

**Redoxaktive Guanidinyl-funktionalisierte
Benzochinone und Triphenylene:**

Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und
Anwendungsmöglichkeiten

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Anna Franziska Lebkücher
aus Bad Dürkheim

2014

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Anna Franziska Lebkücher
aus Bad Dürkheim

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 2014

**Redoxaktive Guanidinyl-funktionalisierte
Benzochinone und Triphenylene:**

Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und
Anwendungsmöglichkeiten

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Prof. Dr. Peter Comba

Abstract

This thesis reports on the synthesis, characterization, redox activity and coordination chemistry of the new tetraguanidino-functionalized benzoquinones 2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidino)-*p*-benzoquinone (ttmgbc, **1**), 2,3,5,6-tetrakis(dimethylethyleneguanidino)-*p*-benzoquinone (tdmegbc, **2**), as well as the first representatives of hexaguanidino-functionalized aromatic compounds (GFA-6) 2,3,6,7,10,11-hexakis(tetramethylguanidino)-triphenylene (htmgt, **3**) and 2,3,6,7,10,11-hexakis(dimethylethyleneguanidino)-triphenylene (hdmeqt, **4**). The pK_{BH^+} values of the corresponding acids were determined by quantum chemical methods disclosing the high basicity of the compounds. The calculations were combined with protonation experiments. Moreover, all ligands are strong electron donors. CV measurements indicate that the compounds **1** and **2** could be reversibly oxidized in a two-electron oxidation event followed by two one-electron steps. In contrast, **3** and **4** feature three separated two-electron oxidation steps. Furthermore the *p*-benzoquinone systems exhibit low LUMO energies caused by the electron-withdrawing CO moieties inducing small HOMO-LUMO gaps and modified optical properties.

Subsequently coordination compounds were prepared with a focus on the coordination chemistry of **3**. The reaction between Cu^I and Cu^{II} halides and **3** yielded in trinuclear complexes, which were characterized and studied in detail with regard to their electronic properties. In difference to previously studied redox-active GFA ligands, oxidation of trinuclear Cu^I iodide complexes with I_2 leads to copper instead of ligand oxidation. In the tetra-coordinated Cu^{II} complexes the coordination mode is in between tetrahedral and square planar. The optical properties of the complexes were studied and low-energetic electronic transitions were assigned to ligand-to-metal charge transfer (LMCT) excitations. The magnetic coupling mediated through the triphenylene ligand in trinuclear Cu^{II} and also Co^{II} complexes was studied by SQUID magnetometry, revealing weak ferromagnetic coupling of the spin centers and different degrees of spin delocalization into the guanidino groups. The GFA ligands could be also linked to one- or two-dimensional coordination polymers and porous materials by reaction with silver halides.

In preliminary studies the triphenylene derivative **3** was tested for its applicability as an organic *p*-type semiconductor in cooperation with the physical department. Additionally the behavior of **3** on Au(111) surfaces was examined by IR spectroscopy.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung, Redoxaktivität und Koordinationschemie der neuen Tetraguanidiny-funktionalisierten Benzochinone 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)-*p*-benzochinon (ttmgbc, **1**), 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylethylenguanidiny)-*p*-benzochinon (tdmegbc, **2**), und der ersten in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Hexaguanidiny-funktionalisierten Aromaten (GFA-6) 2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidiny)triphenylen (htmgt, **3**) und 2,3,6,7,10,11-Hexakis(dimethylethylenguanidiny)triphenylen (hdmegt, **4**). Sie stellen zum einen starke Stickstoffbasen dar, deren pK_{BH^+} -Werte in Acetonitril mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen bestimmt wurden. Zum anderen sind sie starke Elektronendonoren, deren Redoxaktivität durch Zyklovoltammetrieexperimente nachgewiesen werden konnte. Diese zeigten, dass sich **1** und **2** in einem ersten Zweielektronenschritt mit zwei anschließenden Einelektronenschritten, **3** und **4** in drei Zweielektronenübergängen reversibel oxidieren lassen. Durch ihre elektronenziehenden CO-Gruppen wird zudem die HOMO-Energie der Benzochinonliganden herabgesenkt, was zu kleinen HOMO-LUMO-Lücken und damit veränderten optischen Eigenschaften führt.

Daneben wurde eine Reihe dinuklearer (**1**, **2**) und trinuklearer (**3**) Komplexe dargestellt, wobei ein besonderer Fokus auf die Koordinationschemie von **3** gelegt wurde. So wurden Cu^{I} - und Cu^{II} -Komplexe erhalten, deren elektronische Eigenschaften detailliert diskutiert werden. Die Koordinationsgeometrie der Cu^{II} -Komplexe mit KZ **4** liegt zwischen tetraedrisch und quadratisch planar. Zudem konnten niedrigenergetische elektronische Übergänge einem LMCT zugeschrieben werden. Eine Oxidation des Kupfer(I)-iodidkomplexes führte, im Gegensatz zu schon bekannten redoxaktiven GFA-Liganden, zu einer Oxidation des Kupfers anstelle des Liganden. Die durch den Triphenylenliganden vermittelte magnetische Kopplung der paramagnetischen Cu^{II} - und Co^{II} -Komplexe wurde mit Hilfe von SQUID-Messungen untersucht, welche sehr schwache ferromagnetische Wechselwirkungen erkennen ließen. Weiterhin wurde gezeigt, dass mit **3** ein- und zweidimensional verknüpfte Koordinationspolymere und poröse Materialien durch Reaktion mit Silberhalogeniden zugänglich sind.

Darüber hinaus wurde **3** in einer Kooperation auf seine Eignung als organisches Halbleitermaterial getestet und sein Verhalten auf einer Au(111)-Oberfläche mittels IR-Spektroskopie untersucht.

Für Stefan und meine Familie

*„Schläft ein Lied in allen Dingen,
Die da träumen fort und fort,
Und die Welt hebt an zu singen,
Triffst du nur das Zauberwort.“*

JOSEPH VON EICHENDORFF

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

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2	KENNTNISSTAND	5
2.1	Guanidine	5
2.1.1	Allgemeines über Guanidine.....	5
2.1.2	Anwendung von Guanidinverbindungen.....	10
2.2	Guanidiny-funktionalisierte Aromaten (GFA)	14
2.2.1	Ligandendesign.....	15
2.2.2	Metallfreie C-C-Kupplung mit Hilfe von GFA.....	18
2.2.3	GFA in dinuklearen Komplexen.....	19
2.2.4	Koordinationspolymere.....	20
2.3	Benzochinonverbindungen	22
2.4	Triphenylenverbindungen	24
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	27
3.1	Tetraguanidiny-funktionalisiertes <i>p</i>-Benzochinon	27
3.1.1	Synthese von ttmgbc und tdmegbc	27
3.1.2	Charakterisierung von ttmgbc und tdmegbc.....	33
3.1.3	Untersuchung der basischen Eigenschaften.....	41
3.1.4	Redoxverhalten.....	45
3.1.4.1	Theoretische Untersuchungen	45
3.1.4.2	Zyklovoltammetrie	47
3.1.4.3	Umsetzung mit Iod.....	49
3.1.4.4	Weitere Untersuchungen.....	52
3.1.5	Synthese und Charakterisierung der Cu-Komplexe	54
3.1.5.1	[ttmgbc(CuI)(CuI ₂)I] _n	55
3.1.5.2	[tdmegbc(CuI) ₂].....	57
3.2	Hexaguanidiny-funktionalisiertes Triphenylen	60
3.2.1	Synthese von htmgt und hdmegt	60
3.2.2	Charakterisierung.....	64
3.2.3	Untersuchung der basischen Eigenschaften.....	68
3.2.4	Redoxverhalten.....	73
3.2.4.1	Zyklovoltammetrie	74

3.2.4.2	Umsetzung mit Oxidationsmitteln	77
3.2.4.3	Theoretische Untersuchungen	77
3.2.5	Synthese und Charakterisierung der Komplexe	81
3.2.5.1	Silber(I)-Komplexe	82
3.2.5.2	Kupfer(I)-Komplexe	94
3.2.5.3	Kupfer(II)-halogenid-Komplexe	109
3.2.5.4	Umsetzung mit Co(II)- und Ni(II)-halogeniden	131
3.2.6	Oberflächenphysikalische Untersuchungen	138
3.2.6.1	htmgf als organisches Halbleitermaterial	138
3.2.6.2	IR-Spektroskopische Untersuchungen von htmgt auf Si und Au(111)	141
4	ZUSAMMENFASSUNG	151
5	EXPERIMENTELLER TEIL	157
5.1	Allgemeine Informationen	157
5.2	Reagenzien und Lösungsmittel	161
5.3	Aktivierung der verwendeten Harnstoffe	163
5.3.1	Aktivierung des <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoffs	163
5.3.2	Aktivierung des 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinons	164
5.4	Synthese der Liganden	165
5.4.1	Synthese von 2,3,5,6-Tetrakis(phthalimido)- <i>p</i> -benzochinon	165
5.4.2	Synthese von 2,3,5,6-Tetraamino- <i>p</i> -benzochinon	166
5.4.3	Synthese von ttmgbc	167
5.4.4	Synthese von tdmegbc	169
5.4.5	Synthese von 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)- <i>p</i> -benzochinon	172
5.4.7	Synthese von 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen	173
5.4.8	Synthese von <i>N</i> ² , <i>N</i> ³ , <i>N</i> ⁶ , <i>N</i> ⁷ , <i>N</i> ¹⁰ , <i>N</i> ¹¹ -Hexakis(diphenylmethylen)triphenylen- 2,3,6,7,10,11-hexaamin	174
5.4.9	Synthese von 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylen-hexahydrochlorid	175
5.4.10	Synthese von htmgt	176
5.4.11	Synthese von hdmegt	179
5.5	Protonierungsreaktionen	181
5.5.1	Protonierung von ttmgbc	181
5.5.2	Protonierung von htmgt	182
5.5.3	Protonierung von hdmegt	184
5.6	Oxidationsreaktionen	186

5.6.1	Oxidation von ttmgbc mit Iod	186
5.6.2	Oxidation von tdmegbc mit Iod	188
5.7	Synthese der Koordinationverbindungen	190
5.7.1	Synthese von [ttmgbc(CuI)(CuI ₂)I] _n	190
5.7.2	Synthese von [tdmegbc(CuI) ₂]	191
5.7.3	Synthese von [htmgt(AgCN) ₃]	193
5.7.4	Synthese von [htmgt(AgCl) ₃] _n	195
5.7.5	Synthese von [htmgt(AgBr) ₃] _n	197
5.7.6	Synthese von [htmgt(AgI) ₃] _n	199
5.7.7	Synthese von [htmgt(CuCN) ₃]	201
5.7.8	Synthese von [htmgt(CuCl) ₃]	203
5.7.9	Synthese von [htmgt(CuBr) ₃]	205
5.7.10	Synthese von [htmgt(CuI) ₃]	207
5.7.11	Synthese von [htmgt(CuCl ₂) ₃]	209
5.7.12	Synthese von [htmgt(CuBr ₂) ₃]	211
5.7.13	Synthese von [htmgt(CuI ₂) ₃]	213
5.7.14	Synthese von [htmgt(CoCl ₂) ₃]	215
5.7.15	Synthese von [htmgt(NiCl ₂) ₃]	217
5.7.16	Synthese von [htmgt(NiBr ₂) ₃]	219
	LITERATURVERZEICHNIS	221
	ANHANG	231
A.	Verzeichnis der Abkürzungen und Konventionen	231
B.	Übersicht der synthetisierten Verbindungen	234
C.	Kristallographische Daten	238
D.	Einzelheiten zu den TD-DFT-Rechnungen	251
i.	Ausgewählte berechnete Übergänge von [3(CuI) ₃]	251
ii.	Ausgewählte berechnete Übergänge von [3(CuI ₂) ₃]	252
iii.	Visualisierung beteiligten Spinorbitale	253
E.	Bestimmung der Kopplungskonstante J aus den DFT-Rechnungen	255
F.	OFETs und Dioden	257
	WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN	259

1 Einleitung und Motivation

Elektronentransferreaktionen spielen eine große Rolle in biologischen Systemen wie beispielsweise in der Atmungskette oder der Photosynthese.^[1] Auch eine Vielzahl chemischer Prozesse basieren auf der Übertragung von Elektronen. Redoxaktive organische Verbindungen stehen daher immer stärker im Fokus der aktuellen Forschung, wobei der Anspruch in der Steuerung des Potentials besteht um selektive Reduktionen zu ermöglichen. Sie finden Anwendung als Liganden in der homogenen Katalyse und sind attraktiv als Bestandteile in elektrisch leitenden oder halbleitenden Materialien. Bekannte Beispiele sind Tetrathiafulvalenderivate, welche als Elektronendonoren vielversprechende Kandidaten für p-Halbleiter-Komponenten für die organische Elektronik darstellen.^[2] Redoxaktive „nicht unschuldige“ Liganden weisen großes Potential auf als vielseitige Werkzeuge zur Steuerung der Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen und damit von katalytischen Reaktionen zu dienen. Im Allgemeinen erfolgt ein Redoxprozess an einem klassischen Übergangsmetallkomplex direkt am Metallzentrum, während der Ligand als sogenannter „Zuschauerligand“ unbeeinflusst bleibt. Redoxaktive Liganden besitzen jedoch die Fähigkeit sich am Elektronentransfer zu beteiligen. Somit kann einerseits durch Oxidation bzw. Reduktion des Liganden die Lewis-Acidität des Metallzentrums modifiziert werden, was sich wiederum stark auf die Substrataffinität des Komplexes auswirkt. Andererseits dient der redoxaktive Ligand als Elektronenreservoir des Metalls, auf welches es je nach Bedarf zugreifen kann. Dadurch werden unübliche Oxidationszustände des Metalls vermieden, sodass Reaktionen am Komplex stattfinden können, die ansonsten nicht möglich wären.^[3,4] Die meisten redoxaktiven Liganden liegen neutral oder negativ geladen vor. Bekannte und auch biologisch relevante Vertreter sind $O_2/O_2^-/O_2^{2-}$ und *o*-Chinon/*o*-Semichinon/Catechol.^[5] Kationische redoxaktive Liganden wie das System $NO^+/NO/NO^-$ sind hingegen selten. Die Problematik der Bestimmung des „richtigen“ Oxidationszustandes zeigt sich bei dem im Nitratsnachweis durch die Ringprobe entstehenden bekannten Komplex $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$, der durch die Redoxpaare Fe^I/NO^+ , Fe^{II}/NO bzw. Fe^{III}/NO^- beschrieben werden kann. Erst durch ESR- und Mößbauerspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Formulierung Fe^{III}/NO^- als die geeignetste angesehen werden kann.^[6]

Ein Hauptforschungsgebiet der Arbeitsgruppe Himmel ist die Koordinationschemie und das Design neuer Funktionsmaterialien. In den letzten Jahren wurde eine neue Klasse von Ligandensystemen entwickelt, die sich als starke Elektronendonoren und redoxaktive

Liganden auszeichnen. Für sie wurde der Begriff der „Guanidinylfunktionalisierten Aromaten“ GFA- n eingeführt,^[7] wobei n für die Anzahl der Guanidinylgruppen des Liganden steht. GFA bestehen aus einem aromatischen System, das als Elektronenreservoir dient, und an das mehrere Guanidinylgruppen durch ihre Imin-Stickstoffatome gebunden sind. Diese verursachen eine Anhebung der Grenzorbitalenergien im Vergleich zum unsubstituierten Aromaten, wobei die HOMO-Energien im Gegensatz zu den LUMO-Energien stärker angehoben werden und somit eine kleinere HOMO-LUMO-Aufspaltung bewirkt wird. Die Imin-Stickstoffatome sind in der Lage starke koordinative Bindungen auszubilden, welche σ - und π -Bindungsanteile aufweisen. Durch die räumliche Nähe zweier Guanidinylgruppen fungieren sie als mehrzählige Liganden und bilden aufgrund des Chelateffekts sehr stabile Komplexe. GFA lassen sich reversibel bei niedrigen Potentialen oxidieren, wobei sich ihre außerordentliche Stabilität in der Fähigkeit begründet die positive Ladung über weite Bereiche des Moleküls zu delokalisieren. Ihre Lewis-Basizität ist dadurch zwar herabgesetzt, allerdings sind sie dennoch in der Lage im oxidierten Zustand an Metalle zu koordinieren, was sie von den meisten anderen redoxaktiven Liganden unterscheidet. Durch die gezielte Wahl von elektronenziehenden bzw. -schiebenden Substituenten oder die Variation des π -Gerüsts bzw. der Guanidinylgruppen lassen sich ihre HOMO- und LUMO-Energien modifizieren und somit eine Vielzahl an Koordinationsverbindungen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften realisieren. Als erster GFA konnte 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)benzol (ttmgb) synthetisiert werden, der hinsichtlich seiner Basizität, seiner Redoxaktivität sowie seiner Koordinationschemie eingehend untersucht wurde.^[8,9] So sind beispielsweise diverse dinukleare Kupferkomplexe bekannt, in denen der Ligand und auch das Metall in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Daneben konnten halbleitende Koordinationspolymere mit diesem Ligandensystem hergestellt werden.^[10]

In dieser Arbeit werden zunächst die neuen Tetraguanidinliganden 2,3,5,6-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidinyl)- p -benzochinon (ttmgb, **1**), und 2,3,5,6-Tetrakis(N,N' -dimethyl- N,N' -ethylenguanidinyl)- p -benzochinon (tdmegbc, **2**) beschrieben (Abbildung 1.0.1), welche aufgrund ihres p -Benzochinon-Grundgerüsts keine klassischen GFA darstellen. Chinone besitzen als Elektronenakzeptoren eine interessante Redoxchemie, die eine Reduktion in Eielektronenschritten zulässt. Außerdem verursachen die elektronenziehenden CO-Gruppen eine Absenkung der LUMO-Energie und somit eine kleine HOMO-LUMO-Aufspaltung. Durch Kombination mit elektronenreichen Guanidiny substituenten sollte so ein System mit vielseitigen Redox-eigenschaften kreiert werden. Daneben werden die ersten GFA-6, also die ersten Liganden mit sechs

Guanidinylgruppen, 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)triphenylen (htmg, **3**) und 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidinyl)triphenylen (hdmeht, **4**) vorgestellt. Sie sind im Gegensatz zu den bekannten GFA-4 zur Koordination von drei Metallzentren befähigt, durch die ein Zugang zu schichtförmigen zweidimensionalen Koordinationspolymeren ermöglicht wird. Aufgrund ihres ausgedehnten π -Systems könnten zudem Phänomene wie π -Stacking auftreten, was sie als Material auf dem Gebiet der organischen Elektronik interessant macht. Im Unterschied zum strukturell verwandten Elektronenakzeptor 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen (HAT),^[11–15] welcher als redoxativer Ligand und n-Halbleitermaterial verwendet wird und dessen Grenzorbitalenergien im Vergleich zu Triphenylen durch seine Stickstoffatome abgesenkt werden, sollte es sich bei den Verbindungen **3** und **4** aufgrund der Substitution mit den Guanidinylgruppen um starke Elektronendonoren handeln.

Die Auswirkungen der verschiedenartigen aromatischen Grundgerüste sowie der unterschiedlichen Guanidinylgruppen auf ihre basischen und elektronischen Eigenschaften werden eingehend untersucht. Daneben sollten ihre Redoxeigenschaften analysiert und die oxidierten Spezies hergestellt und charakterisiert werden. Diese ausführlichen Untersuchungen sind unerlässlich für die Aufklärung der elektronischen Situation in Komplexen bzw. Koordinationspolymeren, welche in dieser Arbeit hauptsächlich mit Kupfer und Silber hergestellt wurden.

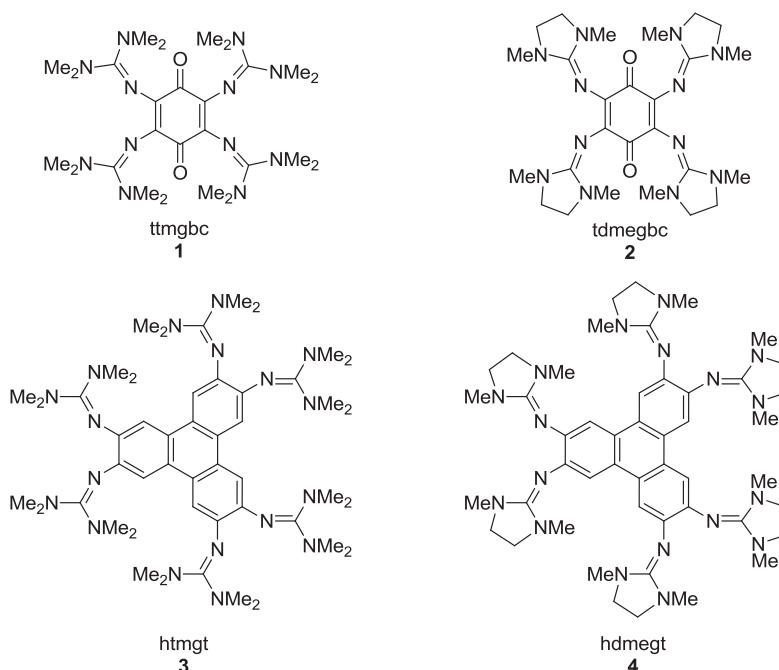


Abbildung 1.0.1. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten neuen GFA-4 (oben) und GFA-6 (unten).

2 Kenntnisstand

2.1 Guanidine

2.1.1 Allgemeines über Guanidine

Guanidine sind in der Natur allgegenwärtig. Der bekannteste Vertreter der natürlich vorkommenden Guanidine ist wohl Guanin, eine der vier wichtigsten Nukleinbasen und Bestandteil der DNA, RNA und verschiedener Nukleoside bzw. Nukleotide. Auch die Aminosäure Arginin, die eine Guanidin-Funktion in der Seitenkette trägt, spielt im menschlichen Körper eine wichtige Rolle.^[16] Sie ist v.a. ein Metabolit im Harnstoffzyklus, bei dem der beim Abbau von Stickstoffverbindungen entstehende Ammoniak in Harnstoff umgewandelt wird. Außerdem ist Arginin die Vorstufe des kleinsten Botenstoffs NO, welcher eine Erweiterung der Blutgefäße bewirkt, und kann somit dazu beitragen den Blutdruck zu senken. Ein weiteres Beispiel ist Tetrodotoxin, ein von Kugelfischen gebildetes Nervengift.

