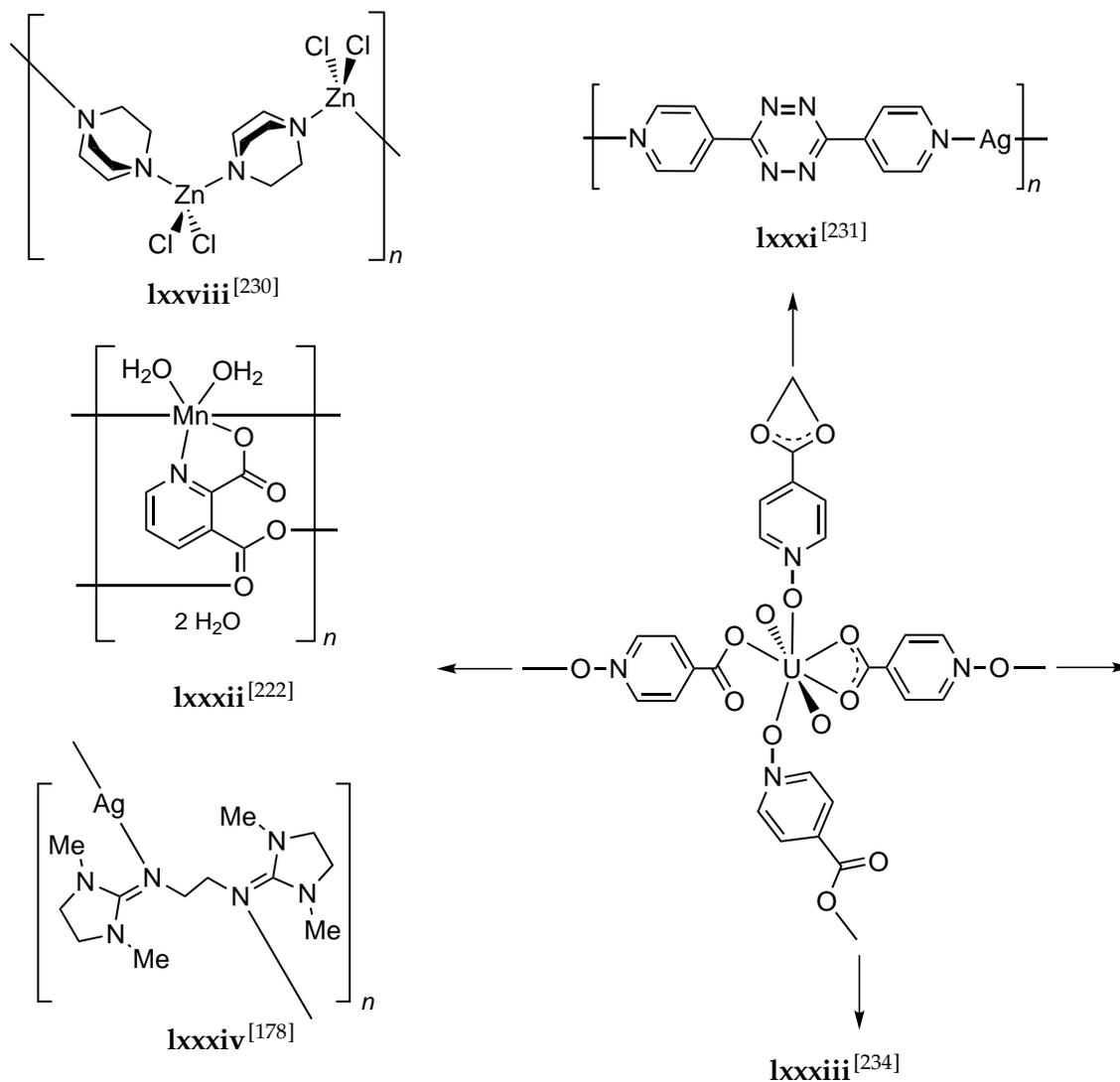


Abbildung 2.4.8. Beispiele für Koordinationspolymere mit Silber, Zink, Mangan und Uran.

Die Eignung von Guanidinliganden in Koordinationspolymeren wurde untersucht. So wurde aus der Umsetzung des Silbersalzes AgBF_4 mit N,N' -Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin (DMEG_2e) lineare Ketten der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{DMEG}_2\text{e})(\text{BF}_4)]_n$ (lxxxiv) erhalten.^[178] Durch ihre Redox Eigenschaften können GFA als Linker in Koordinationspolymeren besonders interessant sein. So gelang es $[(\text{LI})(\text{CuI})_2]$ mittels Oxidation durch I_2 zu einem Polymer der Zusammensetzung $[\text{LI}(\text{CuI})_2(\text{I}_3)_2]_n$ (lxxxv) umzusetzen.^[14] In lxxxv sind die beiden Kupfer(I)-Atome über den oxidierten Liganden LI^{2+} , der eine bisallylartige Struktur besitzt, und andererseits über Iod-Brücken zu linearen Ketten verknüpft (Abbildung 2.4.9). Durch den kationischen Strang kann potentiell ein Leitungsfluss erfolgen. Bei Untersuchungen der spezifischen Leitfähigkeit von

kristallinem **lxxxv** bei 147 °C wurde ein Wert von $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ ermittelt. Anhand von praktischen und theoretischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Verbindung ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.05 eV ist.^[14,201]

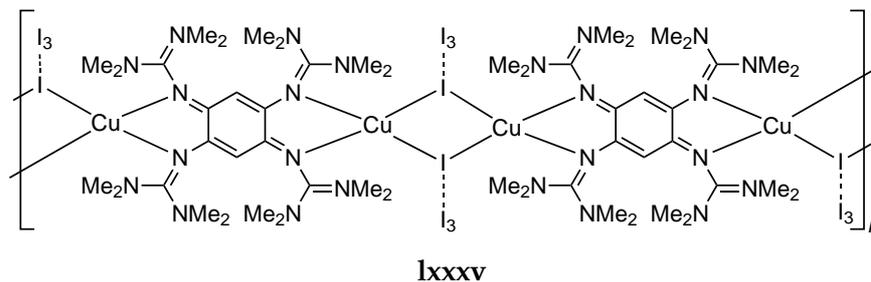


Abbildung 2.4.9. Struktur des Koordinationspolymers $\{[\text{LI}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ (**lxxxv**).^[14]

Eine analoge Umsetzung von $[(\text{LI})(\text{CuCl})_2]$ (**lviia**) mit I_2 und $[(\text{LI})(\text{CuBr})_2]$ (**lviiib**) mit Br_2 führt wie schon in Kapitel 2.2 erwähnt, nicht zu Koordinationspolymeren vom Typ $\{[(\text{LI})(\text{CuX})_2](2\text{X}_3)\}_n$, sondern zu dinuklearen Kupfer(II)-Komplexen wie $[(\text{LI})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$ (**lxix**) bzw. der monokationischen Guanidinverbindung $[\text{CuI}_2(\text{LI})\text{CuCl}_2](\text{I}_3)$.^[14,188]

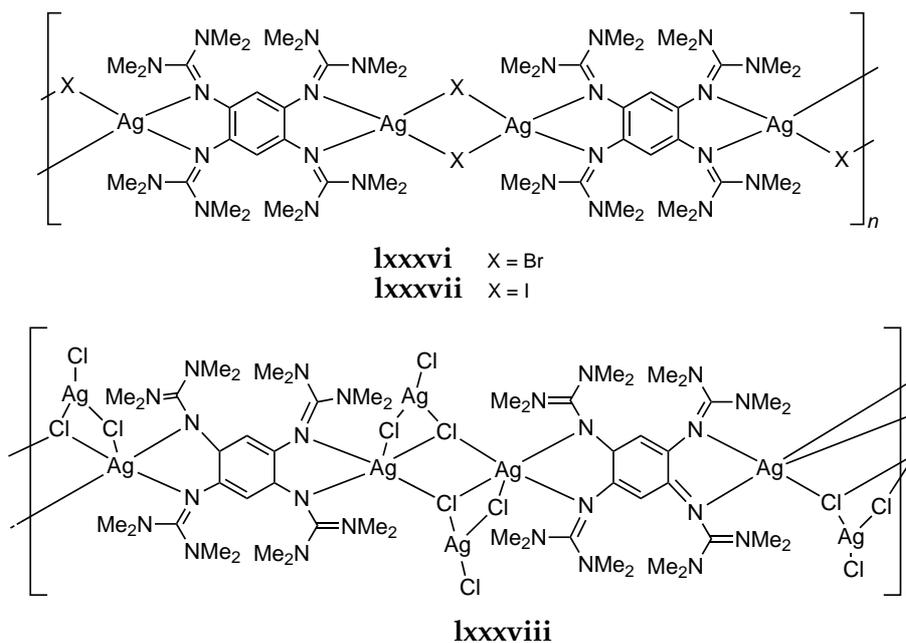


Abbildung 2.4.10. Silber(I)-Koordinationspolymere mit **LI**.^[163]

Die Umsetzung von Silberhalogeniden mit **LI** führt beim Einsatz von AgBr und AgI zu den Koordinationspolymeren $[(\text{LI})(\text{AgBr})_2]_n$ (**lxxxvi**) und $[(\text{LI})(\text{AgI})_2]_n$ (**lxxxvii**).^[163] In diesen Verbindungen ist der Ligand **LI** über $\text{Ag}_2(\text{Hal})_2$ -Einheiten verknüpft (Abbildung 2.4.10). Die linearen Stränge der Koordinationspolymere **lxxxvii**, **lxxxvi** sind insgesamt ungeladen, weshalb ein Ladungsfluss unmöglich ist. Wird stattdessen AgCl als Silberhalogenidsalz eingesetzt, wird über die Bildung von Ag_4Cl_6 -Einheiten $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_4\text{Cl}_6)]\}_n$ (**lxxxviii**, Abbildung 2.4.10, unten) erhalten.^[163] Dabei liegt in **lxxxviii**, im Gegensatz zu den anderen Silberhalogenidkoordinationspolymeren, **LI** als Dikation vor. Bei dieser Reaktion kann

durch Kristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln bzw. bei verschiedenen Temperaturen neben der polymeren Verbindung, wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt, ein dinuklearer Komplex (**lxxvi**, Abb. 2.3.4) und oxidierter Ligand ((**LI**)Cl₂) gewonnen werden. Durch das Umsetzen von **lxxxvi** mit I₂ erfolgt eine Oxidation zu **LI**²⁺, wobei $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_5\text{Br}_4\text{I}_3)]\}_n$ in geringen Ausbeuten erhalten wird.^[163]

Durch Reaktion von **LI** bzw. **LII** mit der jeweiligen stöchiometrischen Menge Ag(dca) (dca = Dicyanamid, N(CN)₂⁻), einem zweizähligen Pseudohalogenid, wurden die Koordinationspolymere $\{[\text{Ag}_2(\text{LI})(\text{dca})_2](\text{dca})_2\}_n$ (**xc**i), $\{[\text{Ag}_2(\text{LI})(\text{dca})_2][\text{Ag}_2(\text{dca})_4]\}_n$ (**xc**ii) und $\{[\text{Ag}_3(\text{LII})(\text{dca})_5]\}_n$ (**xc**iii) synthetisiert (Schema 2.4.11).^[237] In den Verbindungen **xc**i – **xc**iii verläuft die kationische Kette, anders als bei **lxxxv**, senkrecht zur Hauptachse des Guanidins. Eine Umsetzung mit nur zwei Äquivalenten Ag(dca) führt nicht wie im Falle der Silberhalogenidpolymere (**lxxxvi** – **lxxxviii**) zur Ausbildung von Ketten in denen **LI** neutral vorliegt, sondern, wie in Abbildung 2.4.11 zu sehen, zu den oxidierten Liganden **LI**(dca)₂ (**lxxxix**) und **LII**(dca)₂ (**xc**).

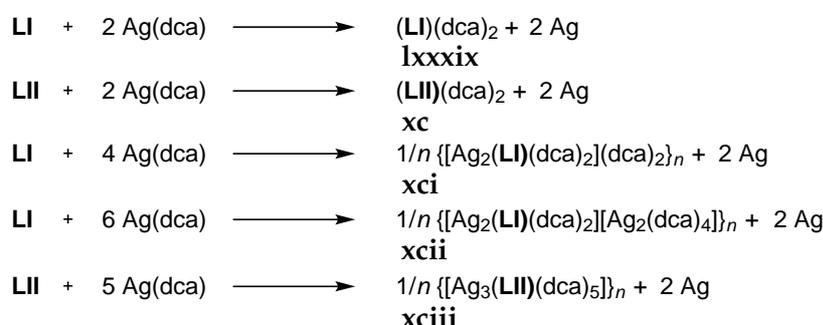


Abbildung 2.4.11. Entstehende Produkte bei der Umsetzung von **LI** und **LII** mit Ag(dca).^[237]

Eine direkte Verknüpfung von zwei GFA über ein Metallkation ist ein weiterer Schritt bei der Synthese von leitfähigen linearen polymeren Ketten. Erste Versuche mit dem Bisguanidin **ix** zeigten, dass eine direkte Verknüpfung zweier Bisguanidinliganden über Silber(I)- bzw. Kobalt(II)-Zentren zu den in Abbildung 2.4.12 gezeigten Guanidindimeren **xc**iva, **xc**ivb und der bereits in Kapitel 2.3 gezeigten Silberverbindung **lxxv** führt.^[201]

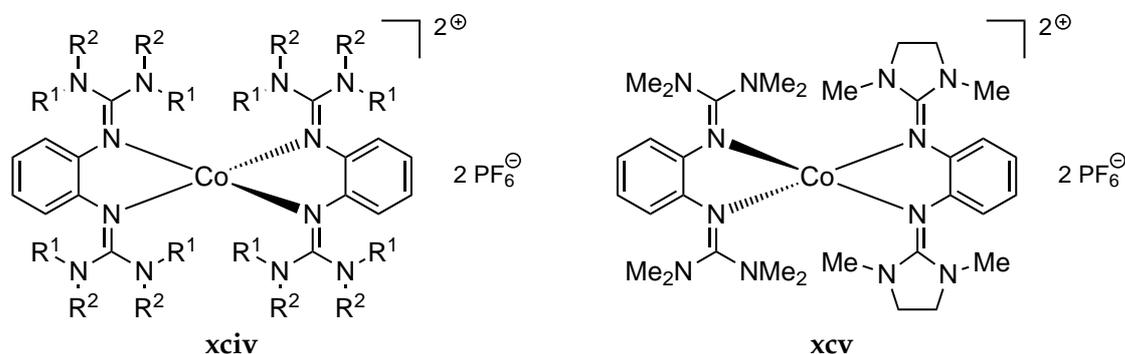


Abbildung 2.4.12. Kobalt-Dimere **xc**iv (a: R¹, R² = CH₃; b: R¹ = CH₃, R² = CH₂–CH₂) und **xc**v mit Bisguanidinliganden.^[201]

2.5 Molekularer Magnetismus^[238–240]

Bereits im antiken Griechenland waren Steine bekannt, die Eisen anziehen vermochten. Solches Gestein wurde als Magnet (*griech.*: λίθος μαγνητικός = *Stein aus Magnesia*) bezeichnet.^[241] Erst im 19. Jahrhundert wurden, insbesondere durch Michael Faraday, die molekularen magnetischen Eigenschaften von Materie genauer erforscht und somit die Magnetochemie begründet.

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften, über die sämtliche Stoffe verfügen, eines Systems, wird dessen Reaktion auf Störungen durch ein äußeres homogenes Magnetfeld detektiert. Wirkt ein Magnetfeld mit der Magnetfeldstärke \vec{H} (SI: $[\vec{H}] = \text{A m}^{-1}$) auf einen Stoff, folgt daraus die magnetische Induktion* \vec{B} (SI: $[\vec{B}] = \text{T}$), wobei \vec{B} proportional zu \vec{H} ist (Formel 2.2). Der Proportionalitätsfaktor μ_0 wird als Vakuumpermeabilität bezeichnet.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.2)$$

Zum Ausdruck der Stärke eines Magnetfeldes kann sowohl \vec{B} als auch \vec{H} benutzt werden. Bei Berechnungen mit elektrischen Strömen ist die Magnetfeldstärke vorteilhaft; die magnetische Flussdichte kommt hingegen bei der Berechnung induzierter Spannungen oder der Lorentzkraft zur Anwendung. Das seit 1960 eingeführte Systemè International d'Unités (SI)^[242] konnte sich in der Magnetochemie nicht vollständig durchsetzen. Stattdessen hat sich hier das cgs-emu-Einheitensystem[†] bis heute erhalten, da in diesem Einheitensystem $\mu_0 = 1$ (SI: $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{V s A}^{-1} \text{m}^{-1}$) gilt, was zu einer enormen Erleichterung bei Berechnungen führt. Im cgs-System besitzt \vec{B} die Einheit Gauss (G) und \vec{H} die Einheit Ørsted (Oe). Eine Tabelle mit den wichtigsten Magnetischen Kenngrößen in SI- und cgs-Einheiten ist im Anhang K aufgeführt. In Anhang L sind die wichtigsten Konstanten sowohl im SI- als auch im cgs-Einheitensystem angegeben.

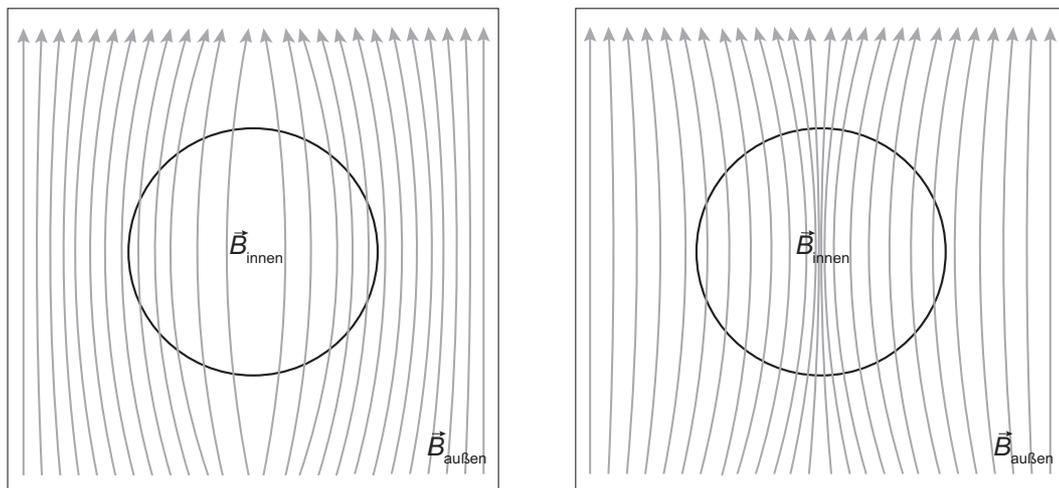


Abbildung 2.5.1. Änderung des Magnetfeldes in Gegenwart eines diamagnetischen (*links*) und paramagnetischen Stoffes (*rechts*).

Die Art der Wechselwirkung von Stoffen mit einem äußeren Magnetfeld erlaubt deren Einteilung in unterschiedliche Typen. Wird das Magnetfeld durch eine Probe so beein-

*auch: magnetische Flussdichte oder umgangssprachlich Magnetfeld.

†cgs-emu-System (kurz: cgs-System); cgs = „centimeter gram second“, emu = „electromagnetic units“.

flusst, dass das Magnetfeld innerhalb der Probe kleiner ist als außerhalb ($\vec{B}_{\text{innen}} < \vec{B}_{\text{au\ss}en}$; Abb. 2.5.1, *links*), so spricht man von einer diamagnetischen Substanz. Wird das innere Magnetfeld größer als das äußere Magnetfeld ($\vec{B}_{\text{innen}} > \vec{B}_{\text{au\ss}en}$; Abb. 2.5.1, *rechts*), so gilt die Substanz als paramagnetisch. Die Differenz zwischen innerem und äußerem Magnetfeld wird als Magnetisierung \vec{M} bezeichnet. Bezogen auf ein Mol einer Substanz spricht man von der molaren Magnetisierung \vec{M}_m .

2.5.1 Magnetische Kenngrößen

Die magnetische Suszeptibilität* χ ist eine dimensionslose Konstante, in welche die Parameter Druck, Volumen oder Temperatur eingehen. Die gebraulichste Form ist die molare magnetische Suszeptibilität χ_m . Sie lässt sich durch Formel 2.3 beschreiben.

$$\chi_m = \frac{\partial \vec{M}_m}{\partial \vec{H}} \quad (2.3)$$

Dabei ist χ_m ein Tensor[†] zweiter Ordnung. Bei Verwendung isotroper Proben können jedoch die Referenzachsen so gewählt werden, dass eine Diagonalisierung des Tensors erfolgt und daraus χ_m als Skalar resultiert. Bei schwachen Magnetfeldern vereinfacht sich Gleichung 2.3 zu Gleichung 2.4, da χ_m in diesem Falle unabhängig von \vec{H} wird.

$$\vec{M}_m = \chi_m \vec{H} \quad (2.4)$$

Die Gesamtsuszeptibilität einer Probe lässt sich als Summe aus einem paramagnetischen (χ_m^{para}) und einen diamagnetischen Anteil (χ_m^{dia}) ausdrücken (Formel 2.5), wobei immer gilt: $\chi^{dia} < 0$ und $\chi^{para} > 0$.

$$\chi_m = \chi_m^{dia} + \chi_m^{para} \quad (2.5)$$

Die beiden Anteile besitzen verschiedene physikalische Ursachen. Während der Diamagnetismus eine grundlegende Eigenschaft der Materie, verursacht durch die Wechselwirkung des Magnetfeldes mit der „Bahnbewegung“ der Elektronen, ist die zu einer geringen Magnetisierung in der dem äußeren Feld entgegengesetzten Richtung führt, tritt Paramagnetismus nur bei Stoffen auf die ungepaarte Elektronen und damit ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_e$ besitzen.

Die diamagnetische Suszeptibilität ist, im Gegensatz zu χ_m^{para} , unabhängig von Temperatur und äußerer Feldstärke. Bei paramagnetischen Substanzen wird der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität vom paramagnetischen Anteil überdeckt ($|\chi_m^{para}| > |\chi_m^{dia}|$). Da in der Magnetochemie meist nur χ^{para} von Interesse ist, ist eine Korrektur der Gesamtsuszeptibilität um den diamagnetischen Anteil erforderlich. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass χ_m bereits um den diamagnetischen Anteil korrigiert ist.

Eine Abschätzung des diamagnetischen Anteils einer Probe kann nach Gleichung 2.6 über die Molekülmasse (M_R) erfolgen.

$$\chi^{dia} \approx -\frac{1}{2} M_R \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (2.6)$$

Ein genaueres Verfahren geht davon aus, dass χ^{dia} eine additive Größe ist, sodass sie als Summe atomarer Suszeptibilitäten und Korrekturterme für funktionelle Gruppen darstellbar ist. Diese Werte sind als Parameter aus gemessenen diamagnetischen Suszeptibilitäten

*Suszeptibilität, von lat. susceptibilitas „Ubernahmefahigkeit“.

†Tensoren werden in vorliegender Arbeit im Fettdruck dargestellt.

abstrahiert und als Pascal-Konstanten tabelliert.^[243,244] Wesentlich genauer kann χ^{dia} durch *ab-initio*-Rechnungen bestimmt werden. Da dies allerdings einen nicht unerheblichen Rechenaufwand erfordert, wird in der Regel von dieser Methode abgesehen.

2.5.2 Fundamentalgleichung des molekularen Magnetismus

Die molare paramagnetische Suszeptibilität χ^{para} beschreibt die Wechselwirkung eines äußeren Magnetfeldes \vec{H} mit den Gesamtdrehimpulsen ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) der thermisch besetzten Zustände eines Systems, das ein magnetisches Moment besitzt. In der klassischen Physik wird die Abhängigkeit der Magnetisierung durch die Besetzung der im Magnetfeld aufgespaltenen Energiezustände folgendermaßen ausgedrückt:

$$\vec{M}_m = -\frac{\partial E}{\partial \vec{H}} \quad (2.7)$$

Quantenmechanisch betrachtet wird ein Molekül oder Atom, das mit den Energiezuständen ε_i (mit $i = 1, 2, \dots$) in einem Magnetfeld vorliegt, durch die mikroskopische Magnetisierung des Moleküls μ_i in einem bestimmten Energiezustand ε_i durch Gleichung 2.8 beschrieben.

$$\vec{\mu}_i = -\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \vec{H}} \quad \text{mit } i = 1, 2, \dots \quad (2.8)$$

Die makroskopische Magnetisierung \vec{M} wird durch die Summierung aller mikroskopischen Magnetisierungen μ_i gewichtet durch die Boltzmann-Verteilung erhalten. Gleichung 2.9 wird als FUNDAMENTALGLEICHUNG DES MOLEKULAREN MAGNETISMUS bezeichnet. Sie beruht auf keiner Näherung bzw. Annahme. Die paramagnetische Suszeptibilität unter Einbeziehung von Gleichung 2.3 kann direkt aus ihr erhalten werden.

$$\vec{M}_m = \frac{N_A \sum_i \left(-\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \vec{H}} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)} \quad (2.9)$$

Da nicht alle Energiezustände eines Moleküls problemlos zu bestimmen sind, stellte van Vleck im Jahre 1992 zwei Vereinfachungen vor:^[245]

1. Die Energien lassen sich in einer Potenzreihe von \vec{H} entwickeln, wobei nur die Terme bis zur zweiten Potenz berücksichtigt werden (Gl. 2.10).

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{(0)} + \varepsilon_i^{(1)} \vec{H} + \varepsilon_i^{(2)} \vec{H}^2 + \dots \quad (2.10)$$

Dabei ist $\varepsilon_i^{(0)}$ die Energie des Zustandes i ohne äußeres Magnetfeld, während $\varepsilon_i^{(1)}$ und $\varepsilon_i^{(2)}$ die Zeemann-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung darstellen. Durch Anwendung der Potenzenreihe (Gleichung 2.10) auf Gleichung 2.8 erhält man:

$$\mu_i = -\varepsilon_i^{(1)} - 2\varepsilon_i^{(2)} \vec{H} + \dots \quad (2.11)$$

2. Wird der Ausdruck \vec{H}/kT unendlich klein, resultiert daraus:

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^{(0)}}{kT}\right) \left(1 - \frac{\varepsilon_i^{(1)} \vec{H}}{kT}\right) \quad (2.12)$$

Aus diesen beiden Annahmen folgt nun für Gleichung 2.9:

$$M = \frac{N_A \sum_i \left(-\varepsilon_i^{(1)} - 2\varepsilon_i^{(2)} \vec{H} \right) \left(1 - \frac{\varepsilon_i^{(1)} \vec{H}}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^{(0)}}{kT} \right)}{\sum_i \left(1 - \frac{\varepsilon_i^{(1)} \vec{H}}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^{(0)}}{kT} \right)} \quad (2.13)$$

Ohne äußeres Magnetfeld erfolgt i. d. R. keine Magnetisierung der Probe, so dass für $\vec{H} = 0$ gilt:

$$\sum_i \varepsilon_i^{(1)} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^{(0)}}{kT} \right) = 0 \quad (2.14)$$

Eine Ausnahme bilden Verbindungen, die spontane Magnetisierung zeigen und mit obiger Annahme nicht beschreibbar sind. Aus Gleichung 2.14 resultiert unter Verwendung von Gleichung 2.13 und der Definition der molaren Suszeptibilität (Gleichung 2.3) die VAN VLECK-GLEICHUNG (2.15).

$$\chi_m = \frac{N_A \sum_i \left(\frac{\varepsilon_i^{(1)2}}{kT} - 2\varepsilon_i^{(2)} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^{(0)}}{kT} \right)}{\sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^{(0)}}{kT} \right)} \quad (2.15)$$

Zur Berechnung von χ_m werden nur noch die Energieeigenwerte $\varepsilon_i^{(0)}$ und die Zeeman-Koeffizienten $\varepsilon_i^{(1)}$ und $\varepsilon_i^{(2)}$ benötigt. So müssen aus quantenchemischer Sicht zur Berechnung von χ_m nur noch $\varepsilon_i^{(0)}$ und die Eigenfunktionen $|i\rangle$ des Hamiltonian im Nullfeld bekannt sein. Die Zeeman-Koeffizienten können dann für ein angelegtes Magnetfeld aus einem störungstheoretischen Ansatz berechnet werden:

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle i | \hat{H}_{ZE} | i \rangle \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_i^{(2)} = \sum'_j \frac{\langle i | \hat{H}_{ZE} | j \rangle^2}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})} \quad (2.17)$$

Wobei \sum' die Summation aller Energiezustände mit $\varepsilon_j^0 \neq \varepsilon_i^0$ bedeutet. Der Zeeman-Operator \hat{H}_{ZE} beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und dem Gesamtdrehimpuls der Elektronen (Gl. 2.18).

$$\hat{H}_{ZE} = \mu_B \sum_n (\vec{L}_n + g_e \vec{S}_n) \cdot \vec{H} \quad (2.18)$$

Hierbei ist \vec{L}_n der Bahndrehimpuls und \vec{S}_n der Spindrehimpuls des Elektrons n . Der gyromagnetische Faktor* g_e beträgt für das freie Elektron 2.00231930. μ_B wird als Bohrsches Magneton[†] bezeichnet.

*auch Landé-Faktor oder g-Wert genannt, $g_e = g$.

† mit $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$.

Die Wechselwirkung von Elektronen mit einem äußeren Magnetfeld wurde erstmals 1896 von Pieter Zeeman beschrieben, der eine Aufspaltung der Linien in einem Elektrenspektrum nach Anlegen eines Magnetfeldes beobachtete, und wird daher als Zeeman-Effekt bezeichnet.^[246] Hendrik Antoon Lorentz veröffentlichte 1899 eine theoretische Erklärung dieser Beobachtung.^[247] Während in Abwesenheit eines angelegten Magnetfelds die magnetischen Momente statistisch verteilt und damit energetisch entartet vorliegen, hebt ein angelegtes Magnetfeld diese Entartung auf. Dieser Effekt kann auch bei Atomkernen, mit einer wesentlich geringeren Aufspaltung, beobachtet werden und findet in der NMR-Spektroskopie eine wichtige Anwendung.

Das magnetische Moment der Elektronen $\vec{\mu}_e$ setzt sich, wie in Gleichung 2.19 beschrieben, in einem freien Atom oder Ion aus seinen Spin- und Bahndrehimpulsen zusammen, wobei γ_e das gyromagnetische Verhältnis darstellt.

$$\vec{\mu}_e = \gamma_e (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.19)$$

In Komplexen kann durch die Wechselwirkung der Elektronen mit ihrer Umgebung der Beitrag von \vec{L} ganz oder teilweise aufgehoben werden, was als *orbital-queenching* bezeichnet wird. Ist der Bahndrehimpuls vollständig aufgehoben und weist das System eine große Energielücke zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand auf, wodurch eine Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen vernachlässigt werden kann, tritt der einfachste Fall auf, auf den die van Vleck-Gleichung anwendbar ist. Dabei werden die magnetischen Eigenschaften des Systems nur durch den Spindrehimpuls der Elektronen vermittelt, weshalb dies auch als *spin-only*-Fall bezeichnet wird. Daher ergeben sich für die van Vleck-Gleichung folgende Vereinfachungen für die Energieeigenwerte ε_i :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^0 &= 0 && \text{Freie Wahl des Energieursprungs.} \\ \varepsilon_i^1 &= M_s g_e \mu_B \vec{H}; && \text{mit: } M_s = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S \\ \varepsilon_i^2 &= 0 && \text{Kein Zeeman-Effekt zweiter Ordnung.} \end{aligned}$$

In Abbildung 2.5.2 sind die energetischen Aufspaltungen der Zustände mit unterschiedlicher M_S -Quantenzahl schematisch dargestellt.

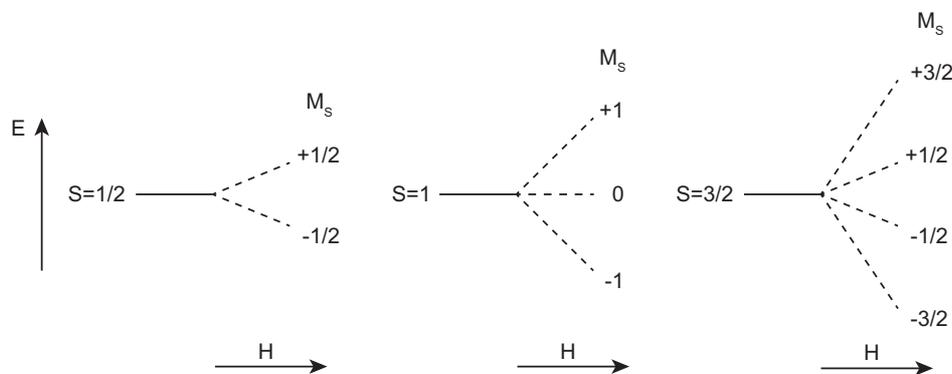


Abbildung 2.5.2. Zeeman-Aufspaltung der richtungsgequantelten Spinzustände für $S = 1/2, 1, 3/2$.

2.5.3 Das Curie-Gesetz

Liegt ein *spin-only*-Fall vor, lässt sich Gleichung 2.15 unter Verwendung der im vorherigen Kapitel beschriebenen Annahmen und der Tatsache, dass der Ausdruck \vec{H}/kT klein ist, wie folgt ausdrücken:

$$\chi_m = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{kT} \sum_{M_s=-S}^{+S} \frac{M_s^2}{(2S+1)} \quad (2.20)$$

Durch Lösen der endlichen Summe $\sum_{M_s=-S}^{+S} \frac{M_s^2}{(2S+1)}$ ergibt sich das CURIE-GESETZ (Gleichung 2.21).

$$\chi_m = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3kT} S(S+1) = \frac{C}{T} \quad (2.21)$$

Dieses geht auf die im Jahre 1895 von Pierre Curie gefundene Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur zurück.^[248] Der Faktor C wird als Curie-Konstante* bezeichnet. In Abbildung 2.5.3 (*links*) ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verschiedener Arten des Magnetismus gezeigt. Substanzen mit klassischem Curie-Verhalten, wie z. B. $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,^[249] erzeugen bei Auftragung von χ^{-1} gegen die Temperatur ($\chi^{-1} - T$ -Diagramm; Abb. 2.5.3, *rechts*) eine Gerade, welche eine Extrapolation durch den Ursprung erlaubt. Es existieren jedoch nur wenige Stoffe mit solch idealem Verhalten. Daher wird ein Korrekturterm hinzugefügt und es resultiert hieraus das Curie-Weiss-Gesetz (Gl. 2.22).

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta_W} \quad (2.22)$$

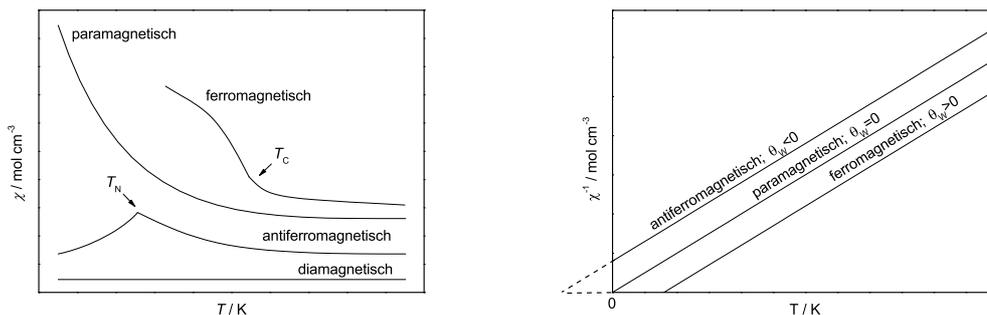


Abbildung 2.5.3. *links*: $\chi - T$ -Diagramm von Substanzen mit diamagnetischen, paramagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Verhalten. Der Übergang zum paramagnetischen Verhalten erfolgt bei ferromagnetischen Substanzen bei der Curie-Temperatur T_C und bei antiferromagnetischen Stoffen erfolgt dieser Übergang bei der Néel-Temperatur T_N . *rechts*: Curie-Plot ($\chi^{-1} - T$ -Diagramm) von Substanzen mit paramagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Verhalten.

* mit $C = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3k} S(S+1)$.

Das Curie-Weiss-Gesetz berücksichtigt kooperative Effekte, die unterhalb einer bestimmten Temperatur auftreten. Die Weiss-Konstante θ_W ist durch Extrapolation der Geraden auf $\chi^{-1} = 0$ zugänglich (Abbildung 2.5.3, rechts). Ist dabei $\theta_W > 0$, spricht man von einer ferromagnetischen Kopplung. Die magnetischen Dipole sind hierbei parallel zum Feld ($\uparrow\uparrow\uparrow$) ausgerichtet. Wenn die benachbarten magnetischen Dipole antiparallel ($\uparrow\downarrow\downarrow$) ausgerichtet sind, wird $\theta_W < 0$ und man spricht von antiferromagnetischen Verhalten. Zur verlässlichen Diskussion der aus dem Curie-Weiss-Gesetz erhaltenen Werte muss sichergestellt sein, dass ein thermisch isolierter Grundzustand vorliegt.

2.5.4 Temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP)

Liegt ein Komplex mit einem Singulett-Grundzustand und ohne Spinbahnkopplung vor, wird intuitiv angenommen, dass für den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität $\chi^{para} = 0$ gilt. Nach Anwendung von Formel 2.5 würde nur der diamagnetische Anteil χ^{dia} und damit eine negative Gesamtsuszeptibilität χ gemessen. Trotzdem wird in einigen Fällen eine positive Gesamtsuszeptibilität gefunden. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, die ungeachtet des $^1A_{1g}$ -Grundzustandes eine magnetische Suszeptibilität von ca. $200 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ aufweist.^[250] Ein solches Verhalten ist mithilfe der van Vleck-Gleichung erklärbar. Wird der Energieursprung als Energie des Grundzustandes ($\epsilon_0^{(0)} = 0$) gewählt und mit der Tatsache, dass dieser Zustand keine Spinbahnkopplung aufweist ($\epsilon_0^{(1)} = 0$), ergibt sich aus der van Vleck-Gleichung (Gl. 2.15) und Gleichung 2.17:

$$\chi_m = 2N_A \epsilon_0^{(2)} = -2N_A \sum_{j \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{H}_{ZE} | j \rangle^2}{(\epsilon_0^{(0)} - \epsilon_j^{(0)})} \quad (2.23)$$

Der diamagnetische Grundzustand kann mit den orbitalentarteten angeregten Zuständen „mischen“, wenn die Energielücke $\epsilon^{(0)i} - \epsilon_j^0$ nicht zu groß ist. Hierdurch wird der Bahndrehimpuls und damit das magnetische Moment des Grundzustandes $\neq 0$. Diese Eigenschaft ist nicht temperaturabhängig, da aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen den wechselwirkenden Zuständen eine thermische Besetzung des angeregten Zustandes sehr unwahrscheinlich ist. Deshalb wird sie häufig als temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP)* bezeichnet. Der TIP tritt nicht nur bei Verbindungen mit einem Singulett-Grundzustand auf, sondern es kann auch aus der Kopplung eines magnetischen Grundzustandes mit einem nicht-thermisch besetzten angeregten Zustand zu schwachen temperaturunabhängigen Effekten kommen. Der TIP besitzt meist sehr kleine Werte (Ni^{II} : $100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, Co^{II} : $200 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, Cu^{II} : $60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[240] und wird daher vom temperaturabhängigen Paramagnetismus überdeckt.

2.5.5 Die Sättigungsmagnetisierung und Brillouin-Funktion

Bei der Herleitung des Curie-Gesetzes (Kap. 2.5.3) wurde die Annahme getroffen, dass \vec{H}/kT klein ist. In diesem Fall stehen \vec{M}_m und \vec{H} in einem linearen Zusammenhang. Wird Ausdruck \vec{H}/kT jedoch groß, muss die molare Magnetisierung \vec{M}_m direkt aus der Fundamentalgleichung des Molekularen Magnetismus (Gleichung 2.9) hergeleitet werden. Dafür muss die Zustandssumme Z (Gleichung 2.24) in Gleichung 2.9 eingesetzt werden, woraus Gleichung 2.25 resultiert.

*TIP = engl.: *temperature independent paramagnetism*.

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (2.24)$$

$$\vec{M}_m = N_A kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \vec{H}} \right) \quad (2.25)$$

Durch Einsetzen der Energieeigenwerte $\varepsilon_i = M_S g_e \mu_B \vec{H}$ wird für die Zustandssumme Gleichung 2.26 erhalten.

$$Z = \sum_{M_S=-S}^{+S} \exp\left(\frac{-M_S g_e \mu_B \vec{H}}{kT}\right) \quad (2.26)$$

Eine explizite Summierung und die anschließende partielle Ableitung von Z nach \vec{H} führt unter Einbeziehung von Gleichung 2.25 zu Gleichung 2.27.

$$\vec{M}_m = N_A g_e \mu_B S B_S \quad (2.27)$$

B_S wird als BRILLOUIN-FUNKTION* bezeichnet und ist definiert als:

$$B_S = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \cdot \frac{\eta \vec{H}}{kT}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} \cdot \frac{\eta \vec{H}}{kT}\right) \quad (2.28)$$

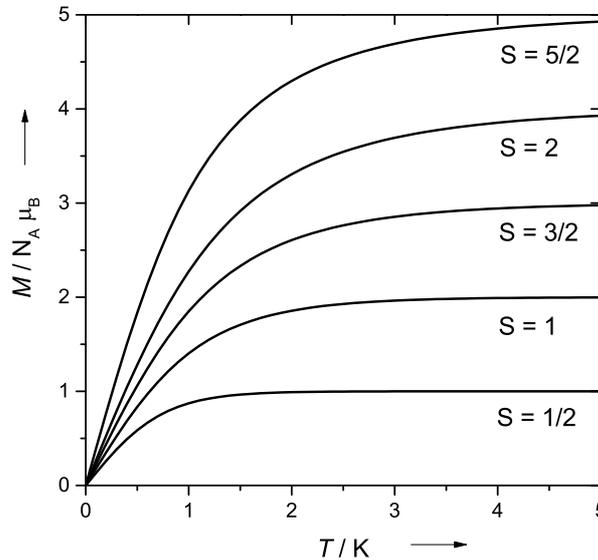


Abbildung 2.5.4. Simulation der molaren Magnetisierung \vec{M}_m für Systeme mit $S = 1/2$, $S = 1$, $S = 3/2$, $S = 2$ und $S = 5/2$ mit Hilfe der Brillouin-Funktion ($T = 2 \text{ K}$, $g_e = 2$).

Die molare Magnetisierung wird für kleine \vec{H}/kT -Werte unter Zuhilfenahme der Brillouin-Funktion in linearer Abhängigkeit von \vec{H} (Curie-Gesetz; Gl. 2.21) beschrieben. Wenn der Ausdruck \vec{H}/kT jedoch genügend groß wird, strebt Gleichung 2.28 gegen 1 es

*Wobei in Gl. 2.28 gilt $\eta = g_e \mu_B S$.

resultiert für \vec{M}_m die Sättigungsmagnetisierung $\vec{M}_{sat} = N_A g \mu_B S$. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.5.4 durch die Simulation von \vec{M}_m durch die Brillouin-Funktion dargestellt. Der Brillouin-Funktion liegen dieselben Annahmen zu Grunde wie dem Curie-Gesetz und damit ist sie auf Systeme anwendbar, deren Bahndrehimpuls und Kopplung des Grundzustandes mit den angeregten Zuständen vernachlässigbar sind. Ebenso ist zu beachten, dass bei Auftreten einer Nullfeldaufspaltung (siehe Kapitel 2.5.6) die experimentell bestimmten Daten von der Brillouin-Funktion abweichen.

2.5.6 Die Nullfeldaufspaltung (ZFS)

Die Aufspaltung des Grundzustandes durch eine Verzerrung der Geometrie gepaart mit einer Spin-Bahn-Kopplung bei Systemen mit einem Gesamtspin von $S > \frac{1}{2}$ wird als Nullfeldaufspaltung (ZFS)* bezeichnet. Die ZFS ist eine schwache Wechselwirkung, die nur wenige cm^{-1} beträgt, und zu einer magnetischen Anisotropie führt, woraus Auswirkungen auf die magnetochemischen Eigenschaften des Systems resultieren. Die Aufhebung der Entartung der Energiezustände ist in Abbildung 2.5.5 schematisch dargestellt. Eine Spin-Entartung kann bei Systemen mit ungerader Elektronenanzahl auch in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes nicht vollständig aufgehoben werden. Ist dazu die Symmetrie des Systems klein genug, sind alle Energiezustände zweifach entartet, was auch als KRAMERS-DUBLETT bezeichnet wird.^[251]

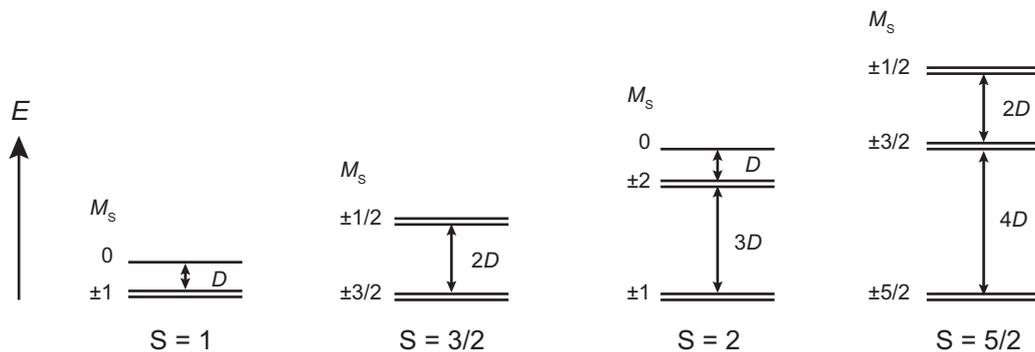


Abbildung 2.5.5. Aufhebung der Entartung der Spin-Mikrozustände für M_S -Quantenzahlen für $S = 1, S = 3/2, S = 2, S = 5/2$ mit $D < 0$. Die zweifach entarteten Energiezustände werden als Kramers-Dublett bezeichnet. Wenn $D > 0$ ist der Grundzustand der kleinste M_S -Wert.

Die Nullfeldaufspaltung eines Systems ohne Bahndrehimpuls mit einem $^{2S+1}\Gamma$ -Grundzustand kann quantitativ beschrieben werden. Hinzu wird zunächst vom phänomenologischen Hamilton-Operator ausgegangen:

$$\hat{H}^{ZFS} = \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} \quad (2.29)$$

Hierbei stellt \mathbf{D} den Tensor der Nullfeldaufspaltung dar. Daraus ergibt sich der formale Spin-Hamilton-Operator:

*ZFS = engl.: zero field splitting.

$$\begin{aligned}\hat{H}^S &= \hat{H}^{ZE} + \hat{H}^{ZFS} \\ &= \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}\end{aligned}\quad (2.30)$$

Unter der Annahme eines diagonalisierten und spurlosen \mathbf{D} -Tensors und der Bedingung, dass die Tensoren \mathbf{g} und \mathbf{D} dieselbe axiale Ausrichtung besitzen, kann Gleichung 2.30 folgendermaßen dargestellt werden.

$$\hat{H}^S = g_a \mu_B \hat{S}_a H_a + \left[D \left(\vec{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E(\vec{S}_x^2 + \vec{S}_y^2) \right] \quad (2.31)$$

In Gleichung 2.31 gibt der Index a die Richtung des angelegten Magnetfeldes an und \hat{S}_a und H_a sind die Anteile von \vec{S} und \vec{H} in der Richtung a . Für die Parameter D und E gilt:

$$D = \frac{1}{2}(-D_{xx} - D_{yy} + 2D_{zz}) = \frac{2}{3}D_{zz} \quad (2.32a)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (2.32b)$$

Dabei ist D der axiale und E der rhombische Nullfeldaufspaltungsparameter, wobei die beiden Parameter in folgender Beziehung zueinander stehen:

$$|D| \geq 3E \geq 0 \quad (2.33)$$

Wenn gilt $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$, wie bei kubischer Symmetrie, nehmen, wie aus den Gleichungen 2.32a und 2.32b ersichtlich, die beiden ZFS-Parameter den Wert Null an. Bei einer axialen Symmetrie, bei der gilt $D_{xx} = D_{yy}$, wird nur der axiale ZFS-Parameter D benötigt um die Energieeigenwerte zu bestimmen, da für den rhombischen ZFS-Parameter $E = 0$ gilt.

Die Beträge der ZFS-Parameter sind durch Suszeptibilitätsmessungen leicht ermittelbar. In einer Pulverprobe wird jedoch der über alle Raumrichtungen gemittelte Wert der magnetischen Suszeptibilität χ (Gleichung 2.34) gemessen, womit eine genaue Bestimmung des Vorzeichens der ZFS-Parameter oftmals nicht möglich ist, da χ nicht sehr empfindlich auf das Vorzeichen von D reagiert (Abbildung 2.5.6). Abhilfe kann hierbei eine winkelabhängige Messung der Suszeptibilität am Einkristall schaffen. Wie in Abbildung 2.5.6 zu sehen, besteht eine Winkelabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zum äußeren Magnetfeld.

$$\chi = \frac{(\chi_z + 2 \cdot \chi_x)}{3} = \frac{1}{3}(\chi_x + \chi_y + \chi_z) \quad (2.34)$$

mit: $\chi_z = \chi_{\parallel}$; parallel zum angelegten Magnetfeld

$\chi_x = \chi_y = \chi_{\perp}$; senkrecht zum angelegten Magnetfeld

Während die gemittelte Suszeptibilität χ kaum auf das Vorzeichen von D reagiert, zeigen die Suszeptibilitäten der einzelnen Raumrichtungen χ_x und χ_z eine deutliche Abhängigkeit vom Nullfeldaufspaltungsparameter. Neben der Suszeptibilitätsmessung können die Nullfeldaufspaltungsparameter auch durch Elektronenspinresonanzspektroskopie

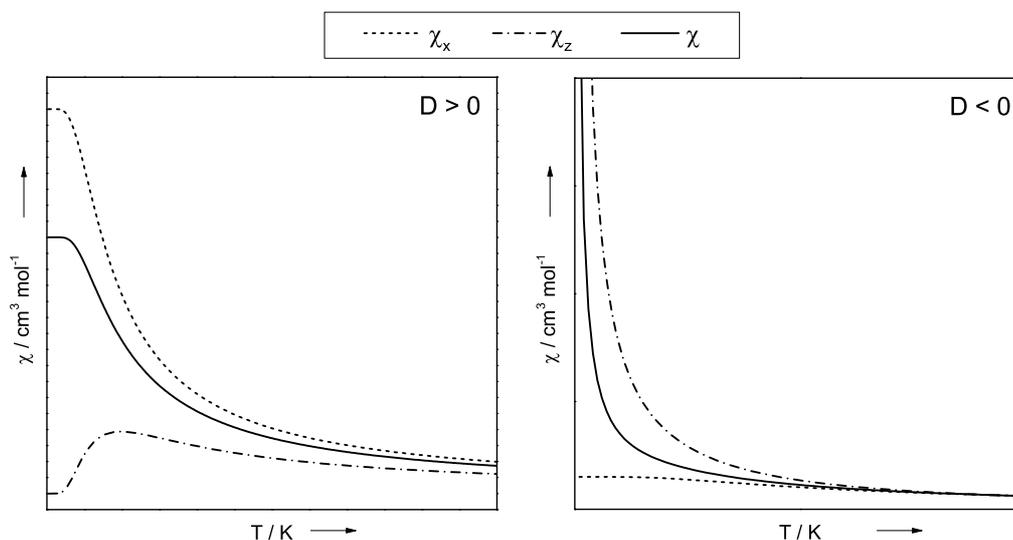


Abbildung 2.5.6. Winkelabhängigkeit der Suszeptibilitäten auf die Nullfeldaufspaltung bei axialer Verzerrung für $D > 0$ (links) und $D < 0$ (rechts).

(ESR) bestimmt werden. Daneben ist es hierbei noch möglich die J -Kopplungen der magnetischen Zentren und die Anisotropie der g -Werte zu bestimmen.^[252] Hierbei führt allerdings die Energie der Aufspaltung bei der Bestimmung von D und E zu einem Problem. So ist mit einem X-Band (ca. 9 GHz) eine Aufspaltung von maximal 0.3 cm^{-1} detektierbar. Durch Verwendung eines Q-Band-Generators (ca. 34 GHz) ist die Messung einer Aufspaltung von 1 cm^{-1} möglich. Bei höheren Werten der D - und E -Parameter muss auf die seltenen Ultrahochfeldgeräte zurückgegriffen werden.

Die Nullfeldaufspaltung wird von der Brillouin-Funktion (Gl. 2.28) nicht berücksichtigt. Daher weichen die experimentell bestimmten Daten von den mithilfe der Brillouin-Funktion ermittelten Werte bei Anwesenheit einer Nullfeldaufspaltung ab. Hierbei überschätzt die Brillouin-Funktion die Magnetisierung bei hohen Feldern umso stärker, je größer die Nullfeldaufspaltungsparameter sind. Dadurch ist es möglich durch eine feld- und temperaturabhängige Messung der Magnetisierung die Nullfeldaufspaltungsparameter einer Substanz zu ermitteln. Durch Auftragung der Magnetisierung (\vec{M}) gegen H/T bei einem bestimmten Feld können D und E aus dem Verlauf der Isofeldlinien erhalten werden. Das Auseinanderlaufen der Isofeldlinien liefert dabei einen starken Hinweis auf eine magnetische Anisotropie. Doch auch hier kann das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltungsparameter nicht immer eindeutig bestimmt werden.

2.5.7 Kopplungen mit mehreren magnetischen Zentren

In einem Komplex mit mehreren magnetischen Zentren können diese miteinander wechselwirken. Infolgedessen unterscheidet sich das magnetische Verhalten einer solchen Verbindung im Vergleich zum Vorliegen eines isolierten magnetischen Zentrums. Sind in einer

Verbindung zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Zentren enthalten, ist aufgrund der Austauschwechselwirkung eine antiparallele ($S = 0, \uparrow\downarrow$) oder parallele ($S = 1, \uparrow\uparrow$ bzw. $\downarrow\downarrow$) Ausrichtung der Spins möglich (Abbildung 2.5.7). Dadurch wird eine Behandlung zweier isolierter Spin-Systeme

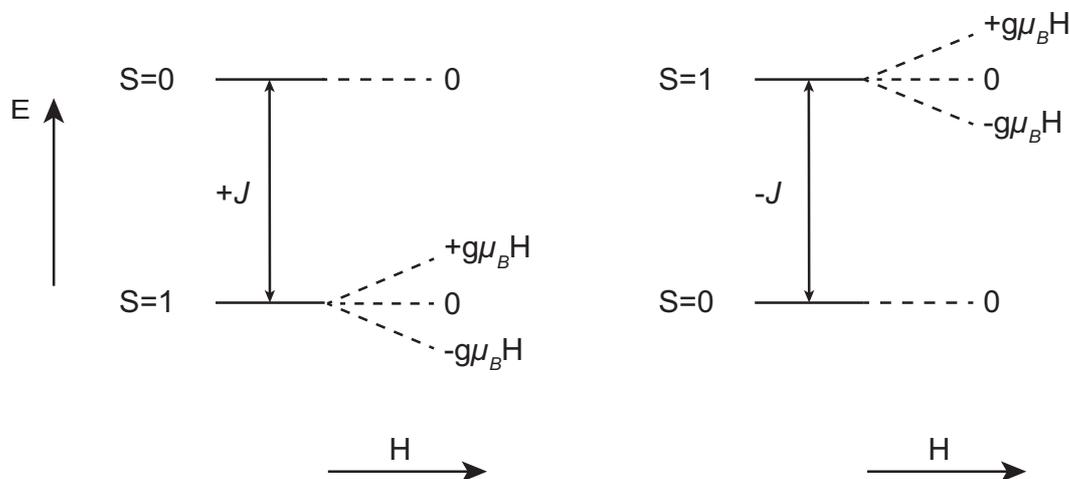


Abbildung 2.5.7. Schematische Darstellung der Energiediagramme für eine ferromagnetische (links) und eine antiferromagnetische Kopplung (rechts) zweier Spin- $\frac{1}{2}$ -Zentren.

unzulässig. Die Energiedifferenz der beiden Zustände $S = 0$ und $S = 1$, kann wie in Gleichung 2.35 zu sehen, durch den isotropen Wechselwirkungsparameter J beschrieben werden.

$$\varepsilon_{S=0} - \varepsilon_{S=1} = J \quad (2.35)$$

Ist die Kopplungskonstante $J > 0$ spricht man von einer ferromagnetischen Wechselwirkung, während man von einer antiferromagnetischen Wechselwirkung spricht, wenn $J < 0$ ist. Eine klassische dinukleare Verbindung stellt das 1952 von B. Bleaney und K. A. Bowers auf sein magnetisches Verhalten untersuchte Kupfer(II)-acetat ($[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$) dar.^[253] Heute zählen zweikernige Kupfer(II)-Verbindungen zu den am gründlichsten untersuchten Komplexen in der Magnetochemie und es existieren zahlreiche Publikationen zu diesem Thema.^[254] Dabei zeigen 95% aller dinuklearen Kupfer(II)-Verbindungen antiferromagnetische Wechselwirkungen.

Eine Kopplung von magnetischen Zentren kann über verschiedene Austauschpfade erfolgen, wobei zwischen einem *direkten Austausch*, mit einer direkten Wechselwirkung der Metallzentren, und einem *Superaustausch*, einer Wechselwirkung über einen Brückenliganden, differenziert wird. Die Art der Wechselwirkung ist von der Geometrie der magnetischen Orbitale* abhängig.

Wird der Austausch zweier einfach besetzter d-Orbitale an verschiedenen Metallzentren über ein doppelt besetztes p-Orbital vermittelt, ergeben sich zwei Szenarien. Gehören die wechselwirkenden d-Orbitale derselben Symmetrierasse an erfolgt ein antiferromagnetischer Austausch (Abb. 2.5.8, oben), während bei unterschiedlicher Symmetrie der magnetischen Orbitale eine ferromagnetische Kopplung (Abb. 2.5.8, unten) resultiert.

*Im Allgemeinen werden die einfach besetzten Orbitale eines Moleküls als magnetische Orbitale bezeichnet. Bei Übergangsmetallen sind dies d-Orbitale.

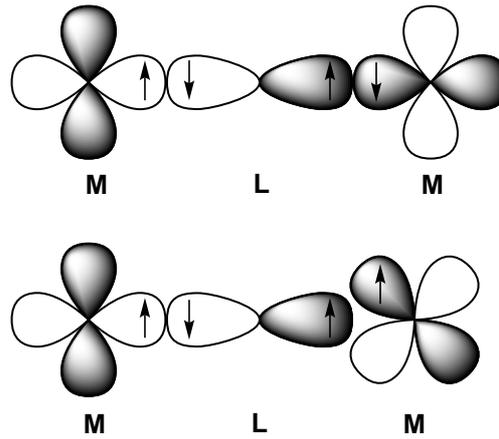


Abbildung 2.5.8. Austauschpfade am Beispiel gebundener Brückenliganden (oben: antiferromagnetisch, unten: ferromagnetisch).

Die quantenmechanische Herleitung der Differenz der Energieeigenwerte (Gleichung 2.35) erfolgt ausgehend vom phänomenologischen Heisenberg-Dirac-van Vleck-Operator (\hat{H}^{HDVV} , Gleichung 2.36).^[245,255,256]

$$\boxed{\hat{H}^{HDVV} = -J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B)} \quad (2.36)$$

Mit $\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B$ und $\vec{S}^2 = \vec{S}_A^2 + 2 \cdot \vec{S}_A \vec{S}_B + \vec{S}_B^2$ kann Gleichung 2.36 zu

$$\hat{H}^{HDVV} = -\frac{1}{2}J(\vec{S}^2 - \vec{S}_A^2 - \vec{S}_B^2) \quad (2.37)$$

umgeformt werden, woraus folgende Energieeigenwerte resultieren:

$$\varepsilon_{S,S_A,S_B} = -\frac{1}{2}J[S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad (2.38)$$

Mit $\varepsilon_{S=0} = 0$ ergibt sich daraus:

$$\varepsilon_S = -\frac{1}{2}J[S(S+1)] \quad (2.39)$$

Für ein zweikerniges Spin- $\frac{1}{2}$ -System ergibt sich wieder Gleichung 2.35. Für ein dinukleares System (\vec{S}_A, \vec{S}_B) kann der entsprechende Gesamtspin-Hamilton-Operator mit isotroper Austauschwechselwirkung unter Berücksichtigung der Zeeman-Aufspaltung wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \hat{H}^S &= \hat{H}_A^{ZE} + \hat{H}_B^{ZE} + \hat{H}^{HDVV} + \hat{H}^{asym} \\ &= \mu_B \vec{S}_A g_A \vec{H} + \mu_B \vec{S}_B g_B \vec{H} - J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) + \vec{S}_A \cdot \mathbf{D}_{AB} \cdot \vec{S}_B \end{aligned} \quad (2.40)$$

Der zusätzlich eingeführte Operator \hat{H}^{asym} beschreibt dabei die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen eines Zentrums mit denen des anderen (asymmetrische Austauschwechselwirkung).

In die allgemeine Darstellung des formalen Spin-Hamilton-Operators dinuklearer Systeme fließt außerdem der Einfluss der lokalen Anisotropie (ZFS) jedes magnetischen Zentrums ein, woraus folgende Gleichung resultiert:

$$\begin{aligned}
\hat{H}^S &= \hat{H}_A^{ZE} + \hat{H}_B^{ZE} + \hat{H}^{HDVV} + \hat{H}^{asym} + \hat{H}_A^{ZFS} + \hat{H}_B^{ZFS} \\
&= \mu_B \vec{S}_A g_A \vec{H} + \mu_B \vec{S}_B g_B \vec{H} - J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) + \\
&\quad \vec{S}_A \cdot \mathbf{D}_{AB} \cdot \vec{S}_B + \vec{S}_A \cdot \mathbf{D}_A \cdot \vec{S}_A + \\
&\quad \vec{S}_B \cdot \mathbf{D}_B \cdot \vec{S}_B
\end{aligned} \tag{2.41}$$

In Abbildung 2.5.9 sind beispielhaft die verschiedenen Einflüsse hier vorgestellter Effekte dargestellt. Die Lösung des Eigenwertproblems ergibt zwei Grenzfälle, die einer getrennten Behandlung bedürfen:

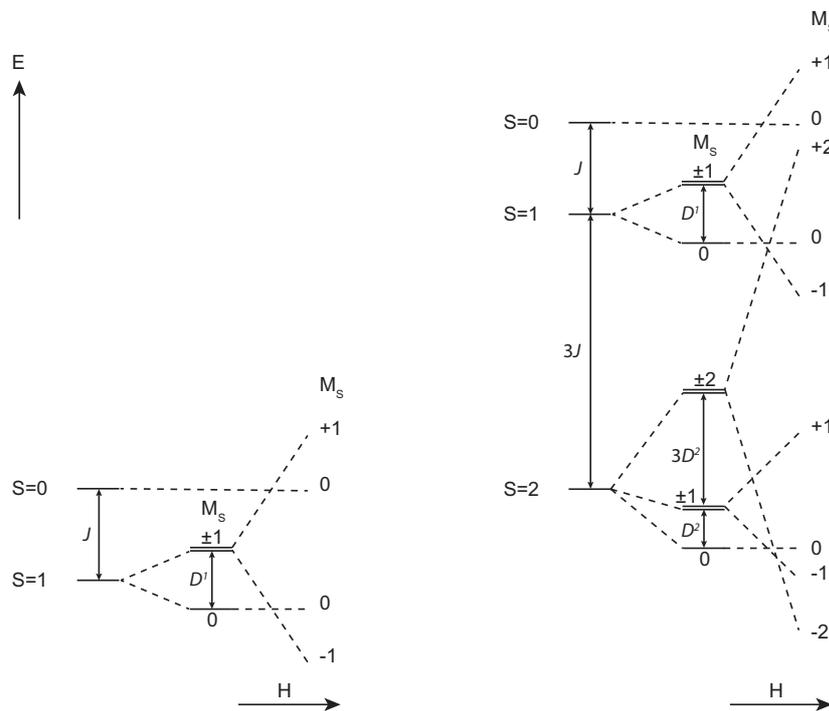


Abbildung 2.5.9. Schematische Darstellung der magnetischen Energieniveaus in axialer Richtung ($E = 0$) eines ferromagnetisch koppelnden Systems ($J > 0$) und positiver Nullfeldaufspaltung ($D > 0$). links: mit $\vec{S}_A = \vec{S}_B = \frac{1}{2}$; rechts: mit $\vec{S}_A = \vec{S}_B = 1$.

1. Im Falle einer *schwachen* Austauschwechselwirkung ist der Einfluss der asymmetrischen und lokalen Anisotropie (ZFS) groß. Es dürfen daher keine störungstheoretischen Vereinfachungen vorgenommen werden. Hierbei ist eine Behandlung des Systems als zwei voneinander getrennter Spinsysteme sinnvoll.
2. Im Falle einer *starken* Austauschwechselwirkung kann von einer viel größeren isotropen Austauschwechselwirkung ausgegangen werden als dem asymmetrischen Anteil ($|J_{AB}| \gg |D_{AB}|, |D_A|, |D_B|$). Durch die Dominanz der isotropen Austauschwechselwirkung kann die asymmetrische und lokale Anisotropie (ZFS) als Störung betrachtet werden. So werden durch eine störungstheoretische Betrachtung von Gleichung 2.41 die entsprechenden van Vleck-Koeffizienten erhalten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung von Kupfer(II)-Komplexen

3.1.1 Dinukleare Kupfer(II)-Komplexe mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

3.1.1.1 Synthese und Strukturen von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{Cu}(\text{NO}_3)_4)$ (1), $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ (2) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (3)

Bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit^[257] wurden die $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Komplexe $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{Cu}(\text{NO}_3)_4)$ (1), $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ (2) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (3) dargestellt und die jeweiligen Kristallstrukturen erhalten. Eine Optimierung der Synthesen und eine genauere Untersuchung der Komplexe erfolgten im Rahmen dieser Arbeit.

Die Oxidationsstufe des Liganden in den Komplexen 1–3 kann durch die Wahl des Lösungsmittels und durch die eingesetzten Äquivalente an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gesteuert werden (Abbildung 3.1.1). Hierbei ist 1 das thermodynamisch stabile Produkt. Die beiden anderen Verbindungen können jedoch als Zwischenstufen abgefangen werden, wobei die Synthese des neutralen Komplexes 3, aufgrund seiner thermodynamischen Instabilität, nur einmal gelang.

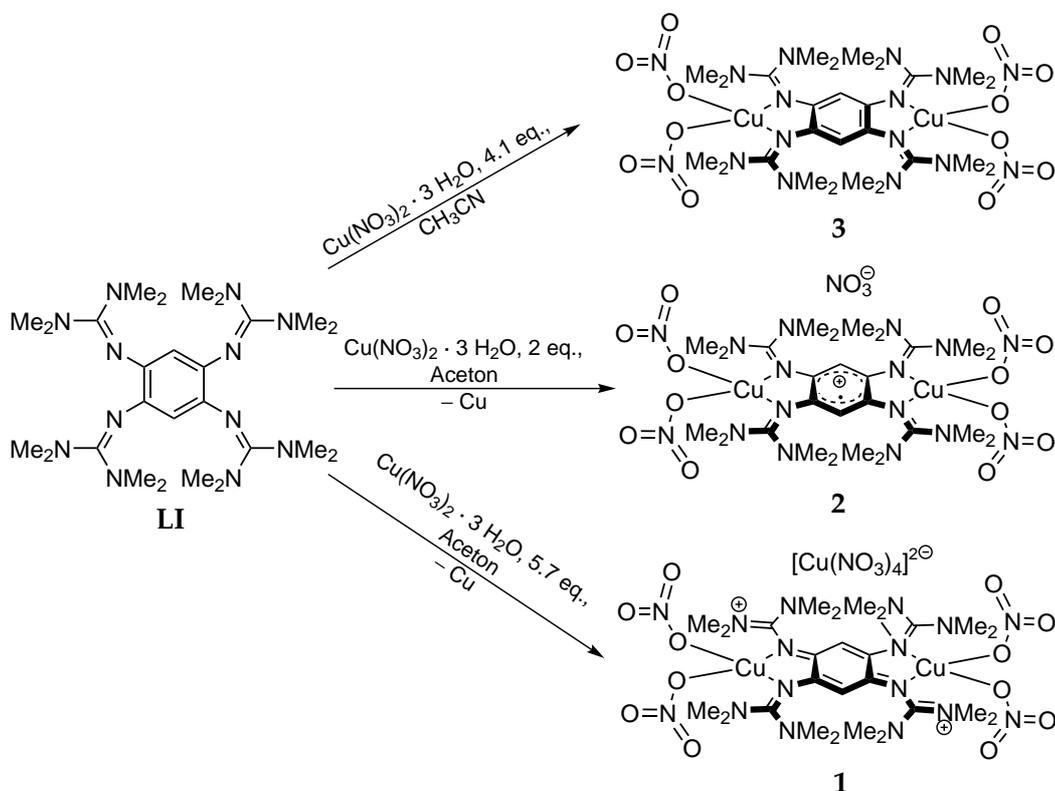


Abbildung 3.1.1. Syntheschema der dinuklearen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Komplexe 1, 2 und 3.

Für die Synthese von **1** existieren zwei Routen. Zunächst können in einer Ausbeute von 69 % dunkle Kristalle aus einer 0.002 molaren Acetonlösung von **LI** mit 5.7 eq. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ beim Abkühlen von 40 °C auf Raumtemperatur gewonnen werden.^[257] Eine zweite Möglichkeit besteht in der Zugabe von 4.6 eq. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als 0.05 molare Acetonlösung zu einer 0.01 molaren Acetonlösung von **LI** bei Raumtemperatur. Durch Einengen der überstehenden Lösung auf 1/5 des Ausgangsvolumens erhält man nach 2 d ebenso dunkle Kristalle von **1**.

Die Synthese von **2** in einer Ausbeute von 28 % gelingt bei der Zugabe von 2.0 eq. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zu **LI** in Aceton bei 40 °C und anschließendem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur.^[257] Dagegen konnte **3** in einer Ausbeute von 30 % aus einer CH_3CN -Lösung gewonnen werden. Hierbei wurde zu 4.1 eq. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur **LI** gegeben.^[257] Eine Reproduktion von **3** ist im Verlauf dieser Arbeit nicht gelungen.

Die hierbei erhaltenen Strukturen der Verbindungen **1** – **3** sind in Abbildung 3.1.2 abgebildet. Die wichtigsten Bindungsparameter der Verbindungen sind in Tabelle 3.1.1 aufgeführt. Da eine vollständige Charakterisierung der Substanzen bereits im Rahmen der Diplomarbeit erfolgte, wird auf eine weitere strukturelle Diskussion verzichtet.

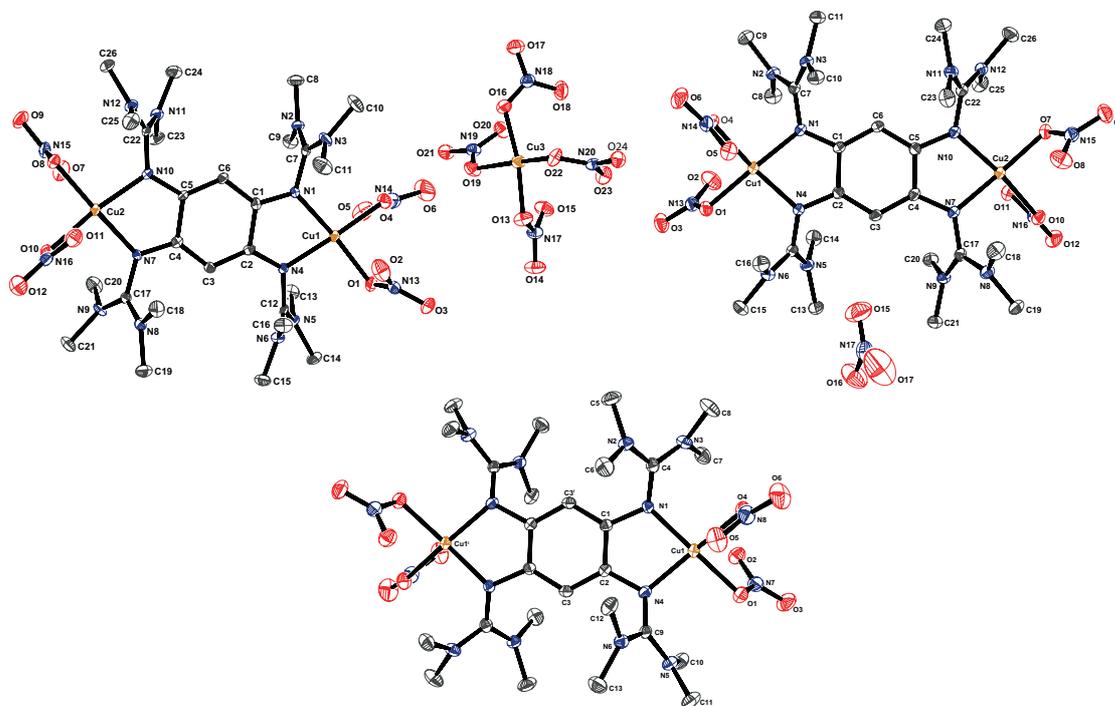


Abbildung 3.1.2. Die Molekülstrukturen von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{Cu}(\text{NO}_3)_4)$ (**1**, links oben), $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ (**2**, rechts oben) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (**3**, unten) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In Abbildung 3.1.3 sind die Molekülstrukturen der GFA-Komplexe **1** (schwarz), **2** (blau) und **3** (rot) übereinandergelegt um die strukturellen Unterschiede zu verdeutlichen. Dabei ist zu sehen, dass der GFA-Ligand durch Oxidation kaum sichtbare strukturelle Veränderungen zeigt. Lediglich die Anordnung der Methylgruppen des GFA-Liganden weicht in den drei Komplexen etwas voneinander ab. Die Komplexe unterscheiden sich haupt-

Tabelle 3.1.1. Ausgewählte Bindungslängen von **1**, **2** und **3** bei 100 K (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.2.) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)).

Atome	Abstand / Å					
	1		2		3	
	exp. ^[257]	theo. ^a	exp. ^[257]	theo. ^b	exp. ^[257]	theo. ^c
Cu1–N1 / Cu2–N7 (Cu1–N1) ^d	1.971(3) / 1.983(3)	2.060 / 2.060	1.9533(16) / 1.9582(16)	2.043 / 2.043	1.963(2)	2.031
Cu1–N4 / Cu2–N10 (Cu1–N4)	1.963(3) / 1.975(3)	2.078 / 2.078	1.9535(16) / 1.9480(16)	2.048 / 2.048	1.969(2)	2.044
Cu1–O1 / Cu2–O8 (Cu1–O1)	1.981(2) / 1.990(2)	1.993 / 1.993	1.9800(15) / 2.584(5)	2.001 / 2.390	1.994(2)	2.003
Cu1–O2 / Cu2–O7 (Cu1–O2)	2.581(4) / 2.437(3)	2.332 / 2.332	2.541(5) / 1.9723(15)	2.398 / 2.001	2.483(4)	2.439
Cu1–O4 / Cu2–O10 (Cu1–O4)	1.972(3) / 1.997(3)	1.995 / 1.995	2.000(14) / 1.995(14)	2.013 / 2.013	2.021(2)	2.035
Cu1–O5 / Cu2–O11 (Cu1–O5)	2.421(3) / 2.423(3)	2.448 / 2.448	2.514(6) / 2.505(5)	2.504 / 2.504	2.525(3)	2.560
N1–C1 / N7–C4 (N1–C1)	1.313(4) / 1.333(4)	1.336 / 1.336	1.366(2) / 1.375(2)	1.373 / 1.373	1.414(3)	1.407
N4–C2 / N10–C5 (N4–C2)	1.340(4) / 1.356(4)	1.322 / 1.322	1.366(2) / 1.364(2)	1.364 / 1.364	1.414(3)	1.406
N1–C7 / N7–C17 (N1–C4)	1.412(5) / 1.399(4)	1.385 / 1.385	1.371(2) / 1.367(2)	1.355 / 1.355	1.333(3)	1.332
N4–C12 / N10–C22 (N4–C9)	1.386(4) / 1.385(4)	1.394 / 1.394	1.373(2) / 1.377(2)	1.365 / 1.362	1.346(3)	1.332
N2–C7 / N8–C17 (N2–C4)	1.317(5) / 1.333(5)	1.350 / 1.350	1.328(3) / 1.333(3)	1.362 / 1.362	1.358(4)	1.373
N3–C7 / N9–C17 (N3–C4)	1.333(5) / 1.308(5)	1.337 / 1.337	1.339(3) / 1.340(3)	1.347 / 1.347	1.344(3)	1.359
N5–C12 / N11–C22 (N5–C9)	1.328(4) / 1.334(5)	1.339 / 1.339	1.340(2) / 1.334(2)	1.354 / 1.354	1.345(3)	1.361
N6–C12 / N12–C22 (N6–C9)	1.333(5) / 1.320(4)	1.340 / 1.340	1.324(2) / 1.320(2)	1.347 / 1.347	1.345(3)	1.373
C1–C6 / C3–C4 (C1–C3) ⁱ	1.399(5) / 1.396(5)	1.398 / 1.398	1.393(3) / 1.392(3)	1.400 / 1.400	1.389(4)	1.404
C1–C2 / C4–C5 (C1–C2)	1.505(5) / 1.498(5)	1.517 / 1.517	1.454(2) / 1.456(3)	1.463 / 1.463	1.404(4)	1.419
C2–C3 / C5–C6 (C2–C3)	1.399(5) / 1.373(5)	1.412 / 1.412	1.398(3) / 1.394(3)	1.407 / 1.407	1.398(4)	1.404
d ^(out-of-plane) ^e	0.012(2)	–0.066	0.247(2)	–0.124	0.286(1)	0.144
Cu1...Cu2 (Cu1...Cu1 ⁱ)	7.842(14)	8.072	7.827(18)	8.022	7.864(11)	8.020

^afür [L](Cu(NO₃)₂)₂²⁺

^bfür [L](Cu(NO₃)₂)₂⁺

^cfür [L](Cu(NO₃)₂)₂

^dIn Klammern: Bindungen für **3**

^eAbstand des Cu1-Atoms zur Ringebene

sächlich in der leicht veränderten Koordinationsgeometrie der Nitratliganden. Anhand der Ansicht des Ringgerüsts von **LI** in den verschiedenen Oxidationsstufen entlang der Koordinationsebene (Abb. 3.1.3, *klein*) ist zu erkennen, dass die Kupferatome in den Komplexen mit durch die Oxidation des Liganden näher an die durch den C₆-Ring definierten Ebene rücken.

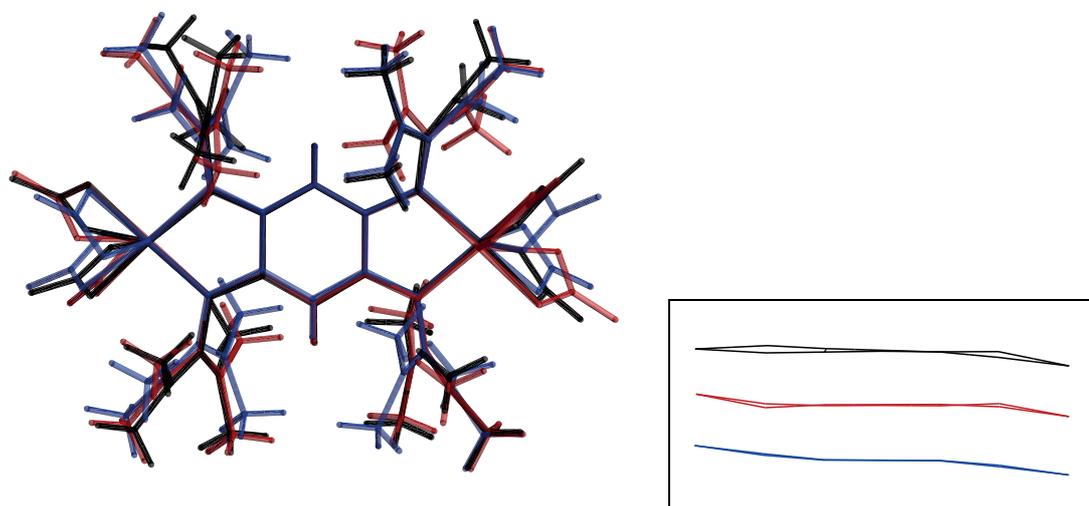


Abbildung 3.1.3. Vergleich der Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe **1** (*schwarz*), **2** (*blau*) und **3** (*rot*).

Durch den Verlust eines Elektrons im Benzolring liegt der GFA-Ligand in **2** als Monokation vor. Bisher konnte das Kation C₆H₆⁺ auf synthetischen Wege nicht hergestellt werden. Lediglich von C₆F₆ ist trotz seines höheren Oxidationspotentials eine Oxidation zu C₆F₆⁺ mit O₂AsF₆,^[258] CrF₅ · 2 SbF₅,^[259] OsF₆^[260] und O₂SbF₁₁^[260] beschrieben. Hierbei konnten von Seppelt *et al.* zwei verschiedene Strukturen des C₆F₆⁺ erhalten werden, wobei ein Kation eher chinoiden und das andere eher einen bisallylartigen Charakter aufweist (Abbildung 3.1.4).^[260] Hierbei sind beim chinoiden Kation vier Bindungen gegenüber dem Hexafluorbenzolmolekül elongiert, während beim Bisallylkation nur zwei Bindungen eine Elongation erfahren.

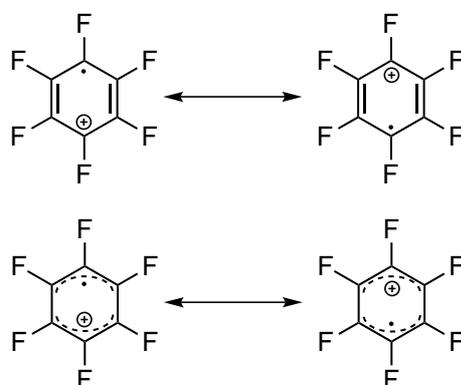


Abbildung 3.1.4. Lewis-Strukturen der beiden C₆F₆⁺-Moleküle (*oben*: chinoides Kation; *unten*: Bisallylkation).

Quantenchemische Rechnungen von LI^+ zeigen, dass die Bindungslänge im Ring mit 1.407 \AA (C1–C6, C2–C3, C3–C4, C5–C6) und 1.468 \AA (C1–C2, C4–C5) denen in **2** recht ähnlich sind. Gegenüber **LI** sind die beiden Bindungen C1–C2 und C4–C5 verlängert. Dies zeigt dass hier im Ring ein bisallylartiger Charakter ähnlich wie bei dem C_6F_6^+ -Kation in Abbildung 3.1.4 (unten) vorliegt. In Abbildung 3.1.5 ist die Isooberfläche der SOMO-Orbitale (*links*) und die Spindichte des freien LI^+ Radikalkations gezeigt. Dies zeigt große Ähnlichkeit mit einem der degenerierten HOMO-Orbitalen des Benzols, wobei bei LI^+ außerdem Elektronendichte an den Iminstickstoffatomen der Guanidingruppe lokalisiert ist.

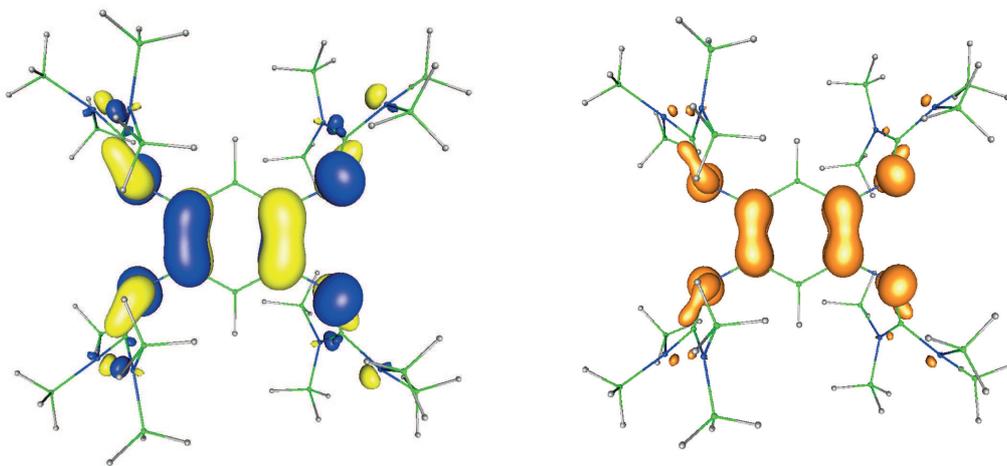


Abbildung 3.1.5. Berechnete Isooberfläche der SOMO-Orbitale (*links*) und Spindichte (*rechts*) des Radikalkations LI^+ (DFT, B3LYP, SV(P)).

Die Kationen der zwei Komplexverbindungen **1** und **2** und der neutrale Komplex **3** wurden durch quantenchemische Rechnungen untersucht. Der energetisch niedrigste Zustand des Dikations $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{2+}$ ist der *broken symmetry* Zustand. Dabei zeigen die Spins an den beiden Kupferzentren in verschiedene Richtungen. Der high-spin ^3A -Term liegt allerdings lediglich 0.12 kJ mol^{-1} höher. Die beiden erhaltenen Strukturen sind dabei nahezu identisch. Auch bei dem neutralen Komplex **3** ist der *broken symmetry* Zustand der energetisch niedrigere Term. Der ^3A -Term liegt mit 0.11 kJ mol^{-1} auch hier nur wenig höher. Ebenso wie bei dem Dikation zeigt der Vergleich der beiden Strukturen kaum Veränderungen. Die einfach geladene Spezies $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$ besitzt im niedrigsten Zustand einen high-spin ^4A -Term. Der *broken symmetry* Term mit einem umgekehrten Spin an einem Kupferzentrum liegt 1.52 kJ mol^{-1} höher, während der *broken symmetry* Term mit einem umgekehrten Spin am GFA 3.25 kJ mol^{-1} höher liegt. Dies ist in Abbildung 3.1.6 gezeigt. Während die Strukturen der verschiedenen Terme von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{2+}$ einander recht ähnlich sind, ergeben sich bei den verschiedenen Strukturen der berechneten Terme von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$ deutlichere Abweichungen.

3.1.1.2 Magnetische Eigenschaften der Kupfer(II)-nitrat-Komplexe

Das magnetische Verhalten der beiden Komplexe **1** und **2** wurde im Verlauf dieser Arbeit untersucht. Dabei wurde zum einen ein ESR-Spektrometer und zum anderen ein SQUID-Magnetometer (SQUID = engl.: *Superconducting Quantum Interference Device*) verwendet. Die

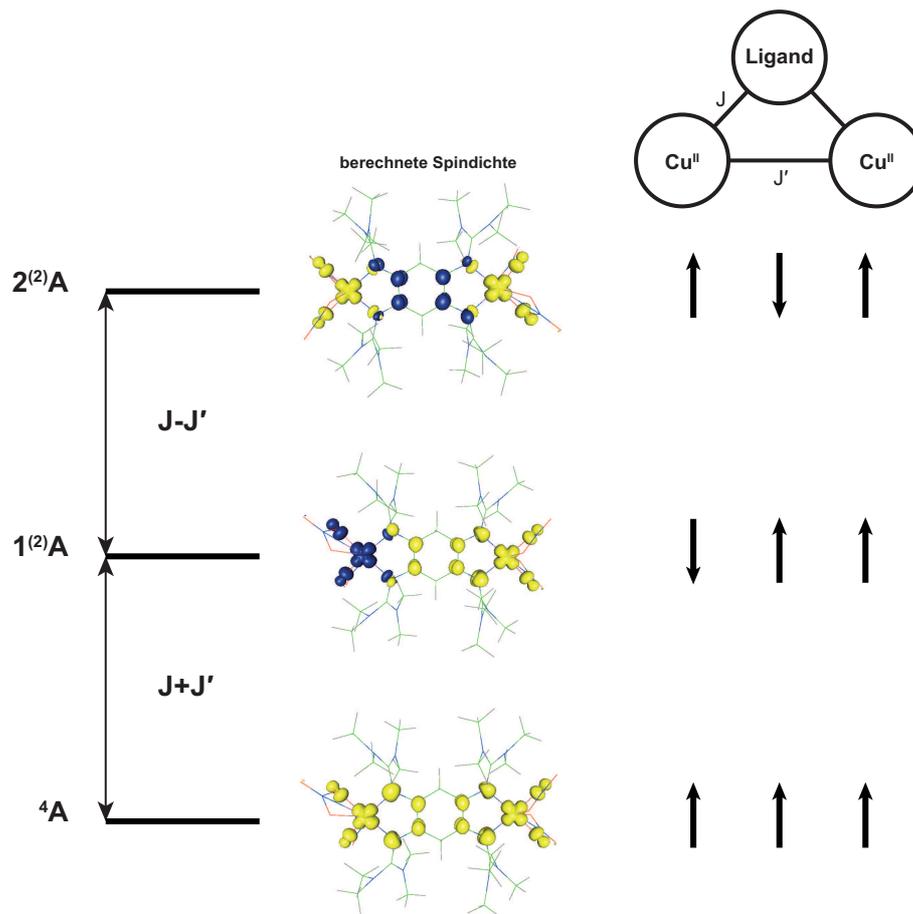


Abbildung 3.1.6. Spindichten der beiden *broken symmetry* Zustände und des high-spin Terms von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$ mit den Energieniveaus der zugeordneten Zustände des Ising Hamiltonians. Die *broken symmetry* Zustände sind nicht Eigenfunktionen des S^2 -Operators, sondern nur des S_z -Operators. Zur Verdeutlichung dessen wurde die Multiplizität der Termsymbole in Klammern angegeben.

Präparation der Proben für das Magnetometer erfolgte durch Einpressen der pulverisierten Substanzen in ein PTFE-Band. Dieses Vorgehen verhindert eine feldinduzierte Ausrichtung der Moleküle während der Messung. Die magnetischen Eigenschaften der Substanzen können aus der Messung der Änderung des magnetischen Flusses ($[longMomentum]$) innerhalb der supraleitenden Messspule erhalten werden. Die Variation der Temperatur T oder der Magnetfeldstärke \vec{H} lässt eine temperatur- bzw. feldabhängige Bestimmung der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m^{para} und der molaren Magnetisierung M_m unter Verwendung von Gleichung 3.1 und 3.2 zu.

$$\chi_m^{para} = \frac{[longMomentum]}{\left(\frac{m}{M}\right) H} - \chi_m^{dia} \quad (3.1)$$

$$M_m = \frac{[longMomentum]}{\left(\frac{m}{M}\right) N_A \mu_B} \quad (3.2)$$

Die Magnetfeldstärke H in Gleichung 3.1 wird dabei in der cgs-Einheit Ørsted (Oe) gemessen und bezieht sich auf den Beitrag von \vec{H} in z-Richtung. Wie schon in Kapitel 2.5.1 erwähnt muss die gemessene Suszeptibilität um den diamagnetische Anteil (χ_m^{dia}) der Probe korrigiert werden um χ_m^{para} zu erhalten. Die Bestimmung von χ_m^{dia} geschieht unter Zuhilfenahme der Pascal-Konstanten.^[243,244] Nachfolgend wird davon ausgegangen, dass alle Proben um ihren diamagnetischen Anteil korrigiert wurden, daher wird für die paramagnetische Suszeptibilität im Weiteren der Ausdruck χ_m verwendet.

Dinukleare Kupfer(II)-Verbindungen, wie $[(\mathbf{L})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$, gehören zu den in der Magnetochemie am sorgfältigsten untersuchten Verbindungen. Hierbei tritt eine Wechselwirkung zwischen den beiden lokalen Dublett Zuständen auf. Der Heisenberg-Hamiltonoperator kann nun wie folgt aufgestellt werden:

$$\widehat{H}^S = -2J \cdot \widehat{S}_1 \widehat{S}_2 \quad (3.3)$$

wobei \widehat{S}_i der lokale Spinoperator am Zentrum i ist und J die Kopplungskonstante darstellt.

Die Eigenwerte des Hamiltonoperators können durch Gleichung 3.4 dargestellt werden, wobei die Spinquantenzahl S durch die lokalen Spinquantenzahlen S_i die Werte $S = S_1 + S_2, \dots, |S_1 - S_2|$ annehmen kann.

$$E(S) = -JS(S + 1) \quad (3.4)$$

Im Falle eines dinuklearen Kupfer(II)-Komplexes mit den lokalen Spinquantenzahlen $S_1 = S_2 = 0.5$ führt dies zu $E(S = 0)$ und $E(S = 1)$. Damit ist nun die Kopplungskonstante definiert als:

$$J = E(S = 0) - E(S = 1) \quad (3.5)$$

Wenn nun $S = 0$ der Grundzustand des Systems ist, nimmt J einen negativen Wert an und man spricht von einer antiferromagnetischen Kopplung. Im Gegensatz dazu nimmt J bei einem $S = 1$ Grundzustand einen positiven Wert an, was einer ferromagnetischen Kopplung entspricht. Dabei sind 95 % aller dinuklearen Kupfer(II)-Verbindungen antiferromagnetisch gekoppelt.^[240]

Die durch temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen erhaltenen Daten lassen sich in einem Diagramm als $\chi_m T$ in Abhängigkeit von T darstellen. Die erhaltenen Messwerte können mit Gleichung 3.6 angefitet werden.

$$\chi_m T = \frac{2N_A \mu_B^2 T}{k(T - \theta_W)} \frac{g^2}{3 + \exp\left(\frac{-J}{kT}\right)} + TIP \cdot T \quad (3.6)$$

Allgemein zeigt die Messkurve $\chi_m T$ in Abhängigkeit von T bei einer schwachen antiferromagnetischen Kopplung wie in Abbildung 3.1.7 einen linearen Anstieg bei höheren Temperaturen und einen starken Abfall bei tieferen Temperaturen als ca. 50 K. Dieser Abfall bei tiefen Temperaturen kann durch Nullfeldaufspaltung oder, wie bei den gemessenen Komplexen, von einer antiferromagnetische Kopplung verursacht werden. Idealerweise sollte bei höheren Temperaturen $\chi_m T$ einen konstanten Wert besitzen. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus (*TIP*) kann jedoch zu einer Abweichung vom idealen Verhalten führen.

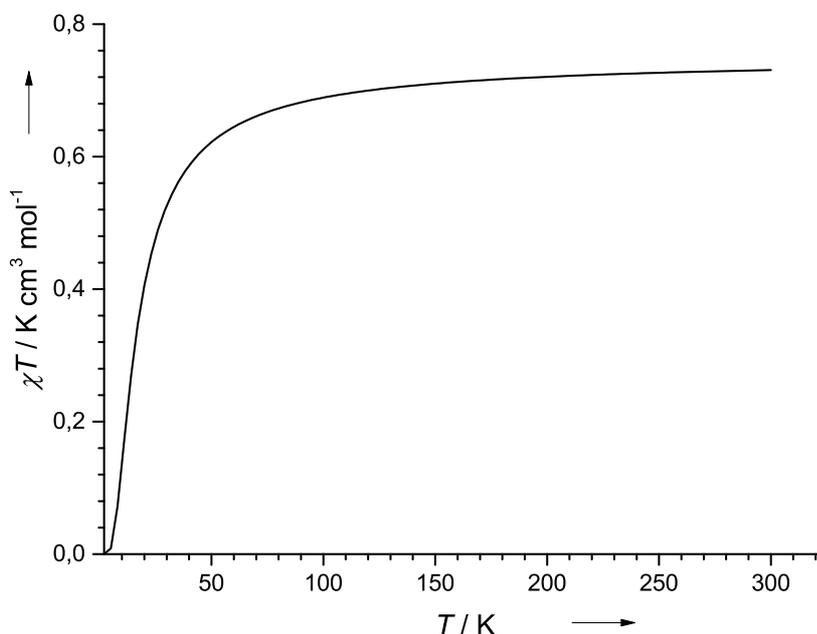


Abbildung 3.1.7. Simulierter Verlauf von $\chi_m T$ in Abhängigkeit von der Temperatur für einen dinuklearen Kupfer(II)-Komplex mit Hilfe von Gleichung 3.6 (mit: $g = 2.0$, $J = -20 \text{ cm}^{-1}$, $\theta_W = 0.5 \text{ K}$ und $TIP = 0 \text{ cm mol}^{-1}$).

Da der neutrale Komplex **3** nur schwer zugänglich ist, konnte hier keine magnetische Messung vorgenommen werden. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP, def2-SV(P)) mit $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ zeigten aufgrund der Heisenberg Spin-Kopplung zwei tiefliegende Terme. Die Energieaufspaltung der Terme wurde mit dem *broken symmetry* Bezugssystem nach einer Arbeit von Noodleman berechnet.^[261] Danach konnte für **3** eine Kopplungskonstante von -9.45 cm^{-1} ermittelt werden. Die Kupfer(II)-Atome im Komplex sind demnach schwach antiferromagnetisch gekoppelt.

Die Verbindung **1** enthält drei Kupferzentren, wobei hier wie in Abbildung 3.1.8 (*links*) schematisch dargestellt ist, aufgrund der weiten Entfernung keinerlei Kopplung zwischen dem Kupfer(II)-Atom des Anions und den Kupfer(II)-Zentren im Komplex zu erwarten ist.