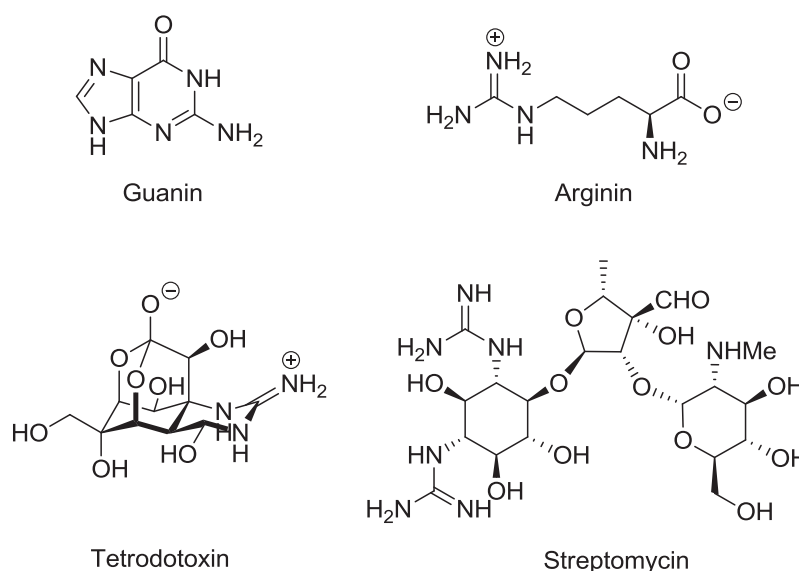


Abbildung 2.1.1. Natürliche Guanidinderivate.

Es handelt sich dabei um ein zwitterionisches Alkaloid, welches die u.a. in Neuronen vorkommenden spannungsaktivierten Natriumkanäle blockiert und somit durch Unterbindung von Muskel- und Nervenerregung Lähmungen erzeugt.^[17] Das natürliche Guanidinderivat Streptomycin, welches von den Bodenbakterien *Streptomyces* gebildet wird, wurde 1943 von Selman Waksman und Albert Schatz entdeckt und erlangte große Bedeutung als erstes Antibiotikum gegen Tuberkulose.^[18]

Charakteristisches Strukturelement der Guanidine ist eine Imingruppe, an deren sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff zwei Aminogruppen gebunden sind. Der einfachste Vertreter der Stoffgruppe ist das unsubstituierte Guanidin, welches 1861 von Adolph Strecker erstmals durch oxidativen Abbau des aus Guano gewonnenen Guanins hergestellt wurde.^[19] Durch die freien Elektronenpaare am Stickstoff wird eine in Abbildung 2.1.2 dargestellte Mesomeriestabilisierung möglich, welche auch als Kreuzkonjugation oder Y-delokalisiertes Hetero- π -System bezeichnet wird.^[20-23]

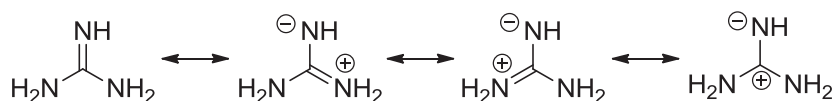


Abbildung 2.1.2. Mesomeriestabilisierung im Guanidin.

Die wichtigste Eigenschaft der Guanidine ist ihre extrem hohe Basizität, die sich in der Bildung eines stark resonanzstabilisierten Kations begründet (Abbildung 2.1.3). Die Protonierung findet immer am Stickstoffatom der Imingruppe statt, wobei ein symmetrisches Guanidiniumkation entsteht. Die Kristallstrukturanalyse der protonierten Form von Guanidin ($R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 = H$) zeigt völlig symmetrische NH_2 -Gruppen mit gleichen C-N-Bindungslängen und bestätigt somit die starke Elektronendelokalisierung^[24].

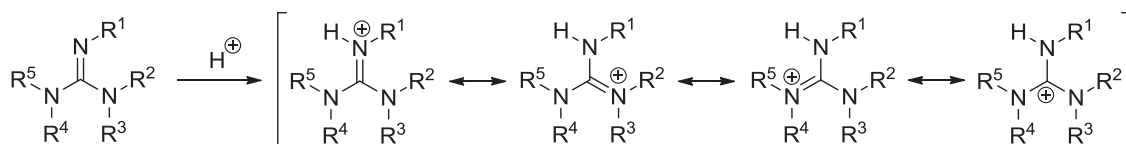


Abbildung 2.1.3. Resonanzstabilisierung in Guanidiniumkationen.

Es gibt zwei Möglichkeiten die Basizität von Guanidinverbindungen zu beeinflussen. Die erste ist die Variation der Substituenten R^1 bis R^5 .^[25-27] Durch die Einführung einer Methylgruppe verringert sich die Basizität von einem pK_{BH^+} -Wert* von 13.6 im Guanidin (in H_2O) auf 13.4, der Austausch eines Protons durch eine Phenylgruppe oder Acetylgruppe bewirkt eine noch stärkere Herabsetzung der Basenstärke auf einen pK_{BH^+} -Wert von 10.8 bzw. 8.2. Dies ist auf die nun nicht mehr gegebene Symmetrie der Verbindungen und damit auf die Aufhebung der Äquivalenz der Resonanzstrukturen zurückzuführen. Werden mehrere Reste durch Methylgruppen substituiert, kann diesem Effekt entgegengewirkt werden. So hat das Pentamethylguanidin (R^1 - $R^5 = Me$) einen pK_{BH^+} -Wert von 15.6 in H_2O und 25.0 in Acetonitril.^[28] Durch Substitution mit der sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppe wird hingegen die Basizität verringert (R^1 - $R^5 = iPr$; $pK_{BH^+} = 13.8$ in H_2O). Diese Beobachtung kann auf die Verdrillung der Substituentenebenen mit gleichzeitiger Herabsetzung der Konjugation zurückgeführt werden.

Die zweite Möglichkeit die Basizität zu erhöhen ist die Einführung von zwei oder mehr Guanidinygruppen gleichzeitig in einem Molekül. Dadurch konnten Verbindungen synthetisiert werden, deren Basizität sogar die der klassischen Protonenschwämme übersteigt. Ein Beispiel für einen klassischen Protonenschwamm ist DMAN (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin), welches 1968 erstmals von Alder beschrieben wurde.^[29] Seine Stickstoffzentren sind so orientiert, dass es zwischen ihren freien Elektronenpaaren zu einer starken Abstoßung kommt, was eine Destabilisierung des Systems zur Folge hat. Eine Protonierung führt nun zu einer Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke mit gleichzeitigem Abbau der Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren (Abbildung 2.1.4), woraus die überaus große Basizität ($pK_{BH^+} = 18.2$ in CH_3CN) resultiert.

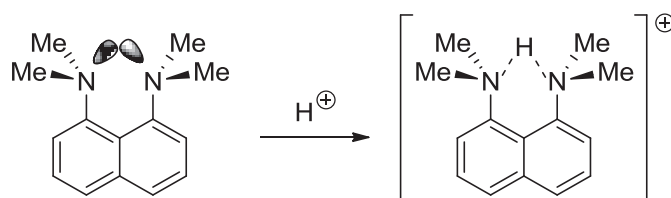
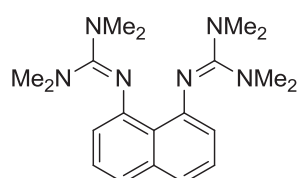


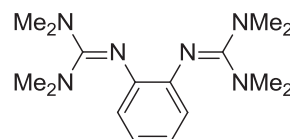
Abbildung 2.1.4. Protonierung von DMAN.

* In dieser Arbeit bezieht sich der pK_{BH^+} -Wert auf die korrespondierende Säure (BH^+) der entsprechenden Guanidinbase (B).

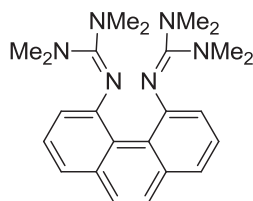
Indem die Dimethylaminogruppen formal durch Guanidinyllgruppen ersetzt und somit zwei Ursachen starker Basizität kombiniert werden, kann eine weitere Basizitätssteigerung herbeigeführt werden. Das von Sundermeyer *et al.* 2002 hergestellte *btmgn* (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinylnaphthalin) weist einen pK_{BH^+} -Wert von 25.1 in CH_3CN auf.^[30] In Abbildung 2.1.5 sind verschiedene Bisguanidine mit ihren zugehörigen pK_{BH^+} -Werten in CH_3CN aufgeführt.^[30,31–36] Hier ist zu erkennen, dass die Basizität durch die Wahl des aromatischen Rückgrats beeinflusst werden kann. Denn durch die verschiedenen Stellungen der Tetramethylguanidinyllgruppen zueinander ändert sich der $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand und somit die sterische Destabilisierung im unprotonierten Zustand. Daher hat die räumliche Nähe der Imin-N-Atome in 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyll)-phenanthren und -fluoren einen starken Anstieg der Basizität zur Folge.



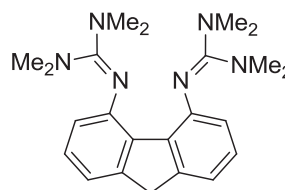
1,8-Bis(*N,N,N',N'*-
tetramethylguanidinyll)naphthalin
btmgn
 $pK_{\text{BH}^+} = 25.1$ (exp.)



1,8-Bis(*N,N,N',N'*-
tetramethylguanidinyll)benzol
btmgb
 $pK_{\text{BH}^+} = 24.0$ (exp.)



1,8-Bis(*N,N,N',N'*-
tetramethylguanidinyll)-
phenanthren
 $pK_{\text{BH}^+} = 29.0$ (exp.)



1,8-Bis(*N,N,N',N'*-
tetramethylguanidinyll)-
fluoren
 $pK_{\text{BH}^+} = 27.8$ (theo.)

Abbildung 2.1.5. Auswahl verschiedener Bisguanidine und ihre zugehörigen pK_{BH^+} -Werte in CH_3CN .

Eine weitere Eigenschaft der Guanidine ist ihre Hydrophilie^[37,38], begründet durch die hohe Polarität und die Möglichkeit Wasserstoffbrücken zu bilden. Durch ihre Basizität liegen sie in der Natur nahezu ausschließlich in protonierter Form vor^[39] und tragen dadurch maßgeblich zur Löslichkeit von Naturstoffen bei.^[40]

Der einfachste Weg peralkylierte Guanidine herzustellen ist eine Alkylierung tetrasubstituierter Guanidine mit Alkylhalogeniden.^[41,42] Abbildung 2.1.6 zeigt die Synthese von 1,3-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)propan aus *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin und 1,3-Dibrompropan.^[43] Allerdings treten hierbei häufig Nebenreaktionen auf.

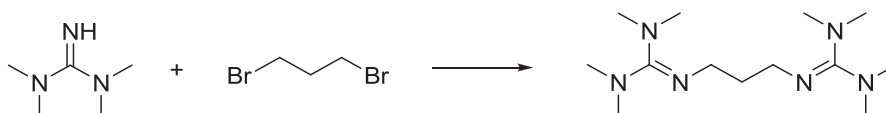


Abbildung 2.1.6. Synthese von Guanidinderivaten durch Alkylierung.

Durch Aktivierung von Harnstoffen mit Phosphorylchlorid zu einem Vilsmeier-Salz und anschließende Kondensation mit Aminen gelingt ebenfalls die Synthese von Guanidinverbindungen (Abbildung 2.1.7). Diese Route wurde von Brederick beschrieben und macht auch sterisch anspruchsvolle Guanidine zugänglich.^[44]

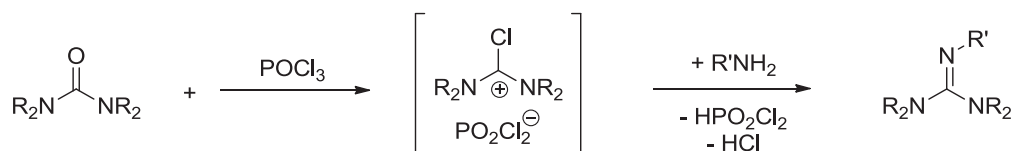


Abbildung 2.1.7. Guanidinsynthese nach Brederick.

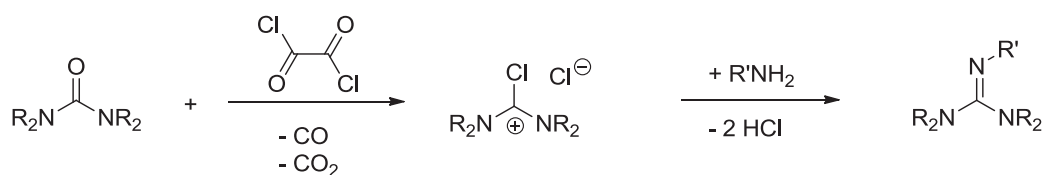


Abbildung 2.1.8. Guanidinsynthese durch aktivierte Harnstoffderivate.

Eine weitere Möglichkeit zur Aktivierung der Harnstoffe ist die Umsetzung mit Phosgen^[45] oder Oxalylchlorid^[46] zu Derivaten des Vilsmeier-Salzes (Abbildung 2.1.8). Die Reaktion mit Oxalylchlorid stellt die Methode der Wahl bei der Synthese der Guanidinverbindungen in unserer Arbeitsgruppe dar, da einerseits das Arbeiten mit Phosgen

umgangen werden kann, andererseits führt sie im zweiten Schritt durch Zusatz einer Hilfsbase wie Triethylamin zu sehr guten Aubeuten der gewünschten Guanidinverbindung.

2.1.2 Anwendung von Guanidinverbindungen

Aufgrund ihrer Vielseitigkeit erfreuen sich Guanidinverbindungen einer breiten Palette an Anwendungsmöglichkeiten. In der organischen Chemie gelten Guanidine als nicht-nukleophile Basen, die in zahlreichen basenkatalysierten Reaktionen Anwendung finden und oftmals Vorteile gegenüber anderen Basentypen aufweisen.^[47] Allerdings zeigte sich mit dem zunehmenden Interesse an der Organokatalyse, dass einige Guanidine sehr wohl als nukleophile Katalysatoren in einer großen Auswahl an Reaktionen fungieren können.^[48] Sie erwiesen sich als effektiv in Aldolreaktionen,^[49] Carbonylierungen,^[50, 51] Methylierungen,^[52] Silylierungen und Bromierungen.^[53] Auch in der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion, der Reaktion eines Vinylketons bzw. -esters mit einem Aldehyd bzw. Keton zu α -Hydroxyvinylcarbonylen, werden sie erfolgreich angewendet. Tetramethylguanidin (tmg) ist in der Lage die Reaktion zwischen Methylacrylat und einer Reihe von Aldehyden zu katalysieren (Abbildung 2.1.10 a).^[54] Die dabei beobachtete Zunahme der Reaktionsrate im Vergleich zu anderen Nukleophilen ist auf die Erhöhung der Resonanzstabilisierung des gebildeten β -Ammoniumenolats (im Mechanismus Abbildung 2.1.9 rechts) zurückzuführen. Auch das bicyclische Guanidin 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2-Methyl-pyrimido[1,2-a]-pyrimidin (hppMe) wird in der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion als Katalysator verwendet (Abbildung 2.1.10 b) und erwies sich als optimal in der γ -selektiven Reaktion von α,γ -Dialkylallenen.^[55]

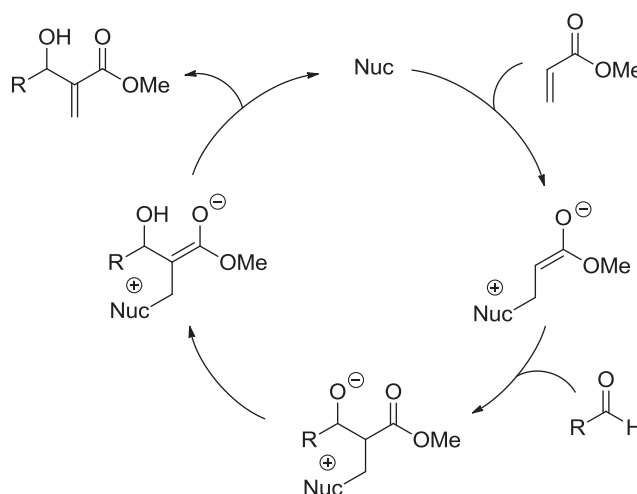


Abbildung 2.1.9. Postulierter Mechanismus der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion.

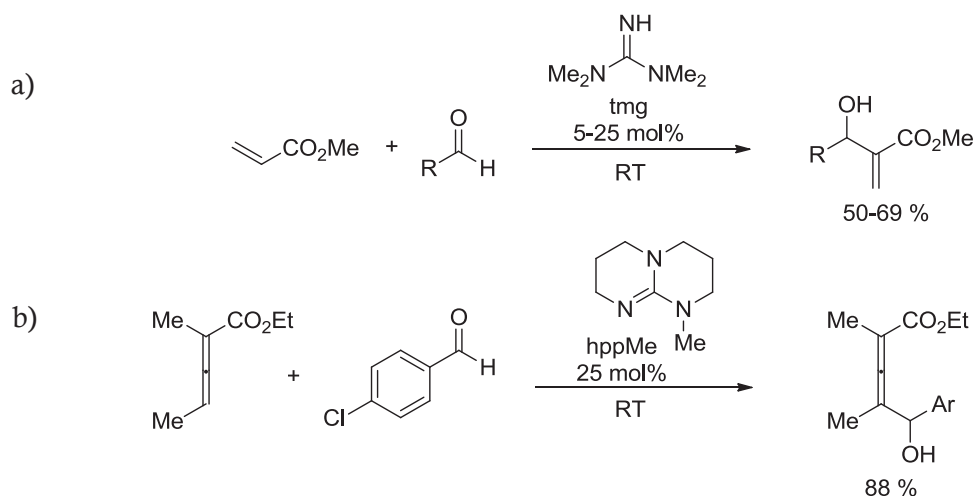


Abbildung 2.1.10. a) Morita-Baylis-Hillman-Reaktion katalysiert durch tmg; b) γ -selektive Morita-Baylis-Hillman-Reaktion katalysiert durch hppMe.

Im letzten Jahrzehnt erlangten cyclische und acyclische Guanidiniumsalze große Popularität als ionische Flüssigkeiten.^[56-58] Diese zeichnen sich durch einen tief liegenden Schmelzpunkt (unter 100 °C), sehr niedrige Dampfdrücke und hohe thermische und chemische Stabilität aus, wodurch sie in vielen Bereichen eingesetzt werden. Der besondere Reiz an Guanidinium-Kationen ist das einfache Modulieren ihrer Eigenschaften durch das Einbauen verschiedener Substituenten an den drei Stickstoffatomen. Diese lassen sich zusätzlich durch die Variation der Anionen verändern. Auf Guanidinium-Kationen basierende ionische Flüssigkeiten wurden erfolgreich als Katalysatoren in der organischen Synthese,^[59] als Lösungsmittel für die Absorption von SO_2 ,^[60] als Elektrolyte in Batterien^[61] und in photovoltaischen Zellen^[57] verwendet. Abbildung 2.1.11 zeigt die Darstellung einer auf Guanidinen basierten ionischen Flüssigkeit, welche als katalytisch aktives, umweltfreundliches Lösungsmittel in der selektiven Oxidation von Benzylalkoholen zu Benzaldehyden eingesetzt wird.^[56] Dabei konnte sie nach der Reaktion recycelt und wiederverwendet werden.

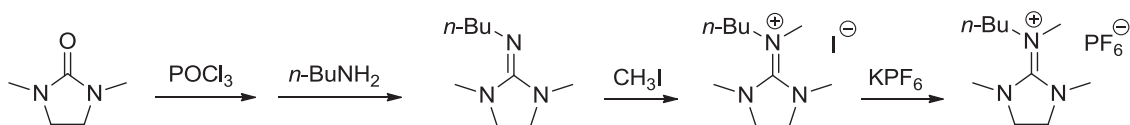


Abbildung 2.1.11. Beispiel einer Darstellung von Guanidin-basierten ionischen Flüssigkeiten.

Guanidine eignen sich hervorragend als Liganden für verschiedenste Metallkomplexe. Dabei findet die Koordination fast ausschließlich über das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffs statt.^[62] Longhi *et al.* untersuchten 1965 erstmals die Anwendung von Guanidinen als Neutralliganden,^[63] da sie auf Grund der hohen Basizität von *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin gute Donoreigenschaften vermuteten. So gelang es ihnen, tmg-Komplexe mit Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ni(II) und Cr(III) als Zentralion herzustellen. Nachdem das Interesse an Guanidinen als Liganden in der folgenden Zeit nachließ, gewann deren Synthese erst im letzten Jahrzehnt mehr an Bedeutung.^[62]

Insbesondere die Koordination an Kupfer ist interessant und gut erforscht, da die Guanidingruppe der Imin-Donorfunktion von Histidin ähnelt und neutrale Guanidine daher nützlich für die Synthese von bioanorganischen Modellkomplexen von Kupferproteinen sind. Herres-Pawlis *et al.* konnten mehrere Cu^I-Komplexe mit Bisguanidinen synthetisieren, die durch Reaktion mit O₂ bei tiefen Temperaturen binukleare Komplexe mit Cu₂O₂-Motiv bilden (Abbildung 2.1.12) und als Modellkomplexe für Hämocyanin dienen.^[64,65]

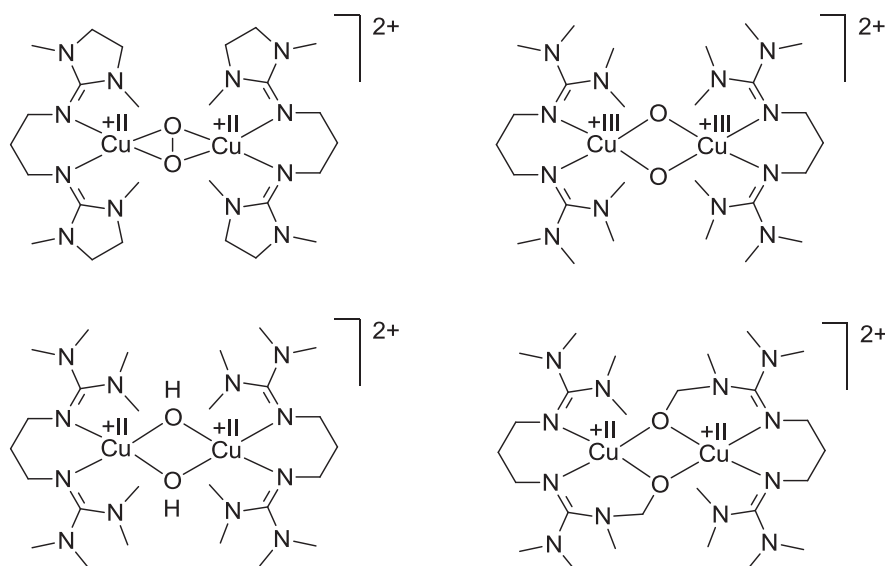


Abbildung 2.1.12. Die von Herres-Pawlis *et al.* dargestellten Bisguanidin-stabilisierten Cu₂O₂-Motive.