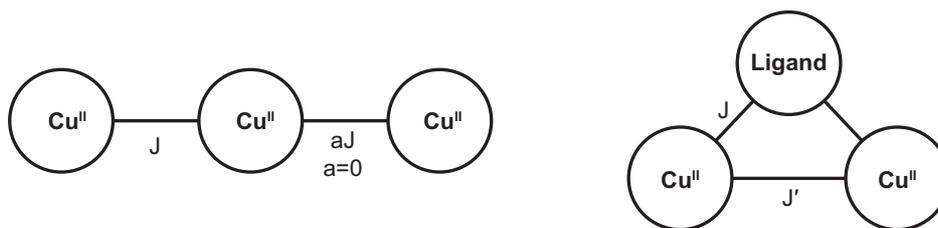


Abbildung 3.1.8. Schematische Darstellung der Kopplungen in den Kupfer(II)-Komplexen **1** (links) und **2** (rechts).

In Abbildung 3.1.9 sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung von **1** dargestellt. Gemessen wurde im Temperaturbereich von 2–300 K bei einem Magnetfeld von 1000 Oe. Der Kurvenverlauf der Auftragung der molaren Suszeptibilität χ_m gegen die Temperatur bestätigt das erwartete paramagnetische Verhalten des Komplexes. Mit Hilfe von Formel 3.7 konnte der Verlauf der Kurve im $\chi_m T(T)$ -Diagramm angefüttet werden.

$$\chi_m T = \frac{N_A \mu_B^2 T}{k(T - \theta_W)} \left(\frac{2g_{12}^2}{3 + \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right)} + \frac{g_3^2}{4} \right) + TIP \cdot T \quad (3.7)$$

Hierbei ergibt sich sowohl für g_{12} als auch für g_3 der Wert 2.0. Die beiden Kupfer(II)-Zentren im dikationischen Komplex zeigen mit $J = -12.04 \text{ cm}^{-1}$ eine schwache antiferromagnetische Kopplung. Für θ_W wurde ein Wert von -0.08 K gefunden. Auf Grund des $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Anions zeigt **1** für den elektronischen Grundzustand $S = \frac{1}{2}$. Ebenso wie bei $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ wird auch beim dikationischen Komplex für die Bestimmung der Energieaufspaltung auf die Arbeit von Noodleman zurückgegriffen.^[261] Die für $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{2+}$ aus quantenchemischen Rechnungen (B3LYP, def2-SV(P)) erhaltene Kopplungskonstante zeigt mit $J = -10.50 \text{ cm}^{-1}$ ($\hat{H}^S = -2J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$) eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten.

2 stellt, wie in Abbildung 3.1.8 (rechts) schematisch dargestellt, ein Beispiel für ein Drei-Spin-System dar. Hierbei sind zwei Spins an den beiden Kupferatomen und ein weiterer an der Guandineinheit lokalisiert. Solche Hybridsysteme mit stabilen Radikalkationen sind mit Nitroxiden^[262] und Verdazyl-Derivaten^[263] bereits in der Literatur beschrieben. Ebenso sind trinukleare Kupfer(II)-Komplexe untersucht worden.^[264] Die Auftragung des Produkts aus χ_m und T gegen die Temperatur zeigt wie in Abbildung 3.1.10 zu sehen ein Maximum bei $1.71 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 40 K. Der Verlauf der Messkurve ist charakteristisch für eine antiferromagnetische Kopplung. Bei einem System mit drei paramagnetischen Zentren sind prinzipiell drei verschiedene Kopplungskonstanten zu erwarten. Durch die Symmetrie von **2** kann jedoch angenommen werden, dass die Kopplung zwischen den beiden Kupferatomen und dem Liganden gleich ist. Somit kann das System durch J , der Kopplung zwischen einem Kupferzentrum und dem Liganden, und J' , der Kopplung zwischen den beiden Kupferatomen, wie in Abbildung 3.1.8 schematisch dargestellt, beschrieben werden. So kann der formale Spin-Hamiltonian-Operator durch Gleichung 3.8 beschrieben werden.

$$\hat{H}^S = -2J(S_{\text{Cu1}} \cdot S_{\text{LI}} + S_{\text{Cu2}} \cdot S_{\text{LI}}) - 2J' S_{\text{Cu1}} \cdot S_{\text{Cu2}} \quad (3.8)$$

Daraus ergibt sich für die Abhängigkeit von $\chi_m T$ von der Temperatur T Gleichung 3.9, die auch die Weiss-Temperatur (θ_W) und den TIP berücksichtigt.

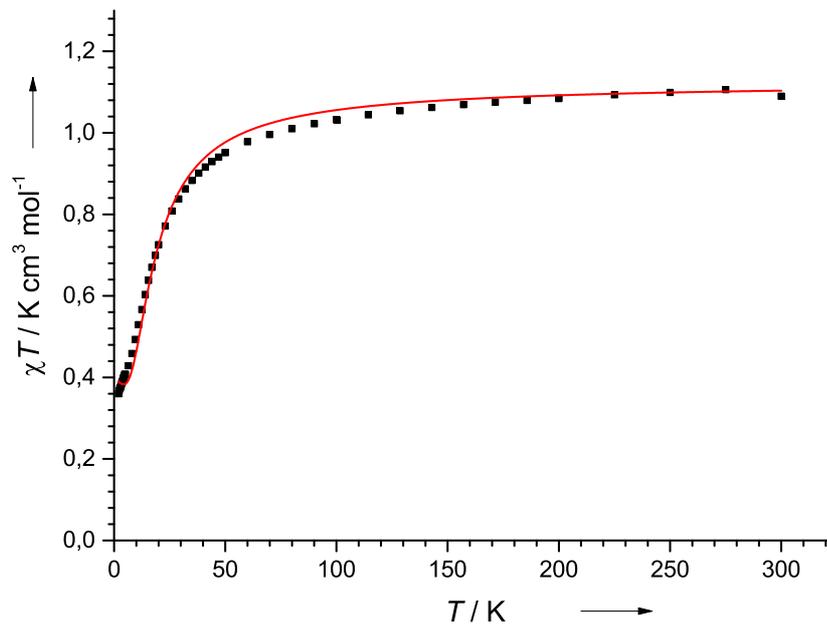


Abbildung 3.1.9. Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ (■) und der Fit (—) nach Gleichung 3.7 von 1 (1000 Oe, 2–300 K).

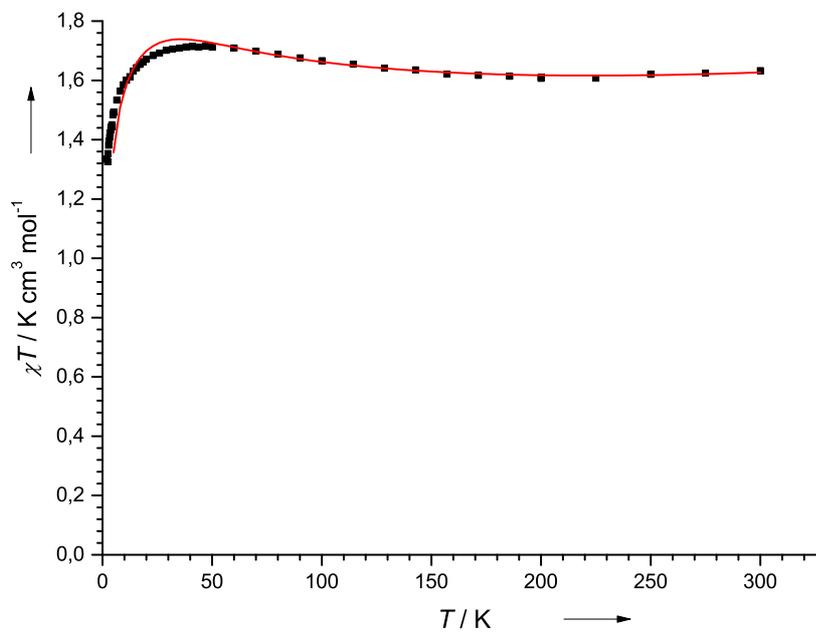


Abbildung 3.1.10. Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ (■) und der Fit (—) nach Gleichung 3.9 von 2 (1000 Oe, 2–300 K).

$$\chi_m T = \frac{N_A \mu_B^2 T}{4k(T - \theta_W)} \frac{g_1^2 + g_2^2 \exp\left(\frac{2(J-J')}{kT}\right) + \frac{5}{2}(g_1 + g_2)^2 \exp\left(\frac{3J}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{2(J-J')}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{3J}{kT}\right)} + TIP \cdot T \quad (3.9)$$

Für die numerische Näherung für **2** wurden g_1 und g_2 bei einem Wert von 1.98 festgehalten. Bei $\theta_W = -1.9$ K und $TIP = 0.87$ memu wurden für die Kopplungskonstanten J und J' Werte von 159 cm^{-1} und -30 cm^{-1} erhalten. Diese Werte dienen jedoch nur als grobe Abschätzung. Die Analyse bestätigt klar, eine bemerkenswerte ferromagnetische Kopplung zwischen dem Elektron des Kupfer(II)-Atoms und dem radikalkationischen Komplex sowie eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Elektronen der beiden Kupfer(II)-Zentren. Quantenchemische Berechnungen von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$ führten zu verschiedenen tiefliegenden Termen. Die *broken symmetry*-Lösungen des Komplexes sind näherungsweise Eigenwerte des Ising Hamiltonians. Hierfür können Abschätzungen der Spin-Kopplungskonstanten durch einfaches Gleichsetzen der *broken symmetry*-Lösungen mit den Ising Eigenwerten erhalten werden. Hierfür wurden die Arbeiten von Fliegl *et al.* herangezogen.^[265] Danach werden für J und J' Werte von 139.77 cm^{-1} und -7.92 cm^{-1} erhalten. Demzufolge ist die Aufspaltung der energetisch niedrigsten Zustände von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$ von der „ferromagnetischen“ Kopplung der benachbarten Spins dominiert, während die Kopplung der Spins der Kupferzentren in der gleichen Größenordnung wie die in der neutralen oder dikationischen Spezies liegt. Die hier erhaltenen Werte zeigen eine angemessene Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten.

Alle durch Regression an die Messkurven ermittelten Werte, sowie die aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Kopplungskonstanten sind in Tabelle 3.1.2 aufgeführt.

Tabelle 3.1.2. Magnetische Parameter der Kupfer(II)-Nitratkomplexe erhalten aus der Regressionskurve und durch quantenchemische Rechnungen.

	1	2	3
g_1	2.0	1.98	
g_2	2.0	1.98	
g_3	2.0		
J / cm^{-1a}	-12.04 (-15.2)	159 (201.1)	(-13.6)
J' / cm^{-1a}		-30 (-11.4)	
θ_W / K	-0.08	-1.8	
$TIP / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	0.0	0.87	

^aDer durch quantenchemische Rechnungen ermittelte Wert für den jeweiligen Komplex ist in Klammern angegeben.

Von **1** und **2** wurden X-Band Festkörper ESR-Spektren aufgenommen. Die Probensubstanzen wurden dabei in Pulverform bei 295 K, 120 K und 5 K gemessen.

Das ESR-Spektrum von **1** im Festkörper zeigt, wie in Abbildung 3.1.11 zu sehen, bei 120 K und 295 K ein breites Signal. Welches für magnetisch unverdünnte Kupfer(II)-Komplexe charakteristisch ist. Durch graphische Auswertung kann der g -Wert auf 2.14 bestimmt werden. Bei einer Temperatur von 5 K zeigt sich eine Anisotropie. Die Aufspaltung ist typisch für tetragonale Kupfer(II)-Komplexe. Die g -Werte können auf $g_{\parallel} = 2.43$ und $g_{\perp} = 2.11$ und A_{\parallel} kann auf 111 G bestimmt werden.

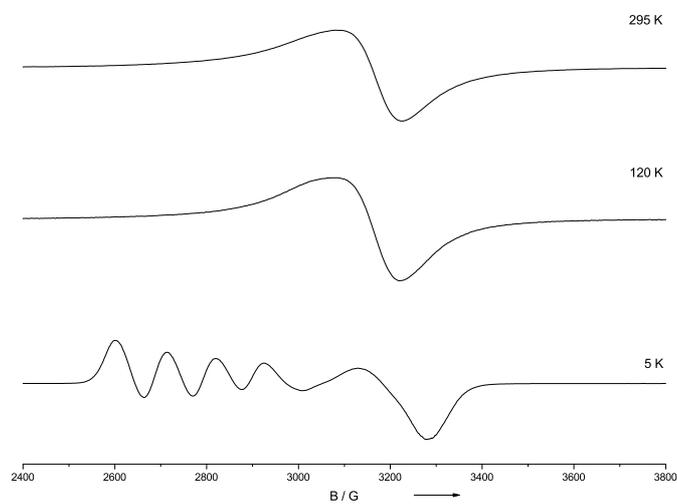


Abbildung 3.1.11. ESR-Spektrum von **1** als Feststoff bei 295 K, 120 K und 5 K.

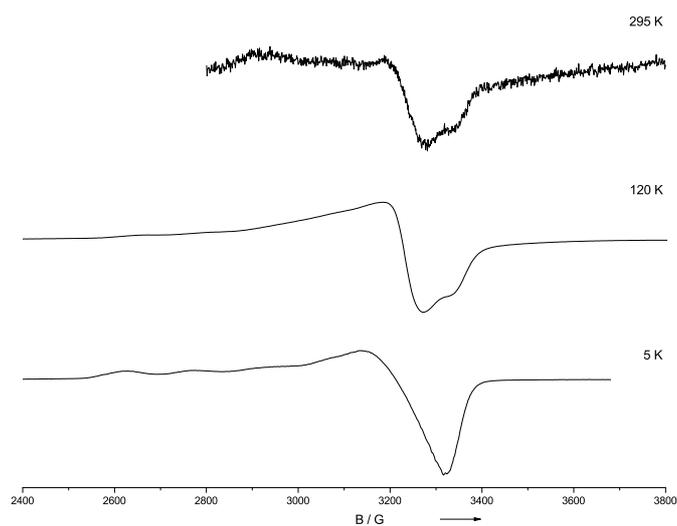


Abbildung 3.1.12. ESR-Spektrum von **2** als Feststoff bei 295 K, 120 K und 5 K

Das ESR-Spektrum von **2** (Abb. 3.1.12) zeigt im Festkörper bei 295 K ein schwaches Signal. Der g -Wert kann dabei auf 2.09 abgeschätzt werden. Bei 120 K deutet sich eine Anisotropie des Signals an. Dabei kann ein g_{\perp} -Wert von 2.10 aus dem Spektrum ermittelt werden. Bei 5 K zeigt das Spektrum wie in Abbildung 3.1.12 zu sehen die erlaubten $\Delta M_S = \pm 1$ Übergänge in einem Bereich von ungefähr 2480–3550 G und intensive formal verbotene $\Delta M_S = \pm 2$ Halbfeld-Übergänge im Bereich von 1190–1990 G. Die g -Werte können auf $g_{\parallel} = 2.41$ und $g_{\perp} = 2.08$ und A_{\parallel} kann auf 150 G bestimmt werden.

3.1.2 Dinukleare Kupfer(II)-Komplexe mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und Oxidationsreaktionen

3.1.2.1 $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (4)

Anders als bei den in Kapitel 3.1.1 besprochenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Komplexen, lässt sich durch die Zugabe von zwei Äquivalenten $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zum Liganden **LI** der neutrale dinukleare Komplex $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (**4**) gezielt synthetisieren. Durch eine Erhöhung der zugegebenen Äquivalente an $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird keine Oxidation des Liganden erreicht. Stattdessen kristallisiert neben dem gewünschten Komplex **4** das überschüssige Metallsalz in der Form $(\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN}))_2$ als dunkelgrüne Kristalle. Die erhaltenen strukturellen Parameter der Verbindung zeigen gute Übereinstimmung mit denen der bereits bekannten Strukturen von anderen dimeren Kupfer(II)-acetat-Addukten und werden daher in Anhang F aufgeführt.^[266]

4 kristallisiert in dunklen Kristallen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Struktur ist in Abbildung 3.1.13 zu sehen und die wichtigsten strukturellen Parameter in Tabelle 3.1.3 aufgeführt. Die Kupferatome $\text{Cu1}-\text{Cu1}^i$ liegen im Komplex $7.928(11)$ Å auseinander und sind jeweils verzerrt quadratisch-planar koordiniert.

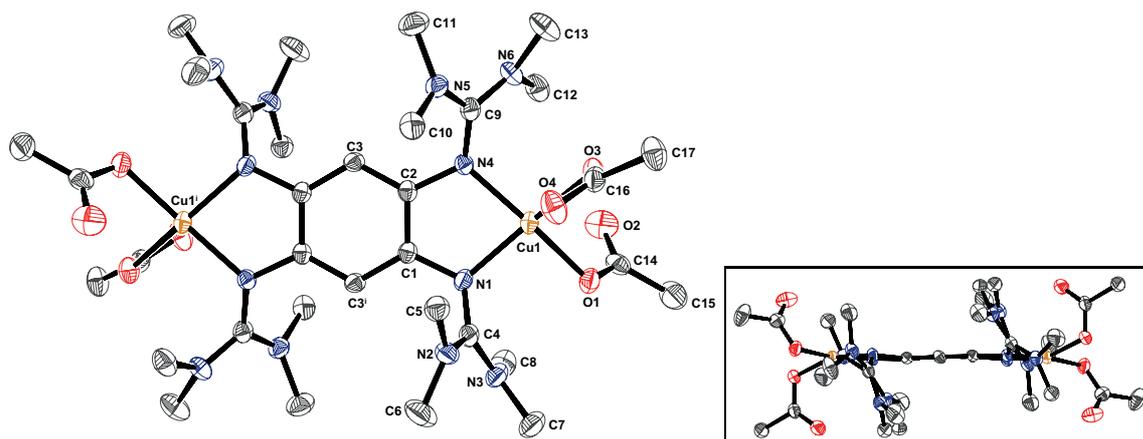


Abbildung 3.1.13. Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (**4**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Bindungsabstand der Kupferatome zu den Guanidinstickstoffen beträgt $1.983(2)$ Å ($\text{Cu1}-\text{N4}$) bzw. $1.988(2)$ Å ($\text{Cu1}-\text{N1}$). Die Bindungsabstände zu den Sauerstoffatomen der Acetatliganden liegen zwischen $1.9352(18)$ Å ($\text{Cu1}-\text{O1}$) und $1.9776(18)$ Å ($\text{Cu1}-\text{O3}$). Die beiden Sauerstoffatome O2 und O4 befinden sich dagegen mit etwa 2.72 Å viel weiter vom Kupferzentrum entfernt. Die Winkel $\text{N4}-\text{Cu1}-\text{N1}$ und $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{O3}$ betragen $83.55(8)^\circ$ bzw. $87.95(7)^\circ$ und liegen damit knapp unter dem für eine quadratisch-planare Konfiguration typischen Winkel von 90° . Die Winkel $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{N1}$ ($93.76(8)^\circ$) und $\text{O3}-\text{Cu1}-\text{O4}$ ($97.12(7)^\circ$) liegen dagegen etwas über dem idealen Winkel der quadratisch-planaren Konfiguration. Der Winkel $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O4}$ beträgt $130.015(6)^\circ$ und weicht damit deutlich von den 180° , die die axialen Liganden in einer idealen oktaedrischen Konfiguration einnehmen, ab. Die Winkel zwischen den Ebenen $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N4}$ und $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{O3}$ bzw. $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N4}$ und $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O4}$ betragen $21.605(7)^\circ$ bzw. $79.030(5)^\circ$. Auch dies weist auf eine verzerrte Kon-

Tabelle 3.1.3. Ausgewählte strukturelle Parameter von [(LI)(Cu(OAc)₂)₂] (**4**) bei 100K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.13.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Cu1–O1	1.9352(18)	1.986	N1–C1–C2–N4	–3.425(17)	–1.508
Cu1–O3	1.9776(18)	2.008	∠A ^a	21.605(7)	30.50
Cu1–N1	1.988(2)	2.070	∠B ^b	79.030(5)	82.74
Cu1–N4	1.983(2)	2.044			
O1–C14	1.287(3)	1.290	N4–Cu1–N1	83.55(8)	81.54
O2–C14	1.234(3)	1.238	O1–Cu1–O3	87.95(7)	89.31
O3–C16	1.276(3)	1.286	O2–Cu1–O4	130.015(6)	133.45
O4–C16	1.229(3)	1.240			
N1–C1	1.411(3)	1.405	O1–Cu1–N1	93.76(8)	98.92
N4–C2	1.415(3)	1.405	O3–Cu1–N4	97.12(7)	94.03
N1–C4	1.343(3)	1.326			
N4–C9	1.344(3)	1.327	C1–N1–C4	118.1(2)	123.29
N2–C4	1.352(3)	1.373	C2–N4–C9	120.6(2)	124.50
N3–C4	1.350(3)	1.365			
N5–C9	1.357(3)	1.376	N3–C4–N2	117.9(2)	117.07
N6–C9	1.344(3)	2.361	N5–C9–N6	117.308(12)	117.11
C1–C3 ⁱ	1.399(3)	1.404			
C1–C2	1.406(3)	1.419	C3 ⁱ –C1–C2	120.3(2)	118.94
C2–C3	1.393(3)	1.404	C3–C2–C1	118.6(2)	118.70
C14–C15	1.490(4)	1.524	C2–C3–C1 ⁱ	121.1(2)	122.43
C16–C17	1.517(3)	1.528			
Cu1···Cu1 ⁱ	7.928(11)	8.071	C3–C2–C1–C3 ⁱ	–1.993(18)	–0.428
d _(out-of-plane) ^c	–0.151(1)	–0.037			

^a∠A = (N1–Cu1–N4, O1–Cu1–O3)^b∠B = (N1–Cu1–N4, O2–Cu1–O4)^cAbstand des Metallatoms zur Ringebene

figuration hin. Das Kupfer(II)-Atom ragt im Komplex **4** um $-0.151(1)$ Å aus der Ringebene heraus. Der Diederwinkel N1–C1–C2–N4 beträgt $-3.425(17)^\circ$.

Die Bindungsabstände im Ring mit C1–C3ⁱ ($1.399(3)$ Å), C1–C2 ($1.406(3)$ Å) und C2–C3 ($1.393(3)$ Å) entsprechen in etwa den Bindungsabständen in **LI** und im neutralen Cu(NO₃)₂-Komplex **3**. Bindung C1–C2 ist hierbei gegenüber den anderen Bindungen im Aromaten leicht verlängert. Insgesamt entsprechen diese Bindungsverhältnisse denen im Benzol- bzw. substituiereten Benzolmolekül (1.380 – 1.397 Å).^[267] Die Winkel im Aromaten sind mit $120.3(2)^\circ$ (C3ⁱ–C1–C2), $118.6(2)^\circ$ (C3–C2–C1) und $121.1(2)^\circ$ (C2–C3–C1ⁱ) dem Winkel von 120° im Benzol recht ähnlich. Der Diederwinkel C3–C2–C1–C3ⁱ mit $1.993(18)^\circ$ zeigt, dass der Ring in **4** annähernd planar ist. Die N1–C1- und N4–C2-Abstände mit $1.411(3)$ Å und $1.415(3)$ Å sind geringfügig kürzer als in **LI** und fast identisch zu den Bindungslängen in **3**. Die Imin-Bindungen N1–C4 ($1.343(3)$ Å) und N4–C9 ($1.344(3)$ Å) sind dagegen im Vergleich zu **LI** um ca. 5.5 pm verlängert, während die Bindungslängen in **3** mit 1.333 Å (N1–C4) und 1.346 Å (N4–C9) relativ ähnlich sind. Die Winkel C1–N1–C4 und

C2–N4–C9 mit $118.1(2)^\circ$ und $120.6(2)^\circ$ sind geringfügig größer als die durch die Aminstickstoffe aufgespannten Winkel N3–C4–N2 ($117.9(2)^\circ$) und N5–C9–N6 ($117.308(12)^\circ$). Die Aminbindungen N2–C4, N3–C4, N5–C9 und N6–C9 liegen zwischen $1.344(3)$ und $1.357(3)$ Å. Im Vergleich zu **LI** sind sie verkürzt, stimmen aber auch hier mit den Bindungslängen in **3** gut überein. Die Bindungslängen C14–C15 und C16–C17 sind mit $1.490(4)$ Å und $1.517(3)$ Å ca. 2 pm kürzer bzw. 1 pm länger als in $(\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN}))_2$ (Anhang F).

Der neutrale Komplex **4** wurde mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht. Auch hier ist, wie schon bei **3**, der *broken symmetry* Zustand der energetisch niedrigere Term. Der ^3A -Term liegt mit 0.09 kJ mol^{-1} jedoch nur wenig höher und der Vergleich der beiden Strukturen zeigt kaum Veränderungen.

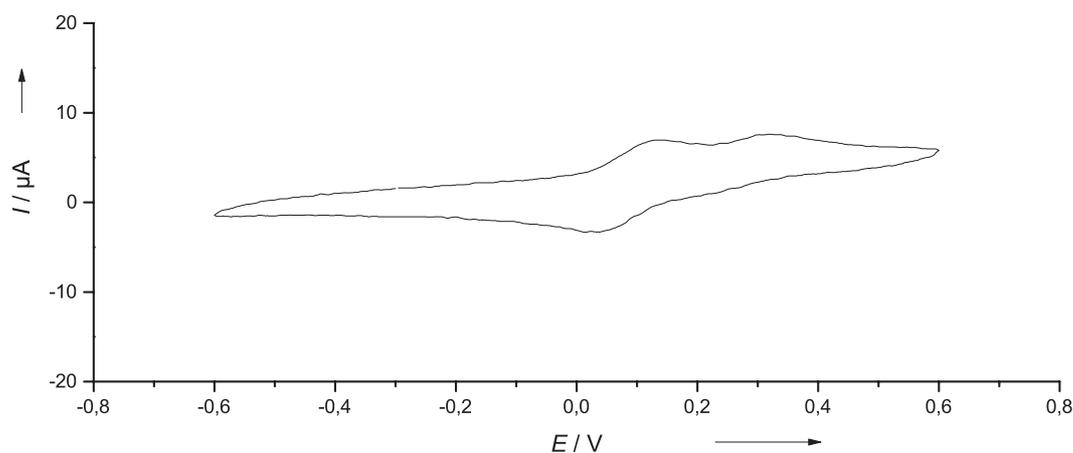


Abbildung 3.1.14. Zyklovoltammogramm von **4** in CH_3CN bei $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (Messbedingungen: $0.1 \text{ M } (n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, Pt/Pt).

Das Redoxverhalten von **4** kann mit Hilfe der Zyklovoltammetrie untersucht werden. Das erhaltene Zyklovoltammogramm ist in Abbildung 3.1.14 abgebildet. Die Messung erfolgte in einer Acetonitrillösung mit dem Leitsalz $(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ gegen eine Platinelektrode. Als Arbeitselektrode fungierte hierbei eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode wurde ein Platinblech verwendet. Bei einem Spannungsvorschub von 100 mV s^{-1} sind zwei reversible Redoxvorgänge bei $E_{1/2}^1 = 0.14 \text{ V}$ und $E_{1/2}^2 = 0.23 \text{ V}$ zu erkennen. Dies zeigt, dass eine Oxidation des Liganden **LI** im Komplex in zwei Eielektronenschritten möglich ist.

Das UV/Vis-Spektrum von **4** zeigt in Acetonitril sieben Banden. Die Banden bei 206 und 233 nm können dem Liganden zugeordnet werden. In **LI** sind diese bei 218 nm ($3.93 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 329 nm ($1.36 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu sehen.^[79] Die Banden bei 283, 338, 282, 536 und 576 nm entstehen durch die Komplexbildung mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ neu. Abbildung 3.1.15 zeigt das gemessene UV/Vis-Spektrum im Vergleich mit den durch TD-DFT-Rechnungen^[268,269] ermittelten Ergebnissen. Dabei zeigt sich, dass die berechnete Anregung bei 650 nm durch d-d-Übergänge verursacht wird. In Abbildung 3.1.16 ist die Differenz der Elektronendichte dieses Anregungszustandes zu sehen. Hierbei wird durch die Abnahme der Elektronendichte bei der Anregung in einer orangen Färbung angezeigt, während die Zunahme der Elektronendichte durch eine blaue Färbung veranschaulicht wird. An beiden intensivsten Signalen bei 384 nm und 344 nm sind dagegen hauptsächlich elektronische Vorgänge im GFA verantwortlich.

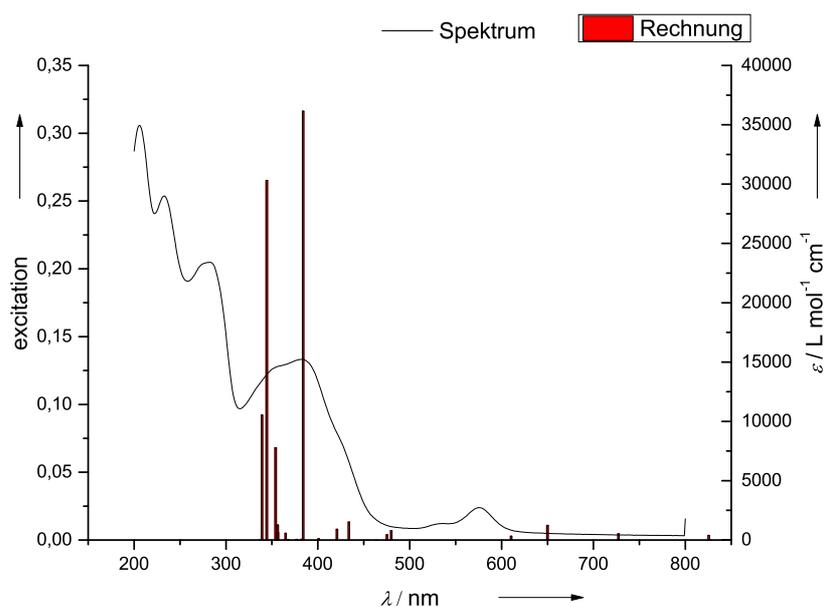


Abbildung 3.1.15. UV/Vis-Spektrum von Verbindung 4 in Acetonitril und berechnetes Spektrum (TD-DFT, B3LYP, SV(P)).

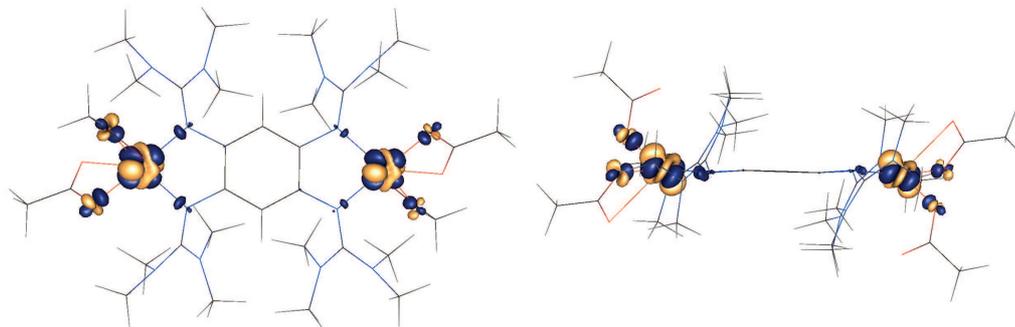


Abbildung 3.1.16. Darstellung der Differenz der Elektronendichte (Isooberfläche = $\pm 0.005 \text{ a.u.}$; orange: Abnahme der Elektronendichte, blau: Zunahme der Elektronendichte) des Übergangs bei 650 nm von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ in Frontal- (links) und Seitenansicht (rechts).^[269,270]

3.1.2.2 $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$ (5) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (6)

Da die Zugabe von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, auch in überstöchiometrischen Mengen, nicht zu einer Oxidation von LI führt, kann der Komplex 4 durch Reaktion mit Oxidationsmitteln gezielt zum kationischen Komplex, in denen der Ligand LI zu LI^{2+} oxidiert wird, umgesetzt werden. Der Einsatz des Oxidationsmittels I_2 führt zu dem Komplex $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$ (5), der in einer Ausbeute von 51 % erhalten werden kann. Die dunklen Kristalle wurden in

einer Acetonitrillösung in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 3.1.17 zu sehen und die strukturellen Parameter sind in Tabelle 3.1.4 aufgelistet.

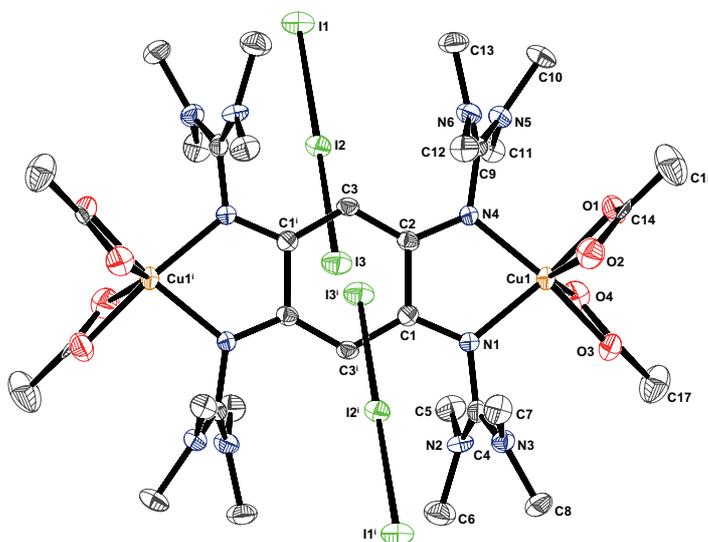


Abbildung 3.1.17. Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$ (**5**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierten CH_3CN -Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch Zugabe von zwei Äquivalenten AgBF_4 zu dem neutralen Komplex **4** gelangt man ebenfalls zu einem dinuklearen Kupfer(II)-Komplex bei dem der Ligand **LI** als Dikation vorliegt. In einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung wird $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (**6**) als dunkle Kristalle in 50%iger Ausbeute erhalten. **6** kristallisiert mit zwei Molekülen CH_3CN monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. In Abbildung 3.1.18 ist die Struktur von **6** abgebildet. Die wichtigsten strukturellen Parameter des Komplexes sind in Tabelle 3.1.4 aufgeführt.

Die Kupferatome in **5** und **6** sind wie schon beim neutralen Kupfer(II)-acetat-Komplex **4** verzerrt quadratisch-planar koordiniert und liegen in den Komplexen $7.9344(16)$ Å bzw. $7.9302(23)$ Å auseinander. Der Bindungsabstand der Kupferatome zu den Iminstickstoffatomen von **LI** beträgt in **5** für $\text{Cu1}-\text{N1}$ $2.001(3)$ Å und für $\text{Cu1}-\text{N4}$ $2.000(3)$ Å. In **6** liegen diese Abstände für $\text{Cu1}-\text{N1}$ bei $2.0043(13)$ Å und für $\text{Cu1}-\text{N4}$ bei $1.9990(12)$ Å. Die Bindungslängen in den beiden Komplexen sind damit ca. 2 pm länger als im neutralen Komplex **4**. Die Acetat-Sauerstoffatome O1 und O3 besitzen in **5**, anders als in **4** ($\text{Cu1}-\text{O1}$: $1.9353(18)$ Å und $\text{Cu1}-\text{O3}$: $1.9776(18)$ Å), eine relativ einheitliche Bindungslänge von $1.963(3)$ Å bzw. $1.974(2)$ Å zum Kupferatom. In **6** sind die Abstände $\text{Cu1}-\text{O1}$ ($1.9550(10)$ Å) und $\text{Cu}-\text{O3}$ ($1.9424(12)$ Å) noch etwas kürzer als in dem mit Iod oxidierten Komplex. Die Sauerstoffatome O2 und O4 sind mit $2.4974(7)$ Å und $2.5167(7)$ Å in **5** und mit $2.5186(6)$ Å und $2.5974(6)$ Å in **6** etwas näher am Kupferzentrum als in nicht oxidierten Komplex **4**. Jedoch sind die Abstände der Sauerstoffatome 2 und 4 zum Kupferzentrum im Vergleich zu den Bindungen $\text{Cu1}-\text{O1}$ und $\text{Cu1}-\text{O3}$ mehr als 50 pm länger. Die Winkel $\text{N4}-\text{Cu1}-\text{N1}$ ($79.24(12)^\circ$), $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{O3}$ ($95.28(11)^\circ$), $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{N4}$ ($94.10(11)^\circ$) und $\text{O3}-\text{Cu1}-\text{N1}$ ($94.01(11)^\circ$) in **5** weichen von der idealen quadratisch-planaren Konfiguration von 90° ab. Der Winkel $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N4}$ ist dabei im Vergleich zu **4** um 4.31° verengt. Die Bindungswinkel in **6** zeigen mit $79.17(5)^\circ$ für $\text{N4}-\text{Cu1}-\text{N1}$, $96.92(5)^\circ$ für

Tabelle 3.1.4. Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$ (**5**) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (**6**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus den Abb. 3.1.17 (**5**) und 3.1.18 (**6**)).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	5 exp.	6 exp.		5 exp.	6 exp.
Cu1–O1	1.963(3)	1.9550(10)	1.990 N1–C1–C2–N4	–3.468(21)	–2.384(20)
Cu1–O3	1.974(2)	1.9424(12)	∠A ^b	17.953	12.852(2)
Cu1–N1	2.001(3)	2.0043(13)	∠B ^b	79.564	74.593(6)
Cu1–N4	2.000(3)	1.9990(12)	2.070		
O1–C14	1.279(4)	1.2902(17)	1.291 N4–Cu1–N1	79.24(12)	79.17(5)
O2–C14	1.329(4)	1.2467(18)	1.264 O1–Cu1–O3	95.28(11)	96.92(5)
O3–C16	1.265(4)	1.2876(18)	1.249 O2–Cu1–O4	145.374(9)	143.018(8)
O4–C16	1.320(4)	1.2387(19)	1.249		145.34
N1–C1	1.333(4)	1.3349(17)	1.321 O1–Cu1–N4 ^c	94.10(11)	92.007(9)
N4–C2	1.323(4)	1.3283(17)	1.334 O3–Cu1–N1 ^d	94.01(11)	93.135(9)
N1–C4	1.400(4)	1.3919(17)	1.385		94.86
N4–C9	1.403(4)	1.3997(17)	1.378 C1–N1–C4	119.8(3)	122.572(14)
N2–C4	1.325(4)	1.3238(17)	1.341 C2–N4–C9	120.5(3)	120.590(15)
N3–C4	1.336(4)	1.3370(17)	1.341		126.03
N5–C9	1.325(4)	1.3188(19)	1.351 N2–C4–N3	122.9(3)	122.787(15)
N6–C9	1.337(4)	1.3277(19)	1.337 N5–C9–N6	123.047(15)	124.237(15)
C1–C3 ⁱ	1.394(4)	1.3918(18)	1.411		121.82
C1–C2	1.497(5)	1.5014(19)	1.515 C3 ⁱ –C1–C2	119.9(3)	119.54(12)
C2–C3	1.392(4)	1.3967(18)	1.399 C3–C2–C1	119.9(3)	120.83(11)
C14–C15	1.443(5)	1.503(2)	1.515 C2–C3–C1 ⁱ	120.2(3)	119.62(12)
C16–C17	1.450(5)	1.510(2)	1.511		122.03
Cu1–Cu1 ⁱ	7.9344(16)	7.930(23)	8.111 C3–C2–C1–C3 ⁱ	–0.754(23)	1.033(23)
d _(out-of-plane) ^e	0.029(2)	–0.149(2)	0.074		–0.647

^a für $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$

^b ∠A = (N1–Cu1–N4, O1–Cu1–O3) und ∠B = (N1–Cu1–N4, O2–Cu1–O4)

^c Bei **6**: ∠ O1–Cu1–N1

^d Bei **6**: ∠ O3–Cu1–N4

^e Abstand des Metallatoms zur Ringebene

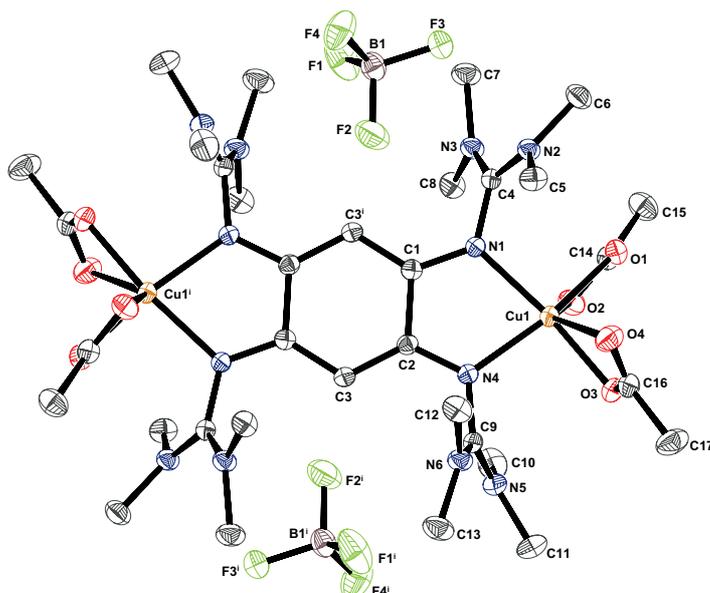


Abbildung 3.1.18. Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (**6**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome und kokristallisierte CH_3CN -Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$\text{O1}-\text{Cu1}-\text{O3}$, $92.007(9)^\circ$ für $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{N1}$ und $93.135(9)^\circ$ für $\text{O3}-\text{Cu1}-\text{N4}$ ein ähnliches Verhalten wie in dem mit Iod oxidierten Komplex. Der Winkel $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O4}$ mit $145.374(9)^\circ$ in **5** bzw. mit $143.018(8)^\circ$ in **6** ist im Vergleich zum neutralen Komplex um 15.359° bzw. 13.003° aufgeweitet was durch unterschiedliche Verzerrung der quadratisch-planaren Grundebene verursacht wird. Die Winkel zwischen den Ebenen $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N4}$, $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{O3}$ und $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N4}$, $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O4}$ betragen 17.953° und 79.564° in **5** bzw. $12.852(2)^\circ$ und $74.593(6)^\circ$ in **6** und zeigen ebenfalls, dass die Kupferatome in **5** und **6** verzerrt quadratisch-planar koordiniert sind. Die Kupferatome in den beiden Komplexen ragen kaum aus der durch den Ring definierten Ebene ($d_{\text{out-of-plane}} = 0.0293(2) \text{ \AA}$ (**5**) bzw. $-0.1487(2) \text{ \AA}$ (**6**)) heraus. Der Torsionswinkel $\text{N1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N4}$ mit $-3.468(21)^\circ$ in **5** ist in etwa mit dem in Verbindung **4** vergleichbar. Dagegen ist in **6** der Winkel mit $-2.384(20)^\circ$ im Vergleich zu **5** etwa ein Grad kleiner.

Die Bindungsabstände im Ring in Verbindung **5** weichen mit Bindungslängen von $1.394(4) \text{ \AA}$ ($\text{C1}-\text{C3}^i$), $1.497(5) \text{ \AA}$ ($\text{C1}-\text{C2}$) und $1.392(4) \text{ \AA}$ ($\text{C2}-\text{C3}$) von den Bindungsverhältnissen in **4** ab. Auch in **6** sind mit $1.3918(18)$ für $\text{C1}-\text{C3}^i$, $1.5014(19)$ für $\text{C1}-\text{C2}$ und $1.3967(18)$ für $\text{C2}-\text{C3}$ ähnliche Bindungslängen wie in **5** anzutreffen. Dabei ist die $\text{C1}-\text{C2}$ -Bindung in den beiden oxidierten Komplexen gegenüber der in **4** um mehr als 9 pm verlängert. Die Bindungen $\text{C1}-\text{C3}^i$ und $\text{C2}-\text{C3}$ sind gegenüber **4** verkürzt. Dies spricht für die Aufhebung des aromatischen Systems in den Komplexen **5** und **6**. Ähnliche Bindungslängen finden sich auch in dem in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Komplex **1** ($\text{C1}-\text{C2}$ $1.505(5) \text{ \AA}$ und $\text{C4}-\text{C5}$ $1.498(5) \text{ \AA}$) und in $(\text{LI})(\text{I}_3)_2$ ($\text{C1}-\text{C2}$: $1.506(7) \text{ \AA}$ ^[13]). Die Winkel im C_6 -Ring liegen bei beiden Komplexen um 120° und sind damit denen in **4** relativ ähnlich. Die Torsionswinkel $\text{C3}-\text{C2}-\text{C1}-\text{C3}^i$ mit $-0.754(23)^\circ$ in **5** und $1.033(23)^\circ$ in **6** zeigen, dass in beiden oxidierten Komplexen der C_6 -Ring in **5** annähernd planar ist. Die $\text{N1}-\text{C1}$ - und $\text{N4}-\text{C2}$ -Abstände betragen in **5** $1.333(4) \text{ \AA}$ bzw. $1.323(4) \text{ \AA}$. In **6** sind die Bindungsverhältnisse mit

1.3349(17) Å (N1–C1) und 1.3283(17) Å (N4–C2) sehr ähnlich. Verglichen mit dem ungeladenen Komplex **4** sind die Bindungen um ca. 8 pm verkürzt. Ähnliche Bindungslängen wurden schon in **1** (1.313(4) Å (N1–C1), 1.333(4) Å (N7–C4), 1.340(4) Å (N4–C2) und 1.356(4) Å (N10–C5)) und (LI)(I₃)₂ (1.356(4) Å (N1–C1), 1.304(4) Å (N4–C3))^[13] gefunden. Die Bindungen N1–C4 und N4–C9 mit 1.400(4) Å und 1.403(4) Å in **5** bzw. 1.3919(17) Å und 1.3997(17) Å in **6** sind gegenüber **4** verlängert. Auch im Vergleich zu (LI)(I₃)₂ (1.339(3) Å (N1–C4), 1.364(4) Å (N4–C9))^[13] sind diese Bindungen um 3.6 bis 6.1 pm verlängert. Die Winkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 mit 119.8(3)° und 120.5(3)° in **5** sind ähnlich wie in **4**. Der Winkel C1–N1–C4 in **6** ist mit 122.572(14)° etwas größer als der vergleichbare Winkel in **5**. Dagegen ist der Winkel C2–N4–C9 mit 120.590(15)° in **6** dem vergleichbaren Winkel in **5** sehr ähnlich. Die Bindungsverhältnisse in **1** mit 1.412(5) Å (N1–C7), 1.399(4) Å (N7–C17), 1.386(4) Å (N4–C12) und 1.385(4) Å (N10–C22) sind dagegen relativ ähnlich. Die Bindungslängen von N2–C4, N3–C4, N5–C9 und N6–C9 mit 1.325(4) Å (1.3238(17) Å), 1.336(4) Å (1.3370(17) Å), 1.325(4) Å (1.3188(19) Å) und 1.337(4) Å (1.3277(19) Å) für **5** (**6**) sind wiederum ähnlich denen in **1**. Auch im Vergleich zu **4** ist nur eine geringe Verkürzung der Bindungen in den beiden Komplexen festzustellen. Die durch die beiden Aminstickstoffe aufgespannten Winkel N2–C4–N3 und N5–C9–N6 mit 122.9(3)° und 123.047(15)° in **5** und 122.787(15)° und 124.237(15)° in **6** sind etwas größer als in **4**. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Acetat-Ionen C14–C15 und C16–C17 sind in **5** mit 1.443(5) Å und 1.450(5) Å ca. 5 pm kürzer als in **4**. In **6** dagegen sind die Bindungen C14–C15 und C16–C17 mit 1.503(2) Å und 1.510(2) Å ähnlich denen in **4**.

Das Kation der zwei Komplexverbindungen **5** und **6** wurde durch quantenchemische Rechnungen untersucht. Der energetisch niedrigste Zustand der dikationischen Komplexverbindung [(LI)(Cu(OAc)₂)₂]²⁺ ist der *broken symmetry* Zustand. Dabei zeigen die Spins an den beiden Kupferzentren in verschiedene Richtungen. Der high-spin ³A-Term liegt allerdings lediglich 0.06 kJ mol⁻¹ höher. Die beiden erhaltenen Strukturen sind dabei nahezu identisch. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den aus den Berechnungen für [(LI)(Cu(NO₃)₂)₂]²⁺ erhaltenen Ergebnissen.

Mit dem Komplex **5** wurden zykelvoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Die Messung erfolgte in einer Acetonitrillösung mit dem Leitsalz (*n*Bu₄N)(PF₆) gegen eine Platinelektrode. Als Arbeitselektrode fungierte hierbei eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode wurde ein Platinblech verwendet. **5** weist bei der Messung im Bereich von 0/–2/1.5/0 V (Abb. 3.1.19, oben) bei einem Spannungsvorschub von 100 mV s⁻¹ drei Oxidationsvorgänge ($E_{\text{Ox.}}^1 = -0.62$ V, $E_{\text{Ox.}}^2 = -0.25$ V, $E_{\text{Ox.}}^3 = 0.18$ V und $E_{\text{Ox.}}^4 = 0.52$ V) und drei Reduktionsvorgänge ($E_{\text{Red.}}^2 = -0.44$ V, $E_{\text{Red.}}^3 = -0.30$ V und $E_{\text{Red.}}^4 = 0.19$ V) auf. Die Messkurve zeigt hierbei die typischen I⁻ / I₃⁻ und I₂ / I₃⁻ Redoxpaare bei $E_{(1/2)}^2 = -0.35$ V bzw. $E_{(1/2)}^4 = 0.36$ V.^[271] Bei einer Änderung der Messrichtung (Abb. 3.1.19, unten) fällt auf, dass die Oxidationspeaks bei $E_{\text{Ox.}}^1$ und $E_{\text{Ox.}}^4$ weniger ausgeprägt sind. Dabei scheint es sich bei dem Signal mit dem Halbstufenpotential von $E_{(1/2)}^3 = -0.06$ V um einen Zweielektrodenübergang zu handeln, der dem Redoxpaar LI / LI²⁺ zugeordnet werden kann.

Im UV/Vis-Spektrum (Abb. 3.1.20, schwarz) von **5** in CH₃CN sind fünf Banden zu sehen. Es sind Maxima bei $\lambda_1 = 208$ nm, $\lambda_2 = 244$ nm, $\lambda_3 = 290$ nm, $\lambda_4 = 366$ nm und $\lambda_5 = 424$ nm zu erkennen. Die beiden intensiven Banden λ_3 (mit $\epsilon = 65\,089$ mol⁻¹ cm⁻¹) und λ_4 (mit $\epsilon = 34\,419$ mol⁻¹ cm⁻¹) deuten auf I₃⁻-Ionen hin, die in diesem Bereich absorbieren (287 nm und 358 nm).^[272] Der Vergleich mit UV/Vis-Spektrum des Salzes (LI)(I₃)₂ zeigt, dass neben den Banden des Triiodidanions bei 295 nm und 369 nm eine Schulter bei

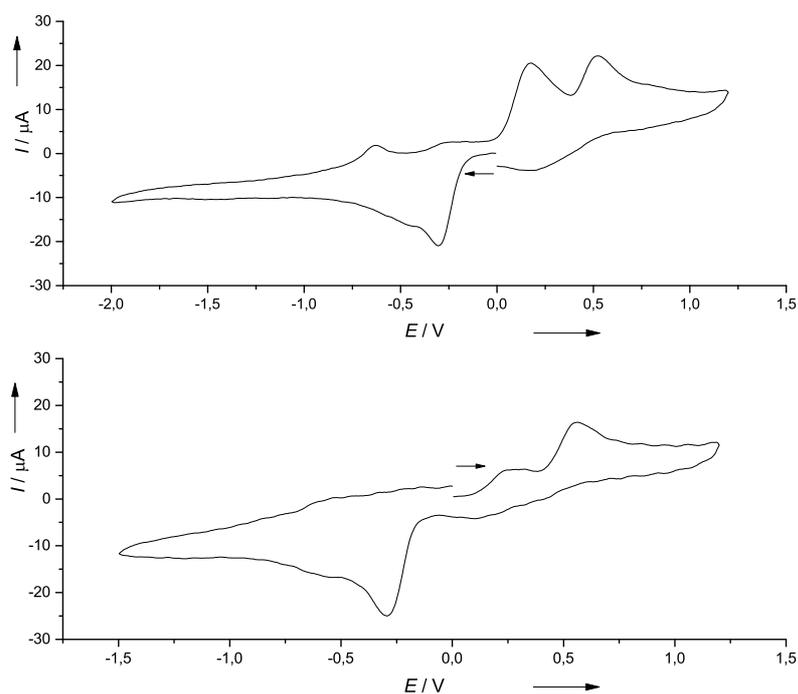


Abbildung 3.1.19. Zyklovoltammogramm von **5** in CH_3CN im Messbereich von 0/ – 2.0/1.5/0 V (oben) und 0/1.2/ – 1.5/0 V (unten) bei $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (Messbedingungen: 0.1 M ($n\text{Bu}_4\text{N}$)(PF_6), Pt/Pt).

ca. 420 nm zu beobachten ist, die von dem LI^{2+} -Kation herrührt.^[79] Ein entsprechendes Absorptionsmaximum λ_5 wurde auch in **5** gefunden.

Für **6** zeigt das in CH_3CN aufgenommene UV/Vis-Spektrum (Abb. 3.1.20, blau) Absorptionsmaxima bei $\lambda_1 = 211 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 380 \text{ nm}$, $\lambda_3 = 536 \text{ nm}$ und $\lambda_4 = 575 \text{ nm}$, sowie drei Schultern bei $\lambda_5 = 232 \text{ nm}$, $\lambda_6 = 284 \text{ nm}$ und $\lambda_7 = 428 \text{ nm}$. Auch hier kann wieder mit λ_7 wieder ein Absorptionsmaximum beobachtet werden, das sich auch im UV/Vis-Spektrum des LI^{2+} -Kation findet. Ebenso können Banden im Bereich von λ_1 , λ_2 und λ_5 bei Oxidationsexperimenten von **LI** wiedergefunden werden.^[79] Bei einer Oxidation von **LI** an Luft erscheint im UV/Vis-Spektrum eine Bande bei 614 nm, die im Laufe der Zeit allmählich abnimmt.^[79] und auch im Spektrum von $(\text{LI})(\text{I}_3)_2$ ist eine sehr breite und schwache Bande im Bereich von 500–700 nm zu erkennen.^[79] In **6** sind jedoch mit λ_3 und λ_4 zwei Banden mit Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon_3 = 5323 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_4 = 2143 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die deutlich intensiver sind. Ähnliche Banden werden auch bei den im nächsten Kapitel besprochenen Komplexen vom Typ $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^+ | \text{Cu}^{\text{II}}]$ beobachtet. Dies legt nahe, dass **6** in Lösung zum Teil als $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$ vorliegt. Die UV/Vis-Spektren von **5** und **6** und die durch TD-DFT-Rechnungen^[268,269] ermittelten Ergebnisse sind in Abbildung 3.1.26 dargestellt. Hierbei sind die Maxima bei 695 nm und 652 nm LLCT-Übergängen zuzuordnen. Wie in Abbildung 3.1.21 zu sehen, nimmt die Elektronendichte im Komplex durch die Anregung bei 695 nm den Acetat-Liganden ab und wandert in den GFA-Liganden.

Auch die berechnete Bande bei 652 nm zeigt, wie in Abbildung 3.1.22 zu sehen, eine Abnahme der Elektronendichte an den Acetat-Liganden und in geringen Maße an den beiden Kupfer(II)-Zentren, während durch die Anregung eine Zunahme der Elektronendichte im GFA-Liganden erfolgt. Die Absorption bei 647 nm wird von d-d-Übergängen dominiert,

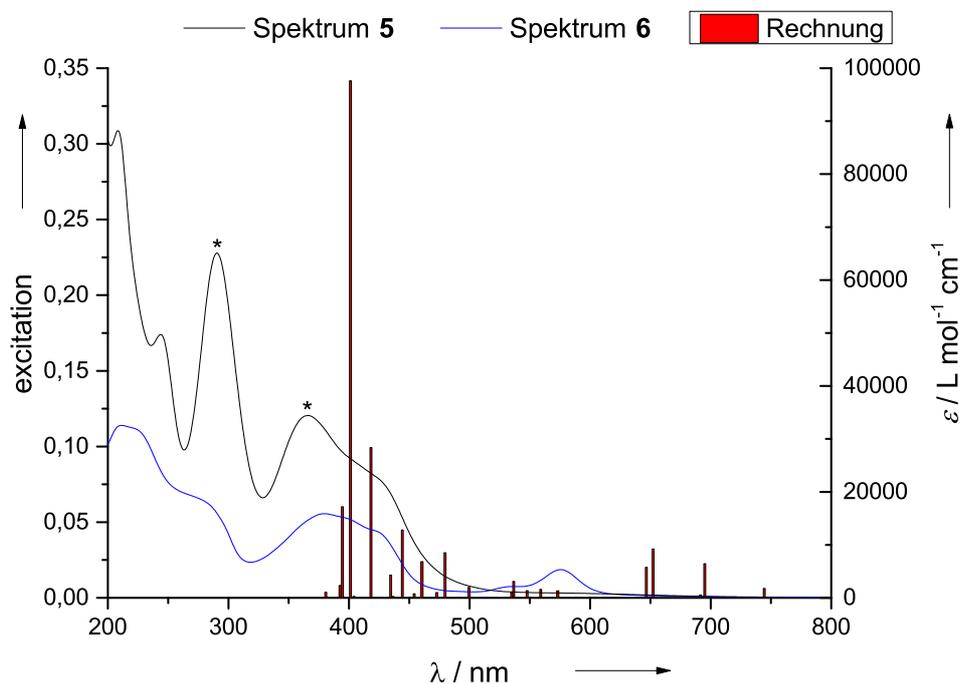


Abbildung 3.1.20. UV/Vis-Spektrum von Verbindung 5 (mit * markiert: Banden der I_3^- -Ionen) und 6 in Acetonitril und berechnetes Spektrum (TD-DFT, B3LYP, SV(P)).

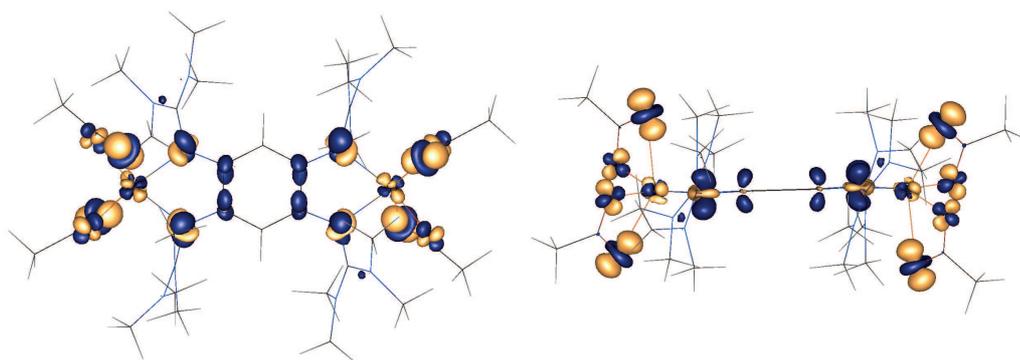


Abbildung 3.1.21. Darstellung der Differenz der Elektronendichte (Isooberfläche = ± 0.005 a.u.; orange: Abnahme der Elektronendichte, blau: Zunahme der Elektronendichte) des Übergangs bei 695 nm von $[(LI)(Cu(OAc)_2)_2]^{2+}$ in Frontal- (links) und Seitenansicht (rechts).^[269,270]

während die Bande bei 537 nm einem Elektronenübergang von den Acetatliganden zu den Kupferatomen zuzuordnen ist. Für intensivsten Signalen im Bereich von 400–300 nm sind dagegen hauptsächlich elektronische Vorgänge im GFA verantwortlich.

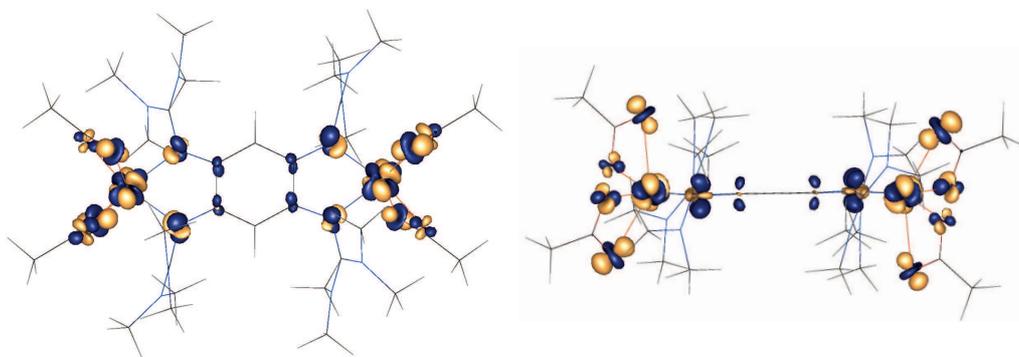


Abbildung 3.1.22. Darstellung der Differenz der Elektronendichte (Isooberfläche = ± 0.005 a.u.; orange: Abnahme der Elektronendichte, blau: Zunahme der Elektronendichte) des Übergangs bei 652 nm von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ in Frontal- (links) und Seitenansicht (rechts).^[269,270]

3.1.2.3 $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ (7) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{SbF}_6)$ (8)

Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel besprochenen Komplexen 5 und 6 in denen LI als Dikation vorliegt kann durch Einsatz der Silbersalze AgPF_6 und AgSbF_6 eine Oxidation des Liganden in einem Einelektronenschritt erfolgen, wobei im Komplex der Ligand LI als Radikalkation LI^+ vorliegt. Die Kupferatome im Komplex besitzen weiterhin die Oxidationsstufe +II. Die Reaktion von 4 mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Silbersalzes in CH_3CN führt daher zu den Komplexen $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ (7) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{SbF}_6)$ (8). Dabei kann in einer CH_3CN /Toluol-Lösung 7 in Form von dunkelroten Kristallen in einer Ausbeute von 80 % erhalten werden.

Der überstöchiometrische Einsatz der Silber(I)-Salze bei der Synthese begünstigt dabei eine Ausbeutesteigerung. Dies wird auch durch die spektroskopische Verfolgung der Oxidation von 4 mit AgPF_6 , wie in Abbildung 3.1.23 zu sehen, deutlich. Dabei wurde zu einer Lösung von 4 ($c = 1.518 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) (blau) schrittweise eine AgPF_6 -Lösung ($c = 3.125 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) zugegeben. Dabei ist zu erkennen, dass im Verlauf der Messungen die Peaks bei 233 nm und 285 nm leicht abnehmen. Der breite Peak bei 369 nm verschwindet im Verlauf der Reaktion und es entsteht ein neuer Peak bei 423 nm, der eine leichte Schulter besitzt. Dabei kann ein isobestischer Punkt bei 391.5 nm ermittelt werden. Die beiden Peaks bei 535 nm und 576 nm wachsen bei Zugabe von AgPF_6 zunächst kontinuierlich an und nehmen anschließend wieder geringfügig ab. Nach einer Zugabe von 2.3 Äquivalenten AgPF_6 wird das Spektrum (rot) erhalten, dass dem von 7 entspricht. Dies zeigt klar, dass auch bei überstöchiometrischer Zugabe von AgPF_6 keine Oxidation zum Dikation stattfindet.

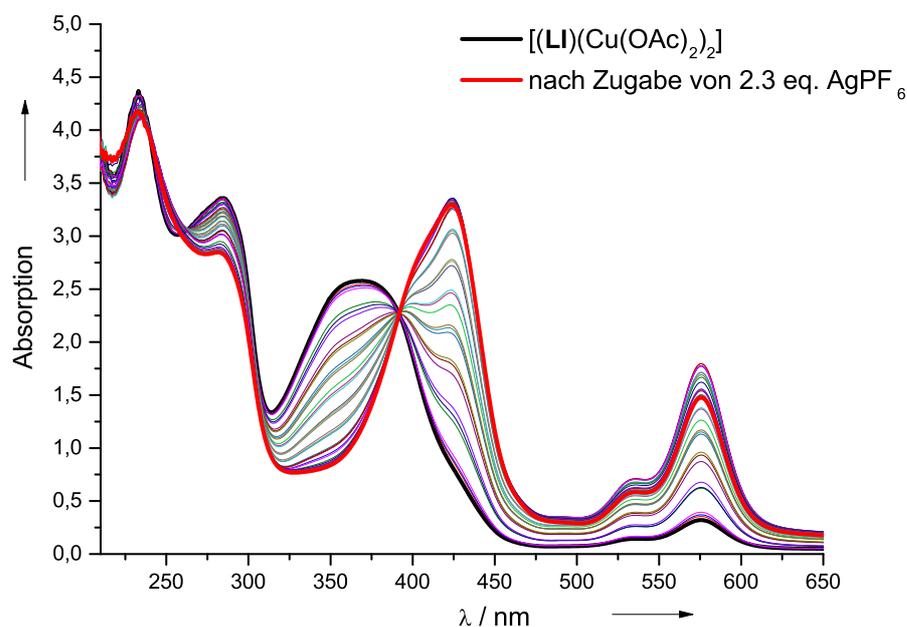


Abbildung 3.1.23. Untersuchung der Oxidation von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ mit AgPF_6 .

Die Struktur von **7** ist in Abbildung 3.1.24 zu sehen und die wichtigsten strukturellen Parameter in Tabelle 3.1.5 aufgeführt. **7** kristallisiert mit zwei Molekülen CH_3CN in der orthorhombisch Raumgruppe $CmCm$.

Auch hier sind die Kupferatome wie in den vorher besprochenen Komplexen verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen beträgt $7.9278(16)$ Å. Das Kupferatom liegt dabei vollständig in der Ringebene ($d_{\text{out-of-plane}} = 0.000(1)$ Å). Der Bindungsabstand des Kupferatoms Cu1 zum Stickstoffatom N1 beträgt $1.977(2)$ Å. Der Kupfer-Sauerstoff-Abstand Cu1–O1 mit $1.9690(17)$ Å ist annähernd gleich lang. Im Vergleich zu den dikationischen Kupfer(II)-acetat-Komplexen **5** und **6** ist die Kupfer-Stickstoff-Bindung etwas verkürzt. Die Entfernung des Sauerstoffatoms O2 ist vom Kupferzentrum Cu1 mit $2.5870(4)$ Å etwas größer als in **5**, jedoch kleiner als in **4**. Die Winkel N1–Cu1–N1ⁱ mit $81.042(6)^\circ$ und O1–Cu1–O1ⁱ mit $95.028(6)^\circ$ zeigen, dass eine verzerrt quadratisch-planare Koordination vorliegt. Die Winkel sind hierbei etwas näher am idealen Winkel von 90° als in den Komplexen **5** und **6**. Auch der Winkel O2–Cu1–O2ⁱ mit $146.396(5)^\circ$ nähert sich etwas mehr den idealen 180° im Vergleich zu den dikationischen Kupfer(II)-acetat-Guanidinkomplexen an. Der Winkel O1–Cu1–N1 ist mit $94.128(7)^\circ$ annähernd vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln im neutralen Kupfer(II)-acetat-Komplex **4** und in den dikationischen Komplexen **5** und **6**.

Die Bindungsabstände C1–C2 mit $1.393(3)$ Å und C1–C1ⁱ mit $1.465(5)$ Å sind vergleichbar mit denen in **2** (C1–C6: $1.393(3)$ Å, C3–C4: $1.392(3)$ Å, C1–C2: $1.454(2)$ Å, C4–C5: $1.456(3)$ Å, C2–C3 $1.398(3)$ Å, C5–C6 $1.394(3)$ Å). Die Bindungswinkel im C₆-Ring betragen annähernd 120° . Der Diederwinkel C2–C1–C1ⁱ–C2ⁱ mit $0.581(16)^\circ$ zeigt, dass das Ringsystem in **7** annähernd planar ist. Die C1–N1-Bindung ist mit $1.367(3)$ Å kürzer als die vergleichbaren Bindungslängen in **4**, jedoch vergleichbar mit der in **2**. Der Dieder-

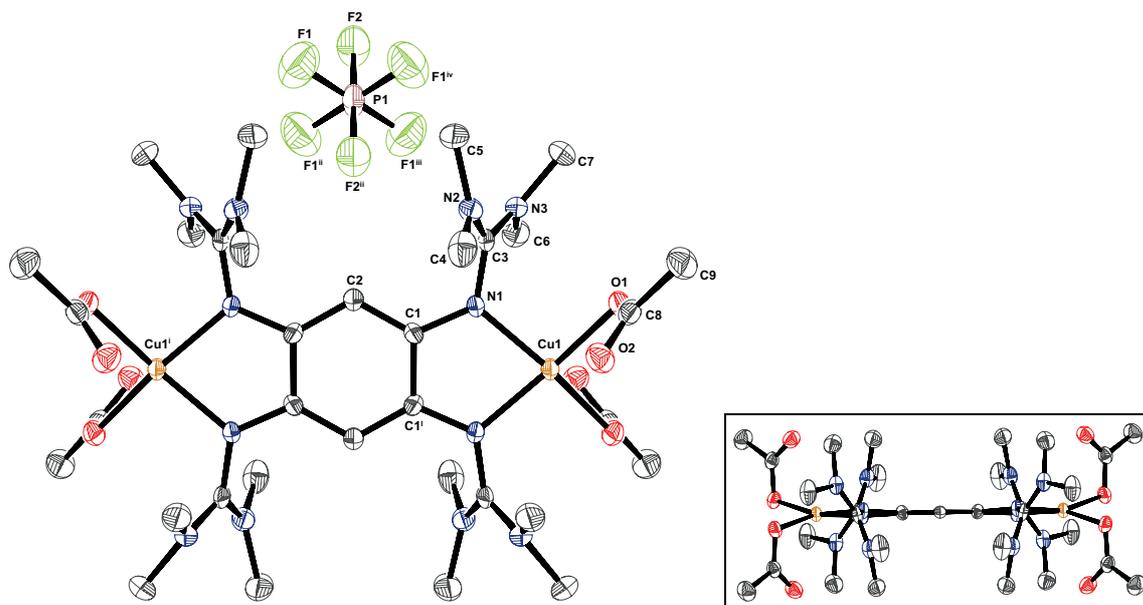


Abbildung 3.1.24. Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ (7) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierte CH_3CN -Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.1.5. Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ (7) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.24.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.^a</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.^a</i>
Cu1–O1	1.969(17)	1.989	N1–C1–C1 ⁱ –N1 ⁱ	6.612(14)	–3.134
Cu1–N1	1.977(2)	2.069	$\angle A^b$	22.878	25.36
O1–C8	1.280(3)	1.289	$\angle B^c$	82.337	84.59
O2–C8	1.241(3)	1.244			
N1–C1	1.367(3)	1.363	N1–Cu1–N1 ⁱ	81.042(6)	79.53
N1–C3	1.366(3)	1.354	O1–Cu1–O1 ⁱ	95.028(6)	90.64
N2–C3	1.346(3)	1.356	O2–Cu1–O2 ⁱ	146.396(5)	138.90
N3–C3	1.329(2)	1.349	O1–Cu1–N1	94.128(7)	97.74
C1–C2	1.393(3)	1.407	C3–N1–C1	121.827(10)	124.87
C1–C1 ⁱ	1.465(5)	1.462	N2–C3–N3	120.742(10)	120.21
C8–C9	1.513(2)	1.517	C1 ⁱⁱ –C2–C1	120.821(11)	122.19
Cu1···Cu1 ⁱ	7.9278(16)	8.067	C2–C1–C1 ⁱ	119.588(9)	119.09
$d_{(\text{out-of-plane})}^d$	0.000(1)	0.131	C2–C1–C1 ⁱ –C2 ⁱ	0.581(16)	–1.660

^a für $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{1+}$

^b $\angle A = (\text{N1–Cu1–N1}^i, \text{O1–Cu1–O1}^i)$

^c $\angle B = (\text{N1–Cu1–N1}^i, \text{O2–Cu1–O2}^i)$

^d Abstand des Metallatoms zur Ringebene

winkel $N1-C1-C1^i-N1^i$ mit $6.612(14)^\circ$ ist vom Betrag fast doppelt so groß wie der vergleichbare Winkel in **4** und in den dikationischen Komplexen **5** und **6**. Dagegen ist die Iminbindung $N1-C3$ mit 1.366 \AA etwas länger als in **4**. Im Vergleich mit **2** ist die Bindung geringfügig kleiner. Der Winkel $C3-N1-C1$ mit $121.827(10)^\circ$ ist im Vergleich zu **4** nur geringfügig aufgeweitet. Die $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}$ -Bindungen ($N2-C3$: $1.346(3) \text{ \AA}$, $N3-C3$: $1.329(2) \text{ \AA}$) sind recht unterschiedlich und im Mittel kürzer als in **4**. Ähnliche Bindungslängen für die $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}$ -Bindungen werden auch in **2** ($1.340(3) - 1.324(2) \text{ \AA}$) gefunden. Der Winkel $N2-C3-N3$ ist mit $120.742(10)^\circ$ etwas größer als in den bisher besprochenen Cu(II)-Acetat-Komplexen.

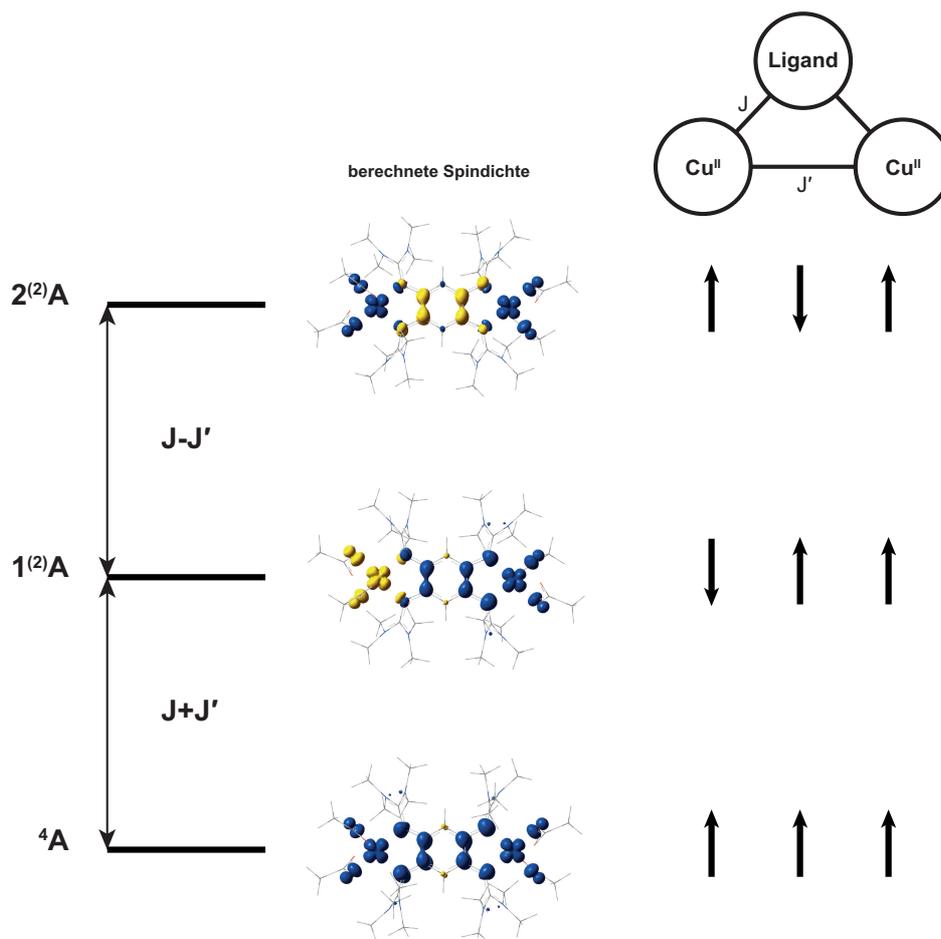


Abbildung 3.1.25. Spindichten der beiden *broken symmetry* Zustände und des high-spin Terms von $[(LI)(Cu(OAc)_2)_2]^{+}$ mit den Energieniveaus der zugeordneten Zustände des Ising Hamiltonians. Die *broken symmetry* Zustände sind nicht Eigenfunktionen des S^2 -Operators, sondern nur des S_z -Operators. Zur Verdeutlichung dessen wurde die Multiplizität der Termsymbole in Klammern angegeben.

Das Kation der beiden Komplexverbindungen **7** und **8** wurde mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die einfach geladene Spezies $[(LI)(Cu(OAc)_2)_2]^{+}$ besitzt im niedrigsten Zustand einen high-spin 4A -Term. Der *broken symmetry* Term mit einem umgekehrten Spin an einem Kupferzentrum liegt 1.22 kJ mol^{-1} höher, während der *broken symmetry* Term mit einem umgekehrten Spin am GFA 2.34 kJ mol^{-1} höher liegt. Dies ist in Abbildung 3.1.25 gezeigt. Während die Strukturen der verschiedenen Terme von $[(LI)(Cu(OAc)_2)_2]$ und $[(LI)(Cu(OAc)_2)_2]^{2+}$ einander recht ähnlich sind, ergeben sich bei

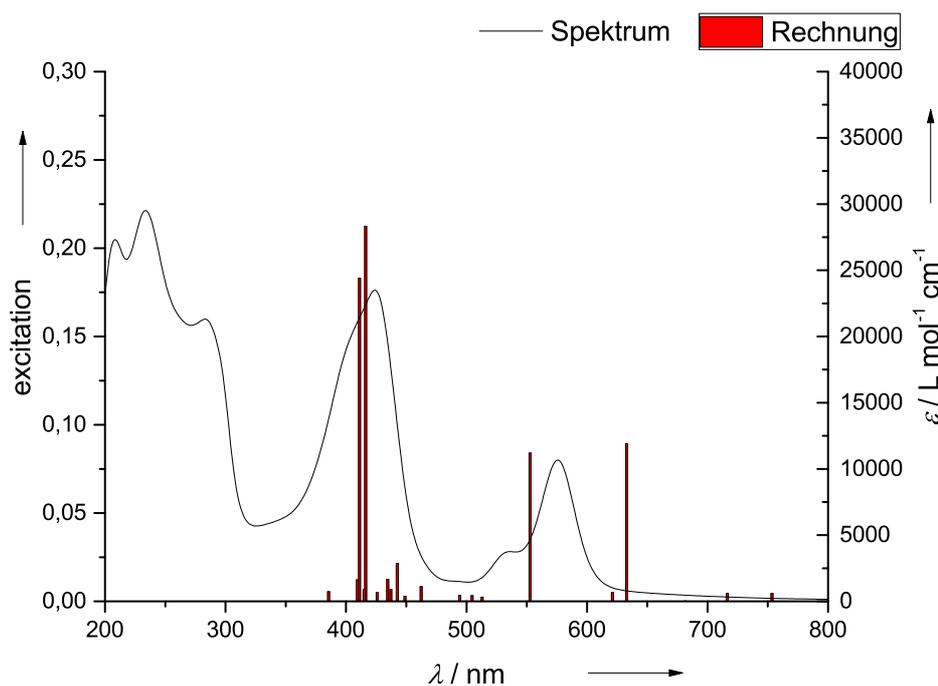


Abbildung 3.1.26. UV/Vis-Spektrum von Verbindung 7 in Acetonitril und berechnetes Spektrum (B3LYP / def2-SV(P)).

den verschiedenen Strukturen der berechneten Terme von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$ deutlichere Abweichungen.

Das UV/Vis-Spektrum von 7 in CH_3CN zeigt sechs Banden. Dabei liegen drei Banden im UV-Bereich (208 nm, 234 nm und 283 nm). Im sichtbaren Bereich sind drei weitere Banden bei 424, 537 und 576 nm zu sehen. Das UV/Vis-Spektrum von 7 und die durch TD-DFT-Rechnungen^[268,269] ermittelten Ergebnisse sind in Abbildung 3.1.26 dargestellt.

Im Gegensatz zu 4 zeigt das UV/Vis-Spektrum von der monokationischen Komplexe weitaus intensivere Übergänge im Bereich von 600–500 nm. Im UV/Vis-Spektrum von des analogen Kupfer(II)-nitrat-Komplexes 2 ist ebenfalls keine Bande in diesem Bereich zu beobachten. Diese Signale können den durch quantenchemische Rechnungen ermittelten Anregungen bei 633 nm und 553 nm zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich bei intensiveren Bande bei 576 nm (ber. 633 nm) um einen LLCT-Übergang, bei dem wie in Abbildung 3.1.27 zu sehen, die Elektronendichte durch die Anregung von den Acetat-Liganden in den GFA-Liganden wandert. Die berechneten Isooberflächen der am Elektronenübergang beteiligten Orbitale der Absorptionsbande bei 633 nm sind in Abbildung 3.1.28 dargestellt.

Auch die etwas weniger intensive Bande bei 537 nm (ber. 553 nm) zeigt, wie in Abbildung 3.1.29 zu sehen, eine Abnahme der Elektronendichte an den Acetat-Liganden und in geringen Maße an den beiden Kupfer(II)-Zentren, während durch die Anregung eine Zunahme der Elektronendichte im GFA-Liganden erfolgt. Für den weitaus weniger intensiven Anregungszustand bei 621 nm sind, wie schon bei 4, d-d-Übergänge verantwortlich. Für beiden intensiven Signalen bei 416 nm und 411 nm sind dagegen hauptsächlich elektronische Vorgänge im GFA verantwortlich.

Die zykl voltammetrische Untersuchung von 7 erfolgte in einer Acetonitrillösung mit dem Leitsalz $(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ gegen eine Platinelektrode. Als Arbeitselektrode fungierte hier-

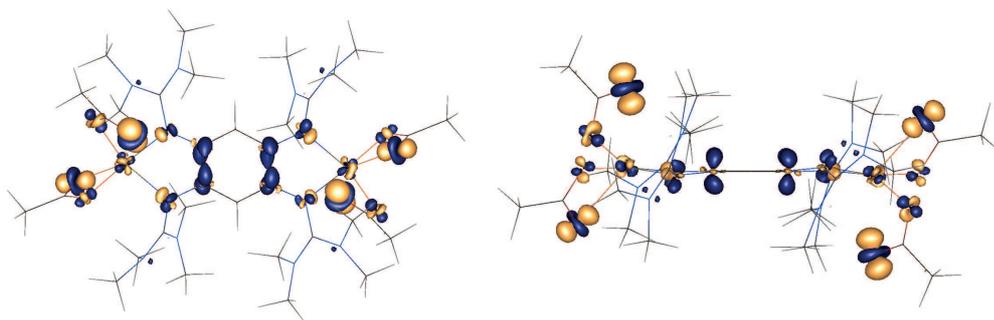


Abbildung 3.1.27. Darstellung der Differenz der Elektronendichte (Isooberfläche = ± 0.005 a.u.; orange: Abnahme der Elektronendichte, blau: Zunahme der Elektronendichte) des Übergangs bei 633 nm von $[(LI)(Cu(OAc)_2)_2]^{cdot+}$ in Frontal- (links) und Seitenansicht (rechts).^[269,270]

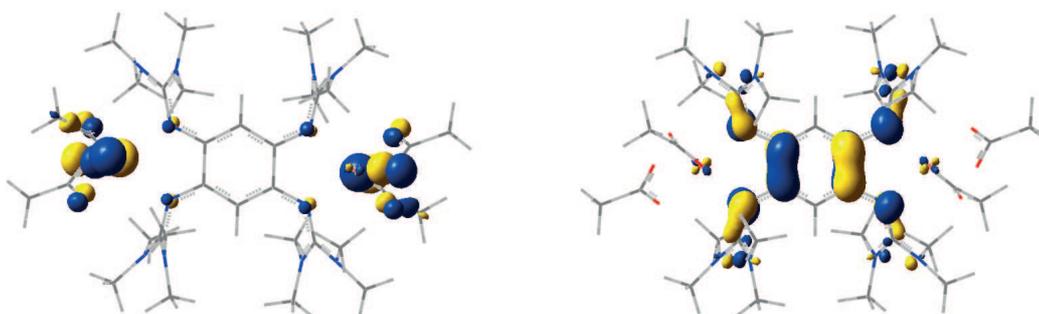


Abbildung 3.1.28. Berechnete Isooberflächen (± 0.05 a.u.) der mit einem Beitrag von 98.3% am Elektronenübergang bei 633 nm beteiligten Orbitale.

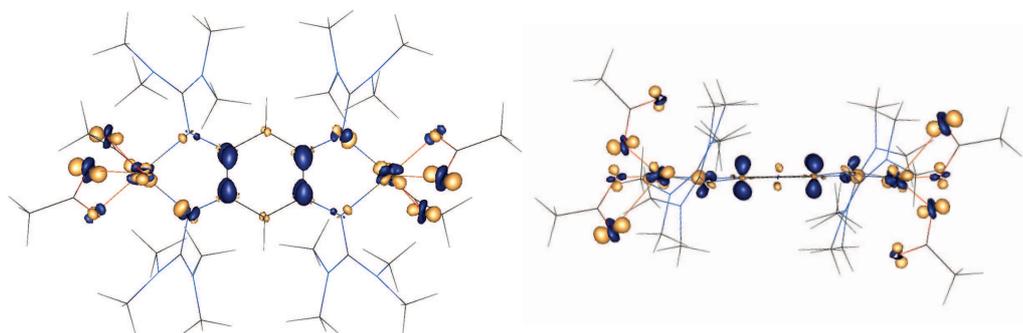


Abbildung 3.1.29. Darstellung der Differenz der Elektronendichte (Isooberfläche = ± 0.005 a.u.; orange: Abnahme der Elektronendichte, blau: Zunahme der Elektronendichte) des Übergangs bei 553 nm von $[(LI)(Cu(OAc)_2)_2]^{cdot+}$ in Frontal- (links) und Seitenansicht (rechts).^[269,270]

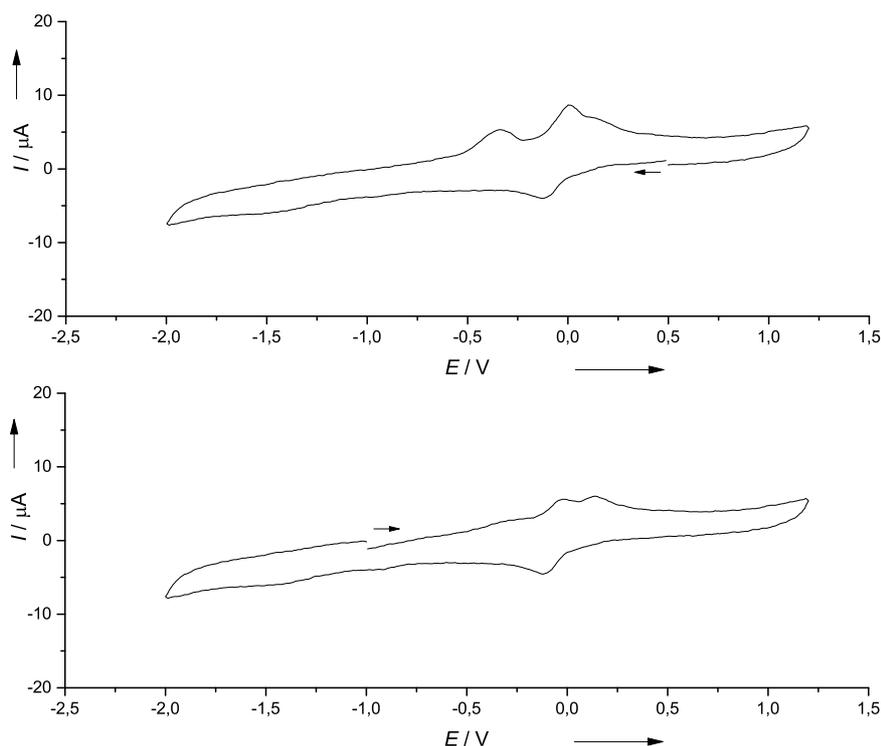


Abbildung 3.1.30. Zyklovoltammogramm von **7** in CH_3CN im Messbereich von 0.5/ – 2/1.2/0.5 V (*oben*) und 0/1.2/ – 2.0/–0.5 V (*unten*) bei $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (Messbedingungen: 0.1 M $(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, Pt/Pt).

bei eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode wurde ein Platinblech verwendet. Der Spannungsvorschub bei der Messung betrug 100 mV s^{-1} . Das Zyklovoltammogramm weist bei der Messung im Bereich von 0.5/ – 2/1.2/0.5 V (Abb. 3.1.30, *oben*) zwei Oxidationspeaks ($E_{\text{Ox}}^1 = 0.01 \text{ V}$ und $E_{\text{Ox}}^2 = -0.34 \text{ V}$), eine Schulter bei $E_{\text{Ox}}^3 = 0.15 \text{ V}$ auf. Bei $E_{\text{Red}}^1 = -0.12 \text{ V}$ ist ein Reduktionspeak zu beobachten. Bei einer Messung über den Bereich –1/1.2/ – 2/–1 V (Abb. 3.1.30, *unten*) ist der Oxidationspeak E_{Ox}^2 nur schwach zu erkennen und auch der Oxidationspeak E_{Ox}^1 ist weniger ausgeprägt, so dass der Peak bei E_{Ox}^3 deutlich zu erkennen ist. Der Vorgang bei $E_{(1/2)}^1 = -0.06 \text{ V}$ scheint ein reversibler Vorgang zu sein. Während die beiden anderen Oxidationspeaks von irreversiblen Vorgängen herrühren.

Im Gegensatz zu **7** konnten bei der Synthese von **8** keine Kristalle gewonnen werden. Man erhält lediglich einen lilafarbenen Feststoff in einer Ausbeute von 17%. Die C, H, N-Analyse zeigt mit einem Kohlenstoffgehalt von 35.60 %, einem Wasserstoffgehalt von 5.07 % und einem Stickstoffgehalt von 13.68 % eine dem Komplex entsprechende Zusammensetzung (C: 36.15 %, H: 5.53 %, N: 14.88 %). Auch die massenspektrometrische Untersuchung zeigte im FAB^+ eine ähnliche Fragmentierung wie in **7**.

Das spektroskopische Verhalten von **8** ist, wie in Abbildung 3.1.31 zu sehen, dem von **7** sehr ähnlich und auch das IR-Spektrum von **8** zeigt neben den für den GFA-Liganden typischen Banden ebenfalls die für die Kupfer(II)-acetat-Komplexe charakteristischen Banden.

Ein struktureller Vergleich der vorgestellten Kupfer(II)-acetat-Komplexe mit **LI** ist in Abbildung 3.1.32 zu sehen. Dabei sind $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)]$ (*schwarz*), $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)]^+$ (*rot*) und

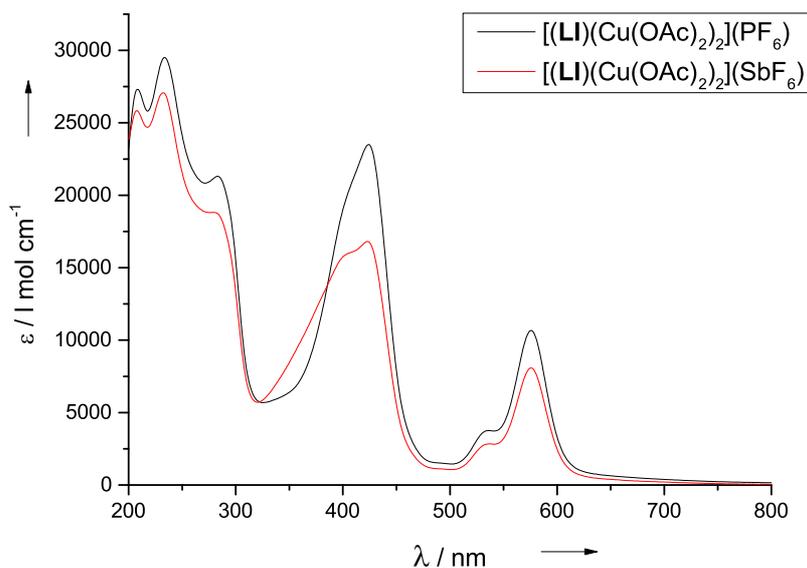


Abbildung 3.1.31. Vergleich der UV/Vis-Spektren von 7 (schwarz) und 8 (rot).

$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ (blau) übereinandergelegt. Die Komplexe unterscheiden sich hauptsächlich in der leicht veränderten Koordinationsgeometrie der Acetatliganden. Ein sichtbarer Unterschied am GFA-Liganden ist nicht zu erkennen. Lediglich die Anordnung der Methylgruppen des GFA-Liganden weicht in den drei Komplexen etwas voneinander ab.

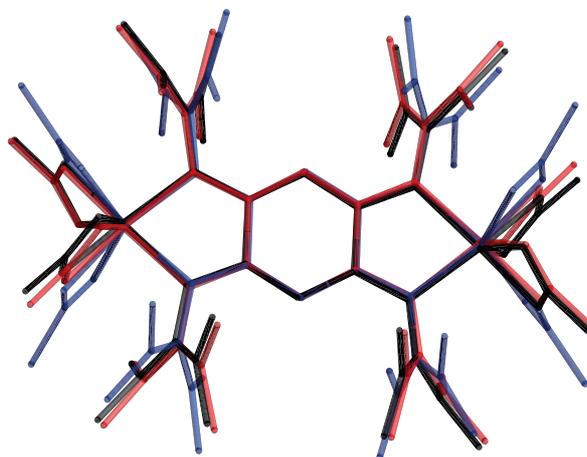


Abbildung 3.1.32. Vergleich der Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Acetat-Komplexe $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (schwarz), $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$ (rot) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ (blau).

3.1.2.4 [(L**ib**)(CuBr₂)₂](CuBr₄) (I**xix**)

Beim Versuch den neutralen Komplex **4** mit Br₂ zu oxidieren erhält man nicht analog zum Einsatz von Iod als Oxidationsmittel (Kapitel 3.1.2.2) einen dikationischen Kupfer(II)-acetat-Guanidinkomplex, sondern es erfolgt neben der Oxidation des Liganden **LI** auch eine Substitution der Wasserstoffatome am Ring des GFA-Liganden. Durch die Bromierung des Aromaten entsteht ein neuer Ligand, dessen neutrale Form hier als **L**ib**** bezeichnet wird. Ebenso erfolgt durch den Einsatz von Brom eine Verdrängung der Acetationen als Liganden am Kupfer(II)-Atom des eingesetzten Komplexes **4**. Dadurch erhält man bei der Reaktion von **4** mit zwei Äquivalenten Br₂ in CH₃CN den Komplex [(**L**ib****)(CuBr₂)₂](CuBr₄) (**I**xix****) in 47%iger Ausbeute. Dunkle Kristalle von **I**xix**** werden aus einer CH₃CN/Toluol-Mischung erhalten. **I**xix**** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit einem Molekül CH₃CN pro Formeleinheit. Die erhaltene Molekülstruktur wird in Abbildung 3.1.33 dargestellt und die wichtigsten Bindungsparameter werden in Tabelle 3.1.6 aufgeführt. Die Verbindung **I**xix**** kann auch durch Oxidation des Kupfer(I)-Komplexes [(**LI**)(CuBr₂)] (**I**viib****) mit Br₂ erhalten werden, wobei der Komplex aus einer CH₃CN-Lösung kristallisiert.^[14]

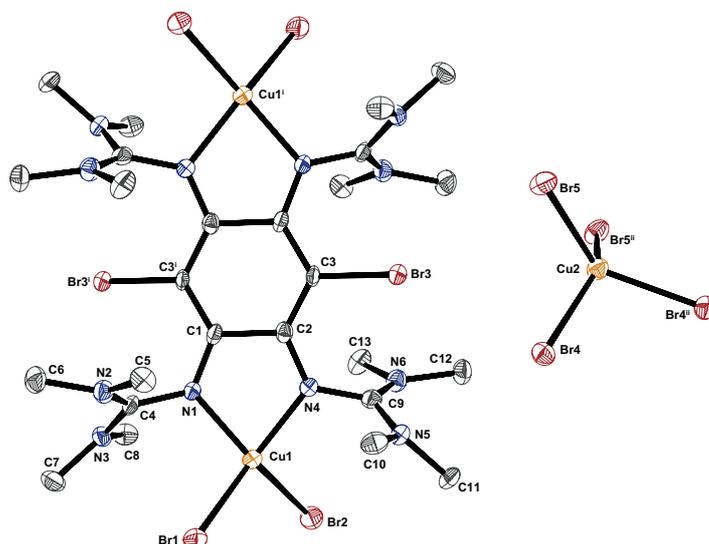


Abbildung 3.1.33. Molekülstruktur von [(**L**ib****)(CuBr₂)₂](CuBr₄) (**I**xix****) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und das kokristallisierte CH₃CN-Molekül werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Alle Kupfer(II)-atome sind im **I**xix**** verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungslängen und -winkel der Verbindung unterscheiden sich nur unwesentlich von der von Himmel *et al.* publizierten Struktur.^[14] Lediglich die C1–C2-Bindungslänge im C₆-Ring ist mit 1.524(6) Å etwa 2 pm größer als bei der veröffentlichten Molekülstruktur (1.498(5) Å).^[14] Der Bindungsabstand liegt sehr nahe an der idealen Länge einer C–C-Bindung von 1.45 Å und zeigt, dass **L**ib**** in **I**xix**** als Dikation vorliegt. Auf eine weitere Diskussion der erhaltenen Molekülstruktur von **I**xix**** wird daher verzichtet.

Das UV/Vis-Spektrum **I**xix**** zeigt in Acetonitril vier Banden bei 207 nm, 219 nm, 268 nm und 420 nm. In Abbildung 3.1.34 ist zu sehen, dass sich der Komplex in Lösung langsam zersetzt. Die Intensität der Bande bei 268 nm zeigt dabei die stärkste Veränderung. Über 5 h wurde die Abnahme der Bande beobachtet und deren Intensität gegen die Zeit aufgetra-

Tabelle 3.1.6. Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\text{Lib})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$ (**ixix**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.33.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i> ^a		<i>exp.</i>	<i>theor.</i> ^a
Cu2–Br4	2.392(4)		N1–C1–C2–N4	7.333(24)	–4.496
Cu2–Br5	2.391(4)		$\angle A^b$	45.343(6)	
Cu1–Br1	2.3396(8)	2.341			
Cu1–Br2	2.3492(8)	2.341	N1–Cu1–N4	78.58(15)	75.128
Br3–C3	1.902(4)	1.914	Br1–Cu1–Br2	99.16(3)	100.056
Cu1–N1	1.999(4)	2.115			
Cu1–N4	2.017(4)	2.114	N1–Cu1–Br1	99.44(11)	112.352
N1–C1	1.334(6)	1.327	N4–Cu1–Br2	99.31(10)	112.412
N4–C2	1.327(5)	1.327	N1–Cu1–Br2	147.79(11)	129.643
N1–C4	1.390(6)	1.379	N4–Cu1–Br1	146.64(11)	129.593
N4–C9	1.402(6)	1.379			
N2–C4	1.333(6)	1.347	C1–N1–C4	122.9(16)	131.876
N3–C4	1.330(6)	1.342	C2–N4–C9	125.1(4)	131.829
N5–C9	1.328(6)	1.342			
N6–C9	1.315(6)	1.347	C2–C4–C3	122.3(19)	121.722
C1–C3 ⁱ	1.394(6)	1.422	C5–C9–C6	122.8(10)	121.712
C1–C2	1.524(6)	1.515			
C2–C3	1.395(6)	1.421	C3 ⁱ –C1–C2	118.7(4)	118.232
Cu1···Cu1 ⁱ	7.996(13)	8.180	C3–C2–C1	118.9(4)	118.231
$d(\text{Cu1})_{(\text{out-of-plane})}^c$	–0.0175(2)		C1 ⁱ –C3–C2	121.5(4)	122.359
$d(\text{Br3})_{(\text{out-of-plane})}^d$	0.4540(2)		C3–C2–C1–C3 ⁱ	10.706(27)	–0.575

^a für $[(\text{Lib})(\text{CuBr}_2)_2]^{2+}$ ^b $\angle A = (\text{N1–Cu1–N1}^i, \text{Br1–Cu1–Br2}^i)$ ^c Abstand des Metallatoms zur Ringebene^d Abstand von Br3 zur Ringebene

gen (Abbildung 3.1.34, *klein*). Durch eine biexponentielle Anpassung zeigt sich, dass sich die Intensität der Bande nach 230 min halbiert. Möglicherweise ist sie dem Vorhandensein von Br_3^- -Ionen in Lösung zuzuschreiben (Lit.^[273] 270 nm). Die Abnahme würde für eine langsame Zersetzung der instabilen Br_3^- -Ionen sprechen. Dagegen ist eine Zunahme der Banden bei 207 nm und 219 nm zu beobachten.

ixix wurde in einer Acetonitrillösung zykl voltammetrisch untersucht. Die Messung erfolgte mit dem Leitsalz $(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ gegen eine Platinelektrode. Als Arbeitselektrode fungierte hierbei eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode wurde ein Platinblech verwendet. Bei einem Spannungsvorschub von 100 mV s^{-1} können im Messfenster von 0.5/ – 1.5/1.0/0.5 V, wie in Abbildung 3.1.35 (*oben*) zu sehen, vier Oxidationspeaks ($E_{\text{Ox.}}^1 = 0.51 \text{ V}$, $E_{\text{Ox.}}^2 = 0.11 \text{ V}$, $E_{\text{Ox.}}^3 = -0.10 \text{ V}$, $E_{\text{Ox.}}^4 = -0.73 \text{ V}$) und zwei Reduktionspeaks ($E_{\text{Red.}}^2 = 0.03 \text{ V}$, $E_{\text{Red.}}^4 = -0.84 \text{ V}$) sowie drei Schultern ($E_{\text{Red.}}^1 = 0.33 \text{ V}$, $E_{\text{Red.}}^3 = -0.32 \text{ V}$ und $E_{\text{Red.}}^5 = -0.691 \text{ V}$) beobachtet werden. Dabei scheint es sich bei $E_{(1/2)}^1 = 0.42 \text{ V}$, $E_{(1/2)}^2 = 0.07 \text{ V}$, $E_{(1/2)}^3 = -0.21 \text{ V}$ und $E_{(1/2)}^4 = -0.79 \text{ V}$ um reversible Vorgänge zu handeln. Die Schulter $E_{\text{Red.}}^5$ dagegen scheint von einem irreversiblen Vorgang

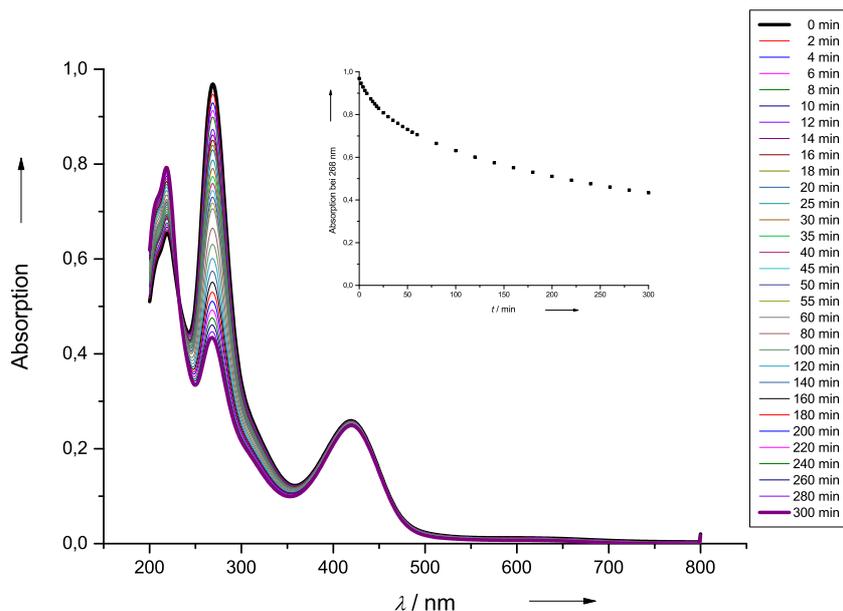


Abbildung 3.1.34. UV/Vis-Spektrum von Verbindung Ixix in Acetonitril und seine Zersetzung im Zeitraum von 300 min (große Abb.) und die Abnahme der Absorption der Bande bei 268 nm über die Zeit (kleine Abb.).

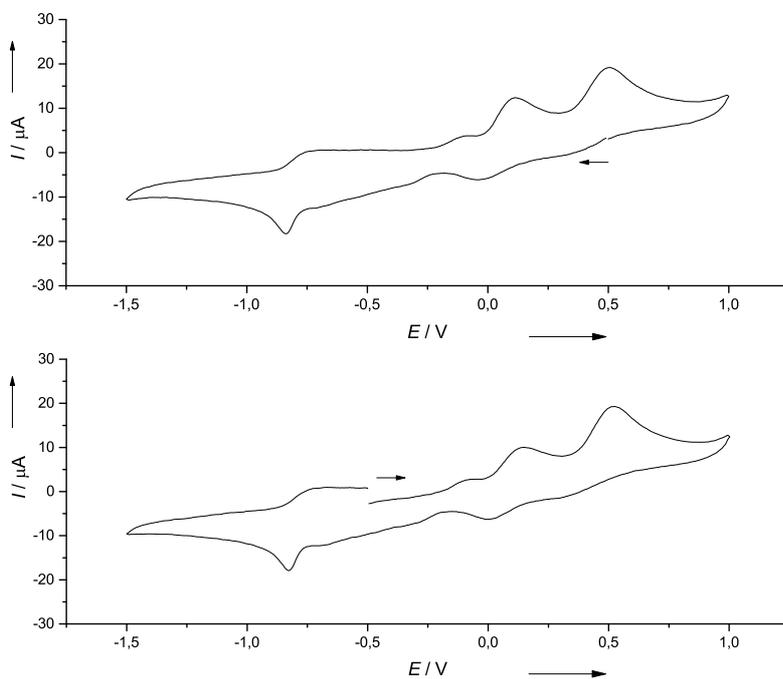


Abbildung 3.1.35. Zyklovoltammogramm von Ixix in CH_3CN im Messbereich von 0,5/ -1,5/1/0,5 V (oben) und -0,5/1/ -1,5/-0,5 V (unten) bei $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (Messbedingungen: 0,1 M $(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, Pt/Pt).

herzurühren. Eine Messung im Bereich von $-0.5/1.0/ -1.5/-0.5$ V (Abb. 3.1.35, unten) zeigt ähnliches Verhalten, jedoch scheint hier der Reduktionspeak $E_{Red.}^1$ etwas stärker und der Oxidationspeak $E_{Ox.}^2$ etwas schwächer ausgeprägter zu sein. Daher ist anzunehmen, dass es sich bei dem Signal mit dem Halbstufenpotential von $E_{(1/2)}^2 = 0.07$ V um einen Zweielektronenübergang handelt, der dem Redoxpaar **LI** / **LI**²⁺ zugeordnet werden kann. Zudem ist es vorstellbar, dass in den Zyklovoltammogrammen ähnlich wie bei **5** für die Triiodanionen auch in diesem Komplex die entsprechenden Redoxpaare Broms zu beobachten sind. Diese könnten den Halbstufenpotentialen $E_{(1/2)}^1 = 0.42$ V und $E_{(1/2)}^3 = -0.21$ V und $E_{(1/2)}^4 = -0.79$ V zugeordnet werden.

3.1.2.5 Oxidation von **4** mit KMnO_4 (**9**) und Luftsauerstoff (**10**)

Eine Umsetzung von **4** mit zwei Äquivalenten des starken Oxidationsmittels KMnO_4 in CH_3CN bei Raumtemperatur führt zu einem grünen Feststoff **9**.^{*} Durch massenspektrometrische Untersuchungen (FAB^+) ließen sich Fragmente von $[(\text{LI})\text{CuCH}_3\text{COO} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}]^+$, $[(\text{LI})\text{Cu}]^+$ und $[\text{LI}]^+$ nachweisen. Dies erhärtet den Verdacht, dass es sich um einen Kupfer(II)-GFA-Komplex handelt. Im IR-Spektrum sind bei Wellenzahlen von 1574 und 1540 cm^{-1} die C=O-Banden der Acetationen zu sehen. Ähnliche Werte sind auch im Komplex **5** ($\tilde{\nu} = 1566\text{ cm}^{-1}$, 1543 cm^{-1}) zu finden. Dies spricht dafür, dass die Acetationen weiterhin im Komplex erhalten sind und nicht wie in **Ixix** verdrängt wurden. Auch die typischen Banden des Guanidinliganden **LI** sind im IR-Spektrum zu beobachten. Die Bande bei 1043 cm^{-1} lässt sich der Mn–O-Valenzschwingung zuordnen.^[274]

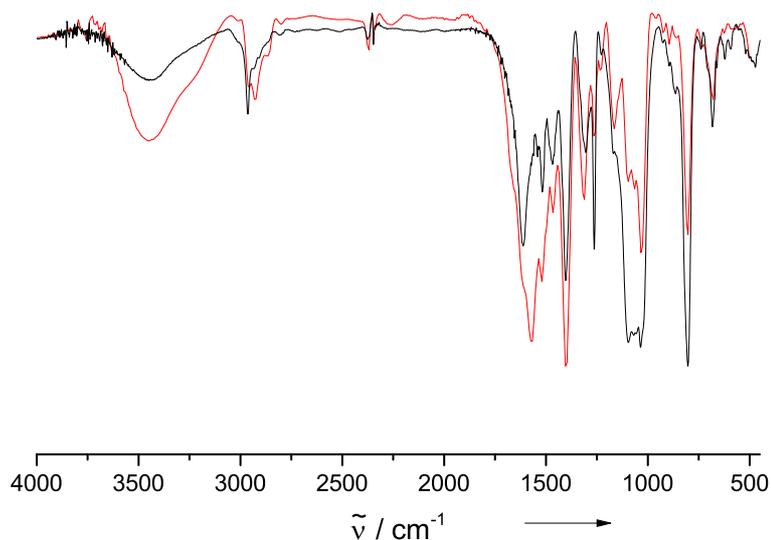


Abbildung 3.1.36. Vergleich der IR-Spektren (CsI-Preßling) von **9** (rot) mit **6** (schwarz).

^{*}Versuchsvorschrift findet sich in Anhang E.1

Das UV/Vis-Spektrum von **9** zeigt drei Banden bei 369, 282 und 229 nm, sowie eine Schulter bei 425 nm. Damit weichen die Daten von den bei **4** gefundenen Werten ($\lambda_1 = 204$ nm, $\lambda_2 = 230$ nm, $\lambda_3 = 277$ nm, $\lambda_4 = 576$ nm) ab. Im Vergleich mit dem UV/Vis-Spektrum des dikationischen Komplexes **6** ergeben sich leichte Unterschiede. So wird in dem Komplex **9** keine Bande im Bereich von 211 nm beobachtet. Die weiteren Signale sind um einige Nanometer hypsochrom verschoben. Da eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht möglich war und durch ESR-spektroskopische Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.2.7) ein Signal im typischen Bereich für Kupfer(II)-Verbindungen gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass die erhaltene Verbindung Kupfer(II)-Atome enthält.

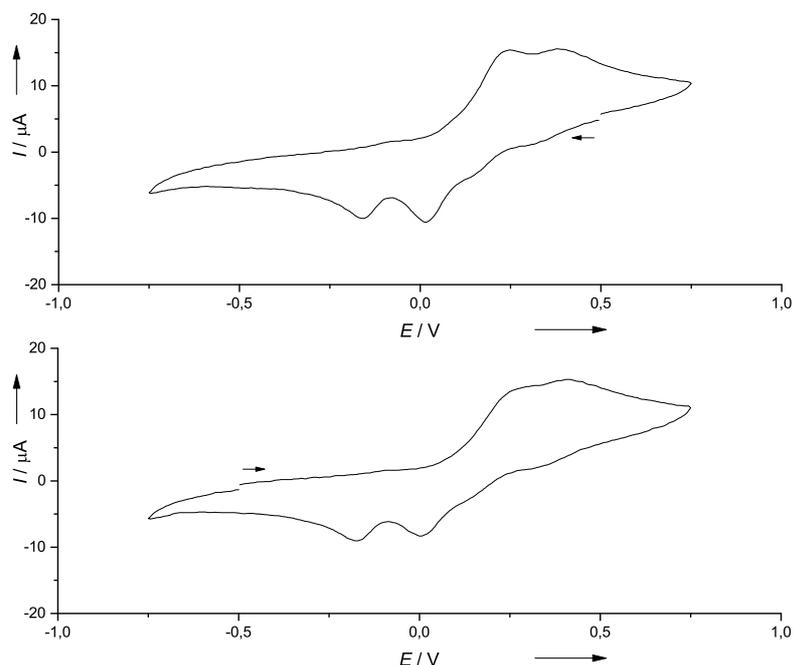


Abbildung 3.1.37. Zykl voltammogramm von **9** in CH_3CN im Messbereich von $0,5/ -0,75/0,75/0,5$ V (*oben*) und $-0,5/0,75/ -0,70/-0,5$ V (*unten*) bei $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (Messbedingungen: $0,1 \text{ M } (n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, Pt/Pt).

Die zykl voltametrische Untersuchung von **9** erfolgte in einer Acetonitrillösung mit dem Leitsalz $(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ gegen eine Platinelektrode. Als Arbeitselektrode fungierte hierbei eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode wurde ein Platinblech verwendet. Der Spannungsvorschub bei der Messung betrug 100 mV s^{-1} . Im Zykl voltammogramm (Abb. 3.1.37, *oben*), das im Messfenster von $0,5/ -0,75/0,75/0,5$ V aufgenommen wurde, sind drei Oxidationspeaks ($E_{\text{Ox.}}^1 = 0,39$ V, $E_{\text{Ox.}}^2 = 0,25$ V) und $E_{\text{Ox.}}^3 = -0,06$ V) und vier Reduktionspeaks ($E_{\text{Red.}}^1 = 0,32$ V, $E_{\text{Red.}}^2 = 0,015$ V, $E_{\text{Red.}}^3 = -0,16$ V und $E_{\text{Red.}}^4 = 0,02$ V) zu beobachten. Die Vorgänge bei $E_{(1/2)}^1 = 0,35$ V, $E_{(1/2)}^2 = 0,20$ V und $E_{(1/2)}^3 = -0,11$ V scheinen quasi-reversible Vorgänge zu sein. Während der Reduktionspeak $E_{\text{Red.}}^4$ von irreversiblen Vorgängen herrührt. Bei einer Messung im Messfenster von $-0,5/0,75/ -0,75/-0,5$ V ist zu erkennen, dass der Oxidationspeak bei $E_{\text{Ox.}}^2 = 0,25$ V deutlich schwächer ausgeprägt ist. Ähnliche Vorgänge sind in den Zykl voltammogrammen von **5** und **Ixix** zu beobachten. Daher kann angenommen werden, dass der Vorgang bei einem Halbstufenpotential

von $E_{(1/2)}^2 = 0.20 \text{ V}$ Zweielektronenübergang herrührt, der dem Redoxpaar $\text{LI} / \text{LI}^{2+}$ zugeordnet werden kann.

Zusammenfassend deuten die analytischen Daten darauf hin, dass durch Umsetzung von **4** mit KMnO_4 eine Oxidation von **4** zu $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ erfolgt ist, jedoch konnte das Anion der erhaltenen Verbindung nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

Der Komplex **4** ist gegenüber Oxidation sehr empfindlich. Wenn **4** als Feststoff der Luft ausgesetzt wird, kann sofort eine Farbänderung von tiefviolett nach grün beobachtet werden. Die prozentuale Zusammensetzung von Kohlen-, Wasser- und Stickstoffgehaltes des erhaltenen Feststoffes (**10**) weicht mit 41.78 % C, 7.06 % H und 16.83 % N von der berechneten Zusammensetzung von **4** (C: 45.68 %, H: 6.99 %, N: 18.80 %) ab. Weitaus besser passen die gefundenen Werte zu einem Komplex der Zusammensetzung $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{HCO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einem berechneten Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt von 41.81 %, 6.43 % und 16.25 %. Durch massenspektrometrische Untersuchungen (ESI^+ , CH_3CN) von **10** ließen sich Fragmente von $[(\text{LI})-\text{H} + 4 \text{OAc}]^+$ und $[(\text{LI})]^{2+}$ nachweisen. Dies erhärtet den Verdacht, dass der Komplex an Luft oxidiert wurde. Auch dieser Feststoff, zeigt in ESR-spektroskopischen Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.2.7) ein Signal im typischen Bereich für Kupfer(II)-Verbindungen. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums schlug auf Grund des Paramagnetismus der Kupfer(II)-Atome fehl. So scheint wie schon bei der Oxidation von **4** mit KMnO_4 auch hier eine Oxidation zu $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ stattgefunden zu haben, jedoch kann wiederum keine Aussage über das Anion des dikationischen Komplex getroffen werden.

3.1.2.6 Umsetzung von $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ mit LII und LIa (11 und 12)

Bei der Umsetzung von $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ mit **LII** oder **LIa** sind analog zu dem bereits in Kapitel 3.1.2.1 beschriebenen Vorgehen dinukleare Komplexe zu erwarten in denen der jeweilige GFA-Ligand in neutraler Form komplexiert wird. Die postulierten Komplexe sind in Abbildung 3.1.38 zu sehen.

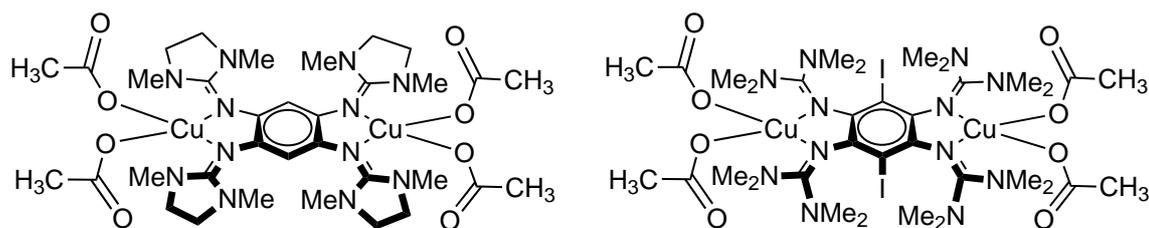


Abbildung 3.1.38. Mögliche Produkte der Umsetzung von **LII** (links) und **LIa** (rechts) mit zwei Äquivalenten $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.

Eine Umsetzung von **LII** mit zwei Äquivalenten $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ führt zur Ausbildung eines violetten Feststoffes **11**.^{*} Durch massenspektrometrische Untersuchungen (FAB^+) ließen sich Fragmente von $[(\text{LII})\text{Cu}]^+$, $[(\text{LII})\text{Cu}(\text{OAc})]^+$ und $[(\text{LII})\text{Cu}_2(\text{OAc})]^+$ nachweisen. Ebenso konnte der Molekülpeak des Liganden **LII** gefunden werden.

Das IR-Spektrum zeigt die typischen Banden der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der Acetat-Ionen bei 1594 cm^{-1} und 1378 cm^{-1} . Die Bande der C=N-Schwingungen von **LII** bei ca. 1600 cm^{-1} ist dabei von der Bande der Acetat-Ionen überla-

^{*}Versuchsvorschrift findet sich in Anhang E.2

gert. Dagegen ist die C–N-Schwingung des Liganden **LII** bei 1415 cm^{-1} zu erkennen. Im Vergleich zu dem freien Liganden **LII** ist diese leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Das UV/Vis-Spektrum von **11** in CH_3CN zeigt drei Banden. Im Vergleich zu den freien Liganden **LII** sind in **11** die Banden bei 400 nm und 255 nm leicht rotverschoben. Bei 557 nm ist eine weitere Bande zu erkennen. In einem ähnlichen Wellenlängenbereich ist bei $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (**4**) ebenfalls eine Bande (576 nm) zu beobachten. Dies erhärtet den Verdacht, dass es sich um einen dinuklearen Kupfer(II)-GFA-Komplex handelt.

Die prozentuale Zusammensetzung von Kohlen-, Wasser- und Stickstoffgehaltes des postulierten Komplex $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ beträgt 46.09% C, 6.14% H und 18.97% N. Die experimentell bestimmten Werte sind mit einem Kohlenstoffgehalt von 35.97% und einem Wasserstoff- bzw. Stickstoffgehalt von 4.96% bzw. 9.83% nicht mit den berechneten Werten vereinbar. Auch die Möglichkeit der Ausbildung eines dikationischen Komplexes wie $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{OAc})_2$ (C: 45.46% , H: 6.02% , N: 16.74%) oder $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{Cu}(\text{OAc})_4)$ (C: 42.55% , H: 5.61% , N: 14.18%) ist aufgrund der elementaren Zusammensetzung unwahrscheinlich. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der Umsetzung des Liganden **LII** mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ eine Komplexierung stattfindet. Der erwartete neutrale Kupfer(II)-Komplex $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ scheint dabei jedoch nicht zu entstehen.

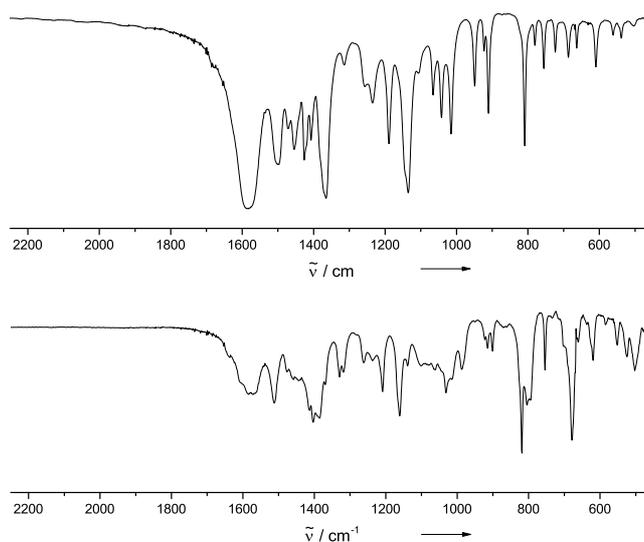


Abbildung 3.1.39. Vergleich der IR-Spektren (CsI-Preßling) von **Lia** (oben) und **12** (unten).

Die Umsetzung von $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ mit **Lia** führt zu einem ockerfarbenen Feststoff **12**.^{*} Durch massenspektrometrische Untersuchungen (FAB^+) ließen sich Fragmente von $[(\text{Lia})\text{Cu}_2(\text{OAc})]^+$, $[(\text{Lia})\text{Cu}(\text{OAc})]^+$ und $[(\text{Lia})\text{Cu}]^+$ nachweisen. Ebenso konnten der Molekülpeak des Liganden **Lia** und seine Fragmente gefunden werden. Dies erhärtet den Verdacht, dass es sich um einen dinuklearen Kupfer(II)-GFA-Komplex handelt.

Das IR-Spektrum zeigt bei Wellenzahlen von 1570 cm^{-1} , 1402 cm^{-1} , 678 cm^{-1} und 619 cm^{-1} typische Signale für die Acetationen. Im Vergleich zu dem Spektrum von Kup-

^{*}Versuchsvorschrift findet sich in Anhang E.3

fer(II)-acetat sind die Signale leicht zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Auch die typischen Signale des Liganden **LIa** erscheinen im IR-Spektrum. Ein Vergleich zwischen **LIa** und dem synthetisierten Feststoff **12** ist in Abbildung 3.1.39 zu sehen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind keinerlei scharfe Signale zu beobachten, dies deutet darauf hin, dass in **12** Kupfer in der Oxidationsstufe +II enthalten ist.

Zusammenfassend deuten die analytischen Daten darauf hin, dass durch Umsetzung von **LIa** mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ der Komplex $[(\text{LIa})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (**12**) entsteht.

3.1.2.7 Magnetische Eigenschaften der Kupfer(II)-acetat-Komplexe

Ebenso wie bei Kupfer(II)-nitrat-Komplexen **1** und **2** wurden die magnetischen Eigenschaften der Kupfer(II)-acetat-Komplexe **4**, **5**, **7** und **10** mit Hilfe der ESR-Spektroskopie und einem SQUID-Magnetometer untersucht. Die Präparation und Auswertung der Proben erfolgte nach der in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen Methoden.

Bei dem dinuklearen Komplex **4** kann von dem in Kapitel 3.1.1.2 bereits beschriebenen Heisenberg Hamiltonoperator (Gl. 3.3) ausgegangen werden. Daher kann auch hier mit Hilfe von Gleichung 3.6 eine Regression an die gemessenen Daten ausgeführt werden. In Abbildung 3.1.40 ist eine Auftragung von $\chi_m T$ gegen die Temperatur T bei 1000 Oe dargestellt. Die Messung erfolgte in einem Temperaturbereich von 2–300 K. Der g -Wert wird dabei mit $g = 2.01$ und die Kopplungskonstante J auf -4.98 cm^{-1} bestimmt. Dies zeigt, dass die beiden Kupfer(II)-Atome, wie schon im vergleichbaren Komplex **3** schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die Weiss-Temperatur θ_W und der TIP werden auf -2.81 K und $7.99 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt. Die theoretische Bestimmung der Kopplungskonstante J erfolgte wie schon in Kapitel 3.1.1.2 mittels quantenchemischer Rechnungen. Die dabei erhaltene Kopplungskonstante J zeigt mit -7.33 cm^{-1} eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten.

Der Komplex **5** besitzt wie **4** und **3** zwei Kupfer(II)-Zentren. Auch diese Verbindung kann mit dem in Kapitel 3.1.1.2 erwähnten Heisenberg Hamiltonoperator (Gl. 3.3) beschrieben werden. Wie in Abbildung 3.1.42 zu erkennen folgt jedoch der Verlauf von χ_m^{-1} nicht dem Curie-Gesetz. Der Kurvenverlauf von χ_m gegen die Temperatur T der erhaltenen Messdaten von **5** zeigt, wie in Abbildung 3.1.41 dargestellt, ein paramagnetisches Verhalten. Die molare magnetische Suszeptibilität χ_m sinkt dabei von $0.16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 2 K auf $0.01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $T = 300 \text{ K}$. Im $\chi_m T(T)$ -Diagramm (Abb. 3.1.41, klein) ist eine Zunahme von $\chi_m T$ mit $0.32 \text{ K mol cm}^{-3}$ bei einer Temperatur von 2 K und $3.00 \text{ K mol cm}^{-3}$ bei $T = 300 \text{ K}$ zu verzeichnen. Die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltene Kopplungskonstante J von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ beträgt -4.87 cm^{-1} . Der Betrag der ermittelten Kopplungskonstante des dikationischen Komplex ist damit etwas kleiner als der von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{2+}$. Somit kann aus den quantenchemischen Rechnungen geschlossen werden, dass die beiden Kupfer(II)-Zentren auch in den dikationischen Komplexverbindungen **5** und **6** eine schwache antiferromagnetische Kopplung zeigen.

Bei dem Komplex **7** handelt es sich, wie bei dem in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen Komplex **2**, um ein Drei-Spin-System. Auch hier sind zwei Spins an den beiden Kupfer(II)-Atomen und ein weiterer Spin an der Guanidineinheit lokalisiert.

Die Auftragung des Produkts aus χ_m und T gegen die Temperatur zeigt, wie in Abbildung 3.1.43 zu sehen, einen für antiferromagnetische Kopplungen charakteristischen Kurvenverlauf. Auch bei dieser Verbindung wären, wie schon bei **2**, prinzipiell drei verschiedene Kopplungskonstanten zu erwarten, jedoch kann durch die Symmetrie des Komplexmoleküls angenommen werden, dass die Kopplung zwischen den beiden Kupferatomen und

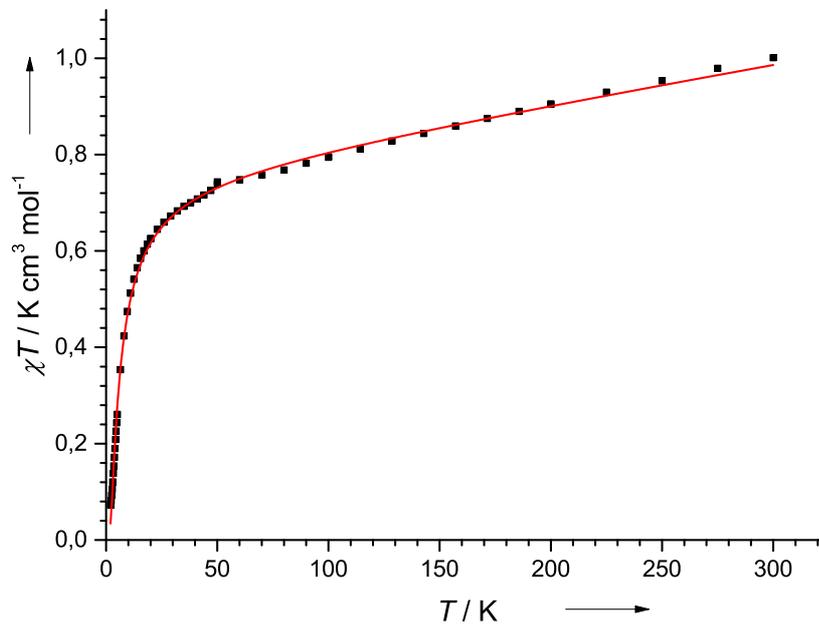


Abbildung 3.1.40. Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ (■) und der Fit (—) nach Gleichung 3.6 von 4 (1000 Oe, 2–300 K).

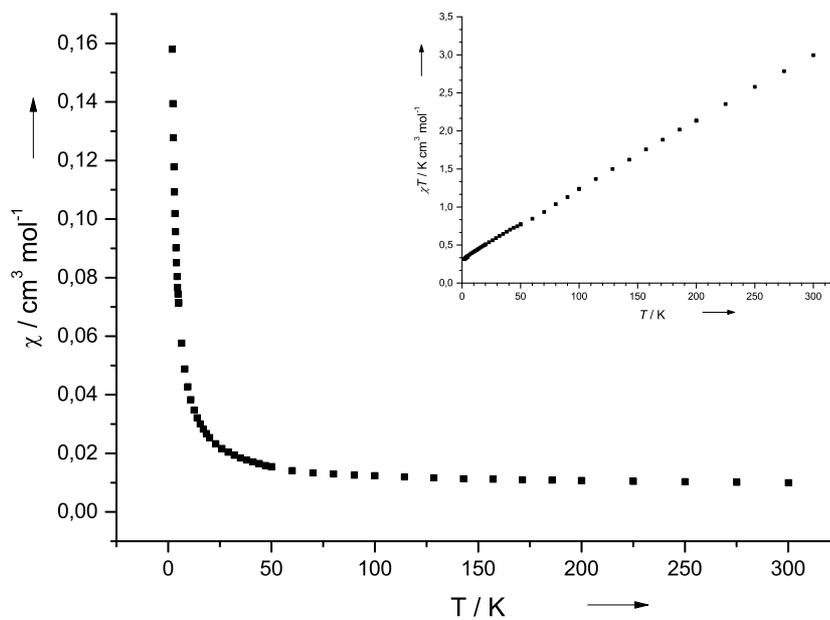


Abbildung 3.1.41. Temperaturabhängigkeit von χ_m (groß) und $\chi_m T$ (klein) von 5 (1000 Oe, 2–300 K).

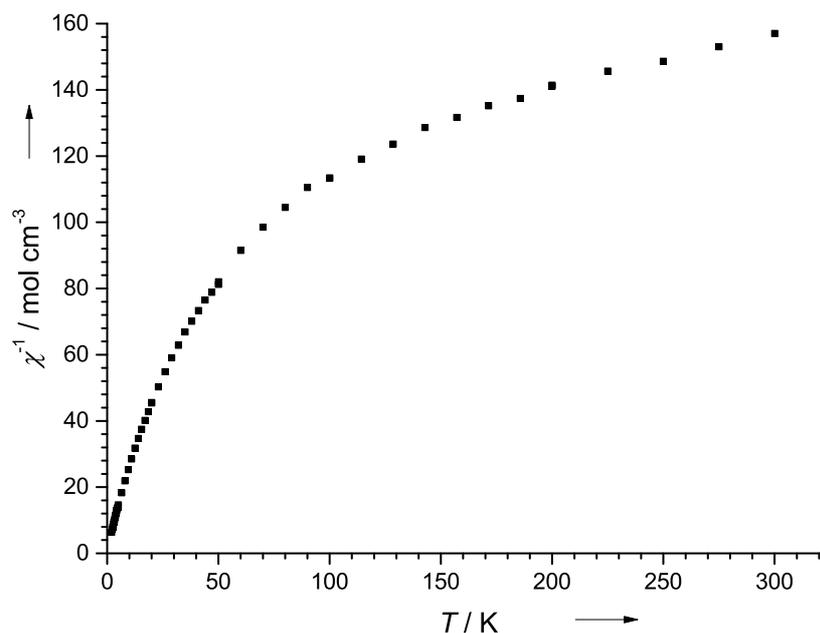


Abbildung 3.1.42. Curie-Weiss-Plot ($\chi_m^{-1}(T)$ -Diagramm) von **5** (1000 Oe, 2–300 K).

dem Liganden gleich ist. Dadurch kann das System, wie schon bei **2**, durch J , der Kopplung zwischen einem Kupferzentrum und dem Liganden, und J' , der Kopplung zwischen den beiden Kupferatomen, beschrieben werden. Dies ist in Abbildung 3.1.8 (*rechts*) durch eine schematische Darstellung verdeutlicht. Der formale Spin-Hamiltonian-Operator kann, wie schon in Kapitel 3.1.1.2 erwähnt, durch Gleichung 3.8 beschrieben werden. Folglich ergibt sich auch hier für die Abhängigkeit von $\chi_m T$ von der Temperatur T Gleichung 3.9, die auch die Weiss-Temperatur (θ_W) und den TIP berücksichtigt.

Eine numerische Regression an die Messdaten ergab für g -Werte von $g_1 = 2.00$ und $g_2 = 2.16$. Bei einer Weiss-Temperatur von $\theta_W = -0.07\text{ K}$ und einem TIP von $8.53 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ wurden für die Kopplungskonstanten J und J' Werte von 167.74 cm^{-1} und -35.66 cm^{-1} erhalten. Diese Werte dienen jedoch auch hier nur als grobe Abschätzung. Die Analyse bestätigt, wie auch schon im Falle des Komplexes **2**, eine bemerkenswerte ferromagnetische Kopplung zwischen dem Elektron des Kupfer(II)-Atoms und dem radikal-kationischen Ligand sowie eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Elektronen der Kupfer(II)-Zentren.

Quantenchemische Berechnungen von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$ führen zu verschiedenen tief-liegenden Termen. Die *broken symmetry*-Lösungen des Komplexes sind näherungsweise Eigenwerte des Ising Hamiltonians. Hierfür können Abschätzungen der Spin-Kopplungskonstanten durch einfaches Gleichsetzen der *broken symmetry*-Lösungen mit den Ising Eigenwerten erhalten werden. Hierfür wurden, wie schon im Falle von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$, die Arbeiten von Fliegl *et al.* herangezogen.^[265] Danach werden für J und J' Werte von 160.51 cm^{-1} und -5.14 cm^{-1} erhalten. Demzufolge ist die Aufspaltung der energetisch niedrigsten Zustände von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$ von der „ferromagnetischen“ Kopplung der benachbarten Spins dominiert, während die Kopplung der Spins der Kupferzentren in der

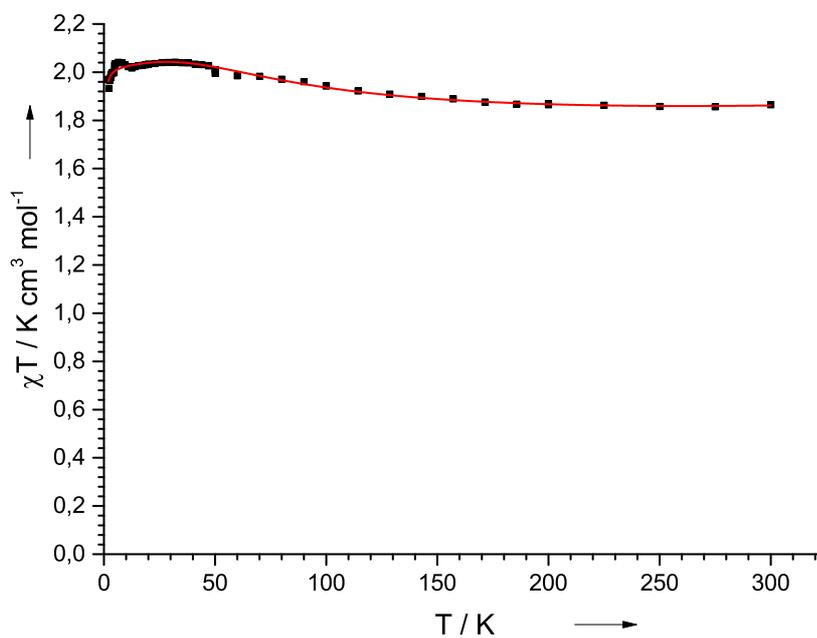


Abbildung 3.143. Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ (■) und der Fit (—) nach Gleichung 3.9 von 7 (1000 Oe, 2–300 K).

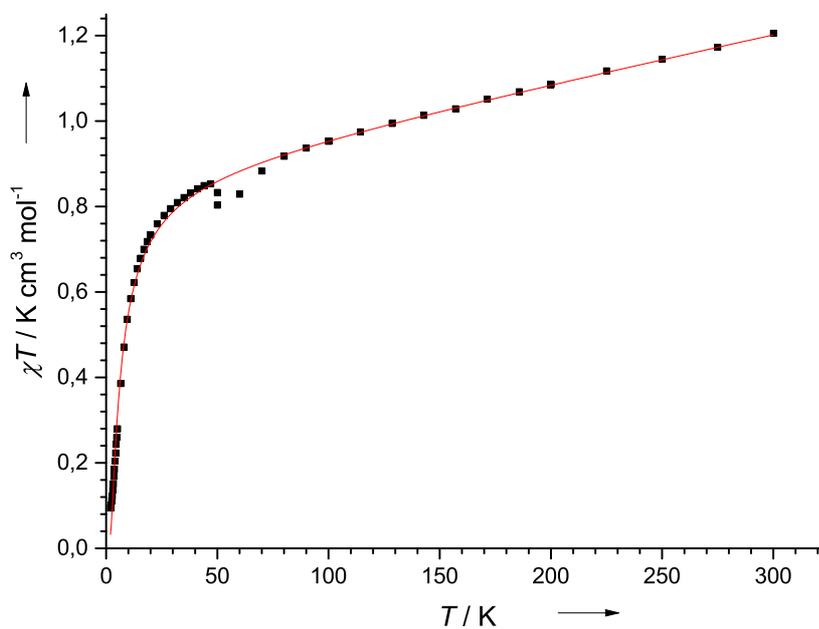


Abbildung 3.144. Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ (■) und der Fit (—) nach Gleichung 3.6 von 10 (1000 Oe, 2–300 K).

gleichen Größenordnung wie die in der neutralen oder dikationischen Spezies liegen. Die hier erhaltenen Werte zeigen eine angemessene Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten.

Für die durch Oxidation von **4** an Luft entstehende Verbindung **10** wird für die magnetische Untersuchung davon ausgegangen, dass es sich bei dem grünen Feststoff um die postulierte Verbindung $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{HCO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ handelt. Daher ist auch hier von einem zweikernigen Komplex auszugehen und das System kann wie die bisherigen Kupfer(II)-Komplexe mit dem in Kapitel 3.1.1.2 bereits vorgestellten Heisenberg Hamiltonoperator (Gl. 3.3) beschrieben werden. Ebenso kann auch hier mit Hilfe von Gleichung 3.6 eine Regression an die gemessenen Daten ausgeführt werden. In Abbildung 3.1.40 ist eine Auftragung von $\chi_m T$ gegen die Temperatur T bei 1000 Oe dargestellt. Die Messung erfolgte in einem Temperaturbereich von 2–300 K. Der g -Wert wird dabei mit $g = 2.17$ und die Kopplungskonstante J auf -5.27 cm^{-1} bestimmt. Dies zeigt, dass die beiden Kupfer(II)-Atome, wie schon in den vergleichbaren Komplex **3** und **4**, schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die Weiss-Temperatur θ_W und der TIP werden auf -2.67 K und $0.001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt. Die bereits oben erwähnte, durch quantenchemische Rechnungen ermittelte, Kopplungskonstante J für $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ von -4.87 cm^{-1} ist auch hier gut mit dem experimentell ermittelten Wert vereinbar.

In Tabelle 3.1.7 sind die oben aufgeführten Ergebnisse aus den magnetischen Messungen zusammengefasst. In Klammern sind dabei die aus quantenchemischen Berechnungen erhaltenen Kopplungskonstanten angegeben. Wie schon die Kupfer(II)-Nitrat-Komplexe **1**, **2** und **3** zeigen auch die in diesem Kapitel untersuchten Komplexe eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kupferatomen. Wie im Falle des Drei-Spin-Systems **2** zeigt auch die vergleichbare Verbindung **7** eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen jeweils einem Kupfer(II)-Atom und dem freien Elektron des Liganden.

Tabelle 3.1.7. Aus der Regressionskurve erhalten magnetische Parameter der in diesem Kapitel besprochenen Komplexe.

	4	5	7	10
g_1	2.01		2.00	2.17
g_2		2.25		
J / cm^{-1a}	-4.98 (-7.33)	(-4.87)	167.74 (160.51)	-5.27
J' / cm^{-1a}			-35.66 (-5.14)	
θ_W / K	-2.81		-0.07	-2.67
$TIP / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$7.99 \cdot 10^{-4}$		$8.53 \cdot 10^{-4}$	0.001

^aDer durch quantenchemische Rechnungen ermittelte Wert für den jeweiligen Komplex ist in Klammern angegeben.

Die erhaltenen Kupfer(II)-acetat-Komplexe wurden ESR-spektroskopisch untersucht. **4** zeigt, wie in Abbildung 3.1.45 zu sehen, in CH_2Cl_2 bei 295 K einen g -Wert von ca. 2.13. Bei 120 K wird die Anisotropie der Kupfer(II)-Zentren sichtbar. Die g -Werte können auf $g_{\parallel} = 2.32$ und $g_{\perp} = 2.08$ und A_{\parallel} kann auf 72 G bestimmt werden.

Ein Feststoff-ESR von **4** wurde bei 295 K, 120 K und 5 K aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Anhang J in Abbildung J.1 dargestellt. Die Spektren zeigen ein verbreitertes isotropes Signal. Für die Feststoffspektren kann ein g -Wert von $g = 2.13$ ermittelt werden.

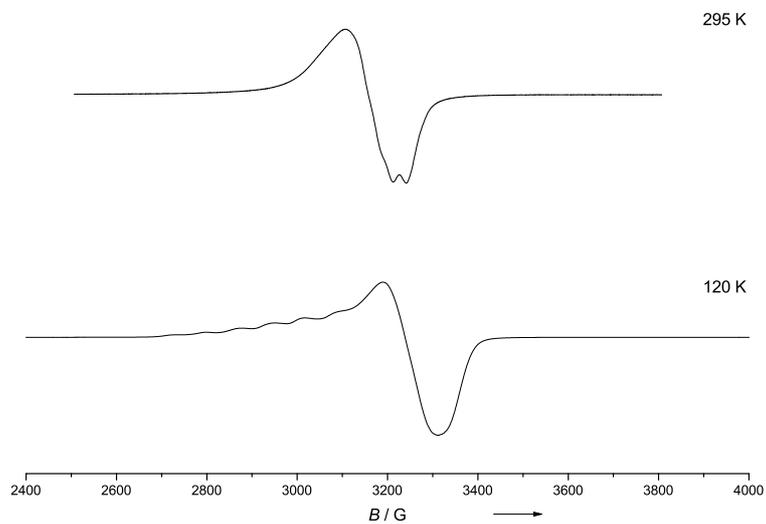


Abbildung 3.1.45. ESR-Spektrum von 4 in CH_2Cl_2 bei 295 K und 120 K.

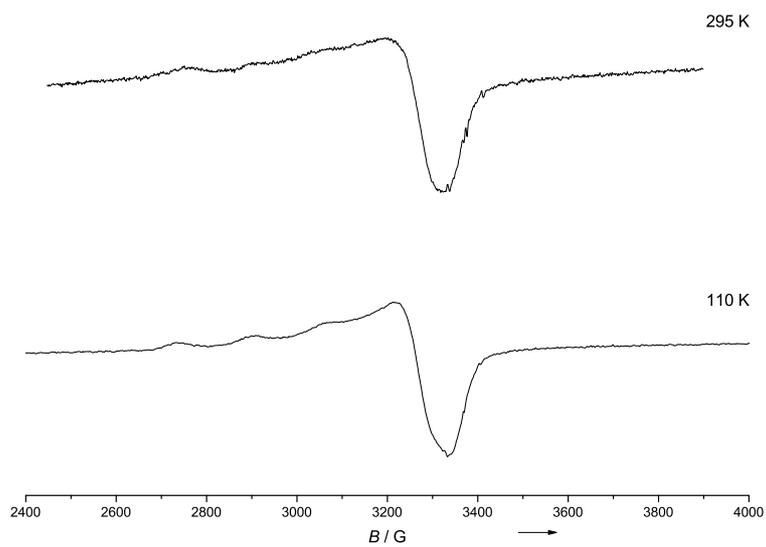


Abbildung 3.1.46. ESR-Spektrum von 5 als Feststoff bei 295 K und 110 K.

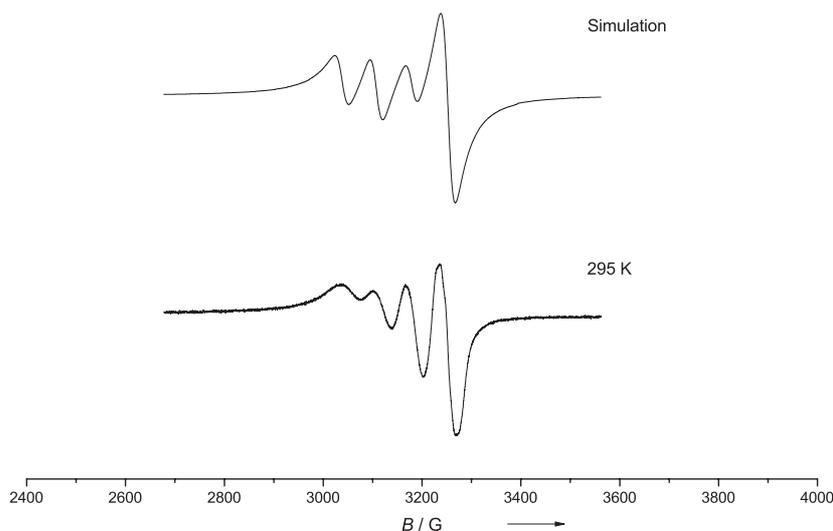


Abbildung 3.1.47. ESR-Spektrum von **7** in CH_2Cl_2 bei 295 K im Vergleich mit dem simulierten Spektrum.

Der dinukleare Kupfer(II)-Komplex **5** wurde ebenfalls ESR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Spektren der Feststoff-ESR-Messung bei 295 K und 110 K sind in Abbildung 3.1.46 zu sehen. Die Spektren zeigen eine leichte Anisotropie. Die Aufspaltung ist typisch für tetragonale Kupfer(II)-Komplexe. Die g -Werte können bei 295 K auf $g_{\parallel} = 2.32$ und $g_{\perp} = 2.08$ und A_{\parallel} kann auf 153 G bestimmt werden. Bei 110 K ergeben sich für die g -Werte $g_{\parallel} = 2.32$ und $g_{\perp} = 2.07$. Der A_{\parallel} -Wert kann auf 169 G bestimmt werden.

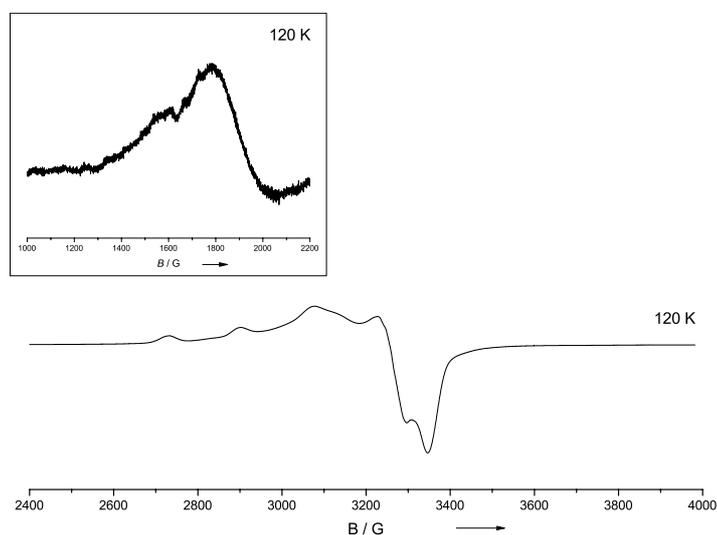


Abbildung 3.1.48. ESR-Spektrum von **7** in CH_2Cl_2 bei 120 K.

7 zeigt, wie in Abbildung 3.1.47 zu sehen, in CH_2Cl_2 bei 295 K eine Aufspaltung ist typisch für tetragonale Kupfer(II)-Komplexe ist. Über die Simulation des Spektrums mit dem Programm XSophe^[275] ergeben sich folgende Werte: $g_{\text{Cu1}/\text{Cu2}} = 2.11$, $g_{\text{LI}} = 2.07$ und $A = 73$ G. Daneben sind im Bereich von 1000–2200 G intensive formal verbotene $\Delta M_S = \pm 2$ Halbfeld-Übergänge zu beobachten. Bei 120 K zeigt das Spektrum wie in Abbildung

3.1.48 zu sehen die erlaubten $\Delta M_S = \pm 1$ Übergänge in einem Bereich von ungefähr 2550–3650 G und intensive formal verbotene $\Delta M_S = \pm 2$ Halbfeld-Übergänge im Bereich von 1350–2050 G. Die g -Werte können auf $g_{\parallel} = 2.31$ und $g_{\perp} = 2.08$ und A_{\parallel} kann auf 166 G bestimmt werden.

Ein Feststoff-ESR von **7** wurde bei 295 K, 120 K aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Anhang J in Abbildung J.2 dargestellt. Die Spektren zeigen ein verbreitertes isotropes Signal. Bei 120 K zeigt das Spektrum wie in Abbildung J.2 zu sehen die erlaubten $\Delta M_S = \pm 1$ Übergänge in einem Bereich von ungefähr 2650–4050 G und intensive formal verbotene $\Delta M_S = \pm 2$ Halbfeld-Übergänge im Bereich von 800–2200 G. Für die Feststoffspektren kann ein g -Wert von $g = 2.07$ ermittelt werden.

Von **8** wurde ein ESR-Spektrum in CH_2Cl_2 (Abb. 3.1.49) aufgenommen. Dabei zeigt es ein Signal in einem für Kupfer(II) typischen Bereich und ist charakteristisch für eine axiale Symmetrie. Die ungepaarten Elektronen der Kupfer(II)-Atome liegen hierbei im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, da $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Dabei können die g -Werte bei 120 K auf $g_{\parallel} = 2.39$ und $g_{\perp} = 2.07$ durch graphische Auswertung bestimmt werden. Das Spektrum zeigt ebenso eine Hyperfeinaufspaltung von $A = 167$ G.

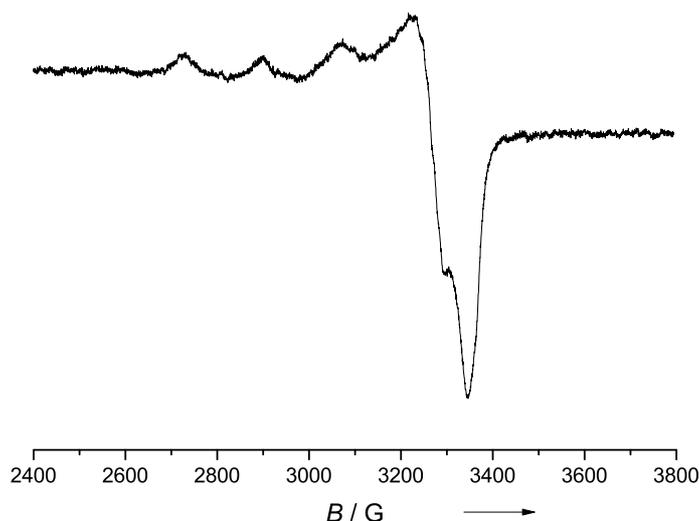


Abbildung 3.1.49. ESR-Spektrum von **8** in CH_2Cl_2 bei 120 K.

Die Komplexe **ixix**, **9** und **9** zeigen im Feststoff-ESR-Spektrum (siehe Anhang J) verbreiterte isotrope Signale. Die g -Werte können auf $g = 2.12$ (**ixix**, 110 K), $g = 2.08$ (**9**, 110 K) und 2.10 (**10**, 295 K) bestimmt werden.

Das ESR-Spektrum von **11** als Feststoff (siehe Anhang J, Abb. J.6) zeigt sowohl bei 295 K als auch bei 120 K ein breites Signal im typischen Bereich von Kupfer(II). Der aus dem erhaltenen Spektrum ermittelte g -Wert beträgt 2.11. Die Messung von **11** in einer CH_2Cl_2 -Lösung, wie in Abbildung 3.1.50 zu sehen, zeigt dagegen erwartungsgemäß ein anisotropes Verhalten. Dabei kann bei 120 K ein g_{\perp} -Wert von 2.07 ermittelt werden.

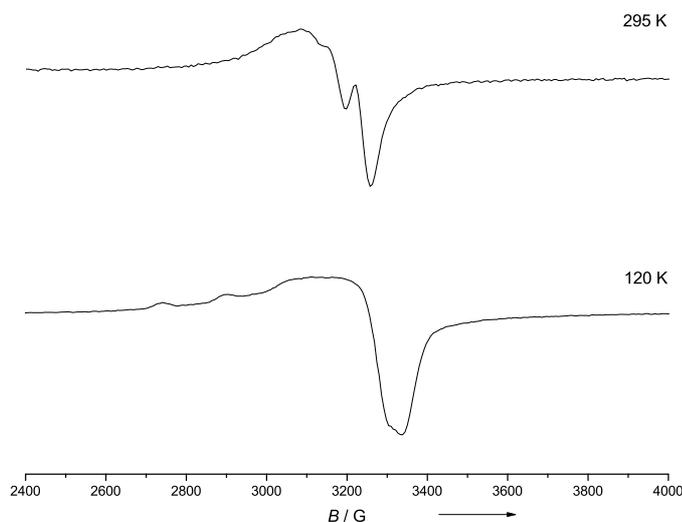


Abbildung 3.1.50. ESR-Spektrum von **11** in CHCl_3 bei 120 K.

3.1.3 $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ (**13**)

Die Umsetzung von **LI** mit 2.5 Äquivalenten $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in CHCl_3 führt nach 18 h Rühren unter Rückfluss nicht zu einem $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -Komplex. Es resultiert daraus ein dunkler Feststoff, der in MeCN gut löslich ist. Aus einer CHCl_3 -Lösung konnten dunkelblaue Kristalle von $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ (**13**) in einer Ausbeute von 71 % erhalten werden. Die im Molekül enthaltenen Chloridliganden könnten aus dem bei der Synthese verwendeten chlorierten Lösungsmittel CHCl_3 stammen, da sich Chloroform in Anwesenheit von O_2 photochemisch zu Cl_2 , HCl und Phosgen (CCl_2O) zersetzt.

Der Komplex **13** kristallisiert mit sechs Molekülen CHCl_3 in blauen Kristallen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur der Verbindung **13** ist in Abbildung 3.1.51 zu sehen. Ausgewählte Strukturdaten von **13** sind in Tabelle 3.1.8 aufgeführt.

Die beiden Kupferatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei jeweils zwei Koordinationsstellen von Iminstickstoffatomen bzw. Chloridionen eingenommen werden. Der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen $\text{Cu}1 \cdots \text{Cu}1$ beträgt $7.943(25)$ Å. Das Kupferatom $\text{Cu}1$ ragt dabei $-1.49(4)$ Å aus der Ringebene des Liganden heraus. Die Winkel $\text{Cl}1-\text{Cu}1-\text{Cl}2$ und $\text{N}4-\text{Cu}1-\text{N}1$ betragen $98.54(6)^\circ$ und $80.07(13)^\circ$. Der Winkel zwischen den Ebenen $\text{N}1-\text{Cu}1-\text{N}4$ und $\text{Cl}1-\text{Cu}1-\text{Cl}2$ beträgt $40.545(112)^\circ$. Der Torsionswinkel $\text{N}1-\text{C}1-\text{C}2-\text{N}4$ beträgt $-12.27(559)^\circ$. Der $\text{Cu}1-\text{Cl}$ -Bindungsabstand in **13** beträgt $2.236(13)$ Å ($\text{Cu}1-\text{Cl}1$) bzw. $2.220(15)$ Å ($\text{Cu}1-\text{Cl}2$). Der Kupfer-Iminstickstoff-Abstand ist mit $1.984(3)$ Å ($\text{Cu}1-\text{N}1$) bzw. $1.977(3)$ Å ($\text{Cu}1-\text{N}4$) dagegen etwas kürzer und vergleichbar mit den Abstand in **7** ($\text{Cu}1-\text{N}1$: $1.977(2)$ Å).

Die Abstände im Ring betragen für $\text{C}1-\text{C}3^i$ $1.392(6)$ Å und für $\text{C}2-\text{C}3$ $1.400(6)$ Å und sind damit annähernd gleich lang. Die $\text{C}1-\text{C}2$ -Bindung mit $1.456(5)$ Å dagegen ist etwas verlängert. Diese Bindungslängen weichen von einer idealen Bindungslänge des Benzolrings von 1.390 Å ab. Ähnliche Bindungsverhältnisse finden sich auch in Komplex **2** mit Bindungslängen von ca. 1.39 Å ($\text{C}1-\text{C}6 / \text{C}3-\text{C}4$ und $\text{C}2-\text{C}3 / \text{C}5-\text{C}6$) und ca. 1.45 Å

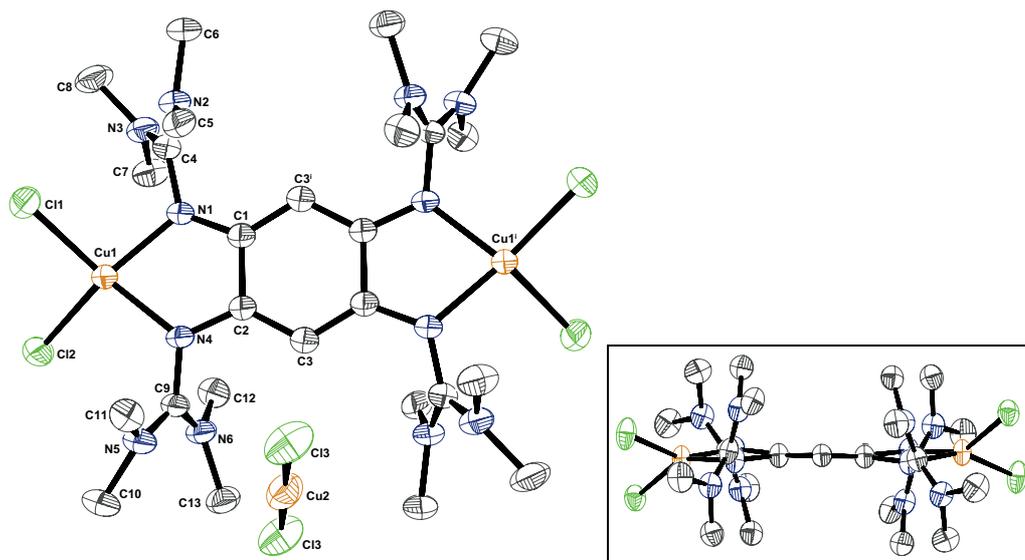


Abbildung 3.1.51. Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ (**13**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

(C1–C2 / C4–C5). Auch der Komplex **7** zeigt mit Bindungslängen im Ring von 1.393(3) Å (C1–C2) und 1.465(5) Å (C1–C1ⁱ) ähnliche Bindungsverhältnisse. Die Bindungswinkel C3–C2–C1 und C3ⁱ–C1–C2 sind mit ca. 119.5° sehr ähnlich. Der Winkel C1ⁱ–C3–C2 ist im Vergleich zu den beiden Winkeln mit 121.12(22)° etwas aufgeweitet. Der Diederwinkel C3–C2–C1–C3ⁱ beträgt $-2.94(50)^\circ$ und zeigt, dass das Ringsystem in **13** im Vergleich zu **7** (C2–C1–C1ⁱ–C2ⁱ: 0.581(16)°) etwas weniger planar ist. Die C_{Ring}–N-Bindungslängen (N1–C1: 1.363(5) Å, N4–C2: 1.361(5) Å) sind gegenüber dem Liganden **LI** um ca. 6 pm verkürzt. Mit den Komplexen **2** (N1–C1 / N7–C4: 1.366(2) / 1.375(2) Å, N4–C2 / N10–C5: 1.366(2) / 1.364(2) Å) und **7** (N1–C1: 1.367(3) Å) zeigen diese Bindungslängen eine gute Übereinstimmung. Der Winkel C1–N1–C4 ist mit 122.83(34)° geringfügig größer als der Winkel C2–N4–C9 (119.48(22)°). Die Iminbindungen N1–C4 und N4–C9 mit 1.372(5) Å bzw. 1.377(5) Å in **13** sind dagegen gegenüber **LI** um ca. 8 pm verlängert. Auch hier entsprechen die Bindungslängen annähernd den in **2** (N4–C12 / N10–C22: 1.373(2) / 1.377(2) Å, N1–C7 / N7–C17: 1.371(2) / 1.367(2) Å) und **7** (N4–C3: 1.366(2) Å) gefundenen Bindungsabständen. Die Winkel N2–C4–N2 und N5–C9–N6 betragen 121.94(22)° und 122.77(36)°. Im Vergleich zu **7** (N2–C3–N3: 120.821(10)°) sind diese Winkel geringfügig aufgeweitet.

Als Anion fungiert in **13** ein CuCl_2^- -Ion. Der Bindungsabstand zwischen dem Cu2- und dem Cl3-Atom ist mit 2.096(16) Å durchschnittlich 13 pm kürzer als die beiden Cu1–Cl-Abstände im Komplex. Der Winkel Cl3–Cu2–Cl3ⁱ beträgt 180.0(1)° und zeigt, dass das Anion eine lineare Struktur besitzt.

Der Komplex **13** besitzt drei ungepaarte Elektronen, wovon zwei von den beiden Kupfer(II)-Zentren stammen und eines von dem radikalischen Liganden LI^+ . ESR-Spektren von **13** im Feststoff bei RT und 120 K zeigen ein Signal im typischen Bereich für tetraedrisch koordinierte Cu^{II} -Komplexe bei 2900–3500 G (Abbildung 3.1.52). Der g-Wert wurde mit 2.11 bestimmt. Die ESR-Spektren von **13** in CHCl_3 bei RT als Flüssigkeit bzw. bei 120 K

Tabelle 3.1.8. Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2]$ (**13**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.51.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i> ^a		<i>exp.</i>	<i>theor.</i> ^a
Cu1–N1	1.984(3)	2.067	N1–C1–C2–N4	–12.27(559)	–11.63
Cu1–N4	1.977(3)	2.067	$\angle A^b$	40.55(112)	
Cu1–Cl1	2.236(13)	2.240	N4–Cu1–N1	80.07(13)	78.79
Cu1–Cl2	2.220(15)	2.240	Cl2–Cu1–Cl1	98.54(6)	107.34
N1–C1	1.363(5)	1.366			
N4–C2	1.361(5)	1.366	C1–N1–C4	121.83(34)	126.92
N1–C4	1.372(5)	1.354	C2–N4–C9	119.48(22)	126.92
N4–C9	1.377(5)	1.354			
N2–C4	1.326(5)	1.358	N2–C4–N3	121.94(22)	120.13
N3–C4	1.345(6)	1.348	N5–C9–N6	122.77(36)	120.13
N5–C9	1.320(6)	1.348			
N6–C9	1.336(6)	1.358	C3–C2–C1	119.25(34)	119.04
C1–C3 ⁱ	1.392(6)	1.405	C1 ⁱ –C3–C2	121.12(22)	121.91
C1–C2	1.456(5)	1.468	C3 ⁱ –C1–C2	119.56(23)	119.03
C2–C3	1.400(6)	1.405			
Cu1···Cu1 ⁱ	7.9429(25)	8.120	C3–C2–C1–C3 ⁱ	2.94(50)	–1.92
$d_{(\text{out-of-plane})}^c$	–0.148(4)				
Cu2–Cl3	2.096(16)		Cl3–Cu2–Cl3 ⁱ	180.00(1)	

^a für $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2]^+$ ^b $\angle A = (\text{N1–Cu1–N4}, \text{Cl1–Cu1–Cl2})$ ^c Abstand des Ag1-Atoms zur Ringebeine

im Glas zeigen eine Aufspaltung des Signals (Abbildung 3.1.53), was eine Auswertung des Spektrums erschwert.

Die direkte Umsetzung von **LI** mit zwei Äquivalenten CuCl_2 in CH_3CN führt zu einem braunen Feststoff (**14**).^{*} Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen Fragmente von $[(\text{LI})\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^+$, $[(\text{LI})\text{Cu}_2\text{Cl}_2]^+$, $[(\text{LI})\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$, $[(\text{LI})\text{CuCl}_3]^+$, $[(\text{LI})\text{CuCl}_2]^+$, $[(\text{LI})\text{CuCl}]^+$ und $[(\text{LI})\text{Cu}]^+$. Ebenso konnte der Molekülpeak des Liganden **LI** und dessen Fragmente gefunden werden. Dies erhärtet den Verdacht, dass eine Komplexierung des Liganden an das Kupfer(II)-Atom stattgefunden hat. Die elementare Zusammensetzung von **14** beträgt C: 34.33 %, H: 6.62 % und N 13.30 %. Im Vergleich dazu besitzt **13** einen Kohlenstoffgehalt von 33.43 %, sowie einen Wasserstoff- bzw. Stickstoffgehalt von 5.40 % bzw. 17.99 %. Somit weicht der gemessene Stickstoffgehalt in **14** deutlich von den berechneten Werten von **13** ab, aber auch der Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil stimmen nicht mit den errechneten Werten überein. Auch die Ausbildung des neutralen Komplexes $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2]$ (C: 39.05 %, H: 6.30 %, N: 21.02 %) ist anhand der elementaren Zusammensetzung unwahrscheinlich. Ebenso stimmen die berechneten Kohlenstoff-, Wasserstoff und Stickstoffzusammensetzungen von $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2]\text{Cl}$ (C: 35.87 %, H: 5.79 %, N: 19.31 %) und $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_4)$ (C:

^{*}Versuchsvorschrift findet sich in Anhang E.4

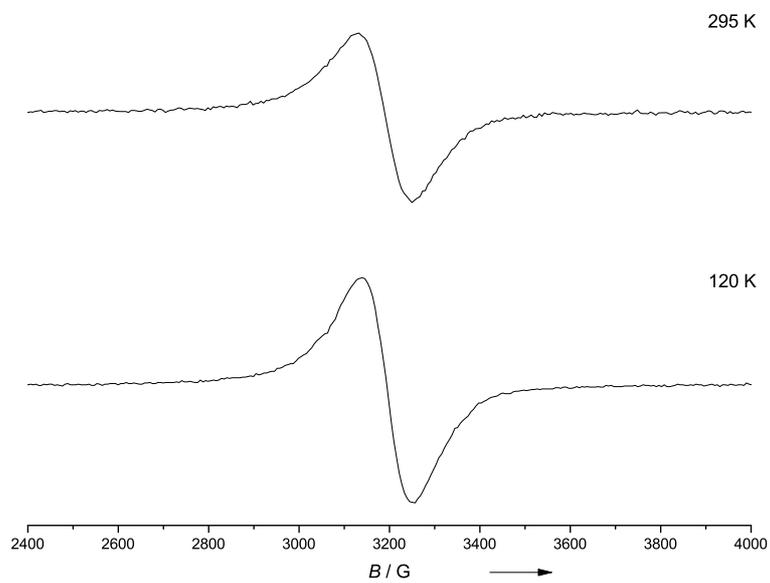


Abbildung 3.1.52. ESR-Spektren von **13** als Feststoff bei 295 und 120 K.

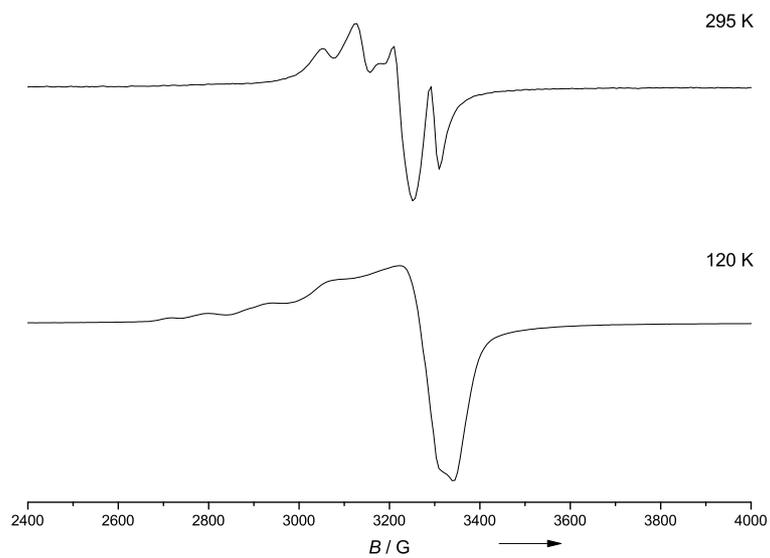


Abbildung 3.1.53. ESR-Spektren von **13** in CHCl_3 bei 295 und 120 K.

31.07 %, H: 5.01 %, N: 16.72 %) nicht mit den gefundenen Werten überein. Das IR-Spektrum von **14** zeigt wie in Abbildung 3.1.54 zu sehen eine große Ähnlichkeit mit dem von **13**.

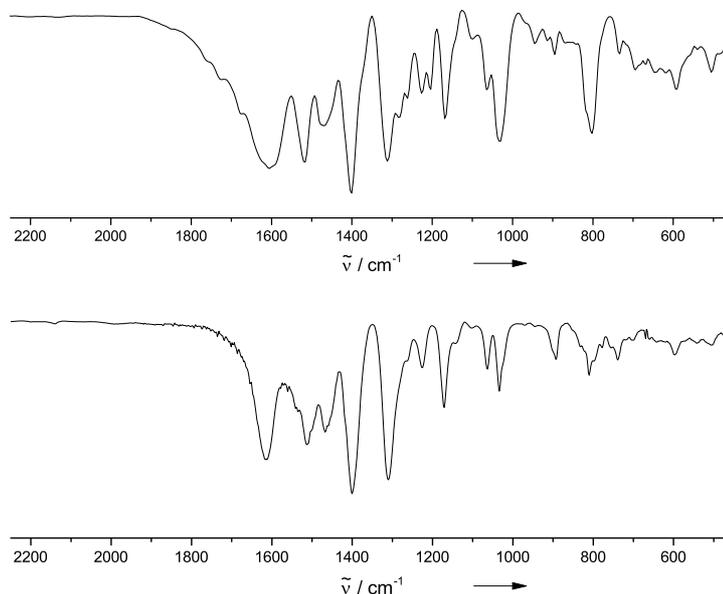


Abbildung 3.1.54. Vergleich der IR-Spektren (CsI-Preßling) von **13** (oben) und **14** (unten).

Zusammenfassend deuten die analytischen Daten darauf hin, dass durch Umsetzung von **LI** mit CuCl_2 eine Komplexierung von **LI** an die Kupfer(II)-Atome erfolgt und ein Kupfer(II)-Chlorid-Guanidinkomplex entsteht.

3.1.4 $[(\text{LII})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_4)$ (**15**)

Die Umsetzung von **LII** mit CuCl_2 in Acetonitril bei Raumtemperatur führt zu einem braunen Feststoff. Die prozentuale Zusammensetzung von Kohlen-, Wasser- und Stickstoffgehaltes des postulierten Komplexes $[(\text{LII})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_4)$ (**15**) beträgt 31.32 % C, 4.25 % H und 16.86 % N. Die experimentell bestimmten Werte sind mit einem Kohlenstoffgehalt von 31.02 % und einem Wasserstoff- bzw. Stickstoffgehalt von 4.88 % bzw. 16.48 % mit den berechneten Werten vereinbar. Durch massenspektrometrische Untersuchungen (FAB^+) ließen sich Fragmente von $[(\text{LII})\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^+$, $[(\text{LII})\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^+$ und $[(\text{LII})\text{CuCl}_2]^+$ nachweisen. Ebenso wurde der $[\text{M}^+\text{H}]^+$ -Peak des Liganden **LII** gefunden. Dies erhärtet den Verdacht, dass es sich um einen dinuklearen Kupfer(II)-GFA-Komplex handelt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten lediglich sehr breite nicht auswertbare Signale was auf das Vorhandensein von Kupfer(II)-Ionen in der Verbindung schließen lässt. Das IR-Spektrum weist die für den GFA-Liganden typische Banden bei 1618 cm^{-1} für die $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung und bei 1359 cm^{-1} für die $\text{C}-\text{N}$ -Schwingung auf.

Zusammenfassend deuten die analytischen Daten darauf hin, dass durch Umsetzung von **LII** mit CuCl_2 der Komplex $[(\text{LII})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_4)$ (**15**) entsteht.

3.1.5 Umsetzung von LI mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (16)

Bereits während meiner Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass bei der Umsetzung von LI mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (mit $x = 5.5^*$) in Acetonitril zwei Komplexe entstehen. Bei Verwendung von zwei Äquivalenten des Kupfersalzes entsteht ein dinuklearer Kupfer(I)-Komplex in dem der Ligand LI als Dikation vorliegt.^[257] Durch Erhöhung der zugegebenen Äquivalente an $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ entsteht der dinukleare Kupfer(II)-Komplex $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{MeCN})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (**Ixviii**).^[13] Das Reaktionsschema der beiden Komplexbildungsreaktionen ist in Abbildung 3.1.55 dargestellt.

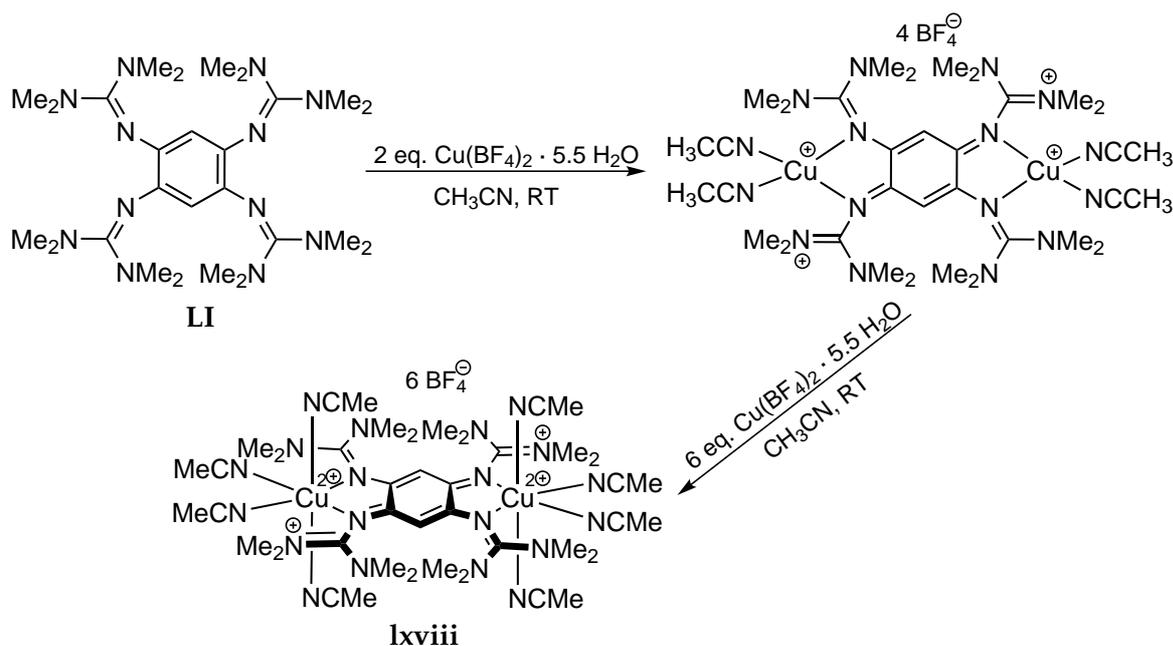


Abbildung 3.1.55. Reaktionsschema zur Darstellung des dinuklearen Kupfer(II)-Komplexes $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{MeCN})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (**Ixviii**).

Trotz der auf Grund von Fehlordnungen der BF_4^- -Anionen fehlenden Molekülstruktur des Kupfer(I)-Komplexes,^[276] kann anhand der analytischen Daten angenommen werden, dass bei der Reaktion der Komplex $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2)_2](\text{BF}_4)_4$ entstanden ist. Die prozentuale Zusammensetzung von Kohlen-, Wasser- und Stickstoffgehalt des Komplexes beträgt 34.92 % C, 5.34 % H und 19.17 % N. Die experimentell bestimmten Werte sind mit einem Kohlenstoffgehalt von 35.24 % und einem Wasserstoff- bzw. Stickstoffgehalt von 5.57 % bzw. 18.85 % mit den berechneten Werten vereinbar.^[276] Im Gegensatz zu **Ixviii** ist es möglich den dinuklearen Kupfer(I)-Komplex NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Dabei zeigt das ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN zwei Signale im Verhältnis 1:48. Die Ringprotonen treten als Singulett bei 4.91 ppm auf, während die Methylprotonen der Guanidingruppe ein Singulett bei 3.05 ppm ergeben. Im Vergleich zum Liganden **LI** ist das Signal der Ringprotonen um 0.62 ppm hochfeldverschoben, während die Methylprotonen eine Hochfeldverschiebung um 0.43 ppm erfahren. Diese deutliche Abweichung spricht dafür, dass **LI** als Dikation im Komplex vorliegt. Desweiteren ist im ^1H -NMR-Spektrum ein deutliches Signal bei 1.96 ppm zu sehen, das dem Lösungsmittel CH_3CN zugeordnet werden kann. Im ^{13}C -NMR-Spektrum in CD_3CN werden drei Signale beobachtet. Das Signal der Methylkohlen-

*nach Elementaranalyse

stoffatome der Guanidingruppen erscheint bei 41.73 ppm und erfährt damit im Vergleich zu **LI** eine Tieffeldverschiebung um 1.86 ppm. Bei 165.99 ppm und 159.81 ppm erscheinen zwei quartäre Kohlenstoffsignale, die im Vergleich zu **LI** (158.36 ppm und 138.18 ppm) eine deutliche Hochfeldverschiebung erfahren. Das Signal der protonen tragenden Kohlenstoffatome des Rings sind auf Grund eines breiten Acetonitrilsignals, das durch die Koordination der Lösungsmittelmoleküle an die Kupfer(I)-Zentren verursacht wird, bei 118.7 ppm nicht im Spektrum zu erkennen. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Banden der C=N-Schwingung bei 1615 cm^{-1} und der C–N-Schwingung bei 1401 cm^{-1} die im Vergleich zu **LI** zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, was für das Vorliegen von LI^{2+} im Komplex spricht. Ebenso sind im Bereich zwischen $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ die intensiven Banden der B–F-Schwingungen der BF_4^- -Anionen zu sehen.

Da sowohl bei dem Kupfer(I)- als auch bei dem Kupfer(II)-Komplex Acetonitrilmoleküle als Liganden an den Kupferatomen fungieren, während die BF_4^- -Anionen nicht an der Koordination beteiligt sind, stellte sich die Frage ob es möglich ist, eine ähnliche Komplexierung mit anderen Lösungsmittelliganden zu erreichen oder eine direkte Verknüpfung zweier GFA-Einheiten über ein Kupfer(II)-Atom zu erhalten.

Bei der Umsetzung von **LI** mit 3.5 Äquivalenten $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 5.5\text{ H}_2\text{O}$ in Ethanol wird der Ligand **LI** lediglich zweifach oxidiert und es resultiert das Salz $(\text{LI})(\text{BF}_4)_2$ (**16**). **16** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 3.1.56 zu sehen. In der Elementarzelle sind zwei Einheiten von $(\text{LI})(\text{BF}_4)_2$ enthalten, die sich strukturell leicht unterscheiden. Im folgenden wird nur ein Molekül, dessen strukturelle Parameter in Tabelle 3.1.9 aufgeführt sind, diskutiert. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des zweiten Moleküls sind in Anhang G aufgelistet.

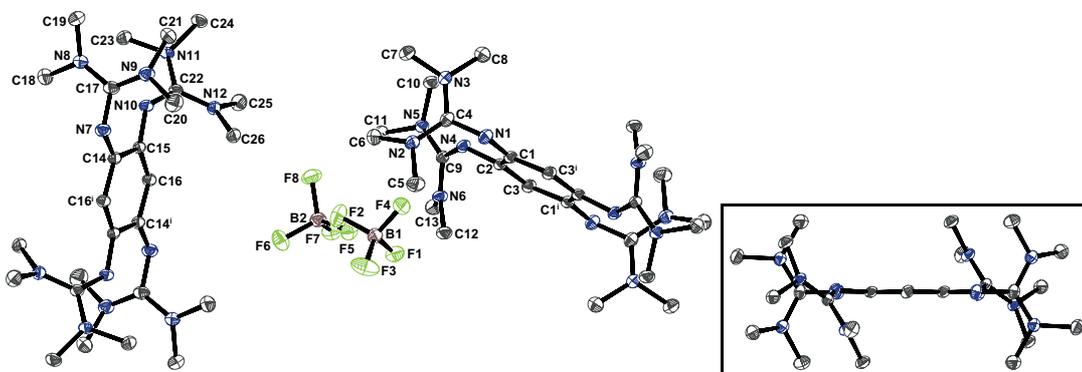


Abbildung 3.1.56. Molekülstruktur von $(\text{LI})(\text{BF}_4)_2$ (**16**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Stickstoff-Stickstoff-Abstand der beiden in *ortho*-Stellung stehenden Iminstickstoffen ist mit $2.7568(5)\text{ \AA}$ um 11.78 pm im Vergleich zu **LI** verkürzt. Der Diederwinkel N1-C1-C2-N4 in **16** beträgt $2.335(38)^\circ$ und ist damit kleiner als der in **LI**. Die Bindung C1-C2 ist mit $1.5043(18)\text{ \AA}$ gegenüber den anderen Bindungen im Ringsystem (C1-C3^i : $1.4271(18)\text{ \AA}$, C2-C3 : $1.3727(19)\text{ \AA}$) verlängert. Ein solches Verhalten ist auch von den bisher besprochenen Komplexen, wie **1** oder **5**, in denen **LI** als Dikation vorliegt, bekannt. Das Ringsystem in **16** ist annähernd planar, was der Diederwinkel C3-C2-C1-C3^i mit $-0.238(36)^\circ$ erkennen lässt. Der Winkel C2-C3-C1^i ist mit $123.243(19)^\circ$ etwas größer als die beiden anderen Winkel im C_6 -Ring ($\text{C3}^i\text{-C1-C2}$: $119.326(17)^\circ$, C3-C2-C1 :

Tabelle 3.1.9. Ausgewählte strukturelle Parameter von (LI)(BF₄)₂ (**16**) bei 100 K. (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.56.)

Atome	Abstand / Å <i>exp.</i>	Atome	Winkel / ° <i>exp.</i>
N1–C1	1.3025(18)	N1–C1–C2–N4	2.335(38)
N4–C2	1.3523(16)		
N1–C4	1.3743(17)	C1–N1–C4	126.570(21)
N4–C9	1.3448(17)	C2–N4–C9	123.271(19)
N2–C4	1.3407(19)		
N3–C4	1.3338(18)	N2–C4–N3	121.556(20)
N5–C9	1.3536(16)	N5–C9–N6	118.350(16)
N6–C9	1.3506(17)		
C1–C3 ⁱ	1.4271(18)	C3 ⁱ –C1–C2	119.326(17)
C1–C2	1.5043(18)	C3–C2–C1	117.430(26)
C2–C3	1.3727(19)	C2–C3–C1 ⁱ	123.243(19)
N···N	2.7568(5)	C3–C2–C1–C3 ⁱ	–0.238(36)

117.430(26)°). Die N1–C1- und N4–C2-Bindung unterscheiden sich mit 1.3025(18) Å und 1.3523(16) Å deutlich voneinander. Im Vergleich zu **LI** ($\varnothing d = 1.3861$ Å) sind beide Bindungen verkürzt. Die Iminbindungen N1–C4 und N4–C9 sind mit 1.3743(17) Å und 1.3448(17) Å gegenüber **LI** deutlich verlängert (N1–C4: 1.2877(16) Å, N4–C9: 1.2910(16) Å). Die Winkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 mit 126.570(21)° und 123.271(19)° sind etwas größer als die vergleichbaren Winkel in **LI** ($\varnothing \angle = 120.84^\circ$). Die Bindungslängen zwischen den Aminstickstoffen und dem Iminkohlenstoffen liegen zwischen 1.3338(19) und 1.3506(17) Å und sind damit kürzer als in **LI**. Die Winkel N2–C4–N3 und N5–C9–N6 mit 121.556(20)° und 118.350° sind gegenüber den Winkeln in **LI** etwas aufgeweitet.

Das ¹H-NMR-Spektrum in CH₂Cl₂ zeigt zwei Signale im Verhältnis von 1:24. Dabei kann das Singulett bei 5.05 ppm den Ringprotonen zugeordnet werden. Bei 2.95 ppm erscheint ein weiteres Singulettsignal, das den Methylprotonen der Guanidingruppen zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu **LI** ist das Signal der Methylprotonen um 0.3 ppm ins Tieffeld verschoben, während die Protonen am Ringsystem eine Hochfeldverschiebung um 0.54 ppm erfahren. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, die den BF₄⁻-Anionen zugeordnet werden können. Hierbei zeigen Integrale der Signale bei –152.68 ppm und –152.74 ppm das Verhältnis der natürlichen Isotopenverteilung von ¹⁰B (19.9 %) und ¹¹B (80.1 %) an. Im ¹¹B-NMR-Spektrum ist ein Signal bei –1.17 ppm zu sehen, das ebenfalls dem BF₄⁻-Molekül zugeordnet werden kann. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt drei Signale. Das Signal der Methylkohlenstoffatome der Guanidingruppen erscheint bei 41.13 ppm und erfährt damit im Vergleich zu **LI** eine Tieffeldverschiebung um 1.81 ppm. Die protonentragenden Kohlenstoffe des Rings erfahren im Vergleich zum freien Liganden eine deutliche Hochfeldverschiebung um 13.46 ppm und geben ein Signal bei 101.34 ppm. Aufgrund schlechter Löslichkeit konnte wie bei **LI** nur ein weiteres quartäres Kohlenstoffsignal im ¹³C-NMR-Spektrum gefunden werden. Dies erscheint bei 157.52 ppm und ist gegenüber dem Signal von **LI** (157.70 ppm) nur geringfügig hochfeldverschoben.

3.1.6 [(LII)(Cu(H₂O)₄)₂](BF₄)₆ (18)

Wird zu LII ein Äquivalent Cu(BF₄) · x H₂O (mit x = 5.5)* gegeben, bildet sich nicht wie bei LI in Acetonitril ein dinuklearer Kupfer(I)-Komplex unter Oxidation des Komplexes, sondern der Ligand wird lediglich zu LI²⁺ oxidiert. Hierbei fungieren die BF₄⁻-Ionen als Gegenionen. (LII)(BF₄)₂ 17 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c. Die Kristallstruktur bei 100 K ist in Abbildung 3.1.57 abgebildet und die wichtigsten strukturellen Parameter in Tabelle 3.1.10 aufgeführt.

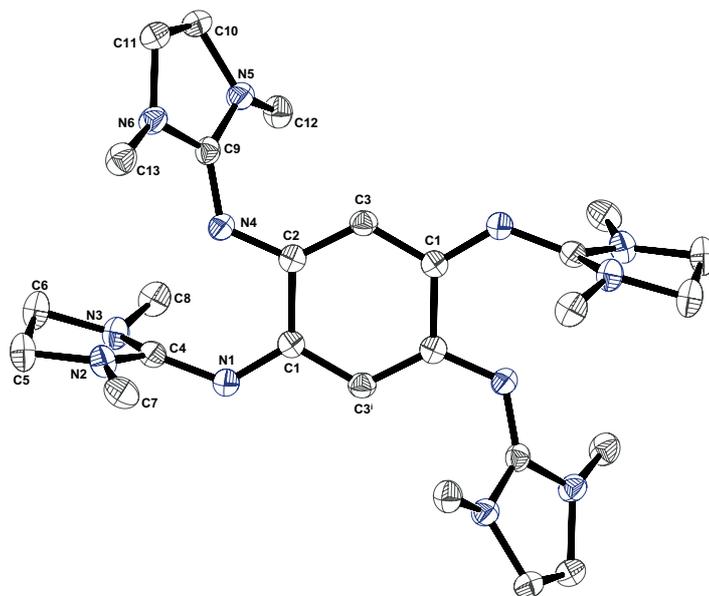


Abbildung 3.1.57. Molekülstruktur von (LII)(BF₄)₂ 17 bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Stickstoff-Stickstoff-Abstand der beiden in *ortho*-Stellung stehenden Iminstickstoffe ist mit 2.734(6) Å um 23.3 pm im Vergleich zu LII verkürzt.[†] Der Diederwinkel N1–C1–C2–N4 in 17 beträgt 1.355(18)° und ist damit kleiner als der in LII. Die Bindung C1–C2 ist mit 1.501(2) Å gegenüber den anderen Bindungen im Ringsystem (C1–C3ⁱ: 1.412(2) Å, C2–C3: 1.378(19) Å) verlängert. Ein solches Verhalten ist auch von dem vorher besprochenen Salz 16, in dem LI als Dikation vorliegt, bekannt. Das Ringsystem in 17 ist annähernd planar, was der Diederwinkel C3–C2–C1–C3ⁱ mit –0.161(17)° erkennen lässt. Der Winkel C2–C3–C1ⁱ ist mit 122.414(17)° etwas größer als die beiden anderen Winkel im C₆-Ring (C3ⁱ–C1–C2: 119.554(9)°, C3–C2–C1: 118.032(12)°). Die N1–C1- bzw. N4–C2-Bindung unterscheiden sich mit 1.3080(18) Å und 1.3414(18) Å deutlich voneinander. Im Vergleich zu LII (∅d = 1.416 Å) sind beide Bindungen verkürzt. Die Iminbindungen N1–C4 und N4–C9 sind mit 1.3558(19) Å und 1.3373(18) Å gegenüber LII deutlich verlängert (N1–C4: 1.2866(16) Å, N4–C9: 1.2903(15) Å). Die Winkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 mit 128.129(12)° und 124.303(10)° sind etwas größer als die vergleichbaren Winkel in LII (∅∠ = 123.29°). Die Bindungslängen zwischen den Aminstickstoffen und dem Iminkohlenstoffen liegen zwischen 1.3254(19) und 1.3537(18) Å und sind damit kür-

*nach Elementaranalyse

[†]Strukturelle Parameter von LII: siehe Anhang D

zer als in **LII**. Die Winkel $N2-C4-N3$ und $N5-C9-N6$ mit $111.228(8)^\circ$ und $110.704(11)^\circ$ sind gegenüber den Winkeln in **LI** etwas aufgeweitet. Die Bindungen $C5-C6$ und $C10-C11$ weichen mit $1.522(2) \text{ \AA}$ und $1.520(2) \text{ \AA}$ etwas von den Bindungslängen in **LII** ($C5-C6$: $1.503(2) \text{ \AA}$, $C10-C11$: $1.515(2) \text{ \AA}$) ab.

Durch Umsetzung von **17** mit weiteren 2.8 Äquivalenten $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (mit $x = 5.5^*$) konnte ein dinuklearer Komplex, $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (**18**), erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.1.58 gezeigt und die wichtigsten strukturellen Parameter in Tabelle 3.1.10 aufgeführt. **18** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit zwei Molekülen H_2O .

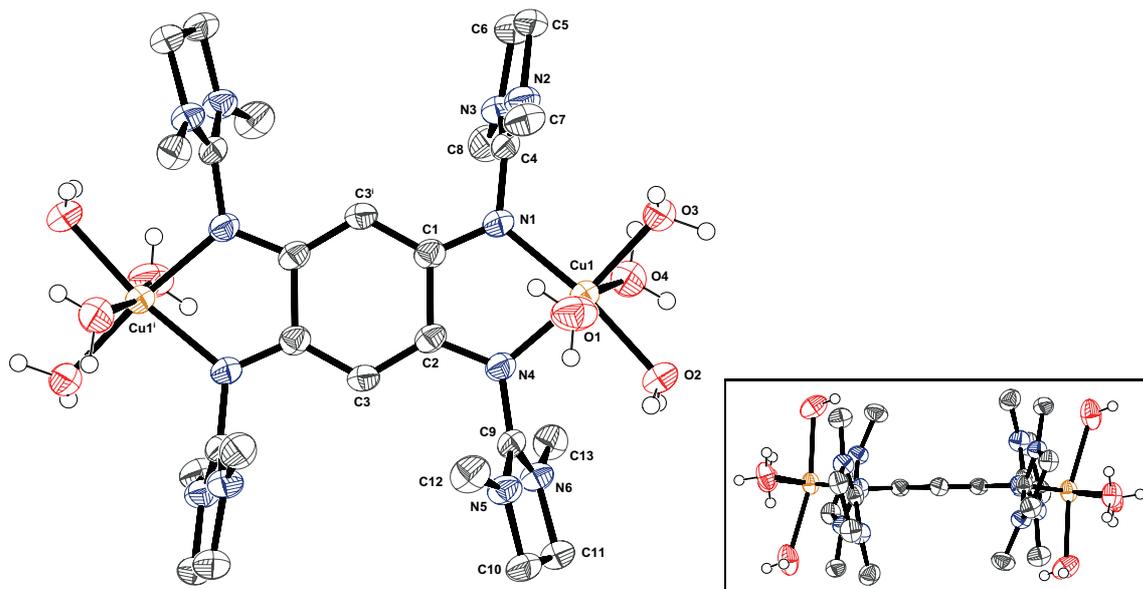


Abbildung 3.1.58. Molekülstruktur von $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (**18**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome und kokristallisierten Wassermoleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Kupferatome im Komplex sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die beiden axialen Sauerstoffatome der koordinierten Wassermoleküle mit $2.351(4) \text{ \AA}$ ($\text{Cu1}-\text{O1}$) und $2.462(3) \text{ \AA}$ ($\text{Cu1}-\text{O4}$) deutlich weiter vom Kupferzentrum entfernt sind als die Sauerstoffatome in der Ebene ($\text{Cu1}-\text{O2}$ $1.995(3) \text{ \AA}$, $\text{Cu1}-\text{O3}$ $1.977(3) \text{ \AA}$). Die $\text{Cu1}-\text{N1}$ - und $\text{Cu1}-\text{N4}$ -Abstände sind $1.997(3) \text{ \AA}$ bzw. $1.989(3) \text{ \AA}$ und haben damit in etwa den gleichen Abstand zum Metallkern wie die Sauerstoffatome O2 und O3 der koordinierten Wassermoleküle. Der Kupfer-Kupfer-Abstand in **18** beträgt $7.882(11) \text{ \AA}$. Die Winkel $\text{N4}-\text{Cu1}-\text{N1}$ und $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O3}$ betragen $80.031(7)^\circ$ bzw. $94.669(8)^\circ$ und liegen damit knapp unter bzw. oberhalb dem für eine quadratisch-planare Konfiguration typischen Winkel von 90° . Die Winkel $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{O3}$ ($93.629(7)^\circ$) und $\text{N4}-\text{Cu1}-\text{O3}$ ($91.686(7)^\circ$) liegen etwas über dem idealen Winkel der quadratisch-planare Konfiguration. Der Winkel $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{O2}$ beträgt $166.187(6)^\circ$ und weicht damit deutlich von den 180° , die axialen Liganden in einer idealen oktaedrischen Konfiguration einnehmen, ab. Die Winkel zwischen den Ebenen $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N4}$ und $\text{O2}-\text{Cu1}-\text{O3}$ und $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N4}$ und $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{O4}$ betragen 1.526° bzw. 85.916° . Auch dies weist auf eine verzerrte Konfiguration hin. Das Kupfer(II)-Atom ragt im Komplex **18** um $0.186(5) \text{ \AA}$ aus der Ringebene heraus. Der Diederwinkel $\text{N1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N4}$ beträgt $-0.404(18)^\circ$.