Die Komplexe können anhand ihrer UV/Vis-Spektren unterschieden werden. Der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Komplex (oben links) weist charakteristische Oxo→Cu Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) Banden bei 350 und 500 nm auf, während diese im Bis-($\mu\text{-oxo}$)dikupfer(III)-Komplex (oben rechts) bei 300 und 400 nm auftreten. Zusätzlich

erscheint eine Bande bei 550 nm, die einem $\pi(\text{Guanidin}) \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}$ LMCT zugeordnet werden kann.^[66,67] Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur findet eine Hydroxylierung der Guanidin-Methylgruppen statt und es bildet sich ein Bis(μ -alkoxo)dikupfer(II)-Komplex (unten rechts). Gleichzeitig entsteht als Nebenprodukt ein Bis(μ -hydroxo)dikupfer(II)-Komplex (unten links). Dies kann unterbunden werden, in dem der Guanidinligand mit sterisch anspruchsvollen Substituenten versehen wird, sodass das Cu_2O_2 -Zentrum abgeschirmt wird.^[68,69]

Abbildung 2.1.13 zeigt einige mögliche von Bisguanidinliganden erzeugte Koordinationsmotive.^[70]

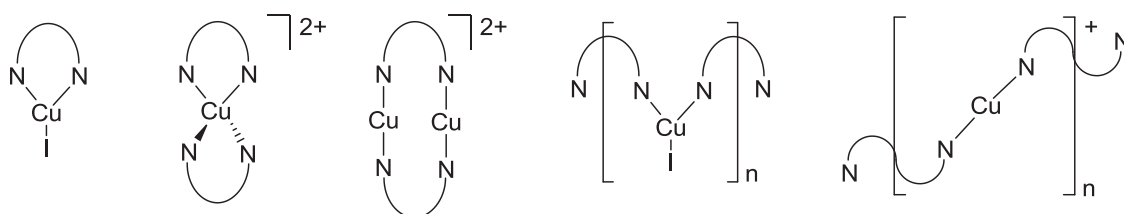


Abbildung 2.1.13. Mögliche Koordinationstopologien von Bisguanidinliganden. Von links nach rechts: Chelatisierend trigonal planar; chelatisierend tetraedrisch; verbrückt linear; verbrückt trigonal planar; verbrückt linear.

Guanidinkomplexe eignen sich in vielen Reaktionen als Katalysatoren. Während der in Abbildung 2.1.12 rechts oben dargestellte Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Komplex aufgrund der sterisch anspruchsvollen Guanidinyllgruppen keine Reaktivität zeigt, ist der von ihm abgeleitete permethylierte Guanidin-Amin-Hybrid-Komplex (Abbildung 2.1.14) in der Lage Phenolate zu Catecholen zu oxidieren.^[67] Er stellt somit ein Modell des Enzyms Tyrosinase dar, welches Sauerstoff reversibel durch einen *side-on* Peroxo-Komplex bindet und Tyrosin (ein Phenolderivat) zu L-Dopa (ein Catecholderivat) hydroxyliert.

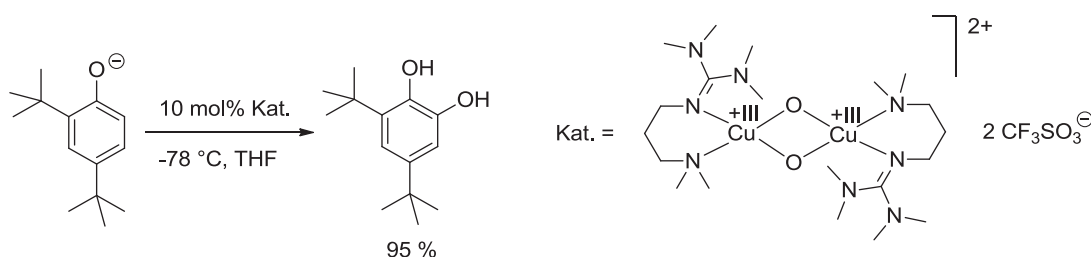


Abbildung 2.1.14. Oxidation von Phenolaten zu Catecholen.

Aber auch nicht an biologische Systeme angelehnte Guanidinkomplexe zeigen eine katalytische Aktivität in verschiedensten Reaktionen. Beispielsweise katalysieren die in Abbildung 2.1.15 dargestellten hppH-Komplexe von Kupfer(I) und Eisen(II) die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat.^[71] Von Köhn *et al.* wurden chirale Zink-Guanidin-Amin-Komplexe^[72] hergestellt, die in der asymmetrischen Nitroaldolreaktion Anwendung gefunden haben.

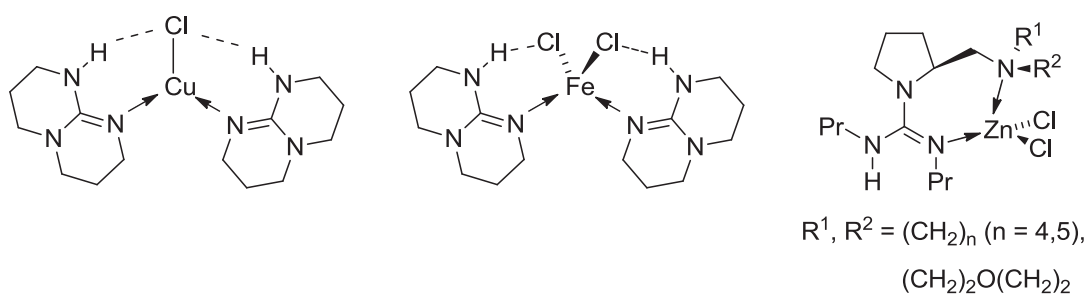


Abbildung 2.1.15. Katalytisch aktive Guanidin-Komplexe.

2.2 Guanidiny-funktionalisierte Aromaten (GFA)

Abbildung 2.2.1 zeigt einige Vertreter der in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten GFA. Das am besten untersuchte System ist Verbindung **A**, 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidiny)benzol ttmgb.^[8,9] Ein weiteres Beispiel ist der Protonenschwamm 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidiny)naphthalin ttmgN (**C**).^[73,74] Bisguanidinliganden wie 1,2-Bis(tetramethylguanidiny)benzol (btmgB, **E**) und ihre Komplexe eignen sich hervorragend als Modellverbindungen für Untersuchungen der Bindungsverhältnisse sowie als Vergleichssysteme der neuen GFA. In dieser Arbeit werden daher häufig Analogien und Unterschiede zu diesen Systemen diskutiert. GFA zeichnen sich durch mehrere Eigenschaften aus. Zum einen führt ihre Oxidation zu einer Delokalisierung der positiven Ladung über eine große Anzahl an Atomen (vgl. die in Kapitel 2.1.1 aufgeführte Fähigkeit der Ladungsdelokalisierung von Guanidinen). Außerdem können sie sehr starke Ligand-Metall-Bindungen ausbilden. Untersuchungen des Bisguanidinkomplexes $[E(NiCl_2)]$ zeigten, dass sowohl σ - als auch π -Bindungsanteile vorhanden sind.^[75] Zudem verlieren GFA auch im oxidierten Zustand nicht ihre Fähigkeit an Metalle zu koordinieren. Sie

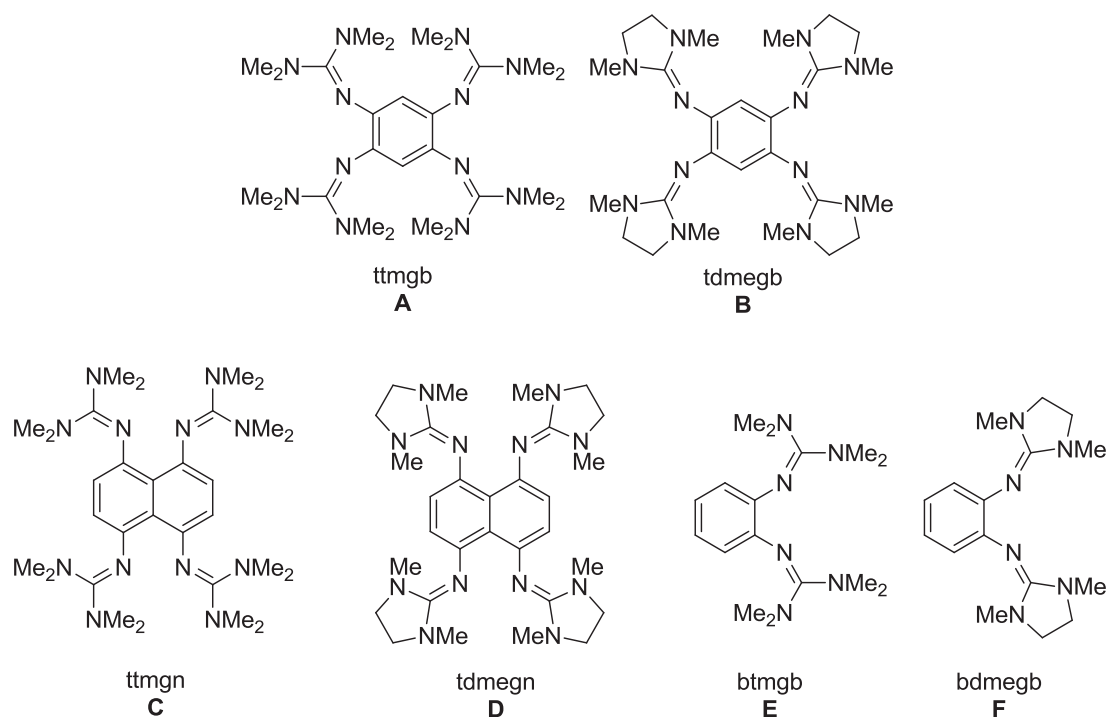


Abbildung 2.2.1. Die im Arbeitskreis Himmel dargestellten GFA-4 ttmgb, tdmegb, ttmgn, tdmegn und das Bisguanidin btmg.

können, im Gegensatz zu anderen redoxaktiven Liganden, welche meist neutral oder negativ geladen sind, auch noch als Dikationen stabile Ligand-Metall-Bindungen ausbilden. Im Gegensatz zu analogen Aminoverbindungen führt die Anwesenheit der Guanidinylgruppen nicht zu sterischen Behinderungen, da das Imin-Stickstoffatom nur an zwei weitere Atome gebunden ist. Ein wichtiger Punkt ist die Möglichkeit zur Modifikation der HOMO- und LUMO-Energien, worauf im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

2.2.1 Ligandendesign

Die Modifikation der Liganden bewirkt eine Änderung ihrer elektronischen und auch ihrer optischen Eigenschaften. Durch gezielte Variation der Bausteine der GFA lassen sich nun Komplexe mit verschiedenen Eigenschaften erzeugen, welche sich weiter zu einmaligen Funktionsmaterialien umwandeln lassen könnten.

Um Redoxaktivität und/oder potentiell „nicht-unschuldiges“ Verhalten zu gewährleisten müssen die Liganden folgende Kriterien erfüllen: Eine Oxidation muss bei möglichst niedrigen Potentialen völlig reversibel erfolgen, zudem sollte eine Modifizierung der

HOMO- und LUMO-Energien möglich sein, um den Grenzorbitalen des entsprechenden Metalls angepasst werden zu können. Außerdem sollten die Liganden in allen relevanten Oxidationsstufen die Fähigkeit bewahren koordinative Bindungen einzugehen.

Die Wahl des aromatischen Kerns sowie eine Variation der Substituenten an den Guanidinylgruppen lassen eine gezielte Steuerung der Eigenschaften der Liganden und ihrer Komplexe zu. Die Lage ihrer HOMO- und LUMO-Energien hängt zudem stark von möglichen Substituenten am Aromaten ab. Generell bewirken die Guanidinylgruppen eine starke Anhebung der HOMO-Energie und eine leichte Anhebung der LUMO-Energie, was eine Verringerung der HOMO-LUMO-Aufspaltung im Vergleich zum unsubstituierten Aromaten zur Folge hat. Zusätzliche Kernsubstituenten mit elektronenziehenden Gruppen verursachen eine Absenkung der LUMO-Energie (und eine leichte Absenkung des HOMOs), was in einer weiteren Verringerung der HOMO-LUMO-Aufspaltung resultiert. Abbildung 2.2.2 gibt den generellen Aufbau der GFA wieder. Als aromatisches Rückgrat

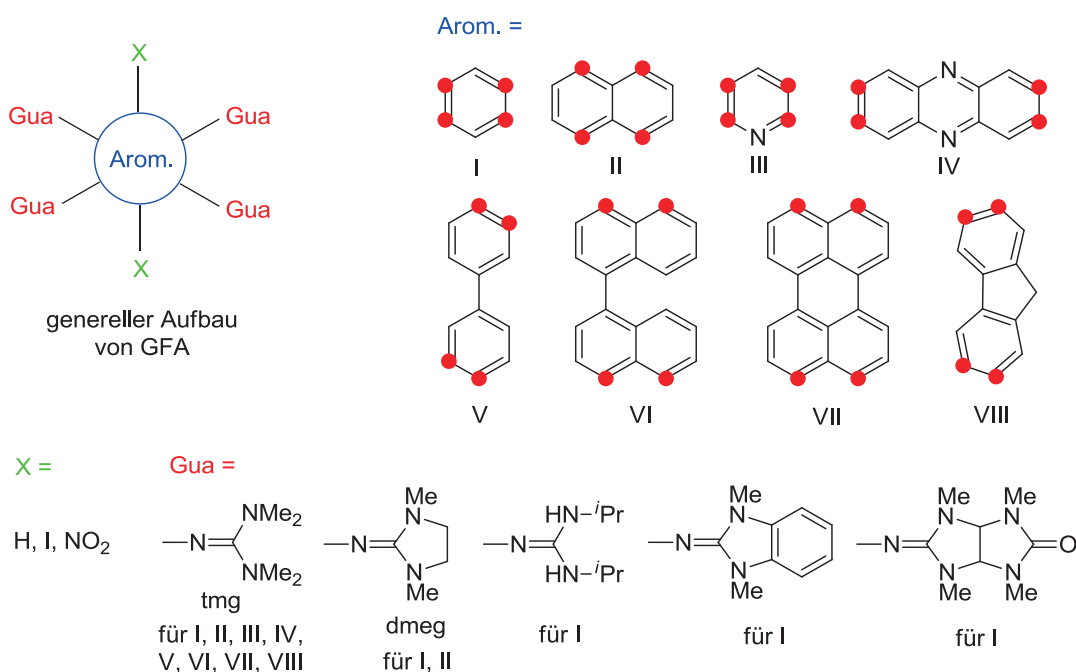


Abbildung 2.2.2. Strategie beim Design der GFA.

wurden wie bereits erwähnt Benzol^[8] (mit X = H, Gua = tmg: ttmgb, **A**) und Naphthalin^[73] (X = H, Gua = tmg: ttmgn, **C**) gewählt, außerdem wurden bereits GFA synthetisiert, die auf aromatischen Kernen wie Pyridin^[76] (III), Phenazin^[77] (IV), Biphenyl^[78] (V), Binaphthyl^[78] (VI), Perylen^[79] (VII) und Fluoren^[77] (VIII) basieren. Auch der Einbau

verschiedener Guanidinylgruppen ist möglich,^[80] wobei die tmg-Gruppe am häufigsten verwendet wird. Im Fall der auf Benzol beruhenden GFA ist es zudem gelungen das aromatische Wasserstoffatom durch funktionelle Gruppen wie Halogene oder die Nitrogruppe zu substituieren. In einigen Fällen führt die Oxidation der Liganden mit Halogenen ebenfalls zur Substitution der aromatischen Wasserstoffatome.

Generell lassen sich die GFA völlig reversibel oxidieren. Eine Ausnahme stellen 4,4',5,5'-Tetrakis(guanidinyl)binaphthyle (mit Gua = tmg, dmeg) dar, welche durch Oxidation eine C-C-Kupplung zu den analogen Perylensystemen eingehen.^[79] Ein Großteil der GFA wird in Zweielektronenschritten oxidiert, wobei sie wie erwartet eine höhere Elektronendonorkapazität aufweisen als korrespondierende Dimethylaminoverbindungen, was sich in einem niedrigeren Halbstufenpotential in CV-Experimenten ausdrückt. Beispielsweise beträgt $E_{1/2}$ von ttmgb (**A**) $-0.76 \text{ V}^{[81]}$, von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol $-0.27 \text{ V}^{[82]}$ (beide referenziert auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion Fc/Fc^+). Durch Vergleich der Redoxpotentiale der GFA ist zu erkennen, dass sowohl die Substitution am aromatischen Kern als auch die Modifikation der Guanidinylgruppen Änderungen der elektronischen Eigenschaften bewirken. Das Halbstufenpotential nimmt durch Substitution am Benzolkern von $\text{X} = \text{H} < \text{I} < \text{NO}_2$ leicht zu, während es durch das Einführen der dmeg-Gruppe im Vergleich zur tmg-Gruppe leicht abnimmt. Die Energien der Grenzorbitale nehmen ebenfalls in der Reihenfolge $\text{X} = \text{H} > \text{I} > \text{NO}_2$ ab. Sie liegen erwartungsgemäß bei einer Substitution durch die dmeg-Gruppe höher als bei Verwendung der tmg-Gruppe. So konnte für eine Reihe von GFA-4 eine lineare Beziehung zwischen der HOMO-Energie und dem Halbstufenpotential nachgewiesen werden.^[83]

Aufgrund ihrer Fähigkeit Elektronen leicht abzugeben können Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten als Reduktionsmittel verwendet werden. So konnten Salze der GFA mit TCNQ und anderen organischen Elektronenakzeptoren erhalten werden.^[8,74] Verwendet man Halogene wie Br_2 oder I_2 als Oxidationsmittel werden Salze mit X^- oder X_3^- -Gegenion erhalten. Ganz anders verhält sich die Situation mit dikationischen Borkomplexen. Der Komplex $[\text{C}(\text{BF}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ kann aufgrund seiner positiven Ladung nicht oxidiert werden. Allerdings konnte durch NMR-Experimente gezeigt werden, dass die Guanidin-Bor-Bindung ausreichend schwach ist um geringe Mengen des Reduktionsmittels **C** in Lösung freizusetzen. Dies führt zu einer erheblichen Verminderung der Reduktionsstärke und zur Ausbildung von Polyhalogeniden wie I_7^- und Br_5^- , wobei letzteres erstmalig als Salz isoliert und einschließlich Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.^[84]

Bisher müssen stöchiometrische Mengen von ttmgp eingesetzt werden, jedoch zeigen zykovoltammetrische Untersuchungen die Reversibilität der Oxidation des GFA an, weshalb das entstandene ttmgp^{2+} mit geeigneten Reduktionsmitteln wieder zum neutralen ttmgp umgesetzt werden kann. Dadurch könnte ein Kreisprozess (Abbildung 2.2.3) zur metallfreien C-C-Kupplung realisiert werden, in dem nur noch katalytische Mengen des GFA benötigt werden.

2.2.3 GFA in dinuklearen Komplexen

Da Guanidine relativ weiche Liganden sind, konnten zahlreiche Komplexe mit späten Übergangsmetallen wie Co,^[73,74] Ni,^[86] Pd,^[87] Pt,^[88] Cu,^[8] Ag^[89] und Zn^[8,79] hergestellt werden. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden mit Kupfer erzielt. So sind durch Änderung der Äquivalente an zugesetztem Kupfer(II)-nitrat die Komplexe $[\text{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$, $[\text{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2(\text{NO}_3)]$ und $[\text{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ zugänglich. Hierbei liegt der Ligand **A** in neutraler, einfach und zweifach positiv geladener Form vor.^[90]

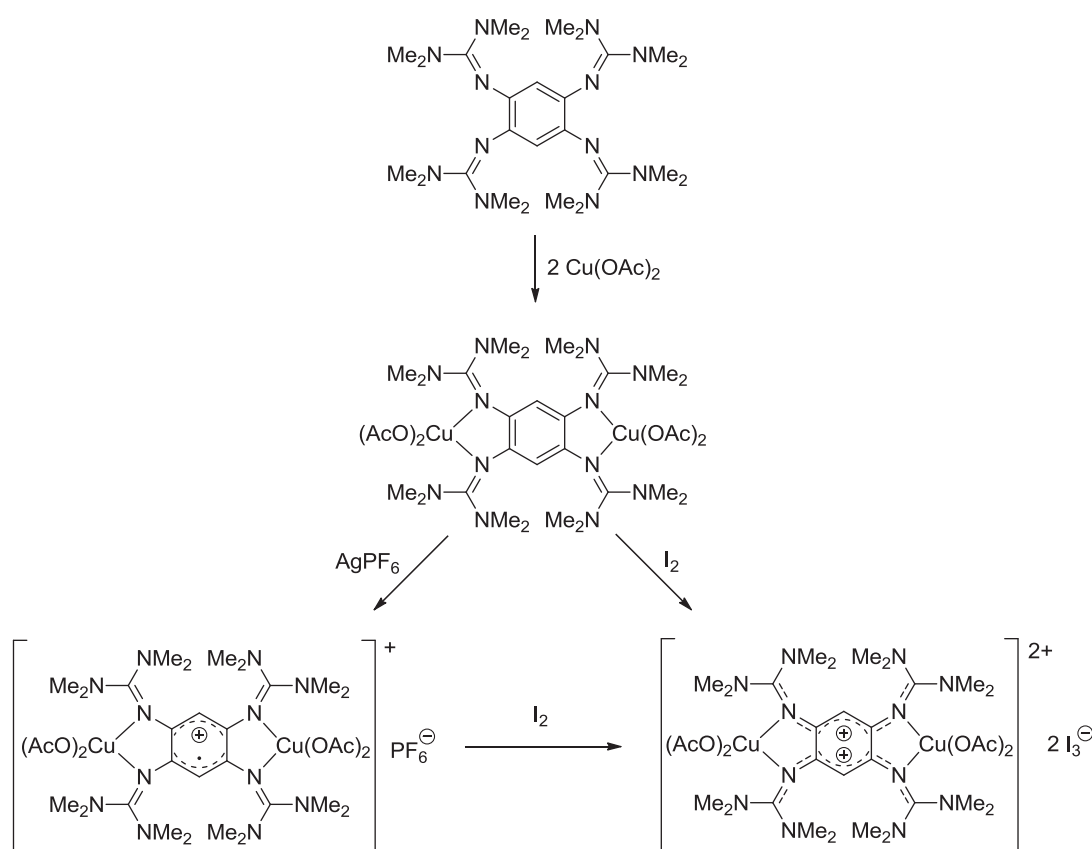


Abbildung 2.2.4. Kupferacetat-Komplexe mit ttmgp (**A**) in neutraler (Mitte), einfach (links) und zweifach (rechts) oxidierter Form.