Tabelle 3.1.10. Ausgewählte strukturelle Parameter von (LII)(BF₄)₂(17) und [(LII)(Cu(H₂O)₄)₂](BF₄)₆(18) bei 100 K. (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus Abb. 3.1.57 für (17) und Abb. 3.1.58 für 18.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	17	18		17	18
Cu1–O1	2.351(4)		N1–C1–C2–N4	1.355(18)	–0.404(18)
Cu1–O2	1.995(3)				
Cu1–O3	1.977(3)		∠A ^a		8.717
Cu1–O4	2.462(3)		∠B ^b		1.526
Cu1–N1	1.997(3)		∠C ^c		85.916
Cu1–N4	1.989(3)				
N1–C1	1.3080(18)		N1–Cu1–N4		80.031(7)
N4–C2	1.3414(18)		O1–Cu1–O4		166.187(6)
N1–C4	1.3558(19)		O2–Cu1–O3		94.669(8)
N4–C9	1.3373(18)		O1–Cu1–O2 / O3–Cu1–O4		84.317(5) / 82.815(6)
N2–C4	1.3254(19)		N1–Cu1–O3 / N4–Cu1–O2		93.629(7) / 91.686(7)
N3–C4	1.3449(18)				
N5–C9	1.3537(18)		C1–N1–C4	128.129(12)	119.9(3)
N6–C9	1.3374(19)		C2–N4–C9	124.303(10)	120.3(3)
C5–C6	1.522(2)		N2–C4–N3	111.228(8)	113.217(12)
C10–C11	1.520(2)		N5–C9–N6	110.704(11)	113.180(9)
C1–C2	1.501(2)		C3 ⁱ –C2–C1	119.554(9)	119.5(3)
C2–C3	1.3778(19)		C3–C2–C1	118.032(12)	120.4(3)
C1–C3 ⁱ	1.412(2)		C2–C3–C1 ⁱ	122.414(17)	120.1(3)
N1···N4	2.7338(6)		C3–C2–C1–C3 ⁱ	–0.161(17)	0.091(487)
Cu···Cu ⁱ		7.882(11)	N2–C5–C6–N3	24.499(12)	–1.7(4)
d ^d (out-of-plane)		0.186(5)	N5–C10–C11–N6	–23.689(12)	–12.8(4)

^a∠A=∠(N1–C1–C2–N4, N1–Cu1–N4)

^b∠B=∠(N1–Cu–N4, O2–Cu1–O3)

^c∠C=∠(N1–Cu–N4, O1–Cu1–O4)

^dAbstand des Kupferatoms zur Ringebene

Die Bindungsabstände C1–C3ⁱ (1.386(5) Å) und C2–C3 (1.382(5) Å) sind, wie auch schon in **17**, kürzer als die C1–C2-Bindung (1.510(2) Å). Im Vergleich zu **17** ist die C1–C3ⁱ-Bindung etwas kürzer und C1–C2-Bindung etwas länger. Insgesamt zeigen die gefundenen Bindungslängen, dass der Ligand im Komplex als Dikation vorliegt. Die Winkel im Ring sind mit 119.5(3)° (C3ⁱ–C1–C2), 120.4(3)° (C3–C2–C1) und 120.1(3)° (C2–C3–C1ⁱ) einander relativ ähnlich. Der Diederwinkel C3–C2–C1–C3ⁱ mit 0.091(487)° zeigt, dass der Ring in **18** annähernd planar ist. Die N1–C1- und N4–C2-Abstände mit 1.330(5) Å und 1.337(5) Å sind deutlich kürzer als in **LII** und unterscheiden sich von den in **17** gefundenen Werte leicht. Die Imin-Bindungen N1–C4 (1.391(5) Å) und N4–C9 (1.388(5) Å) sind dagegen im Vergleich zu **LII** um ca. 10 pm verlängert. Dagegen sind die Bindungslängen in **17** mit 1.3558(19) Å (N1–C4) und 1.3373(18) Å (N4–C9) sind etwas kürzer. Die Winkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 mit 119.9(3)° und 120.3(3)° sind größer als die durch die Aminstickstoffe aufgespannten Winkel N3–C4–N2 (113.217(12)°) und N5–C9–N6 (113.180(9)°). Die Aminbindungen N2–C4, N3–C4, N5–C9 und N6–C9 liegen zwischen 1.315(5) und 1.320(5) Å. Im Vergleich zu **LII** sind die Aminbindungen deutlich verkürzt ($\varnothing d = 1.3860$ Å) dagegen sind die vergleichbaren Bindungen in **17** sind mit $\varnothing d = 1.3404$ Å etwas länger. Die Bindungslängen C5–C6 und C10–C11 sind mit 1.525(6) Å und 1.529(6) Å im Vergleich zu **LII** und **17** verlängert.

Ebenso wie bei den Kupfer(II)-nitrat-Komplexen und Kupfer(II)-acetat-Komplexen wurden die magnetischen Eigenschaften von **18** mit Hilfe der ESR-Spektroskopie und einem SQUID-Magnetometer untersucht. Die Präparation und Auswertung der Proben erfolgte nach der in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen Methoden.

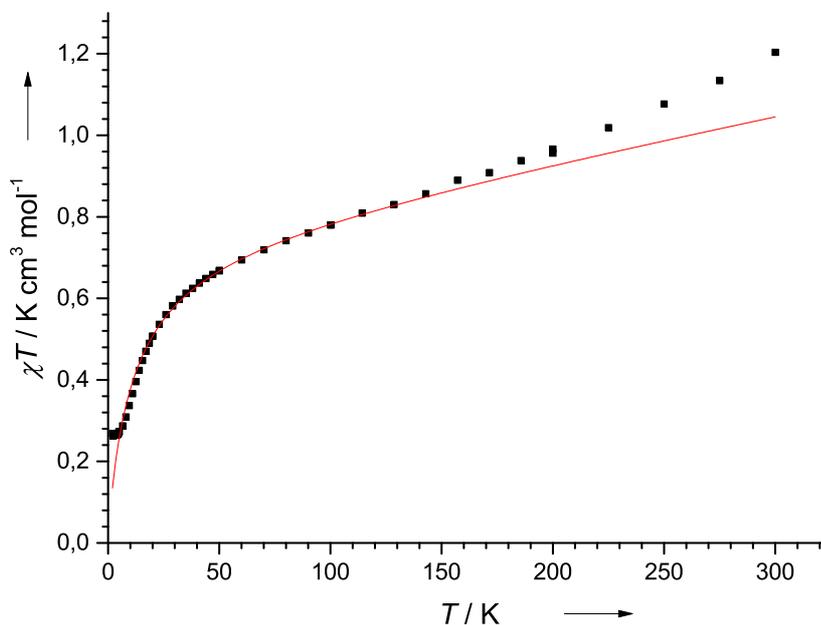


Abbildung 3.1.59. Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ (■) und der Fit (—) nach Gleichung 3.6 von **18** (1000 Oe, 2–300 K).

Bei dem dinuklearen Komplex **18** kann von dem in Kapitel 3.1.1.2 bereits beschriebenen Heisenberg Hamiltonoperator (Gl. 3.3) ausgegangen werden. Daher kann auch hier

mit Hilfe von Gleichung 3.6 eine Regression an die gemessenen Daten ausgeführt werden. In Abbildung 3.1.59 ist eine Auftragung von $\chi_m T$ gegen die Temperatur T bei 1000 Oe dargestellt. Die Messung erfolgte in einem Temperaturbereich von 2–300 K. Der g -Wert wird dabei mit $g = 2.00$ und die Kopplungskonstante J auf 3.26 cm^{-1} bestimmt. Damit zeigt der Komplex im Gegensatz zu den anderen untersuchten Komplexen eine schwache ferromagnetische Kopplung. Jedoch ist der Fit an die erhaltenen Messdaten nur eine grobe Abschätzung. Der Kurvenverlauf von $\chi_m T$ beginnt bei einer Temperatur von 200 K steiler anzusteigen. Dies könnte durch eine eher labile Koordination der Wassermoleküle an die beiden Kupfer(II)-Atome und einer damit einhergehenden Änderung der Koordinationsgeometrie bei zunehmender Temperatur bedingt sein. Daher können die ermittelten Werte nur als grobe Näherung betrachtet werden und innerhalb der Fehlertoleranz auch eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Atomen vorliegen. Für das antiferromagnetische Verhalten von **18** spricht auch der ermittelte negative Wert der Weiss-Temperatur mit $\theta_W -12.60 \text{ K}$. Der TIP wird auf $0.0011 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt.

3.2 Synthese und Charakterisierung von Silber(I)-Komplexen

3.2.1 Umsetzung mit Ag_2SO_4 (19, 20 und lxxxviii)

Da das Sulfatanion in Komplexen in der Lage ist sowohl monodentat, wie in dem Koordinationspolymer $[\text{Ag}_4(\text{pyapa})_4(\text{SO}_4)_4]_n$,^{[277]*} als auch chelatisierend, wie in dem Komplex $[\text{Ag}_2(\text{PPh}_3)_4(\text{AMP})_2(\text{SO}_4)]$,^{[278]†} zu binden, sind bei der Umsetzung eines GFA-Liganden mit Ag_2SO_4 mehrere Produkte denkbar. So sollte es möglich sein einen dinuklearen Silber(I)-Komplex zu bilden in dem der Ligand als Dikation vorliegt und das Sulfatanion monodentat an das Silberion koordiniert. Ebenso ist es denkbar, dass sich eine polymere Kette ausbildet, in der das Sulfatanion zwei Silber(I)-Atome verbrückt. Diese Strukturen sind in Abbildung 3.2.1 schematisch dargestellt.

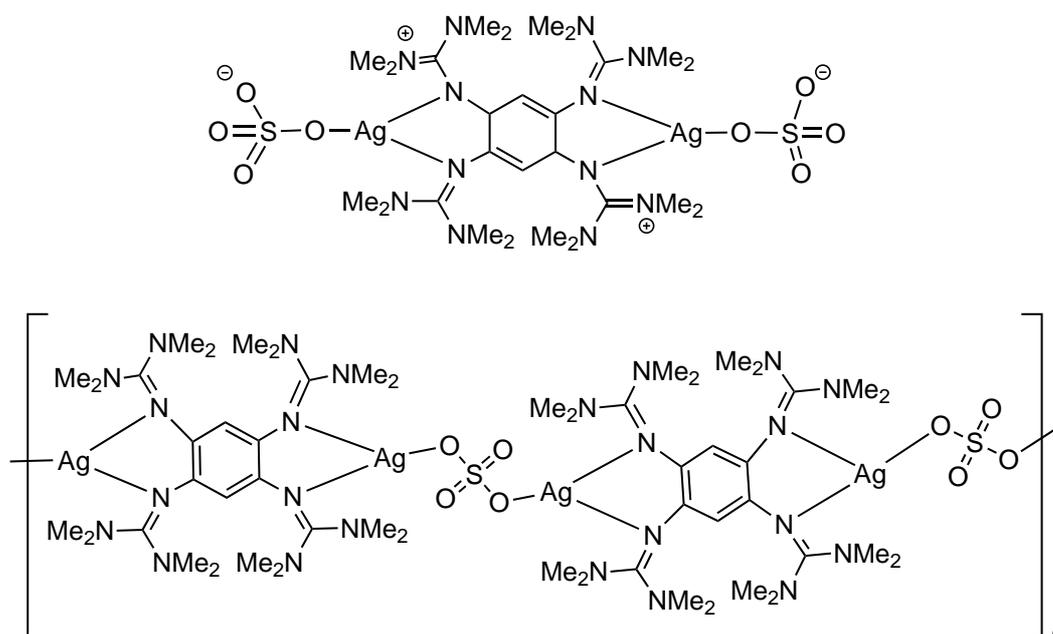


Abbildung 3.2.1. Mögliche Verbindungen aus der Umsetzung von GFA-4-Liganden mit Ag_2SO_4 am Beispiel von LI.

Daneben muss das Sulfatanion nicht an der Komplexbildung beteiligt sein, sondern kann als Gegenion zu einem kationischen Komplex fungieren. Auch solche Beispiele sind literaturbekannt.^[279] Auch hier ergibt sich für die Umsetzung von GFA-4-Liganden mit Ag_2SO_4 die Möglichkeit entweder einen kationischen Komplex, z. B. $[(\text{GFA-4})(\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2](\text{SO}_4)$ bzw. $[(\text{GFA-4})(\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2](\text{SO}_4)_2$, in dem der Ligand in neutraler Form oder als Dikation vorliegt, oder ein Koordinationspolymer (z. B. $\{[(\text{GFA-4})\text{Ag}](\text{SO}_4)\}_n$), in dem der eingesetzte Ligand als Monokation vorliegt, zu synthetisieren.

In der Praxis wird bei der Umsetzung von LI bzw. LII mit Ag_2SO_4 weder ein dinuklearer Silberkomplex noch ein Koordinationspolymer in signifikanter Menge gebildet. Stattdessen steht die Oxidation bzw. die Protonierung der Liganden im Vordergrund. Da das Silber(I)-Salz nicht unter einer Schutzgasatmosphäre aufbewahrt wurde und ohne weitere Aufreinigung direkt zur Synthese eingesetzt wurde, kann angenommen werden, dass das Edukt nicht wasserfrei war und somit Protonen im Reaktionsgemisch zur Verfügung stehen.

*mit: pyapa = 1-(2-pyrazinyl)piperazin

†mit: AMP = 2-Aminopyrimidin

Dabei führt der Einsatz von **LII** mit 2.4 Äquivalenten Ag_2SO_4 in CH_2Cl_2 bei 0°C durch eine Oxidation zu LII^{2+} , wobei zwei HSO_4^- -Gegenionen auftreten, sodass das Salz $(\text{LII})(\text{HSO}_4)_2$ (**19**) erhalten wird. Während der Reaktion scheidet sich Silber elementar an der Wand des Reaktionsgefäßes ab. **19** kristallisiert aus CH_3CN triklin in der Raumgruppe $P1$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.2.2 gezeigt und die wichtigsten Bindungsparameter in Tabelle 3.2.1 aufgelistet. In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle **19**, die sich in ihren Bindungslängen nur wenig unterscheiden. Im folgenden wird nur ein Molekül, die strukturellen Parameter des zweiten Molekül befinden sich in Anhang H.

Die Bindungsabstände $\text{C1}-\text{C3}^i$ mit $1.410(4)$ Å und $\text{C2}-\text{C3}$ mit $1.374(4)$ Å sind kleiner als die Bindung $\text{C1}-\text{C2}$ mit $1.517(4)$ Å. Dies zeigt, dass **LII** wie zu erwarten als Dikation vorliegt und steht im Einklang mit den in Kapitel 3.1.6 beschriebenen Strukturen von $(\text{LII})(\text{BF}_4)_2$ **17** und $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (**18**). Auch die Bindung der Ringkohlenstoffe an das Guanidinstickstoffatom und die Bindungslängen in der Guanidineinheit in **19** sind denen in **17** sehr ähnlich. Die Winkel $\text{C1}-\text{N1}-\text{C4}$ und $\text{C2}-\text{N4}-\text{C9}$ mit $126.261(39)^\circ$ und $121.845(41)^\circ$ weichen von denen in **17** leicht ab ($\text{C1}-\text{N1}-\text{C4}$: $128.129(12)^\circ$, $\text{C2}-\text{N4}-\text{C9}$: $124.303(10)^\circ$). Dagegen sind die Winkel $\text{N2}-\text{C4}-\text{N3}$ und $\text{N5}-\text{C9}-\text{N6}$ denen in **17** recht ähnlich. Die Bindungswinkel im Ring sind ebenfalls vergleichbar mit denen in **17**. Dagegen weicht der Diederwinkel $\text{C3}-\text{C2}-\text{C1}-\text{C3}^i$ mit $3.072(64)^\circ$ von den $-0.161(17)^\circ$, die in **17** gefunden wurden, ab. Die Diederwinkel $\text{N2}-\text{C5}-\text{N6}-\text{N3}$ und $\text{N5}-\text{C10}-\text{C11}-\text{N6}$ in **19** weichen mit $-22.399(44)^\circ$ und -5.957° stark voneinander ab, was bei **17** nicht beobachtet wurde. Der $\text{N1}\cdots\text{N4}$ -Abstand in **19** ist mit $2.7554(8)$ Å etwas größer als in **17**, aber immer noch um 22.17 pm kleiner als in **LII** ($\text{N1}-\text{N4}^i$: $2.9771(7)$ Å).

Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt drei Signale. Die beiden Ringprotonen führen zu einem Singulett bei 5.28 ppm. Die 16 Ethylprotonen erscheinen als Multiplett im Bereich $3.73-3.61$ ppm. Das Singulett der 24 Methylprotonen tritt bei 2.82 ppm auf. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist lediglich drei Signale auf. Hierbei konnte das Signal bei 99.24 ppm den protonen tragenden Ringkohlenstoffen zugeordnet werden. Bei 48.60 ppm und 33.32 ppm erscheinen erwartungsgemäß die Signale für die Ethyl- und Methylkohlenstoffe. Die schwächeren Signale der quartären Kohlenstoffatome sind auf Grund der geringen Löslichkeit von **19** in CD_2Cl_2 im Spektrum nicht zu sehen.

Durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Ag_2SO_4 in CH_3CN in der Siedehitze wird **LI** vierfach protoniert. Dabei fungieren zwei SO_4^{2-} -Moleküle als Anionen, sodass das Salz $(\text{LI})\text{H}_4(\text{SO}_4)_2$ (**20**) erhalten wird. Während der Reaktion fällt elementares Silber als grauer Feststoff aus. **20** kristallisiert aus CH_3CN als farblose Nadeln monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.2.3 dargestellt und die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.2.1 aufgeführt.

Die C-C-Bindungslängen im C_6 -Ring ($\text{C1}-\text{C3}^i$ ($1.398(2)$ Å), $\text{C1}-\text{C2}$ ($1.403(2)$ Å) und $\text{C2}-\text{C3}$ ($1.382(2)$ Å)) verändern sich im Vergleich zu **LI** kaum. Auch die Bindungswinkel im Ring sind denen in **LI** sehr ähnlich. Die Abstände der Ringkohlenstoffatome zu den Iminstickstoffatomen $\text{N1}-\text{C1}$ ($1.407(2)$ Å) und $\text{N4}-\text{C2}$ ($1.4227(19)$ Å) sind ebenfalls nur geringfügig kürzer als in **LI** ($\text{N1}-\text{C1}$: $1.4144(3)$ Å, $\text{N4}-\text{C2}$: $1.4234(15)$ Å^[79]). Dagegen ändern sich die Bindungslängen in den Guanidinresten durch die Protonierung im Vergleich zu **LI** stark. So vergrößern sich die Abstände $\text{N1}-\text{C4}$ mit $1.3567(19)$ Å und $\text{N4}-\text{C9}$ mit $1.354(2)$ Å um durchschnittlich 6.6 pm. Die $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{C}_{\text{Imin}}$ -Bindungen sind mit einem mittleren Bindungsabstand von 1.33 Å dagegen im Vergleich zu **LI** um durchschnittlich 6 pm verkürzt. Die Winkel $\text{C1}-\text{N1}-\text{C4}$ und $\text{C2}-\text{N4}-\text{C9}$ sind im Vergleich mit **LI** um ca. 5° bzw. 3° aufgeweitet, während die Bindungswinkel $\text{N2}-\text{C4}-\text{N3}$ und $\text{N5}-\text{C9}-\text{N6}$ im Ver-

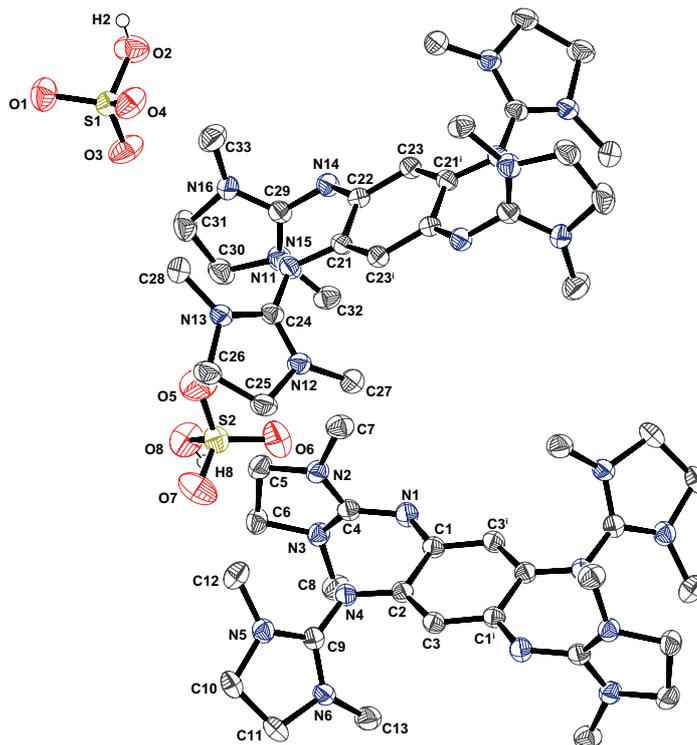


Abbildung 3.2.2. Molekülstruktur von (LII)(HSO₄)₂ (19) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierten CH₃CN-Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

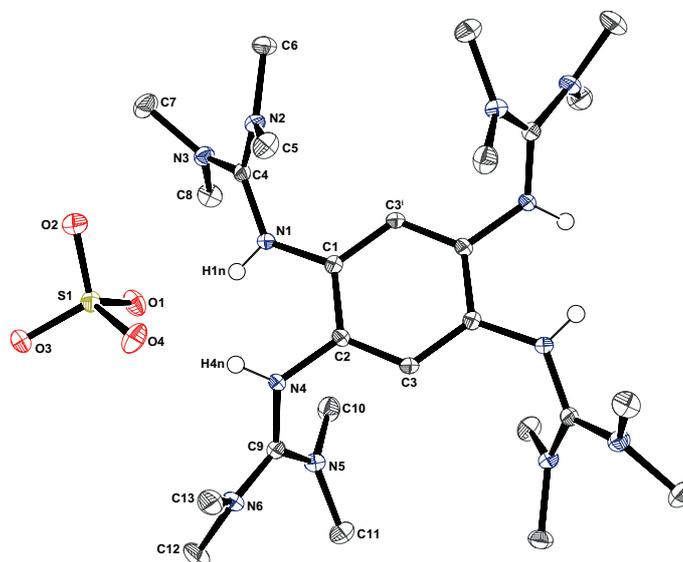


Abbildung 3.2.3. Molekülstruktur von (LI)H₄(SO₄)₂ (20) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Darstellung der Wasserstoffatome der protonierten Guanidineinheiten erfolgt in Kugelradien. Die restlichen Wasserstoffatome und kokristallisierten H₂O-Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.2.1. Ausgewählte strukturelle Parameter von (LII)(HSO₄)₂ (**19**) und (LI)H₄(SO₄)₂ (**20**) bei 100 K. (Die Bezeichnung der Atome erfolgt für **19** nach Abbildung 3.2.2 und für **20** nach Abbildung 3.2.3.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	19	20		19	20
N1–C1	1.305(4)	1.407(2)	N1–C1–C2–N4	0.957(67)	–4.516(20)
N4–C2	1.334(4)	1.4227(19)			
N1–C4	1.358(4)	1.3567(19)	C1–N1–C4	126.361(39)	126.730(14)
N4–C9	1.343(4)	1.354(2)	C2–N4–C9	121.845(41)	123.795(12)
N1–H1N		0.816(14)			
N4–H4N		0.89(2)	N2–C4–N3	111.704(34)	121.394(12)
N2–C4	1.331(4)	1.333(2)	N5–C9–N6	110.503(46)	121.086(14)
N3–C4	1.336(4)	1.3298(19)			
N5–C9	1.331(4)	1.333(2)	C3 ⁱ –C1–C2	118.169(40)	119.014(13)
N6–C9	1.341(4)	1.332(2)	C3–C2–C1	118.157(42)	120.851(14)
C1–C3 ⁱ	1.410(4)	1.398(2)	C2–C3–C1 ⁱ	123.597(36)	120.129(13)
C1–C2	1.517(4)	1.403(2)			
C2–C3	1.374(4)	1.382(2)	C3–C2–C1–C3 ⁱ	3.072(64)	0.904(21)
C5–C6	1.528(5)				
C10–C11	1.527(5)		N2–C5–C6–N3	–22.399(44)	
N1···N4	2.7554(8)	2.7557(22)	N5–C10–C11–N6	–5.957(45)	

gleich zu den entsprechenden Winkeln in **LI** ca. 2° kleiner sind. Der Abstand zwischen den Stickstoffatomen N1 und N4 mit 2.7555(7) Å ist im Vergleich zu **LI** um 11.9 pm verkürzt.

Das ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN weist zwei Peaks auf, wobei das Singulett bei 6.31 ppm den beiden Protonen im Ring zugeordnet wird. Die 48 Protonen der Methylgruppen erscheinen als Singulett bei 2.85 ppm. Die vier Protonen an den Iminstickstoffen wurden nicht detektiert, sollten aber weit im Tieffeld erscheinen. Im Vergleich zu der vierfach protonierten Verbindung (LI)H₄(Cl₄)^[79] sind die Signale leicht hochfeldverschoben. Im ¹³C-NMR-Spektrum treten drei Signale auf. Bei 161.19 ppm erscheint das Signal des Iminkohlenstoffatoms, das im Vergleich zu **LI** eine Tieffeldverschiebung erfährt. Dem Signal bei 117.07 ppm können die protonentragenden aromatischen Ringkohlenstoffatome zugeordnet werden. Das Signal der quartären Kohlenstoffatome des Aromaten wird bei ca. 130 ppm erwartet, ist aber auf Grund der geringen Intensität der Signale nicht erkennbar. Das Signal der Methylkohlenstoffatome erscheint bei 40.45 ppm.

Wird die Umsetzung von **LI** mit 2.5 Äquivalenten Ag₂SO₄ bei 0 °C in CH₂Cl₂ durchgeführt, wird ein grüner Feststoff erhalten. Aus CH₂Cl₂ kristallisiert das polymere {[LI(Ag₂Cl₃)₂]_n (**lxxxviii**) aus.* Das Vorhandensein von Chloratomen ist durch die Verwendung eines chlorierten Lösungsmittels zu erklären. **lxxxviii** wird wie in Kapitel 2.4 gezeigt durch die Reaktion von **LI** mit fünf Äquivalenten AgCl in 21 %iger Ausbeute erhalten. Dieser Reaktionsführung führt neben der Bildung von **lxxxviii** auch zur Entstehung von [LI(AgCl)₂] (**lxxvi**) sowie dem Salz (LI)Cl₂.^[163]

lxxxviii kristallisiert mit zwei Molekülen CH₂Cl₂ pro monomerer Einheit monoklin in der Raumgruppe P2₁/n. Die Molekülstruktur eines Monomers ist in Abbildung 3.2.4 dar-

*Versuchsvorschrift findet sich in Anhang E.8

gestellt. Da die Verbindung bekannt ist und sich die Bindungslängen- und -winkel zu der veröffentlichten Struktur^[163] nur marginal unterscheiden, wird auf eine strukturelle Diskussion der Verbindung verzichtet. Die wichtigsten strukturellen Parameter von **lxxxviii** sind in Anhang I zusammengestellt.

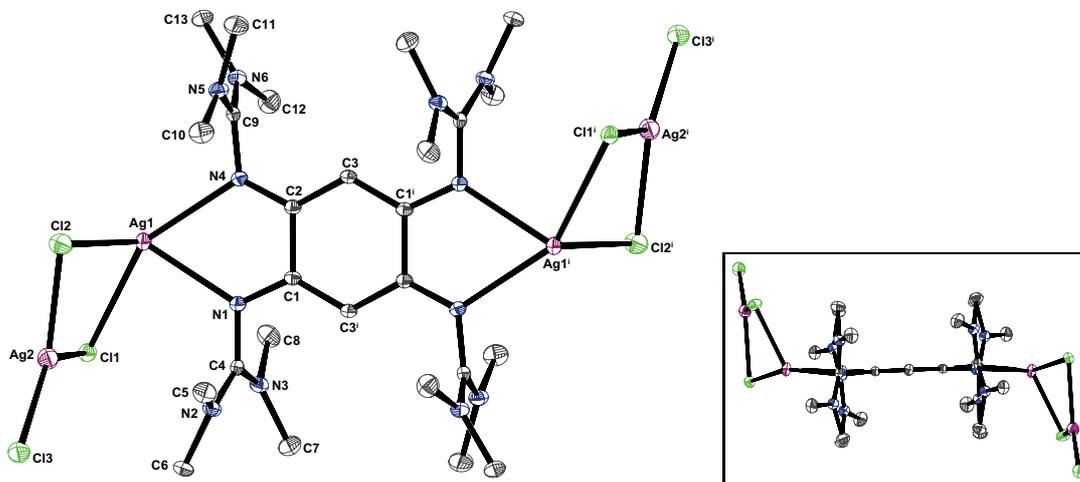


Abbildung 3.2.4. Molekülstruktur von $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ (**lxxxviii**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierte CH_2Cl_2 -Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Abbildung 3.2.5 zeigt den räumlichen Aufbau des Koordinationspolymers **lxxxviii** im Festkörper. Die Guanidineinheiten sind im Molekül über $[\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^{2+}$ -Brücken miteinander verknüpft und es bildet sich eine lineare Struktur aus. Dabei kann die Verbindung so aufgefasst werden, dass jeweils eine $[(\text{LI})(\text{AgCl})_2]^{2+}$ -Einheit mit zwei $[\text{AgCl}_2]^-$ -Anionen interagiert. Der Diederwinkel zwischen den zentralen $\text{Ag}2-\text{Cl}2$ -Einheiten und der $\text{N}1-\text{Ag}1-\text{N}3$ -Ebene beträgt $34,1^\circ$, sodass sich die monomeren Einheiten in **lxxxviii** in der Kette stufenartig anordnen.

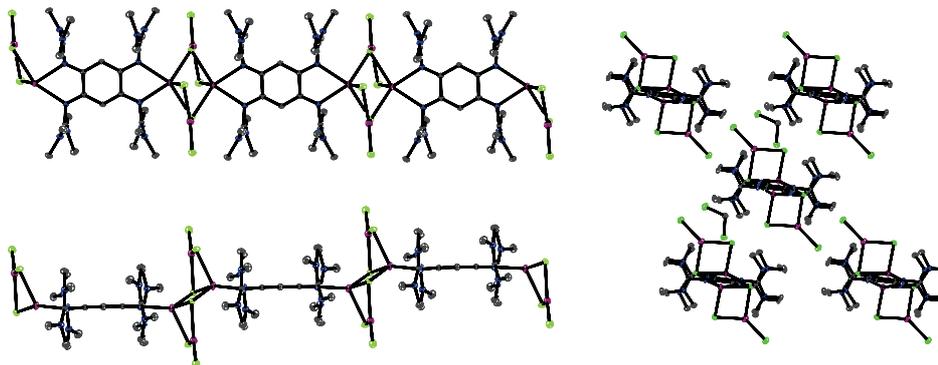


Abbildung 3.2.5. Anordnung der eindimensionalen polymeren Ketten von $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ (**lxxxviii**) im Kristall.

Generell ist an den Ergebnissen zur Komplexbildung mit Ag_2SO_4 ersichtlich, dass die Oxidation bzw. Reduktion der Guanidinliganden gegenüber der Komplexbildung bevorzugt ist. Auch steht bei dieser Herangehensweise SO_4^{2-} weder in einem Silberkomplex als

Ligand zur Verfügung, noch spielt es als Anion in einem kationischen Silberkomplex bzw. Silber-Koordinationspolymer eine Rolle.

3.2.2 [(LI)(Ag(NO₃)₂)₂] (21)

Die Umsetzung von LI mit vier Äquivalenten AgNO₃ führt neben der Komplexbildung auch zur Oxidation des Liganden. Die Synthese des Komplexes **21** erfolgt in CH₂Cl₂ bei 10 °C. Hierbei scheiden sich zwei Äquivalente Silber am Reaktionsgefäß ab. Für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Kristalle konnten innerhalb einiger Tage aus einer CH₃CN/Et₂O-Mischung gewonnen werden. Die Verbindung **21** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*, wobei zwei Moleküle CH₃CN pro Formeleinheit im Kristall eingeschlossen sind. Die Struktur von **21** ist in Abbildung 3.2.6 dargestellt und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3.2.2 aufgeführt.

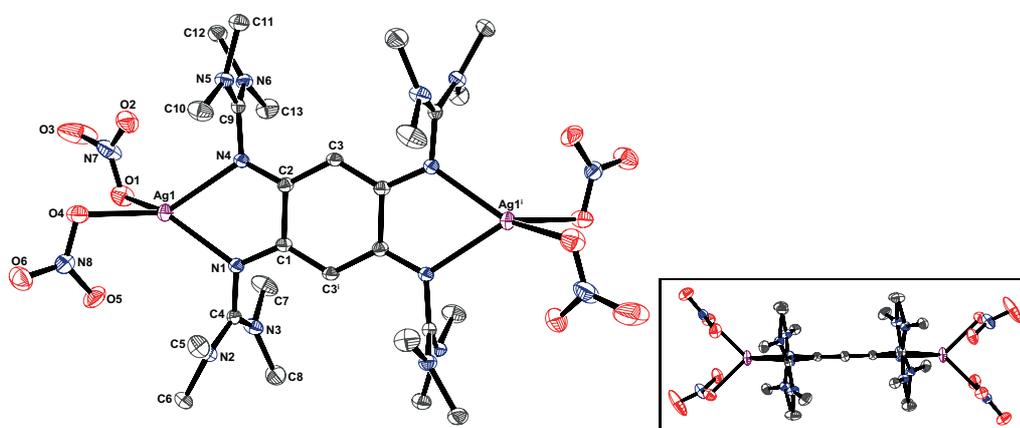


Abbildung 3.2.6. Molekülstruktur von [(LI)(Ag(NO₃)₂)₂] (**21**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Silber-Silber-Abstand beträgt 8.6663(13) Å, wobei die Silberatome verzerrt tetraedrisch koordiniert sind. Der Winkel zwischen den N1–Ag1–N4-Atomen beträgt 69.37° und der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen 89.69°. Diese weichen stark von dem idealen Tetraederwinkel von 109.47° ab. Das Ag1-Atom liegt annähernd planar in der Ringebene ($d_{\text{out-of-plane}} = 0.0547(2)$). Der Diederwinkel N1–C1–C2–N4 beträgt $-7.116(219)^\circ$ und ist damit um 2.772° kleiner als im freien Liganden. Die Sauerstoff-Silber-Abstände Ag1–O1 und Ag1–O4 betragen 2.3592(13) Å bzw. 2.4111(13) Å, während die Ag1–O2- und Ag1–O5-Abstände mit 2.7518(17) Å und 2.8096(15) Å deutlich länger sind. Die Silber-Iminstickstoff-Abstände sind mit 2.2924(14) Å und 2.3820(15) Å kürzer als der durchschnittliche Ag–O-Abstand.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände im Ring betragen für C1–C3ⁱ, C2–C3 und C1–C2 1.386(2) Å, 1.408(2) Å und 1.506(2) Å. Hierbei liegen die C1–C3- bzw. C2–C3-Abstände in etwa zwischen der Bindungslänge einer Doppel- bzw. Einfachbindungen. Der C1–C2-Bindungsabstand entspricht dagegen dem einer Einfachbindung. Ähnliche Bindungsabstände wurden auch schon bei Komplexen, in denen LI als Dikation vorliegt, gefunden. Der C_{Ring}–N_{Imin}-Abstand beträgt 1.333(2) Å (C1–N1) bzw. 1.314(2) Å (C2–N4) und ist damit

Tabelle 3.2.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(LI)(Ag(NO₃)₂)₂] (**21**) bei 100 K. (Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 3.2.6.)

Atome	Abstand / Å <i>exp.</i>	Atome	Winkel / ° <i>exp.</i>
Ag1–N1	2.2924(14)	N1–C1–C2–N4	–7.116(219)
Ag1–N4	2.3820(15)		
Ag1–O1	2.3592(13)	∠A ^a	80.344(48)
Ag1–O4	2.4111(13)		
Ag1–O2	2.7518(17)	O1–Ag1–O4	89.69(5)
Ag1–O5	2.8096(15)	N1–Ag1–N4	69.37(5)
N1–C1	1.333(2)	N1–Ag1–O1	132.87(5)
N4–C2	1.314(2)	N4–Ag1–O4	127.86(5)
N1–C4	1.373(2)		
N4–C9	1.375(2)	C1–N1–C4	118.78(14)
N2–C4	1.321(2)	C2–N4–C9	120.60(14)
N3–C4	1.344(2)		
N5–C9	1.338(2)	N2–C4–N3	122.37(15)
N6–C9	1.326(2)	N5–C9–N6	122.31(15)
C1–C2	1.506(2)		
C1–C3 ⁱ	1.386(2)	C3 ⁱ –C2–C1	119.24(15)
C2–C3	1.408(2)	C3–C2–C1	118.47(15)
Ag...Ag	8.6663(13)	C1 ⁱ –C3–C2	122.25(15)
d _(out-of-plane) ^b	–0.0547(2)	C3–C2–C1–C3 ⁱ	–2.335(234)

^a∠A = (N1–Ag1–N4, O1–Ag1–O4)

^bAbstand des Metallatoms zur Ringebene

um 0.08 Å bzw. 0.11 Å kürzer als im freien Liganden **LI** (C1–N1: 1.4144(15) Å; C2–N4: 1.4234(15) Å).^{[79]*} Auch dies spricht für die dikationische Form des Liganden **LI**. Die Bindungswinkel C3ⁱ–C2–C1 und C3–C2–C1 sind mit 119.24(15)° bzw. 118.47(15)° etwas kleiner als der Winkel Cⁱ–C3–C2 (122.25(15)°). Der Diederwinkel C3–C2–C1–C3ⁱ von –2.335(234)° zeigt, dass der Ring nicht vollständig planar ist. Die Iminbindungen N1–C4 und N4–C9 besitzen eine durchschnittliche Bindungslänge von 1.374 Å und sind damit gegenüber **LI** verlängert. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Daten von Kupfer(II)-Komplexen, in denen **LI** als Dikation vorliegt. Die Winkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 mit 120.60(14)° und 118.78(14)° sind vergleichbar mit denen in **LI**. Die C_{Imin}–N_{Amin}-Bindungen in **21** sind mit einem durchschnittlichen Wert von 1.332 Å im Vergleich zu **LI** um 5.7 pm verkürzt.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **21** in CD₃CN zeigt zwei Signale im Verhältnis von 1:24. Der Singulett-Peak bei 4.81 ppm kann dabei den Ringprotonen zugeordnet werden. Das Signal ist im Vergleich zu **LI** um 0.72 ppm ins Hochfeld verschoben. Die Protonen der Methylgruppen erscheinen bei 2.97 ppm als Singulett und erfahren eine Tieffeldverschiebung um 0.35 ppm im Vergleich zu **LI**. Diese Werte erlauben ebenfalls die Schlussfolgerung, dass der GFA-Ligand als Dikation vorliegt.

*Tabelle mit den wichtigsten Bindungsparameter für **LI** in Anhang D.

3.2.3 [(LI)(AgCN)₂] (22)

Das Cyanidion ist ein starker Ligand. In Komplexen fungiert es sowohl als basisches σ -Donor-Anion als auch als Akzeptor für π -Rückbindung vom Metallzentrum in niedrig liegende $\pi^*(C\equiv N)$ -Orbitale, wodurch die Low-Spin-Konfiguration bindender Übergangsmetalle begünstigt wird.^[111] Im Feststoff liegt AgCN in einer Kettenstruktur vor. Auf Grund ihrer Neigung zur Kettenbildung werden Cyanide gerne bei der Synthese von MOFs verwendet. In der Literatur ist eine Vielzahl von cyanidverbrückten polymeren Strukturen beschrieben.^[280–283] Die Darstellung von [(LI)(AgCN)₂] (22) gelingt durch die Umsetzung von LI mit zwei Äquivalenten AgCN in absolutem Aceton. Die grüne Reaktionslösung wird 17 h unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss gerührt. Der resultierende hellgelbe Feststoff wird aus Acetonitril umkristallisiert, wobei hellgelbe Kristalle in einer Ausbeute von 56 % erhalten werden. Eine Komplexbildung des Silbercyanids ohne einhergehende Polymer- bzw. Oligomerbildung von AgCN-Einheiten ist in der Literatur sehr selten beschrieben. So ist es möglich AgCN an Thioharnstoffderivate zu koordinieren in denen das Silber lineare Komplexe bildet. Außerdem ist eine Dreifachkoordination von Silber wie bei Verbindung 22 beim Einsatz von Phosphinliganden oder 1,10-Phenanthrolin möglich.^[284–286]

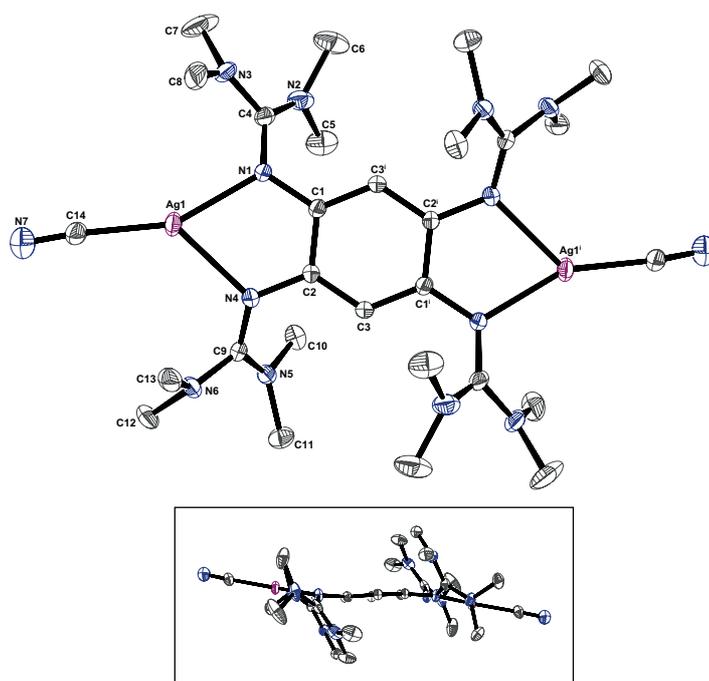


Abbildung 3.2.7. Molekülstruktur von [(LI)(AgCN)₂] (22) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierte CH₃CN-Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Verbindung 22 kristallisiert mit zwei Einheiten CH₃CN in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In Abbildung 3.2.7 ist die Molekülstruktur zu sehen und in Tabelle 3.2.3 sind die wichtigsten Bindungsparameter von 22 bei 100 K aufgeführt. Die Silber(I)-Atome sind verzerrt trigonal-planar koordiniert, wobei jeweils zwei Koordinationsstellen von den Imin-Stickstoffatomen des Liganden LI eingenommen werden. Das Cyanidanion besetzt die dritte Koordinationsstelle. Die Bindungslängen Ag1–N1 und Ag1–N4 betragen 2.2339(19) Å

und 2.3096(19) Å. Der Ag1–C14-Abstand ist mit 2.063(2) Å um ca. 17.09 pm bzw. 24.66 pm kürzer als die Silber-Stickstoff-Bindungen. Der Winkel N1–Ag1–N4 beträgt 74.07° und ist durch den Liganden vorgegeben. Die verbleibenden Winkel N1–Ag1–C14 (155.40°) und N4–Ag1–C14 (130.52°) sind deutlich größer. Wodurch die verzerrt-planare Struktur zu erkennen ist. Ähnliche Bindungsverhältnisse finden sich auch in dem analogen Kupfer(I)-Komplex [(LI)(CuCN)₂] (Iviid) (siehe Kapitel 2.2).^[188]

Tabelle 3.2.3. Ausgewählte strukturelle Parameter von [(LI)(AgCN)₂] (**22**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 3.2.7.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Ag1–C14	2.063(2)	2.055	N1–C1–C2–N4	–2.673(67)	–1.43
Ag1–N1	2.2339(19)	2.282			
Ag1–N4	2.3096(19)	2.456	C14–Ag1–N1	155.40(8)	161.81
N1–C1	1.409(3)	1.408	C14–Ag1–N4	130.52(8)	125.40
N4–C2	1.405(3)	1.395	N1–Ag1–N4	74.07(8)	71.85
N1–C4	1.328(3)	1.316	N7–C14–Ag1	175.1(2)	172.97
N4–C9	1.315(3)	1.308			
N2–C4	1.355(3)	1.383	C4–N1–C1	119.77(18)	123.42
N3–C4	1.365(3)	1.376	C2–N4–C9	121.700(46)	125.89
N5–C9	1.370(3)	1.389			
N6–C9	1.366(3)	1.276	N3–C4–N2	116.398(44)	115.50
N7–C14	1.132(3)	1.168	N5–C9–N6	115.438(48)	115.35
C1–C3 ⁱ	1.390(3)	1.405			
C1–C2	1.422(3)	1.425	C3 ⁱ –C1–C2	118.07(18)	118.40
C2–C3	1.399(3)	1.407	C3–C2–C1	118.57(17)	118.11
Ag1···Ag1 ⁱ	8.528(21)	8.723	C1 ⁱ –C3–C2	123.36(18)	123.49
d _(out-of-plane) ^a	0.5516(5)		C3–C2–C1–C3 ⁱ	–0.787(68)	–0.50

^aAbstand des Metallatoms zur Ringebene

Die Silberatome liegen 0.5516(5) Å oberhalb der Aromatenebene. Der Ag–Agⁱ-Abstand beträgt 8.528(21) Å. LI liegt in **22** als neutraler Ligand vor, was anhand der Bindungsabstände C1–C3ⁱ (1.390(3) Å), C1–C2 (1.422(3) Å) und C2–C3 (1.399(3) Å), die einer aromatischen Bindung entsprechen, ersichtlich ist. Damit sind diese Bindungslängen in etwa vergleichbar mit denen im freien Liganden LI, wobei die Bindung C1–C2 durch die Koordination um 1.8 pm gegenüber LI verlängert ist.* Dagegen sind die Bindungen C1–N1 (1.409(3) Å) und C2–N4 (1.355(3) Å) etwas kürzer als im freien Liganden (C1–N1 1.4144(15) Å, C2–N4 1.3844(17) Å).^[79] Die Bindungen N1–C4 (1.328(3) Å) und N4–C9 (1.315(3) Å) sind kürzer als alle anderen CN-Bindungen der Guanidineinheit. Dies spricht für den Doppelbindungscharakter der Imin-Bindung. Die Aminbindungen N2–C4 mit 1.355(3) Å bzw. N3–C4 mit 1.365(3) Å und N5–C9 mit 1.370(3) Å bzw. N6–C9 mit 1.366(3) Å entsprechen in etwa denen im freien LI mit Bindungslängen zwischen 138.34(16) und 139.52(16) Å.^[79]

*Tabelle mit den wichtigsten Bindungsparameter für LI in Anhang D

Im ^1H -NMR-Spektrum werden in CDCl_3 zwei Signale im Verhältnis 1:24 beobachtet. Die Ringprotonen treten als Singulett bei 5.53 ppm auf, während die Methylprotonen der Guanidgruppe ein Singulett bei 2.91 ppm ergeben. In CD_2Cl_2 sind die beiden Signale im Vergleich zu **LI** leicht hochfeldverschoben. Bei 5.40 ppm tritt das Singulettsignal der Protonen am Aromaten auf, während die Methylprotonen bei 2.75 ppm erscheinen. Gegenüber dem Kupfer(I)-Komplex (**lviiid**) ist das Signal der aromatischen Protonen kaum und das Signal der Methylprotonen lediglich um 0.1 ppm verschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 werden fünf Signale beobachtet. Bei 193.64 ppm erscheint das Kohlenstoffsignal der CN^- -Liganden, welches im Vergleich zu **lviiid** (221.18 ppm) signifikant hochfeldverschoben ist. In der Literatur sind Verschiebungswerte für das Cyanidkohlenstoffatom in KCN von 168.6 ppm in einer gesättigten wässrigen Lösung bekannt.^{[287]*} S. Ahmad *et al.* untersuchten das NMR-spektroskopische Verhalten von Silbercyanidkomplexen mit Thioharnstoff bzw. seinen Derivaten, wobei in d_6 -DMSO das Cyanidkohlenstoffsignal von AgCN bei 143.81 ppm detektiert wurde und sich durch eine Komplexierung mit Thioharnstoff nur eine geringfügige Hochfeldverschiebung des Signals (143.41 ppm) ergab.^[285] Die aromatischen Kohlenstoffatome $C_{\text{arom.}-\text{H}}$ und $C_{\text{q, arom.}}$ können den Peaks bei 111.04 ppm und 135.93 ppm zugeschrieben werden, während das Signal bei 163.21 ppm das Imin-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppen ergibt ein Signal bei 40.31 ppm. Diese Werte sind in etwa mit denen des analogen Kupfer(I)-Komplexes vergleichbar.

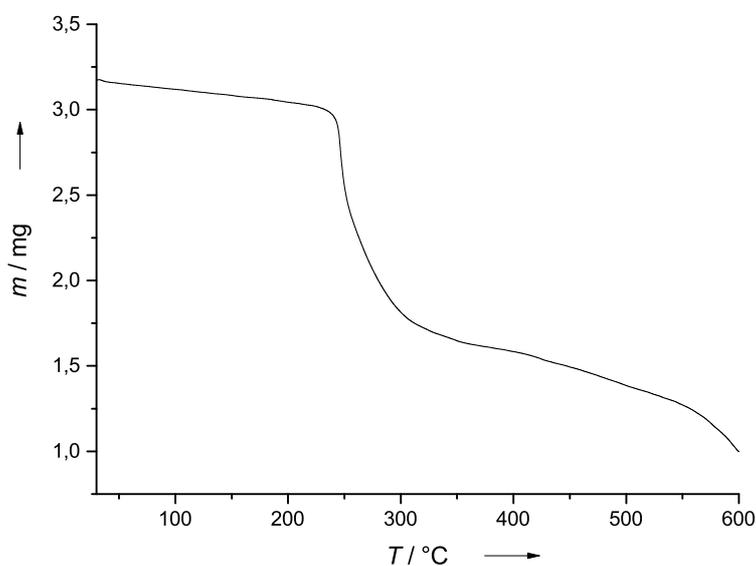


Abbildung 3.2.8. TG von **22** im Temperaturbereich von 30–600 °C im N_2 -Strom.

Eine thermogravimetrische Untersuchung von **22** wurde im Temperaturbereich von 30–600 °C mit einer Heizrate von 5 °C min^{-1} unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die erhaltene Kurve ist in Abbildung 3.2.8 gezeigt. Bis zu einer Temperatur von 246 °C ist die Probe stabil. Die thermogravimetrischen Kurven der Guanidin-Silberhalogenidketten

*Die Originaldaten wurden auf Benzol referenziert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde auf die heute übliche Referenz TMS umgerechnet (C_6H_6 : $\delta=128.7$ ppm).

vom Typ $[(\text{LI})(\text{AgX})_2]_n$ (**lxxxvi** und **lxxxvii**, siehe Kap. 2.4) besitzen eine ähnliche Verlaufsform im Temperaturbereich von 30 bis 350 °C. Hier beginnt die Zersetzung erst ab einer Temperatur von ca. 250 °C und damit 4 °C höher als bei **22**.^[163] Dies kann aber durch die höhere Messgeschwindigkeit von 10 °C min⁻¹ bei der Durchführung der thermogravimetrischen Analyse der Verbindungen **lxxxvi** und **lxxxvii** und die damit einhergehende größere Ungenauigkeit verursacht sein. Danach zeigt die Kurve einen scharfen Abfall, wobei ein Masseverlust von 1.559 mg (49.2 %) detektiert wird. Ab einer Temperatur von 380 °C nimmt die Masse bis 600 °C relativ konstant ab. Insgesamt beträgt der Masseverlust 2.172 mg (68.5 %). Es bleiben 0.998 mg eines dunklen in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoffes zurück.

3.2.4 (LIa)(Ag(CN)₂)₂ (**23**)

Die Umsetzung von **LIa** mit acht Äquivalenten AgCN ergibt nicht das Analogon des in Kapitel 3.2.3 beschriebenen neutralen Silbercyanidkomplexes. In diesem Falle wird hingegen der Ligand unter Bildung von Ag⁰ zweifach oxidiert. Als Anionen fungieren in der Verbindung zwei Ag(CN)₂⁻-Moleküle. Das Salz (**LIa**)(Ag(CN)₂)₂ (**23**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit einem Molekül MeCN. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.2.9 dargestellt und die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.2.4 zu finden.

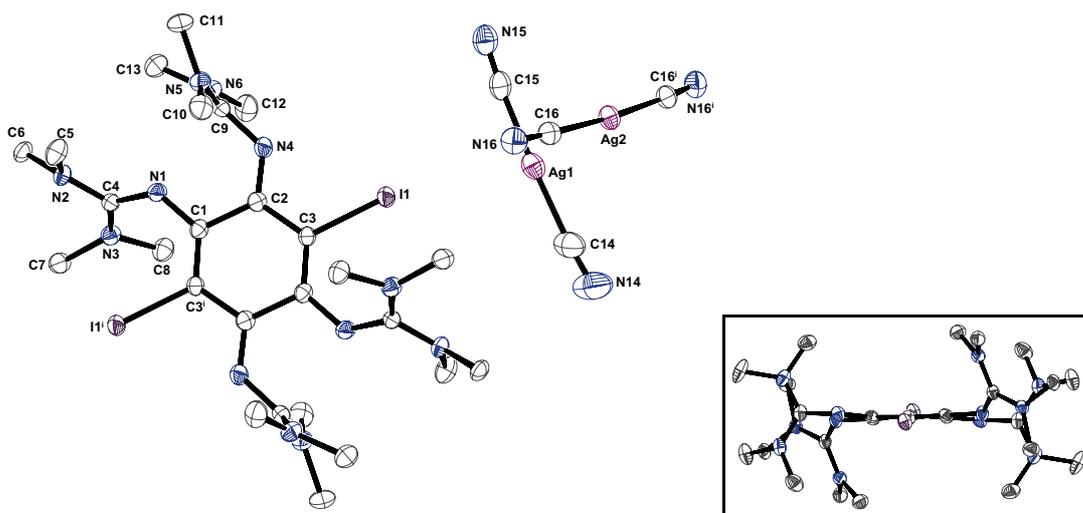


Abbildung 3.2.9. Molekülstruktur von (**LIa**)(Ag(CN)₂)₂ (**23**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und das kokristallisierte CH₃CN-Molekül werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wie schon erwähnt liegt **LIa** in Verbindung **23** als Dikation vor. Die Bindungslängen im Ring zeigen die typischen Unterschiede zum neutralen Liganden. Die C1–C3ⁱ- bzw. C2–C3-Abstände betragen 1.380(4) Å bzw. 1.445(4) Å, während die C1–C2-Bindung mit 1.511(4) Å deutlich verlängert ist, was einen bisallylartigen Charakter von **LIa**²⁺ nahe legt. Der Ring ist nicht mehr vollständig planar, wie aus den Diederwinkel C3–C2–C1–C3ⁱ von 7.748(20)° ersichtlich ist. Der Winkel C2–C3–C1ⁱ ist mit 121.999(13)° gegenüber den anderen Winkeln im Ringsystem (C3ⁱ–C1–C2: 118.427(11)°, C3–C2–C1: 119.098(13)°) etwas aufgeweitet. Die Iod-Kohlenstoffbindung I1–C3 besitzt eine Länge von 2.093(3) Å und

Tabelle 3.2.4. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **(LIa)(Ag(CN)₂)₂ 23** bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen für **(LIa)²⁺** (DFT, B3LYP/def2-SV(P)). (Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 3.2.9.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Ag1···Ag2	2.934(6)		∠A ^a	90.00	
Ag1–C14	2.066(7)		Ag1–C14–N1	173.748(13)	
Ag1–C15	2.068(6)		Ag1–C15–N15	174.491(13)	
Ag2–C16	2.056(4)		Ag2–C16–N16	175.677(12)	
N14–C14	1.136(9)				
N15–C15	1.132(7)		N1–C1–C2–N4	4.382(20)	–16.29
N16–C16	1.134(5)				
N1–C1	1.347(4)	1.300	C1–N1–C4	126.037(16)	134.45
N4–C2	1.301(4)	1.296	C2–N4–C9	126.985(13)	143.09
N1–C4	1.337(4)	1.360			
N4–C9	1.372(4)	1.326	N2–C4–N3	119.061(12)	121.08
N2–C4	1.350(4)	1.350	N5–C9–N6	122.280(13)	120.11
N3–C4	1.353(4)	1.350			
N5–C9	1.327(4)	1.359	C3 ⁱ –C1–C2	118.427(11)	116.67
N6–C9	1.346(4)	1.361	C3–C2–C1	119.098(13)	117.78
C1–C3 ⁱ	1.380(4)	1.435	C2–C3–C1 ⁱ	121.999(13)	122.66
C1–C2	1.511(4)	1.535			
C2–C3	1.445(4)	1.420	C3–C2–C1–C3 ⁱ	7.748(20)	–21.10
I1–C3	2.093(3)	2.128			
N1···N4	2.720(3)	2.769	C2–C3–I1	116.909(11)	115.67
d _{out-of-plane} ^b	0.1995(1)				

^a∠A = ∠(N14–C14–Ag1–C15–N15, N16–C16–Ag1–C16ⁱ–N16ⁱ)

^bAbstand des Iod-Atoms zu der Ringebene

ist somit 1.1 pm kürzer als im neutralen Liganden. Die Iodatome liegen mit einem Abstand von 0.1995 Å leicht oberhalb der Ringebene. Der Winkel C2–C3–I2 beträgt 116.909(11)°.

Der Abstand zwischen den N1- und N4-Atomen beträgt 2.720(3) Å und ist damit 9.1 pm kleiner als in **LIa**. Die Bindungen N1–C1 (1.347(4) Å) und N4–C2 (1.301(4) Å) sind gegenüber **LIa** verkürzt (N1–C1: 1.4070(3) Å und N4–C2: 1.4154(3) Å^[74], siehe Anhang D). Der Torsionswinkel N1–C1–C2–N4 beträgt 4.382(20)°. Wie auch schon bei anderen oxidierten GFA-4-Verbindungen sind die Bindungslängen N1–C4 und N4–C9 mit 1.337(4) Å und 1.372(4) Å gegenüber denen im neutralen Liganden (N1–C4: 1.3002(2) Å, N4–C9: 1.2897(4) Å) verlängert.

Die beiden Ag(CN)₂⁻-Ionen sind mit Winkeln von 173.748(13)° (Ag1–C14–N1), 174.491(13)° (Ag1–C15–N15) und 175.677(12)° (Ag2–C16–N15) annähernd planar und stehen in der Molekülstruktur orthogonal zueinander. Der Silber-Silber-Abstand Ag1–Ag2 beträgt 2.068(6) Å. Der Abstand der Silberatome zu den Cyanid-Kohlenstoffen liegt zwischen 2.056 und 2.068 Å und ist damit vergleichbar mit Komplex **22** (Ag1–C14: 2.063(2) Å), in welchem die Silbercyanideinheit an ein Guanidinmolekül koordiniert ist. Die Anionen

sind in der Kristallstruktur übereinander gestapelt und auch die LIa^{2+} -Einheiten bilden übereinander liegende Schichten aus, wie aus Abbildung 3.2.10 ersichtlich.

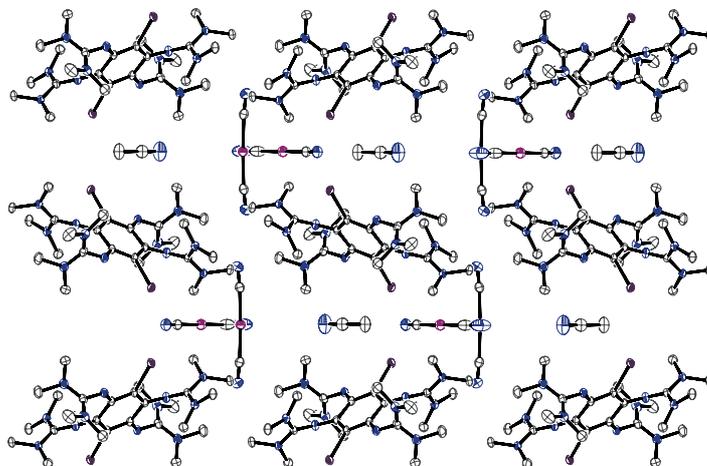


Abbildung 3.2.10. Viele $(\text{LIa})(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2$ (23)

Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN zeigt ein Singulett-Signal bei 2.87 ppm das den Methylprotonen zugeordnet werden kann. Gegenüber LIa ist dieser Peak ins Tieffeld verschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten hingegen fünf Signale auf. Bei 41.00 ppm erscheint das Kohlenstoffsignal der Methylgruppen. Die Signale der Kohlenstoffatome im Ring $\text{C}_{\text{Ring}-\text{I}}$ und $\text{C}_{\text{q,Ring}}$ weisen Verschiebungen von 78.55 ppm und 143.32 ppm auf, während der Iminkohlenstoff einen Peak bei 155.72 ppm erzeugt. Das $\text{C}_{\text{arom.}-\text{I}}$ -Signal wird im Vergleich zu LIa noch weiter ins Hochfeld verschoben, während die verbleibenden Ringkohlenstoffatome eine Tieffeldverschiebung erfahren. Da **23** und LIa auf Grund von Löslichkeit- bzw. Stabilitätsunterschieden in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen wurden, kann hier kein Vergleich vorgenommen werden. Das Signal des Cyanidkohlenstoffs erscheint erwartungsgemäß weit im Tieffeld bei 214.27 ppm.

3.2.5 $[(\text{LI})(\text{AgSCN})_2]$ (24)

In Komplexen vermag das Thiocyanation sowohl über das Schwefelatom, als auch über das Stickstoffatom zu koordinieren. Thiocyanatkomplexe des Silbers sind vor allem mit Phosphinliganden bekannt. Es können sich mono-, di- oder tetranukleare Komplexe ausbilden.^[288–291] In Abbildung 3.2.11 sind einige Beispiele aus der Literatur abgebildet.

Aus der Fähigkeit des Thiocyanations zwei komplexe Zentren zu verbrücken, ergibt sich der potentielle Einsatz von Thiocyanatsalzen für die Synthese von Koordinationspolymeren. So sind sowohl ein- als auch zweidimensionale Netzwerke bekannt, die als Bausteine AgSCN -Fragmente enthalten.^[292–294] Beispiele hierfür sind in Abbildung 3.2.12 schematisch dargestellt.

Eine Umsetzung von LI mit zwei Äquivalenten AgSCN führt zur Ausbildung eines weißen Feststoffes. Die prozentuale Zusammensetzung von Kohlen-, Wasser- und Stickstoffgehalt des postulierten Komplexes $[(\text{LI})(\text{AgSCN})_2]$ beträgt 38.98 % C, 5.84 % H und 22.73 % N. Die experimentell bestimmten Werte sind mit einem Kohlenstoffgehalt von 38.81 % und einem Wasserstoff- bzw. Stickstoffgehalt von 6.43 % bzw. 23.10 % mit den berechneten Werten vereinbar. Durch massenspektrometrische Untersuchungen (FAB^+) ließen sich die Fragmente $[(\text{LI})\text{Ag}_2\text{SCN} + \text{H}]^+$, $[(\text{LI})_2\text{Ag}]^+$, $[(\text{LI})\text{Ag}_2\text{SCN}]^+$, $[(\text{LI})\text{Ag}(\text{SCN})_2]^+$,

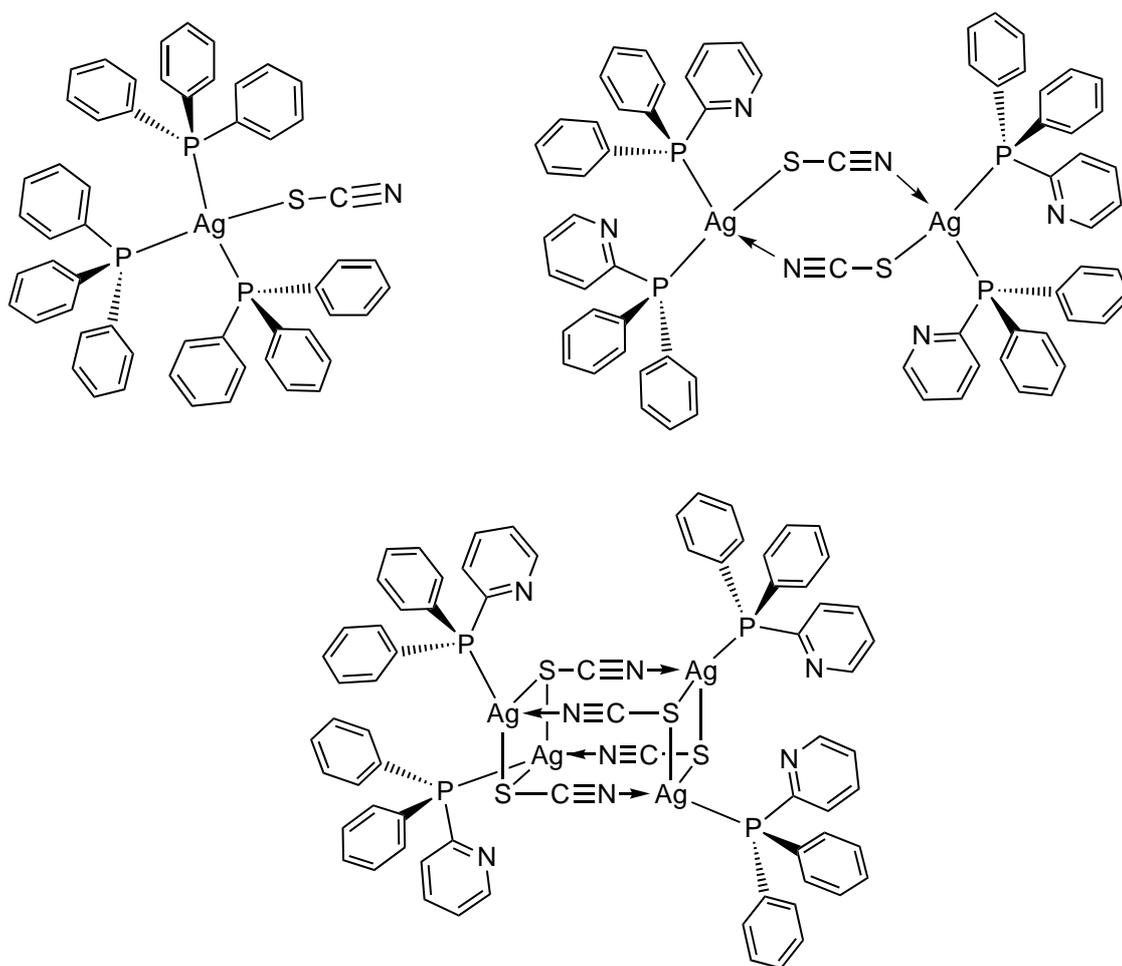


Abbildung 3.2.11. Beispiele für mono-, di- und tetranukleare Komplexe mit AgSCN.^[291]

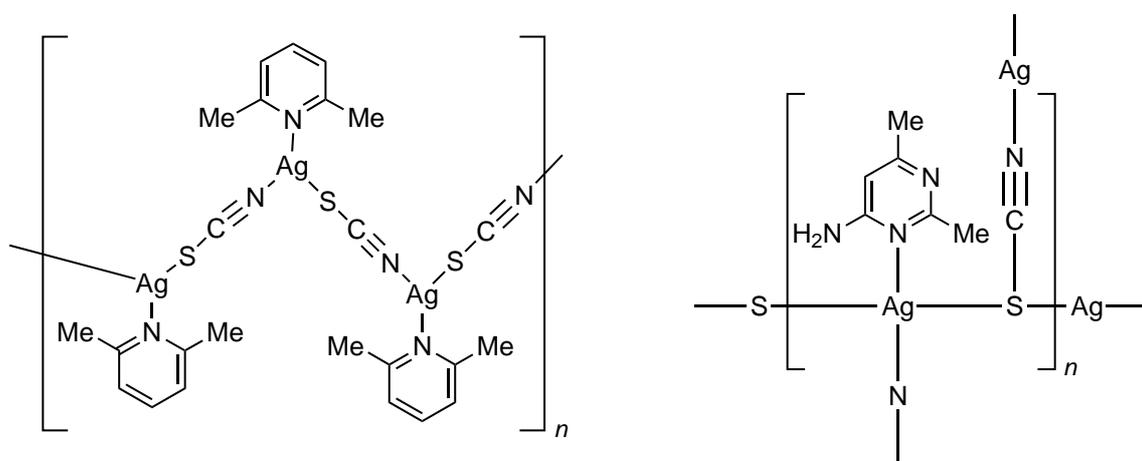


Abbildung 3.2.12. Beispiel für ein eindimensionales Koordinationspolymer^[292] (links) und ein zwei-dimensionales Koordinationspolymer^[294] (rechts) mit AgSCN-Bausteinen.

$[(\text{LI})\text{AgSCN}+\text{H}]^+$ und $[(\text{LI})\text{Ag}]^+$ nachweisen. Ebenso konnte der Molekülpeak des Liganden **LI** und dessen Fragmente gefunden werden. Dies erhärtet den Verdacht, dass es sich um einen dinuklearen Silber(I)-GFA-Komplex handelt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind in CD_3CN die Methylprotonen der Guanidingruppe bei 2.89 ppm als Singulett zu sehen und die beiden aromatischen Protonen erscheinen als Singulett bei 5.14 ppm. Die beiden Signalintegrale stehen im Verhältnis von 48:2. Verglichen mit $[(\text{LI})(\text{AgCN})_2]$ (**22**) treten die Signale im gleichen Bereich auf ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 2.91 ppm; $H_{\text{arom.}}$: 5.53 ppm). Jedoch wurde aus Löslichkeits- und Stabilitätsgründen **22** in CD_2Cl_2 und nicht in CD_3CN untersucht, was einen direkten Vergleich der beiden Spektren verbietet.

Zusammenfassend deuten die analytischen Daten darauf hin, dass durch Umsetzung von **LI** mit AgSCN der Komplex $[(\text{LI})(\text{AgSCN})_2]$ (**24**) entsteht.

Beim Erhitzen des weißen Feststoff in Acetonitril fallen beim Abkühlen dunkle nadel-förmige Kristalle **25** aus.* Ihre kristallographische Untersuchung schlug jedoch fehl. Die erhaltene Substanz ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich was ein Indiz für das Vorliegen eines Koordinationspolymers darstellt. Das FAB^+ -Massenspektrum zeigt lediglich das Signal von $[\text{LI}]^+$, während im IR-Spektrum die typischen Banden der GFA-Liganden bei 1611 cm^{-1} für die $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung und bei 1404 cm^{-1} für die $\text{C}-\text{N}$ -Schwingung auftreten. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung des Thiocyanatanions ergibt ein Signal bei 2058 cm^{-1} . Aus den erhaltenen Daten kann geschlossen werden, dass der schwarze Feststoff sowohl **LI** als auch das SCN^- -Ion enthält. Die dunkle Färbung in Verbindung in Kombination mit der schlechten Löslichkeit, legt nahe, dass es sich bei **25** um ein Koordinationspolymer handelt. Über die genaue Konnektivität innerhalb der Verbindung kann jedoch keine Aussage getroffen werden.

3.2.6 $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2]$ (**26**)

Viele Silber(I)-Salze sind sehr lichtempfindlich und besitzen nur geringe Löslichkeit sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser. Dies erschwert ihre Verfügbarkeit für die Synthese. Das Silber(I)-Salz $\text{Ag}(\text{ECO})$ ($\text{ECO}^- = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$) hingegen ist lichtstabil und weist eine gute Löslichkeit in Wasser auf.^[295] $\text{Ag}(\text{ECO})$ ist nicht kommerziell erhältlich, kann jedoch nach einer Vorschrift von David. S. Jackson aus $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ und Ethyl- α -Isonitrosoacetat synthetisiert werden (Abbildung 3.2.13).^[296] Dabei werden die beiden Verbindungen im Verhältnis von 1:1 in Wasser gelöst, wobei $\text{Ag}(\text{ECO})(\text{HECO})$ als weißer Feststoff ausfällt. Durch Waschen des Feststoffes mit Aceton oder Ethanol erhält man das gelb-organgefarbene Salz $\text{Ag}(\text{ECO})$ in 29 %iger Ausbeute.

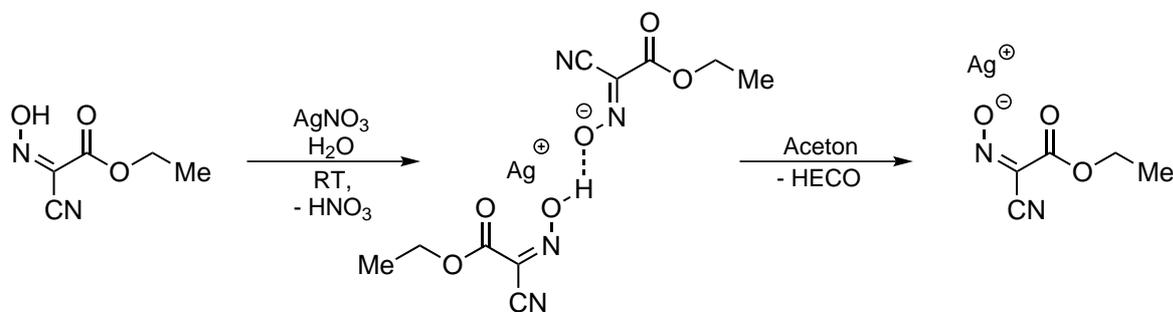


Abbildung 3.2.13. Reaktionsschema zur Darstellung von $\text{Ag}(\text{ECO})$.^[296]

*Versuchsvorschrift findet sich in Anhang E.5

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Ag}(\text{ECO})$ weist zwei Signale auf. Dabei ist in CD_3CN das Triplet bei 1.32 ppm den Methylprotonen des ECO^- -Anions zuzuordnen. Die Ethylprotonen treten hingegen als Dublett bei 4.31 ppm auf. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sollten fünf Signale auftreten. Bei 14.75 ppm erscheint das Signal der Methylkohlenstoffe, das der Ethylkohlenstoffe bei 61.88 ppm. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome werden bei 114.72, 127.17 und 166.57 ppm beobachtet.

Die Umsetzung von vier Äquivalenten AgECO mit **LI** führt zu einem dinuklearen Silberkomplex der Zusammensetzung $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2]$ (**26**). Dieser wird als braun-schwarze Kristalle in einer Ausbeute von 89 % erhalten. Die Kristallisation erfolgt aus einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung bzw. aus CH_2Cl_2 . **26a** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_1$ mit fünf Molekülen CH_3CN und **26b** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen CH_2Cl_2 .

Ausgewählte Bindungsabstände von **26a** und **26b** sind in Tabelle 3.2.5 aufgeführt und die wichtigsten Bindungswinkel sind in Tabelle 3.2.6 zusammengefasst. Die erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper sind in den Abbildung 3.2.14 und 3.2.15 zu sehen.

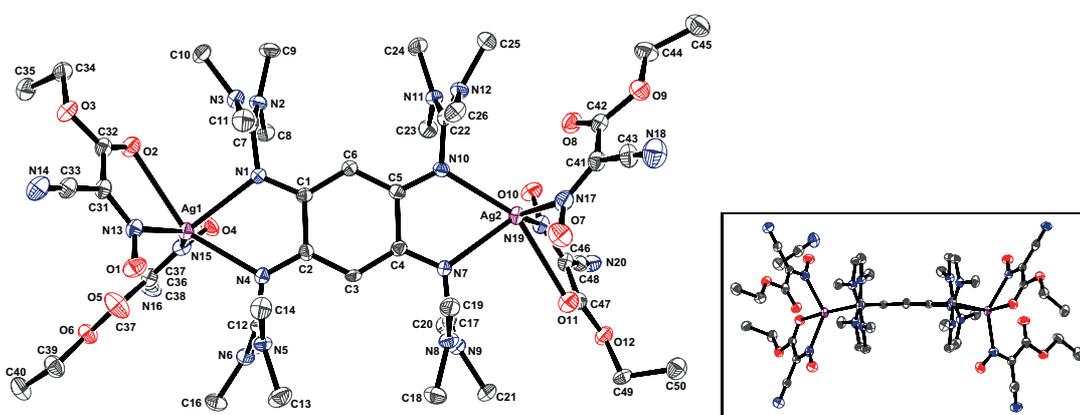


Abbildung 3.2.14. Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2] \cdot 5 \text{CH}_3\text{CN}$ (**26a**) im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierten CH_3CN -Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Abstand zwischen den beiden Silberatomen in den Komplexen **26a** und **26b** ist mit 8.8199 Å bzw. 8.8241(28) Å größer als im neutralen Komplex $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (**22**) (8.528(21) Å) und auch größer als in $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (**21**) (8.6663(13) Å), in dem der Ligand **LI** als Dikation vorliegt. Die Silberatome sind in beiden Komplexen verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der Ligand **LI** zwei Koordinationsstellen am Silber besetzt. Die beiden verbleibenden Koordinationsstellen nehmen die ECO^- -Ionen ein. Hierbei koordinieren die Stickstoffatome der Oximat-Gruppe an die Silberatome. Die Silberatome von **26a** ragen mit einem Abstand von $-0.374(1)$ Å für das Ag1-Atom und $0.4368(1)$ Å für das Ag2-Atom kaum aus der durch den Ring definierten Ebene hinaus. In **26b** ist dieser Abstand mit $0.0831(1)$ Å noch etwas geringer. Die Silber-Stickstoff-Abstände in **26a** liegen dabei im Bereich zwischen 2.278 und 2.476 Å, wobei die Abstände des Silberatoms zum Iminstickstoff des Guanidinliganden mit 2.476(3) Å (Ag1–N1), 2.447(3) Å (Ag2–N7), 2.384(3) Å (Ag1–N4) und 2.402(3) Å (Ag2–N10) etwas größer sind als die Bindungsabstände zu den Oximat-Stickstoffatomen. Ein ähnliches Verhalten findet sich in Verbindung **26b**, hier sind die vergleichbaren Bindungsabstände Ag1–N1 und Ag1–N4 mit 2.422(2) Å und

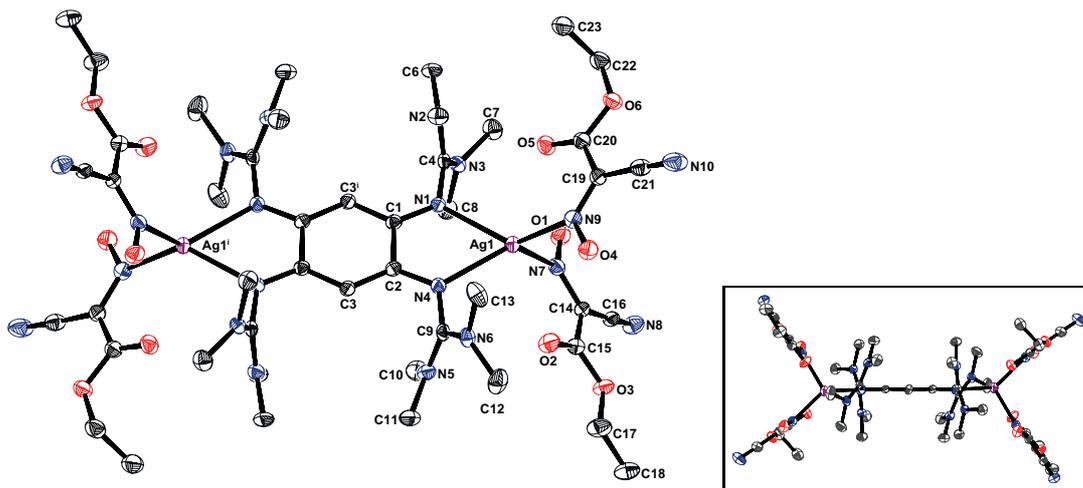


Abbildung 3.2.15. Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**26b**) im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome und kokristallisierten CH_2Cl_2 -Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.364(2) Å etwas kürzer als in **26a**. Dagegen sind die Silber-Oximatstickstoff-Bindungen mit durchschnittlich 2.321 Å etwas länger als in **26a**. Der Bindungswinkel N1–Ag1–N4 bzw. N7–Ag2–N10 in **26a** beträgt $66.904(9)^\circ$ bzw. $66.097(9)^\circ$ und der Winkel N1–Ag1–N4 in **26b** ist mit $67.396(10)^\circ$ annähernd gleich. Ein ähnlicher Winkel findet sich auch in **21** mit $69.37(5)^\circ$ wieder, was auf die weitgehende Fixierung durch den Bisswinkel des Liganden zurückzuführen ist. Dagegen sind die Winkel N13–Ag1–N15 mit $141.323(7)^\circ$ und N17–Ag2–N19 mit $130.972(7)^\circ$ in **26a** mehr als doppelt so groß. In **26b** ist der Winkel N1–Ag–N4 mit $104.926(6)^\circ$ signifikant kleiner als die vergleichbaren Winkel in **26a**. Die Winkel $\angle(\text{N1–Ag1–N4}, \text{N12–Ag1–N15})$ und $\angle(\text{N7–Ag2–N10}, \text{N17–Ag2–N19})$ in **26a** sind mit 81.116° und 82.482° etwas größer als der vergleichbare Winkel $\angle(\text{N1–Ag1–N4}, \text{N7–Ag1–N9})$ mit $75.387(8)^\circ$, wodurch eine verzerrt tetraedrische Koordination des Silber(I)-Atoms resultiert. Die Silber-Carbonylsauerstoff-Abstände liegen in **26a** zwischen 2.695(3) Å und 2.885(5) Å, während der Ag1–O2- und der Ag1–O5-Abstand in **26b** 2.835(7) Å bzw. 2.842(6) Å betragen.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände im Ringsystem beider Verbindungen unterscheiden sich nicht signifikant. Die C1–C2- bzw. C4–C5-Bindung in **26a** sowie die C1–C2-Bindung in **26b** sind im Vergleich zu den anderen Bindungen mit 1.514(5) Å bzw. 1.510(5) Å und 1.509(4) Å verlängert und weisen Einfachbindungscharakter aus. Dies steht im Einklang mit **21** und weiteren Komplexen, in denen **LI** als Dikation vorliegt. Die Bindungswinkel im Ring unterscheiden sich bei beiden Verbindungen nur wenig. Die Winkel C4–C3–C2 ($121.888(23)^\circ$) bzw. C1–C6–C5 ($122.363(23)^\circ$) in **26a** und C1ⁱ–C3–C2 ($122.806(20)^\circ$) sind gegenüber den restlichen Winkeln im Ring schwach aufgeweitet. Auch dies wurde bei Vorliegen von LI^{2+} bereits beobachtet. Die Diederwinkel C3–C2–C1–C6 mit $0.161(28)^\circ$ bzw. C3–C4–C5–C6 mit $2.443(28)^\circ$ in **26a** und C3–C2–C1–C3ⁱ mit $-1.939(30)^\circ$ in **26b** zeigen die annähernde Planarität des Rings. Die Bindungsabstände C1–N1 und C4–N7 bzw. C2–N4 und C5–N10 in **26a** sind mit 1.322(4) Å und 1.317(4) Å bzw. 1.334(4) Å und 1.315(4) Å kürzer als in **LI**. Auch in **26b** besitzen die C1–N1- und C2–N4-Bindungen mit 1.312(3) Å und 1.334(3) Å eine vergleichbare Länge wie in **26a** und sind ca. 9 pm kürzer

als in **LI**. Dagegen sind die Iminbindungen N1–C7, N7–C17, N4–C12 und N10–C22 in **26a** und N1–C4 und N4–C9 in **26b** mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.381 Å kürzer als im neutralen GFA-Liganden. Die Iminbindungen in **21** sind mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.374 Å etwas kürzer als die Bindungen in den [(**LI**)(Ag(ECO)₂)₂]-Komplexen. Die Winkel C1–N1–C7 (C4–N7–C17) und C2–N4–C12 (C5–N10–C22) mit 120.321(19)° (118.954(20)°) und 121.337(18)° (120.020(17)°) in **26a** sind vergleichbar mit denen in **LI** und **21**. Gleiches gilt für die Winkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 (121.694(23)° und 120.316(24)°) in **26b**. Die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungen in **26a** liegen zwischen 1.295(6) und 1.351(5) Å während die vergleichbaren Bindungsabstände in **26b** zwischen 1.325(4) und 1.343(4) Å liegen. Damit sind diese Bindungsabstände etwas kleiner als in **LI** (1.3834(16)–1.3952(16) Å) und vergleichbar mit denen in **21** (1.321(2)–1.344(2) Å). Die Bindungswinkel N_{Amin}-C_{Imin}-N_{Amin} sind mit durchschnittlichen Werten von 122.685° in **26a** und 121.473° in **26b** im Vergleich zu **LI** aufgeweitet. In **21** hingegen liegen ähnliche Winkelverhältnisse vor.

Die Bindungsverhältnisse im AgECO-Salz ändern sich bei Komplexbildung zu [(**LI**)(Ag(ECO)₂)₂]. Die Bindungen der Oximstickstoffatome zu den Kohlenstoffatomen sind mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.338 Å in **26a** und 1.336 Å in **26b** etwas länger als die vergleichbare Bindung im Salz (1.322(5) Å)^[295]. Die Oximbindungsabstände betragen im Komplex **26a** 1.277(4) Å (O1–N13), 1.282(4) Å (O10–N19), 1.270(4) Å (O4–N15) und 1.285(5) Å (O7–N17) und in **26b** 1.273(3) Å (O1–N7) und 1.279(3) Å (O4–N9). Damit sind diese Bindungen geringfügig kürzer als im Salz (1.287(4) Å)^[295]. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände C31–C32, C36–C37, C41–C42 und C46–C47 in **26a** und die vergleichbaren Abstände in **26b** (C14–C15 und C19–C20) weichen nur geringfügig von dem in Ag(ECO) auftretenden Abstand von 1.468(6) Å ab. Dagegen ist die Bindung der Carbonylgruppe in den [(**LI**)(Ag(ECO)₂)₂]-Komplexen mit durchschnittlich 1.214 Å kürzer als die vergleichbare Bindung im Salz (1.272(5) Å)^[295].

Anhand röntgenkristallographischer Daten ist ersichtlich, dass es sich bei **26a** und **26b** um isomere Komplexe handelt. Zur Verdeutlichung werden ihre Strukturen in Abbildung 3.2.16 graphisch verglichen. Die Komplexe unterscheiden sich im wesentlichen bezüglich der Koordination des ECO⁻-Anions. Die Energiedifferenz der beiden Strukturen wurde mit *Single Point*-Rechnungen (B3LYP, SV(P)) bestimmt. Die Rechnungen zeigten eine Differenz von 87.56 kJ mol⁻¹ zugunsten von **26b**.

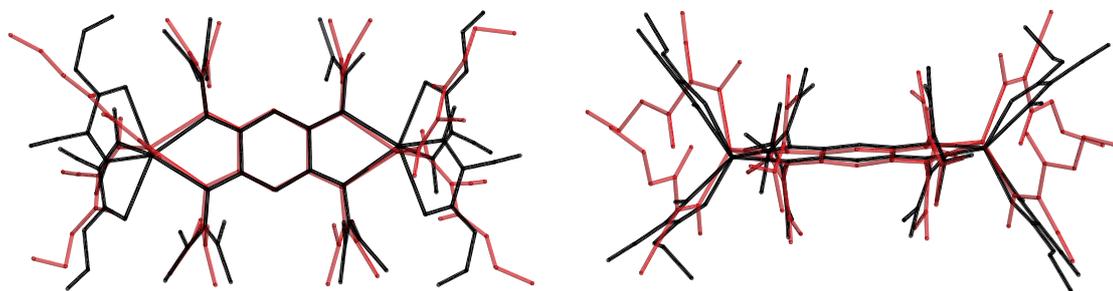


Abbildung 3.2.16. Struktureller Vergleich zwischen den Komplexen **26a** (rot) und **26b** (schwarz).

Im ¹H-NMR-Spektrum treten in CD₂Cl₂ vier Peaks im Verhältnis 6:25:4:1 auf. Bei 1.35 ppm erzeugen die CH₃-Gruppen des ECO⁻ ein Triplett. Das bei 3.03 ppm auftretende Singulett kann den Methylprotonen von **LI**²⁺ zugeordnet werden. Die Ethylgruppen des ECO⁻ er-

Tabelle 3.2.5. Ausgewählte Bindungsabstände von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2] \cdot 5 \text{CH}_3\text{CN}$ (**26a**) und $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**26b**) bei 100K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Bezeichnung der Atome erfolgt für **26a** nach Abbildung 3.2.14 und für **26b** nach Abbildung 3.2.15.)

Atome	Abstand / Å		
	26a	26b	theor.
Ag1–N1 / Ag2–N7 (Ag1–N1) ^a	2.476(3) / 2.447(3)	2.422(2)	2.674
Ag1–N4 / Ag2–N10 (Ag1–N4)	2.384(3) / 2.402(3)	2.364(2)	2.679
Ag1–N13 / Ag2–N17 (Ag1–N7)	2.310(4) / 2.301(4)	2.331(3)	2.300
Ag1–N15 / Ag2–N19 (Ag1–N9)	2.297(4) / 2.278(4)	2.310(3)	2.298
Ag1–O2 / Ag2–O8 (Ag1–O2)	2.695(3) / 2.885(5)	2.835(7)	2.843
Ag1–O5 / Ag2–O11 (Ag1–O5)	2.804(4) / 2.760(3)	2.842(6)	3.091
N1–C1 / N7–C4 (N1–C1)	1.322(4) / 1.317(4)	1.312(3)	1.319
N4–C2 / N10–C5 (N4–C2)	1.334(4) / 1.315(4)	1.344(3)	1.316
N1–C7 / N7–C17 (N1–C4)	1.393(5) / 1.383(5)	1.384(4)	1.350
N4–C12 / N10–C22 (N4–C9)	1.368(5) / 1.393(5)	1.362(4)	1.352
N2–C7 / N8–C17 (N2–C4)	1.338(5) / 1.344(5)	1.336(4)	1.356
N3–C7 / N9–C17 (N3–C4)	1.295(6) / 1.327(5)	1.325(4)	1.247
N5–C12 / N11–C22 (N5–C9)	1.334(5) / 1.337(5)	1.343(4)	1.354
N6–C12 / N12–C22 (N6–C9)	1.351(5) / 1.320(5)	1.327(4)	1.347
C1–C6 / C3–C4 (C1–C3 ⁱ)	1.400(5) / 1.404(5)	1.410(4)	1.407
C1–C2 / C4–C5 (C1–C2)	1.514(5) / 1.510(5)	1.509(4)	1.513
C2–C3 / C5–C6 (C2–C3)	1.398(5) / 1.401(5)	1.378(4)	1.410
N13–C31 / N17–C41 (N7–C14)	1.321(5) / 1.334(5)	1.338(4)	1.346
N15–C36 / N19–C46 (N9–C19)	1.357(5) / 1.338(5)	1.328(4)	1.345
C31–C32 / C41–C42 (C14–C15)	1.469(6) / 1.465(6)	1.453(4)	1.463
C36–C37 / C46–C47 (C19–C20)	1.477(6) / 1.476(6)	1.465(4)	1.463
O1–N13 / O10–N19 (O1–N7)	1.277(4) / 1.282(4)	1.273(3)	1.251
O4–N15 / O7–N17 (O4–N9)	1.270(4) / 1.285(5)	1.279(3)	1.252
O2–C32 / O8–C42 (O2–C15)	1.216(5) / 1.225(5)	1.209(4)	1.226
O5–C37 / O11–C47 (O5–C20)	1.192(6) / 1.226(5)	1.214(3)	1.225
Ag1···Ag2 (Ag1···Ag1 ⁱ)	8.8199(16)	8.8241(28)	9.473
d _(out-of-plane) ^b	–0.374(1) / 0.4368(1)	–0.0831(1)	0.035

^aIn Klammern sind die Bindungen für **26b** angegeben.

^bAbstand des Ag1-Atoms / Ag2-Atoms (Ag1-Atoms)^a zur Ringebene

Tabelle 3.2.6. Ausgewählte Bindungswinkel von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2] \cdot 5 \text{CH}_3\text{CN}$ (**26a**) und $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**26b**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Bezeichnung der Atome erfolgt für **26a** nach Abbildung 3.2.14 und für **26b** nach Abbildung 3.2.15.)

Atome	Abstand / Å		
	26a	26b	<i>theor.</i>
N1–C1–C2–N4 / N7–C4–C5–N10 (N1–C1–C2–N4) ^a	4.999(27) / -1.843(27)	1.860(29)	8.06
$\angle A^b$ / $\angle B^c$	81.116 / 82.482	75.387(8)	75.80
N1–Ag1–N4 / N7–Ag2–N10 (N1–Ag1–N4)	66.904(9) / 66.097(9)	67.396(10)	60.02
N13–Ag1–N15 / N17–Ag2–N19 (N7–Ag1–N9)	141.323(7) / 130.972(7)	104.926(6)	136.46
O2–Ag1–N13 / O11–Ag2–N19 (O2–Ag1–N7)	67.100(7) / 66.824(7)	65.143(8)	65.92
O5–Ag1–N15 / O8–Ag2–N17 (O5–Ag1–N9)	66.238(7) / 64.703(7)	65.323(8)	65.60
O2–Ag1–O5 / O8–Ag2–O11 (O2–Ag1–O5)	104.965(7) / 118.779(7)	140.450(11)	140.25
C1–N1–C7 / C4–N7–C17 (C1–N1–C4)	120.321(19) / 118.954(20)	121.694(23)	126.87
C2–N4–C12 / C5–N10–C22 (C2–N4–C9)	121.337(18) / 120.020(17)	120.316(24)	127.28
N2–C7–N3 / N8–C17–N9 (N2–C4–N3)	122.785(13) / 123.142(12)	122.903(11)	120.62
N5–C12–N6 / N11–C22–N12 (N5–C9–N6)	121.784(12) / 123.028(13)	120.043(11)	120.92
C6–C1–C2 / C3–C4–C5 (C3 [†] –C1–C2)	119.008(15) / 119.475(16)	119.107(21)	118.35
C3–C2–C1 / C4–C5–C6 (C3–C2–C1)	118.768(18) / 118.273	118.056(21)	118.46
C4–C3–C2 / C1–C6–C5 (C1 [†] –C3–C2)	121.888(23) / 122.363(23)	122.806(20)	123.15
C3–C2–C1–C6 / C3–C4–C5–C6(C3–C2–C1–C3 [†])	0.161(28) / 2.443(28)	-1.939(30)	2.42

^aIn Klammern sind die Bindungen für **26b** angegeben.

^bfür **26a**: $\angle A = \angle(\text{N1}–\text{Ag1}–\text{N4}, \text{N13}–\text{Ag1}–\text{N15})$; für für **26b**: $\angle A = \angle(\text{N1}–\text{Ag1}–\text{N4}, \text{N7}–\text{Ag1}–\text{N9})$

^c $\angle B = \angle(\text{N7}–\text{Ag2}–\text{N10}, \text{N17}–\text{Ag1}–\text{N19})$

geben ein Quartett bei 4.31 ppm, die Protonen am Ring des GFA-Ligandens erscheinen hingegen als ein Singulett bei 5.16 ppm.

Im ^{13}C -NMR sind in CD_2Cl_2 die quartären Kohlenstoffe aufgrund zu geringer Konzentration nicht detektierbar und es treten lediglich vier Signale auf. Der Peak bei 14.76 ppm ist dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe des ECO^- zuzuordnen. Die Ethylkohlenstoffe des ECO^- erzeugen ein Signal bei 61.65 ppm. Diese Signale sind im Vergleich zu dem Salz $\text{Ag}(\text{ECO})$ kaum verschoben. Die Methylkohlenstoffe von LI^{2+} erscheinen bei 41.76 ppm und das $\text{C}_{\text{Ring}}\text{-H}$ -Signal bei 98.91 ppm.

Die zykovoltammetrische Untersuchung von **26** wurde in CH_2Cl_2 mit dem Leitsalz $(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ durchgeführt. Bei der Messung wurde als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE), als Gegenelektrode ein Platinblech und als Referenzelektrode eine Platinelektrode verwendet. Es werden bei einem Spannungsvorschub von 100 mV s^{-1} (Abb. 3.2.17) Oxidationspeaks bei $E_{\text{Ox.}}^1 = -0.34\text{ mV}$, $E_{\text{Ox.}}^2 = -0.09\text{ V}$, $E_{\text{Ox.}}^3 = 0.19\text{ V}$ und $E_{\text{Ox.}}^4 = 0.54\text{ V}$ beobachtet. Die Reduktionspeaks erscheinen bei $E_{\text{Red.}}^1 = -0.27\text{ V}$ als Schulter und $E_{\text{Red.}}^2 = -0.44\text{ V}$. Das Zykovoltammogramm von **26** zeigt ein nicht reversibles Verhalten.

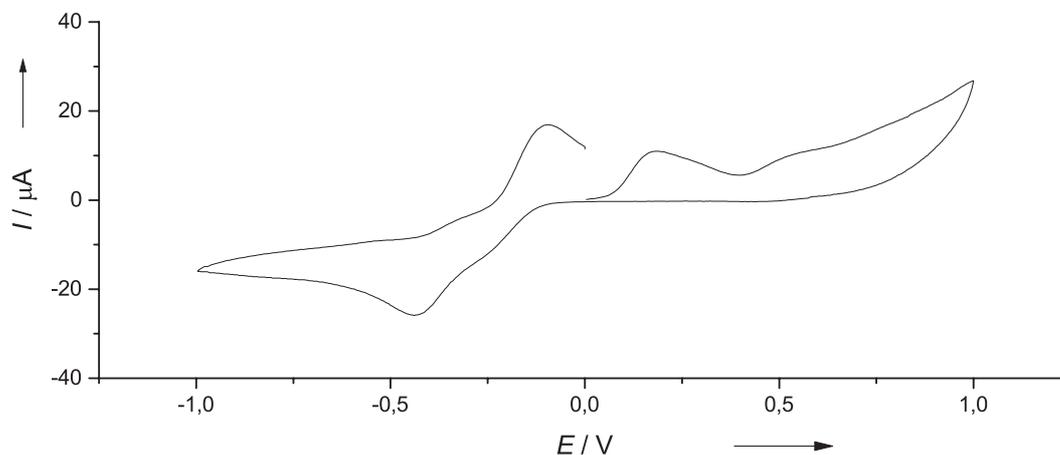


Abbildung 3.2.17. Zykovoltammogramm von **26** in CH_2Cl_2 bei $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ (Messbedingungen: $0.1\text{ M } (n\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, Pt/Pt).

3.2.7 Umsetzung von **LII** mit $\text{Ag}(\text{ECO})$ (**27** und **28**)

Bei der Umsetzung von **LII** mit drei Äquivalenten $\text{Ag}(\text{ECO})$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und anschließendem Einengen der Reaktionslösung entstehen dunkle Kristalle von $(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_6)$ (**27**). Hierbei liegt der Ligand **LII** in zweifach oxidiert Form vor mit einer $\text{Ag}_2\text{Cl}_6^{2-}$ -Einheit als Gegenion. Bei einer Reaktionstemperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wird durch Kristallisation aus CH_3CN $(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4)$ (**28**) erhalten. Auch in **28** kann lediglich eine Oxidation des Liganden zu LII^{2+} beobachtet werden, als Gegenion fugiert hier eine $\text{Ag}_2\text{Cl}_4^{2-}$ -Einheit. Die in den beiden Salzen vorkommenden Chloridliganden könnten aus dem verwendeten chlorierten Lösungsmittel stammen. Dies böte auch eine Erklärung für die geringe Ausbeute von 11 %. Die Molekülstrukturen von **27** und **28** sind in Abbildung 3.2.18 und 3.2.19 dargestellt und die wichtigsten Bindungsparameter der beiden Verbindungen in Tabelle 3.2.7 zusammengestellt.

Die Bindungsabstände und -winkel des GFA-Liganden sind vergleichbar mit jenen in **27** und **28**. In beiden Verbindungen beträgt der $\text{N1}\cdots\text{N4}$ -Abstand ca. 2.75 \AA . Der Die-

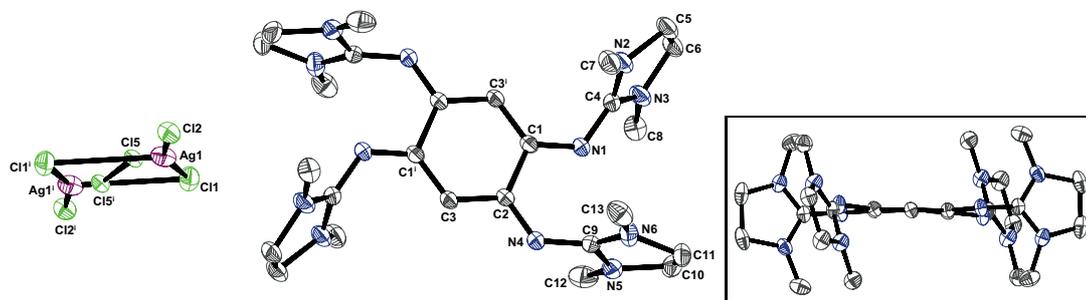


Abbildung 3.2.18. Molekülstruktur von $[(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4) \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (27) im Festkörper. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Auf eine Darstellung der Wasserstoffatome und des CH_2Cl_2 -Moleküls wurde aufgrund besserer Übersichtlichkeit verzichtet.

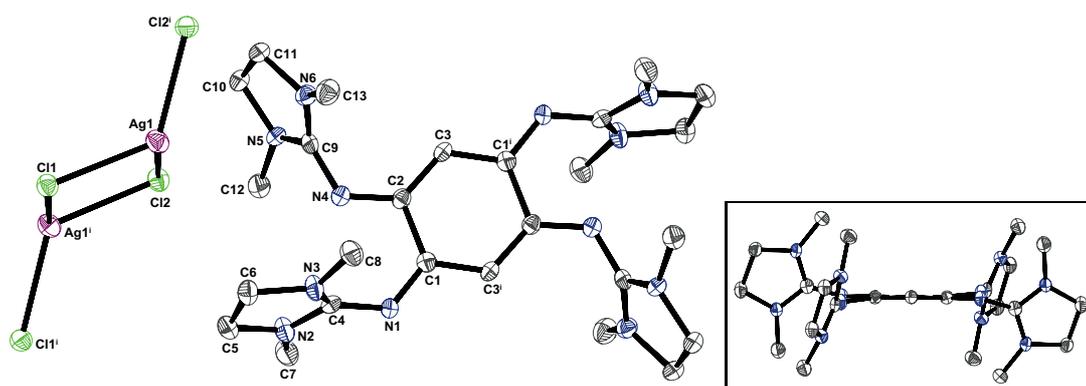


Abbildung 3.2.19. Molekülstruktur von $[(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4)]$ (28) im Festkörper. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Auf eine Darstellung der Wasserstoffatome wurde aufgrund besserer Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 3.2.7. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (LII)(Ag₂Cl₄)·Cl₂·CH₂Cl₂ (**27**) und [(LII)(Ag₂Cl₄)] (**28**) bei 100 K. (Die Bezeichnung der Atome erfolgt für **27** nach Abbildung 3.2.18 und für **28** nach Abbildung 3.2.19.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	27	28		27	28
Ag1–Cl2	2.3675(10)	2.6497(11)	N1–C1–C2–N4	8.728(52)	–5.113(15)
Ag1–Cl1	2.3829(10)	2.6114(5)	∠A ^a	84.681(16)	
Ag1–Cl1 ^{ib}	2.9154(12)	2.6384(7)			
Ag1–Cl2 ⁱ		2.6129(10)	Cl1–Ag1–Cl2	161.470(13)	91.844(5)
Cl5–Cl5 ⁱ	1.934(13)		Cl1–Ag1–Cl1 ⁱ	97.755(8)	115.193(5)
N1–C1	1.329(3)	1.322(4)			
N4–C2	1.309(3)	1.325(4)	C1–N1–C4	122.439(19)	126.035(11)
N1–C4	1.343(3)	1.352(4)	C2–N4–C9	126.201(20)	122.960(9)
N4–C9	1.357(3)	1.355(4)			
N2–C4	1.341(3)	1.332(4)	N3–C4–N2	110.392(21)	110.843(10)
N3–C4	1.327(3)	1.321(4)	N5–C9–N6	111.203(30)	111.632(10)
N5–C9	1.332(3)	1.326(4)			
N6–C9	1.328(3)	1.334(4)	C3 ⁱ –C1–C2	118.830(36)	118.367(8)
C1–C3 ⁱ	1.389(3)	1.399(4)	C3–C2–C1	118.556(18)	118.208(10)
C1–C2	1.509(3)	1.516(5)	C1 ⁱ –C3–C2	122.497(18)	123.248(10)
C2–C3	1.409(3)	1.388(4)			
C5–C6	1.524(4)	1.535(5)	C3–C2–C1–C3 ⁱ	3.828(51)	–4.113(15)
C10–C11	1.513(4)	1.531(5)			
N1···N4	2.7552(10)	2.7485(4)	N2–C5–C6–N3	–12.450(35)	–7.586(11)
Ag1···Ag1 ⁱ	3.508(10)	3.6598(7)	N5–C10–C11–N6	–19.922(35)	1.703(11)

^a∠A=∠(Ag1–Cl1–Ag1ⁱ, Cl5–Cl5ⁱ)

^bfür **28**: Ag1ⁱ–Cl1

derwinkel N1–C1–C2–N4 in **27** beträgt 8.728(52)° und ist damit größer als in **28** mit –5.113(15)°. Die Bindungen im C₆-Ring sind mit 1.389(3) Å (C1–C3ⁱ), 1.509(3) Å (C1–C2) und 1.409(3) Å (C2–C3) in **27** vergleichbar mit jenen von **17** und **19**. Die Bindungswinkel C3ⁱ–C1–C2 und C3–C2–C1 mit ca. 119° in **27** und 118° in **28** sind kleiner als die Winkel C1ⁱ–C3–C2 mit 122.497(18)° in **27** und 123.248(10)° in **28**. Die Diederwinkel C3–C2–C1–C3ⁱ mit 3.828(51)° in **27** und –4.113(15)° in **28** zeigen, dass der C₆-Ring in beiden Verbindungen nicht vollständig planar vorliegt. Ebenso zeigen die Bindungslängen von 1.399(4) Å (C1–C3ⁱ), 1.516(5) Å (C1–C2) und 1.388(4) Å (C2–C3) in **28**, dass LII hier als Dikation vorliegt. Die N1–C1- bzw. N4–C2-Bindung ist mit 1.329(3) Å bzw. 1.309(3) Å in **27** und 1.322(4) Å bzw. 1.325(4) Å in **28** kürzer als die Iminbindungen (**27**: 1.343(3) Å (N1–C4), 1.357(3) Å (N4–C9); **28**: 1.352(4) Å (N1–C4), 1.355(4) Å (N4–C9)). Die Bindungswinkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 betragen für **27** 122.439(19)° und 126.201(20)°. **28** weist ähnliche Bindungswinkel auf, jedoch ist der C1–N1–C4-Winkel größer als der C2–N4–C9-Winkel. Die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungen zeigen in **27** eine durchschnittliche Länge von 1.332 Å, während diese in **28** mit 1.328 Å geringfügig kürzer ist. Die Bindungswinkel N_{Amin}-C_{Imin}-N_{Amin} liegen in beiden Verbindungen zwischen 110 und 112°. Die C5–C6- bzw. C10–C11-Bindungslängen entsprechen mit 1.524(4) Å bzw. 1.513(4) Å in **27**

und 1.535(5) Å bzw. 1.531(5) Å in **28** einer Einfachbindung. Deutlichere Unterschiede treten mit N2–C5–C6–N3 mit –12.450(35) Å (**27**) und –7.586(11) Å (**28**) und N5–C10–C11–N6 mit –19.922(35) Å (**27**) und 1.703(11) Å (**28**) bei den Diederwinkeln auf.

Der Silber-Silber-Abstand in den Anionen von **27** und **28** beträgt ca. 3.5 Å. Der Ag1–Cl2-Abstand in **27** ist mit 2.3675(10) Å etwas kleiner als der Ag1–Cl1-Abstand mit 2.3829(10) Å. In **28** sind die beiden Abstände mit 2.6497(11) Å (Ag1–Cl2) und 2.6114(5) Å (Ag1–Cl1) deutlich größer. Der Ag1–Cl1ⁱ-Abstand ist in **27** im Vergleich zu dem Ag1–Cl1-Abstand mit 2.9154(12) Å viel größer. Dagegen ist der Ag1ⁱ–Cl1-Abstand in **28** mit 2.6384(7) Å etwas größer als der Ag1–Cl1-Abstand. Der Ag1–Cl2ⁱ-Abstand in **28** mit 2.6129(10) Å ist dagegen etwas kleiner als der Ag1–Cl2-Abstand. Der Cl5–Cl5ⁱ-Abstand in **27** beträgt 1.934(13) Å. Die Winkel Cl1–Ag1–Cl2 und Cl1–Ag1–Cl1ⁱ betragen für **27** 161.470(13)° und 97.755(8)°. In **28** sind diese Winkel mit 91.844(5)° (Cl1–Ag1–Cl2) und 115.193(5)° (Cl1–Ag1–Cl1ⁱ) beschrieben. Im Gegensatz zu Verbindung **27**, in der das Anion isoliert vorliegt, bilden die Anionen in **28** im Festkörper eine lineare Kette aus. Dies ist in Abbildung 3.2.20 dargestellt.

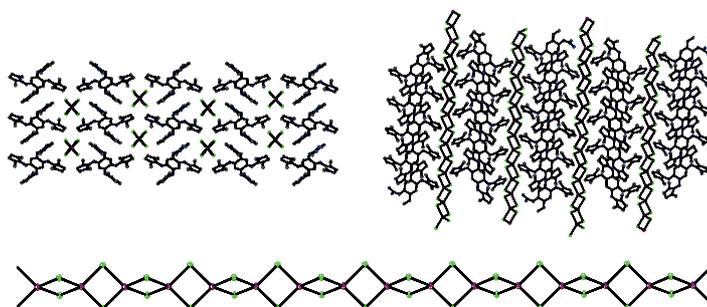


Abbildung 3.2.20. Anordnung des $\text{Ag}_2\text{Cl}_4^{2-}$ -Anions in **28** im Festkörper. (oben, links: Anordnung des Salzes mit Sicht auf die Anionen-Stränge von oben; oben, rechts: Anordnung des Salzes mit Sicht entlang der $\text{Ag}_2\text{Cl}_4^{2-}$ -Ketten; unten: Linearer Strang der $\text{Ag}_2\text{Cl}_4^{2-}$ -Anionen.)

Da sich die beiden Salze in ihren Eigenschaften nicht von den bereits vorgestellten LI^{2+} -Salzen **17** und **19** unterscheiden sollten, wurde auf weitere Analytik verzichtet. Die Synthesevorschriften sind daher in Anhang E.7 (**27**) und Anhang E.6 (**28**) aufgeführt.

3.2.8 [(LI)(Ag(tfa)₃Ag(MeCN))₂] (**29**)

Eine Umsetzung von **LI** mit neun Äquivalenten AgCF_3COO ($\text{Ag}(\text{tfa})$) in Acetonitril führt zu einem Komplex in dem die Trifluoracetationen verbrückend über zwei Silberatome koordinieren. Man erhält dabei den Komplex $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{MeCN}))_2]$ (**29**). Die strukturellen Parameter von **29** sind in Tabelle 3.2.8 aufgeführt und die strukturelle Darstellung findet sich in Abbildung 3.2.21.

Das Silberatom Ag1 liegt in **29** mit einem Abstand von 0.0828(5) Å annähernd in der Ringebene. Der Abstand der beiden Silberatome $\text{Ag1} \cdots \text{Ag1}^i$ beträgt 9.0121(34) Å und ist im Vergleich zu den dinuklearen Silber(I)-Komplexen **22** (8.528(21) Å) und **26a** (8.8199(16) Å) länger. Der Silber-Silber-Abstand $\text{Ag1} \cdots \text{Ag2}$ ist mit 3.2002(12) Å um ca. ein Drittel kürzer. Die Silber-Iminstickstoff-Abstände sind mit 2.463(3) Å ($\text{Ag1}-\text{N1}$) und 2.476(3) Å ($\text{Ag1}-\text{N4}$) etwas länger als die $\text{Ag1}-\text{O}$ -Abstände mit durchschnittlich 2.402 Å. Dagegen sind die $\text{Ag2}-\text{O}$ -Abstände mit durchschnittlich 2.286 Å um ca. 12 pm kürzer als die $\text{Ag1}-\text{O}$ -Abstände. Der $\text{Ag2}-\text{N7}$ -Abstand mit 2.492(4) Å ist länger als alle anderen Silber-Sauerstoff-

Tabelle 3.2.8. Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ (**29**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 3.2.21.)

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Ag1–O3	2.364(2)	2.348	N1–C1–C2–N4	2.065(55)	5.97
Ag1–O1	2.390(3)	2.323			
Ag1–O5	2.451(3)	2.421	$\angle A^a$	76.703(12)	89.93
Ag1–N1	2.463(3)	2.709	$\angle B^b$	54.216(20)	59.54
Ag1–N4	2.476(3)	2.779	$\angle C^c$	73.953(17)	87.20
Ag2–O4	2.265(2)	2.271			
Ag2–O6	2.291(3)	2.467	N1–Ag1–N4	64.99(10)	
Ag2–O2	2.303(3)	2.303	O3–Ag1–O1	113.52(10)	130.69
Ag2–N7	2.492(4)	2.538	O3–Ag1–O5	106.97(10)	113.38
N1–C1	1.324(5)	1.310	O1–Ag1–O5	109.65(10)	105.24
N4–C2	1.326(4)	1.327			
N1–C4	1.378(4)	1.356	O4–Ag2–O6	125.26(11)	121.78
N4–C9	1.384(4)	1.334	O4–Ag2–O2	121.56(10)	138.10
N2–C4	1.334(4)	1.349	O6–Ag2–O2	110.98(11)	92.42
N3–C4	1.335(4)	1.349			
N5–C9	1.338(4)	1.365	C1–N1–C4	119.056(37)	126.32
N6–C9	1.327(4)	1.349	C2–N4–C9	119.227(23)	124.98
C1–C3 ⁱ	1.394(5)	1.418			
C1–C2	1.497(5)	1.512	N3–C4–N2	122.14(4)	121.89
C2–C3	1.409(5)	1.400	N5–C9–N6	122.629(44)	119.64
N7–C20	1.129(5)	1.259			
C20–C21	1.462(6)	1.458	C3 ⁱ –C1–C2	117.448(22)	118.49
Ag1···Ag1 ⁱ	9.0121(34)	9.602	C3–C2–C1	119.275(33)	117.85
Ag1···Ag2	3.2002(12)	3.056	C1 ⁱ –C3–C2	123.271(32)	123.65
d _(out-of-plane) ^d	0.0828(5)	–0.255	C3–C2–C1–C3 ⁱ	–0.881(56)	0.89

^a $\angle A = (\text{N1–Ag1–N4}, \text{O1–Ag1–O3}^i)$

^b $\angle B = (\text{N1–Ag1–N4}, \text{O1–Ag1–O5}^i)$

^c $\angle C = (\text{N1–Cu1–N4}, \text{O3–Ag1–O5}^i)$

^dAbstand des Ag1-Atoms zur Ringebene

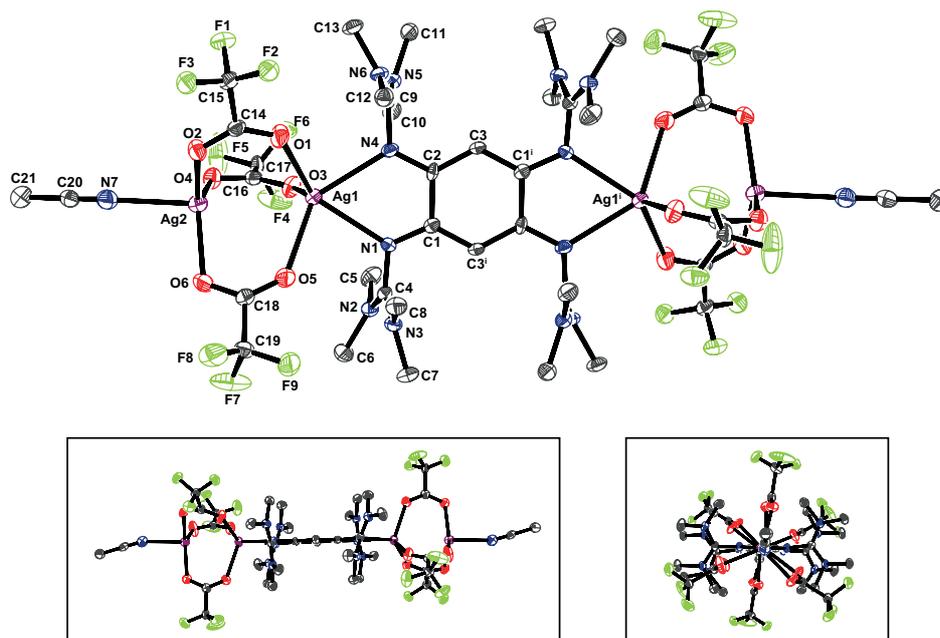


Abbildung 3.2.21. Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{MeCN})_2)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**29**) bei 100 K im Festkörper (*oben*). *unten rechts*: Ansicht der Verbindung entlang der Silber-Ebene. *unten links*: Ansicht von der Seite. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und das kokristallisierte CH_3CN -Molekül werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

bzw. Silber-Stickstoff-Abstände. Der Winkel $\text{N1}-\text{Ag1}-\text{N4}$ ist mit $64.99(10)^\circ$ wesentlich kleiner als die $\text{O}-\text{Ag1}-\text{O}$ -Winkel. Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und dem Ag2 -Atom sind mit $125.26(11)^\circ$ ($\text{O4}-\text{Ag2}-\text{O6}$), $121.56(10)^\circ$ ($\text{O4}-\text{Ag2}-\text{O2}$) und $110.98(11)^\circ$ ($\text{O6}-\text{Ag2}-\text{O2}$) durchschnittlich größer als die entsprechenden $\text{O}-\text{Ag1}-\text{O}$ -Winkel.

Die Bindungen $\text{C1}-\text{C3}^i$ und $\text{C2}-\text{C3}$ besitzen mit $1.394(5) \text{ \AA}$ und $1.409(5) \text{ \AA}$ relativ ähnliche Bindungslängen. Die $\text{C1}-\text{C2}$ -Bindung ist mit $1.497(5) \text{ \AA}$ dagegen deutlich verlängert. Dies spricht dafür, dass **LI** im Komplex als Dikation vorliegt. Die Bindungswinkel im C_6 -Ring sind denen in LI^{2+} -Salzen und -Komplexen ähnlich. Der Ring ist mit einem Diederwinkel ($\text{C3}-\text{C2}-\text{C1}-\text{C3}^i$) von $-0.881(56)^\circ$ annähernd planar. Auch die Bindungen $\text{N1}-\text{C1}$ und $\text{N4}-\text{C2}$ mit $1.324(5) \text{ \AA}$ und $1.326(4) \text{ \AA}$ sind gegenüber **LI** ($\text{N1}-\text{C1}$: $1.4144(15) \text{ \AA}$, $\text{N4}-\text{C2}$: $1.4234(15) \text{ \AA}$)^[79] wie schon in anderen kationischen Komplexen verkürzt. Dagegen sind die Bindungen $\text{N1}-\text{C4}$ ($1.378(4) \text{ \AA}$) und $\text{N4}-\text{C9}$ ($1.384(4) \text{ \AA}$) um ca. 9 pm verlängert. Die Winkel $\text{C1}-\text{N1}-\text{C4}$ mit $119.056(37)^\circ$ und $\text{C2}-\text{N4}-\text{C9}$ mit $119.227(23)^\circ$ sind sich sehr ähnlich und geringfügig kleiner als in den bisher vorgestellten dikationischen Silber(I)-Komplexen mit **LI**. Die $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{C}_{\text{Imin}}$ -Bindungen liegen zwischen $1.327(4)$ und $1.338(4) \text{ \AA}$. Die Winkel $\text{N3}-\text{C4}-\text{N2}$ und $\text{N5}-\text{C9}-\text{N6}$ mit $122.14(4)^\circ$ und $122.629(44)^\circ$ sind denen in LI^{2+} -Verbindungen ähnlich.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind in CD_3CN zwei Signale im Verhältnis 1:24 zu sehen. Das Singulett bei 5.11 ppm kann den Ringprotonen des GFA zugeordnet werden. Im Vergleich zu **LI** erfährt dieses Signal eine Hochfeldverschiebung. Das Signal bei 2.93 ppm ist im Vergleich zu **LI** ins Tieffeld verschoben und kann den Methylprotonen des GFA-Liganden zugeordnet werden. Die Methylprotonen sind dabei geringfügig weniger tieffeldverschoben als in **26**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden für **29** in CD_3CN sechs Signale beobachtet. Die

beiden Signale des Trifluoracetations erscheinen bei 159.80 ppm und 156.90 ppm als Quartett. Das Signal im Hochfeld kann dem Kohlenstoffatom der Carboxylatgruppe zugeordnet werden und das Quartett im Tieffeld der CF_3 -Gruppe. Die gefundenen Verschiebungen sind typisch für CF_3COO^- -Ionen.^[297] Dem GFA-Liganden können die Signale bei 41.08 ($-\text{CH}_3$), 102.64 ($\text{C}_{\text{Ring-H}}$), 156.90 ($\text{C}_{\text{Ring,q}}$) und 167.27 ppm ($\text{C}_{\text{Imin,q}}$) zugeordnet werden. Das ^{19}F -NMR zeigt bei -75.80 ppm ein Singulett das den CF_3 -Gruppen zugeordnet werden kann.

3.3 Synthese und Charakterisierung von Koordinationspolymeren

Durch die vielversprechenden Versuche mit Kobalt(II)- und Silber(I)-Salzen Bisguanidinverbindungen über ein zentrales Metallatom miteinander zu verknüpfen (siehe Kapitel 2.4 und Abbildung 3.3.1) wurde Potential zur Darstellung von Verbindung vom Typ $-\{Ag-(GFA-4)-\}_n$ mit Tetrakisguanidinliganden gesehen.

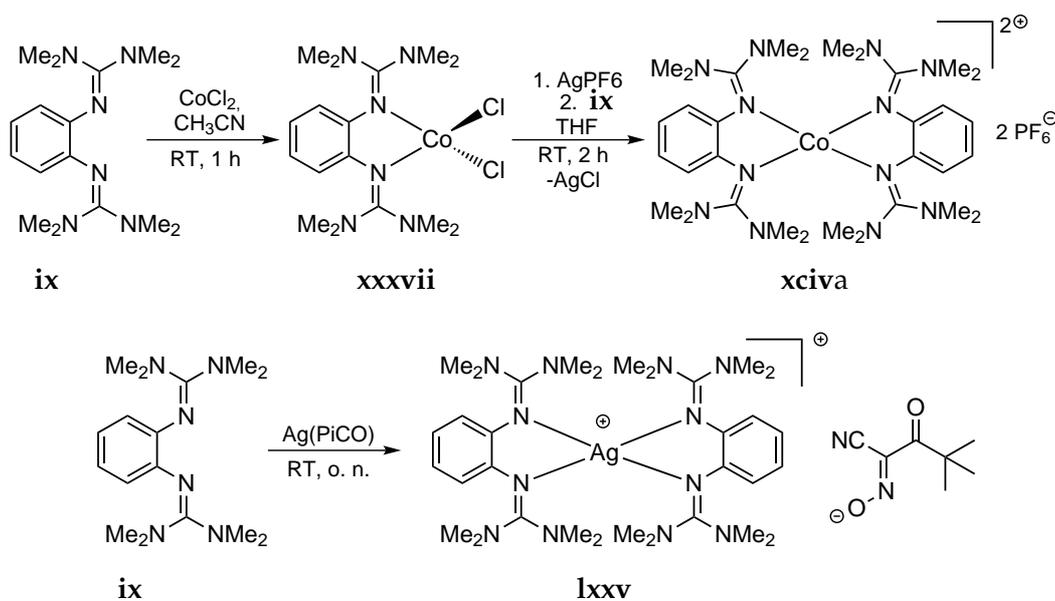


Abbildung 3.3.1. Beispiel für die Herstellung von Bisguanidindimeren mit Kobalt(II) (*oben*) und Silber(I) (*unten*).^[107,201]

Durch den Einsatz von Salzen mit schwachkoordinierenden Anionen sollte eine Koordination der vier N_{imin} -Atome an ein Silber(I)-Kation bevorzugt werden. Durch die geringe Löslichkeit der Silbersalze und der direkten Zugabe dieser als Feststoff ist es möglich mit großem Ligandenüberschuss in Lösung zu arbeiten, was ebenso eine Ausbildung von polymeren Ketten begünstigen sollte.

3.3.1 $\{[(LI)Ag](PF_6)_3\}_n$ (30) und $\{[(LI)Ag](BF_4)_3\}_n$ (31)

Durch die Umsetzung von **LI** mit $AgPF_6$ und $AgBF_4$ bei tiefen Temperaturen ist es möglich eine polymere Kette mit Silberkationen, die direkt mit zwei Guanidineinheiten verknüpft sind, herzustellen. Bei diesen Reaktionen erfüllt das Silbersalz zwei Aufgaben. Zum einen erfolgt eine Oxidation des Liganden durch zwei Äquivalente des Silbersalzes und zum anderen wird eine koordinative Verknüpfung von zwei organischen Einheiten über das Silber(I)-Atom eines weiteren Äquivalents des Salzes bewerkstelligt. Wie in Kapiteln 2.4 und 3.2.1 beschrieben, findet bei der Verwendung von Silber(I)-Halogeniden und -Dicyanamid ein Einbau des Anions in die polymere Verbindung statt. Um dies zu verhindern wurde für die Synthese Silbersalze mit schwachkoordinierenden Anionen gewählt. Die Anionen der eingesetzten Verbindungen scheinen, obwohl sie nicht koordinativ an der polymeren Kette beteiligt sind, einen Einfluss auf die Struktur der polymeren Kette zu haben.

Die Umsetzung von **LI** mit einem Überschuss an den Silbersalzen AgPF_6 oder AgBF_4 findet in CH_2Cl_2 bei Temperaturen von -40°C bzw. 0°C statt. Die erhaltenen Feststoffe wurden in Acetonitril gelöst und das durch die Oxidation des Liganden entstandene fein verteilte elementare Silber wurde mittels Zentrifugation abgetrennt. Durch Einengen einer Acetonitrillösung bzw. einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle an $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (**30**) und $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (**31**) erhalten werden. Die Molekülstrukturen von **30** und **31** sind in Abbildung 3.3.2 und 3.3.3 zu sehen. Die wichtigsten strukturellen Parameter der beiden Verbindungen sind in den Tabellen 3.3.1 und 3.3.2 aufgeführt.

30 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ und **31** kristallisiert mit zwei Molekülen Acetonitril ebenfalls monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$.

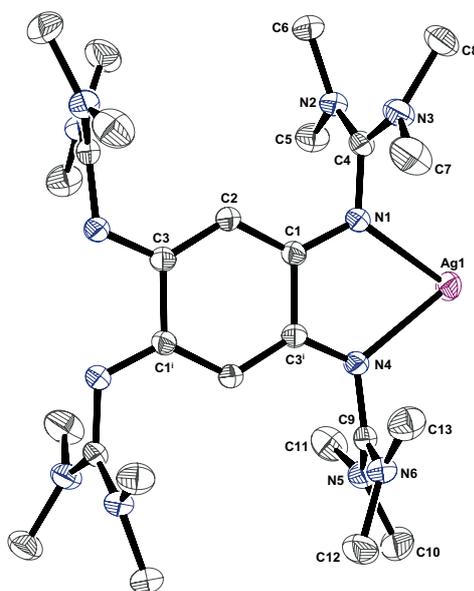


Abbildung 3.3.2. Molekülstruktur der monomeren Einheit von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (**30**) im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und die PF_6^- Ionen werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Abstand zwischen den zwei Silberatomen beträgt in **30** $8.5873(40)$ Å und in **31** $8.5725(15)$ Å. Diese sind somit kürzer als die $\text{Ag}^{\text{I}}-\text{Ag}^{\text{I}}$ -Abstände in den dinuklearen Silberkomplexen **21** ($8.6663(13)$ Å) oder **26** ($8.8199(16)$ Å) in denen der Ligand **LI** ebenfalls zweifach oxidiert vorliegt. Die Silberatome sind verzerrt tetraedrisch an die Stickstoffatome des Liganden koordiniert. Das Silberatom ragt dabei in **30** um $-0.1408(2)$ Å und in **31** um $0.2898(2)$ Å aus der Ringebene heraus. Der Bindungsabstand $\text{Ag}-\text{N}1$ in **30** ist mit $2.3180(19)$ Å 0.025 Å länger als die $\text{Ag}-\text{N}4$ -Bindung ($2.293(2)$ Å). Die Bindungsabstände $\text{Ag}1-\text{N}1$ bzw. $\text{N}7-\text{Ag}1^{\text{I}}$ in **31** sind mit $2.3300(12)$ Å bzw. $2.3518(12)$ Å länger als die vergleichbaren Abstände in **30**. Dagegen sind die Abstände $\text{Ag}1-\text{N}4$ ($2.2905(12)$ Å) und $\text{N}10-\text{Ag}1^{\text{I}}$ ($2.2679(12)$ Å) denen in **30** ähnlich. Die Winkel zwischen $\text{N}1-\text{Ag}-\text{N}4$ (und $\text{N}7-\text{Ag}^{\text{I}}-\text{N}10$ in **31**) sind sich mit $70.45(7)^\circ$ in **30** und $70.167(7)^\circ$ ($70.086(7)^\circ$) in **31** sehr ähnlich, da sie durch den Bisswinkel des Guanidinliganden vorgegeben sind. Weitaus größer ist die Abweichung der Winkel $\text{N}1-\text{Ag}1-\text{N}1^{\text{I}}$ in **30** bzw. $\text{N}1-\text{Ag}1-\text{N}7^{\text{I}}$ in **31** mit $135.526(18)^\circ$ bzw. $120.481(9)^\circ$. Ebenso weichen die Winkel $\text{N}4-\text{Ag}1-\text{N}4^{\text{I}}$ in **30** mit $141.400(16)^\circ$ und $\text{N}4-\text{Ag}1-\text{N}10^{\text{I}}$ in **31** mit $122.551(9)^\circ$ stark voneinander ab. Dies lässt sich

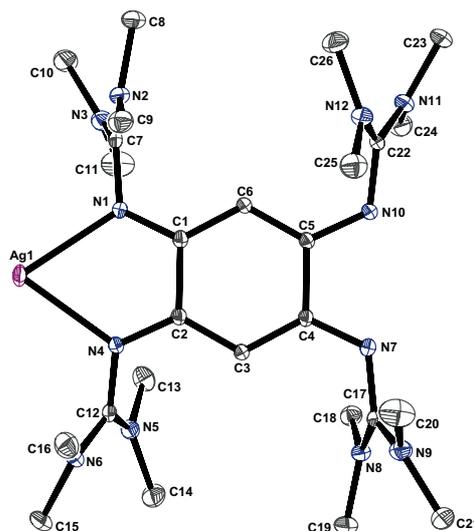


Abbildung 3.3.3. Molekülstruktur der monomeren Einheit von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (**31**) im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, PF_6^- -Ionen und die kokristallisierten CH_3CN -Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.3.1. Ausgewählte Bindungsabstände von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (**30**) und $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (**31**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Bezeichnung der Atome erfolgt für **30** nach Abbildung 3.3.2 und für **31** nach Abbildung 3.3.3.)

Atome	Abstand / Å		
	30 <i>exp.</i>	31 <i>exp.</i>	<i>theor.</i> ^a
Ag1–N1 (Ag1–N1 / N7–Ag1 ⁱ) ^b	2.3180(19)	2.3300(12) / 2.3518(12)	2.514 / 2.517
Ag1–N4 (Ag1–N4 / N10–Ag1 ⁱ)	2.293(2)	2.2905(12) / 2.2679(12)	2.442 / 2.440
N1–C1 (N1–C1 / N7–C4)	1.324(3)	1.3223(16) / 1.3264(16)	1.355 / 1.355
N4–C3 ⁱ (N4–C2 / N10–C5)	1.332(3)	1.3322(16) / 1.3364(16)	1.361 / 1.361
N1–C4 (N1–C7 / N7–C17)	1.386(3)	1.3908(18) / 1.3861(18)	1.361 / 1.362
N4–C9 (N4–C12 / N10–C22)	1.387(3)	1.3764(18) / 1.3717(18)	1.357 / 1.358
N2–C4 (N2–C7 / N8–C17)	1.328(3)	1.3299(19) / 1.3353(19)	1.360 / 1.360
N3–C4 (N3–C7 / N9–C17)	1.329(3)	1.3292(19) / 1.3287(19)	1.351 / 1.351
N5–C9 (N5–C12 / N11–C22)	1.322(3)	1.3445(18) / 1.3316(19)	1.361 / 1.352
N6–C9 (N6–C12 / N12–C22)	1.332(3)	1.3292(18) / 1.3435(19)	1.353 / 1.361
C1–C2 (C1–C6 / C3–C4)	1.403(3)	1.3987(18) / 1.4010(18)	1.395 / 1.395
C1–C3 ⁱ (C1–C2 / C4–C5)	1.503(3)	1.5059(19) / 1.5060(19)	1.511 / 1.511
C2–C3 (C2–C3 / C5–C6)	1.394(3)	1.3936(17) / 1.3868(17)	1.391 / 1.390
Ag1–Ag1 ⁱ	8.5873(40)	8.5725(15)	
$d_{(\text{out-of-plane})}^c$	–0.1408(2)	0.2898(2)	0.218 / 0.215

^a für $[\text{LI}-\text{Ag}-\text{LI}]^{5+}$

^bIn Klammern sind die Bindungen für **31** angegeben.

^cAbstand des Ag1-Atoms zur Ringebene

Tabelle 3.3.2. Ausgewählte Winkel von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (**30**) und $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (**31**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Bezeichnung der Atome erfolgt für **30** nach Abbildung 3.3.2 und für **31** nach Abbildung 3.3.3.)

Atome	Winkel / °		
	30 <i>exp.</i>	31 <i>exp.</i>	<i>theor.</i> ^a
N1–C1–C2 ⁱ –N4 (N1–C1–C2–N4 / N7–C4–C5–N10) ^b	–6.558(37)	–4.850(23) / 5.700(23)	4.15 / 4.14
$\angle A^c$	75.84	63.58	60.03
N4–Ag1–N1 (N1–Ag1–N4 / N7–Ag1–N10)	70.545(12)	70.167(7) // 70.086(7)	67.70 / 67.68
N1–Ag1–N1 ⁱ (N1–Ag1–N7 ⁱ)	135.526(18)	120.481(9)	123.19
N4–Ag1–N4 ⁱ (N4–Ag1–N10 ⁱ)	141.400(16)	122.551(9)	127.72
N1–Ag1–N4 ⁱ (N1–Ag1–N10 ⁱ / N4–Ag–N7 ⁱ)	125.678(16)	146.184(10) / 143.334(9)	143.09 / 143.09
C1–N1–C4 (C1–N1–C7 / C4–N7–C17)	118.80(18)	120.322(15) / 120.890(15)	120.51 / 120.53
C3 ⁱ –N4–C9 (C2–N4–C12 / C5–N10–C22)	116.76(18)	120.146(15) / 119.005(15)	120.23 / 120.22
N2–C4–N3 (N2–C7–N3 / N8–C17–N9)	122.348(23)	123.806(17) / 123.724(17)	119.46 / 119.46
N5–C9–N6 (N5–C12–N6 / N11–C22–N12)	122.894(22)	122.271(18) / 122.221(18)	119.01 / 119.01
C2–C1–C3 ⁱ (C2–C1–C6 / C3–C4–C5)	118.86(19)	119.063(14) / 119.183(14)	119.18 / 119.18
C3–C2–C1 (C2–C3–C4 / C1–C6–C5)	122.37(19)	121.771(15) / 122.177(15)	123.64 / 123.64
C2–C3–C1 ⁱ (C1–C2–C3 / C4–C5–C6)	118.74(18)	118.909(14) / 118.880(14)	118.61 / 118.61
C2–C1–C3 ⁱ –C3 ⁱ (C3–C2–C1–C6 / C3–C4–C5–C6)	–1.382(38)	0.051(24) / 1.142(24)	10.97 / 10.96

^afür $[\text{LI–Ag–LI}]^{5+}$

^bIn Klammern sind die Winkel für **31** angegeben.

^cfür **30**: $\angle A = (\text{N1–Ag1–N4}, \text{N1}^i\text{–Ag1–N4}^i)$; für **31** und *theor.*: $\angle A = (\text{N1–Ag1–N4}, \text{N7}^i\text{–Ag1–N10}^i)$

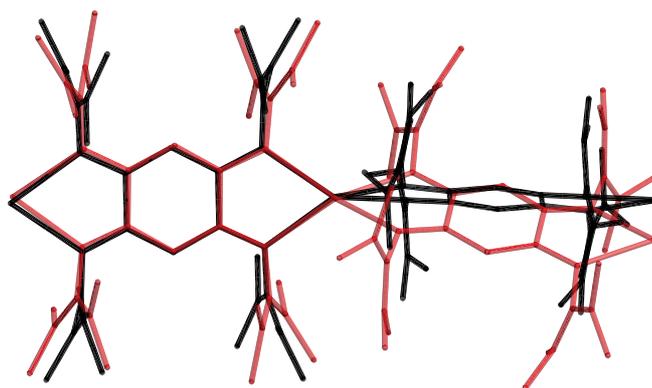


Abbildung 3.3.4. Struktureller Vergleich zwischen den Koordinationspolymeren **30** (*schwarz*) und **31** (*rot*).

auch für die Winkel N1-Ag1-N4^i ($125.678(16)^\circ$) in **30** und N1-Ag1-N10^i ($146.184(10)^\circ$) bzw. N4-Ag-N7^i ($143.334(9)^\circ$) in **31** feststellen. Es zeigt sich, dass obwohl sich die polymeren Ketten durch ihre chemische Zusammensetzung nicht unterscheiden, doch starke strukturelle Unterschiede bei der Verknüpfung der monomeren Einheiten gegeben sind. So misst der Winkel zwischen der N1-Ag1-N4 - und $\text{N1}^i\text{-Ag1-N4}^i$ -Ebene in **30** 75.84° und der Winkel zwischen der N1-Ag1-N4 - und $\text{N7}^i\text{-Ag1-N10}^i$ -Ebene in **31** 63.58° . Das von B. Eberle synthetisierte Koordinationspolymer $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{SbF}_6)_3\}_n$ zeigt mit 87.58° einen größeren Winkel zwischen den N1-Ag1-N1^i - und $\text{N1}^{ii}\text{-Ag1-N1}^{iii}$ -Ebenen.^[298] Somit lässt sich ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der Anionengröße und Größe des zwischen den Stickstoff-Silber-Stickstoff-Ebenen aufgespannt Winkels ableiten und es gilt $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^-$. Die Abweichung dieser Winkel von einem 90° -Winkel könnte wichtig für die elektronischen Eigenschaften des Materials sein und wird nicht durch den sterischen Anspruch der Guanidingruppen verursacht, da durch die Bisguanidinverbindung **Ixxv** mit einem Winkel von 91.1° zwischen den N1-Ag1-N4 - und N3-Ag-N4 -Ebenen^[201] ein Beispiel bekannt ist, indem näherungsweise ein 90° -Winkel realisiert werden konnte. Die Abweichungen dieser Winkel von **30** und **31** sprechen für eine relativ flache Potential-Energie-Kurve für Winkeländerungen. In Abbildung 3.3.4 sind Ausschnitte der kationischen Ketten **30** (*schwarz*) und **31** (*rot*) übereinandergelegt um die strukturellen Unterschiede zu verdeutlichen.

Der Ligand **LI** liegt in beiden Verbindungen in zweifach oxidiert Form vor. Dies ist an den Bindungslängen im Ring gut zu sehen. In **30** ist die C1-C3^i -Bindung mit $1.503(3) \text{ \AA}$ länger als die Bindungen C1-C2 und C2-C3 mit $1.403(3) \text{ \AA}$ und $1.394(3) \text{ \AA}$. Dies steht mit dem Modell einer zweier Bisguanidin-Allyl-Kationen, die durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind, in gutem Einklang. Auch in **31** finden sich für die Bindungen ähnliche Verhältnisse. So entsprechen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen C1-C2 und C4-C5 mit $1.5059(19) \text{ \AA}$ und $1.5060(19) \text{ \AA}$ einer Einfachbindung und sind deutlich länger als die restlichen Bindungen im Ring, die eine durchschnittliche Bindungslänge von 1.395 \AA besitzen. Der Ring ist in beiden Verbindungen beinahe planar was durch den Diederwinkel $\text{C2-C1-C3}^i\text{-C3}^i$ von $-1.382(38)^\circ$ in **30** und die Diederwinkel C3-C2-C1-C6 und C3-C4-C5-C6 von $0.051(24)^\circ$ und $1.142(24)^\circ$ in **31** zu sehen ist. In **30** ist die C1-N1 -Bindung ($1.324(3) \text{ \AA}$) etwas kürzer als die C3-N4^i -Bindung ($1.332(3) \text{ \AA}$). Dieses Verhalten findet man auch in **31** mit $1.3223(16) \text{ \AA}$ (N7-C4 : $1.3264(16) \text{ \AA}$) und $1.3322(16) \text{ \AA}$ (N10-C5 :

1.3364(16) Å) bei den N1–C1- und N4–C2-Bindung wieder. Die Bindungen N1–C4 und N4–C9 in **30** bzw. N1–C7, N7–C17, N4–C12 und N10–C22 in **31** sind mit 1.386(3) Å und 1.387(3) Å bzw. 1.3908(18) Å, 1.3861(18) Å, 1.3764(18) Å und 1.3717(18) Å in etwa vergleichbar mit den Bindungslängen in anderen Komplexen in denen **LI** als Dikation vorliegt. Auch die Bindungen des Kohlenstoffatoms zum Aminstickstoff mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.328 Å in **30** und 1.334 Å in **31** ähneln denen in Komplexen mit einem LI^{2+} -Kation, wobei in **31** die Bindungen minimal länger sind als in **30**.

In Abbildung 3.3.5 ist die Anordnung der eindimensionalen polymeren Ketten und der Anionen von **30** (*oben*) und **31** (*unten*) zu sehen. In beiden Verbindungen Verlaufen die Ketten kollinear und die Anionen umhüllen die kationischen Stränge wie eine „Isolationsschicht“. In **30** ist die benachbarte Kette um 90° zur Kettenachse verdreht. Auch in **31** sind die polymeren Ketten phasenverschoben, wobei aber der kürzeste Silber-Silber-Abstand zwischen den Kettensträngen nicht mit dem kürzesten Ketten-Ketten-Abstand übereinstimmt.

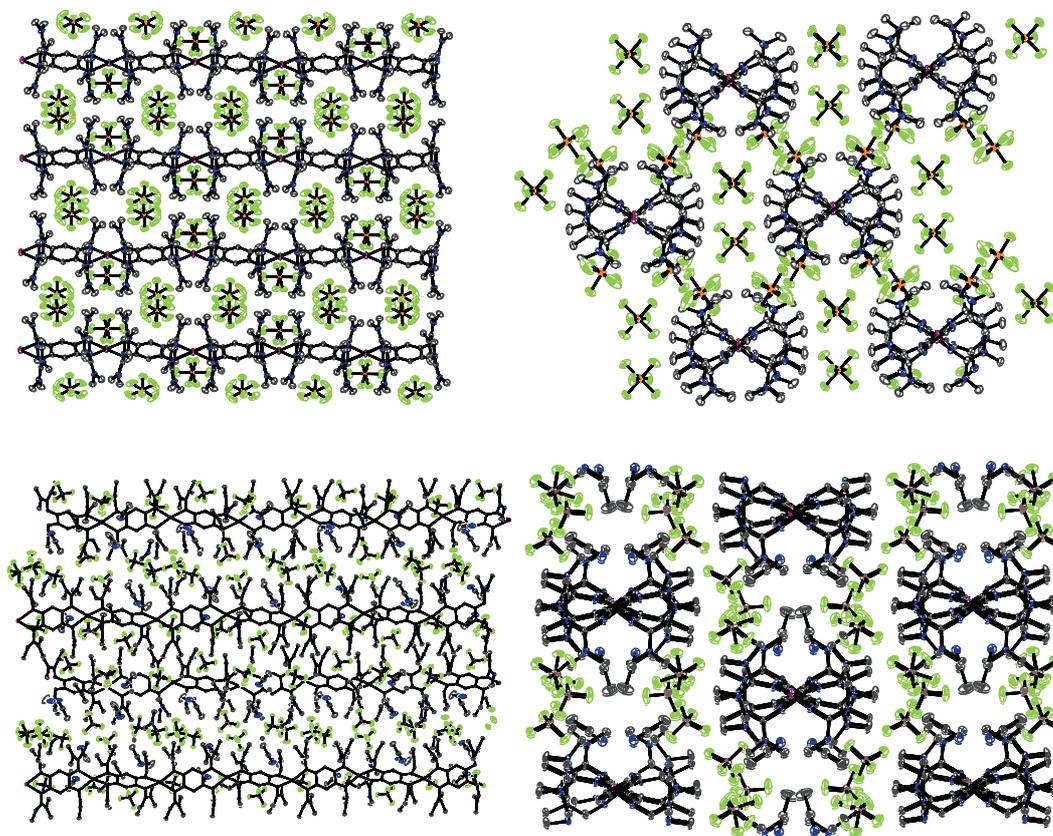


Abbildung 3.3.5. Anordnung der eindimensionalen polymeren Ketten und der Anionen von **30** (*oben*) und **31** (*unten*) im Kristall.

In Abbildung 3.3.6 sind die XPS-Daten* für **30** in den Regionen Ag 3d, N 1s, F 1s und P 2p abgebildet. Das Ag 3d-Spektrum zeigt ein charakteristisches Ag $3d_{5/2, 3/2}$ -Dublett (Verhältnis 3:2) mit $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ Komponenten bei Bindungsenergien (BEs) von 369.5 und 374.9 eV. Demnach liegt in Verbindung **30** Silber in der Oxidationsstufe +I vor. Das Ag $3d_{5/2}$ -Signal befindet sich knapp oberhalb des für Silber(I) typischen BEs-Bereich von 367.6–368.6 eV.^[299] Obwohl die gemessenen Bindungsenergien etwas höher sind, gibt es keinen

*X-ray photoelectron spectroscopy

klaren Beweis für einen signifikanten Metall-Ligand Ladungstransfer. Das N 1s-Signal zeigt eine asymmetrische Erscheinung, welche leicht in zwei Peaks bei BE von 400.0 eV und 401.6 eV aufgetrennt werden kann. Solche Doppelpeakstrukturen können durch das Vorliegen von chemisch verschiedenen Stickstoffatomen, wie hier durch die Amin- und die Iminstickstoffe, entstehen. Diese beiden Peaks sollten in einem Verhältnis von 2:1 vorliegen. Dies wird auch in der Messung beobachtet (Abb. 3.3.6, links, oben). In Anbetracht des Verhältnisses der Intensitäten und der Position der BE der beiden Komponente, kann dem Iminstickstoff der Peak bei 400.0 eV zugeordnet werden. Der Peak bei 401.6 eV stammt von den Stickstoffen der Amineinheit. Die gemessenen Stickstoff-BEs sind vergleichbar mit denen in $[(\text{LI})(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2)_n$ (400.5 und 402.2 eV).^[14] Das F 1s-Signal erscheint bei einer BE von 688.6 eV und das P 2p-Signal bei einer BE von 139.0 eV. Diese Bindungsenergien befinden sich etwas oberhalb des Bereiches der typischen BEs des PF_6^- -Ions (F 1s: 687.5–686.1, P 2p: 137.5–136.2).^[300] Bei der Elektropolymerisation von *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]$ (mit vpy = 4-Vinylpyridin) an Nd-Fe-B-Magneten oder Platin dient eine 0.1 mol L^{-1} Lösung von $(\text{N}(\text{Bu})_4)(\text{PF}_6)$ in einem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (4:1) als Elektrolyt. Dabei wird das Hexafluorophosphat-Anion als Gegenion in den polymeren Film eingebaut. In XPS-Experimenten wurde der F 1s-Peak bei einer BE von 689.4 eV detektiert.^[301] Dieser Wert liegt wiederum etwas höher als der für **30** bestimmte.

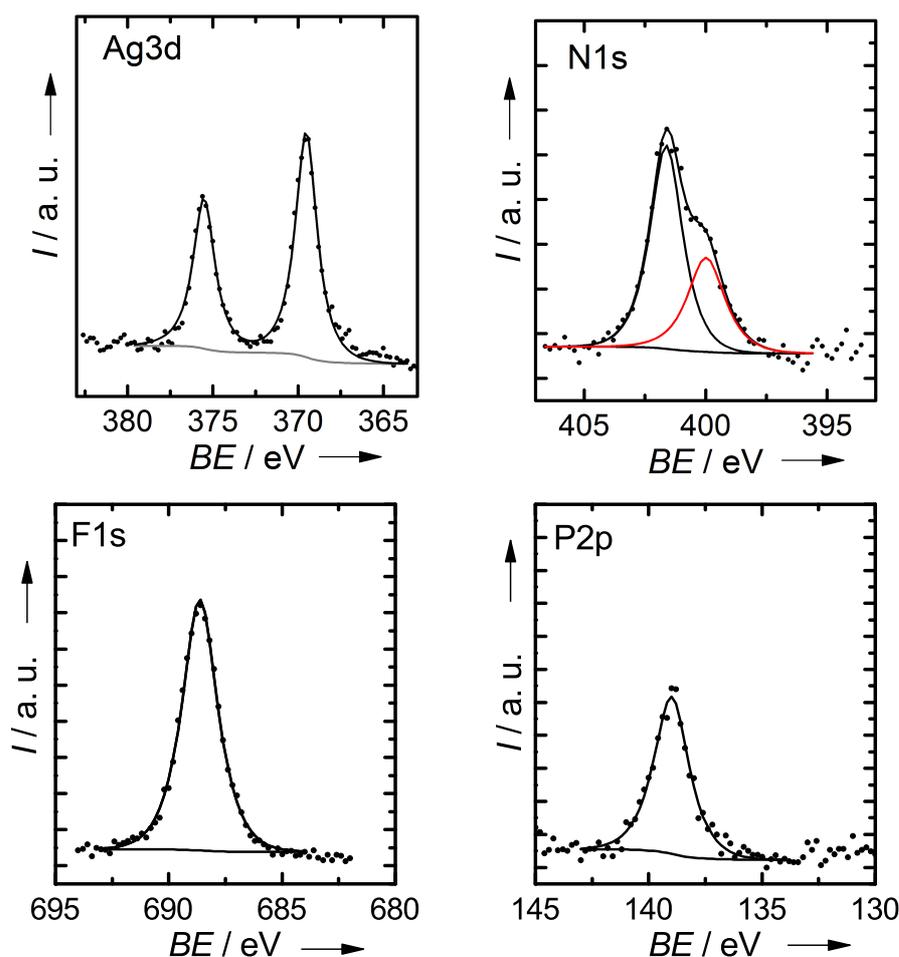


Abbildung 3.3.6. XPS-Spektren von **30** (Mg- K_{α} -Strahlung, 250 W).

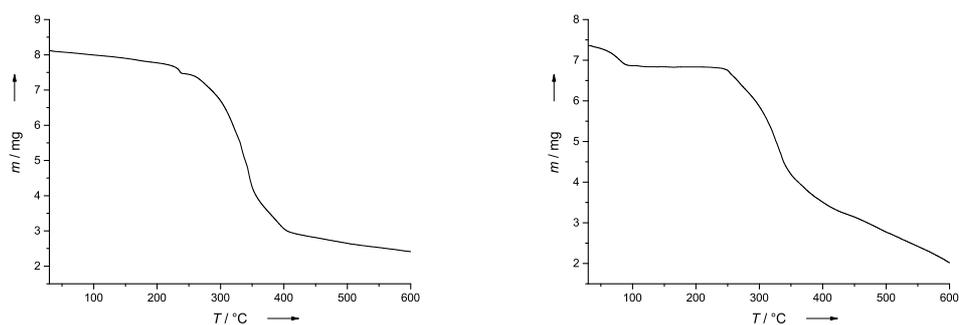


Abbildung 3.3.7. TG-Kurve von **30** und **31**.

Die thermogravimetrische Untersuchung von **30** und **31** wurde im Temperaturbereich von 30–600 °C mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 3.3.7 zu sehen. **30** ist bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C stabil. Danach erfolgt ein scharfer Abfall der Kurve, wobei ein Masseverlust von 5.054 mg (62.319 %) detektiert wird. Ab einer Temperatur von 400 °C nimmt die Masse bis 600 °C relativ konstant ab. Insgesamt beträgt der Masseverlust 5.697 mg (70.697 %). Es bleiben 2.413 mg eines dunklen Feststoffes mit einer C,H,N-Zusammensetzung von C 38.21 %, H 2.91 % und N 18.61 zurück. Eine massenspektrometrische Untersuchung dieses Feststoffes gelang nicht. Auch **31** ist, wie man der TG-Kurve entnehmen kann, bis ca. 250 °C stabil. Die Massenabnahme bis zu einer Temperatur von 100 °C erfolgt durch den Verlust des kokristallisierten Lösungsmittels CH₃CN. Auch hier erhält man nach einem Erhitzen auf 600 °C einen schwarzen unlöslichen Feststoff.

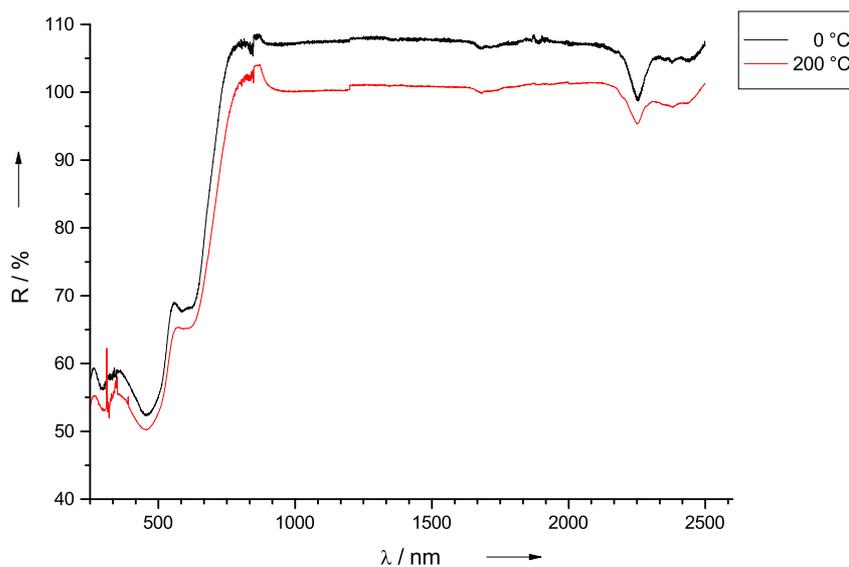


Abbildung 3.3.8. Feststoff-UV-Vis von **30** bei 0 und 200 °C in BaSO₄.

Die Aufnahme eines UV/Vis-Feststoff-Spektrums von **30** erfolgte in einer BaSO₄-Matrix. **30** absorbiert in weiten Teilen des sichtbaren Bereichs und besitzt Absorptionsmaxima bei ca. 290 (schwach), 460 und 610 nm. Die Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Jedoch ist wie in Abbildung 3.3.8 zu sehen kein signifikanter Temperatureffekt im Messbereich von 0–200 °C zu beobachten.

Die elektrische Leitfähigkeit von **30** wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Johannes Beck von Norbert Wagner durchgeführt.^[201] Der Widerstand R , aufgetragen gegen die Temperatur im Bereich von 400–480 K, ist in Abbildung 3.3.9 (oben) gezeigt und fällt hier in einer für einen Halbleiter charakteristischen Weise. Bei Raumtemperatur zeigt das Polymer das Verhalten eines Isolators mit einer sehr niedrigen spezifischen Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$. Die spezifische Leitfähigkeit steigt beim Heizen erheblich an und erreicht bei 480 K $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Der Arrhenius-Plot (Abbildung 3.3.9, unten) zeigt die lineare Beziehung zwischen $\ln R$ und T^{-1} im Temperaturbereich zwischen 450 und 390 K. Für diesen Verlauf konnte die Bandlücke auf etwa 3 eV abgeschätzt werden. Die Abwesenheit einer Bandstruktur in den optischen Spektren spricht für einen indirekten Bandlücken-Halbleiter.

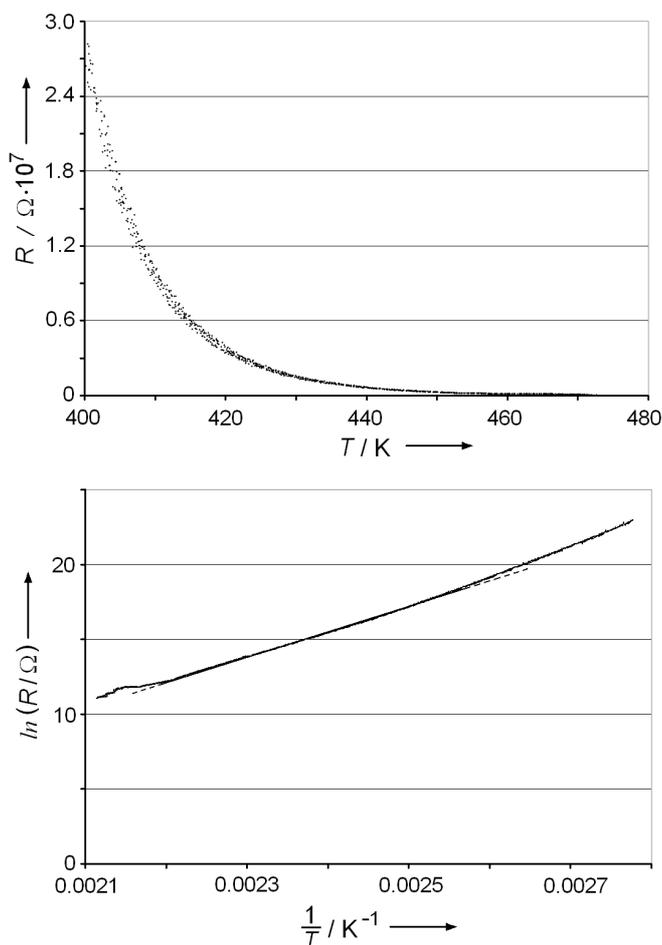


Abbildung 3.3.9. Widerstand R des Feststoffes **30** in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 400–480 K (oben) und der korrespondierende Arrhenius-Plot (unten) aus dem die Bandlücke mit ca. 3 eV abgeschätzt werden kann.

Zum Vergleich mit den experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien wurde die elektronische Struktur von **30** von Thomas Bredow theoretisch untersucht.^[201] Zur quantenchemischen Betrachtung der Bandlücke wurden periodische DFT-Rechnungen mit Hilfe des Programmpaketes CRYSTAL09^[302] durchgeführt. Wie auch in anderen Systemen wurde die DFT-Hartree-Fock Hybrid-Methode PW1PW^[303] für die Berechnung der Bandstruktur gewählt. In vorangegangenen Berechnungen zeigte sich, dass mit PW1PW die experimentell ermittelte fundamentale Bandlücke mit einem Fehler von weniger als 0.5 eV^[304] reproduzierbar ist. Für die leichteren Elemente wie H, C, N, F, P wurde der Def2-TZVP^[305]-Basissatz und für die Elemente I, Cu und Ag der *triple-zeta valence*-Basissatz mit dem dazugehörigen relativistischen 28-Elektronen-Pseudopotential (ECP28MWB)^[306] gewählt. Die Genauigkeit der Integration wurde um Faktor 10 zu den Standardeinstellungen erhöht. Die irreduzible Brillouinzone wurde mit \vec{k} -Punkten eines normalen 4x4 Monkhorst-Pack-Schema aufgesetzt. In vorangegangenen Schritten wurde die Lage der Wasserstoffatome mit PW1PW optimiert damit Artefakte wegen der bekannten Grenzen der Röntgenstrukturanalyse für die Bestimmung der Wasserstofflage verhindert werden konnten. In diesen Rechnungen wurden die Gitterparameter an den experimentell erhaltenen Werten festgelegt.

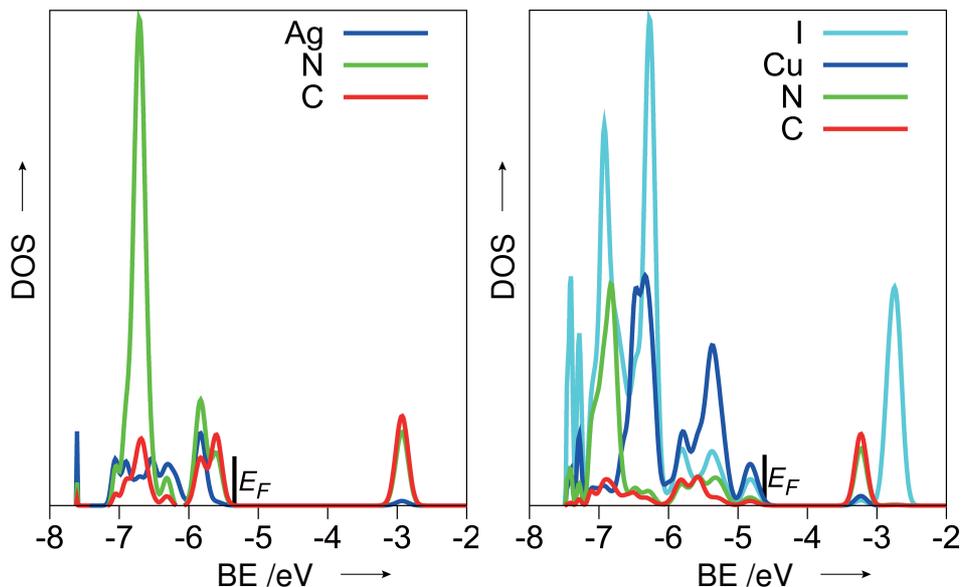


Abbildung 3.3.10. Berechnete Zustandsdichte für **30** und $\{[\text{LI}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ mit PW1PW. Die Bindungsenergie (eV) ist in Bezug auf das Vakuumniveau angegeben. Die Energie der höchsten besetzten Valenz ist mit E_F markiert.

Zunächst wurde eine theoretische Untersuchung der elektronischen Struktur der bereits in Kapitel 2.4 vorgestellten indirekten Halbleiters $\{[\text{LI}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ (**1xxxv**)^[14] vorgenommen. Die höchste besetzte Ebene von **1xxxv** (ca. -4.7 eV) wird von den Kupfer- und Iod-Orbitalbeiträgen dominiert, während der Boden des Leitungsbandes (bei -3.2 eV) hauptsächlich aus den π^* -Orbitalen des aromatischen Ringssystems besteht. Beiträge von den Atomen der Seitenketten zu den Grenzorbitalen sind vernachlässigbar. Die elektronische Leitung würde daher mit einem „hüpfen“ der Elektronen von den Kupferatomen zu dem benzolähnlichen Ring des Polymers korrespondieren. Die berechnete fundamentale Bandlücke beträgt 1.49 eV und ist damit etwas höher als die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie von 1.2 eV.

Im Gegensatz zu $\{[(\text{LI})(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ besteht das obere Valenzband von **30** nicht aus den Orbitalen des Übergangsmetalls (bei -5.5 eV). Eine starke Hybridisierung der Ag 4d- und N2sp-Orbitale führt zu einer Absenkung der Ebene (gelegen bei -5.9 eV). Die Kristallorbitale nahe an der oberen Kante des Valenzbandes und am Boden des Leitungsbandes (bei -2.9 eV) sind eine Linearkombination aus C- und N-Orbitalen der Polymerkette. Entsprechend der berechneten elektronischen Struktur erfolgt die Leitung hauptsächlich entlang dieser Ketten. Die fundamentale Bandlücke beträgt 2.57 eV und ist damit um 0.4 eV kleiner als die gemessene Aktivierungsenergie von 3 eV.

Die Singulett-Triplett-Differenz (Abb. 3.3.11) wurde mit *Single Point*-Rechnungen bestimmt. Die Rechnungen zeigten eine Differenz von 194 kJ mol $^{-1}$ zugunsten des Singulett-Zustandes. Die Spindichte im Triplett-Zustand ist eher an den Stickstoff- als an den Silberatomen lokalisiert. Daher ist die Oxidationsstufe des Silbers sowohl im energetisch niedrigsten Triplett-Zustand als auch im Singulett-Zustand +I.

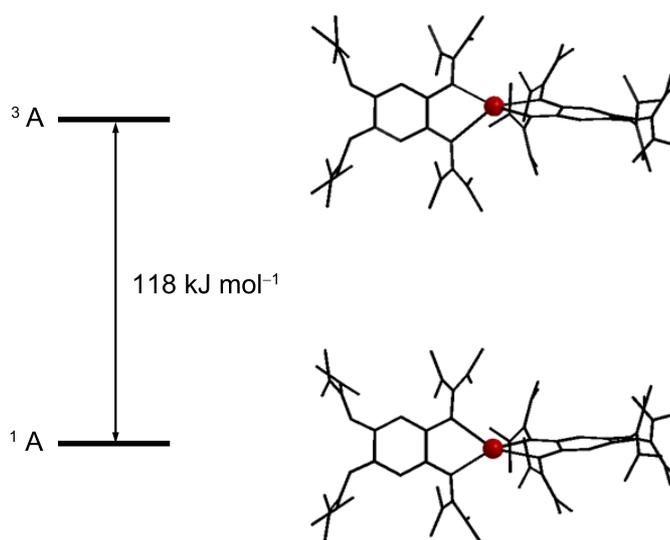


Abbildung 3.3.11. Berechnete Struktur von $[(\text{LI})-\text{Ag}-(\text{LI})]^{5+}$ im elektronischen Singulett und Triplett-Zustand und ihre relative Energie.

Bei der Darstellung von **30** konnte als Nebenprodukt das Salz $(\text{LI})\text{H}_4(\text{PF}_6)_2(\text{PF}_4)_2$ (**32**) isoliert werden. Hierbei wurde der Ligand **LI** vierfach protoniert. Als Anionen fungieren je zwei Moleküle PF_6^- und PF_4^- . Es erfolgt bei der Reaktion eine partielle Reduktion des Phosphor(V) zu Phosphor(III). Eine Zersetzung von PF_6^- in Gegenwart von H_2O oder Säuren unter Bildung von HF ist in der Literatur bekannt.^[307] Es konnten als Zersetzungsprodukte HPO_4^{2-} , Di- und Monofluorophosphate sowie $\text{PF}_3(\text{OH})_3^-$ identifiziert werden.^[308] Eine Ausbildung von PF_4^- -Anionen ist auf diesem Wege bisher nicht beschrieben. **32** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **32** ist in Abbildung 3.3.12 dargestellt und die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.3.3 aufgeführt.

Die Bindungslängen und -winkel in **32** sind den bereits diskutierten strukturellen Parametern des Salzes $(\text{LI})\text{H}_4(\text{SO}_4)_2$ (**20**), das in Kapitel 3.2.1 vorgestellt wurde, sehr ähnlich. Lediglich die N6–C9-Bindung ist mit einer Länge von $1.341(2)$ Å ca. 10 pm länger als die vergleichbare in **20**. Auch der N1...N4-Abstand ist mit 2.7757 Å größer als der in **20**. Ebenso ergeben sich bei den Diederwinkeln N1–C1–C2–N4 mit $9.336(64)^\circ$ und C3–C2–C1–C3ⁱ mit $0.652(66)^\circ$ größere Abweichungen zu **20** (N1–C1–C2–N4: $-4.516(20)^\circ$ und

C3–C2–C1–C3ⁱ: 0.904(21)°. Die Winkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 sind mit 125.573(35)° und 125.218(41)° sehr ähnlich, während in **20** die Winkel um ca. 3° voneinander abweichen. Dagegen weichen in **32** die Winkel N2–C4–N3 und N5–C9–C6 mit 122.271° und 120.926° leicht voneinander ab, während sie in **20** mit 121.394(12)° und 121.086(14)° recht ähnlich sind.

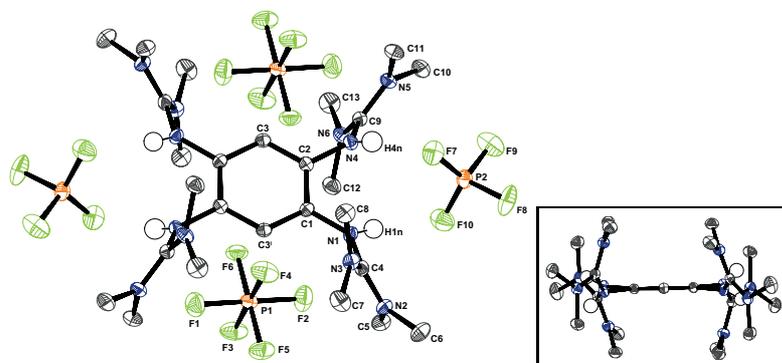


Abbildung 3.3.12. Molekülstruktur von (LI)H₄(PF₆)₂(PF₄)₂ (**32**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Darstellung der Wasserstoffatome der protonierten Guanidineinheit erfolgt in Kugelradien. Die restlichen Wasserstoffatome und kokristallisierten CH₃CN-Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.3.3. Ausgewählte strukturelle Parameter von (LI)H₄(PF₆)₂(PF₄)₂ (**32**) bei 100 K. (Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 3.3.12.)

Atome	Abstand / Å <i>exp.</i>	Atome	Winkel / ° <i>exp.</i>
N1–C1	1.403(2)	N1–C1–C2–N4	9.336(64)
N4–C2	1.420(2)		
N1–C4	1.358(2)	C1–N1–C4	125.573(35)
N1–H1N	0.88(3)	C2–N4–C9	125.218(41)
N4–H4N	0.82(3)		
N4–C9	1.352(2)	N2–C4–N3	122.271(41)
N2–C4	1.333(3)	N5–C9–N6	120.926(33)
N3–C4	1.334(2)		
N5–C9	1.331(2)	C3–C2–C1	120.142(32)
N6–C9	1.341(2)	C1 ⁱ –C3–C2	120.208(44)
C1–C3 ⁱ	1.392(2)	C3 ⁱ –C1–C2	119.646(33)
C1–C2	1.405(2)		
C2–C3	1.388(2)	C3–C2–C1–C3 ⁱ	0.652(66)
N1···N4	2.7757(11)		

3.3.2 Umsetzung von AgBF_4 mit **LII** (**33**)

Die Umsetzung von **LII** mit AgBF_4 führt nicht wie im vorherigen Kapitel besprochen zu einer polymeren Kette wie in Verbindung **31**, sondern zu einem Komplex der Form $[(\text{LII})(\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2](\text{BF}_4)_4$ **33**. Hierbei wird der Ligand **LII** ebenso wie **LI** in **31** zweifach oxidiert. Allerdings erfolgt keine Koordination von zwei Guanidinliganden an das Silber(I)-Atom, sondern ein Lösungsmittelmolekül nimmt die dritte Koordinationsstelle des Metallatoms ein. Die Anionen des eingesetzten Silbersalzes fungieren wie schon in **31** als nichtkoordinierende Anionen.

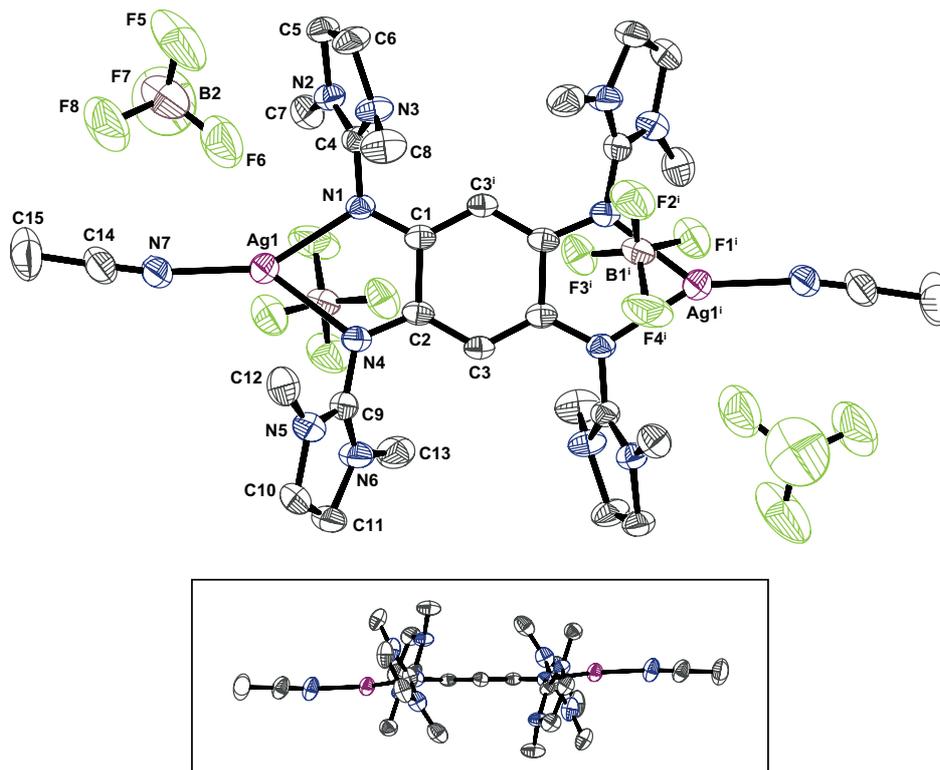


Abbildung 3.3.13. Molekülstruktur von $[(\text{LII})(\text{Ag}(\text{MeCN}))_2](\text{BF}_4)_4$ (**33**) bei 100 K im Festkörper (oben). Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierte CH_3CN -Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Molekülstruktur von **33** ist in Abbildung 3.3.13 dargestellt und die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.3.4 aufgeführt. **33** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Silberatom ist in **33** trigonal-planar koordiniert. Zwei Koordinationsstellen werden durch die Iminstickstoffe des Guanidinliganden **LII** eingenommen. Die dritte Koordinationsstelle wird durch ein CH_3CN -Molekül besetzt. Die Silberatome sind nicht in der Ringebene angeordnet, sondern das Ag1 -Atom steht $-0.1957(2)$ Å aus der Ringebene heraus. Der Silber-Silber-Abstand beträgt $8.5837(23)$ Å und ist damit annähernd vergleichbar mit dem Abstand in **30** ($8.5873(40)$ Å) und **31** ($8.5725(15)$ Å). Der Komplex ist dabei insgesamt vierfach positiv geladen. Demgegenüber stehen vier BF_4^- -Ionen. **LII** liegt in zweifach oxidierten Form vor. Dies ist vor allem an den C–C-Bindungsängen im Ring zu sehen. Die C1–C2-Bindung ist mit $1.507(5)$ Å gegenüber den Bindungen C1–C3' und C2–C3 mit $1.385(5)$ Å und $1.392(5)$ Å deutlich verlängert und entspricht einer Einfach-

bindung. Die beiden anderen Bindungslängen liegen zwischen den Werten einer typischen Einfach- bzw. Doppelbindung und weisen auf ein delokalisiertes System hin. Die Bindungswinkel der Ringkohlenstoffe liegen zwischen $122.5(3)^\circ$ und $118.4(3)^\circ$. Der Diederwinkel $C3-C2-C1-C3^i$ beträgt $0.649(531)^\circ$ und zeigt, dass der Kohlenstoffring nicht mehr planar ist. Auch die $C-N_{\text{Imin}}$ -Abstände mit $1.329(5) \text{ \AA}$ ($N1-C1$ und $N4-C2$) sind kürzer als im neutralen Liganden ($N1-C1$: $1.409(3) \text{ \AA}$; $N4-C2$: $1.355(3) \text{ \AA}$). Die Imin-Bindungen $N1-C4$ ($1.365(5) \text{ \AA}$) und $N4-C9$ ($1.366(5) \text{ \AA}$) sind hingegen um ca. 4.5 pm länger als in **22**.

Tabelle 3.3.4. Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\text{LII})(\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2](\text{BF}_4)_4$ (**33**) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)). (Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 3.3.13.)

Atome	Abstand / \AA		Atome	Winkel / $^\circ$	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i> ^a		<i>exp.</i>	<i>theor.</i> ^a
Ag1–N1	2.269(3)	2.316	N1–C1–C2–N4	2.6(5)	–9.40
Ag1–N4	2.339(3)	2.283			
Ag1–N7	2.121(4)	2.152	N1–Ag1–N7	149.36(13)	139.9
N1–C1	1.329(5)	1.408	N4–Ag1–N7	139.68(14)	145.0
N4–C2	1.329(5)	1.407	N1–Ag1–N4	70.13(11)	75.1
N1–C4	1.365(5)	1.315			
N4–C9	1.366(5)	1.322	C1–N1–C4	120.2(3)	123.5
N2–C4	1.311(5)	1.368	C2–N4–C9	123.8(3)	125.0
N3–C4	1.343(5)	1.384			
N5–C9	1.345(6)	1.366	N3–C4–N2	112.5(3)	109.0
N6–C9	1.315(6)	1.369	N5–C9–N6	112.3(4)	108.5
C1–C3 ⁱ	1.385(5)	1.407			
C1–C2	1.507(5)	1.424	C3 ⁱ –C1–C2	119.1(3)	118.8
C2–C3	1.392(5)	1.408	C3–C2–C1	118.4(3)	117.6
C5–C6	1.536(7)	1.533	C1 ⁱ –C3–C2	122.5(3)	123.6
C10–C11	1.529(8)	1.541			
N7–C14	1.129(6)	1.156	C3–C2–C1–C3 ⁱ	0.649(531)	1.71
C14–C15	1.480(8)	1.457			
Ag1 \cdots Ag1 ⁱ	8.5837(23)	8.540	N2–C5–C6–N3	3.8(4)	21.9
$d_{(\text{out-of-plane})}^b$	–0.1957(2)	0.312	N5–C10–C11–N6	–1.3(5)	–19.0

^a für $[(\text{LII})(\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]^{2+}$

^b Abstand zwischen Silberatom und der Aromatenebene

Im ^1H -NMR-Spektrum ist in CD_3CN das Singulett für Ringprotonen bei 5.17 ppm zu sehen, während die Ethylgruppen als Multiplett bei 3.68 ppm erscheinen. Bei 2.75 ppm sind die 24 Methylprotonen der Guanidineinheit zu sehen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind die beiden Signale bei -151.79 ppm ($^{10}\text{B-F}$) und -151.84 ppm ($^{11}\text{B-F}$) zu sehen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei -1.193 ppm . Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale. Dabei können die Signale bei 33.78 ppm und 48.96 ppm den Methyl- bzw. den Ethylenkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Beide Peaks sind im Vergleich zu **LII** leicht hochfeldverschoben. Die Peaks der Kohlenstoffatome des Ringssystems erscheinen bei 99.02 ppm ($\text{C}_{\text{Ring-H}}$) und 159.04 ppm (C_{Ring}). Der Peak des $\text{C}_{\text{Ring-H}}$ -Atoms erfährt eine Hochfeldverschiebung um 19.37 ppm gegenüber **LII**, während das Signal des quartären Ringkoh-

lenstoffatoms um 22.67 ppm tieffeldverschoben ist. Der Peak bei 165.87 ppm kann dem Iminkohlenstoffatom zugeordnet werden. Auch dieses Signal erfährt im Vergleich zu **LII** ($\delta = 154.24$ ppm) eine Tieffeldverschiebung.

3.3.3 [(LI)(Ag(ECO))₂CN](Ag(ECO)₂) (**34**)

Die Reaktion von Ag(ECO) mit **LI** führt nicht ausschließlich wie in Kapitel 3.2.6 beschrieben zur Bildung dinuklearer Komplexe. Durch Zugabe von fünf Äquivalenten des Silbersalzes in CH₃CN bei 0 °C wird die polymere Struktur [(**LI**)(Ag(ECO))₂CN](Ag(ECO)₂) (**34**) erhalten. Stabile Kristalle wurden aus Acetonitril in der Kälte erhalten, die sich beim Erwärmen verflüssigen. **34** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.3.14 zu sehen und die wichtigsten strukturellen Parameter sind in Tabelle 3.3.5 aufgelistet.

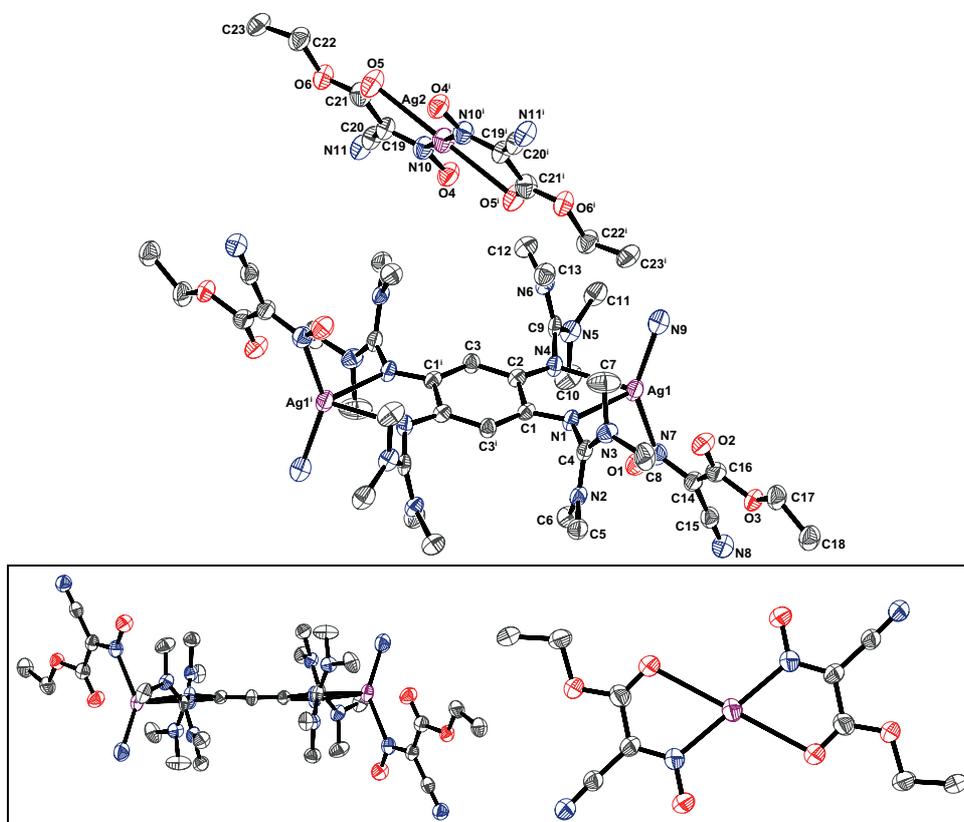


Abbildung 3.3.14. Molekülstruktur von [(**LI**)(Ag(ECO))₂CN](Ag(ECO)₂) (**34**) bei 100 K im Festkörper (*oben*). Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und kokristallisierte CH₃CN-Moleküle werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Unterschied zu quadratisch-planar koordinierten Silberkernen in Ag(ECO)⁻ liegt in der polymeren Einheit eine tetraedrische Koordination vor, wobei die Iminstickstoffe des Guanidinliganden zwei Koordinationsstellen besetzen. Daneben fungieren das Oximat ECO⁻ und CN⁻ als weitere Liganden. Hierbei ist ECO⁻ über den Iminstickstoff an den Silberkern koordiniert. Die Koordination erfolgt über das Iminstickstoffatom und das Sauerstoffatom der (Ethyl-)oxycarbonyl-Gruppe. Der Ag₂–N₁₀-Abstand beträgt 2.168(5) Å.

Tabelle 3.3.5. Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO}))_2\text{CN}](\text{Ag}(\text{ECO})_2)$ (**34**) bei 100 K. (Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 3.3.14.)

Atome	Abstand / Å <i>exp.</i>	Atome	Winkel / ° <i>exp.</i>
Ag2–N10	2.168(5)	N10–Ag2–O5	68.792(18)
Ag2–O5	2.6835(11)	N10–Ag2–N10 ⁱ	180.000
O4–N10	1.297(6)	O5–Ag2–O5 ⁱ	180.000
N10–C19	1.319(8)		
C19–C20	1.449(9)	$\angle A^a$	0.000(15)
N11–C20	1.145(8)		
C19–C21	1.478(9)	N10–C19–C21–O5	–1.034(84)
O5–C21	1.208(8)		
O6–C21	1.340(8)		
O6–C22	1.473(7)		
C22–C23	1.484(9)		
Ag1–N1	2.388(5)	N1–C1–C2–N4	–8.331(71)
Ag1–N4	2.524(5)		
Ag1–N9	2.165(6)	N7–Ag1–N9	141.610(27)
Ag1–N7	2.285(5)	N7–Ag1–O2	66.207(16)
Ag1–O2	2.8156(9)	N9–Ag1–O2	98.350(17)
O1–N7	1.292(7)	N1–Ag1–N4	65.746(17)
N7–C14	1.348(7)		
C14–C15	1.435(9)	$\angle B^b$	79.465(26)
N8–C15	1.149(8)	$\angle C^c$	78.674(21)
C14–C16	1.462(9)		
O2–C16	1.220(7)	N7–C14–C16–O2	–5.623(85)
O3–C16	1.355(7)		
O3–C17	1.431(8)		
C17–C18	1.505(9)		
N9–N9 ⁱ	1.168(11)		
N1–C1	1.321(7)		
N4–C2	1.337(7)	C4–N1–C1	122.055(34)
N1–C4	1.381(7)	C2–N4–C9	122.327(40)
N4–C9	1.385(7)		
N2–C4	1.339(8)	N2–C4–N3	121.828(48)
N3–C4	1.326(8)	N5–C9–N6	121.176(58)
N5–C9	1.327(7)		
N6–C9	1.348(7)	C3 ⁱ –C1–C2	118.293(37)
C1–C3 ⁱ	1.405(8)	C3–C2–C1	118.557(31)
C1–C2	1.515(7)	C1 ⁱ –C3–C2	123.086(42)
C2–C3	1.388(7)		
Ag1–Ag1 ⁱ	8.9624(33)	C3–C2–C1–C3 ⁱ	–2.824(73)
$d_{(\text{out-of-plane})}^d$	0.1822(6)		

^a $\angle A = (\text{N10–Ag2–O5}, \text{N10}^i\text{–Ag2–O5}^i)$ ^b $\angle B = (\text{N1–Ag1–N4}, \text{N7–Ag1–N9})$ ^c $\angle C = (\text{N1–Ag1–N4}, \text{N7–Ag1–O2})$ ^dAbstand des Ag1-Atoms zur Ringebene

Der Ag2–O5-Abstand ist mit 2.6835(11) Å deutlich größer. Die Winkel N10–Ag2–N10ⁱ und O5–Ag2–O5ⁱ betragen 180°. Der Winkel N10–Ag2–O5 ist mit 68.792° dagegen deutlich kleiner. Die Bindungslängen in den beiden ECO⁻-Ionen weichen geringfügig von jenen in Ag(ECO) ab. Die N10–C19-Bindung ist mit 1.319(8) Å annähernd vergleichbar mit der in Ag(ECO) auftretenden Bindungslänge von 1.322(5) Å^[295]. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen C19–C20, C19–C21 und C22–C23 unterscheiden sich mit 1.449(9) Å, 1.478(9) Å und 1.484(9) Å ebenfalls von den Verhältnissen in Ag(ECO) (1.423(6) Å, 1.468(6) Å, 1.501(11) Å)^[295]. Die Cyanid-Bindung N11–C20 mit 1.145 Å ist mit den 1.140(5) Å^[295] in Ag(ECO) vergleichbar. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsabstände der Estergruppe mit 1.208(8) Å (O5–C21), 1.340(8) Å (O6–C21) und 1.437(7) Å (O6–C22) unterscheiden sich ebenfalls etwas von den in Ag(ECO) vorliegenden Abständen (1.272(5) Å, 1.271(5) Å, 1.451(8) Å)^[295].

Der Silber-Silber-Abstand über die GFA-Einheit beträgt 8.9624(33) Å. Die verzerrt tetraedrisch koordinierten Silberatome liegen mit einem Abstand von 0.1822(6) Å annähernd in der Ringebene des GFA-Liganden. Die beiden Iminstickstoffatome des GFA-Liganden nehmen zwei Koordinationsstellen ein und der Oximstickstoff des ECO⁻-Anions eine weitere. Die vierte Koordinationsstelle am Silber(I)-Atom besetzt ein Cyanid-Ligand. Die röntgenkristallographisch bestimmte Molekülstruktur von **34** in Abbildung 3.3.14 zeigt aufgrund von Schwierigkeiten beim Lösen der Struktur die beiden Stickstoffatome N9 und N9ⁱ anstelle der Cyanideinheit. Die Silber-Iminstickstoff-Abstände betragen 2.388(5) Å (Ag1–N1) und 2.524(5) Å (Ag1–N4). Die Abstände des Silberatoms zum Oximstickstoffatom und dem Cyanidstickstoff sind mit 2.285(5) Å und 2.165(6) Å kürzer. Der Diederwinkel N1–C1–C2–N4 mit –8.331(71)° ist deutlich größer als in den Komplexen **26a** und **26b**. Hingegen ist der Winkel N1–Ag1–N4 mit 65.746(17)° vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in beiden Molekülstrukturen von [(LI)(Ag(ECO)₂)₂]. Der Winkel N7–Ag1–N9 ist mit 141.610(27)° im Vergleich zu **26b** deutlich aufgeweitet. Auch der Mittelwert der beiden entsprechenden Winkel in **26a** ist kleiner als in **34**.

Bei den Bindungsabständen im ECO⁻-Ion treten Unterschiede zu den Bindungslängen im Ag(ECO)₂⁻-Ion bzw. Ag(ECO) auf. Besonders die N7–C14-Bindung ist mit 1.348(7) Å 2.6 pm kürzer als die vergleichbare Bindung in Ag(ECO) und 2.9 pm kürzer als im Ag(ECO)₂⁻-Anion von **34**. Auch die Kohlenstoff-Sauerstoffbindungsabstände der Estergruppe weichen von denen in Ag(ECO) ab. Die Bindungslänge O2–C16 beträgt 1.220(7) Å und ist damit 5.2 pm kürzer als in Ag(ECO), jedoch etwas länger als im Ag(ECO)₂⁻-Ion. Die Verlängerung der O2–C16-Bindung im Vergleich zu der entsprechenden Bindung im Anion des Koordinationspolymers ist eine Folge des geringeren Bindungsabstands zwischen Sauerstoff- und Silberatom. So entspricht der Abstand Ag1–O2 2.8156(9) Å, während der Ag2–O5-Abstand mit 2.6835(11) Å signifikant verkürzt ist. Die beiden anderen Kohlenstoff-Sauerstoffabstände O3–C16 und O3–C17 mit 1.355(7) Å und 1.431(8) Å sind kürzer als in Ag(ECO).

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände im Ring betragen für C1–C3ⁱ, C2–C3 und C1–C2 1.405(8) Å, 1.388(7) Å und 1.515(7) Å. Hierbei liegen die C1–C3- bzw. C2–C3-Abstände im Mittel zwischen der Bindungslänge einer Doppel- bzw. Einfachbindung. Der C1–C2-Bindungsabstand entspricht hingegen einer Einfachbindung. Diese Bindungsabstände sind vergleichbar mit denen in den [(LI)(Ag(ECO)₂)₂]-Komplexen (**26a**, **26b**). Die Bindungswinkel C3ⁱ–C2–C1 und C3–C2–C1 sind mit 118.293(37)° bzw. 118.557(31)° etwas kleiner als der Winkel Cⁱ–C3–C2 (123.086(42)°). Der Diederwinkel C3–C2–C1–C3ⁱ mit –2.824(73)° zeigt die nicht vollständige Planarität des Rings. Auch die C_{Ring}–N_{Imin}-Abstände mit 1.321(7) Å (C1–N1) bzw. 1.337(7) Å (C2–N4) gleichen jenen in **26**. Die Iminbindungen

N1–C4 und N4–C9 besitzen eine durchschnittliche Bindungslänge von 1.383 Å. Dies entspricht etwa dem Mittel der Iminbindungen der beiden [(LI)(Ag(ECO)₂)₂]-Komplexe. Die Winkel C1–N1–C4 und C2–N4–C9 mit 122.055(32)° und 122.327(40)° sind verglichen mit den entsprechenden Daten von **26a** und **26b** schwach geweitet. Die C_{Imin}–N_{Amin}-Bindungen in **34** sind mit einem durchschnittlichen Wert von 1.335 Å ebenfalls vergleichbar mit den Abständen der C_{Imin}–N_{Amin}-Bindungen der [(LI)(Ag(ECO)₂)₂]-Komplexe.

In Abbildung 3.3.15 ist die Anordnung der eindimensionalen polymeren Ketten von [(LI)(Ag(ECO))₂CN]⁺ zu sehen.

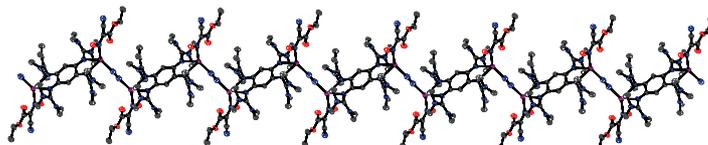


Abbildung 3.3.15. Polymerstrang von **34**.

Da die Kristalle bei Raumtemperatur nicht stabil sind, gestaltet sich die Untersuchung der Substanz schwierig. Die Synthesevorschrift ist in Anhang E.9 aufgeführt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der getrockneten Lösung zeigte im ¹H-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ vier Signale im Verhältnis 2:10:48:15. Dabei tritt ein Singulett der Ringprotonen des GFA-Liganden bei 5.11 ppm auf. Bei 4.33 ppm (*J* = 7.12 Hz) erscheint ein Quartett, das den Ethylprotonen des ECO[−]-Ions zuzuordnen ist. Die Methylprotonen von LI²⁺ zeigen ein Singulett bei 3.02 ppm. Das Signal der Methylprotonen des ECO[−]-Ions weist eine Verschiebung von 1.36 ppm (*J* = 7.12 Hz) auf. Das Verhältnis zwischen LI²⁺ und ECO[−] im NMR-Spektrum gibt das bei der Synthese verwendete stöchiometrische Verhältnis von 1:5 wieder und nicht das in **34** vorhandene Verhältnis von 1:4.

3.3.4 {[(LII)(AgNO₃)₂](NO₃)₂}_n (**35**)

Bei der Umsetzung von AgNO₃ mit LII erhält man anders als bei der Umsetzung mit LI (siehe Kapitel 3.2.2) keinen dinuklearen Komplex, sondern ein zweidimensionales Netzwerk der Form {[(LII)(AgNO₃)₂](NO₃)₂}_n (**35**). Im Vergleich zu [(LI)(Ag(NO₃)₂)₂] (**21**) erfolgt eine zusätzliche Verknüpfung über Agμ-O(NO₂)Ag-Gruppen. Dabei bilden sich miteinander vernetzte Zick-Zack-Ketten aus (Abbildung 3.3.16). Als Gegenionen fungieren in **35** zwei NO₃[−]-Ionen.