Ein weiterer Weg zu Komplexen mit radikalischen Monokationen des GFA-Liganden zu gelangen ist die Oxidation des neutralen Kupfer(II)-Komplexes $[\mathbf{A}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ mit AgPF_6 .^[91] Das Produkt dieser Reaktion ist der dinukleare Komplex $[\mathbf{A}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$, welcher sich durch Zugabe von Iod weiter zum Dikation oxidieren lässt. Abbildung 2.2.4 zeigt das Reaktionsschema, nach dem die Kupferacetat-Komplexe mit \mathbf{A} in verschiedenen Oxidationsstufen dargestellt werden können. Das UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{A}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2](\text{PF}_6)$ weist starke LLCT-Banden im Bereich von 500-600 nm auf, wodurch sich die Möglichkeit einer photoinduzierten Redoxreaktion eröffnet: Einstrahlen in diese Banden führt zu einem Ladungstransfer vom Acetat auf das GFA-Monokation, wobei dessen aromatisches System wieder hergestellt wird, und zur Abspaltung eines Carboxylradikals.^[92] Die freie Koordinationsstelle des Cu^{II} -Zentrums wird anschließend von einem Lösungsmittelmolekül (CH_3CN) besetzt. Auch eine Reihe von Kupfer(I)-Komplexen konnte durch direkte Reaktion der GFA mit CuX (mit $\text{X} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) synthetisiert werden. In diesen Verbindungen ist das Kupfer(I) aufgrund der hohen Lewisbasizität nur dreifach koordiniert und könnte somit für oxidative Additionen zur Verfügung stehen.

Es sind also mehrere Kombinationen aus Kupfer in verschiedenen Oxidationsstufen und GFA, entweder neutral, mono- oder dikationisch, möglich, die eine Elektronentransfer-Serie bilden. Insgesamt wurden die allgemeinen Typen $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}|\text{Cu}^{\text{I}}]$, $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{I}}]$ (als Koordinationspolymer, s.u.), $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA}|\text{Cu}^{\text{II}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA}^+|\text{Cu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{II}}]$ charakterisiert. Ein Beispiel der Kombination $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}^+|\text{Cu}^{\text{I}}]$ konnte bislang nicht hergestellt werden.

2.2.4 Koordinationspolymere

Dank der vier Guanidinyllgruppen der GFA-4 und der durch Chelatisierung bedingten Komplexierung zweier Metallionen ist es möglich eindimensionale, kettenförmige Koordinationspolymere darzustellen. Das an den Liganden gebundene Metall ist dabei verbrückend mit dem nächsten Ligandenmolekül verknüpft usw. Setzt man Silberhalogenide ein, konkurriert die Reaktion zu molekularen Komplexen mit der zu Koordinationspolymeren.^[89] Welches Produkt gebildet wird ist dabei stark vom Lösungsmittel bei der Reaktion und auch bei der Kristallisation abhängig. In CH_3OH bewirkt die Zugabe von AgCl bzw. AgBr zu \mathbf{A} eine Oxidation des Liganden zum Dikation, während die Reaktion mit AgI zum Polymer $[\mathbf{A}(\text{Ag}_6\text{I}_8)]_n$ führt. In CH_3CN dagegen erhält man mit AgBr und AgI die Polymere $[\mathbf{A}(\text{AgX})_2]_n$, in denen die Silberatome über

Halogenidbrücken miteinander verbunden sind. Aus der Reaktion mit AgCl entsteht ein Gemisch an oxidiertem Liganden, dinuklearem Komplex $[\mathbf{A}(\text{AgCl})_2]$ und Polymer $[\mathbf{A}(\text{Ag}_4\text{Cl}_6)]_n$. Im unpolaren Lösungsmittel Toluol ist der dinukleare Komplex $[\mathbf{A}(\text{AgCl})_2]$ das Hauptprodukt, welches in CH_2Cl_2 gelöst aber wieder als Polymer $[\mathbf{A}(\text{Ag}_4\text{Cl}_6)]_n$ auskristallisiert. In allen Fällen ist das Metallzentrum nicht direkt an zwei organische GFA-Liganden gebunden, sondern über Halogene bzw. Ag_nX_m -Cluster mit dem nächsten Metallzentrum verknüpft. Wählt man nun ein Salz mit nicht koordinierendem Anion, wie z.B. AgPF_6 , gelangt man zum Polymer $\{[\mathbf{A}(\text{Ag})](\text{PF}_6)_3\}_n$, welches aus kationischen Ketten und den diese umgebenden PF_6^- -Anionen besteht. Hier sind die zweifach oxidierten Ligandenmoleküle direkt über ein Silberatom miteinander verknüpft. Dieses Polymer besitzt halbleitende Eigenschaften, wenn auch nicht besonders ausgeprägte. Durch Messungen der temperaturabhängigen Leitfähigkeit wurde die Bandlücke auf etwa 3 eV abgeschätzt. In Abbildung 2.2.5 sind einige Koordinationspolymere wiedergegeben. Das Polymer $\{[\mathbf{A}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ (Abbildung 2.2.5 c)) ist durch eine zweistufige Synthese zugänglich.^[10] Zunächst wird der dinukleare Cu^{I} -Komplex $[\mathbf{A}(\text{CuI})_2]$ durch Reaktion von \mathbf{A} mit CuI hergestellt, der dann in einer nachfolgenden Oxidation mit I_2 zum Polymer umgesetzt wird. Diese Reaktion bewirkt ausschließlich eine Oxidation des GFA, sodass das Polymer als ein System des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{I}}]$ beschrieben werden kann. Es stellt ebenso wie $\{[\mathbf{A}(\text{Ag})](\text{PF}_6)_3\}_n$ einen Halbleiter dar, der jedoch eine relativ geringe Bandlücke

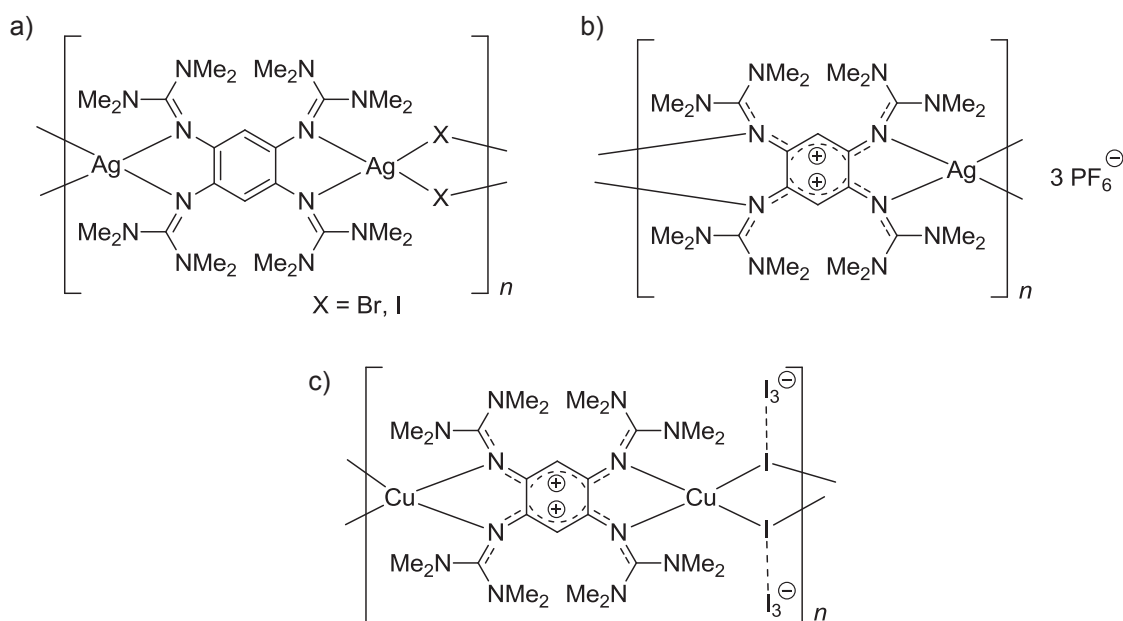


Abbildung 2.2.5. Die Koordinationspolymere a) $[\mathbf{A}(\text{AgX})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), b) $\{[\mathbf{A}(\text{Ag})](\text{PF}_6)_3\}_n$ und c) $\{[\mathbf{A}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$.

von ca. 1.1 eV aufweist. Durch Berechnungen der Bandstruktur konnte festgestellt werden, dass an der oberen Kante des Valenzbandes Zustände von Cu- und I-Anteilen dominieren, wohingegen die Zustände an der Unterkante des Leitungsbandes hauptsächlich am GFA^{2+} lokalisiert sind. Wenn nun Strom durch diesen Leiter fließt kommt es folglich zu einem Ladungstransfer vom Kupfer (bzw. Iod) in die GFA^{2+} -Einheiten.

2.3 Benzochinonverbindungen

Chinoide Systeme weisen eine Redoxaktivität auf, die in einigen biologischen Prozessen von großer Relevanz ist (vgl. Beispiele in Abbildung 2.3.1). Beispielsweise fungiert Ubichinon (oder Coenzym Q_{10}) als Elektronen- und Protonenüberträger in der Atmungskette, bei der durch oxidative Phosphorylierung der Energieträger ATP synthetisiert wird. Vitamin K spielt eine große Rolle bei der Aktivierung von Gerinnungsfaktoren. Hierbei wechselt es zwischen seiner oxidierten (Chinon) und reduzierten (Hydrochinon) Form im Vitamin K-Zyklus, der die γ -Carboxylierung von Glutanylresten spezieller Proteine bewirkt. Durch ihre Farbigkeit enthalten viele Farbstoffe chinoide Gruppen, wie z.B. Alizarin, welches aus der Wurzel des Färberkrapps gewonnen werden kann, oder Spinulosin, ein Pilzfarbstoff im Schimmelpilz *Penicillium Spinulosum*.

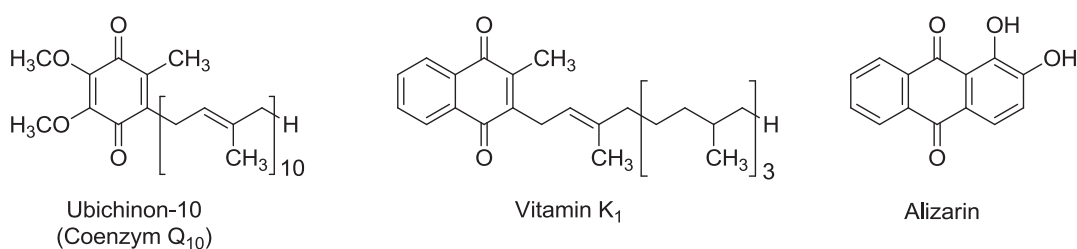


Abbildung 2.3.1. Natürlich vorkommende Chinoderivate.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass Chinoderivate als „nicht-unschuldige“ Liganden auftreten können.^[5] Als Elektronenakzeptoren sind sie in der Lage relativ einfach reversibel in Einelektronenschritten über Semichinonradikale zu Hydrochinonen reduziert zu werden. Werden sie an Metalle koordiniert, die ihre Oxidationsstufe ebenfalls wechseln können, so sind durch die Kombination beider Systeme Phänomene wie Valenztautomerie möglich. Bekannte Beispiele sind Cobaltkomplexe mit Catechol- bzw. Semichinon-

liganden. Der in Abbildung 2.3.2 rechts dargestellte Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{bpy})]$ mit $3,5\text{-dbsq} = 3,5\text{-Di-tert-butyl-1,2-semichinoat}$ und $\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$, in dem das Cobalt in einem *high-spin*-Zustand vorliegt, geht in Lösung einen thermisch induzierten Ladungstransfer vom Cobaltzentrum zu einem Semichinonliganden ein, sodass das Cobalt nun eine Oxidationszahl von +III besitzt und der Ligand einem Catecholderivat entspricht.^[93,94] Das Cobaltion geht zudem in einen *low-spin*-Zustand über. Dies bewirkt eine gravierende Änderung der magnetischen und optischen Eigenschaften. In der Literatur findet man zahlreiche weitere Beispiele valenztautomerer Verbindungen, welche sich durch Stimuli wie Licht, Druck oder Temperatur in ihre Tautomere überführen lassen.^[5b),95]

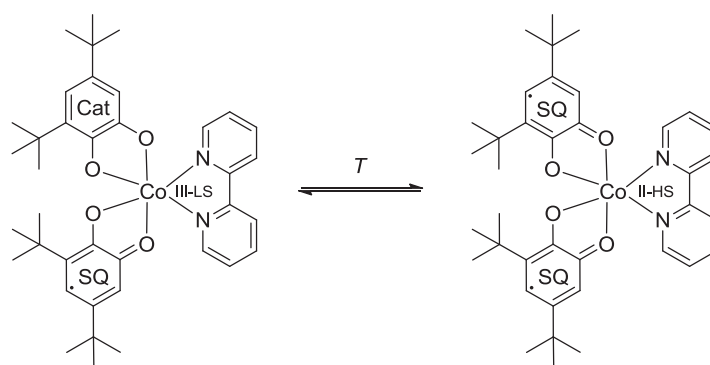


Abbildung 2.3.2. Valenztautomerisierung von $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{bpy})]$. SQ = Semichinonform, Cat = Catecholform.

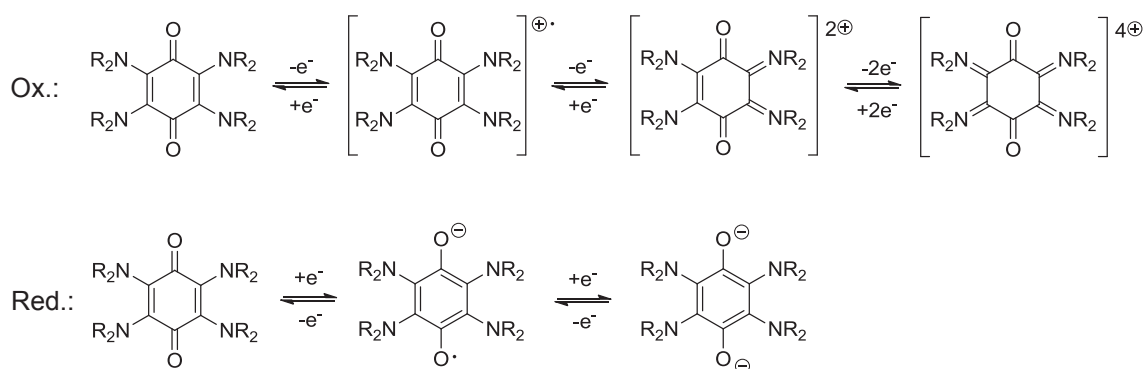


Abbildung 2.3.3. Denkbare Oxidations- und Reduktionsschritte in aminosubstituierten Benzochinonen.

Kombiniert man die elektronenziehenden Eigenschaften des Chinonsystems mit elektronenreichen Substituenten, wie beispielsweise im 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-*p*-Benzochinon, zeigen diese Verbindungen redoxamphotere Eigenschaften, wobei formal

die in Abbildung 2.3.3 gezeigten Redoxschritte möglich sind.^[96,97] Die Verwendung von Guanidinygruppen als Substituenten verspricht nun einen Zugang zu vielseitigen redoxaktiven Liganden mit einer spannenden Koordinationschemie.

2.4 Triphenylenverbindungen

Konjugierte organische Materialien auf Triphenylenbasis sind vielversprechende Kandidaten für Anwendungen in moderner Technik wie organischen Leuchtdioden (*engl.: organic light emitting diodes*, OLEDs), organischen Solarzellen oder Dünnschichttransistoren.^[98] Beispielsweise konnten auf Triphenylen basierende Verbindungen, die eine intensive tiefblaue Emission bei ca. 400 nm aufweisen, auf einfache Weise hergestellt werden und durch Aufdampfen in OLEDs verbaut werden (Abbildung 2.4.1 links).^[99] Das zusätzliche Einbauen von zwei Oxetangruppen ermöglicht die Vernetzung zu unlöslichen Polymeren durch Bestrahlung mit UV-Licht nach der Auftragung mittels Spincoatings. Dadurch konnte eine unerwünschte Bildung von inhomogenen Filmen umgangen und verbesserte Diodenleistungen hervorgerufen werden (Abbildung 2.4.1 rechts). Die Substitution des Triphenylengerüsts stellte sich hierbei als effektive Methode heraus um die elektronischen Eigenschaften der Materialien zu variieren und kontrollieren.^[100]

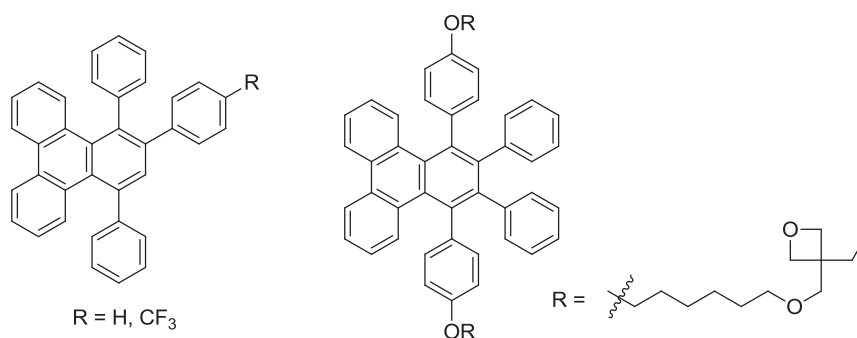


Abbildung 2.4.1. In OLEDs verwendete Triphenylen-derivate.

Triphenylen-derivate zählen außerdem zu den bekanntesten Vertretern von scheibenförmigen Flüssigkristallen, die kolumnare Phasen ausbilden.^[101-104] Beispielsweise durchläuft 2,3,6,7,10,11-Hexahexylthiotriphenylen beim Abkühlen der isotropen Schmelze mehrere Phasen:^[105] Bei 93 °C geht die Schmelze in eine konventionelle diskotisch hexagonale kolumnare flüssigkristalline Phase über, die sich beim weiteren Abkühlen unter

70 °C helikal anordnet (vgl. Abbildung 2.4.2 links). Unter 62 °C herrscht die polykristalline Phase vor. Die flüssigkristallinen Phasen weisen einen schnellen Transport von photoinduzierten Ladungsträgern auf.

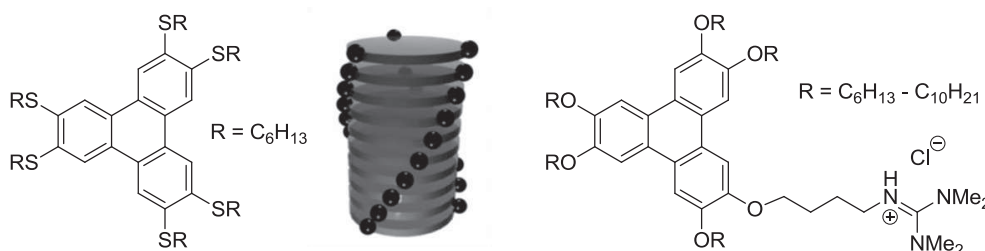


Abbildung 2.4.2. Flüssigkristalline Triphenylenverbindungen. Links der helikal kolumnare Phasen ausbildende Photoleiter mit schematischem Aufbau der Säulen, rechts das flüssigkristalline Guanidiniumsalz.

Verknüpft man Guanidiniumsalze über Etherbrücken an ein Triphenylengrundgerüst, so zeigen die neuen Verbindungen (Abbildung 2.4.2 rechts) flüssigkristallines Verhalten bei niedrigen Temperaturen. Sie bilden zwischen 45 und 115 °C kolumnare Mesophasen aus, wobei vier Guanidiniumchloridmoleküle scheibenförmige Aggregate bilden.^[106]

Auch als Liganden finden Triphenylenverbindungen vielerlei Anwendung. Kürzlich wurde ein Triscarbenligand mit Triphenylen-Rückgrat und seine trinuklearen Palladium- und Gold-Komplexe synthetisiert, die eine hohe katalytische Aktivität in verschiedenen Kupplungsreaktionen aufweisen.^[107] Es wird vermutet, dass die katalytischen Vorteile gegenüber analogen trinuklearen Carbenkomplexen mit einem Triptycengrundgerüst auf vereinfachte Wechselwirkungen zwischen Substrat und Katalysator durch π -Stacking zurückzuführen sind. Aufgrund der Symmetrie und der Starrheit von Triphenylenderivaten sind wabenförmige zweidimensionale Koordinationspolymere zugänglich, die zudem eine hohe Porosität aufweisen (Abbildung 2.4.3 a)).^[108] Das aus Pt-verknüpften Hexakis(thiolat)triphenylenmolekülen bestehende Polymer weist eine BET-Oberfläche von 329 m²/g und ein Porenvolumen von 0.124 cm³/g auf. Es lässt sich durch Iod oxidieren, wodurch die hexagonale Struktur erhalten bleibt und sich die BET-Oberfläche um nahezu 20 % auf 391 m²/g erhöht. Dies geschieht aufgrund des Entfernens der Na⁺-Ionen und der damit assoziierten Wassermoleküle durch die Behandlung mit Iod, woraus ein annähernd neutrales Netzwerk entsteht. Außerdem weisen die Materialien halbleitende Eigenschaften auf. Auch dreidimensionale Netzwerke konnten durch Koordination von 2,3,6,7,10,11-Hexakis(arylthio)triphenylen bzw. 2,3,6,7,10,11-hexakis(phenylseleno)triphenylen durch Koordination an Ag(I) realisiert werden.^[109] Abbildung 2.4.3 b) zeigt die Lewisstruktur der

eingesetzten Triphenylenverbindungen sowie die komplizierte Topologie des Polymers. Das Silberzentrum ist verzerrt oktaedrisch von sechs Schwefelatomen umgeben, wobei zwei S-Atome nur schwach koordiniert sind und über sehr lange Ag-S-Bindungen verfügen. Daneben zeigen die Polymere Fluoreszenz im Festkörper, was sie interessant für Untersuchungen der Auswirkung von Gastmolekülen auf die Fluoreszenzeigenschaften macht.