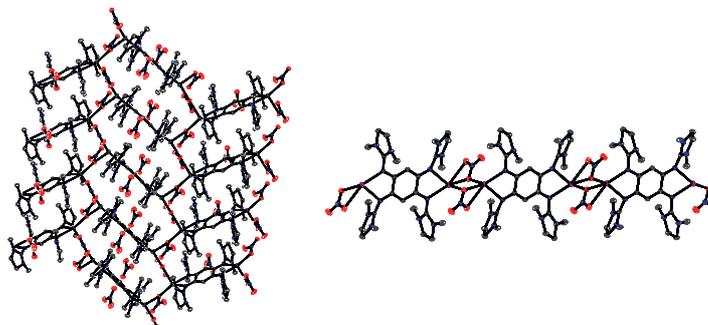


Abbildung 3.3.16. Anordnung des zweidimensionalen Koordinationspolymers **35** im Kristall.

Eine monomere Einheit des Netzwerkes ist in Abbildung 3.3.17 dargestellt. Die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.3.6 aufgeführt. $\{[(\text{LII})(\text{AgNO}_3)_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ (**35**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

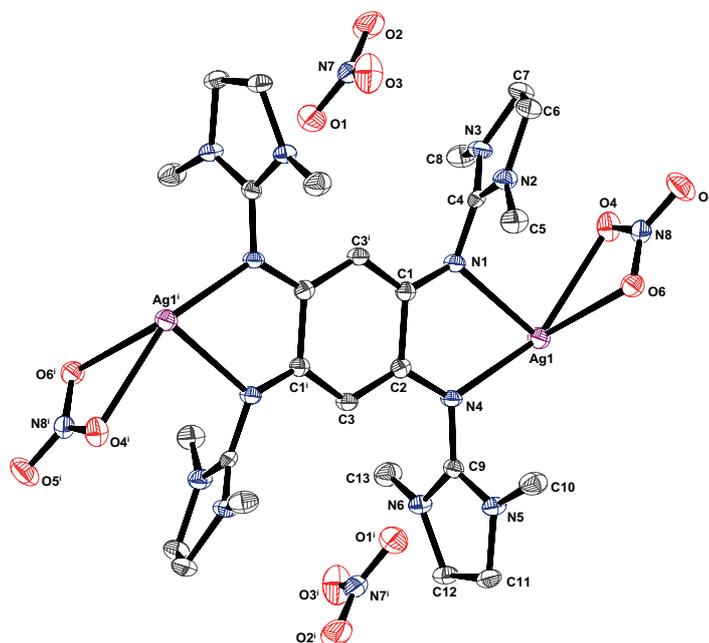


Abbildung 3.3.17. Die Monomere von $\{[(\text{LII})(\text{AgNO}_3)_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ (**35**) bei 100 K im Festkörper. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome werden zu Gunsten größerer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Silber-Silber-Abstand über die Guanidineinheit beträgt $8.6852(23)$ Å und ist damit etwas länger als der in **21**. Der Abstand zweier Silberatome über die Nitratbrücke ist dagegen mit $4.782(9)$ Å annähernd halb so groß. Das Silber-Atom liegt mit einem Abstand von $-0.2291(3)$ Å annähernd in der C_6 -Ringebeine. Die Silber-Stickstoff-Abstände Ag1-N1 und Ag1-N4 betragen $2.396(3)$ Å und $2.296(3)$ Å und sind damit vergleichbar mit denen in **21**. Dagegen sind die Silber-Sauerstoff-Abstände mit $2.589(2)$ Å (Ag1-O4), $2.324(2)$ Å (Ag1-O6^i) und $2.570(2)$ Å (Ag1-O6) größer. Der N1-Ag1-N4 -Winkel mit $68.90(9)^\circ$ ist durch den Bisswinkel des GFA vorgegeben und kleiner als der $\text{O6}^i\text{-Ag1-O6}$ -Winkel mit $100.31(3)^\circ$ und größer als der O6-Ag1-O4 -Winkel mit $49.88(7)^\circ$ der durch das Nitrat-Anion vorgegeben wird. Die Sauerstoff-Stickstoffabstände im Nitrat-Liganden betragen zwischen $1.233(3)$ und $1.287(3)$ Å.

LII liegt im Komplex als Dikation vor und die Bindungslängen C1-C2 mit $1.508(4)$ Å, C1-C3^i mit $1.388(4)$ Å und C2-C3 mit $1.404(4)$ Å im Ring sind vergleichbar mit denen in LII^{2+} -Salzen (**17**, **19**, **27** und **28**) bzw. dem Kupfer(II)-Komplex **18**. Auch die Bindungswinkel im C_6 -Ring sind vergleichbar mit denen in anderen LII^{2+} -Verbindungen. Der Diederwinkel C3-C2-C1-C3^i mit $3.263(403)^\circ$ zeigt, dass der Kohlenstoffring nicht vollständig planar ist. Der N1-C1 - bzw. N4-C2 -Abstand in **35** beträgt $1.335(4)$ Å bzw. $1.320(4)$ Å. Die Winkel C1-N1-C4 und C2-N4-C9 mit jeweils $120.3(3)^\circ$ sind kleiner als die vergleichbaren Winkel in den LII^{2+} -Salzen und etwa genauso groß wie im dinuklearen Kupfer(II)-Komplex **18**. Die Iminbindung ist mit $1.358(4)$ Å (N1-C4) bzw. $1.374(4)$ Å (N4-C9) länger als in **LII** was ebenso auf die Oxidation des GFA-Liganden hindeutet. Die Bindungen N2-C4 ($1.331(4)$ Å), N3-C4 ($1.328(4)$ Å), N5-C9 ($1.313(4)$ Å) und N6-C9 ($1.334(4)$ Å)

Tabelle 3.3.6. Ausgewählte strukturelle Parameter von $\{[(\text{LII})(\text{AgNO}_3)_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ (**35**) bei 100 K. (Die Bezeichnung der Atome erfolgt nach Abbildung 3.3.17.)

Atome	Abstand / Å <i>exp.</i>	Atome	Winkel / ° <i>exp.</i>
Ag1–N1	2.396(3)	N1–C1–C2–N4	9.196(377)
Ag1–N4	2.296(3)	$\angle A^a$	84.977(88)
Ag1–O4	2.589(2)		
Ag1–O6 ⁱ	2.324(2)	N4–Ag1–N1	68.90(9)
Ag1–O6	2.570(2)	O6 ⁱ –Ag1–O6	100.31(3)
N1–C1	1.335(4)		
N4–C2	1.320(4)	N1–Ag1–O6	90.49(8)
N1–C4	1.358(4)	N4–Ag1–O6 ⁱ	125.53(8)
N4–C9	1.374(4)	O6–Ag1–O4	49.88(7)
N2–C4	1.331(4)	N1–Ag1–O4	83.46(8)
N3–C4	1.328(4)	Ag1 ⁱ –O6–Ag1	155.62(10)
N5–C9	1.313(4)		
N6–C9	1.334(4)	C1–N1–C4	120.3(3)
C1–C3 ⁱ	1.388(4)	C2–N4–C9	120.3(3)
C1–C2	1.508(4)		
C2–C3	1.404(4)	N2–C4–N3	111.4(3)
C6–C7	1.536(5)	N5–C9–N6	112.6(3)
C11–C12	1.535(5)		
O4–N8	1.246(4)	C3 ⁱ –C1–C2	118.5(3)
O5–N8	1.233(3)	C3–C2–C1	119.6(3)
O6–N8	1.287(3)	C1 ⁱ –C3–C2	121.9(3)
Ag1...Ag1 ^{ib}	8.6852(23)	C3–C2–C1–C3 ⁱ	3.263(403)
Ag1...Ag1 ^{iic}	4.782(9)	N2–C6–C7–N3	12.261(330)
$d_{(\text{out-of-plane})}^d$	–0.2291(3)	N5–C11–C12–N6	–11.919(322)

^a $\angle A = (\text{N1–Ag1–N4}, \text{O6–Ag1–O4})$

^bAbstand der Silberatome über **LII**

^cAbstand der Silberatome über die Nitratbrücke

^dAbstand des Metallatoms zur Ringebeine

sind dagegen im Vergleich zu **LII** deutlich verkürzt. Dies ist auch von anderen **LII**²⁺-Verbindungen bekannt. Auch die Winkel N2–C2–N3 und N5–C9–N6 mit 111.4(3)° und 112.6(3)° sind denen in den **LII**²⁺-Salzen recht ähnlich. Der Bindungsabstand der Ethylenbrücke beträgt 1.536(5) Å (C6–C7) bzw. 1.535(5) Å (C11–C12) was einer Einfachbindung entspricht. Die Diederwinkel N2–C6–C7–N3 und N5–C11–C12–N6 in **35** sind mit 12.261(330)° und –11.919(322)° gegenüber den vergleichbaren Winkeln in **33** aufgeweitet, jedoch kleiner als die vergleichbaren Winkel in **18**.

Die thermogravimetrische Untersuchung von **35** wurde im Temperaturbereich von 30–600 °C mit einer Heizrate von 5 °C min^{–1} unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die erhaltene Kurve ist in Abbildung 3.3.18 zu sehen. **35** ist bis zu einer Temperatur von ca. 230 °C stabil. Danach erfolgt ein scharfer Abfall der Kurve, wobei ein Masseverlust von 6.202 mg (55.466 %) detektiert wird. Diese Massenabnahme ist mit einem vollständigen Verschwinden von **LII** zu vereinbaren. Anschließend erfolgt eine langsame Massenabnahme

bis zu einer Temperatur von 400 °C. Bei ca. 410 °C ist eine weitere deutliche Stufe zu sehen. Insgesamt wird im Bereich von 240–410 °C eine Massenabnahme von 1.510 mg (12.8 %) detektiert. Eine weitere Stufe mit einer Massenabnahme von 0.607 mg (5.139 %) ist bei ca. 420 °C zu sehen. Anschließend erfolgt eine langsame relativ konstante Massenabnahme bis zur Endtemperatur von 600 °C. Insgesamt beträgt der Masseverlust 8.705 mg (73.6 %) und es bleiben 3.115 mg eines dunklen unlöslichen Feststoffes zurück. In der Literatur ist eine vollständige Zersetzung von AgNO_3 bei einer Temperatur von 440 °C unter Abgabe von Stickoxiden und der Ausbildung von elementarem Silber beschrieben.^[309] Im Falle von **35** zeigt der Gesamtmassenverlust nach dem Erhitzen auf 600 °C jedoch, dass neben Silber auch noch andere Elemente (Stick- und / oder Sauerstoff) im erhaltenen dunklen Feststoff vorhanden sein müssen.

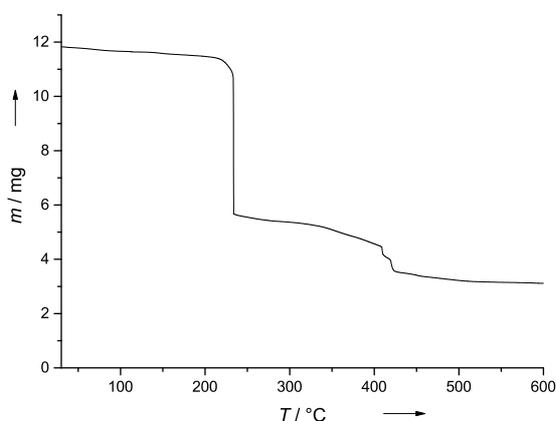


Abbildung 3.3.18. TG-Kurve von **35**.

Die Aufnahme eines UV/Vis-Feststoff-Spektrums von **35** erfolgte in einer BaSO_4 -Matrix. Das Spektrum ist in Abbildung 3.3.19 dargestellt. **35** absorbiert, wie schon bei **30** beobachtet, in weiten Teilen des sichtbaren Bereichs. **35** zeigt dabei Banden bei ca. 290 (schwach), 470 und 630 nm. In ähnlichen Bereichen werden auch bei **30** Banden beobachtet.

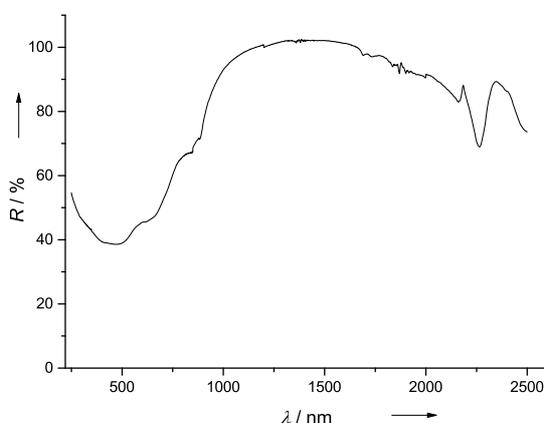


Abbildung 3.3.19. Feststoff-UV-Vis von **35** in BaSO_4 bei RT.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Komplexen bzw. Koordinationspolymeren mit guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) mit verschiedenen Kupfer(II)- und Silber(I)-Salzen untersucht. Bei der Synthese der Komplexverbindungen kamen die Tetrakisguanidinverbindungen 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (**LI**) und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)benzol (**LII**), sowie das am aromatischen Rückgrat funktionalisierten Derivat 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-3,6-diiodbenzol (**LIa**) zum Einsatz. Bei diesen GFA-Verbindungen handelt es sich um starke Elektronendonoren und redoxaktive Liganden. Im Verlauf dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die verwendeten GFAs im Komplex in verschiedenen Oxidationsstufen (Abb. 4.0.1) stabilisiert werden können.

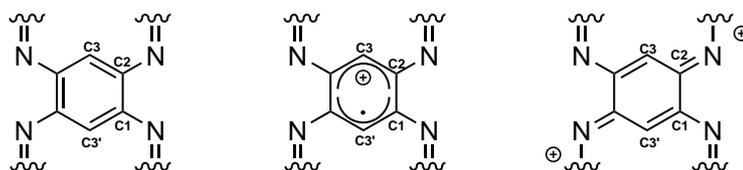


Abbildung 4.0.1. Oxidationsstufen der Liganden.

Durch den Einsatz von Kupfer(II)-Salzen konnten Komplexe der allgemeinen Typen $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA}) | \text{Cu}^{\text{II}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^+ | \text{Cu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Cu}^{\text{II}}]$ hergestellt werden.

Die Verwendung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ führt, wie bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben, zu Verbindungen in denen **LI** als neutraler Ligand bzw. als Mono- oder Dikation im Komplex stabilisiert ist.^[15,257] Der neutrale und monokationische Komplex sind hierbei nicht die thermodynamisch stabilen Produkte und beide Verbindungen können nur durch Variation der zugegebenen Menge an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, des Lösungsmittels und anderer Reaktionsparameter abgefangen werden. Die Synthese dieser Komplexverbindungen wurden im Laufe dieser Arbeit optimiert.

Durch die Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit **LI** konnte der neutrale Komplex $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ erhalten werden. In dieser Verbindung liegt der GFA-Ligand **LI** als neutraler Ligand vor. Durch eine gezielte Oxidation dieser Verbindung erhält man Komplexe mit LI^+ und LI^{2+} . Der Einsatz von I_2 und AgBF_4 führt dabei zu dikationischen Komplexen, während eine Umsetzung mit AgPF_6 und AgSbF_6 zu Komplexverbindungen führt in denen **LI** als Radikalkation vorliegt.

Der strukturelle Vergleich von Kupfer(II)-Komplexen mit **LI**, LI^+ und LI^{2+} zeigt eine deutliche Veränderungen der Bindungslängen im C_6 -Ringsystem des Liganden. Dabei nehmen die weiteren Liganden an den Kupfer(II)-Zentren keinen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse im Ring des GFA-Liganden. Die in neutralen Komplexen vom Typ $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA}) | \text{Cu}^{\text{II}}]$ vorliegenden C–C-Bindungslängen sind typisch für substituierte Benzolmoleküle. Eine Oxidation zu einem $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^+ | \text{Cu}^{\text{II}}]$ -System zeigt eine deutliche Verlängerung der C1–C2-Bindung. Dagegen lässt sich der Ligand in dikationischen Komplexen des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Cu}^{\text{II}}]$ strukturell durch zwei Bisguanidinoallyl-Einheiten,

Tabelle 4.0.1. Bindungslängen im C₆-Ringsystem der mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)) optimierten Strukturen von [(LI)(CuL₂)₂], [(LI)(CuL₂)₂]⁺ und [(LI)(CuL₂)₂]²⁺ mit L = NO₃⁻, OAc⁻ (Die Unterscheidung der Atome erfolgt durch die Bezeichnungen aus Abb. 4.0.1).

Atome	Abstand / Å		
	[(LI)(Cu(NO ₃) ₂) ₂]	[(LI)(Cu(NO ₃) ₂) ₂] ⁺	[(LI)(Cu(NO ₃) ₂) ₂] ²⁺
C1–C3 ⁱ	1.404	1.407	1.412
C1–C2	1.419	1.463	1.517
C2–C3	1.404	1.400	1.398
<hr/>			
Atome	Abstand / Å		
	[(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂]	[(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂] ⁺	[(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂] ²⁺
C1–C3 ⁱ	1.404	1.407	1.411
C1–C2	1.419	1.462	1.515
C2–C3	1.404	1.407	1.399

die über eine C–C-Einfachbindung verknüpft sind, beschreiben. Zum besseren Vergleich sind die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Strukturdaten der Reihen [(LI)(CuL₂)₂], [(LI)(CuL₂)₂]⁺ und [(LI)(CuL₂)₂]²⁺ (mit L = NO₃⁻, OAc⁻) in Tabelle 4.0.1 aufgeführt.

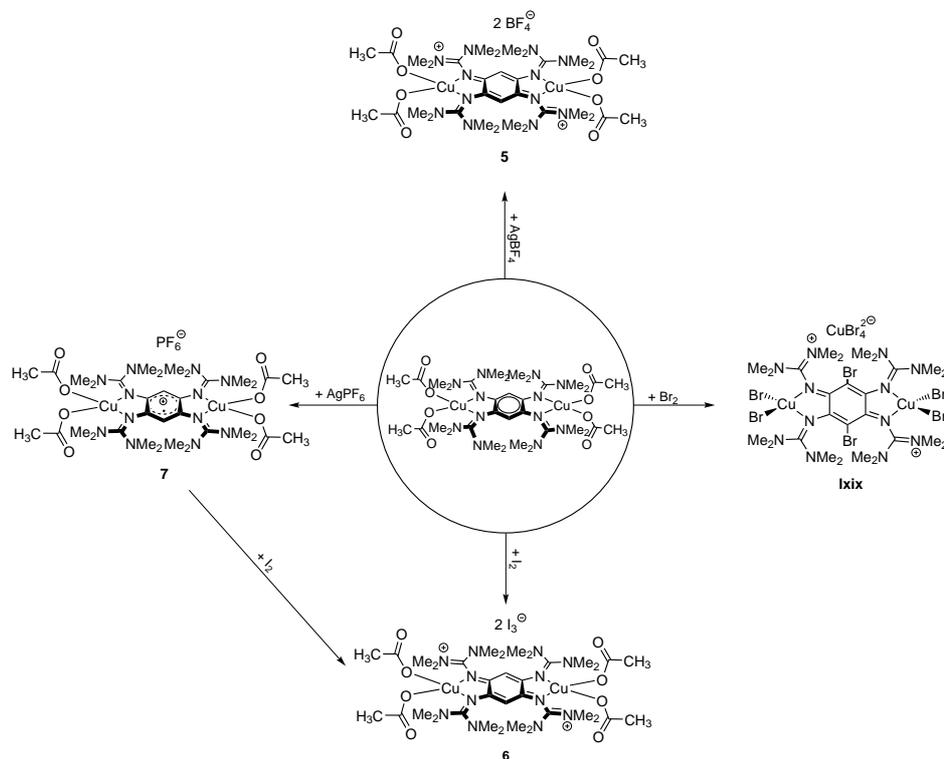


Abbildung 4.0.2. Produkte der Umsetzung des neutralen Komplexes [(LI)(Cu(OAc)₂)₂] mit verschiedenen Oxidationsmitteln.

Wird [(LI)(Cu(OAc)₂)₂] mit Br₂ umgesetzt, erfolgt neben der Oxidation des GFA zum Dikation auch eine Substitution der Wasserstoffatome im Ring des Liganden durch Brom.

So entsteht durch den Einsatz des Oxidationsmittels Br_2 im Komplex ebenso wie bei der direkten Umsetzung von **LI** mit Brom das Dikation des Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-3,6-dibrombenzols (**LIb**).^[310] An den Kupfer(II)-Zentren erfolgt im Komplex ein Austausch der koordinierten Acetatationen durch Bromid. Als Gegenion zu der entstandenen kationischen Komplexverbindung fungiert ein CuBr_4^{2-} -Anion und es resultiert die bereits durch die Oxidation von $[(\text{LI})(\text{CuBr}_2)_2]$ mit Brom^[14] bekannte Verbindung $[(\text{LIb})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$. In Abbildung 4.0.2 sind alle hier vorgestellten Produkte, die durch die Umsetzung von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ mit verschiedenen Oxidationsmitteln erhalten wurden, schematisch dargestellt.

Eine weitere Komplexverbindung vom Typ $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^+ | \text{Cu}^{\text{II}}]$ konnte durch die Umsetzung von **LI** mit $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in CHCl_3 erhalten werden. Hierbei sind an die Kupferatome jeweils zwei Chloridanionen, die aus dem bei der Reaktion verwendeten Lösungsmittel CHCl_3 stammen, koordiniert. In Abbildung 4.0.3 sind alle hier vorgestellten Kupfer(II)-Komplexe, die durch die Umsetzung von **LI** mit Kupfer(II)-Salzen entstanden sind, schematisch dargestellt.

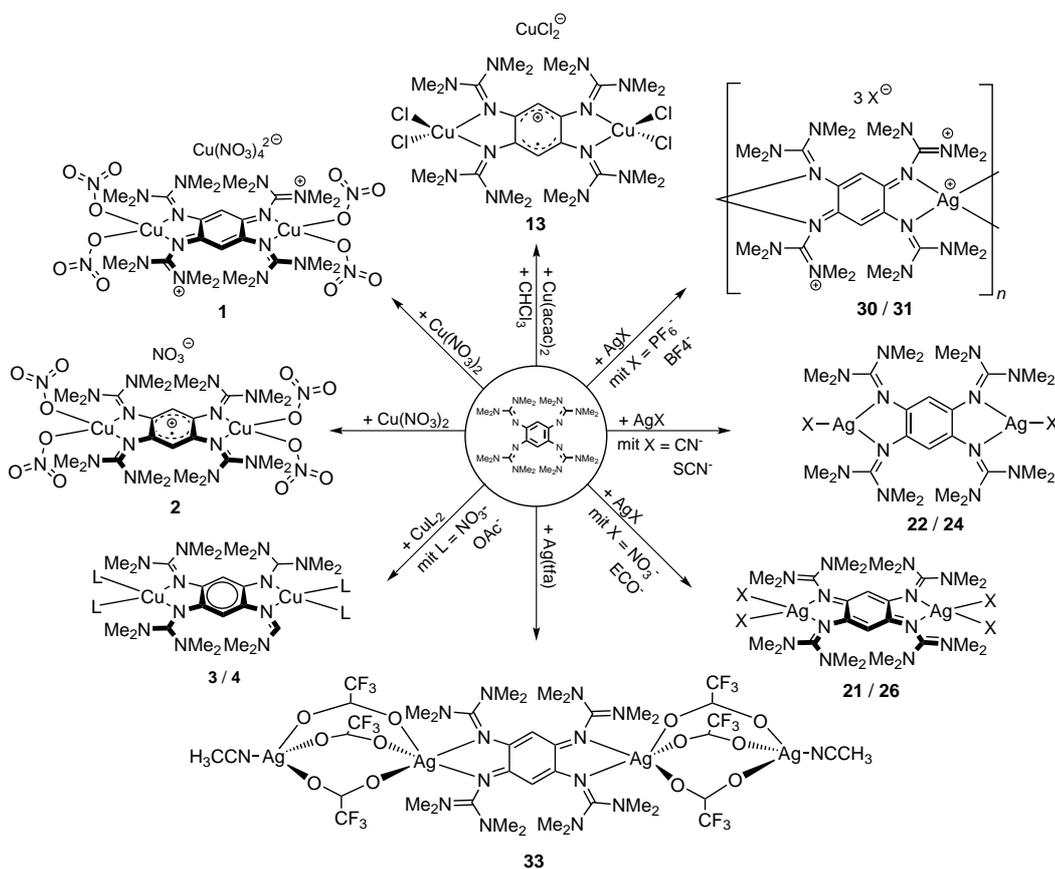


Abbildung 4.0.3. Synthetisierte Kupfer- und Silberkomplexe mit **LI**.

Die Reaktion von **LII** mit den Kupfer(II)-Salzen CuCl_2 und $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ führt zur Ausbildung von dikationischen Komplexsystemen vom Typ $[\text{Cu}^{\text{II}} | (\text{GFA})^{2+} | \text{Cu}^{\text{II}}]$. Hierbei konnte beim Einsatz von CuCl_2 die Verbindung $[(\text{LII})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_4)$ gewonnen werden. Die Verwendung von $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ führte zunächst zu dem Salz $(\text{LII})(\text{BF}_4)_2$. Erst eine Zugabe von weiteren zwei weiteren Äquivalenten des Kupfer(II)-Salzes zu $(\text{LII})(\text{BF}_4)_2$ führt zur Koordination von Kupfer(II) an den dikationischen Liganden, woraus die Komplexver-

bindung $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_2](\text{BF}_4)_4$ resultiert. Die hier vorgestellten Kupfer(II)-Komplexe, die durch eine Umsetzung von **LII** mit Kupfer(II)-Salzen enthalten wurden, sind in Abbildung 4.0.4 schematisch dargestellt.

Anders als bei den bisher vorgestellten Kupfer(II)-Komplexen können bei der Umsetzung der GFA-Liganden mit Silber(I)-Salzen lediglich Komplexe der allgemeinen Typen $[\text{Ag}^I | (\text{GFA}) | \text{Ag}^I]$ und $[\text{Ag}^I | (\text{GFA})^{2+} | \text{Ag}^I]$ erhalten werden. Desweiteren gelang es beim Einsatz von Silber(I)-Salzen ein- und zweidimensionale Koordinationspolymere herzustellen, in denen der GFA-Ligand als Dikation vorliegt. Die hier vorgestellten Silber(I)-Verbindungen mit **LI** und **LII** sind in den Abbildungen 4.0.3 und 4.0.4 schematisch dargestellt.

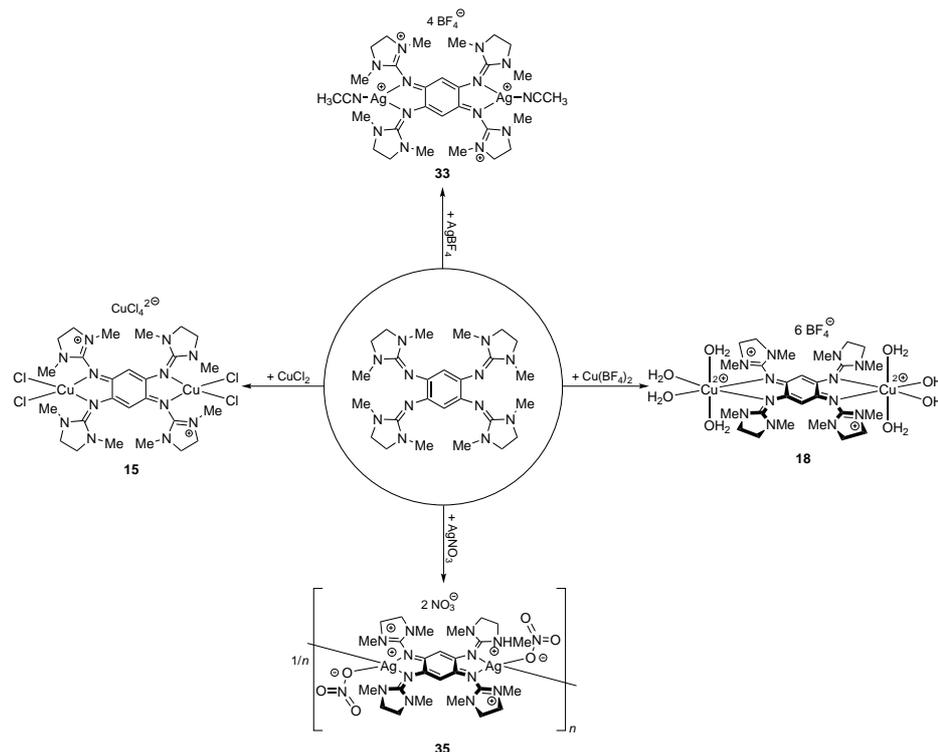


Abbildung 4.0.4. Synthetisierte Kupfer- und Silberkomplexe mit **LII**.

Eine Umsetzung von AgCN und AgSCN mit **LI** führt zu $[\text{Ag}^I | (\text{GFA}) | \text{Ag}^I]$ -Komplexsystemen in denen die Silberatome verzerrt trigonal-planar koordiniert sind. Bei der Verwendung von **LIa** erhält man hingegen keinen Komplex, sondern erreicht lediglich eine Oxidation von **LIa** zum Dikation. Als Anionen fungieren bei dem entstehenden Salz zwei senkrecht aufeinander stehenden $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Einheiten.

Eine Umsetzung von AgNO_3 bzw. $\text{Ag}(\text{ECO})$ (ECO = Ethyl-cyanoglyoxalat-2-oxim) mit **LI** führt dagegen zu einer Oxidation von **LI**. Man erhält mit $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2]$ und $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{NO}_3)_2)_2]$ Komplexe vom Typ $[\text{Ag}^I | (\text{GFA})^{2+} | \text{Ag}^I]$. Die Umsetzung von **LII** mit AgNO_3 führt dagegen zu ein zweidimensionales Koordinationspolymer in dem der GFA-Ligand ebenfalls als Dikation vorliegt. Ein Komplex vom Typ $[\text{Ag}^I | (\text{GFA})^{2+} | \text{Ag}^I]$ kann bei der Umsetzung von **LII** mit AgBF_4 erhalten werden. Hierbei nimmt ein Acetonitrilmolekül die dritte Koordinationsstelle an den Silber(I)-Zentren ein und es resultiert die Komplexverbindung $[(\text{LII})(\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2](\text{BF}_4)_4$.

Der Einsatz von $\text{Ag}(\text{tfa})$ (tfa^- = Trifluoracetat) führt zu der Komplexverbindung $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{MeCN}))_2]$ in dessen Zentrum sich ein LI^{2+} -Ion befindet. Die tfa^- -Anionen

koordinieren dabei verbrückend über zwei Silberatome. An das zweite Silberatom ist zusätzlich ein Molekül CH_3CN koordiniert. Solche Verbindungen könnten als Ausgangsverbindungen für die Synthese von neuen linearen Silber-Koordinationspolymeren dienen.

Eine direkte Verknüpfung von zwei dikationischen GFA-Einheiten über ein Silberatom kann durch den Einsatz von schwach koordinierenden Anionen erreicht werden. Hierbei wurden AgBF_4 und AgPF_6 verwendet. Es gelang die Darstellung von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ und $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$. Die chemische Zusammensetzung des kationischen linearen Kettenstrangs der beiden Koordinationspolymere unterscheidet sich nicht, da in beiden Fällen die monomeren Einheit $-[(\text{LI})-\text{Ag}]^{3+}$ vorliegt. Jedoch sind bei den beiden Verbindungen starke strukturelle Unterschiede bei der Verknüpfung der Monomere festzustellen. Unter Einbeziehung des von B. Eberle synthetisierte Koordinationspolymer $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{SbF}_6)_3\}_n$ ^[298] lässt sich ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der Anionengröße und Größe des zwischen den Stickstoff–Silber–Stickstoff-Ebenen aufgespannt Winkels ableiten und es gilt $\text{BF}_4^- (\angle 63.58^\circ) < \text{PF}_6^- (\angle 75.84^\circ) < \text{SbF}_6^- (\angle 87.58^\circ)$. Die Abweichung dieser Winkel vom 90° -Winkel wird nicht durch den sterischen Anspruch der Guanidingruppen verursacht, da mit einer Silber(I)-Bisguanidinkomplexverbindung ein Beispiel bekannt ist in dem näherungsweise ein 90° -Winkel realisiert werden konnte.^[201] Für die elektronischen Eigenschaften des Materials könnten sich diese Abweichung der Winkel als wichtig erweisen. Leitfähigkeitsuntersuchungen zeigten, dass es sich bei dem Koordinationspolymer $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ um einen klassischen Halbleiter handelt, dessen Bandlücke auf etwa 3 eV abgeschätzt werden kann.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 200 (200.13 MHz), Bruker AVANCE II 400 (399.89 MHz) und Bruker AVANCE III 600 (600.13 MHz) aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Die Spektren wurden auf das entsprechende Lösungsmittel als internen Standard kalibriert.

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
CD ₃ CN	1.94	1.39 (-CH ₃), 118.69 (-CN)
CDCl ₃	7.26	77.23
CD ₂ Cl ₂	5.32	54.00
CD ₃ OH	3.31	49.15
(CD ₃) ₂ CO	2.05	22.92 (-CH ₃), 206 (-CO-)
D ₂ O	4.79	

Die chemische Verschiebung ist in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstante *J* in Hertz (Hz) angegeben. Es werden folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden soweit nicht anders angegeben ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Zur Zuordnung der Resonanzen wurden DEPT-135-Spektren und heteronukleare 2D-NMR-Experimente (HSCQ und HMBC) genutzt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Biorad Merlin Excalibur FT 3000 und einem Bruker VERTEX aufgenommen. Feststoffe wurden als CsI- oder KBr-Preßlinge präpariert. Spektren in Lösung wurden mit Hilfe einer CaF₂-Küvetten aufgenommen. Folgende Abkürzung wurden für die Intensität der Banden verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg gemessen. Die ESI-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker ApexQe hybrid 9.4 FT-ICT aufgenommen. Die FAB⁺-Spektren (Matrix bei FAB: *m*-Nitrobenzylalkohol (NBA) bzw. *o*-Nitrophenyloctylether (NPOE)) sowie die entsprechenden HR-Spektren wurden auf einem JEOL JMS-700 aufgenommen. Ebenso wurden FAB⁺-Spektren in der Arbeitsgruppe Himmel auf einem MAT 8400 Spektrometer aufgenommen.

Kristallstrukturen

Für die Analyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf der Spitze einer Glaskapillare fixiert. Die Samm-

lung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem BRUKER ACS Smart 1000 CCD Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die gesammelten Daten wurden mit der Standard Nonius Software verarbeitet.^[311] Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 . Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen SHELXL-97 und SHELXS-97.^[312,313] Die Auswertung und graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Ortep.^[314] Die kristallographischen Daten der Verbindungen wurden in Anhang C tabellarisch zusammengefasst.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg mit Hilfe eines *C, H, N*-Analysator Vario El bzw. eines Vario MIKRO cube der Firma Elementar durchgeführt.

UV-Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte mit Hilfe eines UV/Vis/NIR-Spektrometers vom Typ Lambda 19 der Firma Perkin-Elmer und einem Cary 5000 der Firma Varian. Die Spektren in Lösung wurden im angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Die Feststoffspektren wurden mit Hilfe einer Praying Mantis-Einheit in der angegebenen Matrix auf einem Varian Cary 5000 aufgenommen.

Zyklovoltametrie

Die zykl voltammetrischen Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines EG & G Model 273A Potentiostaten/Galvanostaten der Firma Princeton durchgeführt. Als Arbeitselektrode fungierte eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode wurde Platinblech verwendet. Als Referenzelektrode diente eine mit gesättigter KCl-Lösung gefüllte Kalomelektrode (SCE) oder eine Platinelektrode.

TG/DSC

Die Aufnahme der TG- und DSC-Kurven erfolgte mit einem Mettler Toledo TC15 TA Controller. Für die Aufnahme der TG-Kurven wurden die Komponenten Mettler TG50 und Mettler M3 verwendet. Die DSC-Kurven wurden unter Zuhilfenahme der Mettler DSC30 Low Temperature Cell aufgenommen.

ESR-Spektroskopie

Die Messung der X-Band ESR-Spektren (9.5 GHz) erfolgte an einem Bruker ESP 300 E mit einem rechteckigen Resonator im TE_{102} Modus. Für Messungen im Temperaturbereich von 110–150 K wurde ein Durchfluss-Kryostat in Verbindung mit einem Eurotherm (B-VT-2000) Temperaturregler verwendet. Spektren bei tieferen Temperaturen wurden mit Hilfe eines Oxford Instruments ESR 900 continuous liquid helium flow Kryostaten und einem ITC 4 Temperaturregler aufgenommen. Die Proben wurden je nach Angabe in Lösung bzw. gefrorener Lösung oder als Pulver gemessen.

Magnetische Messungen

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Substanzen wurde an einem Quantum Design MPMS-XL-5 (5 T) SQUID-Magnetometer durchgeführt. Hierbei wurde die Temperatur- und Feldabhängigkeit der molaren Suszeptibilität (χ_m) in einem Temperaturbereich von 2–300 K und einem Feldbereich von 0–5 T gemessen. Die Präparation der gepulverten Proben erfolgte durch Einpressen in PTFE-Band bzw. in eine Gelatine kapsel

um eine feldinduzierte Ausrichtung des Pulvers zu vermeiden. Der PTFE-Preßling bzw. die Gelatinekapsel wurden in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt. Die erhaltenen Daten wurden um den Diamagnetismus des Probenhalters und des PTFE-Bandes bzw. der Gelatinekapsel korrigiert. Die Korrektur des diamagnetischen Anteils der gemessenen Probe erfolgte unter Verwendung der Pascal-Konstanten.^[244]

DFT-Rechnungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten DFT-Rechnung wurden mit dem Programm TURBOMOLE durchgeführt.^[315] Hierbei wurde das Hybrid-Funktional B3-LYP, das auf ein von Becke^[316] entwickeltes 3-Parameter-Funktional zurückgeht, wobei das von Lee, Yang und Paar^[317] entwickelte Korrelationsfunktional (LYP) benutzt wird, verwendet. Als Basissatz wurde standardmäßig der def2-SV(P)-Basissatz benutzt.^[305,318]

Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, nach Standard Schlenk-Methoden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden soweit nicht anders angegeben vor ihrer Verwendung entsprechend den üblichen Methoden destilliert und unter Schutzgasatmosphäre und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden vor der Verwendung entgast und unter Schutzgasatmosphäre und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt. Die verwendeten Chemikalien wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg bezogen. Folgende Chemikalien wurden direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigungen in den Reaktionen eingesetzt:

Aceton, $\geq 99.9\%$	Sigma-Aldrich
Acetonitril (CH_3CN), <i>wasserfrei</i> , 99.8 %	Acros
Brom, 99.8 %	Acros
Chloroform (CHCl_3), <i>wasserfrei</i> , 99.9 %	Acros
Dimethylsulfoxid (DMSO), <i>wasserfrei</i> , $\geq 99.7\%$	Acros
1,3-Dimehtylimidazolinon (DMEU), 98 %	ABCR
Ethanol EtOH, <i>wasserfrei</i> , 99 %	Acros
Ethyl- α -Isonitrosoacetat ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$), 97 %	ABCR
<i>n</i> -Hexan, <i>wasserfrei</i> , 96 %	Acros
Hydrazin Monohydrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $\geq 99\%$	Merck
Kupfer(II)-tetrafluoroborat x Hydrat ($\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	Sigma-Aldrich
Kupfer(II)-acetat ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$), 98 %	Sigma-Aldrich
Nitroniumtetrafluoroborat (NO_2BF_4), $\geq 95\%$	Sigma-Aldrich
Oxalchlorid, 98 %	Acros
1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid, <i>techn.</i>	Sigma-Aldrich
Silber(I)-acetat (AgOAc), 99 %	STREM
Silber(I)-cyanid (AgCN), 99 %	ABCR
Silber(I)-hexafluorophosphat (AgPF_6), 98 %	STREM
Silber(I)-nitrat (AgNO_3), 99.9 %	ABCR
Silber(I)-tetrafluoroborat (AgBF_4), 99 %	Acros
Silber(I)-thiocyanat (AgSCN), 99 %	STREM
Silber(I)-trifluoracetat (AgCF_3COO), 99 %	ABCR

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (TMU), 99 %

Triethylamin (Et₃N), 99.5 %

Toluol, *wasserfrei*, 99.85 %

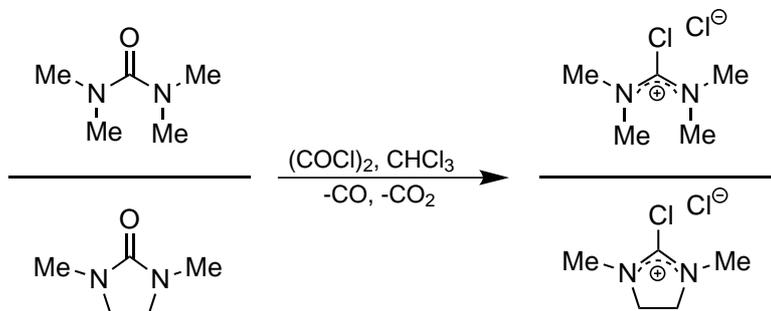
Sigma-Aldrich

Sigma-Aldrich

Acros

5.2 Ligandsynthese

5.2.1 Aktivierung der verwendeten Harnstoffderivate



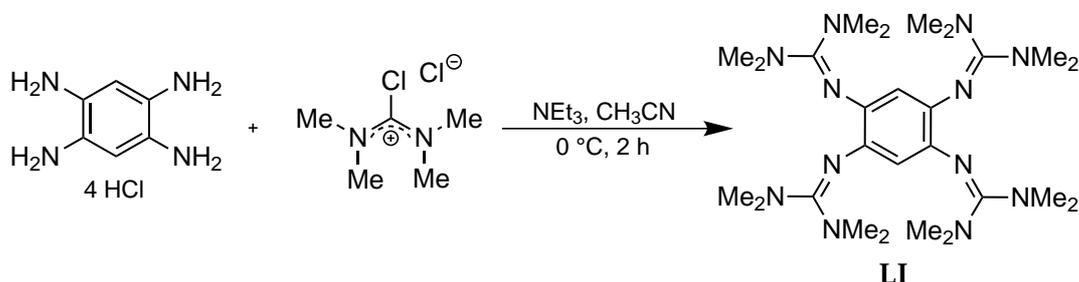
Ansatz:

1 eq. Harnstoffderivat
5 eq. Oxalylchlorid
CHCl₃

Durchführung:

1 eq. des gewünschten Harnstoffderivats wurde in CHCl₃ vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 5 eq. Oxalylchlorid langsam bei Raumtemperatur getropft, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die Reaktionslösung wurde 16 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zwei Mal mit absolutem Diethylether gewaschen. Das erhaltene Vilsmeiersalzderivat wurde direkt weiter umgesetzt.

5.2.2 Synthese von LI - 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol



Ansatz:

3.3 mL	27.50 mmol	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff
12 mL	141.81 mmol	Oxalylchlorid
20 mL		CHCl ₃
1.380 g	4.86 mmol	Tetraaminobenzol · 4 HCl
10 mL		NEt ₃
45 mL		CH ₃ CN

Durchführung:

2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid wurde wie in Vorschrift 5.2.1 beschrieben unter Verwendung von 3.3 mL (27.50 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff und 12 mL (141.81 mmol) Oxalylchlorid in 20 mL CHCl₃ synthetisiert.

1.380 g (4.86 mmol) Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid wurden bei 0 °C in 20 mL Acetonitril suspendiert. Dazu wurde eine Lösung von 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid in 25 mL CH₃CN gegeben. Anschließend wurden 10.5 mL Triethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C gerührt, wobei ein beigefarbener Feststoff entstand. Der Feststoff wurde in 10%iger HCl gelöst und anschließend mit 20%iger NaOH-Lösung auf pH 14 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der weiße Feststoff wurde in CH₃CN umkristallisiert. Es wurden 1.543 g (2.91 mmol, 60.0 % d. Th.) **LI** als farblose Kristalle erhalten.

NMR

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN):

δ = 5.53 (s, 2 H, *H*_{arom.}), 2.62 (s, 48 H, -N(CH₃)₂).

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 5.59$ (s, 2 H, $H_{\text{arom.}}$), 2.65 (s, 48 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN):

$\delta = 158.36$ (C_q), 138.18 (C_q), 115.68 ($C_{\text{arom.}}-\text{H}$), 39.87 ($-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 157.70$ (C_q), 114.80 ($C_{\text{arom.}}-\text{H}$), 39.32 ($-\text{CH}_3$).

Massenspektrometrie

EI^+ :

$m/z = 530$ (93) $[(\text{LI})]^+$, 486 (3) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, 430 (7) $[(\text{LI})-\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$, 386 (3) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$.

HR-FAB^+ (NBA):

$m/z = 532$ (100) $[(\text{LI})\text{H}]^+$, 531 (48) $[(\text{LI})]^+$, 487 (49) $[(\text{LI})\text{H}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, 442 (4) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, 415 (7) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{HCN}]^+$, 372 (4) $[(\text{LI})\text{H}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{HCN}]^+$, 327 (7) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{HCN}]^+$.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{N}_{12}]^+$	ber.: 531.4359	
$[(\text{LI})+\text{H}]^+$ (97.4 %)	gef.: 531.4362	Diff.: +0.3 mmu
$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}]^+$	ber.: 530.4282	
$[(\text{LI})]^+$ (100.0 %)	gef.: 530.4302	Diff.: +2.0 mmu
$[\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_{11}]^+$	ber.: 486.2781	
$[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ (43.8 %)	gef.: 486.3813	Diff.: +3.2 mmu

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}$, $530.765 \text{ g mol}^{-1}$, %)

ber.: C: 58.84, H: 9.50, N: 31.67.

gef.: C: 58.90, H: 9.22, N: 31.89.

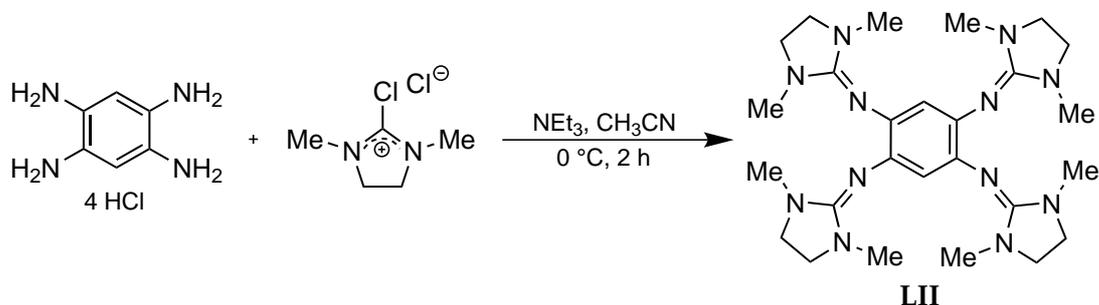
IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 3003$ (w), 2984 (w), 2882 (w), 2804 (w), 1595 (vs), 1476 (s), 1369 (vs), 1237 (m), 1138 (vs), 1018 (vs), 879 (s), 802 (w), 754 (w), 667 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $2.07 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

$\lambda(\epsilon) = 321$ (13758), 273 (22501), 223 (33983) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.3 Synthese von LII -

1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)benzol**Ansatz:**

2.0 mL	18.50 mmol	1,3-Dimethylimidazolinon
8.0 mL	94.54 mmol	Oxalylchlorid
12 mL		CHCl ₃
1.085 g	3.82 mmol	Tetraaminobenzol · 4 HCl
3.5 mL		NEt ₃
70 mL		CH ₃ CN

Durchführung:

2-Chloro-1,3-dimethyl-2-imidazoliumchlorid wurde wie in Vorschrift 5.2.1 beschrieben in 12 mL CHCl₃ unter Verwendung von 2.0 mL (18.50 mmol) 1,3-Dimethylimidazolinon und 8.0 mL (94.54 mmol) Oxalylchlorid synthetisiert.

1.085 g (3.82 mmol) Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid wurden in 12 mL Acetonitril suspendiert und anschließend 3.5 mL Triethylamin zugegeben. Nachdem die Suspension auf 0 °C abgekühlt wurde, wurde eine Lösung von 2-Chloro-1,3-dimethyl-2-imidazoliumchlorid in 58 mL Acetonitril hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C gerührt, wobei ein hellbrauner Feststoff entstand. Anschließend wurde der getrocknete Feststoff in H₂O und einem Tropfen konzentrierter HCl gelöst und die Lösung mit 20%iger NaOH-Lösung versetzt, wobei ein beigefarbener Feststoff ausfiel. Der entstandene Feststoff wurde mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend unter reduziertem Druck getrocknet. Es wurden 0.729 mg (1.39 mmol, 36 % d. Th.) **LII** als beigefarbener Feststoff erhalten.

NMR

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 5.94$ (s, 2 H, $H_{\text{arom.}}$), 3.12 (s, 16 H, $-\text{CH}_2-$), 2.58 (s, 24 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 6.04$ (s, 2 H, $H_{\text{arom.}}$), 3.13 (s, 16 H, $-\text{CH}_2-$), 2.61 (s, 24 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN):

$\delta = 154.22$ (C_q), 136.80 (C_q), 116.74 ($C_{\text{arom.}}-\text{H}$), 49.36 ($-\text{CH}_2-$), 35.27 ($-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 154.22$ (C_q), 138.00 (C_q), 120.05 ($C_{\text{arom.}}-\text{H}$), 48.27 ($-\text{CH}_2-$), 34.35 ($-\text{CH}_3$).

Massenspektrometrie

HR-FAB⁺ (NBA):

$m/z = 523.6$ (100) $[(\text{LII})+\text{H}]^+$, 522.6 (69) $[(\text{LII})]^+$.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}_{12}]^+$	ber.: 523.3735	
$[(\text{LII})+\text{H}]^+$ (100.0 %)	gef.: 523.3737	Diff.: +0.2 mmu

$[\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_{12}]^+$	ber.: 522.3639	
$[(\text{LII})]^+$ (69.3 %)	gef.: 522.3623	Diff.: -1.6 mmu

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 558.723 g mol⁻¹, %)

ber.: C: 55.89, H: 8.30, N: 30.08.

gef.: C: 55.61, H: 8.17, N: 30.04.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

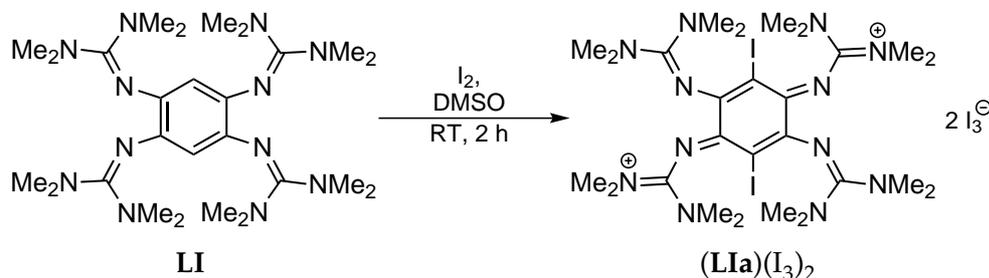
$\tilde{\nu} = 3498$ (w), 2940 (w), 2836 (w), 1611 (br, s), 1487 (s), 1439 (s), 1392 (s), 1270 (vs), 1242 (s), 1192 (m), 1153 (m), 1043 (vs), 992 (m), 977 (s), 899 (vs), 863 (m), 735 (s), 718 (w), 637 (s), 520 (s), 503 (s) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $9.60 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹)

$\lambda(\epsilon) = 345$ (10465), 297 (sh, 9893), 251 (29768) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.2.4 Synthese von **L1a** - 1,2,4,5- Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-3,6-diiodbenzol über (**L1a**)(I₃)₂

Synthese von (**L1a**)(I₃)₂



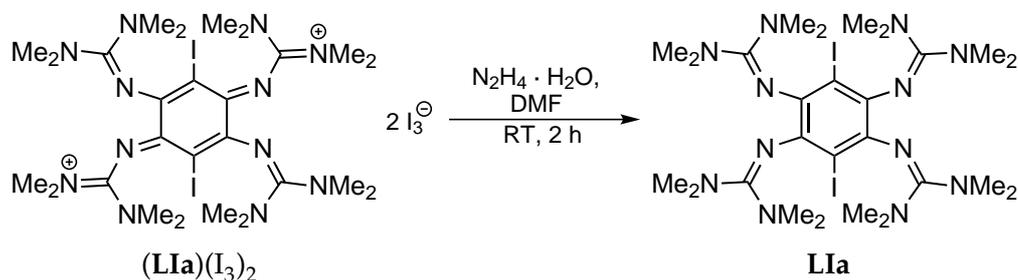
Ansatz:

73.3 mg	0.14 mmol	L1
99.9 mL	0.34 mmol	I ₂
6 mL		DMSO

Durchführung:

73.3 mg (0.14 mmol) **L1** wurden in 6 mL DMSO gelöst. Zu dieser Lösung wurden 99.9 mg (0.34 mmol) I₂ gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei 80 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkle Feststoff wurde mit 20 mL Toluol gewaschen und anschließend unter reduziertem Druck getrocknet. Es wurden 155.7 mg (0.10 mmol, 71 % d. Th.) (**L1a**)(I₃)₂ als dunkler Feststoff erhalten. Die Substanz wurde ohne weitere Aufreinigung zur Herstellung von **L1a** verwendet.

Synthese von **L1a**



Ansatz:

141.2 mg	0.09 mmol	(L1a)(I ₃) ₂
0.15 mL	0.42 mmol	N ₂ H ₄ · H ₂ O
3 mL		DMF

Durchführung:

141.2 mg (0.09 mmol) **(LIa)**(I₃)₂ wurden in 3 mL DMF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.15 mL N₂H₄·H₂O gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei RT gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit 2 mL CH₃CN gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in ca. 1 mL 25 %iger HCl gelöst und mit 3 mL 20 %iger NaOH-Lösung versetzt. Durch Extraktion mit CH₂Cl₂, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃ und anschließender Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, wurden 26.3 mg (0.03 mmol, 33 % d. Th.) **LIa** als gelber Feststoff erhalten.

NMR

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 2.68 (s, -N-(CH₃)₂).

¹³C-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 158.81 (C_q), 139.13 (C_q), 96.74 (C_{arom.} - I), 39.76 (s, -N-(CH₃)₂).

Massenspektrometrie

HR-ESI⁺ in CH₃OH:

m/z = 829 (16) [(**LIa**) + Na]⁺, 783 (82) [(**LIa**)H]⁺, 723 (43) [(**LIa**)-I-H + 2 Na]⁺, 701 (16) [(**LIa**)-I + Na]⁺, 680 (7) [(**LIa**)H₂-I + 2 Na]⁺, 653 (12) [(**LIa**)H-I-2 H]⁺, 392 (100) [(**LIa**)H₂]²⁺.

[C ₂₆ H ₄₉ N ₁₂ I ₂] ²⁺	ber.: 783.22870	
[(LIa)+H] ²⁺ (82.1 %)	gef.: 783.22869	Diff.: ±0.0 mmu

[C ₂₆ H ₅₀ N ₁₂ I ₂] ²⁺	ber.: 392.11799	
[(LIa)+2 H] ²⁺ (100.0 %)	gef.: 392.11812	Diff.: +0.1 mmu

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

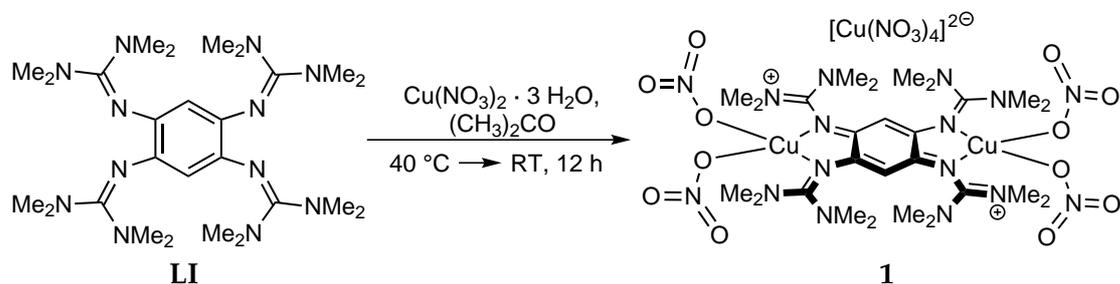
$\tilde{\nu}$ = 3003 (w), 2918 (m), 2804 (w), 1586 (vs), 1500 (s), 1471 (m), 1426 (s), 1407 (m), 1366 (vs), 1235 (m), 1189 (s), 1135 (vs), 1042 (m), 1016 (s), 949 (w), 910 (m), 809 (m), 755 (w), 687 (w), 610 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, 2.61 · 10⁻⁵ mol L⁻¹)

λ(ε) = 341 (3100), 292 (sh, 4744), 251 (14116), 204 (17870) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.3 Umsetzungen mit Kupfer(II)-Salzen

5.3.1 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{Cu}(\text{NO}_3)_4)$ (**1**)



Ansatz:

Variante 1:

252.3 mg	0.48 mmol	LI
512.3 mg	2.73 mmol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
250 mL		Aceton

Variante 2:

25 mg	0.05 mmol	LI
55 mg	0.23 mmol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
10 mL		Aceton

Durchführung:

Variante 1: Zu einer Lösung von 252.3 mg (0.48 mmol) **LI** in 250 mL Aceton wurden 512.3 mg (2.73 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Die violette Reaktionsmischung wurde 1 h bei 40 °C gerührt und anschließend langsam auf RT abgekühlt. Nach 12 h wurden 398.5 mg (0.33 mmol, 69 % d. Th.) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{Cu}(\text{NO}_3)_4)$ als dunkle Kristalle erhalten.

Variante 2: 25 mg (0.05 mmol) **LI** wurden in 5 mL Aceton suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung von 55 mg (0.23 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Aceton hinzugegeben. Die violette Reaktionsmischung wurde 5 min gerührt, wobei ein dunkler Niederschlag entstand. Die Lösung wurde filtriert und das erhaltene Filtrat im Vakuum auf 2 mL eingedunstet. Nach 2 d wurden dunkle Kristalle erhalten.

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 655$ (24) $[(\text{LI})\text{Cu}_2]^+$, 593 (20) $[(\text{LI})\text{Cu}]^+$, 532 (100) $[(\text{LI})\text{H}]^+$, 531 (51) **[LI]**, 487 (28) $[(\text{LI})\text{H}] - \text{HN}(\text{CH}_3)_2]^+$, 460 (60) $[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_8]^+$, 442 (19) $[(\text{LI})\text{H}] - 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2]^+$, 417 (60) $[(\text{LI})\text{H}] - (\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{CN}]^+$.

Elementaranalyse ($C_{26}H_{50}Cu_3N_{20}O_{24}$, $1217.433 \text{ g mol}^{-1}$, %)

ber.: C: 25.65, H: 4.14, N: 23.01.

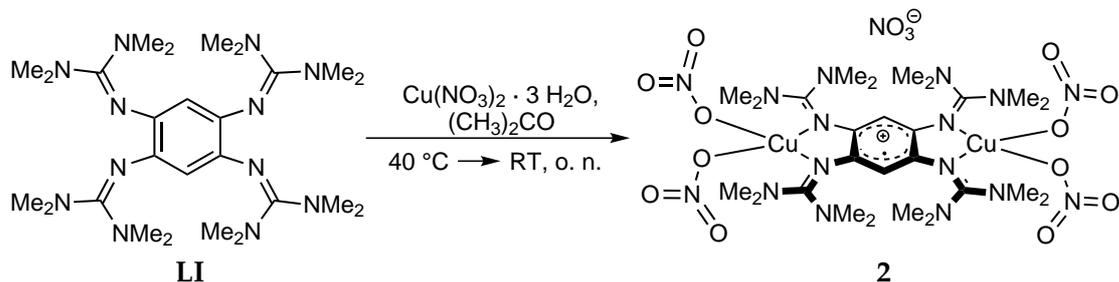
gef.: C: 26.13, H: 4.46, N: 21.97.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2934$ (w), 1616 (m), 1495 (s), 1361 (vs), 1311 (vs), 1172 (w), 1011 (m), 833 (m), 746 (w), 593 (m) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $2.24 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

$\lambda(\epsilon) = 209$ (113592), 276 (22873), 406 (26944) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.3.2 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ (2)**Ansatz:**

24.0 mg	0.05 mmol	LI
23.8 mg	0.10 mmol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
25 mL		Aceton

Durchführung:

24.0 mg (0.05 mmol) **LI** wurde in 25 mL Aceton gelöst. Zu dieser farblosen Lösung wurden 23.8 mg (0.10 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die violette Reaktionsmischung wurde 1 h bei 40 °C gerührt und anschließend langsam auf RT abgekühlt. Über Nacht wurden 12.3 mg (0.01 mmol, 20 % d. Th.) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ als dunkle Kristalle erhalten.

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 906$ (6) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$, 655 (27) $[(\text{LI})\text{Cu}_2 - \text{H}]^+$, 530 (49) $[\text{LI}]^+$, 461 (62) $[\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cu}_2\text{N}_8]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{17}\text{Cu}_2\text{O}_{15} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $1043.967 \text{ g mol}^{-1}$, %)

ber.: C: 33.36, H: 5.56, N: 22.81.

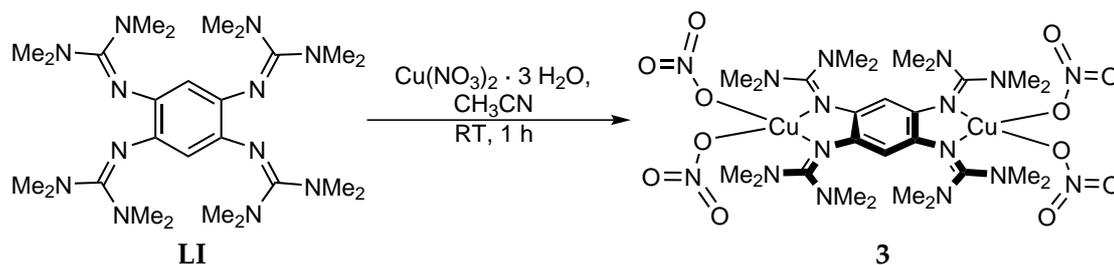
gef.: C: 33.66, H: 5.56, N: 22.35.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2964$ (w), 1608 (m), 1567 (m), 1520 (s), 1476 (s), 1400 (vs), 1283 (vs), 1262 (vs), 1097 (vs), 1019 (vs), 855 (w), 803 (vs), 702 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $1.32 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

λ (ϵ) = 211 (70632), 276 (13417), 416 (14748) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.3.3 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (**3**)**Ansatz:**

7.9 mg	14.9 μmol	LI
14.7 mg	60.8 μmol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
10 mL		CH_3CN

Durchführung:

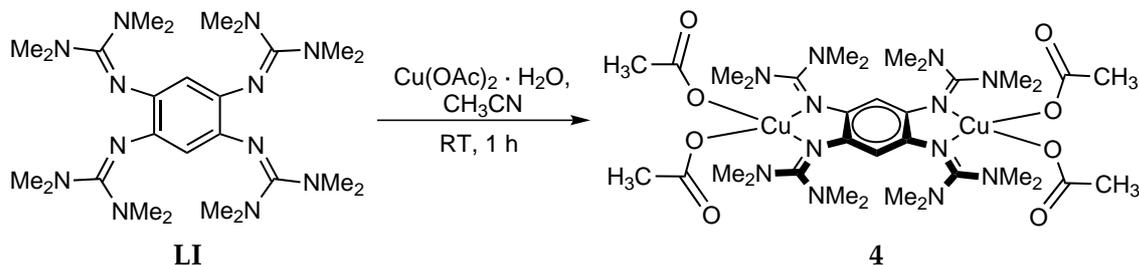
7.9 mg (14.9 μmol) **LI** wurden in 2 mL CH_3CN gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden bei RT 14.7 mg (60.8 μmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als Feststoff gegeben, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach 1 h fiel ein dunkelgrüner Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und in 10 mL CH_3CN gelöst. Die violette Lösung wurde im Vakuum eingedunstet, wobei 4.0 mg (4.4 μmol , 30 % d. Th.) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ als dunkle Kristalle erhalten wurden.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2932$ (w), 1616 (m), 1568 (m), 1519 (s), 1397 (vs), 1361 (vs), 1315 (s), 1288 (s), 1180 (w), 1026 (w), 897 (w), 812 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $1.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

$\lambda(\epsilon) = 210$ (119797), 280 (24482), 426 (32060) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.3.4 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (4)**Ansatz:**

996.6 mg	1.88 mmol	LI
767.3 mg	3.84 mmol	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
150 mL		CH_3CN

Durchführung:

996.6 mg (1.88 mmol) **LI** wurden in 150 mL CH_3CN gelöst. Zu dieser farblosen Lösung wurden 767.3 mg (3.84 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die tiefviolette Reaktionslösung wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der tiefviolette Feststoff wurde mit 120 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation in einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhält man 1052.3 mg (1.18 mmol, 63 % d. Th.) an $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ als dunkle Kristalle.

MassenspektrometrieFAB⁺ (NBA):

$m/z = 715$ (11) $[(\text{LI})\text{Cu}_2(\text{OAc})]^+$, 652 (81) $[(\text{LI})\text{Cu}(\text{OAc})-\text{H}]^+$, 593 (15) $[(\text{LI})\text{Cu}-\text{H}]^+$, 530 (100) $[\text{LI}]^+$, 486 (25) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, 386 (13) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$.

$[\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{N}_{12}\text{O}_2^{65}\text{Cu}_2]^+$	ber.: 719.2970	
$[(\text{LI})\text{Cu}_2(\text{OAc})]^+$ (2.6 %)	gef.: 719.2904	Diff.: -6.6 mmu
$[\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{N}_{12}\text{O}_2^{63}\text{Cu}_1^{65}\text{Cu}]^+$	ber.: 717.2989	
$[(\text{LI})\text{Cu}_2(\text{OAc})]^+$ (10.1 %)	gef.: 717.2958	Diff.: -3.1 mmu
$[\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{N}_{12}\text{O}_2^{63}\text{Cu}_2]^+$	ber.: 715.3007	
$[(\text{LI})\text{Cu}_2(\text{OAc})]^+$ (43.8 %)	gef.: 715.2944	Diff.: -6.3 mmu

$[\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{N}_{12}\text{O}_4^{65}\text{Cu}]^+$	ber.: 712.3747	
$[(\text{LI})\text{Cu}(\text{OAc})_2-\text{H}]^+$ (2.1 %)	gef.: 712.3754	Diff.: +0.7 mmu
$[\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{N}_{12}\text{O}_2^{63}\text{Cu}]^+$	ber.: 710.3764	
$[(\text{LI})\text{Cu}(\text{OAc})_2-\text{H}]^+$ (2.0 %)	gef.: 710.3713	Diff.: -5.2 mmu
$[\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{N}_{12}\text{O}_2^{65}\text{Cu}]^+$	ber.: 654.3692	
$[(\text{LI})\text{Cu}(\text{OAc})]^+$ (40.0 %)	gef.: 654.3691	Diff.: -0.1 mmu
$[\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{N}_{12}\text{O}_2^{63}\text{Cu}]^+$	ber.: 652.3710	
$[(\text{LI})\text{Cu}(\text{OAc})]^+$ (80.6 %)	gef.: 652.3695	Diff.: -1.5 mmu

Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{O}_8$, $894.024 \text{ g mol}^{-1}$, %)

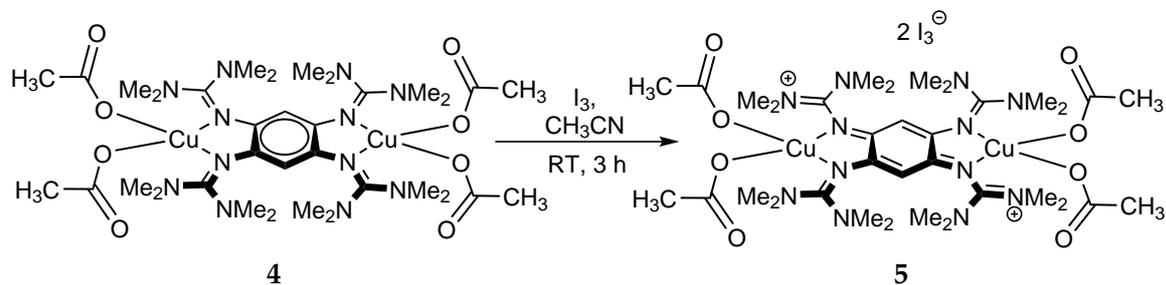
ber.: C: 45.68, H: 6.99, N: 18.80.

gef.: C: 45.96, H: 6.92, N: 18.55.

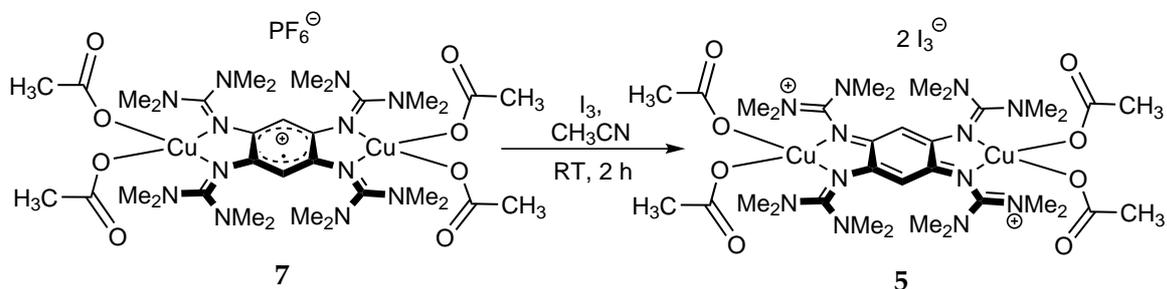
IR-Spektrum (CsI-Preßling) $\tilde{\nu} = 3017 \text{ (w)}, 2947 \text{ (w)}, 1614 \text{ (s)}, 1564 \text{ (s)}, 1403 \text{ (vs)}, 1315 \text{ (vs)}, 1172 \text{ (m)}, 1029 \text{ (m)}, 891 \text{ (w)}, 810 \text{ (w)}, 737 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.**UV/Vis-Spektrum** (CH_3CN , $1.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) $\lambda(\epsilon) = 576 \text{ (2201)}, 385 \text{ (14441)}, 277 \text{ (22127)}, 230 \text{ (28704)}, 204 \text{ (38048)} \text{ nm (L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$.

5.3.5 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$ (5)

Variante 1:



Variante 2:

**Ansatz:**

Variante 1:

18.5 mg	0.02 mmol	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$
10.2 mg	0.04 mmol	I_2
3.5 mL		CH_3CN

Variante 2:

57.1 mg	0.05 mmol	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$
55.4 mg	0.22 mmol	I_2
5 mL		CH_3CN

Durchführung:

Variante 1: Eine Lösung von 18.5 mg (0.02 mmol) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ in CH_3CN (3.5 mL) wurde mit (10.2 mg (0.04 mmol) I_2 versetzt und 3 h RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduzierten Druck entfernt und der erhaltene dunkelgrüne Feststoff mit Toluol (3.5 mL) gewaschen. Der Komplex konnte anschließend aus einer CH_3CN /Toluol-Lösung als grüner Feststoff gefällt werden (14.3 mg, 0.01 mmol, 50 % d. Th.).

Variante 2: 57.1 mg (0.05 mmol) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ wurden in 5 mL CH_3CN gelöst. Zu dieser Lösung wurden 55.4 mg (0.22 mmol) I_2 gegeben. Die violette Lösung wurde 2 h bei

RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der erhaltene dunkelgrüne Feststoff wurde solange mit Toluol gewaschen bis die Waschlösung farblos war. In einer CH₃CN-/Toluol-Lösung konnten 45.4 mg (0.03 mmol, 60 % d. Th.) [(LI)(Cu(OAc)₂)₂](I₃)₂ an dunklen Kristallen erhalten werden.

Massenspektrometrie

ESI⁺ in CH₃CN:

$m/z = 769$ (16) [(LI)-H + I + 3 H₂O]⁺, 720 (17) [(LI)Cu + I]⁺, 656 (79) [(LI)I-H]⁺, 612 (10) [(LI) + 2 CH₃CN]⁺, 530 (75) [(LI)]⁺, 486 (15) [(LI)-N(CH₃)₂]⁺, 328 (44) [(LI)I-H]²⁺, 265 (100) [(LI)]²⁺, 177 (66) [(LI)H]³⁺, 145 (14) [2 CH₃CN + Cu]⁺.

Elementaranalyse (C₃₄H₆₂N₁₂Cu₂O₈I₆, 1655.451 g mol⁻¹, %)

ber.: C: 24.67, H: 3.77, N 10.15.

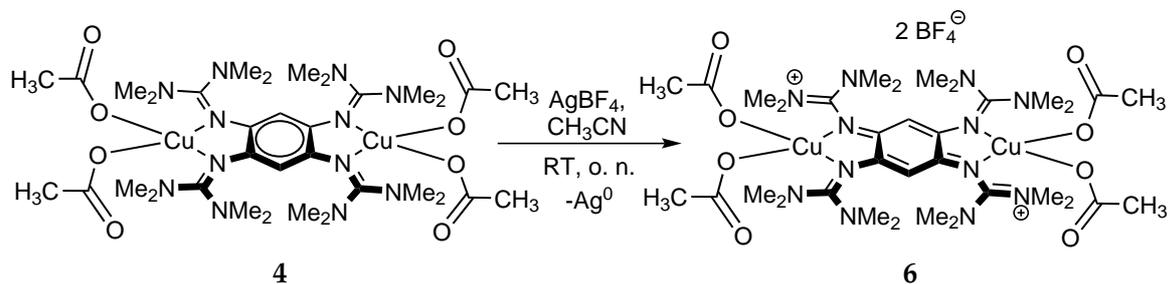
gef.: C: 22.82, H: 3.44, N: 8.87.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2962$ (m), 2924 (m), 2855 (w), 2369 (w), 1612 (vs), 1566 (m), 1543 (m), 1497 (s), 1458 (s), 1396 (vs), 1304 (s), 1258 (m), 1227 (m), 1165 (m), 1096 (s), 1065 (s), 1026 (s), 802 (vs), 681 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, 7.49 · 10⁻⁶ mol L⁻¹)

$\lambda(\epsilon) = 424$ (22626), 366 (34419), 290 (65089), 244 (49742), 208 (88206) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.3.6 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (6)**Ansatz:**

52.3 mg	0.06 mmol	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$
23.3 mg	0.12 mmol	AgBF_4
12 mL		CH_3CN

52.3 mg (0.06 mmol) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ wurden bei RT in 12 mL CH_3CN gelöst. Zu der tiefviolettten Lösung wurden 23.3 mg (0.12 mmol) AgBF_4 als Feststoff gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Dabei färbte sich die Lösung unter Bildung eines Feststoff braun. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunklegrüne Feststoff wurde mit Toluol (6 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden 12.5 mg (0.01 mmol, 39 % d. Th.) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 593$ (22) $[(\text{LI})\text{Cu}]^+$, 530 (35) $[\text{LI}]^+$, 486.3 (22.3) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$.

ESI⁺ in CH_3CN :

$m/z = 366$ (10) $[(\text{LI})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{H}_2\text{O} + \text{K}]^{2+}$, 328 (17) $[(\text{LI})\text{Cu}_2]^{2+}$, 317 (23) $[(\text{LI})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, 265 (100) $[\text{LI}]^{2+}$, 177 (66) $[(\text{LI})\text{H}]^{3+}$, 145 (14) $[2\text{CH}_3\text{CN} + \text{Cu}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_{12}\text{O}_8 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, $1159.771 \text{ g mol}^{-1}$ %)

ber.: C: 42.46, H: 6.08, N: 14.49.

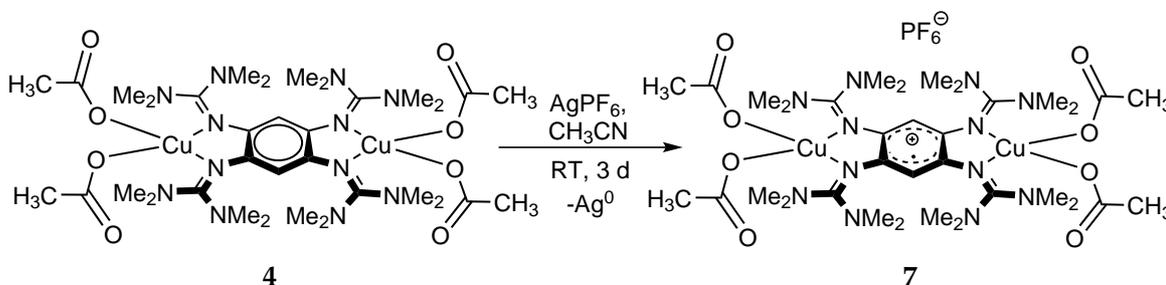
gef.: C: 42.83, H: 6.32, N: 15.06.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2924$ (w), 1570 (s), 1401 (vs), 1314 (m), 1262 (w) 1165 (w), 1065 (m), 1031 (m) 806 (s), 681 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $1.60 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

λ (ϵ) = 575 (5323), 536 (2143), 428 (sh, 11878), 380 (15891), 284 (sh, 17663), 232 (29744), 211 (32566) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.3.7 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ (7)**Ansatz:**

48.5 mg	0.05 mmol	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$
27.4 mg	0.11 mmol	AgPF_6
6 mL		CH_3CN

Durchführung:

48.5 mg (0.05 mmol) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ wurden in 6 mL CH_3CN gelöst. Zu der tiefvioletten Lösung wurden 27.4 mg (0.11 mmol) AgPF_6 als Feststoff gegeben. Die dunkel violette Reaktionsmischung wurde 3 d bei RT gerührt und färbte sich unter Entstehung eines grauen Feststoffes (Ag^0) tiefrot. Die Lösung wurde abgenommen und das in der Lösung suspendierte feinverteilte Silber mittels Zentrifugation entfernt. Anschließend wurde und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelrote Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach einigen Tagen wurde 37.5 mg (0.04 mmol, 80 % d. Th.) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ in Form von dunkelroten Kristallen aus einer CH_3CN /Toluol-Lösung erhalten.

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 715$ (13) [(LI)Cu₂(OAc)]⁺, 675 (40) [(LI)PF₆]⁺, 652 (42) [(LI)Cu(OAc)]⁺, 593 (10) [(LI)Cu]⁺, 531 (100) [LI]⁺, 486.3 (22.3) [(LI)-N(CH₃)₂]⁺.

ESI⁺ in CH₃CN:

$m/z = 265$ (100) [(LI)]²⁺, 243 (7) [(LI)H-N(CH₃)₂]⁺.

Elementaranalyse (C₃₄H₆₂N₁₂O₈Cu₂PF₆, 1038.988 g mol⁻¹ %)

ber.: C: 39.30, H: 6.01, N: 16.18.

gef.: C: 38.40, H: 5.75, N: 13.17.

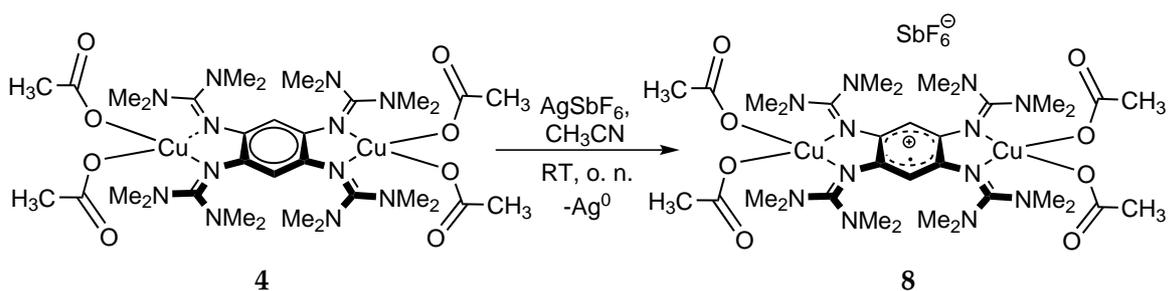
IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 3019$ (w), 2941 (w), 2888 (w), 2370 (w), 2264 (w), 1612 (vs), 1512 (s), 1474 (s), 1404 (vs), 1312 (vs), 1173 (m), 1042 (m), 841 (m), 679 (m), 555 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, 1.60 · 10⁻⁵ mol L⁻¹)

λ (ε) = 576 (12173), 537 (4284), 537 (4284), 424 (26818), 402 (22262), 238 (24321), 234 (33676), 208 (31171) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.3.8 Synthese von [(LI)(Cu(OAc)₂)₂](SbF₆) (8)



Ansatz:

51.3 mg	0.06 mmol	[(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂]
23.3 mg	0.07 mmol	AgSbF ₆
12 mL		CH ₃ CN

Durchführung:

51.3 mg (0.06 mmol) [(LI)(Cu(OAc)₂)₂] wurden in 12 mL CH₃CN gelöst. Zu der tiefviolettten Lösung wurden 23.3 mg (0.07 mmol) AgSbF₆ als Feststoff gegeben. Die tiefviolette Reaktionsmischung wird über Nacht bei RT gerührt und färbte sich unter Entstehung eines grauen Feststoffes (Ag⁰) lilafarben. Die Lösung wurde abgenommen und das in der Lösung suspendierte feinverteilte Silber durch Zentrifugation entfernt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der lilafarbene Feststoff wurde mit Toluol (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 15.3 mg (0.1 mmol, 17 % d. Th.) an [(LI)(Cu(OAc)₂)₂](SbF₆) als lilafarbener Feststoff erhalten.

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NPOE):

m/z = 715 (13) [(LI)Cu₂(OAc)]⁺, 652 (38) [(LI)Cu(OAc)]⁺, 593 (5) [(LI)Cu]⁺, 531 (91) [LI]⁺, 486 (50) [(LI)-N(CH₃)₂]⁺, 386 (18) [(LI)-N(CH₃)₂-C(N(CH₃)₂)₂]⁺.

FAB⁺ (NBA):

m/z = 652 (31) [(LI)Cu(OAc)]⁺, 593 (6) [(LI)Cu]⁺, 531 (91) [LI]⁺, 486 (50) [(LI)-N(CH₃)₂]⁺.

Elementaranalyse (C₃₄H₆₂N₁₂O₉Cu₂SbF₆, 1129.774 g mol⁻¹ %)

ber.: C: 36.15, H: 5.53, N: 14.88.

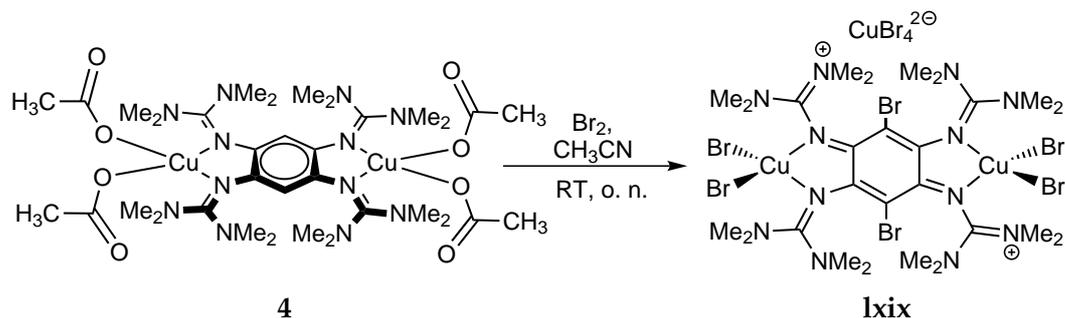
gef.: C: 35.60, H: 5.07, N: 13.68.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu}$ = 2930 (w), 1611 (s), 1578 (m), 1516 (m), 1481 (m), 1474 (m), 1400 (vs), 1309 (vs), 1242 (m), 1171 (m), 1038 (m), 986 (m), 810 (m), 714 (w), 681 (m), 656 (vs), 505 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, 2.73 · 10⁻⁵ mol L⁻¹)

λ (ϵ) = 577 (8081), 537 (2841), 423 (16812), 404 (15952), 279 (18815), 233 (27073), 208 (25851) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.3.9 Synthese von $[(\text{LIb})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$ (Ixix)**Ansatz:**

50.7 mg	0.06 mmol	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$
18.7 mg	0.12 mmol	Br_2
6 mL		CH_3CN

Durchführung:

Eine Lösung von 50.7 mg (0.06 mmol) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ in CH_3CN (6 mL) wurde mit 18.7 mg (0.12 mmol) Br_2 versetzt (0.1 mL Br_2 in 10 mL CH_3CN) und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit *n*-Hexan (6 mL) und Toluol (6 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde $[(\text{LIb})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$ (41.2 mg, 0.03 mmol, 50 % d. Th.) als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

MassenspektrometrieFAB⁺:

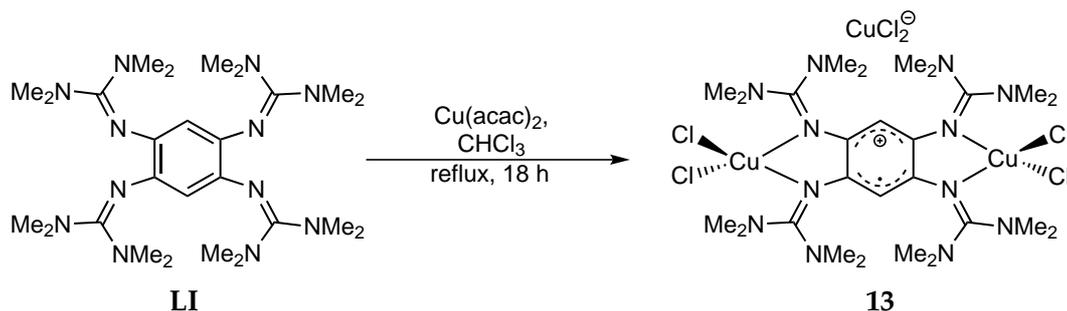
$m/z = 1054$ (10) $[(\text{LIb})\text{Cu}_2\text{Br}_3]^+$, 911 (15) $[(\text{LIb})\text{CuBr}_2]^+$, 833 (12) $[(\text{LIb})\text{CuBr} + \text{H}]^+$, 688 (22) $[(\text{LIb})]^+$, 644 (22) $[(\text{LIb})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, 399 (4) $[\text{Cu}_2(\text{LIb})-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}]^{2+}$.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 3017$ (w), 2963 (w), 2932 (w), 2797 (w), 2372 (w), 2340 (w), 2262 (w), 1612 (vs), 1504 (s), 1458 (s), 1404 (vs), 1319 (m), 1281 (m), 1173 (m), 1057 (m), 992 (w), 895 (w), 833 (w), 803 (w), 777 (w), 687 (w), 591 (w), 550 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $9.47 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$)

$\lambda(\epsilon) = 420$ (20587), 268 (36489), 219 (67175), 207 (63134) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.3.10 Synthese von $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ (**13**)**Ansatz:**

49.8 mg	0.09 mmol	LI
62.5 mg	0.24 mmol	Cu(acac)_2
12 mL		CHCl_3

Durchführung:

49.8 mg (0.09 mmol) **LI** wurden in CHCl_3 (12 mL) vorgelegt und zu dieser Lösung 62.5 mg (0.24 mmol) Cu(acac)_2 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit 8 mL CH_3CN versetzt. Die überstehende dunkelgraue Lösung wurde abgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein dunkler Feststoff erhalten, der mit Toluol (5 mL) gewaschen wurde. In CHCl_3 wurden innerhalb weniger Tage 61.9 mg (0.07 mmol, 78 % d. Th.) $[(\text{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ als dunkelblaue Blättchen erhalten.

Massenspektrometrie

ESI⁺ in CH_2Cl_2 :

$m/z = 826$ (28) $[(\text{LI})\text{Cu}_3\text{Cl}_3]^+$, 810 (65) $(\text{LI})\text{Cu}_2\text{Cl}_2 - 2\text{H} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 799 (13) $[(\text{LI})(\text{Cu}_2\text{Cl}_2)_2 + \text{H}]^+$, 678 (28) $[(\text{LI})\text{Cu} - \text{H} + \text{CH}_2\text{Cl}_2]^+$, 665 (21) $[(\text{LI})\text{CuCl}_2]^+$, 628 (39) $[(\text{LI})\text{CuCl}]^+$, 573 (100) $(\text{LI})\text{H} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cu} + \text{Na}]^+$, 567 (33) $[(\text{LI}) - \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{CuCl}_2]^+$, 432 (34) $[(\text{LI}) - \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2 + 2\text{H}]^+$

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cu}_3\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $1118.388 \text{ g mol}^{-1}$, %)

ber.: C: 42.96, H: 5.95, N: 15.03.

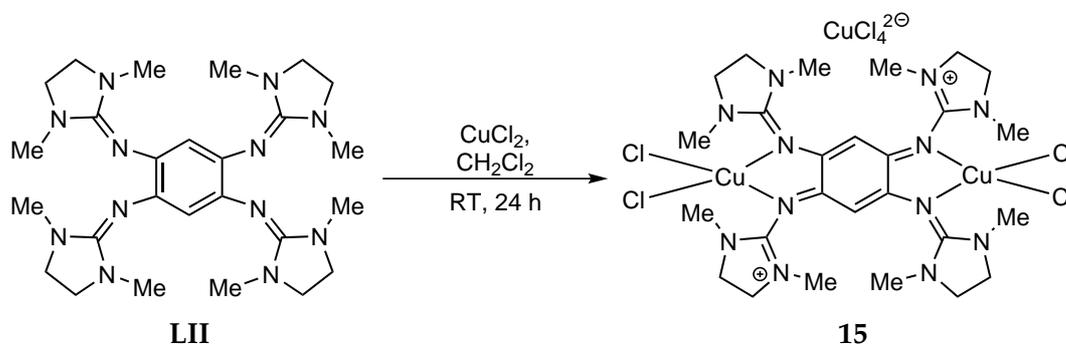
gef.: C: 43.22, H: 5.64, N: 15.34.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2934$ (w), 1606 (s), 1518 (s), 1466 (m), 1402 (vs), 1308 (s), 1219 (m), 1165 (s), 1032 (s), 930 (w), 803 (m), 683 (w), 592 (m), 501 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $2.71 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

$\lambda(\epsilon) = 466$ (2374), 427 (2954), 396 (4060), 293 (8404), 223 (sh, 9054), 202 (13552) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.3.11 Synthese von $[(\text{LII})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_4)$ (15**)****Ansatz:**

51.7 mg	0.10 mmol	LII
47.4 mg	0.35 mmol	CuCl_2
6 mL		CH_2Cl_2

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben wurden 51.7 mg (0.10 mmol) **LII** in 6 mL CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser farblosen Lösung wurden 47.4 mg (0.35 mmol) CuCl_2 als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 d bei Raumtemperatur geführt. Man erhält eine dunkelgrüne Lösung. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit Toluol und *n*-Hexan gewaschen. Man erhält 13.2 mg (0.01 mmol, 10 % d. Th.) an dunkelgrünen Feststoff.

Massenspektrometrie

FAB⁺:

$m/z = 790$ (9) $[(\text{LII})\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^+$, 755 (15) $[(\text{LII})\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^+$, 657 (22) $[(\text{LII})\text{CuCl}_2]^+$, 523 (21) $[\text{LIII}]^+$.

Elementaranalyse ($C_{26}H_{42}N_{12}Cu_3Cl_8$, $996.954 \text{ g mol}^{-1}$, %)

ber.: C: 31.32, H: 4.25, N: 16.86.

gef.: C: 31.02, H: 4.88, N: 16.48.

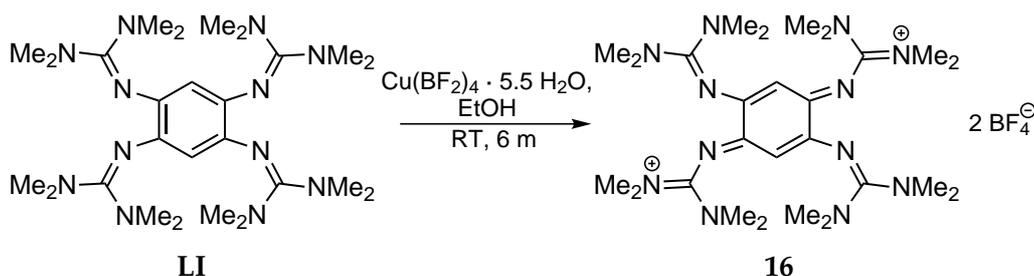
IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2940 \text{ (w)}, 1618 \text{ (s)}, 1510 \text{ (vs)}, 1423 \text{ (w)}, 1359 \text{ (m)}, 1323 \text{ (s)}, 1159 \text{ (s)}, 1028 \text{ (m)}, 819 \text{ (w)}, 555 \text{ (w)}, 504 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $1.62 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 422 \text{ (20494)}, 403 \text{ (19741)}, 271 \text{ (16148)}, 225 \text{ (41728)} \text{ nm (L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

5.3.12 Synthese von $(LI)(BF_4)_2$ (**16**)



Ansatz:

100.5 mg	0.19 mmol	LI
222.4 mg	0.66 mmol	$Cu(BF_4)_2 \cdot 5.5 H_2O$
75 mL		CH_3OH

Durchführung:

In einem ausgeheizten Doppelschlenkkolben der über einer Fritte verbunden ist, wurde eine Seite mit einer Lösung von 100.5 mg (0.19 mmol) **LI** in 37.5 mL CH_3OH gefüllt. Die andere Hälfte des Doppelschlenkkolbens wurde mit einer Lösung von 222.4 mg (0.66 mmol) $Cu(BF_4)_2 \cdot 5.5 H_2O$ in 37.5 mL CH_3OH gefüllt. Innerhalb einer Woche färbte sich die **LI**-Lösung langsam grün und die blaue Farbe der $Cu(BF_4)_2 \cdot 5.5 H_2O$ -Lösung verschwand. Nach sechs Monaten zeigte sich eine sichtbare Bildung von dunkelgrünen Kristallen an der Frittenwand. Dann wurde die grüne Lösung entfernt und die dunkelgrünen Kristalle wurden im Vakuum getrocknet. Es wurden 22.3 mg (0.03 mmol, 16 % d. Th.) $(LI)(BF_4)_2$ als grüne Kristalle erhalten.

NMR

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 5.05$ (s, 2 H, H_{Ring}), 2.95 (s, 48 H, N-CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 157.51$ (C_q), 101.34 ($C_{\text{Ring-H}}$), 41.13 (N-CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -152.68$ (s, $F^{-10}\text{B}$), -152.74 (s, $F^{-10}\text{B}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, CD_2Cl_2):

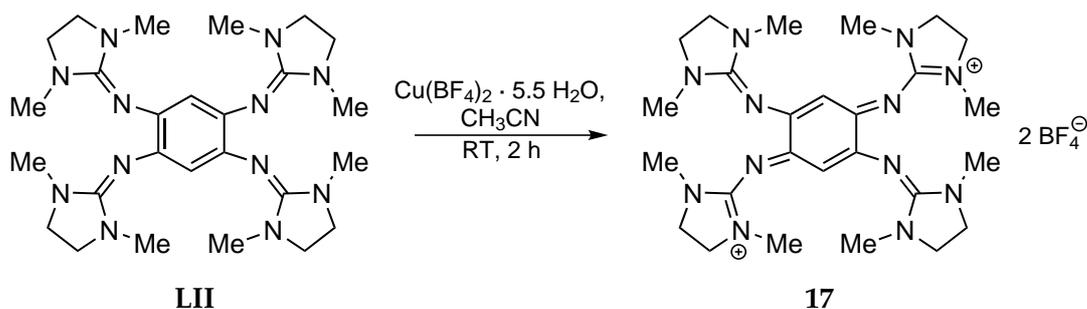
$\delta = -1.17$ (s, $F\text{-B}$).

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 3333$ (w), 2953 (w), 1640 (s), 1549 (s), 1408 (m), 1304 (w), 1231 (w), 1062 (vs), 884 (w), 796 (w), 656 (w), 513 (w), 455 (w) cm^{-1} .

5.3.13 Synthese von $[(\text{LII})(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (18) über $(\text{LII})(\text{BF}_4)_2$ (17)

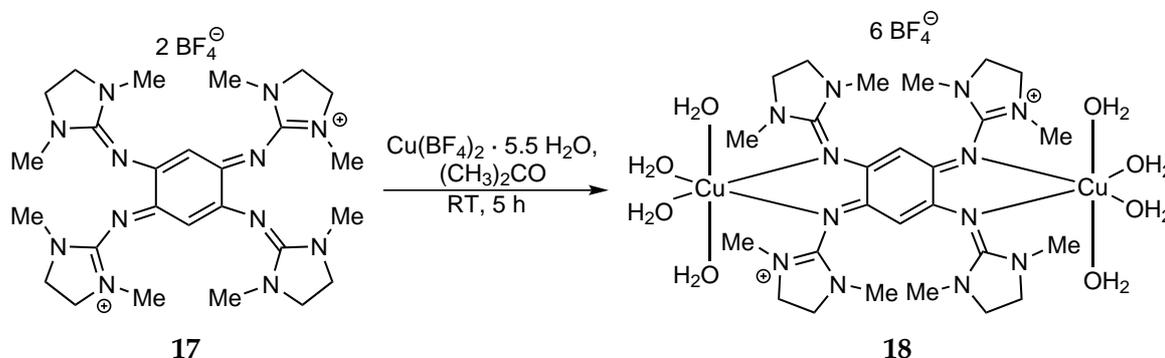
Synthese von $(\text{LII})(\text{BF}_4)_2$ (17)

**Ansatz:**

51.9 mg	0.10 mmol	LII
35.0 mg	0.10 mmol	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$
6 mL		CH_3CN

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 51.9 mg (0.10 mmol) **LII** bei RT in 6 mL CH₃CN gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden als Feststoff 35.0 mg (0.10 mmol) Cu(BF₄)₂ · 5.5 H₂O zugegeben. Die Lösung färbte sich dabei über grün nach braun. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkle Feststoff wurde in 12 mL CH₂Cl₂ gelöst, wobei ein unlöslicher Rückstand zurückblieb. Die überstehende grüne Lösung wurde abgenommen und die Lösung auf ca. 3 mL im Vakuum eingengt. Aus einer CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Lösung wurden grüne Kristalle 34.7 mg (0.05 mmol, 50 % d. Th.) erhalten. **(LII)(BF₄)₂** wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt zur Herstellung von [(**LII**)(Cu(H₂O)₄)₂](BF₄)₆ verwendet.