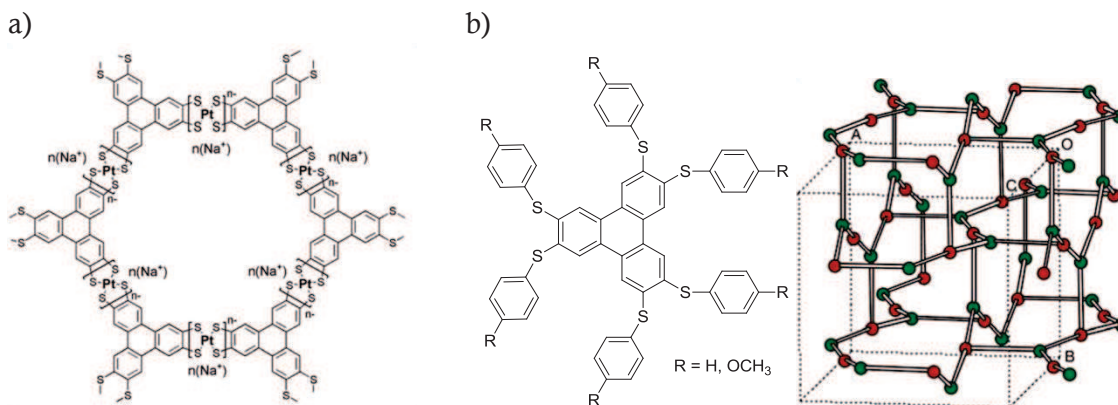


Abbildung 2.4.3. a) Koordinationspolymer aus durch Pt verknüpften Hexakis(thiolat)triphenylenmolekülen, b) Lewisformel von 2,3,6,7,10,11-Hexakis(arylthio)triphenylen und schematische Darstellung des daraus erhaltenen dreidimensionalen Netzwerkes (rot: Ag, grün: geometrisches Zentrum der Triphenyleneinheit).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Tetraguanidinyl-funktionalisiertes *p*-Benzochinon

In Kapitel 2.2.1 wurde bereits auf die Variationsmöglichkeiten von Guanidinliganden eingegangen. Die ersten im Rahmen dieser Arbeit dargestellten redoxaktiven Liganden basieren auf einem *p*-Benzochinon-Rückgrat, durch dessen elektronenziehende C=O-Gruppen niedrige LUMO-Energien hervorgerufen werden sollten. Die neuen Verbindungen stellen aufgrund des Benzochinonsystems keine klassischen GFA dar, jedoch sollte es möglich sein, sie in Einelektronenschritten zu oxidieren bzw. zu reduzieren, was einen Zugang zu neuen Materialien mit interessanten magnetischen und halbleitenden Eigenschaften eröffnet. Darüber hinaus wurden die Guanidin-Substituenten der Liganden durch Verwendung unterschiedlicher Harnstoffderivate modifiziert. Außerdem wurden Versuche unternommen, die reduzierte Form des Liganden zu synthetisieren. Man gelangt somit zu einem aromatischen Hydrochinongrundgerüst, dessen Hydroxylgruppen durch Abspaltung der Protonen die Fähigkeit haben in Komplexverbindungen als intramolekulares Anion zu fungieren.

3.1.1 Synthese von ttmgbc und tdmegbc

Für die Synthese der Liganden 2,3,5,6-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)-*p*-benzochinon (ttmgbc, **1**), und 2,3,5,6-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidinyl)-*p*-benzochinon (tdmegbc, **2**) war es notwendig das entsprechende Amin 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzochinon darzustellen. Dies wurde in einer Zweistufen-Reaktion ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachlor-*p*-benzochinon (Chloranil) bewerkstelligt (Abbildung 3.1.1).^[110,111]

Die Umsetzung von Chloranil mit Kaliumphthalimid und anschließende Hydrazinolyse stellt eine Gabriel-Synthese primärer Amine dar, deren einzige Schwierigkeit war, die optimale Menge an Wasser als Lösungsmittel für die zweite Stufe zu finden. Wird zusätzlich zur 80 %igen Hydrazinlösung zu viel Wasser zugesetzt, findet die Reaktion nur teilweise statt und es entsteht eine grau-violettfarbene Zwischenstufe, die durch anschließendes Rühren bei 80 °C zum schwarzen Produkt umgesetzt werden kann. Die in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Mengen eignen sich sehr gut für die vollständige, schnelle und milde Umsetzung bei Raumtemperatur.

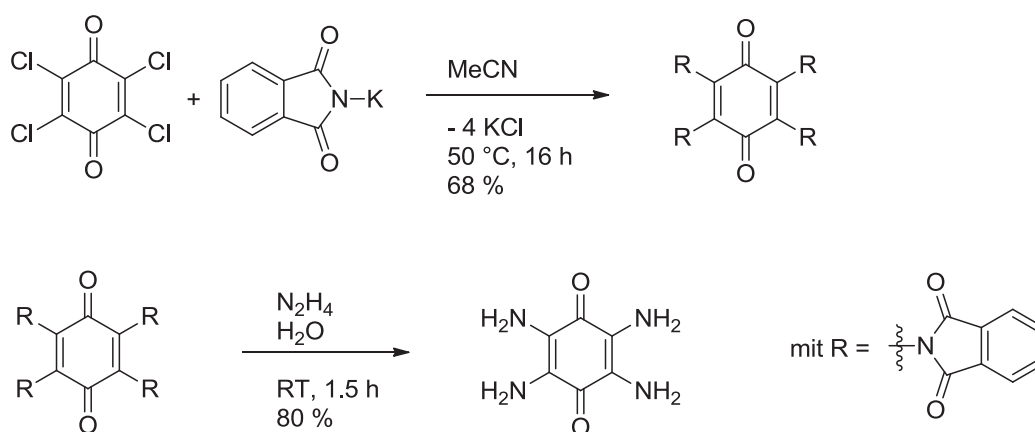


Abbildung 3.1.1. Synthese von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzoquinon.

ttmgbc (1)

2,3,5,6-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidynyl)-*p*-benzoquinon (ttmgbc, **1**) konnte durch Umsetzung von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzoquinon mit aktiviertem Tetramethylharnstoff und Triethylamin als Hilfsbase erhalten werden (Abbildung 3.1.2).

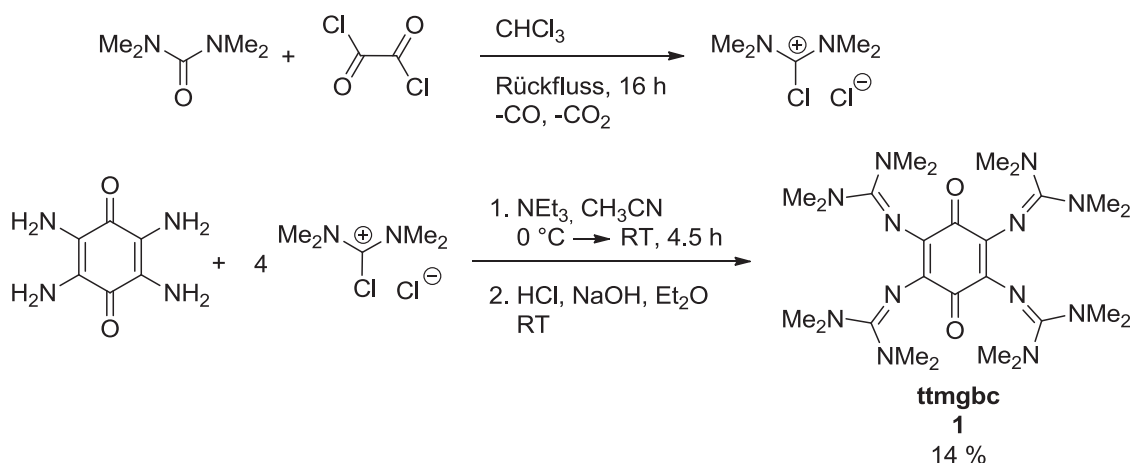


Abbildung 3.1.2. Synthese von ttmgbc (1).

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, konnte durch Reaktion von *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff mit Oxalylchlorid die aktivierte Spezies 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid synthetisiert werden. Diese luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung wurde nach gründlichem Waschen mit absolutem Diethylether und Trocknen im Hochvakuum im zweiten Schritt umgesetzt. Hierfür wurde es in

absolutem Acetonitril aufgenommen und bei 0 °C zu einer Suspension von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzochinon in Acetonitril, welches mit Triethylamin versetzt wurde, zugegeben. Über einen Zeitraum von 4.5 h wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, bevor das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt wurde und die protonierte Spezies des Liganden durch Lösen in 10 %iger HCl und Deprotonieren mit 25 %iger NaOH in seine freie Form überführt wurde. Durch Extraktion mit Diethylether und anschließende Umkristallisation in CH₃CN konnte ttmgbc (**1**) als grüner Feststoff in geringen Ausbeuten (14 %) erhalten werden.

Als Feststoff erweist sich der Ligand ttmgbc als relativ stabil, während es in gelöster Form sehr schnell zu Oxidationsreaktionen kommt, die an einer intensiven Rotfärbung erkennbar sind. Daher sollte unbedingt mit entgastem Lösungsmitteln gearbeitet werden. Geeignet sind polare Lösungsmittel wie Wasser, Acetonitril, Ethanol oder Methanol.

Das Problem der geringen Ausbeuten wurde mit verschiedenen Strategien angegangen. Zum einen wurden die Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit, -temperatur) variiert, zum anderen wurde als Extraktionsmittel CH₃CN getestet. Außerdem wurden die Äquivalente an eingesetztem aktivierten Harnstoff erhöht, falls eventuell vorhandene Wasserspuren im 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzochinon die Reaktion mit dem Vilsmeier-Salz durch Hydrolyse unterbindet. Jedoch führten keine der Bemühungen zum Erfolg, es konnten im Gegenteil nur geringere Ausbeuten erzielt werden.

Ein in relativ großen Mengen während der wässrigen Aufarbeitung anfallendes Nebenprodukt konnte zunächst nicht identifiziert werden. Dieser schwarzgrüne Feststoff, der nach NaOH-Zugabe ausfällt, geht bei der Extraktion nicht in die Etherphase über. Die Untersuchung des Nebenprodukts ergab eine leicht höhere chemische Verschiebung des Signals der Methylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum als das gewünschte Produkt ttmgbc sowie eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen der charakteristischen C=N-Streckschwingungsbande der Guanidiningruppen im IR-Spektrum. Im Massenspektrum konnte monoprotoniertes ttmgbc gefunden werden. Alle Daten wiesen auf den Liganden **1** in protonierter Form hin, jedoch konnte das durch Vergleich mit dem gezielt hergestellten protonierten Liganden ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 3.1.3). Das Nebenprodukt zeigte ausschließlich in Wasser eine gute Löslichkeit, woraus sich nach langem Stehen dicke dunkelgrüne Nadeln bildeten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. In Abbildung 3.1.3 a) ist die Molekülstruktur des Nebenprodukts (i) dargestellt. Dabei handelt es sich um ein durch intramolekulare Ringschlussreaktion gebildetes Bisimidazolderivat (2,6,-Bis(dimethylamino)benzobisimidazoldion). Die Moleküle sind zickzackartig über Na⁺-Ionen, an welchen jeweils vier weitere H₂O-Moleküle koordiniert

sind, miteinander verknüpft. Zusätzlich konnte beim Auswaschen des Reaktionskolbens mit Wasser das freie Ringschlussprodukt (ii) auskristallisiert werden (Abbildung 3.1.3 b)). Die Bildung eines solchen Nebenprodukts ist keineswegs unbekannt. Ein intramolekularer Ringschluss tritt ebenfalls bei der Synthese des verwandten 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)benzols (**A**) auf, wobei in größeren Mengen 2,6-Bis(dimethylamino)-benzobisimidazol anfällt.^[81]

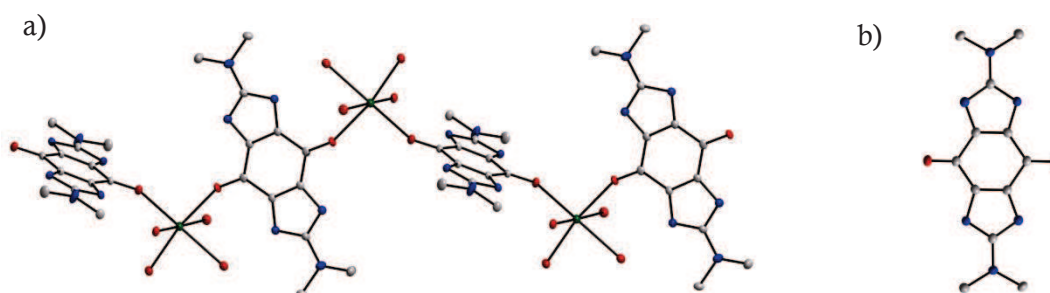


Abbildung 3.1.3. Molekülstruktur der Nebenprodukte (i) und (ii) bei der ttmgbc-Synthese. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffatome entfernt, die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Durch massenspektrometrische Untersuchungen konnten weitere Nebenprodukte ausfindig gemacht werden, die im Laufe der Guanidinylierung von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzoquinon entstehen (Abbildung 3.1.4). Die Unterbindung der Bildung der Nebenprodukte und die damit einhergehende Ausbeutesteigerung konnte jedoch nicht bewerkstelligt werden, was mit ein Grund für die begrenzte Ausarbeitung dieses Themas war.

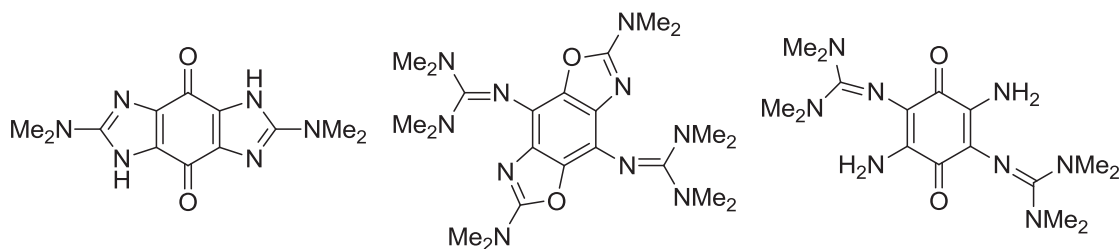


Abbildung 3.1.4. Massenspektrometrisch nachgewiesene Nebenprodukte bei der ttmgbc-Synthese. In der Mitte und rechts ist jeweils eines von mehreren möglichen Isomeren dargestellt.

tdmegbc (2)

Den tetraguanidinyl-funktionalisierten Benzolverbindungen ttmgb (A) und tdmegb (B) entsprechend (vgl. Abschnitt 2.2) wurde die Guanidineinheit so modifiziert, dass zwei Amin-Stickstoffatome einer Guanidineinheit über eine Ethylenbrücke verknüpft wurden. Die Elektronendonorkapazität, das Redoxpotential sowie die Lage des HOMO und des LUMO des so erhaltenen Liganden tdmegbc (2) sollte sich in Analogie zu ttmgb und tdmegb ändern. Außerdem dürfte durch die Verbrückung die Abspaltung einer NMe₂-Gruppe erschwert werden, was eine intramolekulare Ringschlussreaktion verhindern würde und somit weniger Nebenprodukte anfallen.

Die Variation der Guanidiningruppen wurde durch die Verwendung des Harnstoffderivats 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on erreicht, welches entsprechend der Aktivierung des Tetramethylharnstoffs mit Oxalylchlorid aktiviert wurde (Abbildung 3.1.5). Das entstandene (1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid wurde analog der Synthese von ttmgbc (1) mit 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzochinon umgesetzt, wobei die Extraktion nach dem Deprotonieren mit CH₃CN durchgeführt wurde, da 2 schlecht in Diethylether löslich ist. Dies hat jedoch zur Folge, dass 2 ebenfalls mit nicht vollständig guanidinylierten Benzochinonverbindungen als Produktgemisch anfällt, welches relativ schwer zu trennen ist. Erst nach Tagen bis Wochen kristallisierte das reine Produkt in geringen Mengen aus einem Acetonitril-Toluol-Gemisch aus.

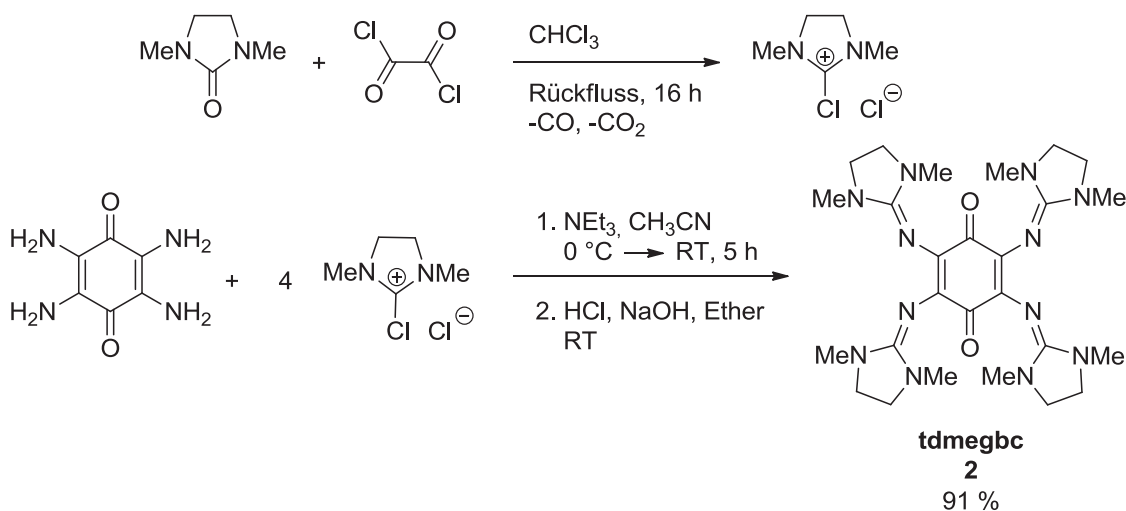


Abbildung 3.1.5. Synthese von tdmegbc (2).

Wie **1** ist auch **2** in Lösung wesentlich oxidationsanfälliger als im Feststoff. Allerdings erwies sich **2** insgesamt als stabiler als **1**, was sich auch in der hohen Ausbeute bemerkbar macht. Durch die diffizile Trennung des Produktgemischs war auch hier die Folgechemie nur schwer umzusetzen.

ttmgb-(OH)₂

2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzoquinon kann mit Hilfe von Zinnchlorid in HCl zu 2,3,5,6-Tetraaminohydrochinon reduziert werden,^[112] welches in einer Reaktion mit aktiviertem Tetramethylharnstoff zur reduzierten Form des Liganden ttmgbc, formal ein disubstituiertes ttmgb-Derivat, umgesetzt wurde (Abbildung 3.1.6).

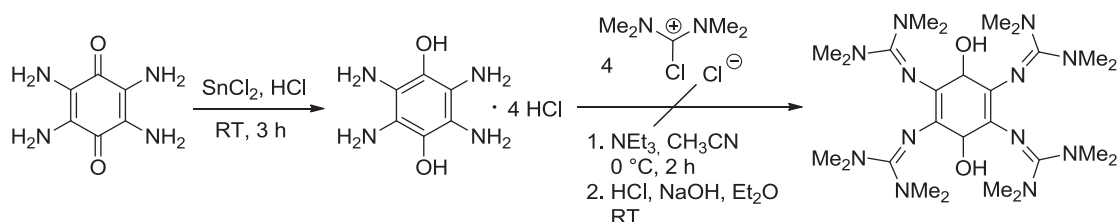


Abbildung 3.1.6. Darstellungsversuch von ttmgb-(OH)₂.

Die Reaktion wurde mit einem Überschuss (5 Äq.) an 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid durchgeführt, um eventuell vorhandene Restwassermengen aus dem Edukt zu kompensieren. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene Niederschlag von der Lösung abgetrennt und diese analog der ttmgbc-Synthese weiter aufgearbeitet. Die Extraktion mit Ether lieferte sehr kleine, feine hellgelbe Nadeln, die mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert wurden. Im Massenspektrum ist kein Signal des gewünschten Produkts erkennbar, jedoch tritt ein Peak bei $m/z = 472.6$ auf. Das ¹H-NMR in CD₃CN bei 400 MHz zeigt zwei Singulets bei $\delta = 2.67$ ppm und $\delta = 3.05$ ppm im Verhältnis 2:1. Diese Ergebnisse weisen auf die Entstehung eines durch nukleophilen Angriff der OH-Gruppen an das Guanidin-C-Atom mit Abgang zweier Me₂NH-Gruppen entstandenen Ringschlussproduktes hin (vgl. ttmgbc-Synthese, Abbildung 3.1.4 Mitte). Diese Reaktion wird durch das Deprotonieren mit NaOH und das damit einhergehende Abspalten der Protonen der Hydroxygruppe zusätzlich begünstigt. Auch in der Literatur ist die Entstehung von Oxazolen durch Reaktion von *o*-Aminophenolen mit 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid bekannt.^[113] Zusätzlich konnten einige oxidierte Spezies isoliert werden, sowie geringe

Mengen an **1** und ein durch den Überschuss an Vilsmeier-Salz entstandenes Tetrakation mit sechs $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Einheiten, welches SnCl_6^{2-} als Gegenion aus der Synthese der Vorstufe enthält ((iii), Abbildung 3.1.7). Abbildung 3.1.8 zeigt eine Übersicht aller entstandenen Produkte. Da das gewünschte Produkt nicht nachweisbar war und eine Änderung der Synthesestrategie, wie beispielsweise die Reduktion von **1**, aufgrund der geringen Ausbeute von **1** nicht vielversprechend war, wurde dieses Synthesziel nicht weiter verfolgt und das Hauptaugenmerk auf die Chemie der Benzochinonderivate **1** und **2** gelegt.

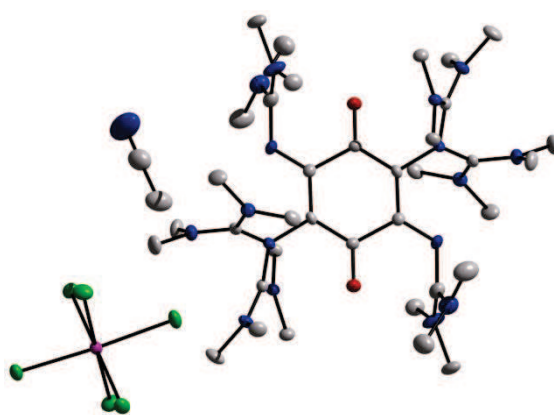


Abbildung 3.1.7. Molekülstruktur des Nebenprodukts bei der $\text{ttmgb}-(\text{OH})_2$ -Synthese (iii). Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffatome entfernt, die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

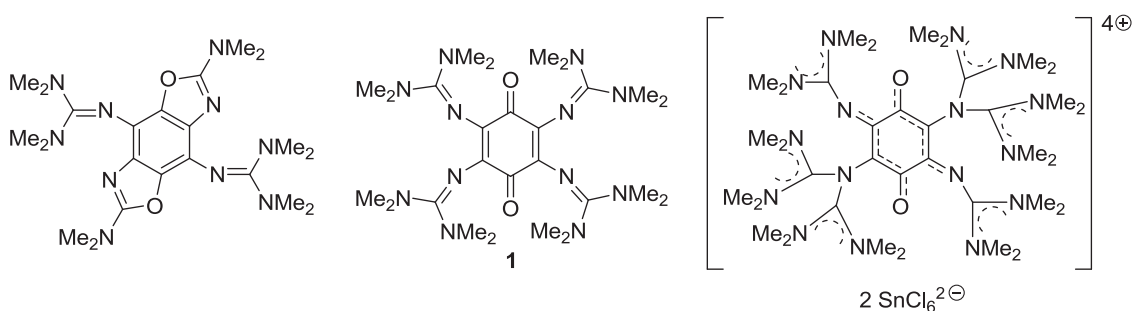


Abbildung 3.1.8. Produkte bei der $\text{ttmgb}-(\text{OH})_2$ -Synthese. Links: massenspektrometrisch nachgewiesen, abgebildet ist eines von zwei möglichen Isomeren. Mitte und rechts: mittels RSA nachgewiesen.