*Synthese von [(LII)(Cu(H₂O)₄)₂](BF₄)₆ (**18**)***Ansatz:**

34.7 mg	0.05 mmol	(LII)(BF₄)₂
46.4 mg	0.14 mmol	Cu(BF ₄) ₂ · 5.5 H ₂ O
15 mL		Aceton

Durchführung:

An Luft wurden 34.7 mg (0.05 mmol) **(LII)(BF₄)₂** in 15 mL Aceton gelöst. Zu der dunkelgrünen Lösung wurden 46.4 mg (0.14 mmol) Cu(BF₄)₂ · 5.5 H₂O als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei schlug die Farbe von dunkelgrün nach hellgrün um und es entstand ein Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus einer Acetonitrillösung erhält man 18.3 mg (0.01 mmol, 20 % d. Th.) [(**LII**)(Cu(H₂O)₄)₂](BF₄)₆ als blaugrüne Kristalle.

MassenspektrometrieHR-ESI⁺ in CH₃CN: $m/z = 609$ (100) [(LII)BF₄]⁺, 261 (19) [(LII)]²⁺.

[C ₂₆ H ₄₂ N ₁₂ BF ₄] ⁺	ber.: 609.36846	
[(LII)+BF ₄] ⁺ (100.0 %)	gef.: 609.36781	Diff.: -0.7 mmu

Elementaranalyse (C₂₆H₅₈N₁₂Cu₂O₈B₆F₂₄, 1314.734 g mol⁻¹, %)

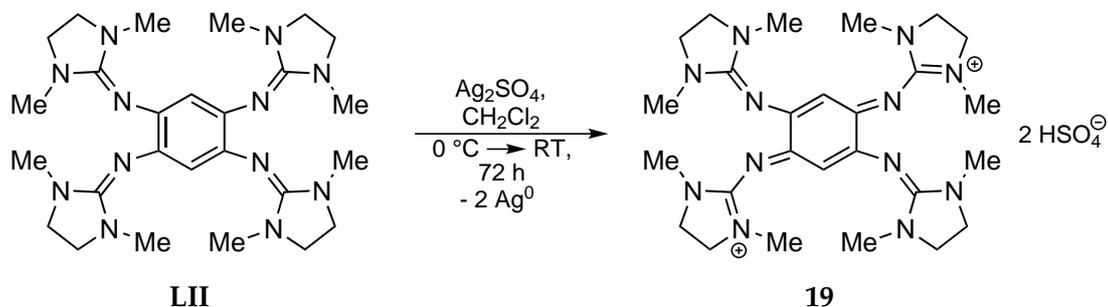
ber.: C: 23.75, H: 4.45, N: 12.78.

gef.: C: 19.26, H: 3.54, N: 7.00.

IR-Spektrum (CsI-Preßling, cm⁻¹) $\tilde{\nu} = 3435$ (m), 2940 (w), 1598 (m), 1498 (m), 1414 (m), 1373 (w), 1356 (m), 1305 (m), 1243 (s), 1125 (vs), 1045 (vs), 1026 (vs), 999 (s), 985 (m), 809 (m), 745 (s), 725 (s), 653 (m), 527 (m), 520 (s), 476 (s) cm⁻¹.**UV/Vis-Spektrum** (CH₃CN, 3.51 · 10⁻⁵ mol L⁻¹) $\lambda(\epsilon) = 398$ (15636), 278 (5734), 224 (32809) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.4 Umsetzungen mit Silber(I)-Salzen

5.4.1 Synthese von (LII)(HSO₄)₂ (19)



Ansatz:

50 mg	0.10 mmol	LII
75 mg	0.24 mmol	Ag ₂ SO ₄
6 mL		CH ₂ Cl ₂

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden 50 mg (0.10 mmol) **LII** bei 0 °C in 6 mL CH₂Cl₂ gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden 75 mg (0.24 mmol) Ag₂SO₄ als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde unter Erwärmen auf Raumtemperatur 72 h gerührt. Anschließend wurde die überstehende grüne Lösung abgenommen und der dunkelgraue Rückstand (Ag⁰) mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingedunstet, wobei ein grüner Feststoff erhalten wurde. Der Feststoff wurde mit Toluol gewaschen und anschließend in CH₃CN umkristallisiert. Es wurden 6.1 mg (0.01 mmol, 10 % d. Th.) (LII)(HSO₄)₂ als dunkelgrüne Kristalle erhalten.

NMR

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 5.28 (s, 2 H, H_{Ring}), 3.73–3.61 (m, 16, N–(CH₂)₂–N), 2.82 (s, 24 H, N–CH₃).

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 99.24 (C_{Ring}–H), 48.60 (–CH₂–), 33.32 (–CH₃).

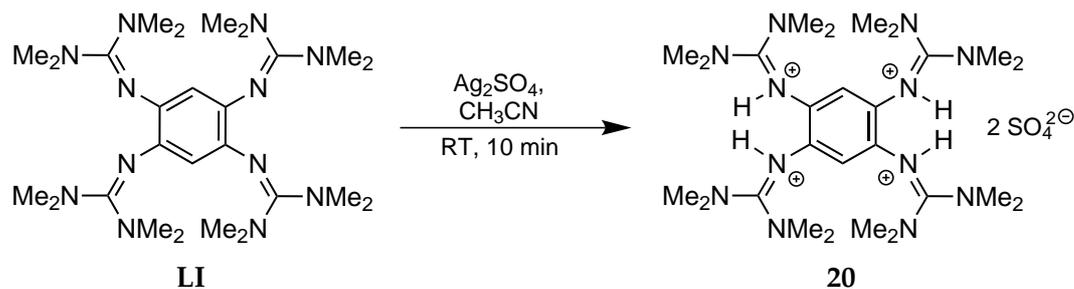
Massenspektrometrie

ESI⁺ in CH₃CN:

m/z = 261 (100) [(LII)]²⁺.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 3435$ (w), 2929 (w), 1625 (m), 1508 (s), 1349 (m), 1240 (m), 1096 (s), 1025 (m), 748 (w), 613 (m), 501 (w) cm^{-1} .

5.4.2 Synthese von $(\text{LI})\text{H}_4(\text{SO}_4)_2$ (20)**Ansatz:**

41.8 mg	0.08 mmol	LI
49.5 mg	0.16 mmol	Ag_2SO_4
10 mL		CH_3CN

Durchführung:

Ag_2SO_4 (49.5 mg, 0.16 mmol) wurde bei RT in 5 mL CH_3CN vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 41.8 mg (0.08 mmol) **LI** in 5 mL CH_3CN zugetropft. Die Lösung färbte sich langsam gelb. Die Reaktionsmischung wurde 10 min zum Sieden erhitzt, wobei elementares Silber ausfiel und sich die Lösung dunkelgrün färbte. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und eingengt. Es wurden 12.6 mg (0.02 mmol, 25% d. Th.) $(\text{LI})\text{H}_4(\text{SO}_4)_2$ als farblose Nadeln erhalten.

NMR

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_3CN):

$\delta = 6.31$ (s, 2H, $H_{\text{arom.}}$), 2.85 (s, 48, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz, CD_3CN):

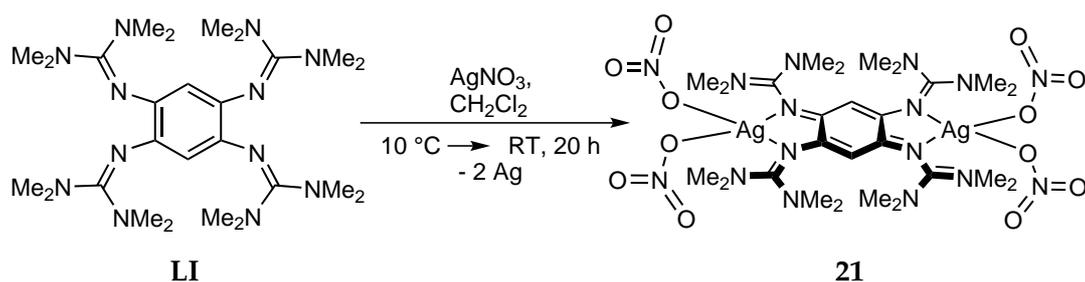
$\delta = 161.19$ (C_q), 132.64 (C_q), 117.06 ($C_{\text{arom.}} - \text{H}$), 40.45 ($-\text{CH}_3$).

Massenspektrometrie

ESI⁺ in CH₃OH:

$m/z = 643$ (62) [(LI) + SO₄ + OH]⁺, 627 (26) [(LI)HSO₄]⁺, 592 (39) [(LI) + 2 CH₃O]⁺, 575 (13) [(LI-2H)-N(CH₃)₂ + 2 CH₃OH + Na]⁺, 565 (12) [(LI-H₄) + CH₃O]⁺, 530 (37) [LI]⁺, 486 (19) [(LI)-N(CH₃)₂]⁺, 265 (100) [LI]²⁺.

5.4.3 Synthese von [(LI)(Ag(NO₃)₂)₂] (21)



Ansatz:

97.3 mg	0.18 mmol	LI
150.5 mg	0.89 mmol	AgNO ₃
6 mL		CH ₂ Cl ₂

Durchführung:

97.3 mg (0.18 mmol) LI wurden bei Raumtemperatur in 6 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf 10 °C abgekühlt und 150.5 mg (0.89 mmol) AgNO₃ als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h gerührt, wobei die Reaktionstemperatur langsam auf Raumtemperatur ansteigt. Anschließend wurde die grüne Lösung abfiltriert und der braune Niederschlag in CH₃CN gelöst. Die fein verteilten Silberpartikel wurden mittels Zentrifugation aus der Lösung entfernt. Aus der gelb-braun gefärbten Lösung wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde in einem CH₃CN/Et₂O-Gemisch kristallisiert. Man erhält 95.5 mg (0.10 mmol, 56 % d. Th.) [(LI)(Ag(NO₃)₂)₂] als dunkle Kristalle.

NMR

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN):

$\delta = 4.81$ (s, 2 H, H_{Ring}), 2.97 (s, 48 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NPOE + NBA):

$m/z = 932.2$ (15) [(LI)Ag₂(NO₃)₂]⁺, 870.2 (16) [(LI)Ag(NO₃)₂]⁺, 808.3 (6) [(LI)Ag₂NO₃]⁺, 761.4 (14) [(LI)Ag(NO₃)₂]⁺, 701.4 (17) [(LI)AgNO₃]⁺, 530.5 (80) [LI]⁺, 486.4 (55) [(LI)-HN(CH₃)₂]⁺.

ESI⁺ in CH₃OH:

$m/z = 761$ (3) [(LI)Ag(NO₃)₂]⁺, 699 (1) [(LI)AgNO₃]⁺, 592 (50) [(LI)NO₃]⁺, 530 (10) [(LI)]⁺, 265 (100) [LI]²⁺.

Elementaranalyse (C₂₆H₅₀N₁₆Ag₂O₁₂, 994.512 g mol⁻¹, %)

ber.: C: 31.40, H: 5.07, N: 22.53.

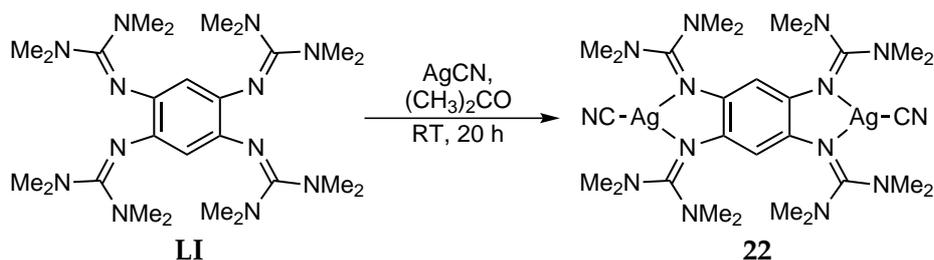
gef.: C: 26.13, H: 4.46, N: 21.87.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2935$ (w), 1609 (s), 1498 (s), 1468 (s), 1393 (vs), 1307 (vs), 1173 (m), 1065 (s), 1028 (m), 898 (s), 828 (w), 787 (w), 741 (w), 598 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, 5.47 · 10⁻⁶ mol L⁻¹)

$\lambda(\epsilon) = 291$ (21307), 425 (31860) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.4.4 Synthese von $[(\text{LI})(\text{AgCN})_2]$ (22)**Ansatz:**

44.9 mg	0.09 mmol	LI
54.5 mg	0.41 mmol	AgCN
6 mL		Aceton

Durchführung:

Zu einer Suspension von 54.5 mg (0.41 mmol) AgCN in 6 mL Aceton wurden 44.9 mg (0.09 mmol) **LI** gegeben, wobei sich die Lösung langsam grün färbte. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Die überstehende grüne Lösung wurde abgenommen und der erhaltene weiße Feststoff mit 20 mL Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach einigen Tagen wurden 37.7 mg (0.05 mmol, 56 % d. Th.) $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]$ als hellgelbe Kristalle aus einer MeCN/Et₂O-Mischung erhalten.

NMR

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 5.54$ (s, 2 H, $H_{\text{arom.}}$), 2.92 (s, 48 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 5.40$ (s, 2 H, $H_{\text{arom.}}$), 2.75 (s, 48 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

¹³C-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 193.64$ (CN⁻), 163.21 (C_q), 135.93 (C_q), 111.04 ($C_{\text{arom.}}-\text{H}$), 40.31 ($-\text{CH}_3$).

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 780$ (6) $[(\text{LI})(\text{AgCN})_2]^+$, 772 (11) $[(\text{LI})\text{Ag}_2\text{CN}]^+$, 666 (13) $[(\text{LI})(\text{AgCN})]^+$, 637 (14) $[(\text{LI})\text{Ag}]^+$, 532 (97) $[(\text{LI})\text{H}]^+$, 531 (100) $[(\text{LI})]^+$, 486 (82) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$.

HR-ESI⁺ in CH₃CN:

m/z = 531 (100) [(LI)H]⁺, 341 (13.2) [C₁₇H₂₅N₈]⁺.

[C₂₆H₅₁N₁₂]⁺

ber.: 531.43542

[(LI)+H]⁺ (97.4 %)

gef.: 531.43563

Diff.: +0.2 mmu

Elementaranalyse (C₂₈H₅₀N₁₄Ag₂, 798.527 g mol⁻¹, %)

ber.: C: 42.12, H: 6.31, N: 24.56.

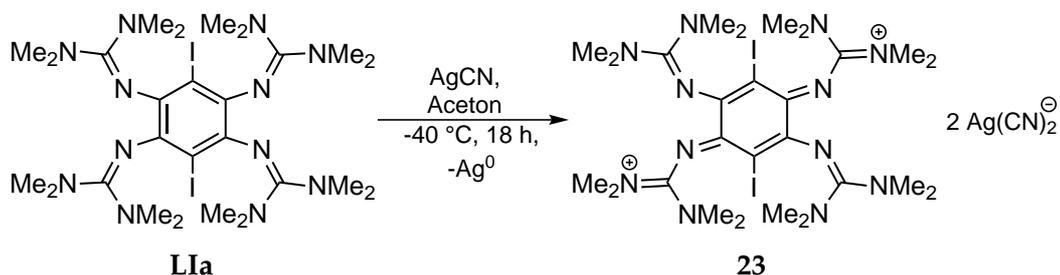
gef.: C: 42.04, H: 6.01, N: 24.46.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu}$ = 3461 (w), 2993 (w), 2928 (w), 2795 (w), 2118 (w), 1542 (vs), 1488 (s), 1477 (m), 1456 (m), 1423 (s), 1407 (s), 1392 (s), 1273 (w), 1237 (m), 1184 (m), 1150 (s), 1113 (w), 1068 (w), 1026 (s), 955 (w), 895 (m), 871 (w), 798 (w), 713 (m), 575 (w), 503 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, 3.78 · 10⁻⁵ mol L⁻¹)

$\lambda(\epsilon)$ = 369 (8250), 330 (13577), 278 (16101), 222 (25172) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.4.5 Synthese von (L1a)(Ag(CN)₂)₂ (23)**Ansatz:**

8.3 mg	0.01 mmol	L1a
10.2 mg	0.08 mmol	AgCN
10 mL		Aceton

Durchführung:

10.2 mg (0.08 mmol) AgCN wurden in 8 mL Aceton suspendiert. Zu der farblosen Suspension wurden bei -40°C 8.3 mg (0.01 mmol) **L1a** zugegeben. Die an der Kolbenwand klebenden Reste wurden mit 2 mL Aceton in die Reaktionslösung gespült. Die gelbe Suspension wurde unter Lichtausschluss 18 h gerührt, wobei ein grauer Feststoff (Ag^0) ausfiel. Die grüne Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in 1 mL Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 5.3 mL (0.005 mmol, 50 % d. Th.) an (**L1a**)(Ag(CN)₂)₂ erhalten.

NMR

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN):

$\delta = 2.87$ (s, H48, $-\text{CH}_3$).

¹³C-NMR (150.90 MHz, CD₃CN):

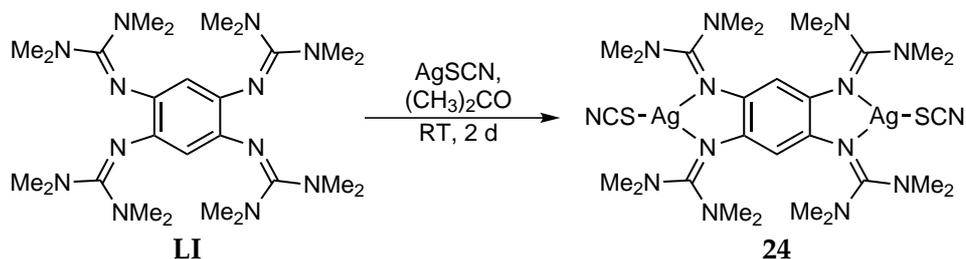
$\delta = 214.27$ ($-\text{CN}$), 155.72 (C_q), 143.32 (C_q), 78.55 ($C_{\text{Ring-I}}$), 41.00 ($-\text{CH}_3$).

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 3430$ (w), 2929 (w), 1654 (m), 1513 (w), 1401 (m), 1290 (m), 1044 (vs), 1023 (vs), 953 (s), 726 (w) 527 (vs), 520 (vs) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $4.93 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

$\lambda(\epsilon) = 345$ (20366), 297 (19253), 250 (57819) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.4.6 Synthese von $[(\text{LI})(\text{AgSCN})_2]$ (**24**)**Ansatz:**

40.6 mg	0.08 mmol	LI
19.8 mg	0.12 mmol	AgSCN
12 mL		CH ₃ CN

Durchführung:

40.6 mg (0.08 mmol) **LI** wurden in 12 mL CH₃CN gelöst. Zu dieser farblosen Lösung wurden bei RT 19.8 mg (0.12 mmol) AgSCN als Feststoff gegeben. Die gelb-grüne Reaktionsmischung wurde 2 d bei RT gerührt, wobei ein weiß-grauer Niederschlag entstand. Die überstehende grüne Lösung wurde abgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der hellbraune Feststoff wurde in 5 mL heißem CH₃CN gelöst, wobei innerhalb von 24 h ein weißer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL kaltem *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 15.3 mg (0.02 mmol, 25 % d. Th.) an $(\text{LI})(\text{AgSCN})_2$ als weißer Feststoff erhalten.

NMR

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN):

$\delta = 5.14$ (s, 2 H, $H_{\text{arom.}}$), 2.89 (s, 48 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

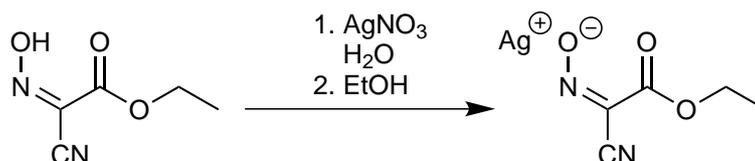
$m/z = 1336$ (2) $[(\text{LI})_2\text{Ag}_2\text{SCN} + \text{H}]^+$, 1169 (5) $[(\text{LI})_2\text{Ag}]^+$, 804 (5) $[(\text{LI})\text{Ag}_2\text{SCN}]^+$, 755 (2.5) $[(\text{LI})\text{Ag}(\text{SCN})_2]^+$, 698 (20) $[(\text{LI})\text{AgSCN} + \text{H}]^+$, 638 (8) $[(\text{LI})\text{Ag}]^+$, 589 (4.8) $[(\text{LI}) + \text{SCN}]^+$, 532 (100) $[(\text{LI})\text{H}]^+$, 531 (85) $[(\text{LI})]^+$, 487 (65) $[(\text{LI}) - \text{HN}(\text{CH}_3)_2]^+$.

Elementaranalyse ($C_{28}H_{50}N_{14}S_2Ag_2$, $862.66 \text{ g mol}^{-1}$, %)

ber.: C: 38.98, H: 5.84, N: 22.73.

gef.: C: 38.81, H: 6.43, N: 23.10.

5.4.7 Synthese von $Ag(ECO)$ [296]



Ansatz:

1.7432 g	12.27 mmol	Ethyl- α -Isonitrosoacetat (HECO)
1.0107 g	5.99 mmol	$Ag(NO_3)$
10 mL		H_2O
30 mL		Aceton

Durchführung:

Zu einer Lösung von 1.0107 g (5.99 mmol) $AgNO_3$ in 5 mL H_2O wurde eine Lösung von 1.7432 g (12.27 mmol) Ethyl- α -Isonitrosoacetat in 5 mL H_2O gegeben. Der dabei entstandene voluminöse weiße Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff mit 3 mal je 10 mL Aceton gewaschen. Es wurden 0.4286 g (1.72 mmol, 29 % d. Th.) an gelb-orangefarbenem $Ag(ECO)$ erhalten.

NMR

1H -NMR (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 4.31$ (d, 2 H, $J = 7.12$ Hz, $-O-CH_2-CH_3$), 1.32 (t, 3 H, $J = 7.12$ Hz, $-O-CH_2-CH_3$).

^{13}C -NMR (100.55 MHz, CD_3CN):

$\delta = 166.57$ (C_q), 127.17 (C_q), 114.72 (C_q), 61.88 ($-O-CH_2-CH_3$), 14.75 ($-O-CH_2-CH_3$).

Massenspektrometrie

FAB⁻ (NBA):

$m/z = 141$ (23) $[(ECO)]^-$.

Elementaranalyse ($C_5H_5N_2O_3Ag$, $248.973 \text{ g mol}^{-1}$, %)

ber.: C: 24.12, H: 2.02, N: 11.25.

gef.: C: 24.28, H: 2.05, N: 11.14.

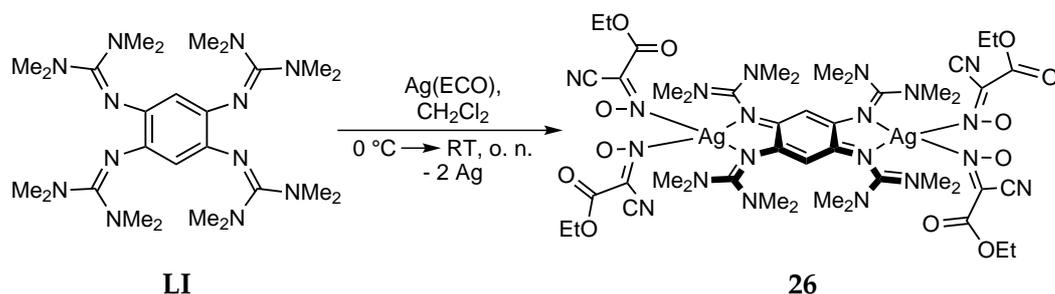
IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2999$ (w), 2361 (w), 2207 (m), 1697 (s), 1473 (m), 1476 (s), 1381 (s), 1342 (s), 1273 (vs), 1134 (vs), 1110 (vs), 1026 (m), 764 (m) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

$\lambda(\epsilon) = 485$ (524), 299 (13516), 245 (sh, 2756), 212 (9779) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.4.8 Synthese von $[(LI)(Ag(ECO)_2)_2]$ (26)



Ansatz:

50.4 mg	0.09 mmol	LI
104.5 mg	0.42 mmol	Ag(ECO)
6 mL		CH₂Cl₂

50.4 mg (0.09 mmol) **LI** wurden unter N_2 -Atmosphäre in 6 mL CH_2Cl_2 bei $0^\circ C$ gelöst. Zu dieser Lösung wurden 104.5 mg (0.42 mmol) **Ag(ECO)** gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und 10 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und im Vakuum eingedunstet. Es wurden 133.0 mg (0.08 mmol, 89 % d. Th.) $[(LI)(Ag(ECO)_2)_2] \cdot 2 CH_2Cl_2$ als dunkle Kristalle erhalten.

NMR

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 5.16$ (s, 2 H, H_{Ring}), 4.31 (q, 8 H, $J = 7.12$ Hz, CH_2CH_3), 3.03 (s, 48 H, $-\text{N}-\text{CH}_3$), 1.35 (t, 12 H, $J = 7.12$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 98.91$ ($\text{C}_{\text{Ring}}-\text{H}$), 61.65 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 41.64 ($-\text{CH}_3$), 14.76 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

Massenspektrometrie

ESI⁺ in CH_3CN :

$m/z = 530$ (13) $[(\text{LI})]^+$, 265 (100) $[(\text{LI})]^{2+}$.

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 1028$ (6) $[(\text{LI})\text{Ag}_2(\text{ECO})_2]^+$, 888 (8) $[(\text{LI})\text{Ag}_2(\text{ECO})]^+$, 781 (10) $[(\text{LI})\text{Ag}(\text{ECO})]^+$, 637 (10) $[(\text{LI})\text{Ag}]^+$, 531 (100) $[(\text{LI})]^+$, 486 (35) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, 386 (3) $[(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Ag}_2\text{N}_{20}\text{O}_{12} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 1480.776 g mol⁻¹, %)

ber.: C: 38.93, H: 5.04, N: 18.92.

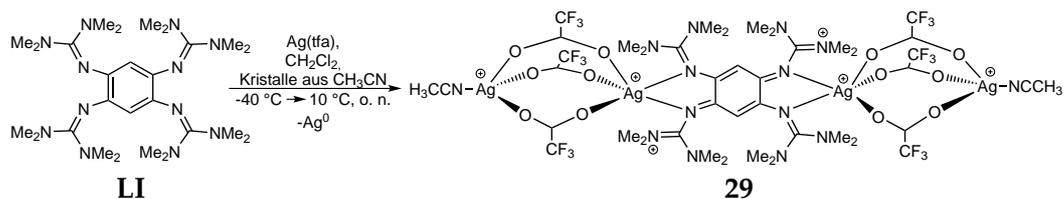
gef.: C: 39.82, H: 5.624, N: 19.22.

IR-Spektrum (CsI-Preßling, cm⁻¹)

$\tilde{\nu} = 2983$ (w), 2208 (s), 1691 (vs), 1600 (m), 1501 (m), 1380 (m), 1310 (s), 1275 (s), 1169 (m), 1109 (s), 1021 (m), 766 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $7.93 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹)

$\lambda(\epsilon) = 413$ (3434), 298 (11037), 214 (22610) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.4.9 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ (**29**)**Ansatz:**

53.5 mg	0.10 mmol	LI
202.5 mg	0.92 mmol	AgCF_3COO
6 mL		CH_2Cl_2

Durchführung:

53.5 mg (0.10 mmol) **LI** wurden in 6 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die farblose Lösung wurde auf -40 °C abgekühlt und anschließend wurden 202.5 mg (0.92 mmol) AgCF_3COO als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, wobei die Endtemperatur 10 °C betrug. Die überstehende farblose Lösung wurde abgenommen und der dunkle Feststoff mit 6 mL CH_2Cl_2 gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde der dunkelbraune Feststoff in 20 mL CH_3CN gelöst. Nach 24 h bei -15 °C erhielt man 122.3 mg (0.07 mmol, 70 % d. Th.) $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ als dunkle Kristalle.

NMR

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 5.11$ (s, 2 H, H_{Ring}), 2.93 (s, 48 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN):

$\delta = 167.27$ (C_q), 159.80 (q, $^2J = 30.90$ Hz, CF_3COO), 156.90 (C_q), 118.30 (q, $^1J = 299.99$ Hz, CF_3COO), 102.64 ($C_{\text{Ring-H}}$), 41.08 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz, CD_3CN):

$\delta = -75.80$ (s, $-\text{CF}_3$).

Massenspektrometrie

HR-ESI⁺ in CH_3CN :

$m/z = 700$ (12) $[(\text{LI}) + \text{F}_3 + \text{CF}_3\text{COO}]^+$, 663 (8) $[(\text{LI})\text{AgCN}]^{2+}$, 643 (100) $[(\text{LI})\text{CF}_3\text{COO}]^+$, 531 (21) $[\text{LI}]^+$, 265 (36) $[\text{LI}]^{2+}$, 242 (3) $[(\text{LI})-\text{HN}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{N}_{12}]^+$	ber.: 531.43542	
$[(\text{LI})+\text{H}]^+$ (97.4 %)	gef.: 531.43546	Diff.: +0.0 mmu
$[\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{F}_3\text{O}_2]^+$	ber.: 643.41263	
$[(\text{LI})]^+$ (100.0 %)	gef.: 643.41256	Diff.: -0.1 mmu

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{N}_{14}\text{Ag}_4\text{F}_{18}\text{O}_{12}$, $1722.425 \text{ g mol}^{-1}$, %)

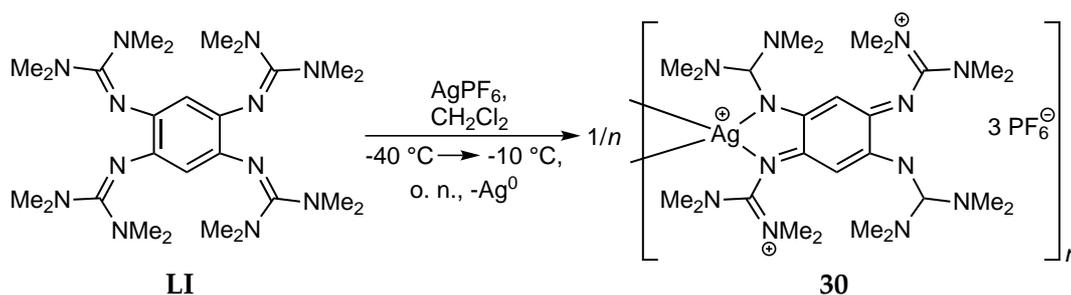
ber.: C: 29.29, H: 3.28, N: 11.38.

gef.: C: 29.12, H: 4.05, N: 11.84.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2926 \text{ (w)}, 1696 \text{ (s)}, 1497 \text{ (m)}, 1463 \text{ (m)}, 1421 \text{ (m)}, 1380 \text{ (s)}, 1261 \text{ (m)}, 1207 \text{ (vs)}, 1130 \text{ (vs)}, 1016 \text{ (m)}, 896 \text{ (w)}, 834 \text{ (m)}, 802 \text{ (m)}, 722 \text{ (s)}, 684 \text{ (w)}, 527 \text{ (w)}, 517 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

5.4.10 Synthese von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (30)



Ansatz:

292.2 mg	0.55 mmol	LI
560.3 mg	2.22 mmol	AgPF_6
20 mL		CH_2Cl_2

292.2 mg (0.55 mmol) **LI** wurden bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf -40°C abgekühlt (Aceton/Trockeneis-Mischung) und 560.3 mg (2.22 mmol) AgPF_6 wurden als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich rasch dunkel. Nach einigen Minuten fiel ein dunkler Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt (Endtemperatur: -10°C), wobei sich ein Silberspiegel am Reaktionsgefäß abschied. Die farblose Lösung wurde abgenommen und der dunkle Feststoff in 10 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen wurde im Vakuum getrocknet. Der braune Feststoff wurde in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung kristallisiert. Es wurden 405.5 mg (0.38 mmol, 69 % d. Th.) $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ als dunkle Kristalle erhalten.

NMR

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 5.15$ (s, 2 H, H_{Ring}), 2.87 (s, 48 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN):

$\delta = 167.72$ (C_q), 157.33 (C_q), 103.60 ($C_{\text{Ring-H}}$), 41.03 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.878 MHz, CD_3CN):

$\delta = -144.61$ (sept., $J_{\text{P-F}} = 706.73$ Hz, PF_6^-).

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 677$ (5.2) [$(\text{LI})\text{PF}_6 + 2\text{H}$]⁺, 675 (4.8) [$(\text{LI})\text{PF}_6$]⁺, 639 (1.5) [$(\text{LI})\text{Ag}$]⁺, 595 (2.5) [$(\text{LI})-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{Ag}$]⁺, 531 (7) [LI]⁺, 327 (18) [$(\text{LI})\text{H}-(\text{HN}(\text{CH}_3)_2)_4-\text{HCN}$]⁺, 192 (15) [$\text{Ag} + \text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}$]⁺.

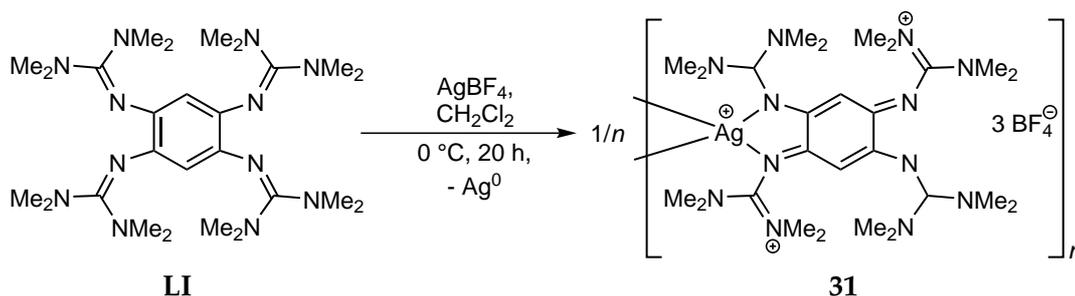
Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{AgF}_{18}\text{P}_3$, 1073.516 g mol⁻¹ (Monomer), %)

ber.: C 29.09, H 4.69, N 15.66.

gef.: C 28.79, H 4.98, N 14.87.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2962$ (m), 2930 (m), 2865 (w), 1617 (m), 1496 (m), 1473 (w), 1408 (m), 1392 (m), 1305 (m), 1261 (m), 1171 (w), 1157 (w), 1096 (m), 1065 (m), 1026 (m), 839 (s), 804 (m), 742(w), 558(w), 533(s) cm⁻¹.

5.4.11 Synthese von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (31)**Ansatz:**

53.0 mg	0.10 mmol	LI
94.0 mg	0.48 mmol	AgBF_4
10 mL		CH_2Cl_2

Durchführung:

53.0 mg (0.10 mmol) **LI** wurden bei Raumtemperatur in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die farblose Lösung wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 94.0 mg (0.48 mmol) AgBF_4 als Feststoff zugegeben, wobei eine rasche Grünfärbung eintrat. Die Reaktionsmischung wurde 20 h gerührt, wobei sich ein Silberspiegel am Reaktionsgefäß abschied. Die dunkelgrüne Lösung wurde abgenommen und der dunkle Feststoff wurde in 10 mL CH_3CN gelöst. Anschließend wurde das in der Lösung suspendierte feinverteilte Silber durch Zentrifugation entfernt und der dunkle Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. In einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung wurden 19.6 mg (0.02 mmol, 20 % d. Th.) $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ als dunkelgrüne Kristalle erhalten.

NMR

^1H -NMR (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 4.73$ (s, 2 H, H_{Ring}), 2.97 (s, 48 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C -NMR (100.55 MHz, CD_3CN):

$\delta = 167.39$ (C_q), 158.41 (C_q), 41.53 ($-\text{CH}_3$).

^{11}B -NMR (128.30 MHz, CD_3CN):

$\delta = -1.19$ (s, $\text{B}-\text{F}$).

^{19}F -NMR (376.27 MHz, CD_3CN):

$\delta = -151.63$ (s, $\text{F}-^{10}\text{B}$), -151.69 ($\text{F}-^{11}\text{B}$).

Elementaranalyse ($C_{26}H_{50}N_{12}AgB_3F_{12} \cdot 2 CH_3CN$, $981.141 \text{ g mol}^{-1}$ (Monomer), %)

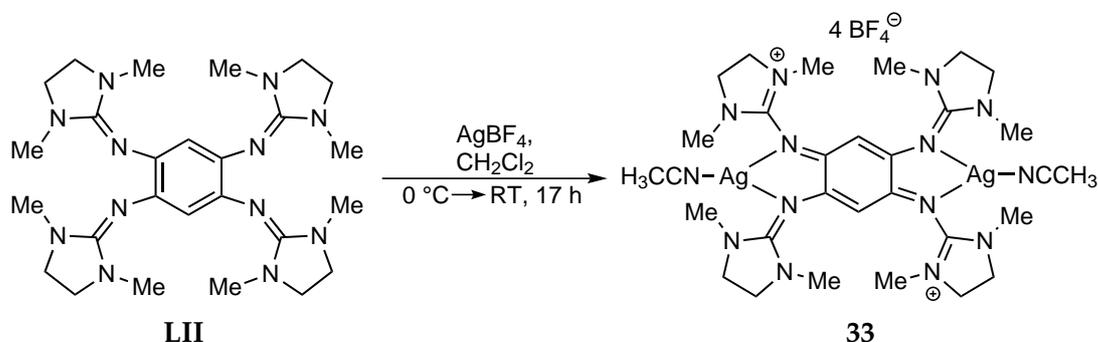
ber.: C 36.72 , H 5.75 , N 19.99.

gef.: C 36.43 , H 6.11 , N 19.90.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 3460$ (w), 2955 (w), 1615 (s), 1498 (s), 1404 (s), 1311 (s), 1228 (w), 1159 (m), 1061 (vs), 894 (w), 802 (w), 698 (w), 671 (w), 505 (w) cm^{-1} .

5.4.12 Synthese von $[(\text{LII})(\text{AgMeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**33**)



Ansatz:

53.6 mg	0.10 mmol	LII
98.8 mg	0.51 mmol	AgBF_4
10 mL		CH_2Cl_2

Durchführung:

53.6 mg (0.10 mmol) **LII** wurden in 10 mL CH_2Cl_2 bei 0°C gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden 98.8 mg (0.51 mmol) AgBF_4 als Feststoff gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 17 h gerührt, wobei ein grüner Feststoff ausfiel und sich Ag^0 an der Gefäßwand abschied. Die überstehende farblose Lösung wurde abgenommen und der grüne Feststoff im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in CH_3CN gelöst und die in der Lösung fein verteilten Silberpartikel durch Zentrifugation abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff mit Toluol und CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. In einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung wurden 13.4 mg (0.01 mmol, 10 % d. Th.) $[(\text{LII})(\text{AgMeCN})_2](\text{BF}_4)_4$ als grüne Kristalle erhalten.

NMR

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN):

$\delta = 5.17$ (s, 2 H, H_{Ring}), 3.68 (m, 16 H, $-\text{CH}_2-$), 2.75 (s, 24 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN):

$\delta = 165.87$ (C_q), 159.04 (C_q), 99.02 (C_{RingH}), 48.96 ($-\text{CH}_2-$) 33.78 ($-\text{CH}_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, CD_3CN):

$\delta = -1.19$ (s, B–F).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz, CD_3CN):

$\delta = -151.84$ (s, F– ^{11}B), -151.79 (s, F– ^{10}B).

Massenspektrometrie

ESI⁺ in CH_3CN :

$m/z = 609.3$ (24) [(LII)+ BF_4]⁺, 261.3 (100) [(LII)]²⁺, 232.8 (26) [(LII)– $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$]²⁺, 188.8 (15) [$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})$]⁺, 187.6 (63) [(LII) + CH_3CN]³⁺, 174.7 (68) [(LII)]³⁺.

FAB⁺ (NPOE):

$m/z = 912.5$ (8) [(LII) $\text{Ag}_2(\text{BF}_4)_2$]⁺, 844.5 (6) [(LII) $\text{AgCH}_3\text{CN}(\text{BF}_4)_2$]⁺, 803.6 (7) [(LII) $\text{Ag}(\text{BF}_4)_2$]⁺, 757.5 (5) [(LII) $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})$]⁺, 716.5 (8) [(LII) AgBF_4]⁺, 609.6 (46) [(LII) BF_4]⁺, 522.6 (52) [(LII)]⁺

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{Ag}_2\text{B}_4\text{F}_{16}$, 1167.751 g mol⁻¹, %)

ber.: C: 30.86, H: 4.14, N: 16.79.

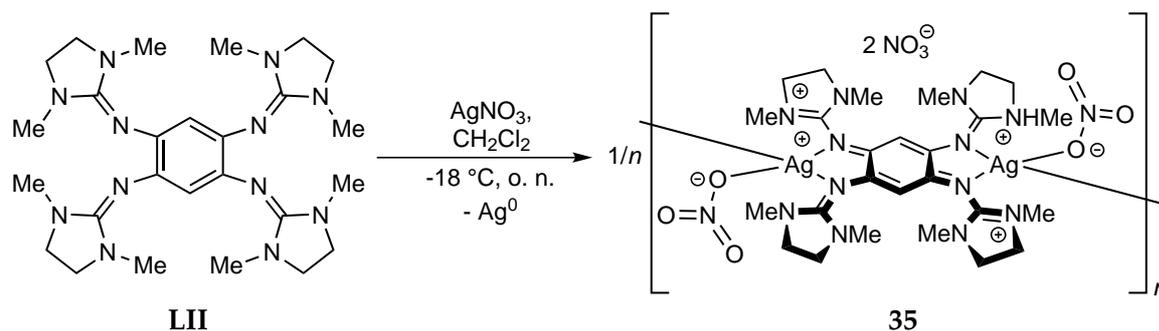
gef.: C: 26.95, H: 4.30, N: 14.51.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2947$ (w), 2918 (w), 1603 (m), 1509 (s), 1458 (m), 1421 (m), 1366 (s), 1306 (m), 1061 (s), 794 (w), 592 (w), 521 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $2.88 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹)

$\lambda(\epsilon) = 611$ (429), 419 (32641), 278 (14671), 222 (33853) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.4.13 Synthese von $\{[(\text{LII})\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_4\}_n$ (35)**Ansatz:**

51.4 mg	0.10 mmol	LII
140.5 mg	0.83 mmol	AgNO_3
10 mL		CH_2Cl_2

Durchführung:

51.4 mg (0.10 mmol) **LII** wurden bei Raumtemperatur in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf -5°C (Eis/ NaCl) abgekühlt und 140.5 mg (0.83 mmol) AgNO_3 wurden als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich rasch grün. Die Suspension wurde über Nacht bei -18°C gerührt, wobei sich ein Silberspiegel am Reaktionsgefäß abschied und ein dunkler Feststoff ausfiel. Die farblose Lösung wurde abgenommen und der dunkle Feststoff in 10 mL CH_3CN gelöst. Anschließend wurde das in der Lösung suspendierte feinverteilte Silber durch Zentrifugation entfernt und der dunkle Feststoff im Vakuum getrocknet. Eine Kristallisation erfolgte in einem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch. Nach einigen Tagen erhielt man 37.6 mg (0.04 mmol, 40 % d. Th.) $\{[(\text{LII})\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_4\}_n$.

NMR

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 5.34$ (s, 2 H, $H_{\text{arom.}}$), 3.78 (bs, 16 H, $-\text{CH}_2-$), 2.83 (s, 24 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Massenspektrometrie

FAB^+ (NBA):

$m/z = 523$ (26) $[(\text{LII})\text{H}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_{16}\text{Ag}_2\text{O}_{12}$, $986.448 \text{ g mol}^{-1}$ (Monomer), %)

gef.: C: 31.66, H: 4.29, N: 22.72.

ber.: C: 31.29, H: 4.38, N: 21.96.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2962$ (m), 2928 (m), 2863 (w), 1609 (m), 1506 (s), 1467 (m), 1390/1350 (vs), 1305 (m), 1260 (s), 1228 (w), 1165 (w), 1096 (w), 1066 (w), 1019 (m), 898 (w), 834 (m), 803 (m), 736 (w), 535 (s) cm^{-1} .

6 Literaturverzeichnis

- [1] D. Nelson, M. Cox, *Lehninger Biochemie*, 3. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin, **2001**.
- [2] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [3] M. Appl, *Ammonia: Principles and Industrial Practice*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [4] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.
- [5] a) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1481–1496; b) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1416–1455.
- [6] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 187–235.
- [7] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580–1588.
- [8] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10374–10380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10228–10234.
- [9] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1440–1459.
- [10] W. Matheis, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, 86, 3337–3339.
- [11] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 194–1952.
- [12] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
- [13] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
- [14] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [15] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.
- [16] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**, S. 380–381.
- [17] D. E. H. Frear, E. C. Smith, T. G. Bowery, *J. Agric. Food Chem.* **1960**, 8, 465–466.
- [18] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, 118, 151–177.
- [19] a) M. Gobel, T. M. Klapötke, *Chem. Commun.* **2007**, 3180–3182; b) N. Lisker, *Crop Prot.* **1990**, 9, 439–445; c) B. Clarke, L. Duncan, *The Lancet* **1968**, 291, 123–126; *Originally published as: 1968*, 1(7534).
- [20] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5651–5655.

- [21] a) A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362–2372; b) E. D. Raczyńska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 725–733; c) E. D. Raczyńska, M. K. Cyrański, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91–106.
- [22] P. Gund, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 100–103.
- [23] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Thaca, NY, **1960**, S. 286–288.
- [24] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805–1820.
- [25] a) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682–1693; b) H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237–253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 219–235; c) H. Kessler, D. Leibfritz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *737*, 53–60.
- [26] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297–309.
- [27] a) H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278–2295; b) K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590–595.
- [28] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1984*, 108–126.
- [29] a) H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836–845; b) H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232–1245.
- [30] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117–120.
- [31] N. E. Leadbeater, C. van der Pol, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2831–2835.
- [32] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473–3479.
- [33] a) N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53b*, 997–1003; b) D. Petrovic, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2007**, 2812–2822.
- [34] E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow, G. Zumach, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 18–32; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 20–34.
- [35] R. Neidlein, W. Haussmann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 506–506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 521–521.
- [36] C. N. Rowley, T.-G. Ong, J. Priem, T. K. Woo, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9660–9668.
- [37] D. Li, J. Guang, W.-X. Zhang, Y. Wang, Z. Xi, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1816–1820.
- [38] X. Zhu, Z. Du, F. Xu, Q. Shen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6347–6349.
- [39] X. Zhu, F. Xu, Q. Shen, *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 19–22.
- [40] C. Alonso-Moreno, F. Carrillo-Hermosilla, A. Garcés, A. Otero, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, A. Antiñolo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2789–2795.

- [41] W.-X. Zhang, D. Li, Z. Wang, Z. Xi, *Organometallics* **2009**, *28*, 882–887.
- [42] Y. Wu, S. Wang, L. Zhang, G. Yang, X. Zhu, C. Liu, C. Yin, J. Rong, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2814–2819.
- [43] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*, Bd. I, 2. Aufl., Salle u. Sauerländer, Aarau, Frankfurt a. Main, Salzburg, **1992**, S. 425.
- [44] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* **1968**, 723–724.
- [45] F. Hibbert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1862–1866.
- [46] R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215–1223.
- [47] A. F. Pozharskii, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 1–24.
- [48] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2840–2847.
- [49] H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 748–749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 731–732.
- [50] T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 460–462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 451–453.
- [51] H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1905–1908.
- [52] M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 460–461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 460–461.
- [53] C. Krieger, I. Newsom, M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 72–73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 84–86.
- [54] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865–879.
- [55] H. A. Staab, M. A. Zirnstein, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 73–75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 86–88.
- [56] A. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 297–323.
- [57] P. R. Mallinson, K. Woźniak, C. C. Wilson, K. L. McCormack, D. S. Yufit, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4640–4646.
- [58] G. Bucher, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4172–4175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4039–4042.
- [59] T. Barth, C. Krieger, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1006–1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1028–1030.
- [60] V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738–15743.
- [61] T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, 737–752.

- [62] T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, John Wiley & Sons, Ltd., UK, **2009**.
- [63] P. Cauberè, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2317–2334.
- [64] a) I. Kaljurand, T. Rodima, I. Leito, I. A. Koppel, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6202–6208; b) I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019–1028.
- [65] H. Oediger, M. F., K. Eiter, *Synthesis* **1972**, 591–598.
- [66] S. Sen, S. Singh, S. M. Sieburth, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2884–2886.
- [67] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller, K. Eiter, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2012–2016.
- [68] W.-C. Shieh, S. Dell, A. Bach, O. Repič, T. J. Blacklock, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1954–1957.
- [69] T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5708–5733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5590–5614.
- [70] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1523–1526.
- [71] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1694–1702.
- [72] B. Kovačević, Z. B. Maksić, R. Vianello, M. Primorac, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1329–1334.
- [73] V. Vitske, *Dissertation: Vierfach Guanidinyll-funktionalisierte Aromaten: Synthese, Eigenschaften und Anwendung als organische Elektronendonoren und redoxaktive Liganden*, **2012**.
- [74] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620–1631.
- [75] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o3301–o3302.
- [76] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [77] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593–1604.
- [78] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790–8797.
- [79] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5907–5914.
- [80] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783–4789.
- [81] a) D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136–1137; b) D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2085–2090.
- [82] W. Ye, J. Xu, C.-T. Tan, C.-H. Tan, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6875–6878.
- [83] N. K. Pahadi, H. Ube, M. Terada, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8700–8703.

- [84] M. K. Kiesewetter, M. D. Scholten, N. Kirn, R. L. Weber, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9490–9496.
- [85] O. Mahé, D. Frath, I. Dez, F. Marsais, V. Levacher, J.-F. Brière, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3648–3651.
- [86] D. Leow, C.-H. Tan, *Synlett* **2010**, *11*, 1589–1605.
- [87] C. Wurster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 522–528.
- [88] C. Wurster, E. Schobig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1807–1813.
- [89] L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1981–1992.
- [90] U. Nickel, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, *12*, 89–98.
- [91] J. Bolton, A. Carrington, J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* **1962**, *5*, 615–619.
- [92] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1823–1826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1755–1758.
- [93] S. Steenken, A. J. S. C. Vieira, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 581–583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 571–573.
- [94] J.-M. Lü, X.-L. Wen, L.-M. Wu, Y.-C. Liu, Z.-L. Liu, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6971–6975.
- [95] L. Boilet, G. Buntinx, C. Lefumeux, O. Poizat, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8506–8511.
- [96] J. Grilj, E. N. Laricheva, M. Olivucci, E. Vauthey, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4589–4591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4496–4498.
- [97] M. Zalibera, P. Rapta, G. Gescheidt, J. B. Christensen, O. Hammerich, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3942–3948.
- [98] J. Grilj, P. Buchgraber, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7516–7522.
- [99] G. T. Pott, J. Kommandeur, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 395–401.
- [100] T. Barth, G. Krieger, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1129–1131.
- [101] L. A. Clare, L. E. Rojas-Sligh, S. M. Maciejewski, K. Kangas, J. E. Woods, L. J. Deiner, A. Cooksy, D. K. Smith, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8938–8949.
- [102] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1024–1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1023–1024.
- [103] H. A. Staab, K. Elbl, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5719–5722.
- [104] K. Elbl-Weiser, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6161–6164.
- [105] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2113–2144.
- [106] C. J. Adams, R. C. da Costa, R. Edge, D. H. Evans, M. F. Hood, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1168–1178.

- [107] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [108] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [109] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275–288.
- [110] K. Ray, T. Petrenko, K. Wieghardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552–1566.
- [111] W. Kaim, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10682–10684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10498–10500.
- [112] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343–348.
- [113] a) C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 99–125; b) A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827–835.
- [114] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11–14.
- [115] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
- [116] M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 83–90.
- [117] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. M. B. Piccoli, C. M. Ramsey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718–1726.
- [118] M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, Jr., *Chem. Commun.* **2003**, 2882–2883.
- [119] D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4952–4961.
- [120] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631.
- [121] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Chem. Commun.* **1997**, 1449–1450.
- [122] F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184.
- [123] F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *18*, 423–428.
- [124] F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1999**, 1427–1428.
- [125] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2581–2584.
- [126] F. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 501–504.
- [127] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670–672.
- [128] F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 121–126.
- [129] J. F. Berry, F. Albert Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, *Dalton Trans.* **2003**, 1218–1219.

- [130] F. A. Cotton, J. P. Donahue, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. Villagrán, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10808–10809.
- [131] F. A. Cotton, J. P. Donahue, N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. J. Timmons, L. O. Van Dorn, D. Villagrán, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 201–213.
- [132] U. Wild, P. Roquette, E. Kaifer, J. Mautz, O. Hübner, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1248–1257.
- [133] G. Robinson, C. Tang, R. Köppe, A. Cowley, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2648–2654.
- [134] D. Rudolf, G. Storch, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2368–2372.
- [135] C. Neuhäuser, M. Reinmuth, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1250–1260.
- [136] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9270–9273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9110–9113.
- [137] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.
- [138] O. Ciobanu, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3565–3572.
- [139] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482–5493.
- [140] O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4774–4778.
- [141] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.
- [142] O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 543–550.
- [143] N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4809–4819.
- [144] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [145] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657–2661.
- [146] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277–5279.
- [147] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7395–7409.
- [148] W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 829–833.
- [149] J. Bailey, Philip, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *0*, 4263–4266.
- [150] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.

- [151] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2641–2649.
- [152] M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795–4808.
- [153] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7813–7821.
- [154] A. Maronna, O. Hübner, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8958–8977.
- [155] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770–4782.
- [156] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163–171.
- [157] A. Lebkücher, **2013**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [158] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440–4447.
- [159] P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1942–1955.
- [160] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4220–4233.
- [161] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302–1314.
- [162] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833–4845.
- [163] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695–704.
- [164] W. Müller-Esterl, *Biochemie - Eine Einführung für Mediziner und Naturwissenschaftler*, Bd. 1, Elsevier GmbH, München, **2004**, S. 514–515.
- [165] W. T. K. Chan, W.-T. Wong, *Polyhedron* **2013**, 52, 43–61.
- [166] T. Popova, N. Aksenova, *Russ. J. Coord. Chem.* **2003**, 29, 743–765.
- [167] a) W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 590–590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 582–583; b) D. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 40–48.
- [168] a) M. Bicher, D. Jinga, *Roum. Biotechnol. Lett.* **1999**, 4, 129–135; b) M. Bicher, O. Oprea, *Roum. Biotechnol. Lett.* **1999**, 4, 151–156.
- [169] a) M. Akbar Ali, P. V. Bernhardt, M. A. H. Brax, J. England, A. J. Farlow, G. R. Hanson, L. L. Yeng, A. H. Mirza, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1650–1657; b) M. Melník, M. Kabešová, *J. Coord. Chem.* **2000**, 50, 323–338; c) N. P. Shetti, S. J. Malode, S. T. Nandibewoor, *Polyhedron* **2011**, 30, 1785–1798; d) M. W. Lister, *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 2330–2335; e) M. W. Lister, *Can. J. Chem.* **1953**, 31, 638–652.

- [170] W. Klemm, E. Huss, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, 258, 221–226.
- [171] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1950**, 62, 339, in Versammlungsberichte Chemie-Dozententagung in Bonn 23.–25. April 1950, *Angew. Chem.* **1950**, 62, 334–344.
- [172] C. Krebs, T. Glaser, E. Bill, T. Weyhermüller, W. Meyer-Klaucke, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 370–372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 359–361.
- [173] P. Kang, E. Bobyr, J. Dustman, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11030–11038.
- [174] a) L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013–1046; b) L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **2005**, 308, 1890–1892; c) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, L. Que, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, 271, 1397–1400; d) L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1160–1185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1114–1137; e) E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1047–1076; f) P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 855–869; g) E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4702–4724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4570–4590.
- [175] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815–3824.
- [176] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1154–1169.
- [177] S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8678–8682.
- [178] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2511–2517.
- [179] R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 64–69.
- [180] O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2367–2379.
- [181] S. Herres-Pawlis, T. Seshadri, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1209–1214.
- [182] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 537–546.
- [183] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3154–3156.
- [184] G. M. Chiarella, D. Y. Melgarejo, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 386, 13–16.
- [185] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6964–6971.
- [186] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3951–3954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3867–3869.

- [187] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460–4464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360–4363.
- [188] D. Emeljanenko, *Dissertation: Chemie mit superbasischen Guanidin-Elektronendonoren: Zusammenspiel und Konkurrenz zwischen Säure-Base-, Redox- und Koordinationschemie*, **2013**.
- [189] A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Höfer, G. Henkel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4596–4600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4503–4507.
- [190] A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2013**, *E69*, m54–m55.
- [191] R. P. Houser, V. G. Young, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101–2102.
- [192] W. B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 261–271.
- [193] O. Bienemann, A.-K. Froin, I. dos Santos Vieira, R. Wortmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1683–1690.
- [194] U. P. Chaudhuri, D. R. Powell, R. P. Houser, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2371–2378.
- [195] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. Holthausen, A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88–91; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82–85.
- [196] W. Levason, M. D. Spicer, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 45–120.
- [197] S. Kandaiah, R. Huebner, M. Jansen, *Polyhedron* **2012**, *48*, 68–71.
- [198] L. Coghi, G. Pelizzi, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 131–134.
- [199] P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagemuller, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *11*, 243–250.
- [200] S. D. Bunge, J. L. Steele, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2701–2706.
- [201] 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.
- [202] Y. Shibata, *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo* **1914–1917**, *37*, 1–31.
- [203] J. C. Bailar, Jr., *Prep. Inorg. React.* **1964**, *1*, 1–27.
- [204] a) H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710; b) F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Haelg, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 956–959.
- [205] a) H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature* **1949**, *163*, 566–567; b) H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2658–2663.
- [206] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804.
- [207] R. S. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, 1. Aufl., RSC Publishing, **2009**.

- [208] L. G. Donaruma, B. P. Block, K. L. Loening, N. Platé, T. Tsuruta, K. C. Buschbek, W. H. Powell, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 149–168.
- [209] K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2969–2970.
- [210] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 115–147.
- [211] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [212] T. K. Maji, S. Kitagawa, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 2155–2177.
- [213] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642–2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574–2580; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649–2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660–2682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591–2611.
- [214] C.-T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 293–322.
- [215] a) O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 391–393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 392–393; b) O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 68–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 79–79; c) O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2088–2108; d) B. N. Diel, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, L. H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3207–3214; e) W. Kobel, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 103–107; f) M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 115–136; g) M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1499–1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1467–1468; h) M. Hanack, A. Gul, L. R. Subramanian, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1542–1544.
- [216] J. K. Bera, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4633–4637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4453–4457.
- [217] K. Krogmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 10–17.
- [218] M. Inoue, M. Kubo, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *21*, 1–27.
- [219] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392–398.
- [220] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2191–2192.
- [221] a) S. R. Petrusenko, O. M. Stetsyuk, I. V. Omelchenko, *Acta Cryst.* **2013**, *E69*, m326–m327; b) E. Netreba, A. Fedorenko, *Journal of Structural Chemistry* **2013**, *54*, 373–376; c) Q. Liu, L. Yu, Y. Wang, Y. Ji, J. Horvat, M.-L. Cheng, X. Jia, G. Wang, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2817–2822.
- [222] Z.-X. Du, J.-X. Li, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m1295–m1296.
- [223] O. Roubeau, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15230–15244.
- [224] R.-G. Xiong, S. R. Wilson, W. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4089–4090.
- [225] H. J. Choi, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6309–6312.
- [226] P. Maniam, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085–5097.

- [227] a) Q. Chen, X. Zhu, J.-G. Ding, B.-L. Li, H.-Y. Li, *J. Mol. Struct.* **2013**, 1038, 194–199; b) Z. Lin, Y. Li, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *Dalton Trans.* **2008**, 3989–3994; c) H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2169–2176.
- [228] a) J. K. Nath, J. B. Baruah, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 30, 128–132; b) Q. Zhu, C. Shen, C. Tan, T. Sheng, S. Hu, X. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9604–9606; c) T. A. Tronic, K. E. deKrafft, M. J. Lim, A. N. Ley, R. D. Pike, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8897–8912; d) P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5121–5132; e) R. D. Willett, J. R. Jeitler, B. Twamley, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6502–6505.
- [229] a) H.-N. Zhang, F. Yuan, H.-M. Hu, S.-S. Shen, G.-L. Xue, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 34, 51–54; b) M. R. V. Jørgensen, S. Cenedese, H. F. Clausen, J. Overgaard, Y.-S. Chen, C. Gatti, B. B. Iversen, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 297–305; c) M. Kondo, Y. Irie, Y. Shimizu, M. Miyazawa, H. Kawaguchi, A. Nakamura, T. Naito, K. Maeda, F. Uchida, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6139–6141.
- [230] D. Braga, S. L. Giuffreda, F. Grepioni, M. Polito, *CrystEngComm* **2004**, 6, 459–462.
- [231] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 155–192.
- [232] a) Y. O. Jang, S. W. Lee, *Polyhedron* **2010**, 29, 2731–2738; b) C. A. Hollis, L. R. Hanton, J. C. Morris, C. J. Sumby, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 2911–2916; c) V. T. Yilmaz, S. Hamamci, O. Büyükgüngör, *Polyhedron* **2008**, 27, 1761–1766.
- [233] a) J. M. Gotthardt, K. F. White, B. F. Abrahams, C. Ritchie, C. Boskovic, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4425–4430; b) H.-T. Zhang, Y. Song, Y.-X. Li, J.-L. Zuo, S. Gao, X.-Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 766–772.
- [234] Y.-R. Xie, H. Zhao, X.-S. Wang, Z.-R. Qu, R.-G. Xiong, X. Xue, Z. Xue, X.-Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3712–3715.
- [235] a) Y.-Q. Yang, J. Yang, W.-Q. Kan, Y. Yang, J. Guo, J.-F. Ma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 280–292; b) G. Zhou, Y. Yang, R. Fan, W. Cao, B. Yang, *CrystEngComm* **2012**, 14, 193–199; c) C. Ma, J. Li, R. Zhang, D. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2407–2416.
- [236] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546–1554.
- [237] B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3671–3679.
- [238] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [239] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [240] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
- [241] Lukrez, *Über die Natur der Dinge*, Edition Holzinger, Berlin, **2013**, S. 198–199.
- [242] *Le Système international d'unités - The International System of Units (SI)*, 8. Aufl., Bureau international des poids et mesures, **2006**.
- [243] a) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, 19, 5–70; b) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1912**, 25, 289–377; c) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1913**, 29, 218–243.
- [244] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532–536.

- [245] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [246] a) P. Zeeman, *Verh. Phys. Ges. Berlin* **1896**, 15, 128–130; b) P. Zeeman, *Natur* **1897**, 55, 347.
- [247] H. A. Lorentz, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **1899**, 1, 427–442.
- [248] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 5, 289–405.
- [249] H. Landolt, R. Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Bd. II von *Magnetische Eigenschaften I*, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1962**.
- [250] J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 53, 601–606.
- [251] H. A. Kramers, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **1930**, 33, 959–972.
- [252] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, 1. Aufl., Dover Publications, Inc., Mineola, New York, **2012**.
- [253] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 451–465.
- [254] a) M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.* **1964**, 64, 99–128; b) A. Gingsberg, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 45–68; c) Y.-Q. Zheng, J. Sun, J.-L. Lin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1397–1400; d) C. Yuste, J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, N. Marino, G. D. Munno, S.-E. Stiriba, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 1984–1994.
- [255] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, 38, 411–426.
- [256] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1929**, 123, 714–733.
- [257] C. Trumm, *Diplomarbeit: Synthese und Charakterisierung zweikerniger Cu-Komplexe mit redoxaktiven Guanidinliganden*, **2009**.
- [258] a) T. J. Richardson, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 427–428; b) T. J. Richardson, F. L. Tanzella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4937–4943; c) T. J. Richardson, F. L. Tanzella, N. Bartlett, „Comparison of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Cation Salts with Salts of Simple Fluoroaromatic Cations“ in *Polynuclear Aromatic Compounds* (Hrsg.: L. B. Ebert), American Chemical Society, **1987**, Kapitel 11, S. 169–176.
- [259] S. Brown, T. Loehr, G. Gard, *J. Fluorine Chem.* **1976**, 7, 19–32.
- [260] H. Shorafa, D. Mollenhauer, B. Paulus, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5959–5961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5845–5847.
- [261] L. Noodleman, *J. Phys. Chem.* **1981**, 74, 5737–5743.
- [262] a) H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, *Science* **1993**, 261, 447–449; b) K. Inoue, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3173–3174.

- [263] a) T. M. Barclay, R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5581–5584; b) T. M. Barclay, R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6521–6524; c) T. M. Barclay, R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2261–2267.
- [264] a) R. Veit, J. J. Girerd, O. Kahn, F. Robert, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4175–4180; b) L. Gutierrez, G. Alzuet, J. Real, J. Cano, J. Borrás, A. Castiñeiras, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2094–2102; c) S. Mukhopadhyay, D. Mandal, P. B. Chatterjee, C. Desplanches, J.-P. Sutter, R. J. Butcher, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8501–8509; d) Y.-X. Peng, F. Xu, G. Yin, Q. Liu, W. Huang, *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 3949–3959; e) Y. Ávila Torres, H. López-Sandoval, E. Mijangos, L. Quintanar, E. E. Rodríguez, A. Flores-Parra, R. Contreras, R. Vicente, G. L. Rikken, N. Barba-Behrens, *Polyhedron* **2013**, *51*, 298–306; f) G. Pascu, C. Deville, S. E. Clifford, L. Guenee, C. Besnard, K. W. Kramer, S.-X. Liu, S. Decurtins, F. Tuna, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, A. F. Williams, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 656–662.
- [265] H. Fliegl, K. Fink, W. Klopfer, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Clérac, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3900–3909.
- [266] a) J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 227–232; b) G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5244–5251; c) F. Hanic, D. Štempelová, K. Hanicová, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 633–639; d) B. Morosin, R. C. Hughes, Z. G. Soos, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 762–770; e) V. M. Rao, D. N. Sathyanarayana, H. Manohar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2167–2173.
- [267] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [268] a) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1996**, *256*, 454–464; b) R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1997**, *264*, 573–578; c) S. Grimme, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **2002**, *361*, 321–328.
- [269] F. Furche, D. Rappoport, „III. Density functional methods for excited States: Equilibrium structure and electronic spectra“ in *Computational Photochemistry, Bd. 16 von Theoretical and Computational Chemistry* (Hrsg.: M. Olivucci), Elsevier, **2005**, S. 93–128.
- [270] a) F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433–7447; *J. Chem. Phys.* **2002**.
- [271] S. Mukherjee, B. Ramalingam, L. Griggs, S. Hamm, G. A. Baker, P. Fraundorf, S. Sengupta, S. Gangopadhyay, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 485405.
- [272] H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 271–274.
- [273] G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 39–45.
- [274] A. Müller, B. Krebs, *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 448–448.
- [275] G. R. Hanson, K. E. Gates, C. J. Noble, M. Griffin, A. Mitchell, S. Benson, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 903–916.
- [276] D. Emeljanenko, *Diplomarbeit: Komplexchemie mit chelatisierenden Guanidinliganden*, **2009**.

- [277] H.-A. Tsai, M.-S. Hu, M.-Y. Teng, M.-C. Suen, J.-C. Wang, *Polyhedron* **2008**, *27*, 2035–2042.
- [278] L.-N. Cui, K.-Y. Hu, Q.-H. Jin, Z.-F. Li, J.-Q. Wu, C.-L. Zhang, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2253–2259.
- [279] C.-W. Yeh, W.-J. Chang, M.-C. Suen, H.-T. Lee, H.-A. Tsai, C.-H. Tsou, *Polyhedron* **2013**, *61*, 151–160.
- [280] J.-H. Yang, X.-Y. Wu, R.-T. He, Z.-G. Ren, H.-X. Li, H.-F. Wang, J.-P. Lang, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2124–2134.
- [281] Y.-Y. Lin, S.-W. Lai, C.-M. Che, Fu, Z.-Y. Zhou, N. Zhu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1511–1524.
- [282] J.-D. Lin, M.-Z. Lin, C.-C. Jia, Z.-H. Li, S.-W. Du, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 487–489.
- [283] S. E. H. Etaiw, D. M. A. El-Aziz, A. S. B. El-din, *Polyhedron* **2009**, *28*, 873–882.
- [284] S. M. Socol, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 88–94.
- [285] S. Ahmad, A. A. Isab, W. Ashraf, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 816–819.
- [286] X.-C. Huang, S.-L. Zheng, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1024–1029.
- [287] G. E. Maciel, D. A. Beatty, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3920–3924.
- [288] B. Omondi, R. Meijboom, *Acta Cryst.* **2010**, *B66*, 69–75.
- [289] N. M. Khumalo, R. Meijboom, A. Muller, B. Omondi, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m451–m452.
- [290] L. Yang, C. Zhu, D. Li, *Acta Cryst.* **2011**, *E67*, m2.
- [291] G. A. Bowmaker, C. Di Nicola, Effendy, J. V. Hanna, P. C. Healy, S. P. King, F. Marchetti, C. Pettinari, W. T. Robinson, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. Tabacaru, A. H. White, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 277–291.
- [292] N. K. Mills, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 229–237.
- [293] C.-X. Ren, H.-L. Zhu, G. Yang, X.-M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 85–90.
- [294] G.-G. Luo, D. Sun, N. Zhang, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Acta Cryst.* **2009**, *C65*, m377–m381.
- [295] N. Gerasimchuk, A. Gamian, G. Glover, B. Szponar, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9863–9874.
- [296] D. S. Jackson, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 785–791.
- [297] Y. Hayashi, T. Ohshima, Y. Fujii, Y. Matsushima, K. Mashima, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 230–233.
- [298] B. Eberle, H.-J. Himmel, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [299] a) L. Lin, K. Shang, X. Xu, C. Chu, H. Ma, Y.-I. Lee, J. Hao, H.-G. Liu, *J. Phys. Chem., B* **2011**, *115*, 11113–11118; b) J. F. Weaver, G. B. Hoflund, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8519–8524; c) L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 3190–3199; d) T. Smith, R. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 1331–1332.
- [300] a) P. M. T. M. Van Attekum, J. W. A. Van der Velden, J. M. Trooster, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 701–704; b) Y. M. Shul’ga, A. V. Bulatov, R. A. T. Gould, W. V. Konze, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4704–4706; c) Y.-D. Cao, Q.-Y. Zheng, C.-F. Chen, H.-M. Hu, Z.-T. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 316–320; d) O. P. Khatri, K. Adachi, K. Murase, K.-i. Okazaki, T. Torimoto, N. Tanaka, S. Kuwabata, H. Sugimura, *Langmuir* **2008**, *24*, 7785–7792.
- [301] M. C. E. Bandeira, F. D. Prochnow, L. K. Noda, N. S. Gonçalves, I. Costa, H. Melo, J. A. Crayston, C. Franco, *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 244–251.
- [302] a) R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, C. M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 571–573; b) R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, M. Llunell, *CRYSTAL09 User’s Manual*, University of Torino, Torino, **2009**.
- [303] T. Bredow, A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 5194–5201.
- [304] M. M. Islam, V. V. Maslyuk, T. Bredow, C. Minot, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13597–13604.
- [305] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [306] a) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141; b) H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 767–773.
- [307] a) A. E. Gebala, M. M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 771–776; b) A. V. Plakhotnyk, L. Ernst, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 27–31.
- [308] a) K. O. Christe, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3918–3928; b) P. C. Kunz, C. Wetzel, B. Spingler, *Acta Cryst.* **2010**, *E 66*, i26–i27; c) L. Terborg, S. Weber, F. Blaske, S. Passerini, M. Winter, U. Karst, S. Nowak, *J. Power Sources* **2013**, *242*, 832–837; d) T. H. Noh, H. Lee, Y.-A. Lee, O.-S. Jung, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *405*, 9–14.
- [309] H. Sitzmann, *Römpf Online V. 3.37*, Thieme, Stuttgart, **2013**, <http://www.roempp.com/prod/>.
- [310] A. Peters, *Dissertation: Redoxaktive vierfach Guanidinyll-substituierte Aromaten: Synthese, Eigenschaften und Verwendung als Liganden in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen*, **2012**.
- [311] DENZO-SMN, *Data processing software*, Nonius **1998**, <http://www.nonius.com>.
- [312] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen **1997**.
- [313] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, University of Göttingen **1997**.
- [314] L. J. Farrugia, *J. Appl Cryst.* **2012**, *45*, 849–854.

- [315] a) TURBOMOLE V6.1 2009, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>; b) R. Ahlrichs, M. Bär, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165–169; c) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; d) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [316] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [317] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [318] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.

7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.0.1:	Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten GFA-Liganden.	2
Abb. 2.1.1:	Mesomere Grenzstrukturen des Guanidins.	3
Abb. 2.1.2:	Mesomeriestabilisierung im Guanidiniumkation.	3
Abb. 2.1.3:	Mechanismen der <i>syn-anti</i> -Isomerisierung bei substituierten azyklischen Guanidinen. Rotation (<i>oben</i>) und Inversion (<i>unten</i>).	4
Abb. 2.1.4:	Syntheserouten für pentasubstituierte Guanidine ausgehend von Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivaten.	5
Abb. 2.1.5:	Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung von trisubstituierten Guanidinverbindungen aus Carbodiimiden und aromatischen Aminen.	6
Abb. 2.1.6:	Protonierung von DMAN.	7
Abb. 2.1.7:	Beispiele für bekannte Protonenschwammverbindungen.	7
Abb. 2.1.8:	Die Basen DBN (vi) und DBU (vii) und ein Beispiel für ihren Einsatz als Dehalogenierungsreagenz.	9
Abb. 2.1.9:	Ausgewählte Guanidine mit $pK_s(\text{BH}^+)$ -Werten in MeCN bestimmt durch DFT-Rechnungen und einer empirischen Formel von Maksić <i>et al.</i> ^[70-74]	10
Abb. 2.1.10:	Bizyklische Guanidinbasen (xiii) und Barton-Basen (xiv).	11
Abb. 2.1.11:	Oxidation von TMPD in zwei Einelektronenschritten zum "Semichinonimin"-Radikalkation und zum Chinodiimin-Dikation.	12
Abb. 2.1.12:	Oxidation von TDMAB (xvi) zu TDMAB^{2+} (xvi ²⁺).	12
Abb. 2.1.13:	Zyklovoltammogramme der Liganden LI , LIa , LIc , LII und LIHa	14
Abb. 2.1.14:	Redoxaktivität von <i>ortho</i> -Chinon.	15
Abb. 2.1.15:	Auswahl an verschiedenen GFA. ^[11]	16
Abb. 2.1.16:	Auswahl an mehrkernigen Komplexen mit dem zyklischen Guanidinat hpp^-	17
Abb. 2.1.17:	Eine Auswahl an Komplexen mit verschiedenen azyklischen Guanidinliganden.	19
Abb. 2.2.1:	Isomere Zustände von Peroxo- und Bis(μ -oxo)dikupfer-Systemen.	20
Abb. 2.2.2:	Bekannte Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Guanidinkomplexe.	21
Abb. 2.2.3:	Auswahl an Kupfer(I)-Komplexen mit Guanidinliganden.	21
Abb. 2.2.4:	Beispiel für ein katalytische aktives Kupfer(I)-guanidinsystem für die ATRP.	22
Abb. 2.2.5:	Mononukleare Kupfer(I)-Komplexe mit dem bizyklischen Guanidinliganden hppH (xiii a).	22
Abb. 2.2.6:	Beispiel für einen dinuklearen Kupfer(I)-Komplex mit Bisguanidinliganden.	23
Abb. 2.2.7:	Reversible Bindung von O_2 an $[\text{Cu}(\text{TMG}_2\text{tren})]^+$. ^[186]	23
Abb. 2.2.9:	Beispiel für einen gemischtvalenten Kupferthiolatkomplex. ^[190]	24
Abb. 2.2.10:	Beispiele für Kupfer(II)-Guanidinkomplexe.	24

Abb. 2.2.11:	Reaktion des tripodalen Kupfer(II)-Superoxokomplexes (ixv) zu dem hydroxylierten Komplex ixvii . ^[195]	25
Abb. 2.2.12:	Kupfer(II)-Komplexe mit guanidinofunktionalisierten Aromaten.	26
Abb. 2.3.1:	Beispiel für einen Silber(III)-Komplex mit Ethylenbis(biguanid). ^[198]	26
Abb. 2.3.2:	[Ag ₄ (hpp) ₄] (lxxi) als Beispiel für Silber(I)-Verbindung mit zyklischen Guanidinen. ^[118]	27
Abb. 2.3.3:	Verschiedene Silber(I)-Guanidinkomplexe.	27
Abb. 2.3.4:	Silber(I)-komplex mit dem GFA LI . ^[163]	28
Abb. 2.4.1:	Schematische Darstellung von ein-, zwei- und dreidimensionalen Koordinationspolymeren.	28
Abb. 2.4.2:	Potentielle Anwendungsgebiete und Eigenschaften von Koordinationspolymeren.	29
Abb. 2.4.3:	Katalytische Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit dem katalytisch aktiven Koordinationspolymer {[Cd(NO ₃) ₂ (4,4'-bipy) ₂]} _n	30
Abb. 2.4.4:	Beispiel für ein poröses 3 D-Koordinationspolymer. ^[212]	30
Abb. 2.4.5:	Beispiel für ein leitfähiges Polymer {[M(pc)(μ-(pyz))]} _n mit M = Fe, Ru, Os. ^[215]	31
Abb. 2.4.6:	Schematische Darstellung der Stapelbildung der [Pt(CN) ₄] ⁿ⁻ -Einheiten des Krogmann-Salzes durch überlappende d _{z²} -Orbitale.	31
Abb. 2.4.7:	Beispiel für ein CP mit ferromagnetischem Verhalten. ^[220]	31
Abb. 2.4.8:	Beispiele für Koordinationspolymere mit Silber, Zink, Mangan und Uran.	32
Abb. 2.4.9:	Struktur des Koordinationspolymers {[LI(CuI) ₂](I ₃) ₂]} _n (lxxxv). ^[14]	33
Abb. 2.4.10:	Silber(I)-Koordinationspolymere mit LI . ^[163]	33
Abb. 2.4.11:	Entstehende Produkte bei der Umsetzung von LI und LII mit Ag(dca). ^[237]	34
Abb. 2.4.12:	Kobalt-Dimere xciv (a: R ¹ , R ² = CH ₃ ; b: R ¹ = CH ₃ , R ² = CH ₂ -CH ₂) und xcv mit Bisguanidinliganden. ^[201]	34
Abb. 2.5.1:	Änderung des Magnetfeldes in Gegenwart eines diamagnetischen (<i>links</i>) und paramagnetischen Stoffes (<i>rechts</i>).	35
Abb. 2.5.2:	Zeeman-Aufspaltung der richtungsgequantelten Spinzustände für S = 1/2, 1, 3/2.	39
Abb. 2.5.3:	<i>links</i> : χ - T-Diagramm von Substanzen mit diamagnetischen, paramagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Verhalten. <i>rechts</i> : Curie-Plot (χ ⁻¹ - T-Diagramm) von Substanzen mit paramagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Verhalten.	40
Abb. 2.5.4:	Simulation der molaren Magnetisierung \vec{M}_m mit Hilfe der Brillouin-Funktion.	42
Abb. 2.5.5:	Aufhebung der Entartung der Spin-Mikrozustände für M _S -Quantenzahlen für S = 1, S = 3/2, S = 2, S = 5/2 mit D < 0. Die zweifach entarteten Energiezustände werden als Kramers-Dublett bezeichnet. Wenn D > 0 ist der Grundzustand der kleinste M _S -Wert.	43
Abb. 2.5.6:	Winkelabhängigkeit der Suszeptibilitäten auf die Nullfeldaufspaltung bei axialer Verzerrung für D > 0 (<i>links</i>) und D < 0 (<i>rechts</i>).	45
Abb. 2.5.7:	Schematische Darstellung der Energiediagramme für eine ferromagnetische (<i>links</i>) und eine antiferromagnetische Kopplung (<i>rechts</i>) zweier Spin-1/2-Zentren.	46
Abb. 2.5.8:	Austauschpfade am Beispiel gebundener Brückenliganden (oben: antiferromagnetisch, unten: ferromagnetisch).	47

Abb. 2.5.9:	Schematische Darstellung der magnetischen Energieniveaus in axialer Richtung ($E = 0$) eines ferromagnetisch koppelnden Systems ($J > 0$) und positiver Nullfeldaufspaltung ($D > 0$).	48
Abb. 3.1.1:	Syntheschema der dinuklearen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Komplexe 1 , 2 und 3	49
Abb. 3.1.2:	Die Molekülstrukturen von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{Cu}(\text{NO}_3)_4)$ (1 , links oben), $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ (2 , rechts oben) und $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (3 , unten) bei 100 K im Festkörper.	50
Abb. 3.1.3:	Vergleich der Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe 1 (schwarz), 2 (blau) und 3 (rot).	52
Abb. 3.1.4:	Lewis-Strukturen der beiden C_6F_6^+ -Moleküle (oben: chinoides Kation; unten: Bisallylkation).	52
Abb. 3.1.5:	Berechnete Isooberfläche der SOMO-Orbitale (links) und Spindichte (rechts) des Radikalkations LI^+ (DFT, B3LYP, SV(P)).	53
Abb. 3.1.6:	Spindichten der beiden <i>broken symmetry</i> Zustände und des high-spin Terms von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$ mit den Energieniveaus der zugeordneten Zustände des Ising Hamiltonian.	54
Abb. 3.1.7:	Simulierter Verlauf von $\chi_m T$ in Abhängigkeit von der Temperatur für einen dinuklearen Kupfer(II)-Komplex mit Hilfe von Gleichung 3.6. . .	56
Abb. 3.1.8:	Schematische Darstellung der Kopplungen in den Kupfer(II)-Komplexen 1 (links) und 2 (rechts).	57
Abb. 3.1.9:	Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ und der Fit nach Gl. 3.7 von 1	58
Abb. 3.1.10:	Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ und der Fit nach Gl. 3.9 von 2	58
Abb. 3.1.11:	ESR-Spektrum von 1 als Feststoff bei 295 K, 120 K und 5 K.	60
Abb. 3.1.12:	ESR-Spektrum von 2 als Feststoff bei 295 K, 120 K und 5 K	60
Abb. 3.1.13:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (4) bei 100 K im Festkörper. . .	62
Abb. 3.1.14:	Zyklovoltammogramm von 4 in CH_3CN	64
Abb. 3.1.15:	UV/Vis-Spektrum von Verbindung 4 in Acetonitril und berechnetes Spektrum (TD-DFT, B3LYP, SV(P)).	65
Abb. 3.1.16:	Darstellung der Differenz der Elektronendichte des Übergangs bei 650 nm von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$. ^[269,270]	65
Abb. 3.1.17:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$ (5) bei 100 K im Festkörper.	66
Abb. 3.1.18:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (6) bei 100 K im Festkörper.	68
Abb. 3.1.19:	Zyklovoltammogramm von 5 in CH_3CN	70
Abb. 3.1.20:	UV/Vis-Spektrum von Verbindung 5 und 6 in Acetonitril und berechnetes Spektrum (TD-DFT, B3LYP, SV(P)).	71
Abb. 3.1.21:	Darstellung der Differenz der Elektronendichte des Übergangs bei 633 nm von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$. ^[269,270]	71
Abb. 3.1.22:	Darstellung der Differenz der Elektronendichte des Übergangs bei 633 nm von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$. ^[269,270]	72
Abb. 3.1.23:	Untersuchung der Oxidation von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ mit AgPF_6	73
Abb. 3.1.24:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ (7) bei 100 K im Festkörper.	74
Abb. 3.1.25:	Spindichten der beiden <i>broken symmetry</i> Zustände und des high-spin Terms von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$ mit den Energieniveaus der zugeordneten Zustände des Ising Hamiltonian.	75

Abb. 3.1.26:	UV/Vis-Spektrum von Verbindung 7 in Acetonitril und berechnetes Spektrum (B3LYP / def2-SV(P))	76
Abb. 3.1.27:	Darstellung der Differenz der Elektronendichte des Übergangs bei 633 nm von $[(\mathbf{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$. ^[269,270]	77
Abb. 3.1.28:	Berechnete Isooberflächen (± 0.05 a.u.) der mit einem Beitrag von 98.3 % am Elektronenübergang bei 633 nm beteiligten Orbitale.	77
Abb. 3.1.29:	Darstellung der Differenz der Elektronendichte des Übergangs bei 553 nm von $[(\mathbf{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$. ^[269,270]	77
Abb. 3.1.30:	Zyklovoltammogramm von 7 in CH_3CN	78
Abb. 3.1.31:	Vergleich der UV/Vis-Spektren von 7 (<i>schwarz</i>) und 8 (<i>rot</i>).	79
Abb. 3.1.32:	Vergleich der Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Acetat-Komplexe $[(\mathbf{LI})(\text{Cu}(\text{OAc}))_2]$ (<i>schwarz</i>), $[(\mathbf{LI})(\text{Cu}(\text{OAc}))_2]^+$ (<i>rot</i>) und $[(\mathbf{LI})(\text{Cu}(\text{OAc}))_2]^{2+}$ (<i>blau</i>).	79
Abb. 3.1.33:	Molekülstruktur von $[(\mathbf{LIb})(\text{CuBr}_2)_2](\text{CuBr}_4)$ (lxix) bei 100 K im Festkörper.	80
Abb. 3.1.34:	UV/Vis-Spektrum von Verbindung lxix in Acetonitril und seine Zersetzung im Zeitraum von 300 min (<i>große Abb.</i>) und die Abnahme der Absorption der Bande bei 268 nm über die Zeit (<i>kleine Abb.</i>).	82
Abb. 3.1.35:	Zyklovoltammogramm von lxix in CH_3CN	82
Abb. 3.1.36:	Vergleich der IR-Spektren (CsI-Preßling) von 9 (<i>rot</i>) mit 6 (<i>schwarz</i>).	83
Abb. 3.1.37:	Zyklovoltammogramm von 9 in CH_3CN	84
Abb. 3.1.38:	Mögliche Produkte der Umsetzung von LII (<i>links</i>) und LIa (<i>rechts</i>) mit zwei Äquivalenten $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	85
Abb. 3.1.39:	Vergleich der IR-Spektren (CsI-Preßling) von LIa (<i>oben</i>) und 12 (<i>unten</i>).	86
Abb. 3.1.40:	Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ und der Fit nach Gl. 3.6 von 4	88
Abb. 3.1.41:	Temperaturabhängigkeit von χ_m (<i>groß</i>) und $\chi_m T$ (<i>klein</i>) von 5	88
Abb. 3.1.42:	Curie-Weiss-Plot ($\chi_m^{-1}(T)$ -Diagramm) von 5	89
Abb. 3.1.43:	Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ und der Fit nach Gl. 3.9 von 7	90
Abb. 3.1.44:	Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ und der Fit nach Gl. 3.6 von 10	90
Abb. 3.1.45:	ESR-Spektrum von 4 in CH_2Cl_2 bei 295 K und 120 K.	92
Abb. 3.1.46:	ESR-Spektrum von 5 als Feststoff bei 295 K und 110 K.	92
Abb. 3.1.47:	ESR-Spektrum von 7 in CH_2Cl_2 bei 295 K im Vergleich mit dem simulierten Spektrum.	93
Abb. 3.1.48:	ESR-Spektrum von 7 in CH_2Cl_2 bei 120 K.	93
Abb. 3.1.49:	ESR-Spektrum von 8 in CH_2Cl_2 bei 120 K.	94
Abb. 3.1.50:	ESR-Spektrum von 11 in CHCl_3 bei 120 K.	95
Abb. 3.1.51:	Molekülstruktur von $[(\mathbf{LI})(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ (13) bei 100 K im Festkörper.	96
Abb. 3.1.52:	ESR-Spektren von 13 als Feststoff bei 295 und 120 K.	98
Abb. 3.1.53:	ESR-Spektren von 13 in CHCl_3 bei 295 und 120 K.	98
Abb. 3.1.54:	Vergleich der IR-Spektren (CsI-Preßling) von 13 (<i>oben</i>) und 14 (<i>unten</i>).	99
Abb. 3.1.55:	Reaktionsschema zur Darstellung des dinuklearen Kupfer(II)-Komplexes $[(\mathbf{LI})(\text{Cu}(\text{MeCN})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (lxviii).	100
Abb. 3.1.56:	Molekülstruktur von $(\mathbf{LI})(\text{BF}_4)_2$ (16) bei 100 K im Festkörper.	101
Abb. 3.1.57:	Molekülstruktur von $(\mathbf{LII})(\text{BF}_4)_2$ (17) bei 100 K im Festkörper.	103
Abb. 3.1.58:	Molekülstruktur von $[(\mathbf{LII})(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)_2](\text{BF}_4)_6$ (18) bei 100 K im Festkörper.	104
Abb. 3.1.59:	Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ und der Fit nach Gl. 3.6 von 18	106

Abb. 3.2.1:	Mögliche Verbindungen aus der Umsetzung von GFA-4-Liganden mit Ag_2SO_4 am Beispiel von LI	108
Abb. 3.2.2:	Molekülstruktur von $(\text{LII})(\text{HSO}_4)_2$ (19) bei 100 K im Festkörper.	110
Abb. 3.2.3:	Molekülstruktur von $(\text{LI})\text{H}_4(\text{SO}_4)_2$ (20) bei 100 K im Festkörper.	110
Abb. 3.2.4:	Molekülstruktur von $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ (lxxxviii) bei 100 K im Festkörper.	112
Abb. 3.2.5:	Anordnung der eindimensionalen polymeren Ketten von $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ (lxxxviii) im Kristall.	112
Abb. 3.2.6:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{NO}_3)_2)_2]$ (21) bei 100 K im Festkörper.	113
Abb. 3.2.7:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{AgCN})_2]$ (22) bei 100 K im Festkörper.	115
Abb. 3.2.8:	TG von 22	117
Abb. 3.2.9:	Molekülstruktur von $(\text{LIa})(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2$ (23) bei 100 K im Festkörper.	118
Abb. 3.2.10:	Viele $(\text{LIa})(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2$ (23)	120
Abb. 3.2.11:	Beispiele für mono-, di- und tetranukleare Komplexe mit AgSCN . ^[291]	121
Abb. 3.2.12:	Beispiel für ein eindimensionales Koordinationspolymer ^[292] (<i>links</i>) und ein zweidimensionales Koordinationspolymer ^[294] (<i>rechts</i>) mit AgSCN -Bausteinen.	121
Abb. 3.2.13:	Reaktionschema zur Darstellung von $\text{Ag}(\text{ECO})$. ^[296]	122
Abb. 3.2.14:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2] \cdot 5 \text{CH}_3\text{CN}$ (26a) im Festkörper.	123
Abb. 3.2.15:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (26b) im Festkörper.	124
Abb. 3.2.16:	Struktureller Vergleich zwischen den Komplexen 26a (<i>rot</i>) und 26b (<i>schwarz</i>).	125
Abb. 3.2.17:	Zyklovoltammogramm von 26 in CH_2Cl_2	128
Abb. 3.2.18:	Molekülstruktur von $[(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4) \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (27) im Festkörper.	129
Abb. 3.2.19:	Molekülstruktur von $[(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4)]$ (28) im Festkörper.	129
Abb. 3.2.20:	Anordnung des $\text{Ag}_2\text{Cl}_4^{2-}$ -Anions in 28 im Festkörper.	131
Abb. 3.2.21:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{MeCN}))_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (29) bei 100 K im Festkörper.	133
Abb. 3.3.1:	Beispiel für die Herstellung von Bisguanidindimeren mit Kobalt(II) (<i>oben</i>) und Silber(I) (<i>unten</i>). ^[107,201]	135
Abb. 3.3.2:	Molekülstruktur der monomeren Einheit von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (30) im Festkörper.	136
Abb. 3.3.3:	Molekülstruktur der monomeren Einheit von $\{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (31) im Festkörper.	137
Abb. 3.3.4:	Struktureller Vergleich zwischen den Koordinationspolymeren 30 (<i>schwarz</i>) und 31 (<i>rot</i>).	139
Abb. 3.3.5:	Anordnung der eindimensionalen polymeren Ketten und der Anionen von 30 (<i>oben</i>) und 31 (<i>unten</i>) im Kristall.	140
Abb. 3.3.6:	XPS-Spektren von 30	141
Abb. 3.3.7:	TG-Kurve von 30 und 31	142
Abb. 3.3.8:	Feststoff-UV-Vis von 30 bei 0 und 200 °C in BaSO_4	142
Abb. 3.3.9:	Widerstand R des Feststoffes 30 in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 400 – 480 K (<i>oben</i>) und der korrespondierende Arrhenius-Plot (<i>unten</i>) aus dem die Bandlücke mit ca. 3 eV abgeschätzt werden kann.	143
Abb. 3.3.10:	Berechnete Zustandsdichte für 30 und $\{[\text{LI}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ mit PW1PW. Die Bindungsenergie (eV) ist in Bezug auf das Vakuumniveau angegeben. Die Energie der höchsten besetzten Valenz ist mit E_F markiert.	144

Abb. 3.3.11:	Berechnete Struktur von $[(\text{LI})-\text{Ag}-(\text{LI})]^{5+}$ im elektronischen Singulett und Triplett-Zustand und ihre relative Energie.	145
Abb. 3.3.12:	Molekülstruktur von $(\text{LI})\text{H}_4(\text{PF}_6)_2(\text{PF}_4)_2$ (32) bei 100 K im Festkörper. .	146
Abb. 3.3.13:	Molekülstruktur von $[(\text{LII})(\text{Ag}(\text{MeCN}))_2](\text{BF}_4)_4$ (33) bei 100 K im Festkörper.	147
Abb. 3.3.14:	Molekülstruktur von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO}))_2\text{CN}](\text{Ag}(\text{ECO})_2)$ (34) bei 100 K im Festkörper.	149
Abb. 3.3.15:	Polymerstrang von 34	152
Abb. 3.3.16:	Anordnung des zweidimensionalen Koordinationspolymers 35 im Kristall.	152
Abb. 3.3.17:	Monomere Einheit von $\{[(\text{LII})(\text{AgNO}_3)_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ (35) bei 100 K im Festkörper.	153
Abb. 3.3.18:	TG-Kurve von 35	155
Abb. 3.3.19:	Feststoff-UV-Vis von 35 in BaSO_4 bei RT.	155
Abb. 4.0.1:	Oxidationsstufen der Liganden.	157
Abb. 4.0.2:	Produkte der Umsetzung des neutralen Komplexes $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ mit verschiedenen Oxidationsmitteln.	158
Abb. 4.0.3:	Synthetisierte Kupfer- und Silberkomplexe mit LI	159
Abb. 4.0.4:	Synthetisierte Kupfer- und Silberkomplexe mit LII	160

8 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1.1:	<i>E</i> in V aus den Zyklovoltammogrammen von LI , LIa , LIc , LII und LIHa . ^[74]	13
Tab. 3.1.1:	Ausgewählte Bindungslängen von 1 , 2 und 3 bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	51
Tab. 3.1.2:	Magnetische Parameter der Kupfer(II)-Nitratkomplexe erhalten aus der Regressionskurve und durch quantenchemische Rechnungen.	59
Tab. 3.1.3:	Ausgewählte strukturelle Parameter von [(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂] (4) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	63
Tab. 3.1.4:	Ausgewählte strukturelle Parameter von [(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂](I ₃) ₂ (5) und [(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂](BF ₄) ₂ (6) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)).	67
Tab. 3.1.5:	Ausgewählte strukturelle Parameter von [(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂](PF ₆) (7) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	74
Tab. 3.1.6:	Ausgewählte strukturelle Parameter von [(LIb)(CuBr ₂) ₂](CuBr ₄) (1xix) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	81
Tab. 3.1.7:	Aus der Regressionskurve erhalten magnetische Parameter der in diesem Kapitel besprochenen Komplexe.	91
Tab. 3.1.8:	Ausgewählte strukturelle Parameter von [(LI)(CuCl ₂) ₂](CuCl ₂) (13) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	97
Tab. 3.1.9:	Ausgewählte strukturelle Parameter von (LI)(BF ₄) ₂ (16) bei 100 K.	102
Tab. 3.1.10:	Ausgewählte strukturelle Parameter von (LII)(BF ₄) ₂ (17) und [(LII)(Cu(H ₂ O) ₄) ₂](BF ₄) ₆ (18) bei 100 K.	105
Tab. 3.2.1:	Ausgewählte strukturelle Parameter von (LII)(HSO ₄) ₂ (19) und (LI)H ₄ (SO ₄) ₂ (20) bei 100 K.	111
Tab. 3.2.2:	Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(LI)(Ag(NO ₃) ₂) ₂] (21) bei 100 K.	114
Tab. 3.2.3:	Ausgewählte strukturelle Parameter von [(LI)(Ag(CN)) ₂] (22) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	116
Tab. 3.2.4:	Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (LIa)(Ag(CN) ₂) ₂ 23 bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen für (LIa) ²⁺ (DFT, B3LYP/def2-SV(P)).	119
Tab. 3.2.5:	Ausgewählte Bindungsabstände von [(LI)(Ag(ECO) ₂) ₂] · 5 CH ₃ CN (26a) und [(LI)(Ag(ECO) ₂) ₂] · 2 CH ₂ Cl ₂ (26b) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	126
Tab. 3.2.6:	Ausgewählte Bindungswinkel von [(LI)(Ag(ECO) ₂) ₂] · 5 CH ₃ CN (26a) und [(LI)(Ag(ECO) ₂) ₂] · 2 CH ₂ Cl ₂ (26b) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	127
Tab. 3.2.7:	Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (LII)(Ag ₂ Cl ₄) · Cl ₂ · CH ₂ Cl ₂ (27) und [(LII)(Ag ₂ Cl ₄)] (28).	130