3.1.2 Charakterisierung von **ttmgb**c und **tdmegb**c

Die Liganden **ttmgb**c **1** und **tdmegb**c **2** wurden mit den gängigen Analytikmethoden charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN findet man das Signal der

Methylprotonen von **1** als Singulett bei $\delta = 2.69$ ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Signal der quartären Guanidin-C-Atome bei $\delta = 161.87$ ppm, während das Signal der Methylgruppen bei $\delta = 39.15$ ppm erscheint. Die Guanidingruppen tragenden Ring-C-Atome verursachen ein Signal bei $\delta = 135.69$, das Signal bei $\delta = 183.26$ ppm kann der C=O-Gruppe zugeordnet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein durch die Protonen der Ethylenbrücke verursachtes Dublett vom Dublett bei $\delta = 3.20$ ppm mit Kopplungskonstanten von $J = 16.94$ Hz und $J = 4.23$ Hz. Das Signal der Methylgruppen erscheint als Singulett bei $\delta = 2.65$ ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zu **1** ein leicht hochfeldverschobenes Signal der quartären Guanidin-C-Atome bei $\delta = 155.67$ ppm, das Signal der quartären Ring-C-Atome ($\delta = 134.68$ ppm) und der C=O-Gruppe ($\delta = 183.70$ ppm) bleiben weitestgehend unbeeinflusst. Die Peaks der CH_2 - und CH_3 -Gruppen befinden sich bei $\delta = 48.79$ ppm und $\delta = 34.23$ ppm. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte für **2** auch in CD_2Cl_2 (siehe Experimenteller Teil), um Vergleichsdaten für die Komplexierung von **2** in diesem Lösungsmittel zu erhalten.

Beide Benzochinonverbindungen lassen sich sehr gut mittels HR-EI⁺-Massenspektrometrie nachweisen. Die Molpeaks von **1** und **2** finden sich mit einer Intensität von jeweils 100 % bei $m/z = 560.4022$ ($[\text{1}]^+$, ber. 560.4023) bzw. 552.3420 ($[\text{2}]^+$, ber. 552.3397).

Abbildung 3.1.9 veranschaulicht die UV/Vis-Spektren der beiden Liganden in Acetonitril. Es treten drei intensive Banden bei $\lambda = 398$ nm (**1**) bzw. $\lambda = 400$ nm (**2**), $\lambda = 286$ nm (**1**) bzw. $\lambda = 277$ nm (**2**) und bei $\lambda = 215$ nm (**1**) bzw. $\lambda = 208$ nm (**2**, Schulter) auf. Sie sind, mit Ausnahme der langwelligsten Bande, für **2** zu niedrigeren Wellenlängen verschoben und werden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet. Chinonverbindungen weisen zusätzlich verbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge auf, die im Spektrum nach Vergrößerung des Bereichs von 500-800 nm bei $\lambda = 659$ nm (**1**) bzw. bei $\lambda = 652$ und 583 nm (**2**) sichtbar werden. Diese Übergänge sind verantwortlich für die grüne Farbe der Liganden (siehe Abbildung 3.1.9 rechts). Das chromophore *p*-Benzochinonsystem ist im Fall von **1** und **2** um die elektronenreichen Guanidingruppen erweitert und zeigt im Vergleich zu *p*-Benzochinon und 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-*p*-Benzochinon eine bathochrome Verschiebung der Banden.^[114]

Löst man **1** in Acetonitril, so kann eine sehr schwache Fluoreszenz beobachtet werden. Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 3.1.10 a) verglichen mit dem Absorptionsspektrum dargestellt und zeigt zwei Banden bei $\lambda = 286$ und 560 nm. Die Emissionsbande

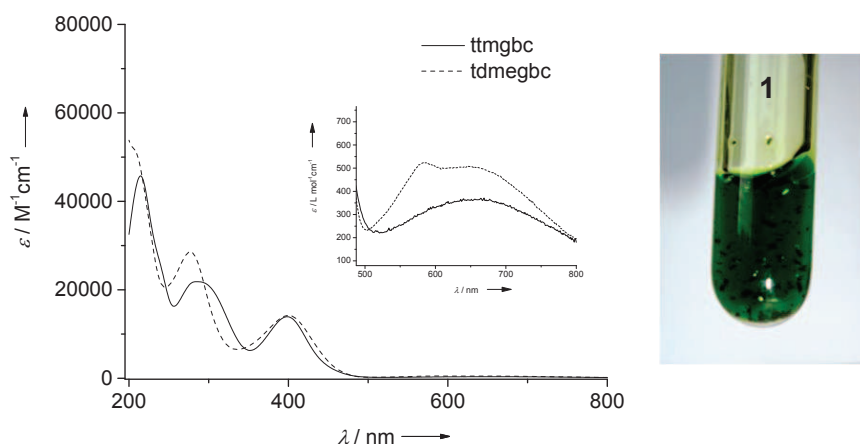


Abbildung 3.1.9. UV/Vis-Spektren von ttmgbc und tdmegbc in CH_3CN .

bei $\lambda = 286$ nm wird durch die Absorption bei $\lambda = 215$ nm hervorgerufen, woraus ein relativ großer Stokes-Shift von 71 nm resultiert, während die zugehörige Absorptionsbande der Emission bei $\lambda = 560$ nm im UV/Vis-Spektrum nicht sichtbar ist. Fluoreszenz in Chinonverbindungen tritt selten auf, ist aber nicht unbekannt. König beobachtete eine Fluoreszenz des Moleküls 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon, während andere Chinone wie hydroxygruppenfreie 2-Amino- und 2,5-Diamino-*p*-Benzochinone keine Fluoreszenz aufweisen.^[115] In Lösung existiert für 2-(β -Hydroxyethylamino)-*p*-benzochinon ein tautomeres Gleichgewicht zwischen der Chinon- und der Chinol-Form (Abbildung 3.1.11 oben),^[116] bei Raumtemperatur wird die Halbacetalform favorisiert, und auch die Fluoreszenz wird dieser zugeschrieben.^[117] Um bessere Vergleichsdaten für die Emissionsspektren zu erhalten, wurde 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.^[115]

Das UV/Vis-Spektrum von 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon ist geprägt von zwei starken Banden bei $\lambda = 223$ und 360 nm. Die der Chinonform zugeschriebene Bande bei $\lambda = 500$ nm ist nicht sichtbar (vgl. Abbildung 3.1.10b)). Im Emissionsspektrum erkennt man ein Signal bei $\lambda = 346$ nm für eine Anregungswellenlänge von 226 nm und ein Signal bei $\lambda = 488$ nm für die Anregung bei $\lambda = 360$ nm. Da sich die optischen Eigenschaften von 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon erheblich von denen von **1** unterscheiden und die Fluoreszenz von **1** auch nur sehr schwach ausgeprägt ist, wird ein Vorliegen einer analogen Chinolform von **1** als unwahrscheinlich angenommen. Unterstützend wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, jedoch konnte kein

Energieminimum für ein mögliches Chinol-Isomer von **1** gefunden werden, was obige Aussage untermauert.

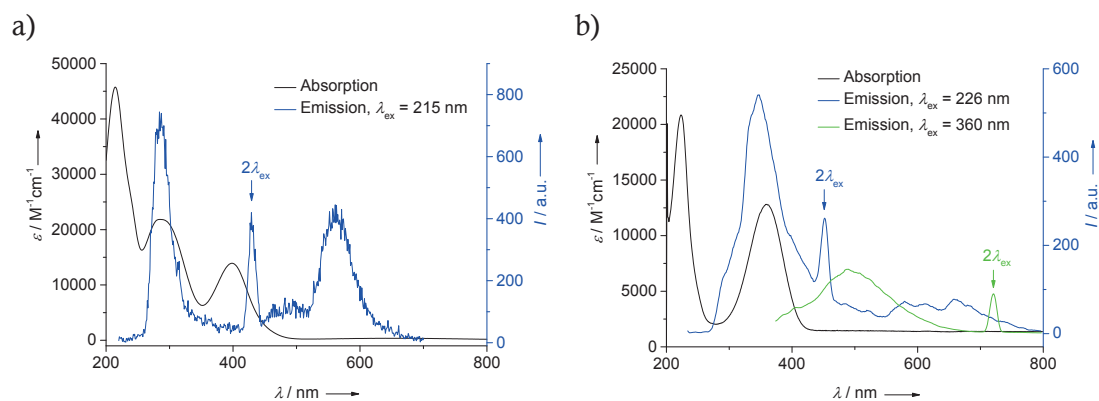


Abbildung 3.1.10. Absorptions- und Emissionsspektren von a) **1** in CH_3CN und b) 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 215 \text{ nm}$ (a) und $\lambda_{\text{ex}} = 226$ bzw. 360 nm (b) aufgenommen.

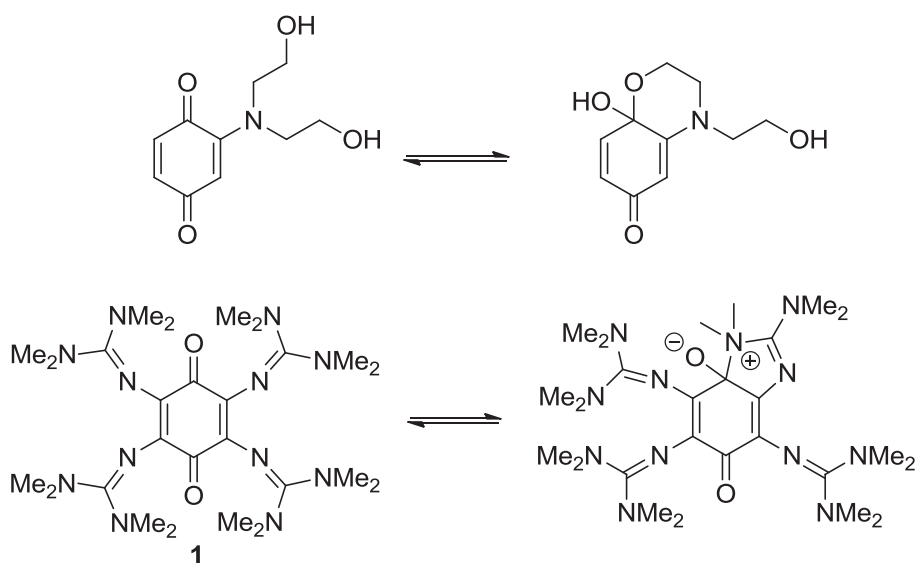


Abbildung 3.1.11. Chinon-Chinol-Tautomerie in 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon (oben) und denkbare Gleichgewicht für **1** (unten).

Es gelang desweiteren erstmals, 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon in seiner Chinolform aus einer Ethanol-Lösung zu kristallisieren. Die Molekülstruktur (visualisiert in Abbildung 3.1.12) weist eine eindeutige C-O-Doppelbindung (O1-C1, 125.6 pm) und zwei C-O-Einfachbindungen am Ring (O2-C4, 140.9 pm und O4-C4, 141.0 pm) auf. Die

C5-C6-Doppelbindung ist stark verkürzt (131.0 pm) im Vergleich zur C2-C3-Doppelbindung (137.2 pm), ebenso ist die C1-C2-Bindung (140.9 pm) kürzer im Vergleich zu den restlichen C-C-Einfachbindungen im Ring (147.1-152.3 pm). Auch die N1-C3-Bindung (133.3 pm) ist verkürzt im Vergleich zur N1-C8/C9- Einfachbindung (146.3 bzw 146.2 pm). Der durch Halbacetalbildung entstandene Sechsring bevorzugt eine bootförmige Konformation aufgrund von Wasserstoffbrücken zwischen O2 und dem C8-H-Wasserstoffatom. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und –winkel gibt Tabelle 3.1.1.

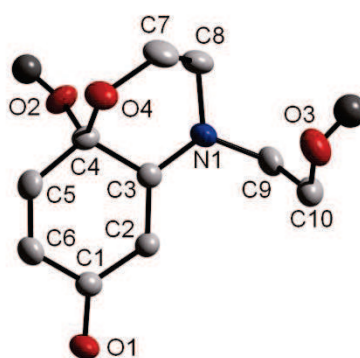


Abbildung 3.1.12. Molekülstruktur der Chinolform von 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die C-H-Wasserstoffatome entfernt, die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.1.1. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Chinolform von 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon.

Bindungslängen / pm				Bindungswinkel / °	
O1-C1	125.6(2)	N1-C9	146.2(2)	O2-C4-O4	111.7(2)
O2-C4	140.9(2)	C1-C2	140.9(3)	C8-N1-C9	118.3(2)
O3-C10	140.9(2)	C1-C6	147.1(3)		
O4-C4	141.0(2)	C2-C3	137.2(3)		
O4-C7	142.7(3)	C3-C4	152.3(3)		
N1-C3	133.3(2)	C4-C5	149.3(3)		
N1-C8	146.3(2)	C5-C6	131.0(3)		

In den IR-Spektren von **1** und **2** überlagern die C=O-Valenzschwingungsbanden die der C=N-Streckschwingung und sind daher nicht voneinander zu unterscheiden. Sie treten bei 1597 cm^{-1} (**1**) bzw. bei 1655 cm^{-1} (**2**) auf. Im Vergleich dazu findet man die Banden der C=N-Streckschwingung von **ttmgb** (**A**) und **tdmegb** (**B**) bei 1597 bzw. 1644 cm^{-1} . Die C-H-

Streckschwingungen zeigen sich bei typischen Werten von 2997, 2932, 2882 und 2801 cm^{-1} (1) bzw. 2940, 2862 und 2831 cm^{-1} (2). Zusätzlich kann man die Banden der symmetrischen Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen (1381 cm^{-1} für 1 und 1393 cm^{-1} für 2) finden.

Es gelang von beiden Liganden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten. Im Fall von ttmgbc wurde eine Lösung in Acetonitril bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, so dass am nächsten Tag grüne, monokline Quader erhalten werden konnten. Die Kristallisation von tdmegbc erwies sich im Gegensatz dazu als problematisch, erst nach Wochen

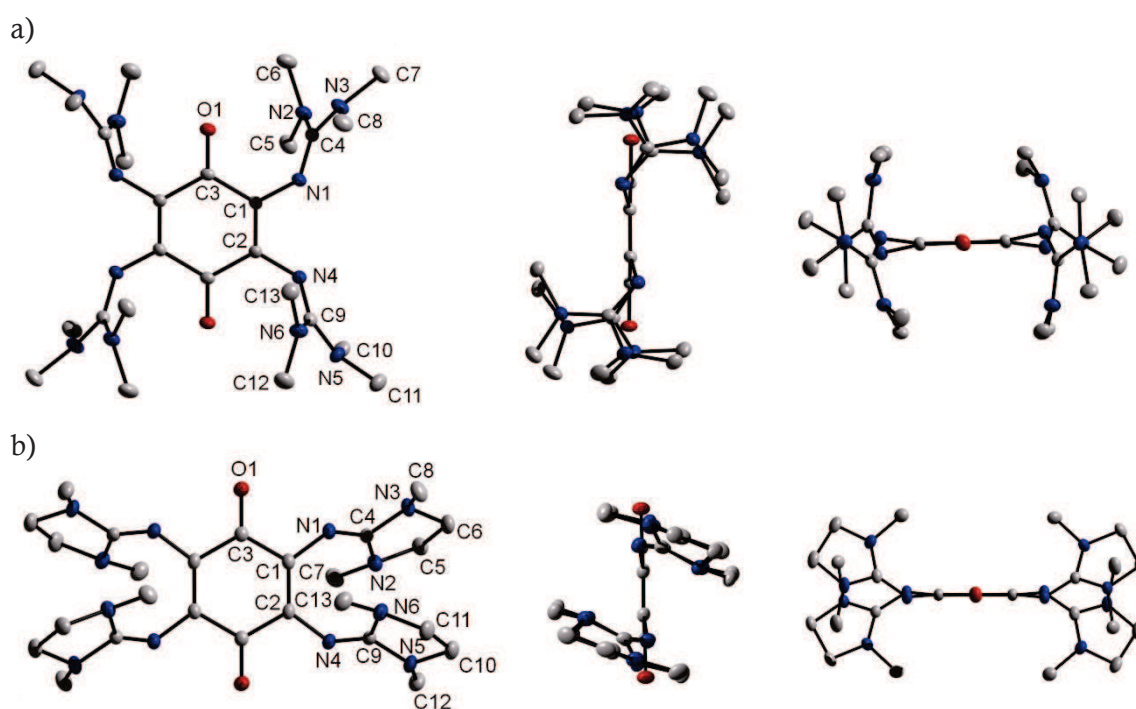


Abbildung 3.1.13. Molekülstrukturen von a) 1 und b) 2 senkrecht und parallel zur Ringebene gesehen. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffatome entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

kristallisierte es aus einem Acetonitril-Toluol-Gemisch ebenfalls im monoklinen Kristallsystem aus. Abbildung 3.1.13 veranschaulicht die Molekülstruktur beider Liganden, die Ansicht entlang der Ebene des Benzochinon-Rings hebt dabei die besondere Konformation der Guanidinyll-Reste hervor. Zusätzlich wurden zur Vervollständigung der Ergebnisse beide Strukturen mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf dem B3LYP-6-311g**-Niveau ausgehend von ihren Kristallstrukturen optimiert und ihre Bindungsparameter den durch Röntgenstrukturanalyse gefundenen Werten in Tabelle 3.1.2 gegenüber gestellt.

Im Gegensatz zu 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon, dessen C=O-Sauerstoffatome aus der C₆-Ring-Ebene um 12° herausgepresst werden,^[118] liegen die Sauerstoffatome von **1** und **2** in der Ebene. Statt dessen ragen die an den Ring gebundenen Stickstoffatome von **1** aus der durch den Benzochinonring aufgespannten Ebene heraus, bei **2** ist dies nicht so stark ausgeprägt, was beim Betrachten der Diederwinkel C3-C2-C1-N1 (169.8° (**1**), 175.6° (**2**)) und C3-C1-C2-N4 (168.7° (**1**), 174.5° (**2**)) in der Abweichung von 180° deutlich wird. Die Guanidinylsubstituenten sind dagegen bei **2** stärker zur anderen Seite hin abgeknickt. Aus den Strukturparametern geht hervor, dass wie erwartet ein chinoides System vorliegt, die Bindungslängen beider Strukturen gleichen sich hierbei sehr. Der C-O-Abstand liegt mit etwa 123 pm wie erwartet im Bereich von C_{sp2}-O-Doppelbindungen.^[119] Mit ca. 149 pm haben die C1-C3- und die C2-C3-Bindungen Einfachbindungscharakter, während die C1-C2-Bindungen mit 136 pm Doppelbindungen entsprechen. Die C_{Ring}-N-Abstände (N1-C1 und N4-C2) liegen mit 138.3 – 139.1 pm im Bereich einer C_{sp2}-N_{sp2}-Einfachbindung. Die C_{Imin}-N_{Imin}-Bindungen (N1-C4, N4-C9) besitzen Werte von 128.6 – 130.3 pm, was einer C_{sp2}-N_{sp2}-Doppelbindung entspricht (Lit.: 123 – 129 pm)^[120]. Die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungen (N2/N3-C4, N5/N6-C9) liegen im Bereich von C-N-Einfachbindungen (137.2 – 138.8 pm), die hier nicht aufgeführten N_{Amin}-C_{Methyl/Ethylen}-Abstände entsprechen N_{sp3}-C_{sp3}-Einfachbindungen in aliphatischen Aminen (Lit.: 144 – 147 pm).^[121] Die N1...N4-Abstände unterscheiden sich für **1** und **2** erheblich. Während der Abstand für **1** bei 284.3 pm liegt (**A**: 287.5 pm^[8]), ist der N...N-Abstand in **2** mit 300.7 pm deutlich länger (**B**: 297.7 pm). Dies kann durch Packungseffekte im Kristall hervorgerufen werden, ebenso wie die spezielle Anordnung der Guanidinyl-Reste in **2**. Die mittels DFT-Rechnungen optimierte Struktur von **1** zeigt sehr gute Übereinstimmung mit der durch RSA erhaltenen Struktur, jedoch weichen für **2** die Winkel und vor allem der N...N-Abstand stärker von den experimentellen Werten ab. Der berechnete N...N-Abstand liegt mit 188.1 pm im Bereich des N...N-Abstands von **1**, was für einen Packungseffekt in der Molekülstruktur von **2** spricht, denn die Berechnungen beziehen sich auf die Moleküle in der Gasphase. Abbildung 3.1.14 zeigt die optimierten Strukturen von **1** und **2**, sehr gut erkennbar ist hierbei die sterisch scheinbar wesentlich entspanntere Situation der Guanidinylreste von **2** im Vergleich zu der durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstruktur.

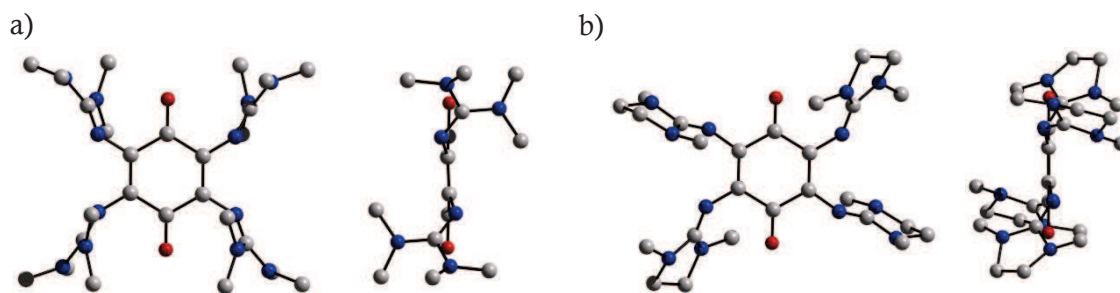


Abbildung 3.1.14. Optimierte Strukturen von a) 1 und b) 2 aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311g**) aus verschiedenen Blickwinkeln gesehen.

Tabelle 3.1.2. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von ttmgbc (1) und tdmegbc (2) im Vergleich zu den aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311g**) erhaltenen Werten für die optimierten Strukturen.

	Bindungslängen / pm			
	1 (exp.)	1 (theor.)	2 (exp.)	2 (theor.)
O1-C3	123.4(2)	122.7	122.6(2)	122.5
C1-C3	148.9(2)	149.4	149.3(2)	148.7
C1-C2	136.1(2)	136.5	136.6(2)	137.0
C2-C3	148.7(2)	149.4	149.1(2)	150.3
N1-C1	139.0(2)	138.4	138.4(2)	138.3
N4-C2	139.1(2)	138.4	138.3(2)	137.6
N1-C4	130.3(2)	129.1	129.3(2)	127.5
N4-C9	129.7(2)	129.1	128.6(2)	128.6
N2-C4	137.3(2)	138.6	138.3(2)	139.6
N3-C4	137.5(2)	138.9	137.5(2)	139.5
N5-C9	138.3(2)	138.7	138.8(2)	138.9
N6-C9	137.2(2)	138.9	137.3(2)	138.4
N1···N4	284.3(2)	285.0	300.7(2)	288.1
	Bindungs- und Diederwinkel / °			
	1 (exp.)	1 (theor.)	2 (theor.)	2 (theor.)
N1-C1-C3	118.6(1)	117.6	113.9(1)	115.5
N4-C2-C3	116.8(1)	117.6	113.6(1)	117.7
C1-N1-C4	122.5(1)	124.7	125.9(1)	129.7
C2-N4-C9	121.2(1)	124.8	126.4(1)	128.3
C3-C2-C1-N1	169.8(1)	167.7	175.6(1)	172.3
C3-C1-C2-N4	168.7(1)	167.7	174.5(1)	171.3

3.1.3 Untersuchung der basischen Eigenschaften

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben sind Guanidinverbindungen starke Basen. Im Fall der Tetraguanidinyl-funktionalisierten Benzochinonverbindungen eröffnet sich eine völlig neue Situation, denn sie weisen mit den C=O-Sauerstoffatomen zusätzlich zu den Imin-Stickstoffatomen konkurrierende Basizitätszentren auf. Die zwei möglichen tautomeren Strukturen des monoprotonierten Liganden **1** wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311g**) optimiert und sind in Abbildung 3.1.15 dargestellt. Die Protonierung an der Carbonylgruppe ist gemäß dem berechneten ΔG^0 -Wert von +48 kJ/mol klar benachteiligt.

2,3,5,6-Tetrakis(amino)-*p*-benzochinonderivate weisen deutliche Farbänderungen durch Protonierung auf.^[122] Beispielsweise nimmt 2,3,5,6-Tetrakis-(dimethylamino)-*p*-benzochinon, welches sich schwarz-braun in DMF löst, durch HCl-Zugabe zuerst eine tiefblaue, danach eine gelb-rote Farbe an. Im Fall von **1** verändert sich die Farbe von tiefgrün zu rot. Durch Umsetzung von **1** mit einem leichten Überschuss an HCl in Diethylether konnten durch Aufbewahrung einer eingeeengten Lösung in Acetonitril bei 0 °C rote Kristalle des tetraprotonierten Liganden $[1H_4]Cl_4$ als Dekahydrat erhalten werden. Wie in Abbildung 3.1.16 ersichtlich erfolgte hierbei die Protonierung wie durch die Rechnungen vorhergesagt ausschließlich an den Imin-N-Atomen der Guanidinylgruppen.

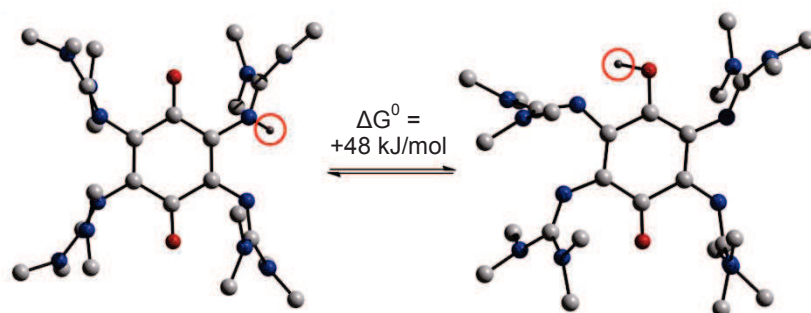


Abbildung 3.1.15. Berechnete Strukturen der zwei möglichen Tautomere von $[1H]^+$ (B3LYP/6-311g**).

Die Auswirkungen der Protonierung auf die Struktur sind insbesondere in der Änderung der Bindungsabstände der Guanidinylgruppen festzustellen (siehe Tabelle 3.1.3).

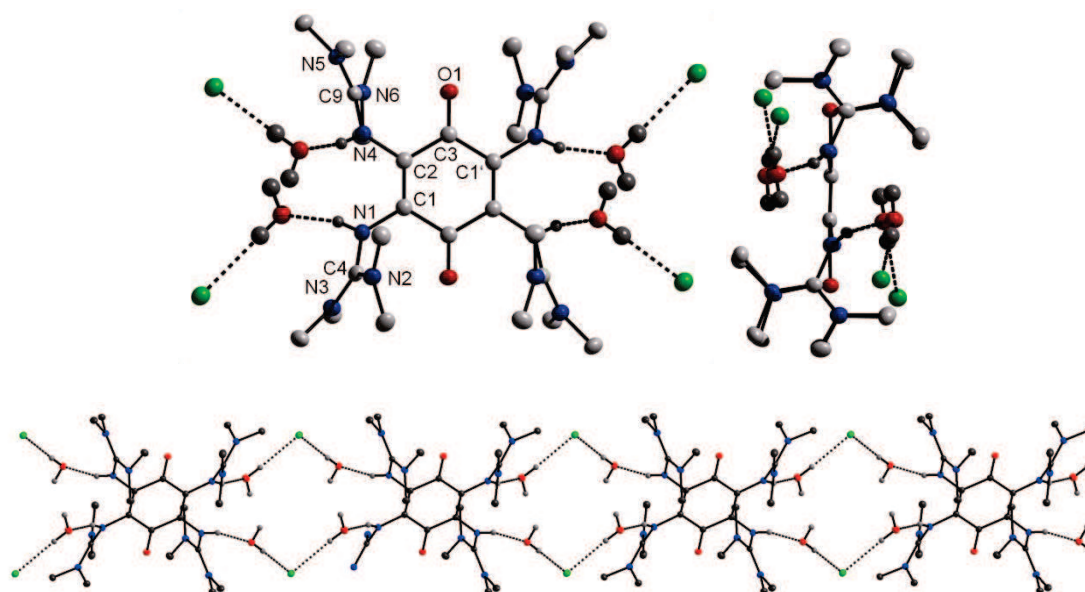


Abbildung 3.1.16. Molekülstruktur von $[1H_4]Cl_4 \cdot 10 H_2O$. CH-Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Imin-Bindungen verlängern sich um ca. 7 pm in der protonierten Spezies (N1-C4: 137.2 pm, N4-C9: 136.6 pm) im Vergleich zur freien Base (N1-C4: 130.3 pm, N4-C9: 129.7 pm), während die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen von durchschnittlich 138 pm im neutralen Liganden auf 133 pm in $[1H_4]Cl_4$ verkürzt werden. Desweiteren vergrößern sich die $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Winkel durch die Protonierung von $N2-C4-N3 = 115.3^\circ$ und $N5-C9-N6 = 115.5^\circ$ auf $N2-C4-N3 = 122.2^\circ$ und $N5-C9-N6 = 121.7^\circ$. Diese Veränderungen sprechen für eine Delokalisierung der positiven Ladung über die ganze Guanidinyln-Einheit. Betrachtet man die in Tabelle 3.1.3 aufgeführten Diederwinkel so erkennt man, dass die Imin-N-Atome mit 175.1° und 176.3° im Gegensatz zum neutralen Liganden nahezu in der durch den Benzochinonring aufgespannten Ebene liegen. Die Guanidin-N-H-Atome sind durch Wasserstoffbrücken über H_2O -Moleküle mit den Cl^- -Gegenionen verknüpft und es bildet sich ein in Abbildung 3.1.16 (unten) dargestelltes Netzwerk.

Auch im 1H -NMR-Spektrum sind die Effekte der Protonierung klar erkennbar. Das Signal der Methyl-Protonen erfährt eine deutliche Tieffeldverschiebung von $\delta = 2.69$ ppm im neutralen Liganden zu $\delta = 3.04$ ppm in $[1H_4]Cl_4$. Zu diesem Signal, das 48 Protonen entspricht, wird ein neuer Peak bei $\delta = 10.61$ ppm sichtbar, der den 4 NH-Protonen zugeordnet werden kann.

Tabelle 3.1.3. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von [1H₄]Cl₄·10 H₂O im Vergleich zur freien Base **1**.

	Bindungslängen / pm		Bindungswinkel / °		
	[1H ₄]Cl ₄ ·10 H ₂ O	1	[1H ₄]Cl ₄ ·10 H ₂ O	1	
O1-C3	122.1(2)	123.4(2)	N1-C1-C3	117.5(1)	118.6(1)
C1-C3	149.3(2)	148.9(2)	N4-C2-C3	117.1(1)	116.8(1)
C1-C2	135.1(2)	136.1(2)	C1-N1-C4	125.3(2)	122.5(1)
C2-C3	148.1(2)	148.7(2)	C2-N4-C9	125.0(1)	121.2(1)
N1-C1	139.5(2)	139.0(2)	N2-C4-N3	122.2(2)	115.3(1)
N4-C2	140.0(2)	139.1(2)	N5-C9-N6	121.7(2)	115.5(1)
N1-C4	137.2(2)	130.3(2)	C3-C2-C1-N1	176.3(2)	169.8(1)
N4-C9	136.4(2)	129.7(2)	C3-C1-C2-N4	175.1(2)	168.7(1)
N2-C4	132.6(2)	137.3(2)			
N3-C4	132.7(2)	137.5(2)			
N5-C9	133.2(2)	138.3(2)			
N6-C9	133.1(2)	137.2(2)			
N1··N4	282.0(2)	284.3(2)			

Die experimentelle Bestimmung der Säurekonstanten von mehrfach Guanidinyl-funktionalisierten Verbindungen stellte sich bislang aufgrund schlecht aufgelöster Protonierungsschritte als problematisch heraus.^[8,73,83] Daher wurde die Basizität der Verbindungen **1** und **2** unter Zuhilfenahme quantenchemischer Rechnungen untersucht. Eine von Maksić et al.^[123] erstellte empirische Formel bietet die Möglichkeit den pK_{BH^+} -Wert organischer Superbasen in Acetonitril durch die theoretisch bestimmte Protonenaffinität zu berechnen:

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

Hierfür war es nötig, die Strukturen des neutralen Liganden (B) und seiner konjugierten Säure bzw. des einfach protonierten Liganden (BH⁺) auf B3LYP/6-311g**-Niveau in der Gasphase zu optimieren, um durch eine anschließende Frequenzanalyse die Nullpunktsenergie *ZPVE* (engl.: *zero point vibrational energy*) zu erhalten. Daraufhin wurde eine Single Point Rechnung mit größerem Basissatz (B3LYP/6-311+g**) unter Anwendung des CPCM (engl.: *conductor-like polarizable continuum model*) durchgeführt, das den Lösungsmiteleinfluss mit einbezieht. Die dadurch erhaltene elektronische Energie (E_{el}) wurde, zusammen mit der vorher erhaltenen *ZPVE*, in folgende Gleichung eingesetzt, welche die Protonenaffinität (*PA*) liefert.

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

Zusätzlich zu den Liganden ttmgbc und tdmegbc wurde die Methode auf Pentamethylguanidin als Referenzverbindung angewendet, dessen experimentell bestimmter pK_{BH^+} -Wert bekannt ist. Theoretischer (24.4) und experimenteller Wert (25.0) liegen in guter Übereinstimmung, weshalb diese Methode als angemessen betrachtet wurde. Die Resultate der Anwendung von Glg. 3.1 und 3.2 für **1** und **2** sind in Tabelle 3.1.4 zusammengefasst. Der theoretisch bestimmte pK_{BH^+} -Wert von **1** beträgt 23.9, **2** weist einen etwas niedrigeren pK_{BH^+} -Wert von 21.3 auf.

Der berechnete pK_{BH^+} -Wert des auf ein Benzol-Rückgrat basierenden Tetraguanidinliganden ttmgbc (**A**) beträgt zum Vergleich 25.3, sein Analogon mit verbrückten Endgruppen (tdmegb, **B**) hat einen pK_{BH^+} -Wert von 23.8.^[83] Auch die pK_{BH^+} -Werte der Protonenschwämme ttmgn (**C**) und tdmegn (**D**), GFA-4 mit Naphthalin-Grundgerüst, wurden in der Vergangenheit auf diese Weise bestimmt (27.4 bzw. 24.5).^[80] Es wird ersichtlich, dass die Verbindungen mit verbrückten Guanidinendgruppen im Allgemeinen die schwächeren Basen sind im Vergleich zu den entsprechenden Tetramethylguanidin-derivaten. Die Abstufung der Basenstärke ttmgn (**C**) > ttmgbc (**A**) > ttmgbc (**1**), bzw. tdmegn (**D**) > tdmegb (**B**) > tdmegbc (**2**) lässt sich durch die Einführung der elektronenziehenden C=O-Gruppen erklären, die die Elektronendichte der freien Elektronenpaare an den Imin-N-Atomen und damit die Basizität verringern. Die Protonenschwämme **C** und **D** profitieren durch Protonierung aufgrund des Abbaus der Abstoßung zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren ihrer Guanidingruppen sowie durch die sterische Entspannung bei der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken, worauf ihre überaus große Basizität beruht.

Tabelle 3.1.4. Berechnete Energiewerte (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-311G**) und daraus ermittelte pK_{BH^+} -Werte.

Molekül	E_{el} Hartree	ZPVE Hartree	PA kcal/mol	pK_{BH^+}
ttmgbc	-1827.5623	0.7527	290.01	23.9
ttmgbcH ⁺	-1828.0400	0.7682		
tdmegbc	-1822.7851	0.6719	284.74	21.3
tdmegbcH ⁺	-1823.2537	0.6867		

3.1.4 Redoxverhalten

Benzochinonverbindungen zeigen ein interessantes Redoxverhalten, denn als Elektronenakzeptoren können sie in Einelektronenschritten sehr leicht zu radikalischen Semichinonen und zu Hydrochinonen reduziert werden. Kombiniert man nun diese Eigenschaft mit elektronenreichen Substituenten wie Guanidingruppen, so ist es möglich, wie im Fall des Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinons ein amphoterer Redoxsystem zu erhalten, welches sich zusätzlich zur Reduktion auch oxidieren lässt.

Das Redoxverhalten von **1** und **2** wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen, Zyklovoltammetrie und Umsetzungen mit Iod studiert und analysiert.

3.1.4.1 Theoretische Untersuchungen

Zunächst wurde aus den Resultaten der Geometrieoptimierung (B3LYP/6-311g**) von **1** und **2** die Lage der Grenzorbitale ermittelt, die bei vielen chemischen Reaktionen einer Verbindung eine bedeutende Rolle spielen. Das höchste besetzte Orbital (HOMO, *engl.: highest occupied molecular orbital*) tritt dabei als Elektronendonator auf, während das tiefste unbesetzte Orbital (LUMO, *engl.: lowest unoccupied molecular orbital*) die Fähigkeit besitzt Elektronen aufzunehmen. Die LUMO-Energien können mit DFT-Methoden nicht zuverlässig berechnet werden, weshalb die erhaltenen Werte wenig aussagekräftig sind. Jedoch können qualitative Aussagen über den Einfluss der Elektronendonator- und Akzeptorsubstituenten durch die Differenz der beiden Grenzorbitale ΔE getroffen werden.

Tabelle 3.1.5. Berechnete Grenzorbitalenergien von **1** und **2** im Vergleich zu den bekannten Verbindungen **A** und **B**.

Molekül	$E(\text{HOMO})$ eV	$E(\text{LUMO})$ eV	ΔE eV
ttmgbc (1)	-4.40	-1.99	2.41
tdmegbc (2)	-4.13	-1.71	2.42
ttmgbc (A) ^[83]	-4.12	0.30	4.42
tdmegbc (B) ^[83]	-3.96	0.55	4.51

Tabelle 3.1.5 stellt die berechneten Energiewerte der Grenzorbitale von **1** und **2** denen der bekannten Verbindungen **A** und **B**^[83] gegenüber. Das HOMO von **1** wird stabilisiert im Vergleich zu dem von **2** und liegt um 0.27 eV niedriger. Die Neigung zur Elektronenabgabe ist also bei **2** stärker ausgeprägt. Die HOMOs der Benzolderivate ttmgbc und tdmegbc zeigen

das gleiche Verhalten. Die Spezies mit verbrückten Guanidinsubstituenten scheinen daher bessere Elektronendonoren zu sein, was später auch mit Hilfe von Zyklovoltammetrie-Experimenten untersucht wurde. Auffällig ist, dass die Energielücke ΔE der Benzochinonverbindungen mit ca. 2.4 eV wesentlich kleiner ist als die der Benzolderivate (4.42 und 4.51 eV). Betrachtet man die Darstellung der Grenzorbitale von **1** und **2** (Abbildung 3.1.17 a), so erkennt man, dass sich ihre HOMOs und LUMOs jeweils sehr gleichen. Die HOMOs sind überwiegend am C₆-Ring und an den Imin-Stickstoff-Atomen der Guanidinreste lokalisiert. Die LUMOs haben bedeutenden Charakter der C=O-Gruppe (π^* -Orbital), was eine signifikante Senkung der LUMO-Energie und damit eine kleine Energielücke ΔE zur Folge hat. Diese ist vergleichbar mit der Anregungsenergie und spiegelt sich in den unterschiedlichen Farben der Verbindungen in Lösung wider (vgl. Abbildung 3.1.17 b). Während die bekannte Verbindung ttmgb ($\Delta E = 4.42$ eV) farblos und das Guanidinyl-funktionalisierte Pyridin ttmgp ($\Delta E = 4.30$ eV)^[76] leicht gelblich ist, weisen Verbindungen mit kleiner HOMO-LUMO-Lücke intensive Farben auf. So ist das ebenfalls bekannte ttmgb-(NO₂)₂ ($\Delta E = 2.89$ eV)^[83] tief rot und die neue Verbindung **1** (ebenso wie **2**, $\Delta E = 2.41$ und 2.42 eV) dunkelgrün.

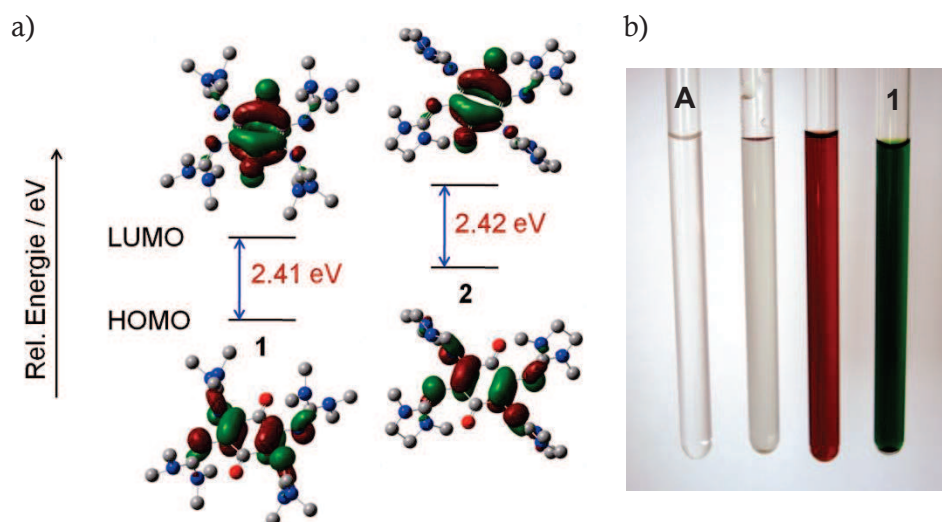


Abbildung 3.1.17. a) Visualisierung der Grenzorbitale der Liganden **1** und **2**. b) Verschiedene Farben der CH₃CN-Lösungen von ttmgb (**A**), ttmgp, ttmgb-(NO₂)₂ und ttmgbc (**1**) (von links nach rechts).

Die Elektronendonorstärke der Liganden **1** und **2** wurde darüber hinaus durch Vergleich der Änderung der freien Enthalpie in Elektronenübertragungsreaktionen bestimmt. Hierfür wurden Frequenzanalysen auf B3LYP/6-311g**-Niveau durchgeführt und als Referenzsystem das als „organisches Natrium“ bezeichnete Tetraazafulvalen

gewählt.^[124] Die berechneten ΔG^0 -Werte für unten stehende Gasphasenreaktion (Abbildung 3.1.18) betragen $\Delta G^0 = -42.7$ kJ/mol (**1**) und $\Delta G^0 = -72.3$ kJ/mol (**2**). Im Vergleich dazu liegen die Werte für **A** und **B** bei $\Delta G^0 = -62.0$ kJ/mol bzw. $\Delta G^0 = -95.2$ kJ/mol. Diese Ergebnisse besagen zum einen, dass alle betrachteten Guanidinverbindungen stärkere Elektronendonoren sind als Tetraazafulvalen, zum anderen wird deutlich, dass die Liganden mit Methyl-Endgruppen (**1** bzw. **A**) eine geringere Elektronendonorkapazität aufweisen als ihre Analoga **2** bzw. **B**. Wie erwartet erweisen sich die Benzochinonverbindungen als schlechter oxidierbar im Vergleich zu den Benzolderivaten mit gleichen Substituenten.

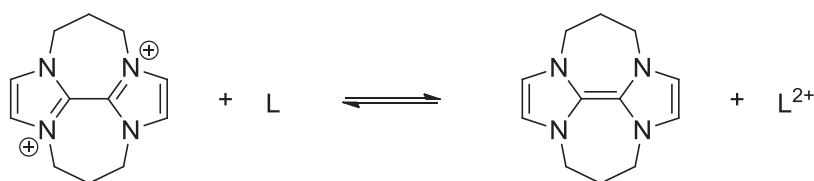


Abbildung 3.1.18. Elektronenübertragungsreaktion zwischen Tetraazafulvalen und Liganden L.

3.1.4.2 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammogramme von ttmgbc und tdmegbc wurden in einer 10^{-3} M Dichlormethanolösung mit 0.1 M [*n*-Bu₄N][PF₆] als Leitsalz aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit einer Glaskohlenstoffelektrode (GCE) als Arbeitselektrode, einem Platinblech als Gegenelektrode, und einer Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode. Die Spektren wurden intern auf das System Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc⁺) referenziert.