Tab. 3.2.8:	Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\mathbf{LI})(\text{Ag}(\text{tfa})_3\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ (29) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen. . .	132
Tab. 3.3.1:	Ausgewählte Bindungsabstände von $\{[(\mathbf{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (30) und $\{[(\mathbf{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (31) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	137
Tab. 3.3.2:	Ausgewählte Winkel von $\{[(\mathbf{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ (30) und $\{[(\mathbf{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ (31) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen. . .	138
Tab. 3.3.3:	Ausgewählte strukturelle Parameter von $(\mathbf{LI})\text{H}_4(\text{PF}_6)_2(\text{PF}_4)_2$ (32) bei 100 K.	146
Tab. 3.3.4:	Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\mathbf{LII})(\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN}))_2](\text{BF}_4)_4$ (33) bei 100 K und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen.	148
Tab. 3.3.5:	Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\mathbf{LI})(\text{Ag}(\text{ECO}))_2\text{CN}](\text{Ag}(\text{ECO})_2)$ (34) bei 100 K.	150
Tab. 3.3.6:	Ausgewählte strukturelle Parameter von $\{[(\mathbf{LII})(\text{AgNO}_3)_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ (35) bei 100 K.	154
Tab. 4.0.1:	Bindungslängen im C_6 -Ringsystem der mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP, SV(P)) optimierten Strukturen von $[(\mathbf{LI})(\text{CuL}_2)_2]$, $[(\mathbf{LI})(\text{CuL}_2)_2]^+$ und $[(\mathbf{LI})(\text{CuL}_2)_2]^{2+}$	158

Anhang

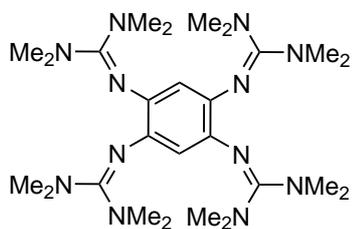
A Abkürzungen

A	Ampere
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
acac	Acetylacetonato-Gruppe ($C_5H_7O_2^-$)
AMP	2-Aminopyrimidin
ATRP	<i>engl.: atom transfer radical polymerisation</i>
B	magnetische Flussdichte
bdmegb	1,2-Bis(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)benzol
ber.	berechnet
bipy	Bipyridin
btmgb	1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
cgs-emu	Zentimeter-Gramm-Sekunde-Elektromagnetische-Massen Einheit <i>(engl.: centimetre-gram-second-electromagnetic-mass unit)</i>
CP	Koordinationspolymer <i>(engl.: coordination polymer)</i>
Cp	Cyclopentadien
d	Tag(e)
d. Th.	der Theorie
dca	Dicyanamid ($N(CN)_2$)
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DMEG _{2e}	<i>N,N'</i> -Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid (C_3H_7NO)
DMSO	Dimethylsulfoxid (C_2H_6OS)
DFT	Dichtefunktional-Theorie <i>(engl.: density functional theory)</i>
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie <i>(engl.: differential scanning calorimetry)</i>
ECO	Ethyl-cyanoglyoxalat-2-oxim, ($C_5H_6N_2O_3$) auch: Ethyl- α -Isonitrosocyanoacetat
EI	Elektronenstoßionisation
eq.	Äquivalente <i>(engl.: equivalents)</i>
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz <i>(engl.: electron paramagnetic resonance, EPR)</i>
Et ₂ O	Diethylether ($(CH_3)_2O$)
EtOH	Ethanol (CH_3CH_2OH)
FAB	<i>engl.: fast atom bombardment</i>
g	Gramm
g	g-Faktor
G	Gauss
GCE	Glaskohlenstoffelektrode <i>(engl.: glassy carbon electrode)</i>
gef.	gefunden

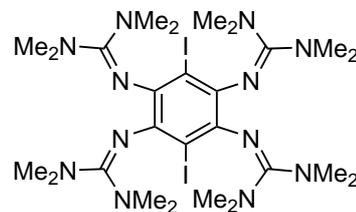
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
H	Magnetfeldstärke
Hal	Halogen(e)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Joule
<i>J</i>	Kopplungskonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
K	Kelvin
μ_B	Bohrsches Magneton
M	Magnetisierung
m	Monat(e)
MeCN	Acetonitril (CH ₃ CN)
MeOH	Methanol (CH ₃ OH)
min	Minute(n)
MOF	<i>engl.: metal-organic framework</i>
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
NMR	Kernmagnetresonanz (<i>engl.: nuclear magnetic resonance</i>)
OAc	Acetat (CH ₃ COO ⁻)
Oe	Ørsted
o. n.	über Nacht (<i>engl.: over night</i>)
tfa ⁻	Trifluoracetat (CF ₃ COO ⁻)
pc	Phthalocyaniato
ppm	<i>engl.: parts per million</i>
PS	Protonenschwamm (<i>engl.: proton sponges</i>)
pyapa	1-(2-pyrazinyl)piperazin
pyz	Pyrazin
RT	Raumtemperatur
SBU	<i>engl.: structural building units</i>
SCE	gesättigte Kalomelelektrode (<i>engl.: saturated calomel electrode</i>)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (<i>engl.: superconducting quantum interference device</i>)
T	Tesla
TCNE	Tetracyanoethylen
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan
THF	Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)
TG	Thermogravimetrie
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus (<i>engl.: temperature independent paramagnetism</i>)
TTF	Tetrathiafulvalen
UV	ultraviolett
V	Volt

VIS	sichtbar (<i>engl.: visible</i>)
vpy	4-Vinylpyridin
VT	variable Temperatur (<i>engl.: variable temperature</i>)
z. B.	zum Beispiel
ZFS	Nullfeldaufspaltung (<i>engl.: zero field splitting</i>)

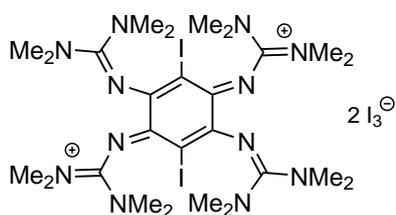
B Liste der synthetisierten Verbindungen

**11**

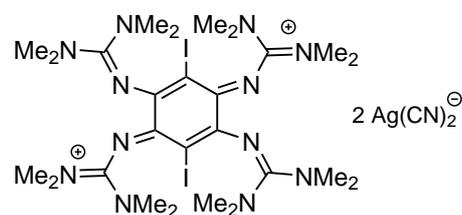
$C_{26}H_{50}N_{12}$
[530.756]

**11a**

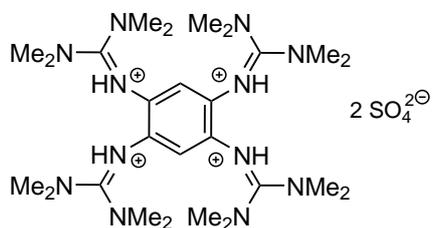
$C_{26}H_{48}N_{12}I_2$
[782.549]

**(11a)(I₃)₂**

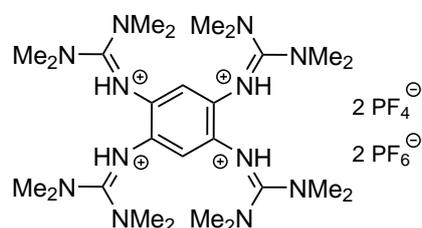
$C_{26}H_{48}N_{12}I_8$
1543.976

**23****(11a)(Ag(CN)₂)₂**

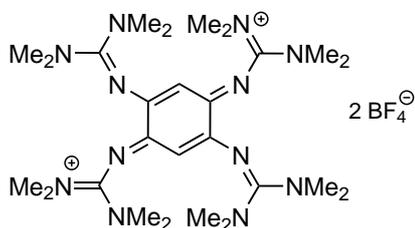
$C_{30}H_{48}N_{16}I_2Ag_2$
[1102.355]

**20**

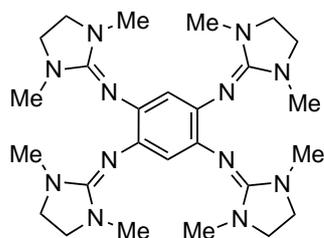
(11)H₄(SO₄)₂
 $C_{26}H_{54}N_{12}S_2O_8$
[726.913]

**32**

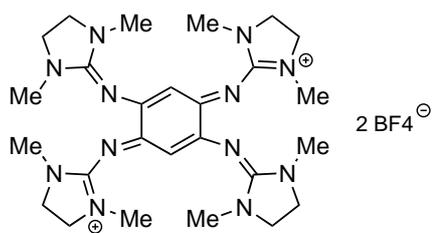
(11)H₄(PF₄)₂(PF₆)₂
 $C_{26}H_{54}N_{12}P_4F_{20}$
[1034.619]

**16**

(11)(BF₄)₂
 $C_{26}H_{50}N_{12}B_2F_8$
[704.365]

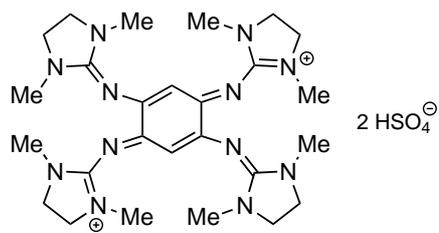


LII
 $C_{26}H_{42}N_{12}$
 [522.292]



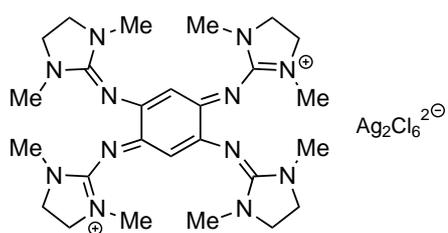
17

(LII)(BF₄)₂
 $C_{26}H_{42}N_{12}B_2F_8$
 [696.301]



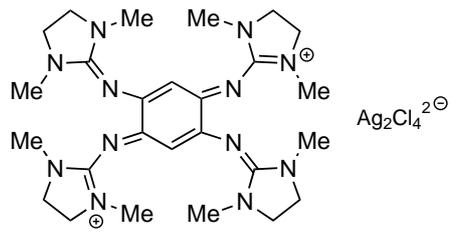
19

(LII)(HSO₄)₂
 $C_{26}H_{44}N_{12}S_2O_8$
 [716.833]



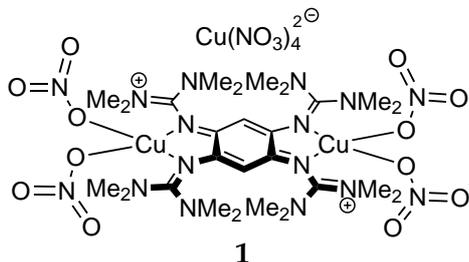
27

(LII)(Ag₂Cl₆)
 $C_{26}H_{42}N_{12}Ag_2Cl_6$
 [951.147]

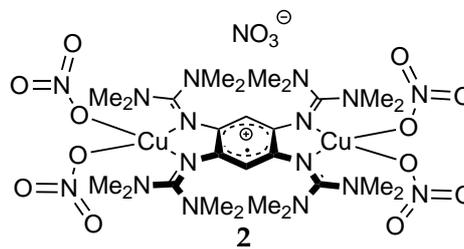


28

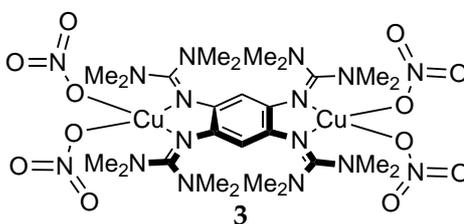
(LII)(Ag₂Cl₄)
 $C_{26}H_{42}N_{12}Ag_2Cl_4$
 [880.241]



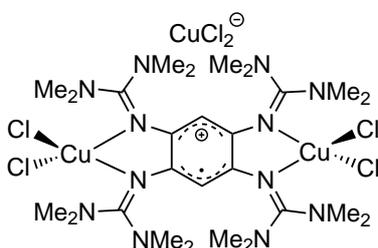
[(LI)(Cu(NO₃)₂)₂](Cu(NO₃)₄)
 C₂₆H₅₀N₂₀Cu₃O₂₄
 [1217.433]



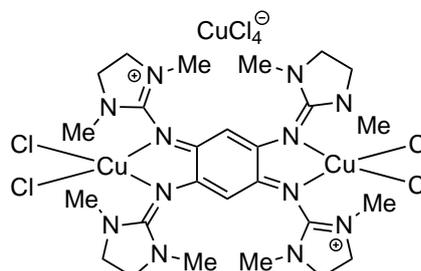
[(LI)(Cu(NO₃)₂)₂](NO₃)
 C₂₆H₅₀N₁₇Cu₂O₁₅
 [967.872]



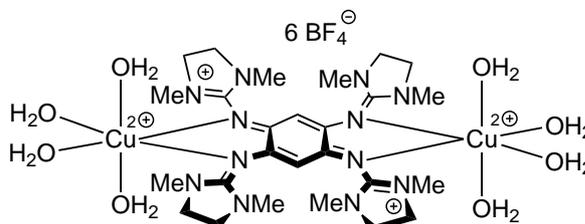
[(LI)(Cu(NO₃)₂)₂]
 C₂₆H₅₀N₁₆Cu₂O₁₂
 [905.867]



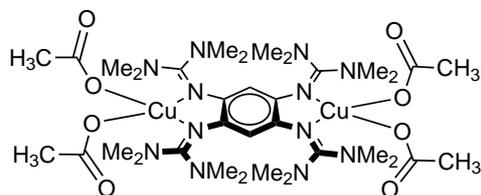
[(LI)(CuCl₂)₂](CuCl₂)
 C₂₆H₅₀N₁₂Cu₃Cl₆
 [934.111]



[(LII)(CuCl₂)₂](CuCl₄)
 C₂₆H₅₀N₁₂Cu₃Cl₆
 [996.954]



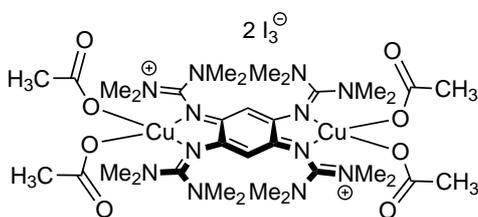
[(LII)(Cu(H₂O)₄)₂](BF₄)₆
 C₂₆H₅₈N₁₂Cu₂O₈B₆F₂₄
 [1314.734]



4

[[LI](Cu(OAc)₂)₂]C₃₄H₆₂Cu₂N₁₂O₈

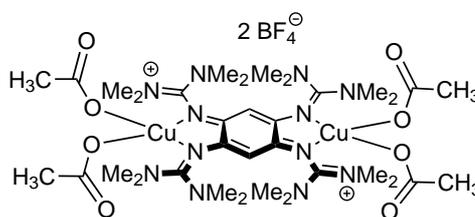
[894.024]



6

[[LI](Cu(OAcO)₂)₂](I₃)₂C₃₄H₆₂N₁₂Cu₂O₈I₆

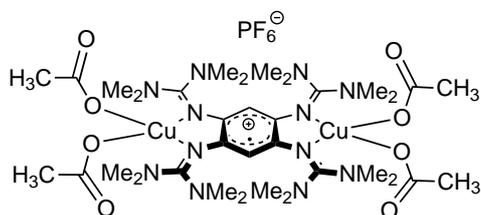
[1655.450]



5

[[LI](Cu(OAcO)₂)₂](BF₄)₂C₃₄H₆₂N₁₂Cu₂O₈B₂F₈

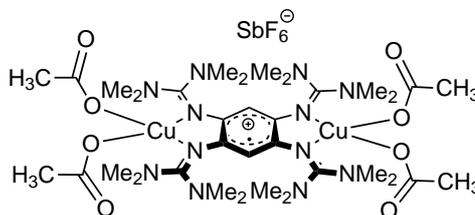
[1067.633]



7

[[LI](Cu(OAc)₂)₂](PF₆)C₃₄H₆₂N₁₂Cu₂O₈PF₆

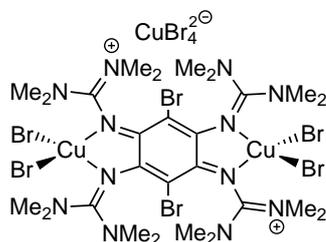
[1038.988]



8

[[LI](Cu(OAc)₂)₂](SbF₆)C₃₄H₆₂N₁₂Cu₂O₈SbF₆

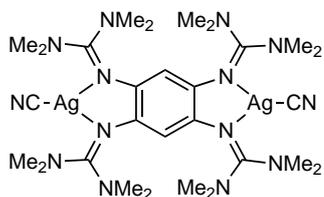
[1129.774]



Ixi

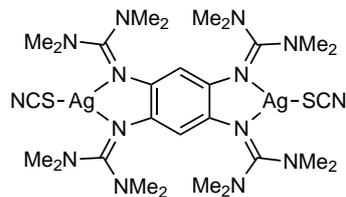
[[LIb](CuBr₂)₂](CuBr₄)C₂₆H₄₈N₁₂Cu₃Br₁₀

[1518.418]



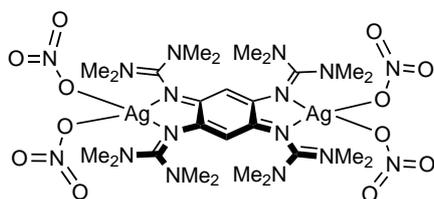
22

[(LI)(AgCN)₂]
C₂₈H₅₀N₁₄Ag₂
[798.527]



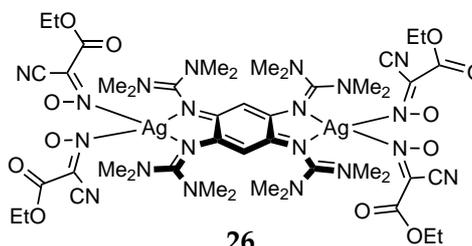
24

[(LI)(AgSCN)₂]
C₂₈H₅₀N₁₄Ag₂S₂
[862.657]



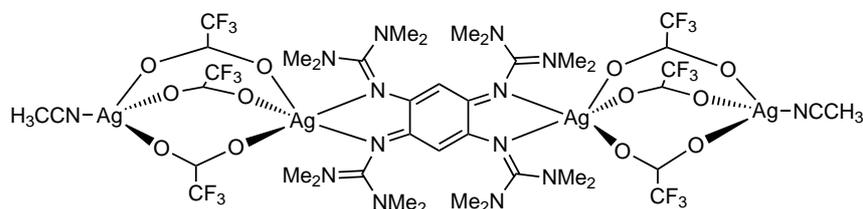
21

[(LI)(Ag(NO₃)₂)₂]
C₂₈H₅₀N₁₆Ag₂O₁₂
[994.512]



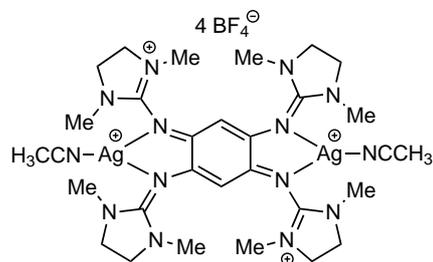
26

[(LI)(Ag(EO)₂)₂]
C₄₆H₇₄N₂₀Ag₂O₁₂
[1310.911]



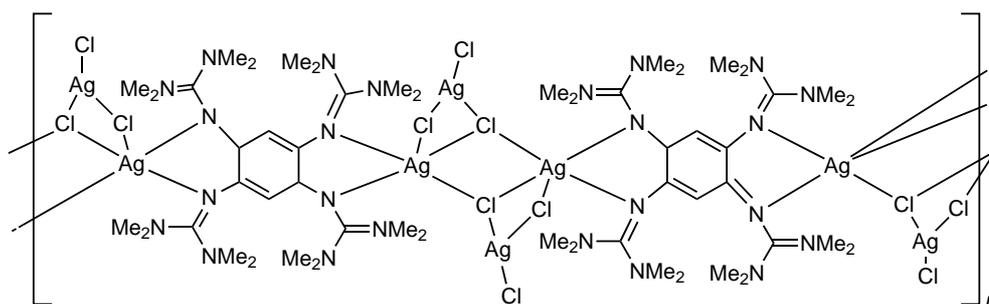
29

[(LI)(Ag(CF₃COO)₃Ag(CH₃CN)₂)]
C₄₂H₅₆N₁₄Ag₄O₁₂F₁₈
[1722.425]



33

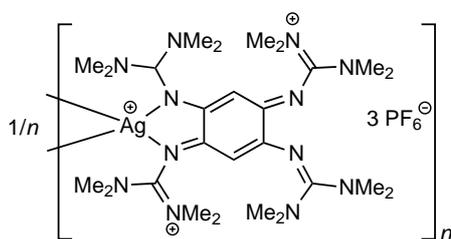
[(LI)(AgCH₃CN)₂](BF₄)₄
C₃₀H₄₈N₁₄Ag₂B₄F₁₆
[1167.751]



lxxviii

 $1/n \{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_6)]\}_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Ag}_2\text{Cl}_6$

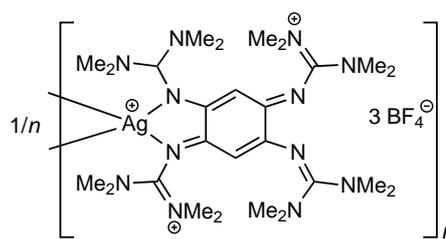
[959.210]



30

 $1/n \{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Ag}_1\text{P}_3\text{F}_{18}$

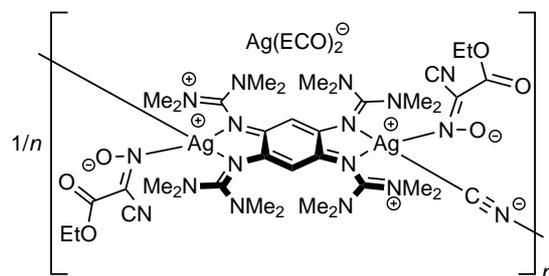
[1073.516]



31

 $1/n \{[(\text{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Ag}_1\text{B}_3\text{F}_{16}$

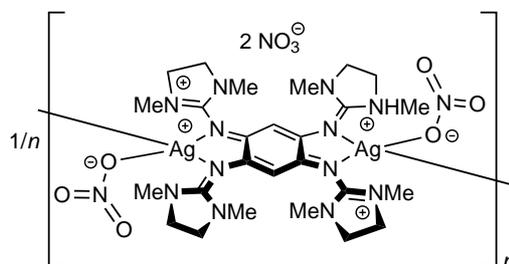
[975.031]



34

 $1/n \{[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO}))_2(\text{CN})](\text{Ag}(\text{ECO})_2)\}_n$ $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{N}_{17}\text{Ag}_2\text{O}_6$

[1054.719]



35

 $1/n \{[(\text{LII})(\text{Ag}(\text{NO}_3)_2)](\text{NO}_3)_2\}_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_{16}\text{Ag}_2\text{O}_{12}$

[986.448]

C Kristallographische Daten

Verbindung	1 ^[257]	2 ^[257]
Ansatz	[(LI)(Cu(NO ₃) ₂) ₂](Cu(NO ₃) ₄) ct37 (CH ₃) ₂ CO	[(LI)(Cu(NO ₃) ₂) ₂](NO ₃) ct59 2 (CH ₃) ₂ CO · 0.25 H ₂ O
Summenformel	C ₂₉ H ₅₆ Cu ₃ N ₂₀ O ₂₅	C ₃₂ H ₆₂ Cu ₂ N ₁₇ O _{17.25}
Molmasse / g mol ⁻¹	1275.56	1088.07
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	P ₂ ₁ /c
a / Å	13.493(3)	22.966(5)
b / Å	17.638(4)	10.171(2)
c / Å	21.297(4)	23.201(5)
α / °	90	90
β / °	90	115.96(3)
γ / °	90	90
V / Å ³	5068.5(18)	4872.6(17)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
d _{calc} / g cm ³	1.672	1.483
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.351	0.957
F ₀₀₀	2628	2276
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 x 0.30 x 0.30	0.50 x 0.30 x 0.30
θ _{range} / degree	1.50 bis 30.08	1.76 bis 30.04
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 19, -24 ≤ k ≤ 24, -29 ≤ l ≤ 29	-32 ≤ h ≤ 32, -14 ≤ k ≤ 14, -32 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	83419	27841
Unabhängige Reflexe (R _{int})	14844 (0.0888)	14261 (0.0310)
Daten / Restraints / Parameter	14844 / 0 / 712	14261 / 0 / 642
Goodness-of-fit on F ²	1.027	1.021
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0497 wR ₂ = 0.0981	R ₁ = 0.0421 wR ₂ = 0.1048
R Indizes	R ₁ = 0.0884 wR ₂ = 0.1105	R ₁ = 0.0778 wR ₂ = 0.1215
Max. Restelektronendichte / e Å ³	2.156 und -1.138	1.249 und -0.532

Verbindung	3 ^[257] [(LI)(Cu(NO ₃) ₂) ₂]
Ansatz	ct49
Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ Cu ₂ N ₁₆ O ₁₂
Molmasse / g mol ⁻¹	905.92
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	15.355(3)
<i>b</i> / Å	13.210(3)
<i>c</i> / Å	19.852(4)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	4026.8(15)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.494
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.132
<i>F</i> ₀₀₀	1888
Kristalldimensionen / mm ³	0.25 x 0.18 x 0.15
θ _{range} / degree	2.05 bis 30.10
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	11806
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	5901 (0.0593)
Daten / Restraints / Parameter	5901 / 0 / 261
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.979
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0484 <i>wR</i> ₂ = 0.1207
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1054 <i>wR</i> ₂ = 0.1543
Max. Restelektronendichte / e Å ³	0.679 und -1.291

Verbindung	4	4a
	[(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂]	[(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂]
Ansatz	ct123	ct75
Summenformel	C ₃₄ H ₆₂ Cu ₂ N ₁₂ O ₈	C ₄₂ H ₇₈ Cu ₂ N ₁₆ O ₁₀
Molmasse / g mol ⁻¹	894.06	1094.30
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	14.965(3)	16.207(3)
<i>b</i> / Å	13.793(3)	11.660(2)
<i>c</i> / Å	20.414(4)	14.781(3)
α / °	90	90
β / °	90	97.29(3)
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	4213.7(15)	2770.6(9)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 2
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.409	1.312
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.071	0.832
<i>F</i> ₀₀₀	1888	1160
Kristalldimensionen / mm ³	0.30 x 0.25 x 0.25	0.40 x 0.30 x 0.25
θ _{range} / degree	2.00 bis 27.88	2.16 bis 30.06
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	10070	15290
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	5021 (0.0390)	8002 (0.0257)
Daten / Restraints / Parameter	5021 / 0 / 263	8002 / 1 / 330
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.035	1.036
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0421 <i>wR</i> ₂ = 0.1029	<i>R</i> ₁ = 0.0377 <i>wR</i> ₂ = 0.0889
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0789 <i>wR</i> ₂ = 0.1157	<i>R</i> ₁ = 0.0524 <i>wR</i> ₂ = 0.0940
Max. Restelextronendichte / e Å ³	0.777 und -0.374	0.530 und -0.466

Verbindung	5	6
	$[(\mathbf{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{I}_3)_2$	$[(\mathbf{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{BF}_4)_2$
	2 CH ₃ CN	2 CH ₃ CN
Ansatz	ct242s	ct291
Summenformel	C ₃₈ H ₆₈ Cu ₂ I ₆ N ₁₄ O ₈	C ₃₈ H ₆₈ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₁₄ O ₈
Molmasse / g mol ⁻¹	1737.54	1149.76
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
a / Å	21.173(4)	12.191(2)
b / Å	20.951(4)	13.638(3)
c / Å	14.780(3)	16.533(3)
α / °	90	90
β / °	192.12(3)	107.56(3)
γ / °	90	90
V / Å ³	6410(2)	2620.8(9)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 2$
d_{calc} / g cm ³	1.800	1.457
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	3.604	0.900
F_{000}	3336	1196
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 x 0.30 x 0.28	0.48 x 0.40 x 0.38
θ_{range} / degree	1.97 bis 30.09	2.30 bis 30.03
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 29, -28 ≤ k ≤ 29, -20 ≤ l ≤ 20	-17 ≤ h ≤ 17 -19 ≤ k ≤ 19 -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	54057	14757
Unabhängige Reflexe (R_{int})	9387 (0.0546)	7650 (0.0189)
Daten / Restraints / Parameter	9387 / 0 / 318	7650 / 0 / 336
Goodness-of-fit on F^2	1.026	1.036
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0412$ $wR_2 = 0.1104$	$R_1 = 0.0320$ $wR_2 = 0.0821$
R Indizes	$R_1 = 0.0662$ $wR_2 = 0.1206$	$R_1 = 0.0425$ $wR_2 = 0.0880$
Max. Restelektronendichte / e Å ³	1.823 und -1.740	0.411 und -0.505

Verbindung	7 [(LI)(Cu(OAc) ₂) ₂](PF ₆) 2 CH ₃ CN
Ansatz	ctdb12
Summenformel	C ₃₈ H ₆₈ Cu ₂ F ₆ N ₁₄ O ₈ P ₁
Molmasse / g mol ⁻¹	1121.13
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>
<i>a</i> / Å	23.921(5)
<i>b</i> / Å	12.167(2)
<i>c</i> / Å	21.364(4)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	6218(2)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.198
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.778
<i>F</i> ₀₀₀	2340
Kristalldimensionen / mm ³	0.35 x 0.20 x 0.20
θ _{range} / degree	2.11 bis 30.02
Indexbereich	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	8870
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	4751 (0.0527)
Daten / Restraints / Parameter	4751 / 0 / 172
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.932
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0553 <i>wR</i> ₂ = 0.1529
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1051 <i>wR</i> ₂ = 0.1699
Max. Restelektronendichte / e Å ³	1.278 und -0.602

Verbindung	lxix	13
	[(LIb)(CuBr ₂) ₂](CuBr ₄)	[(LI)(CuCl ₂) ₂](CuCl ₂)
	2 CH ₃ CN	6 CHCl ₃
Ansatz	ctdb09	ctjb06
Summenformel	C ₁₅ H ₂₇ Br ₅ Cu ₁ · 50 N ₇	C ₃₂ H ₅₆ Cl ₂₄ Cu ₃ N ₁₂
Molmasse / g mol ⁻¹	1600.60	1650.34
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$
a / Å	29.098(6)	11.178(2)
b / Å	12.975(3)	11.668(2)
c / Å	14.168(3)	14.239(3)
α / °	90	68.96(3)
β / °	107.54(3)	69.65(3)
γ / °	90	79.19(3)
V / Å ³	5100.4(18)	1621.0(6)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 1
d _{calc} / g cm ³	2.084	1.691
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	9.113	2.002
F ₀₀₀	3076	827
Kristalldimensionen / mm ³	0.28 x 0.25 x 0.25	0.20 x 0.15 x 0.1
θ _{range} / degree	2.44 bis 30.05	2.11 bis 29.59
Indexbereich	-40 ≤ h ≤ 40	-15 ≤ h ≤ 15
	-18 ≤ k ≤ 18	-16 ≤ k ≤ 15
	-19 ≤ l ≤ 19	-19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	14599	9045
Unabhängige Reflexe (R _{int})	7439 (0.0476)	9045 (0.0415)
Daten / Restraints / Parameter	7439 / 0 / 257	9045 / 0 / 330
Goodness-of-fit on F ²	1.014	1.030
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0513	R ₁ = 0.0607
	wR ₂ = 0.1275	wR ₂ = 0.1481
R Indizes	R ₁ = 0.0741	R ₁ = 0.1027
	wR ₂ = 0.1404	wR ₂ = 0.1682
Max. Restelektronendichte / e Å ³	1.817 und -1.388	2.016 und -1.172

Verbindung	16 (LI)(BF ₄) ₂
Ansatz	ct202
Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ B ₂ F ₈ N ₁₂
Molmasse / g mol ⁻¹	696.34
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	24.732(5)
<i>b</i> / Å	7.7750(16)
<i>c</i> / Å	19.261(4)
α / °	90
β / °	112.28(3)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	3427.1(14)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.365
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.116
<i>F</i> ₀₀₀	1488
Kristalldimensionen / mm ³	0.35 × 0.25 × 0.25
θ _{range} / degree	2.11 bis 30.02
Indexbereich	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 34 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gemessene Reflexe	18666
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	9816 (0.0255)
Daten / Restraints / Parameter	9816 / 0 / 449
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0484 <i>wR</i> ₂ = 0.1256
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0677 <i>wR</i> ₂ = 0.1410
Max. Restelektronendichte / e Å ³	0.418 und -0.400

Verbindung	17	18
	[(LII)(BF ₄) ₂]	[(LII)(Cu(H ₂ O) ₄) ₂](BF ₄) ₆ 2 H ₂ O
Ansatz	ct251	ct251b
Summenformel	C ₂₆ H ₄₂ B ₂ F ₈ N ₁₂	C ₂₆ H ₆₂ B ₆ Cu ₂ F ₂₄ N ₁₂ O ₁₀
Molmasse / g mol ⁻¹	696.34	1350.84
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	9.7450(19)	15.775(3)
<i>b</i> / Å	9.875(2)	17.362(4)
<i>c</i> / Å	17.384(4)	19.081(4)
α / °	90	90
β / °	103.86(3)	90
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	1624.2(6)	5226.0(19)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 4
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.424	1.717
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.121	0.959
<i>F</i> ₀₀₀	728	2744
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 x 0.30 x 0.20	0.40 x 0.40 x 0.20
θ _{range} / degree	2.15 bis 27.51	2.35 bis 27.54
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	7376	12032
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	3719 (0.0299)	6018 (0.0205)
Daten / Restraints / Parameter	3719 / 0 / 221	6018 / 18 / 365
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.050	1.063
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0426 <i>wR</i> ₂ = 0.1067	<i>R</i> ₁ = 0.063 <i>wR</i> ₂ = 0.1821
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0694 <i>wR</i> ₂ = 0.1211	<i>R</i> ₁ = 0.0814 <i>wR</i> ₂ = 0.1934
Max. Restelektronendichte / e Å ³	0.174 und -0.266	1.617 und -0.629

Verbindung	19	20
	(LI)(HSO ₄) ₂	(LI)H ₄ (SO ₄) ₂
	2 CH ₃ CN	14 H ₂ O
Ansatz	ctss13	ct100
Summenformel	C ₃₀ H ₅₀ N ₁₄ O ₈ S ₂	C ₂₆ H ₈₂ N ₁₂ O ₂₂ S ₂
Molmasse / g mol ⁻¹	798.96	979.18
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.246(2)	8.3230(17)
<i>b</i> / Å	14.825(3)	20.490(4)
<i>c</i> / Å	15.094(3)	14.787(3)
α / °	63.03(3)	90
β / °	72.53(3)	102.66(3)
γ / °	88.77(3)	90
<i>V</i> / Å ³	1931.2(7)	2460.4(9)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 2
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.374	1.322
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.204	0.192
<i>F</i> ₀₀₀	848	1060
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 x 0.20 x 0.14	0.35 x 0.25 x 0.20
θ _{range} / degree	1.73 bis 33.15	2.19 bis 27.51
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	16139	18326
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	8681 (0.0473)	9290 (0.0646)
Daten / Restraints / Parameter	8681 / 0 / 499	9290 / 8 / 352
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.018	1.017
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0660 <i>wR</i> ₂ = 0.1684	<i>R</i> ₁ = 0.0536 <i>wR</i> ₂ = 0.1147
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1117 <i>wR</i> ₂ = 0.1924	<i>R</i> ₁ = 0.1198 <i>wR</i> ₂ = 0.1387
Max. Restelextronendichte / e Å ³	0.988 und -0.593	0.542 und -0.542

Verbindung	21 [(LI)(Ag(NO ₃) ₂) ₂] 4CH ₃ CN
Ansatz	ct229
Summenformel	C ₃₄ H ₆₂ Ag ₂ N ₂₀ O ₁₂
Molmasse / g mol ⁻¹	1158.78
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	15.780(3)
<i>b</i> / Å	15.623(3)
<i>c</i> / Å	20.474(4)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	5047.5(17)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.525
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.850
<i>F</i> ₀₀₀	3076
Kristalldimensionen / mm ³	0.30 x 0.30 x 0.20
θ _{range} / degree	2.37 bis 33.14
Indexbereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Gemessene Reflexe	19205
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	9613 (0.0363)
Daten / Restraints / Parameter	9613 / 0 / 317
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.023
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0379 <i>wR</i> ₂ = 0.0874
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0817 <i>wR</i> ₂ = 0.1016
Max. Restelektronendichte / e Å ³	0.947 und -1.176

Verbindung	22	23
	[(LI)(AgCN) ₂]	(LIa)(Ag(CN) ₂) ₂
	4 CH ₃ CN	0.8 CH ₃ CN
Ansatz	ct268	ct287
Summenformel	C ₃₆ H ₆₂ Ag ₂ N ₁₈	C _{31.60} H _{50.40} Ag ₂ I ₂ N _{16.80}
Molmasse / g mol ⁻¹	962.780	1135.23
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	10.258(2)	25.956(5)
<i>b</i> / Å	11.449(2)	18.912(4)
<i>c</i> / Å	11.990(2)	9.916(2)
α / °	105.56(3)	90
β / °	103.64(3)	90
γ / °	112.62(3)	90
<i>V</i> / Å ³	1157.6(7)	4867.6(17)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 1	<i>Z</i> = 4
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.381	1.549
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.892	2.112
<i>F</i> ₀₀₀	498	2230
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 x 0.40 x 0.30	0.40 x 0.33 x 0.33
θ _{range} / degree	2.38 bis 28.50	2.15 bis 30.05
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	11874	13706
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	5752 (0.0251)	7309 (0.0199)
Daten / Restraints / Parameter	5752 / 0 / 263	7309 / 0 / 262
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.067	1.081
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0314 <i>wR</i> ₂ = 0.0793	<i>R</i> ₁ = 0.0356 <i>wR</i> ₂ = 0.1030
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0366 <i>wR</i> ₂ = 0.0870	<i>R</i> ₁ = 0.0487 <i>wR</i> ₂ = 0.1085
Max. Restelextronendichte / e Å ³	0.631 und -0.638	0.955 und -1.138

Verbindung	26a	26b
	[(LI)(Ag(ECO) ₂) ₂]	[(LI)(Ag(ECO) ₂) ₂]
	5 CH ₃ CN	2 CH ₂ Cl ₂
Ansatz	ctss02	ctss03
Summenformel	C ₅₆ H ₈₅ Ag ₂ N ₂₅ O ₁₂	C ₅₆ H ₈₅ Ag ₂ N ₂₅ O ₁₂
Molmasse / g mol ⁻¹	1516.23	1650.66
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P ₂ ₁ 2 ₁ P ₁	P ₂ ₁ /n
a / Å	14.081(3)	16.341(3)
b / Å	15.346(3)	14.499(3)
c / Å	33.341(7)	16.814(3)
α / °	90	90
β / °	90	115.38(3)
γ / °	90	90
V / Å ³	7205.0(3)	3599.2(15)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2
d _{calc} / g cm ³	1.389	1.523
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.616	0.909
F ₀₀₀	3144	1688
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 x 0.20 x 0.20	0.30 x 0.25 x 0.15
θ _{range} / degree	2.26 bis 28.00	2.30 bis 27.48
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 18 -20 ≤ k ≤ 19 -43 ≤ l ≤ 44	-21 ≤ h ≤ 21 -18 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	58793	16401
Unabhängige Reflexe (R _{int})	16895 (0.0633)	8244 (0.0479)
Daten / Restraints / Parameter	16895 / 0 / 881	8244 / 0 / 425
Goodness-of-fit on F ²	1.062	1.048
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0428 wR ₂ = 0.0872	R ₁ = 0.0455 wR ₂ = 0.0783
R Indizes	R ₁ = 0.0632 wR ₂ = 0.0999	R ₁ = 0.0870 wR ₂ = 0.0888
Max. Restelektronendichte / e Å ³	0.554 und -1.786	0.577 und -0.776

Verbindung	27	28
	$\{(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4)_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$	$[(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4)]$ 4 CH ₃ CN
Ansatz	ct272	ct237b
Summenformel	C ₂₈ H ₄₆ Ag _{1.80} Cl _{7.80} N ₁₂	C ₂₆ H ₄₂ Ag ₂ Cl ₄ N ₁₂
Molmasse / g mol ⁻¹	1021.44	880.26
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a / Å	8.4210(17)	8.2410(16)
b / Å	9.5710(19)	26.996(5)
c / Å	12.960(3)	7.3190(15)
α / °	83.37(3)	90
β / °	88.18(3)	100.86(3)
γ / °	86.16(3)	90
V / Å ³	1034.9(4)	1599.1(6)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 1$	$Z = 2$
d_{calc} / g cm ³	1.639	1.828
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.395	1.600
F_{000}	515	888
Kristalldimensionen / mm ³	0.50 x 0.40 x 0.35	0.20 x 0.10 x 0.10
θ_{range} / degree	1.58 bis 32.00	2.52 bis 30.03
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-14 \leq k \leq 13,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 11$ $-37 \leq k \leq 37$ $-10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	12867	9279
Unabhängige Reflexe (R_{int})	7098 (0.0284)	4672 (0.0549)
Daten / Restraints / Parameter	7098 / 0 / 239	4672 / 0 / 203
Goodness-of-fit on F^2	1.107	0.997
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0426$ $wR_2 = 0.1159$	$R_1 = 0.0441$ $wR_2 = 0.0783$
R Indizes	$R_1 = 0.0596$ $wR_2 = 0.1290$	$R_1 = 0.1060$ $wR_2 = 0.0941$
Max. Restelektronendichte / e Å ³	1.329 und -1.188	1.008 und -0.895

Verbindung	29 [(LI)(Ag(CF ₃ COO) ₃ Ag(MeCN)) ₂] 2 CH ₃ CN
Ansatz	ct263
Summenformel	C ₄₆ H ₆₂ Ag ₄ N ₁₆ F ₁₈ O ₁₂
Molmasse / g mol ⁻¹	1804.600
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a / Å	10.510(2)
b / Å	11.691(2)
c / Å	14.336(3)
α / °	76.19(3)
β / °	70.75(3)
γ / °	77.67(3)
V / Å ³	1597.4(6)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1
d _{calc} / g cm ³	1.876
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.330
F ₀₀₀	896
Kristalldimensionen / mm ³	0.20 × 0.20 × 0.15
θ _{range} / degree	2.44 bis 30.09
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	17311
Unabhängige Reflexe (R _{int})	9296 (0.0649)
Daten / Restraints / Parameter	9296 / 0 / 443
Goodness-of-fit on F ²	0.971
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0470 wR ₂ = 0.0815
R Indizes	R ₁ = 0.1089 wR ₂ = 0.0991
Max. Restelektronendichte / e Å ³	0.784 und -0.824

Verbindung	30	31
	$\{[(\mathbf{LI})\text{Ag}](\text{PF}_6)_3\}_n$	$\{[(\mathbf{LI})\text{Ag}](\text{BF}_4)_3\}_n$
		2 CH ₃ CN
Ansatz	ct192	ctjb04
Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ AgF ₁₈ N ₁₂ P ₃	C ₃₀ H ₅₆ Ag ₁ N ₁₄ F ₁₂ B ₃
Molmasse / g mol ⁻¹	1073.56	981.19
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
a / Å	21.296(4)	12.053(2)
b / Å	19.244(4)	22.138(4)
c / Å	14.341(3)	17.106(3)
α / °	90	90
β / °	126.62(3)	108.60(3)
γ / °	90	90
V / Å ³	4717.0(16)	4326.0(13)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
d_{calc} / g cm ³	1.512	1.507
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.635	0.560
F ₀₀₀	2176	2016
Kristalldimensionen / mm ³	0.30 x 0.20 x 0.20	0.40 x 0.35 x 0.35
θ_{range} / degree	2.12 bis 27.93	2.04 bis 33.17
Indexbereich	-27 ≤ h ≤ 27 -25 ≤ k ≤ 25 -18 ≤ l ≤ 18	-18 ≤ h ≤ 18 -33 ≤ k ≤ 30 -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	10972	31248
Unabhängige Reflexe (R_{int})	5621 (0.0205)	16361 (0.0305)
Daten / Restraints / Parameter	5621 / 0 / 280	16361 / 0 / 587
Goodness-of-fit on F^2	1.064	1.022
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0393$ $wR_2 = 0.1048$	$R_1 = 0.0359$ $wR_2 = 0.0819$
R Indizes	$R_1 = 0.0489$ $wR_2 = 0.1096$	$R_1 = 0.0690$ $wR_2 = 0.0949$
Max. Restelektronendichte / e Å ³	0.777 und -0.719	0.990 und -0.982

Verbindung	32	33
	(LI)H ₄ (PF ₆) ₂ (PF ₄) ₂ 2 CH ₃ CN	[(LI II)(Ag(MeCN)) ₂](BF ₃) ₄
Ansatz	ct249	ctjb13
Summenformel	C ₃₀ H ₆₀ F ₂₀ N ₁₄ P ₄	C ₃₀ H ₄₈ Ag ₂ B ₄ F ₁₆ N ₁₄
Molmasse / g mol ⁻¹	1120.80	1167.80
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	10.810(2)	12.112(2)
<i>b</i> / Å	11.771(2)	8.1620(16)
<i>c</i> / Å	12.252(3)	23.599(5)
α / °	97.81(3)	90
β / °	112.52(3)	103.22(3)
γ / °	113.48(3)	90
<i>V</i> / Å ³	1242.0(8)	2271.1(8)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 1	<i>Z</i> = 2
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.498	1.708
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.268	0.970
<i>F</i> ₀₀₀	578	1168
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 x 0.30 x 0.30	0.25 x 0.25 x 0.15
θ _{range} / degree	2.01 bis 30.18	2.65 bis 27.47
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	12945	19189
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	7222 (0.0283)	5200 (0.0543)
Daten / Restraints / Parameter	7222 / 0 / 324	5200 / 0 / 322
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.021	1.032
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0514 <i>wR</i> ₂ = 0.1406	<i>R</i> ₁ = 0.0491 <i>wR</i> ₂ = 0.1246
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0712 <i>wR</i> ₂ = 0.1552	<i>R</i> ₁ = 0.0760 <i>wR</i> ₂ = 0.1410
Max. Restelektronendichte / e Å ³	0.627 und -0.721	0.972 und -1.267

Verbindung	34	35
	[(LI)(Ag(ECO)N) ₂](Ag(ECO) ₂) 1.5 CH ₃ CN	{[(LII)(AgNO ₃) ₂](NO ₃) ₂ } _n
Ansatz	ct212s	ct178
Summenformel	C ₄₉ H _{74.50} Ag ₃ N _{23.50} O ₁₂	C ₁₃ H ₂₁ Ag ₁ N ₈ O ₆
Molmasse / g mol ⁻¹	1508.43	493.25
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	11.755(2)	12.802(3)
<i>b</i> / Å	12.199(2)	7.2170(14)
<i>c</i> / Å	12.774(3)	20.680(4)
α / °	106.15(3)	90
β / °	91.00(3)	104.72(3)
γ / °	112.10(3)	90
<i>V</i> / Å ³	1614.8(6)	1847.9(6)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 1	<i>Z</i> = 4
<i>d</i> _{calc} / g cm ³	1.551	1.773
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.975	1.142
<i>F</i> ₀₀₀	770	1000
Kristalldimensionen / mm ³	0.20 x 0.15 x 0.10	0.35 x 0.28 x 0.25
θ _{range} / degree	1.89 bis 27.49	2.04 bis 27.87
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	18916	8761
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	7193 (0.0719)	4405 (0.0310)
Daten / Restraints / Parameter	7193 / 0 / 414	4405 / 0 / 257
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.120	1.107
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0747 <i>wR</i> ₂ = 0.1350	<i>R</i> ₁ = 0.0379 <i>wR</i> ₂ = 0.0922
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1309 <i>wR</i> ₂ = 0.1545	<i>R</i> ₁ = 0.0523 <i>wR</i> ₂ = 0.0994
Max. Restelextronendichte / e Å ³	0.785 und -1.224	1.160 und -0.984

D Kristallographische Daten der eingesetzten Liganden

Tabelle D.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **LI** und **LIa** bei 100 K.

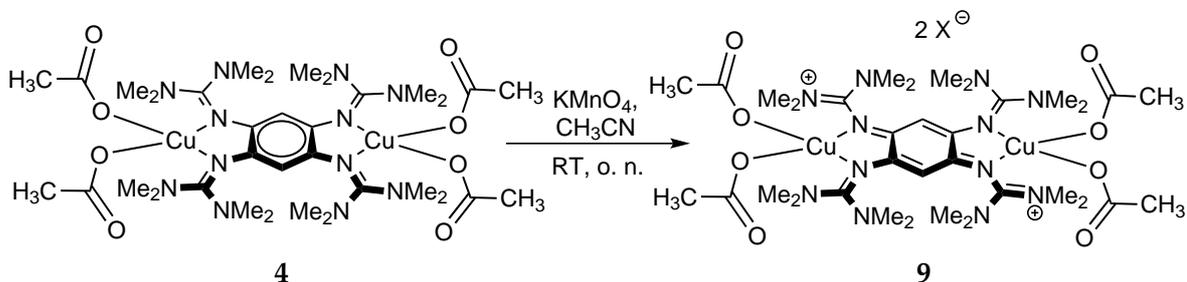
Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	LI ^[79]	LIa ^[74]		LI ^[79]	LIa ^[74]
N1–C1	1.4144(15)	1.4070(3)	N1–C1–C2–N4	–9.888(39)	11.750(19)
N4–C2	1.4234(15)	1.4154(3)	N1–C1–C3–I1		–9.348(17)
N1–C4	1.2877(16)	1.3002(2)	N4–C2–C3 ⁱ –I1 ⁱ		–3.783(18)
N4–C9	1.2910(16)	1.2897(4)	C1–N1–C4	123.109(11)	121.19(1)
N2–C4	1.3844(17)	1.3789(3)	C2–N4–C9	118.578(14)	121.501(12)
N3–C4	1.3952(16)	1.3757(4)	N1–C4–N2	128.397(32)	127.050(9)
N5–C9	1.3834(16)	1.3805(2)	N1–C4–N3	118.354(11)	118.86(1)
N6–C9	1.3937(16)	1.3904(3)	N4–C9–N5	119.930(18)	127.600(12)
C1–C3 ⁱ	1.3964(17)	1.3978(3)	N4–C9–N6	126.885(23)	119.171(12)
C1–C2	1.4087(17)	1.4129(2)	N2–C4–N3	113.175(9)	113.967(11)
C2–C3	1.3979(17)	1.4035(3)	N5–C9–N6	113.177(28)	113.226(7)
C3–I1		2.1039(3)	C1–C2–C3	118.663(12)	118.182(13)
N1···N4	2.8746(7)	2.8103(4)	C2–C1–C3 ⁱ	118.515(22)	123.852(13)
			I1 ⁱ –C3 ⁱ –C1/		117.314(8)/
			I1–C3–C2 ⁱ		118.825(11)

Tabelle D.2. Ausgewählte strukturelle Parameter von **LII** bei 100 K.^[80]

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>			<i>exp.</i>	
N1–C1	1.4157(15)		N1–C1–C3 ⁱ –N4 ⁱ	–9.470(184)	
N4–C2	1.416(15)				
N1–C4	1.2866(16)		C1–N1–C4	123.76(10)	
N4–C9	1.2903(15)		C2–N4–C9	122.81(10)	
N2–C4	1.3912(16)		N2–C4–N3	107.95(10)	
N3–C4	1.3924(16)		N5–C9–N6	108.42(10)	
N5–C9	1.3871(15)				
N6–C9	1.3732(15)		C2–C1–C3	118.09(10)	
C1–C3 ⁱ	1.4134(16)		C1–C3–C2 ⁱ	118.09(10)	
C1–C2	1.3945(16)		C3 ⁱ –C2–C1	123.74(10)	
C2–C3	1.3923(16)				
C5–C6	1.503(2)		C2–C1–C3 ⁱ –C2 ⁱ	3.199(169)	
C10–C11	1.515(2)		N2–C5–C6–N3	–32.55(12)	
N1···N4 ⁱ	2.9771(15)		N5–C10–C11–N6	26.13(12)	

E Synthesevorschriften

E.1 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{X})_2$ (9)



Ansatz:

55.5 mg	0.06 mmol	$[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$
20.1 mg	0.13 mmol	KMnO_4
6 mL		CH_3CN

55.5 mg (0.06 mmol) $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ wurden bei RT in 6 mL CH_3CN gelöst. Zu der tiefvioletten Lösung wurden 20.1 mg (0.13 mmol) KMnO_4 als Feststoff gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Dabei färbte sich die Lösung unter Bildung eines Feststoffs braun. Der entstandene braune Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelgrüne Feststoff wurde mit Toluol (6 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden 12.5 mg als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Massenspektrometrie

FAB⁺:

$m/z = 735$ (19) $[(\text{LI})\text{CuCH}_3\text{COO} + 2 \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}]^+$, 593 (70) $[(\text{LI})\text{Cu}]^+$, 530 (100) $[\text{LI}]^+$.

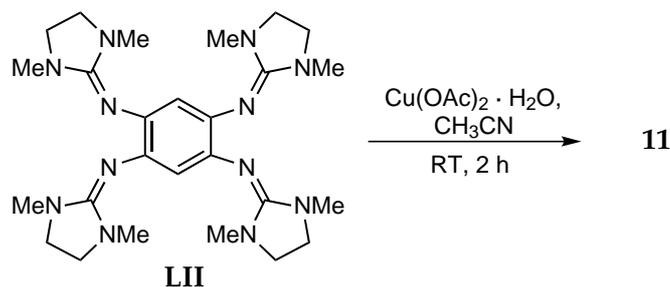
IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2924$ (w), 1570 (s), 1401 (vs), 1314 (m), 1262 (w), 1165 (w), 1065 (m), 1031 (m), 806 (s), 681 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN)

λ (ϵ) = 425 (sh), 369 , 282 , 229 nm.

E.2 Umsetzung von LII mit Cu(OAc) (11).

**Ansatz:**

96.4 mg	0.18 mmol	LII
157.8 mg	0.79 mmol	Cu(OAc) · H ₂ O
20 mL		CH ₃ CN

Durchführung:

96.4 mg (0.18 mmol) **LII** in wurden 20 mL CH₃CN gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden 157.8 mg (0.79 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei nahm die Reaktionslösung eine violette Färbung an und es entstand ein hellgrüner Niederschlag. Der Niederschlag wurde mittels Filtration abgestrennt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene violette Feststoff wurde mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Massenspektrometrie

HR-ESI⁺ in CH₃CN:

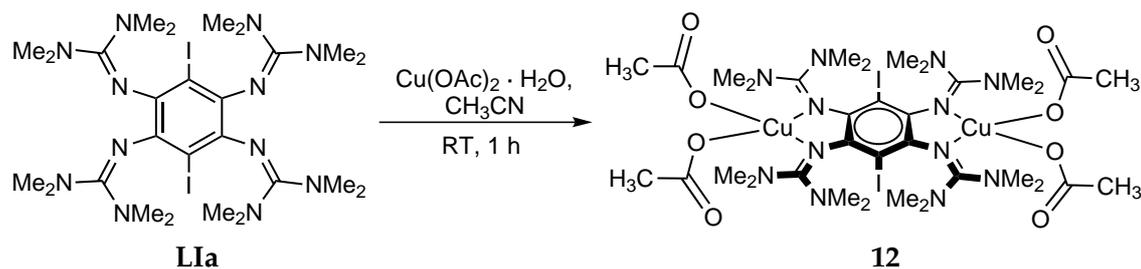
$m/z = 707$ (10) [(**LII**)Cu₂(OAc)]⁺, 644 (15) [(**LII**)Cu(OAc)]⁺, 522 (90) [**LII**]⁺.

IR-Spektrum (CaF₂-Küvette, CHCl₃, cm⁻¹)

$\tilde{\nu} = 3696$ (w), 3604 (w), 2964 (m), 1594 (vs), 1465 (m), 1415 (m), 1378 (s), 1298 (m), 1173 (w), 1034 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN)

$\lambda(\epsilon) = 557, 400, 255$ nm.

E.3 Synthese von $[(\text{LIa})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ (**12**)**Ansatz:**

0.6 mg	1.88 mmol	LIa
767.3 mg	3.84 mmol	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
150 mL		CH_3CN

Durchführung:

0.6 mg (1.88 mmol) **LIa** wurden in 150 mL CH_3CN gelöst. Zu der gelben Lösung wurden 767.3 mg (3.84 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die ockerfarbene Reaktionslösung wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ockerfarbene Feststoff wurde mit 120 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation in einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung erhält man 1052.3 mg (1.18 mmol, 63 % d. Th.) an $[(\text{LI})(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ als ockerfarbener Feststoff.

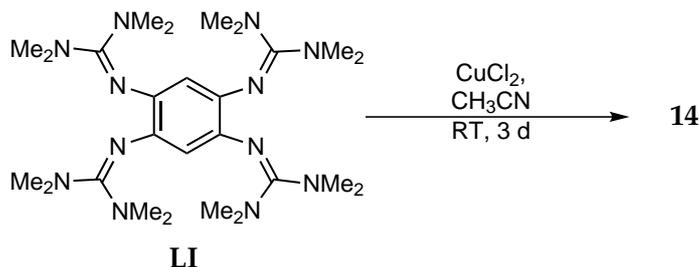
Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 967$ (4) $[(\text{LIa})\text{Cu}_2(\text{OAc})]^+$, 904 (50) $[(\text{LIa})\text{Cu}(\text{OAc})]^+$, 845 (15) $[(\text{LIa})\text{Cu}]^+$, 782 (100) $[(\text{LIa})]^+$, 738 (68) $[(\text{LIa})-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2933$ (w), 1570 (s), 1512 (s), 1402 (vs), 1385 (vs), 1262 (m), 1209 (s), 1161 (vs), 1101 (m), 1030 (s), 987 (m), 915 (w), 819 (vs), 802 (s), 754 (m), 678 (vs), 619 (w), 522 (w), 524 (w), 503 (w) cm^{-1} .

E.4 Umsetzung von LI mit CuCl_2 (14)**Ansatz:**

55.2 mg	0.10 mmol	LI
27.7 mg	0.21 mmol	CuCl_2
6 mL		CH_3CN

Durchführung:

LI (55.2 mg, 0.10 mmol) wurde in CH_3CN (6 mL) vorgelegt und CuCl_2 (27.7 mg, 0.21 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 d bei RT gerührt, wobei ein brauner Feststoff entsteht. Die Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL CH_3CN und 25 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach einer Umkristallisation in CHCl_3 wurden 13.1 mg eines braunen Feststoffes erhalten.

Massenspektrometrie

FAB⁺ (NBA):

$m/z = 798$ (10) [**LI**] Cu_2Cl_4 ⁺, 763 (17) [**LI**] Cu_2Cl_2 ⁺, 728 (8) [**LI**] Cu_2Cl ⁺, 700 (7) [**LI**] CuCl_3 ⁺, 665 (36) [**LI**] CuCl_2 ⁺, 628 (30) [**LI**] CuCl ⁺, 593 (10) [**LI**] Cu ⁺, 530 (956) [**LI**]⁺, 486 (48) [**LI**]- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁺.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cu}_3\text{Cl}_6$, 934.112 g mol⁻¹, %)

ber.: C: 33.43, H: 5.40, N: 17.99.

gef.: C: 34.33, H: 6.62, N: 13.30.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

$\tilde{\nu} = 2932$ (w), 1612 (s), 1512 (m), 1468 (m), 1400 (vs), 1310 (s), 1225 (w), 1171 (m), 1034 (m), 893 (w), 810 (w), 739 (w), 598 (w) cm⁻¹.

E.5 Weiteres Produkt bei der Umsetzung von AgSCN mit LI (25)

Ansatz:

49.5 mg	0.09 mmol	LI
32.4 mg	0.20 mmol	AgSCN
15 mL		Aceton

Durchführung:

49.5 mg (0.09 mmol) LI wurden in 15 mL Aceton gelöst. Zu dieser farblosen Lösung wurden bei RT 32.4 mg (0.20 mmol) AgSCN als Feststoff gegeben. Die gelb-grüne Reaktionsmischung wurde 2 d bei RT gerührt, wobei ein weiß-grauer Niederschlag entstand. Die überstehende grüne Lösung wurde abgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der hellbraune Feststoff wurde in 5 mL heißem CH₃CN gelöst, wobei innerhalb von 24 h dunkle Kristalle entstanden. Es wurden 6.6 mg eines dunklen kristallinen Feststoffs erhalten.

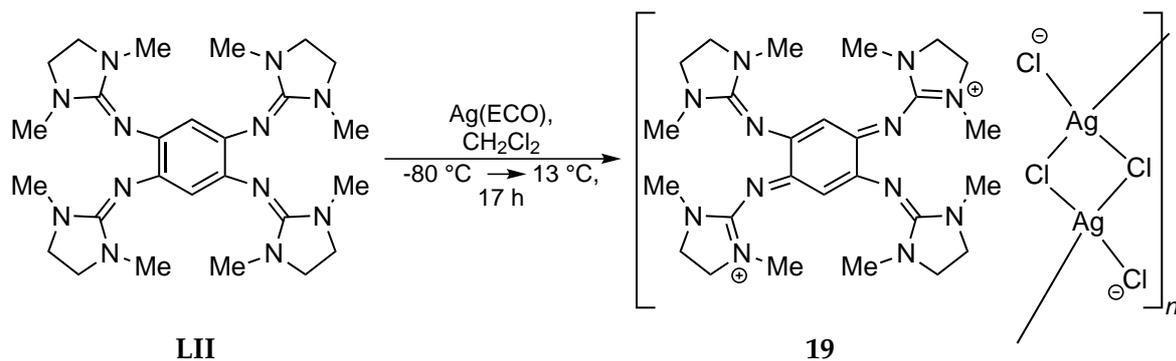
Massenspektrometrie

FAB⁺:

m/z = 532 (20) [(LI)H]⁺.

IR-Spektrum (CsI-Preßling)

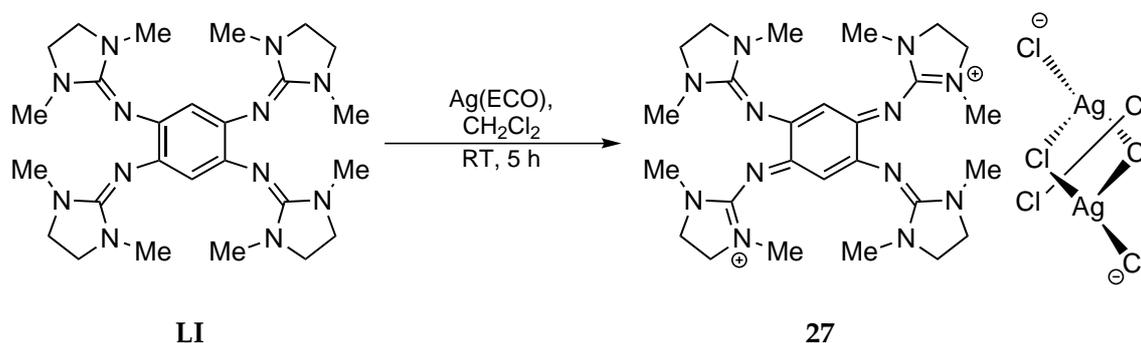
$\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2931 (w), 2058 (vs), 1611 (s), 1578 (m), 1528 (vs), 1499 (vs), 1466 (s), 1404 (vs), 1329 (s), 1305 (s), 1228 (w), 1178 (m), 1067 (w), 1028 (m), 897 (w), 787 (m), 627 (w), 600 (w), 521 (w), 507 (w), 474 (w) cm⁻¹.

E.6 Synthese von $[(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4)]$ (**28**)**Ansatz:**

46.6 mg	0.09 mmol	LII
64.1 mg	0.29 mmol	Ag(OCO)
6 mL		CH ₂ Cl ₂

Durchführung:

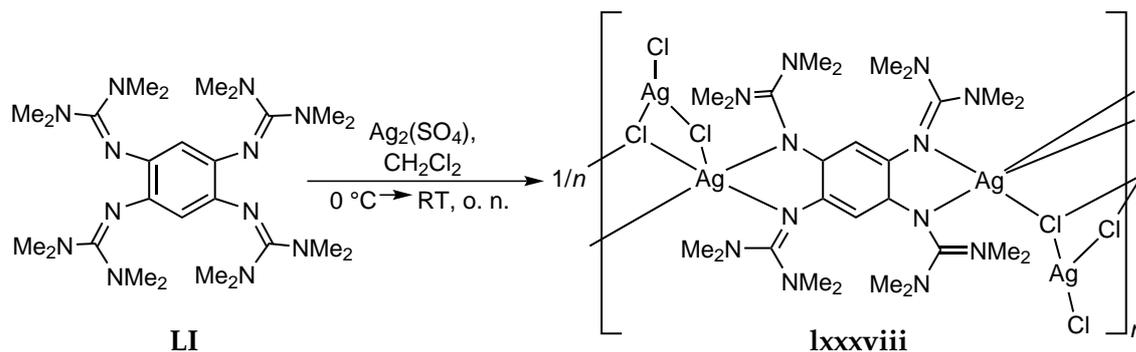
In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurden 46.6 mg (0.09 mmol) **LII** bei -80 °C in 6 mL CH₂Cl₂ gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden 64.1 mg (0.29 mmol) Ag(OCO) als Feststoff zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter langsamen Erwärmen auf 13 °C 17 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein dunkler Feststoff erhalten wurde. Der Feststoff wurde in 20 mL CH₃CN gelöst und die Lösung zentrifugiert um elementares Silber abzutrennen. Anschließend wurde die Lösung auf ca. 3 mL eingengt. Bei 5 °C erhält man aus der Lösung 9.3 mg (0.01 mmol, 11 % d. Th.) $[(\text{LII})(\text{Ag}_2\text{Cl}_4)]$ (**28**) als dunkle Kristalle.

E.7 Synthese von (LII)(Ag₂Cl₆) (27)**Ansatz:**

56.0 mg	0.11 mmol	LII
78.7 mg	0.32 mmol	Ag(OCO)
6 mL		CH ₂ Cl ₂

Durchführung:

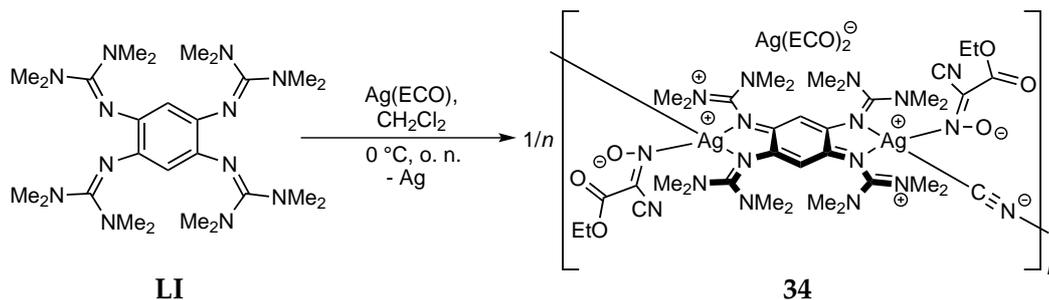
In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden 56.0 mg (0.11 mmol) **LII** bei RT in 4 mL CH₂Cl₂ gelöst. Zu der farblosen Lösung wurde eine Lösung von 78.7 mg (0.32 mmol) Ag(OCO) in 2 mL CH₂Cl₂ zugegeben. Die Reaktionslösung bei RT 5 h gerührt. Anschließend wurde die überstehende grüne Lösung abgenommen und der gelbliche Rückstand mit CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum auf ca. 2.5 mL eingengt, wobei (**LII**)(Ag₂Cl₆) als dunkle Kristalle erhalten wurden.

E.8 Synthese von $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ (lxxxviii)**Ansatz:**

50.6 mg	0.10 mmol	LI
74.2 mg	0.36 mmol	$\text{Ag}(\text{SO}_4)$
6 mL		CH_2Cl_2

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden 50.6 mg (0.10 mmol) **LI** bei 0 °C in 6 mL CH_2Cl_2 gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden 74.2 mg (0.36 mmol) $\text{Ag}(\text{SO}_4)$ zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Erwärmen auf RT gerührt. Anschließend wurde die überstehende grüne Lösung abgenommen und der braune Rückstand mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde im Vakuum entfernt, wobei ein grüner Feststoff entstand. Aus einer CH_2Cl_2 -Lösung konnte $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ in Form von wenigen Kristallen erhalten werden.

E.9 Synthese von $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})\text{N})_2](\text{Ag}(\text{ECO})_2)$ (34)**Ansatz:**

47.6 mg	0.09 mmol	LI
96.7 mg	0.44 mmol	Ag(ECO)
5 mL		CH₂Cl₂

47.6 mg (0.09 mmol) **LI** wurden in 5 mL CH_2Cl_2 bei 0°C (Eis/ NaCl) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 96.7 mg (0.44 mmol) $\text{Ag}(\text{ECO})$ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht im Kältebad gerührt, wobei sich Ag^0 als Silberspiegel am Kolbenrand abschied. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene dunkelbraune Feststoff mit 5 mL Toulol gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff in einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung im Eisschrank zur Kristallisation gebracht. $[(\text{LI})(\text{Ag}(\text{ECO})\text{N})_2](\text{Ag}(\text{ECO})_2)$ wurde in Form von bei RT instabilen dunklen Kristallen erhalten.

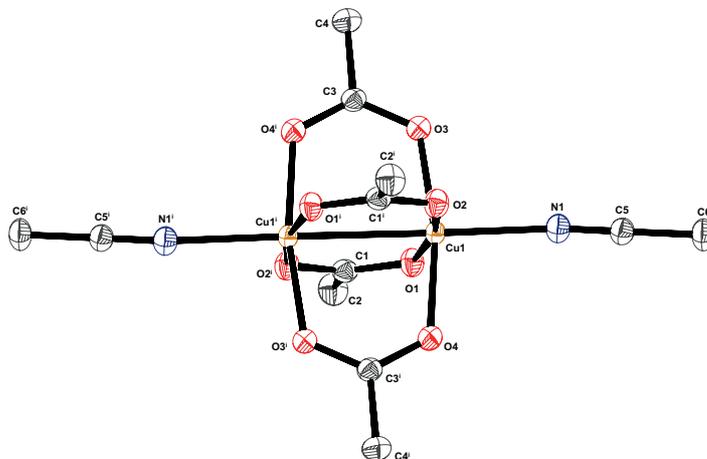
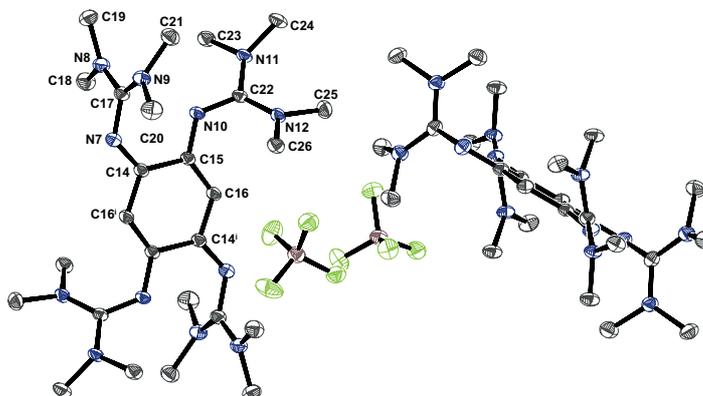
F Bindungsparameter $(\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN}))_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ 

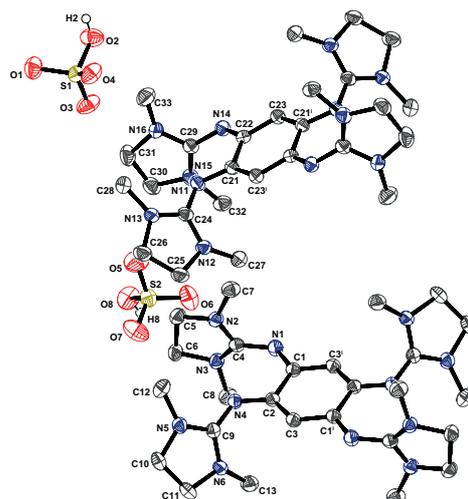
Tabelle F.1. Ausgewählte strukturelle Parameter von $[(\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ bei 100 K.

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Cu1–O2	1.9665(15)	O2–Cu1–O4	88.69(7)
Cu1–O4	1.9676(15)	O2–Cu1–O1	168.59(6)
Cu1–O1	1.9681(14)	O4–Cu1–O1	90.22(7)
Cu1–O3	1.9700(14)	O2–Cu1–O3	90.38(7)
Cu1–N1	2.1960(18)	O4–Cu1–O3	168.61(6)
Cu1–Cu1 ⁱ	2.6380(6)	O1–Cu1–O3	88.46(7)
O1–C1	1.265(2)	O2–Cu1–N1	94.70(7)
O2–C1 ⁱ	1.258(2)	O4–Cu1–N1	96.54(6)
O3–C3	1.260(2)	O1–Cu1–N1	96.71(6)
O4–C3 ⁱ	1.264(2)	O3–Cu1–N1	94.85(6)
N1–C5	1.147(3)	O2 ⁱ –C1–O1	125.89(18)
C1–O2 ⁱ	1.258(2)	O2 ⁱ –C1–C2	117.10(18)
C1–C2	1.508(3)	O1–C1–C2	117.01(18)
C3–O4 ⁱ	1.264(2)	O3–C3–O4 ⁱ	125.82(18)
C3–C4	1.507(3)	O3–C3–C4	117.54(18)
C5–C6	1.456(3)	O4 ⁱ –C3–C4	116.65(18)
Cu1–Cu ⁱ	2.6380(5)	N1–C5–C6	179.0(2)

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ $2 \text{CH}_3\text{CN}$
Ansatz	ct169
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8$
Molmasse / g mol^{-1}	527.49
Messtemperatur / K	100
λ / \AA	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a / \AA	10.473(2)
b / \AA	10.195(2)
c / \AA	10.695(2)
α / $^\circ$	90
β / $^\circ$	101.28(3)
γ / $^\circ$	90
V / \AA^3	1119.9(4)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$
d_{calc} / g cm^3	1.564
Absorptionskoeff. / mm^{-1}	1.946
F_{000}	540
Kristalldimensionen / mm^3	0.35 x 0.25 x 0.25
θ_{range} / $^\circ$	3.19 bis 30.05
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	6452
Unabhängige Reflexe (R_{int})	3267 (0.0201)
Daten / Restraints / Parameter	3267 / 0 / 140
Goodness-of-fit on F^2	1.052
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0338$ $wR_2 = 0.0945$
R Indizes	$R_1 = 0.0401$ $wR_2 = 0.0980$
Max. Restelektronendichte / e \AA^3	0.958 und -1.043

G Fortsetzung: Strukturelle Parameter von $(\text{LI})(\text{BF}_4)_2$ (16)Tabelle G.1. Ausgewählte strukturelle Parameter von $(\text{LI})(\text{BF}_4)_2$ (16) bei 100 K.

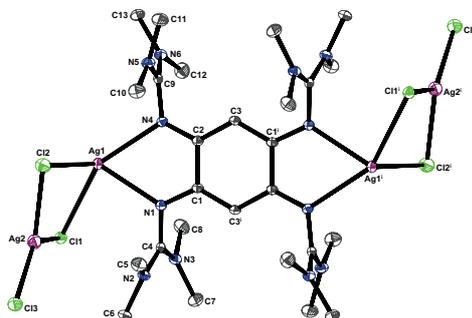
Atome	Abstand / Å 16	Atome	Winkel / ° 16
N7–C14	1.3023(18)	N7–C14–C15–N10	–2.391(38)
N10–C15	1.3540(16)		
N7–C17	1.3754(17)	C14–N9–C17	126.711(21)
N10–C22	1.3428(17)	C15–N10–C22	123.237(19)
N8–C17	1.3352(18)	N8–C17–N9	121.389(20)
N9–C17	1.3374(19)	N11–C22–N12	118.452(16)
N11–C22	1.3553(16)		
N12–C22	1.3489(17)	C16 ⁱ –C14–C15	119.137(17)
C14–C16 ⁱ	1.4292(17)	C16–C15–C14	117.498(26)
C14–C15	1.5060(18)	C15–C16–C14 ⁱ	123.361(19)
C15–C16	1.3735(18)		
N11···N14	2.7606(7)	C16–C15–C14–C16 ⁱ	0.632(36)



H Fortsetzung: Strukturelle Parameter von (LII)(HSO₄)₂(19)

Tabelle H.1. Ausgewählte strukturelle Parameter von (LII)(HSO₄)₂ (19) bei 100 K.

Atome	Abstand / Å 19	Atome	Winkel / ° 19
N11–C21	1.338(4)	N11–C21–C22–N14	–5.387(67)
N14–C22	1.309(4)		
N11–C24	1.347(4)	C21–N11–C24	120.922(44)
N14–C29	1.352(4)	C22–N14–C29	127.087(33)
N12–C24	1.331(4)	N12–C24–N13	110.905(47)
N13–C24	1.328(4)	N15–C29–N16	111.192(45)
N15–C29	1.330(4)		
N16–C29	1.335(4)	C23 ⁱ –C21–C22	118.832(37)
C21–C23 ⁱ	1.380(4)	C23–C22–C21	118.243(42)
C21–C22	1.503(4)	C22–C23–C21 ⁱ	122.891(32)
C22–C23	1.413(4)	C23–C22–C21–C23 ⁱ	–2.049(65)
C25–C26	1.522(5)		
C30–C31	1.404(3)	N12–C25–C26–N13	–7.985(46)
N11···N14	2.7670(8)	N15–C30–C31–N16	5.982(46)

I Strukturelle Parameter von $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ (lxxxviii)Tabelle I.1. Ausgewählte strukturelle Parameter von $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ (lxxxviii) bei 100 K.

Atome	Abstand / Å lxxxviii	Atome	Winkel / ° lxxxviii
Ag1–N1	2.4002(14)	N1–C1–C2–N4	–5.695(22)
Ag1–N4	2.4616(14)	$\angle A^a$	64.488(3)
Ag1–Cl2	2.6246(9)		
Ag1–Cl1 ⁱ	2.6489(6)	N1–Ag1–N4	66.109(7)
Ag1–Cl1	2.8019(6)	Cl1–Ag1–Cl2	88.562(7)
Ag2–Cl3	2.4195(8)	Cl1–Ag2–Cl3	127.320(7)
Ag2–Cl2	2.4827(6)	Cl2–Ag2–Cl3	135.958(10)
Ag2–Cl1	2.5961(9)		
N1–C1	1.324(2)	Ag1–Cl1–Ag1 ⁱ	69.703(6)
N4–C2	1.321(2)	Ag1–Cl1–Ag2	80.649(6)
N1–C4	1.379(2)	Ag1–Cl2–Ag2	86.365(7)
N4–C9	1.377(2)		
N2–C4	1.323(2)	C1–N1–C4	118.070(16)
N3–C4	1.344(2)	C2–N4–C9	120.159(17)
N5–C9	1.340(2)		
N6–C9	1.325(2)	N3–C4–N2	122.079(13)
C1–C3 ⁱ	1.394(2)	N5–C9–N6	122.166(13)
C1–C2	1.509(2)		
C2–C3	1.399(2)	C3–C2–C1	118.906(15)
Ag1–Ag1 ^{i b}	3.1173(6)	C3 ⁱ –C1–C2	118.277(16)
Ag1–Ag1 ^{ic}	8.8974(17)	C2–C3–C1 ⁱ	122.816(13)
Ag1–Ag2	3.4966(7)	C3–C2–C1–C3 ⁱ	–0.349(23)

^a $\angle A = (\text{N1–Ag1–N4}, \text{Cl1–Ag1–Cl2})$ ^bkürzester Abstand^cDistanz über LI

Verbindung	lxxxviii $\{[(\text{LI})(\text{Ag}_2\text{Cl}_3)_2]\}_n$ $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Ansatz	ctss11b
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{Ag}_2\text{Cl}_5\text{N}_6$
Molmasse / g mol^{-1}	672.41
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a / Å	13.060(3)
b / Å	11.693(2)
c / Å	15.709(3)
α / °	90
β / °	107.02(3)
γ / °	90
V / Å ³	2293.9(8)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$
d_{calc} / g cm^3	1.947
Absorptionskoeff. / mm^{-1}	2.303
F_{000}	1328
Kristalldimensionen / mm^3	0.40 x 0.30 x 0.30
θ_{range} / °	2.50 bis 30.01
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	13225
Unabhängige Reflexe (R_{int})	6681 (0.0187)
Daten / Restraints / Parameter	6681 / 0 / 252
Goodness-of-fit on F^2	1.018
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0239$ $wR_2 = 0.0648$
R Indizes	$R_1 = 0.0299$ $wR_2 = 0.0678$
Max. Restelektronendichte / e Å^3	0.591 und -0.774

J ESR-Spektren

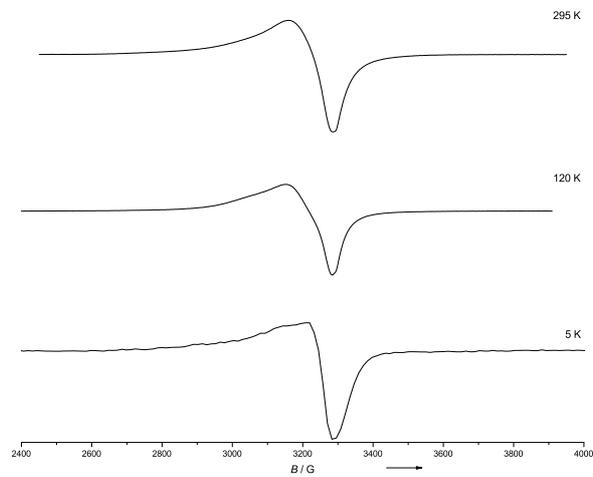


Abbildung J.1. ESR-Spektrum von 4 als Feststoff bei 295 K, 120 K und 5 K.

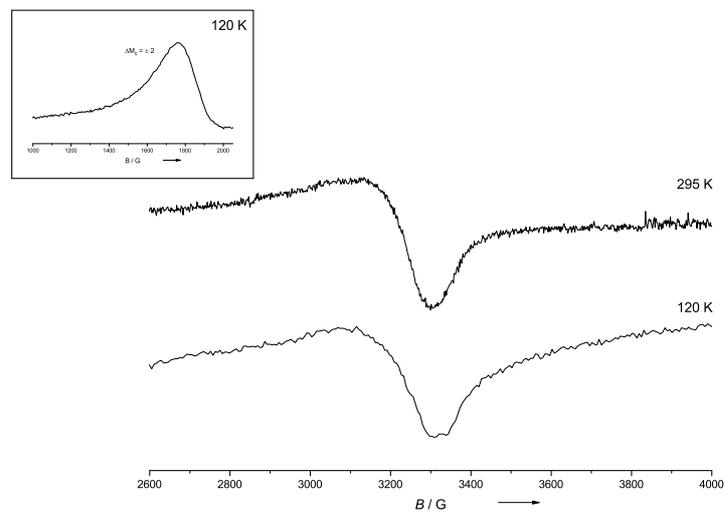


Abbildung J.2. ESR-Spektrum von 7 als Feststoff bei 295 K, 120 K.

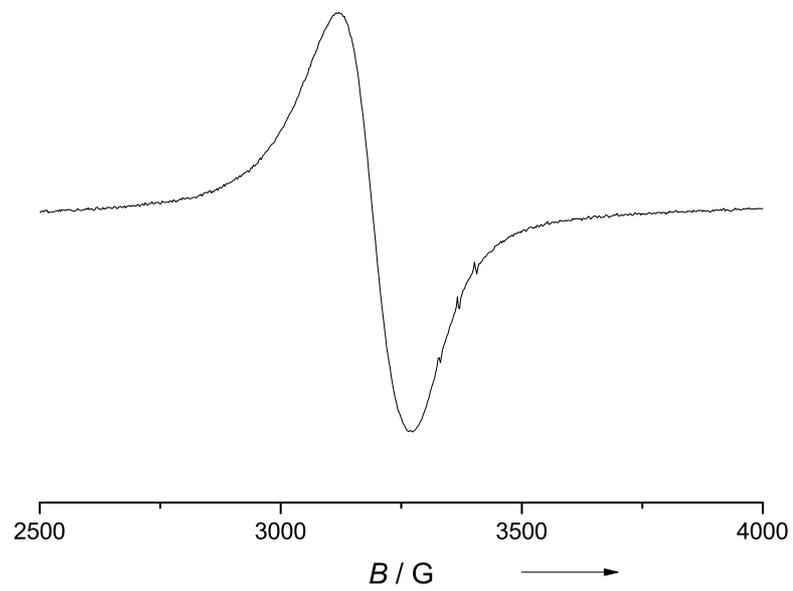


Abbildung J.3. ESR-Spektrum von Ixix als Feststoff bei 110 K.

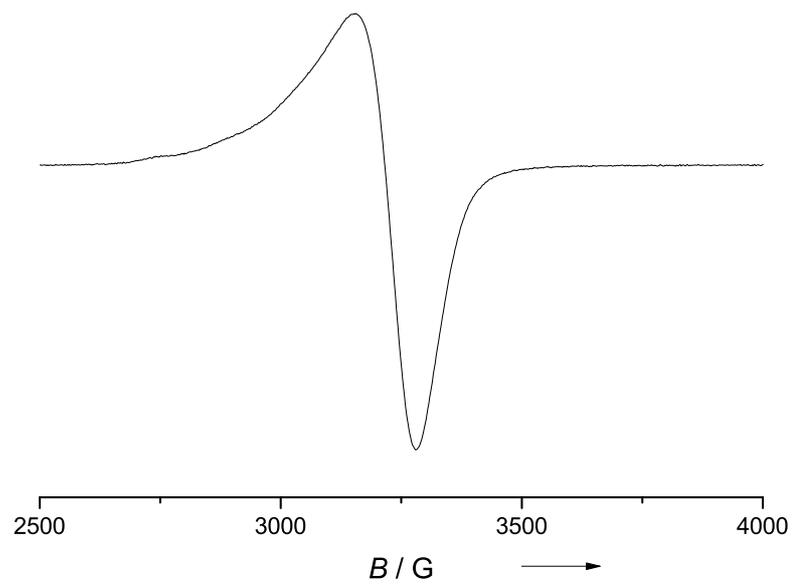


Abbildung J.4. ESR-Spektrum von 9 als Feststoff bei 110 K.

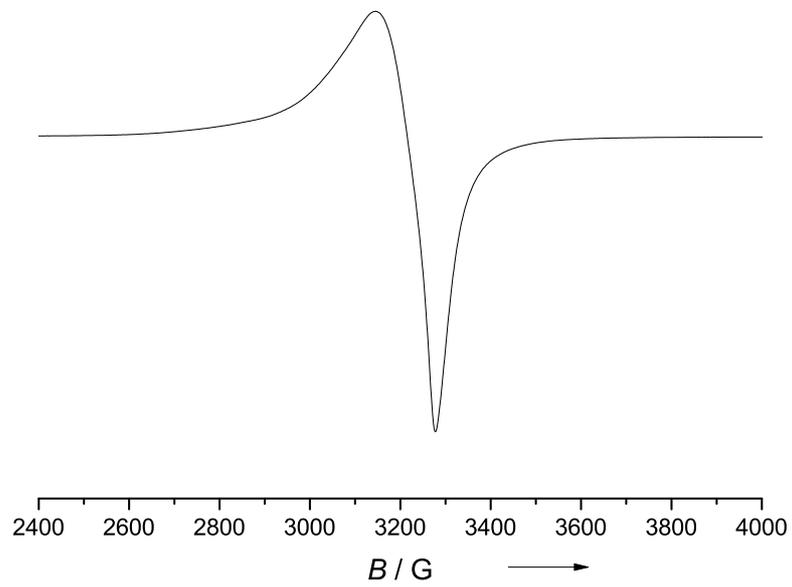


Abbildung J.5. ESR-Spektrum von **10** als Feststoff bei 295 K.

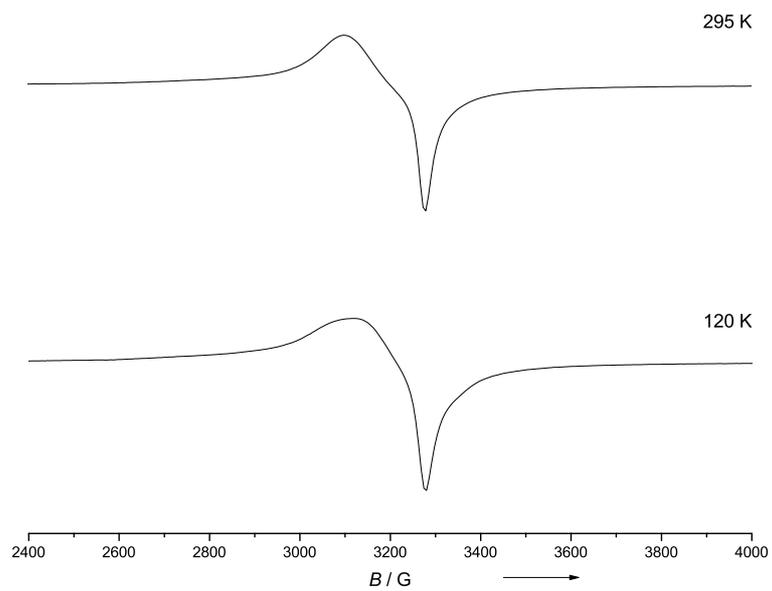


Abbildung J.6. ESR-Spektrum von **11** als Feststoff bei 120 K.

K Magnetische Kenngrößen

Symbol	Größe	SI	cgs-emu	Faktor
\vec{B}	Magnetische Induktion	$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ [\vec{B}] = T = V s m ⁻²	$\vec{B} = \vec{H}^{(ir)} + 4\pi\vec{M}$ [\vec{B}] = G	10 ⁻⁴
\vec{H}	Magnetfeldstärke	[\vec{H}] = A m ⁻¹	[\vec{H}] = Oe	10 ³ /(4 π)
\vec{B}_0	„Magnetfeld“	$\vec{B}_0 = \mu_0\vec{H}$ [\vec{B}_0] = T = V s m ⁻²	[\vec{B}_0] = G	10 ⁻⁴
\vec{M}	Magnetisierung	$\vec{M} = A m^{-1}$	[\vec{M}] = G	10 ³
\vec{M}_m	molare Magnetisierung	$\vec{M}_m = \vec{M} \cdot M/\rho$ [\vec{M}_m] = A m ⁻¹ mol ⁻¹	$\vec{M}_m = \vec{M} \cdot M/\rho$ [\vec{M}_m] = G cm ³ mol ⁻¹	10 ⁻³
χ	Magnetische Volumenssuszeptibilität	$\vec{M} = \chi\vec{H}$	$\vec{M} = \chi^{(ir)}\vec{H}^{(ir)}$	4 π
χ_m	Molare magnetische Suszeptibilität	$\chi_m = \chi \cdot M/\rho$ [$\vec{\chi}_m$] = m ³ mol ⁻¹	$\chi_m^{(ir)} = \chi^{(ir)} \cdot M/\rho$ [$\vec{\chi}_m$] = m ³ mol ⁻¹	4 $\pi/10^6$

L Physikalische Konstanten

Symbol	Größe	SI	cgs-emu
h	Planck-Konstante	$6.626\,068\,96 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	$6.626\,068\,96 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$
\hbar	$h/2\pi$	$1.054\,571\,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	$1.054\,571\,63 \cdot 10^{-28} \text{ erg s}$
k	Boltzmann-Konstante	$1.380\,658\,12 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$1.380\,658\,12 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$ bzw. $0.695\,038\,77 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
μ_0	Vakuum-permeabilität	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$	1
g_e	g-Faktor des Elektrons (Landé-Faktor)		2.00231930
μ_B oder β_B	Bohr-Magneton (Elektron) $\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.274\,015\,49 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^3$	$9.274\,015\,49 \cdot 10^{-21} \text{ erg T}^{-1}$ bzw. $4.668\,643\,73 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ G}^{-1}$
μ_I oder β_I	Bohr-Magneton (Kern) $\mu_I = e\hbar/2m_p$	$5.050\,783\,24 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^3$	$9.274\,015\,49 \cdot 10^{-21} \text{ erg T}^{-1}$
N_A	Avogadro-Zahl		$6.022\,136\,74 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
m_e	Masse des Elektrons	$9.109\,389\,75 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$9.109\,389\,75 \cdot 10^{-28} \text{ g}$
m_p	Masse des Protons	$1.672\,621\,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$1.672\,621\,63 \text{ kg}$
e	Elementarladung		$1.602\,177\,33 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
R	Allgemeine Gaskonstante		$8.314\,511\,99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen

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. Meyerbröker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3156-3167.

Trapped in a Complex: The 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzene Radical Cation (ttmgb⁺) Featuring a Bisallylic Structure

C. Trumm, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102-3108.

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

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

Poster

Koordinationschemie von redoxaktiven Guanidin-Liganden

C. Trumm, A. Peters, H.-J. Himmel, GDCH Wissenschaftsforum 2011, Bremen.

Coordination Chemistry of Redoxactive Guanidine Ligands

C. Trumm, A. Peters, H.-J. Himmel, AGICHEM 2011, Heidelberg.

Dank

Mit dem Abschluss der Dissertation endet nun meine chemische Ausbildung und ein wichtiger Abschnitt in meinem Leben. Daher ist es nun an der Zeit inne zuhalten und allen, die mich auf diesen langen aber doch schönen Weg begleitet haben und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, herzlich zu danken.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für die Möglichkeit meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, für die interessante Themenstellung und persönliche Betreuung. Ein großer Dank auch für das in mich gesetzte Vertrauen und für die gewährte Freiheit in der Forschung.

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

Ein großes Dankeschön möchte ich unserer kristallographischen „Abteilung“ - Lizzy, Ute, Matthias und Anna - für die vielen investierten Stunden beim Messen und Auswerten der Röntgenstrukturdaten meiner nicht immer problemfreien Kristallen aussprechen. Und speziell für Matze nochmal ein fröhliches: „Lauf Denzo, lauf!!!“

Ein großes Dankeschön gebührt meinen Mitstreitern, auch aus der Arbeitsgruppe Comba und den KIP-Leuten, an SQUID und ESR. Insbesondere danke ich Pascal, Christoph und Stefan dafür, dass sie meine ersten Schritte in der Welt des Paramagnetismus begleitet haben. Ebenso möchte ich mich bei Michael Großhauser für die nette und unkomplizierte Zusammenarbeit im Praktikum und am SQUID bedanken.

Herrn Prof. Dr. Johannes Beck und Norbert Wagner möchte ich für Leitfähigkeitsuntersuchungen danken.

Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow danke ich für seine Berechnungen der Bandlücke.

Für die Durchführung der XPS-Messungen danke ich Dr. Nikolaus Meyerbröker und Herrn Prof. Dr. Zharnikov.

Dr. Olaf Hübner danke ich für die Unterstützung bei quantenchemischen Rechnungen und die interessanten Einblicke in die Welt der Informatik.

Thomas Jannack danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Den Mitarbeitern des NMR-Labors und des strukturanalytischen Labors des ACI, der massenspektrometrischen Einrichtung des OCI, der elementaranalytischen Einrichtung der chemischen Institute, der Chemikalienausgabe und den Werkstätten danke ich für ihre geleistete Arbeit.

Bei meinen Forschungspraktikanten Dominik Brox, Edita Stoiber-Lipp, Jenny Blechinger und Stefanie Schmid möchte ich mich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit bedanken.

Der gesamten Arbeitsgruppe und auch allen Ehemaligen möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, den fachlichen Austausch und die Hilfsbereitschaft danken. In einer solch großen Gruppe ist es nicht selbstverständlich, dass eine solch gute Gemeinschaft gepflegt wird und neben der Arbeitszeit auch immer wieder gemeinsam gekocht, gegrillt, getrunken und gespielt wird.

Meinen Laborpartnern Carolin, Lena und Ben danke ich für die gute Zusammenarbeit und die tolle Zeit im „schönsten Labor der Welt“ und ebenso möchte ich Astrid und Matze für die nette und unproblematische Aufnahme in meinem „Ersatzlabor“ danken. Mit eurer netten Art, den wissenschaftlichen und freundschaftlichen Gesprächen hat ihr alle die Zeit zu etwas Besonderem gemacht.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich bei Anastasia, Ben und Sascha bedanken. Vielen Dank für die Zeit und die Mühe die ihr dafür aufgebracht habt.

Ein ganz besonderer Dank gebührt Karin, die nicht nur den Weg durch den bürokratischen Dschungel kennt, sondern mit ihrer Herzlichkeit und ihrer ganz besonderen Art das Herz und die Seele der Arbeitsgruppe ist. Ganz besonders möchte ich mich auch noch für die Erinnerung an Mark Twains Worte bedanken.

Auch bei Anastasia, Astrid, Ute, Matze und Pascal möchte ich mich für ihre Freundschaft, und das Begleiten durch alle Höhen und Tiefen die eine solche Arbeit und das Leben mit sich bringt danken. Ohne euch wäre ich um viele schöne Erinnerungen ärmer.

Lydia, Katrin, Sophie, Kerstin, Stefan und Martin möchte ich danken, dass sie mich nicht vergessen haben, wenn ich tief in die Chemie „eingetaucht“ bin und ihre Freundschaften auch über teilweise weite Entfernungen erhalten geblieben ist.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern, Sonja und Sascha bedanken, denen diese Arbeit gewidmet ist. Ihr habt mir durch eure Liebe und Unterstützung erst ermöglicht diesen Weg zu gehen. Ihr habt den größten Anteil am Erfolg dieser Arbeit.

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

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

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

Ort und Datum

Unterschrift