In Abbildung 3.1.19 und Abbildung 3.1.20 sind die Zyklovoltammogramme von **1** bzw. **2** dargestellt. Beide Liganden zeigen ein sehr ähnliches Redoxverhalten und weisen jeweils drei reversible Oxidationsvorgänge auf. Der erste entspricht einem Zweielektronenübergang, während es sich beim zweiten und dritten Peak um Einelektronenübergänge handelt. Ein Signal, das einer Reduktion des Moleküls zum Semichinon oder Hydrochinon entspricht, ist nicht auffindbar, da sich dieses vermutlich außerhalb des Lösungsmittelfensters befindet. Zum Vergleich verschiebt sich dieser Peak von $E_{1/2}$ (DMF, vs. SCE) = -0.40 V in *p*-Benzochinon zu -1.07 V in 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon^[118] durch die Einführung von elektronenreichen Substituenten. Die LUMO-

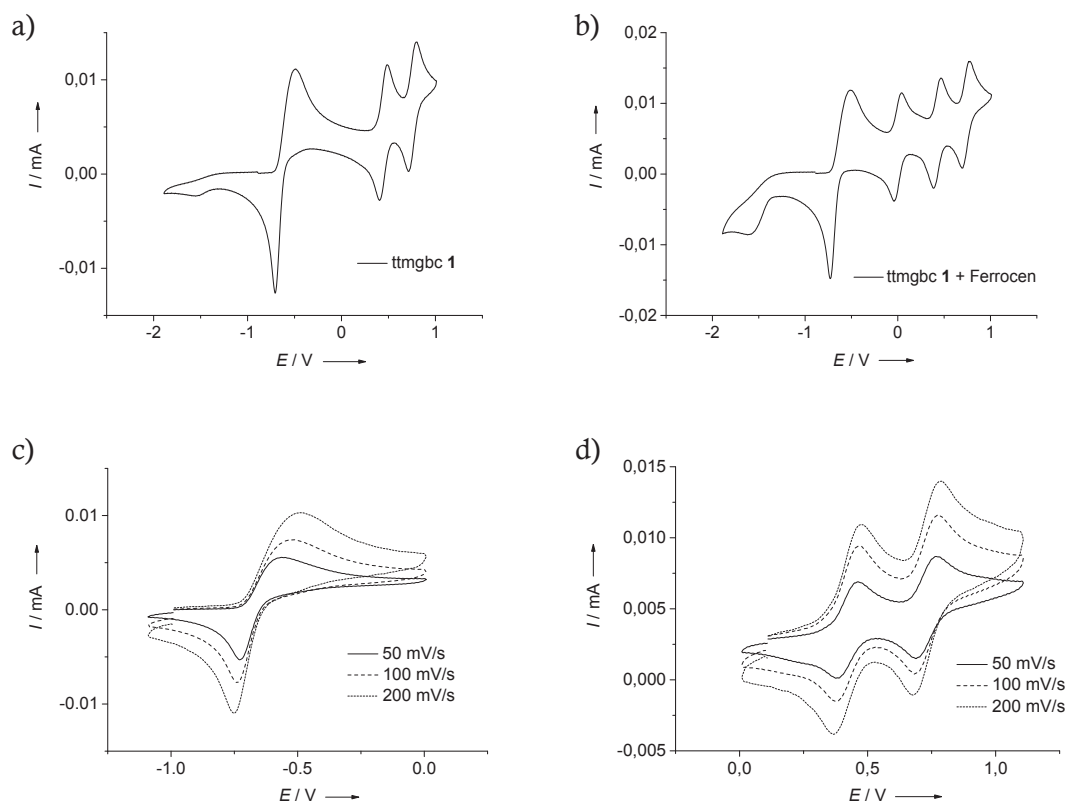


Abbildung 3.1.19. Zyklovoltammogramm von **1** in Dichlormethan ($[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, auf Fc/Fc^+ referenziert). a) Ohne und b) mit Zusatz von Ferrocen. c) und d) Zyklovoltammogramme von **1** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

Energie von **1** bzw. **2** ist, trotz dass sie erheblich niedriger liegt als in **A** bzw. **B**, weiterhin zu hoch um die Reduktion im gemessenen Potentialfenster zu bewirken. Die Halbstufenpotentiale liegen im Fall von **1** bei $E_{1/2} = -0.62 \text{ V}$, 0.43 V und 0.74 V . Der erste Übergang von **2** liegt mit $E_{1/2} = -0.66 \text{ V}$ bei leicht niedrigeren Potentialen, **2** lässt sich also wie durch die Rechnungen vorhergesagt leichter zum Dikation oxidieren. Die weiteren Oxidationsschritte liegen mit $E_{1/2} = 0.44 \text{ V}$ und 0.82 V bei etwas höheren Potentialen. Im Vergleich dazu tritt der erste Oxidationsübergang von **ttmgbc A** und **tdmegbc B**, ebenfalls ein Zweielektronenübergang, bei niedrigeren Potentialen ($E_{1/2} = -0.76 \text{ V}$ bzw. $E_{1/2} = -0.79 \text{ V}$) auf. Dies spiegelt ebenfalls die Ergebnisse aus den Rechnungen wider, nach denen es sich bei den Benzochinonverbindungen um etwas schlechtere Elektronendonoren handelt.

Die Zyklovoltammogramme von **1** und **2** wurden als nächstes bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen (Abbildung 3.1.19 c) und d), Abbildung 3.1.20 c) und d)). Dabei verschieben sich die Oxidationssignale leicht zu höheren Werten bei

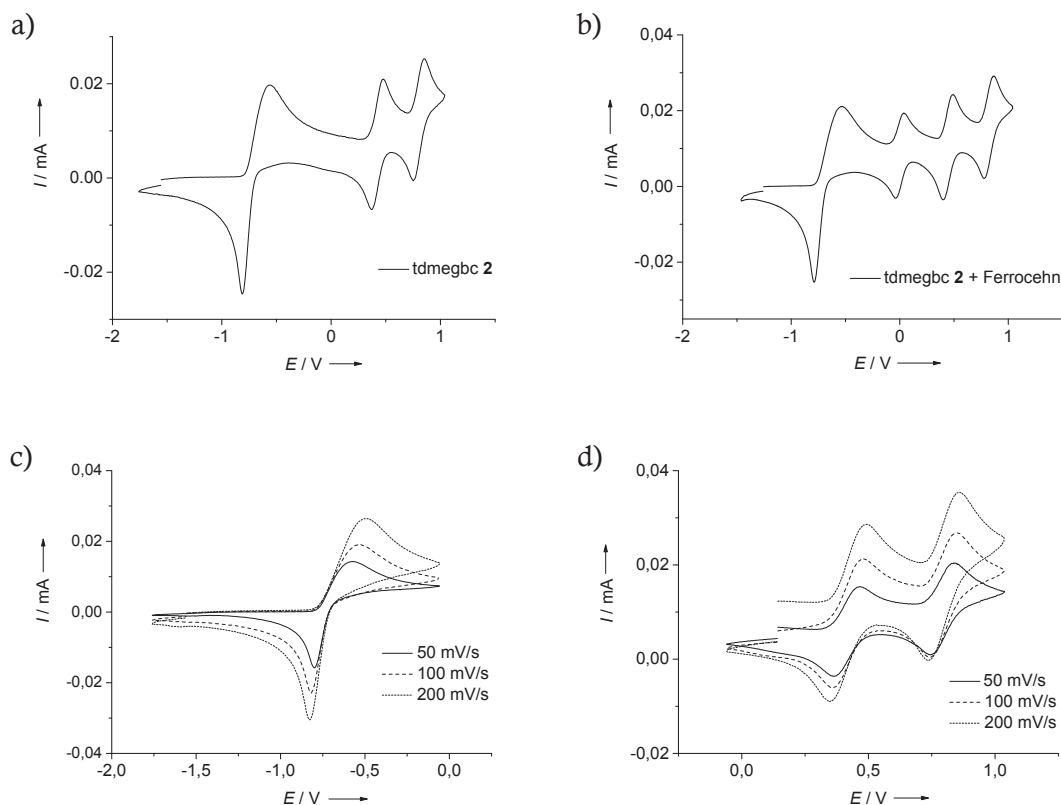


Abbildung 3.1.20. Zyklovoltammogramm von **2** in Dichlormethan ($[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, auf Fc/Fc⁺ referenziert). a) Ohne und b) mit Zusatz von Ferrocen. c) und d) Zyklovoltammogramm von **2** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

größerer Vorschubgeschwindigkeit, während die Reduktionssignale leicht zu niedrigeren Werten verschoben werden. Dies deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeit des an der Elektrode stattfindenden heterogenen Ladungstrfers in der Größenordnung der Massentransportgeschwindigkeit liegt. Die Zeitskala der Zyklovoltammetrie kann dann durch die Vorschubgeschwindigkeit stark variiert werden: Mit größerer Geschwindigkeit wird das Experiment nicht mehr rein diffusionskontrolliert durchgeführt, sondern der Ladungstransport gewinnt immer mehr an Einfluss.

3.1.4.3 Umsetzung mit Iod

Eine bewährte Methode zur Oxidation von vierfach Guanidinyl-funktionalisierten Aromaten auf chemischem Wege ist die Umsetzung mit Brom oder Iod.^[8,9,76] Gibt man ein Äquivalent I₂ zu einer Lösung von **1** bzw. **2** in Dichlormethan tritt eine sofortige Farbänderung von grün nach tiefblau (**1**) bzw. violett (**2**) ein. Nach Überschichten der Reaktionslösung mit Diethylether scheiden sich in beiden Fällen schwarze Kristalle mit rötlich-metallischem Glanz ab. Elementaranalytische Untersuchungen deuteten auf das

Vorliegen von zwei Iodatomen pro Ligandenmolekül hin, sodass angenommen wurde, dass anstelle des häufig auftretenden Triiodid-Ions^[8,125] Iodid-Ionen gebildet wurden und die Produkte die Zusammensetzung $[L]^{2+}2I^-$ besitzen.

Die anschließend aufgenommenen UV/Vis-Spektren weisen jeweils eine starke Bande bei $\lambda = 581$ nm bzw. $\lambda = 575$ nm auf, welche für die intensive blaue bzw. violette Färbung der Lösung verantwortlich ist. Abbildung 3.1.21 veranschaulicht die Spektren der entstandenen Verbindungen im Vergleich zu denen der neutralen Liganden **1** und **2**. Die Banden der neutralen Liganden bei ca. 400 nm fehlen in den Spektren der oxidierten Spezies, während neue scharfe Banden bei ca. 246 nm entstehen. Die typischen Banden des Triiodid-Ions sind wie erwartet nicht erkennbar.

Die Oxidation wirkt sich auch auf die Lage der Protonensignale im 1H -NMR aus. In beiden Fällen werden die Signale stark tieffeldverschoben: $[1]I_2$ weist ein Singulett bei $\delta = 2.91$ ppm auf ($\delta = 2.69$ ppm in **1**), $[2]I_2$ besitzt zwei Singuletts bei $\delta = 3.75$ ppm der Ethylenprotonen und bei $\delta = 2.70$ ppm der Methylprotonen mit einem Intensitätsverhältnis von 16:24 ($\delta = 3.20$ und 2.65 ppm in **2**).

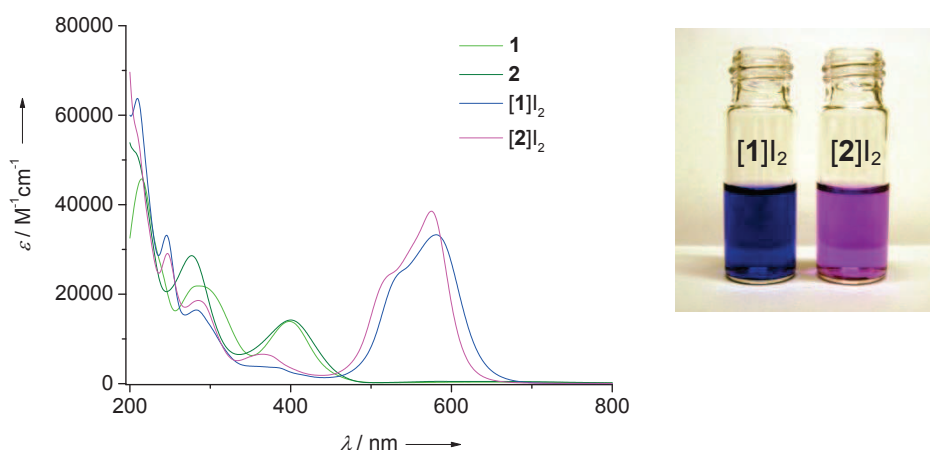


Abbildung 3.1.21. Vergleich der UV/Vis-Spektren von **1** und **2** mit den Spektren ihrer oxidierten Formen $[1]I_2$ und $[2]I_2$ in CH₃CN.

In den IR-Spektren von $[1]I_2$ und $[2]I_2$ überlagern die C=O-Valenzschwingungsbanden die der C=N-Streckschwingung und sind daher nicht voneinander zu unterscheiden. Sie treten bei 1599 und 1504 cm^{-1} ($[1]I_2$) bzw. bei 1570 und 1560 cm^{-1} ($[2]I_2$) auf. Zum Vergleich findet man sie in **1** bei 1597 und 1562 cm^{-1} , in **2** bei 1655 und 1597 cm^{-1} .

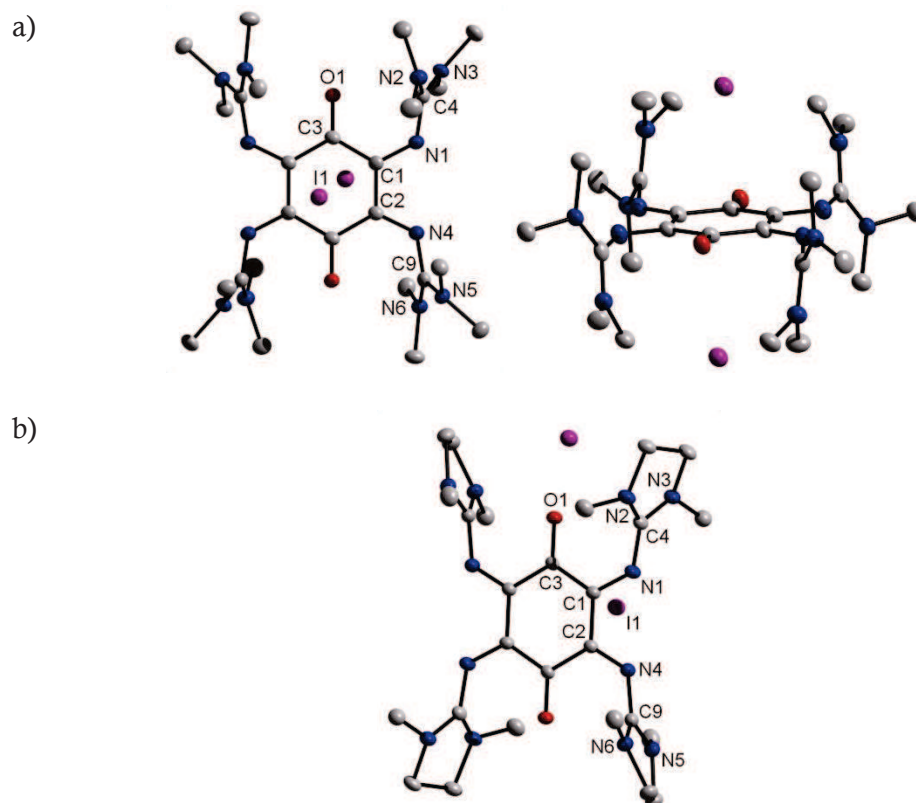


Abbildung 3.1.22. Molekülstrukturen von a) $[1]I_2$ und b) $[2]I_2$. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.1.6. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von $[1]I_2$ und $[2]I_2$.

	Bindungslängen / pm		Bindungswinkel / °		
	$[1]I_2$	$[2]I_2$	$[1]I_2$	$[2]I_2$	
O1-C3	124.5(4)	124.0(2)	N1-C1-C3	121.7(2)	122.2(2)
C1-C3	146.0(5)	146.8(2)	N4-C2-C3	123.4(3)	121.8(2)
C1-C2	145.7(4)	145.6(2)	C1-N1-C4	124.9(3)	125.4(2)
C2-C3	146.8(4)	146.6(2)	C2-N4-C9	125.3(3)	127.0(2)
N1-C1	130.6(4)	130.5(2)	N2-C4-N3	120.5(3)	111.4(2)
N4-C2	130.5(4)	130.1(2)	N5-C9-N6	121.2(3)	111.7(2)
N1-C4	136.5(4)	135.6(2)	C3-C2-C1-N1	177.1(3)	178.2(2)
N4-C9	136.8(4)	136.1(2)	C3-C1-C2-N4	178.4(3)	179.0(2)
N2-C4	133.2(4)	133.4(3)			
N3-C4	134.5(4)	134.2(2)			
N5-C9	133.0(4)	132.9(2)			
N6-C9	134.2(4)	133.7(2)			
N1...N4	264.0(4)	266.5(3)			

Die durch Übersichten der Reaktionslösung mit Diethylether entstandenen Kristalle erwiesen sich als geeignet für die Röntgenstrukturanalyse. Abbildung 3.1.22 stellt die Molekülstrukturen der Verbindungen [1]I₂ und [2]I₂ dar, Tabelle 3.1.6 fasst ausgewählte Bindungslängen und –winkel der oxidierten Liganden zusammen. Die Bindungslängen der beiden Verbindungen ähneln sich sehr. Genauso verhält es sich mit den Bindungswinkeln, mit Ausnahme des N2-C4-N3- und N5-C9-N6-Winkels, der in [2]I₂, genauso wie in **2**, durch die Verbrückung wesentlich kleiner ist als in [1]I₂ bzw. **1**. Im Vergleich zu den neutralen Liganden **1** und **2** fällt auf, dass die C1-C2-Bindung mit ca. 146 pm wesentlich länger ist als die Doppelbindung mit ca. 136 pm und somit der Bindungslänge einer C_{sp2}-C_{sp2}-Einfachbindung entspricht. Die C1-C3- und C2-C3-Bindungen verkürzen sich leicht von ca. 149 pm zu 146 – 147 pm und gleichen sich der C1-C2-Bindung an, so dass die Bindungen des gesamten C₆-Rings als C_{sp2}-C_{sp2}-Einfachbindungen beschrieben werden können. Die C_{Ring}-N-Bindungen verkürzen sich durch die Oxidation von ca. 139 pm in den neutralen Liganden zu ca. 131 pm, während die N_{Imin}-C_{Imin}-Bindungen von ca. 130 pm auf 137 pm elongiert werden. Die C_{Imin}-N_{Amin}-Bindungen verkürzen sich von ca. 137 pm auf 133 – 134 pm. Auffällig ist weiterhin, dass der N1...N4-Abstand in den oxidierten Benzochinonverbindungen mit 264.0 und 266.5 pm signifikant kleiner ist als in **1** (284.3 pm) und **2** (300.7 pm). Diese Veränderungen sind auch in den bekannten Verbindungen **A** und **B** beobachtbar, wo sich die N...N Abstände von 287.5 pm (**A**) und 297.7 pm (**B**) auf 275.6 pm (**A**²⁺) und 274.5 pm (**B**²⁺) verkürzen.^[8,80] Im Gegensatz zu Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon, welches durch Zweielektronenoxidation eine Verdrillung des C₆-Rings zu einer Twist-Konformation erfährt,^[118] bleibt das Ringsystem in [1]I₂ und [2]I₂ planar.

3.1.4.4 Weitere Untersuchungen

Nach der erfolgreichen Zweielektronenoxidation wurden weitere Versuche unternommen, um das Redoxverhalten der Verbindungen **1** und **2** zu untersuchen. Im Fokus des Interesses stand hierbei die Einelektronenoxidation sowie die Reduktion zum Semichinon bzw. Hydrochinon.

Zunächst wurde **2** gemäß Abbildung 3.1.23 mit Chloranil in Acetonitril bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Da Chloranil recht einfach Radikal-Anionen bildet ist bei dieser Reaktion die Entstehung sowohl von einfach als auch von zweifach oxidiertem Liganden (**2**^{•+} bzw. **2**²⁺) möglich.

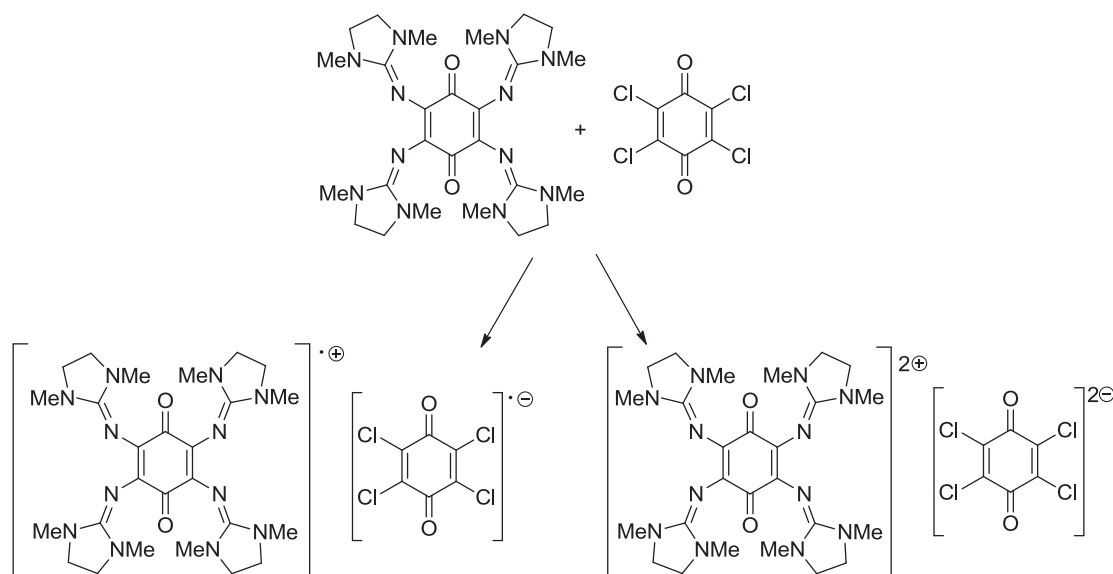


Abbildung 3.1.23. Einelektronen- bzw. Zweielektronenoxidation von **2** mit Chloranil.

Nach Zugabe des Chloranils zur Ligandenlösung verfärbte sich diese dunkelviolett, was ein Indikator für eine erfolgreiche Oxidation der Benzochinonverbindung ist. Weder paramagnetische NMR- noch ESR-Experimente deuteten auf das Vorliegen von Radikalen hin. Hingegen zeigten die NMR-Signale starke Ähnlichkeit mit denen der vorher synthetisierten Verbindung $[2]I_2$. Im 1H -NMR in CD_3CN findet man das Signal der Ethylenbrücke bei $\delta = 3.73$ ppm ($\delta = 3.75$ ppm in $[2]I_2$, $\delta = 3.20$ in **2**), das Singulett Methylprotonen erscheint bei $\delta = 2.67$ ppm ($\delta = 2.70$ ppm in $[2]I_2$, $\delta = 2.65$ in **2**). Auch die ^{13}C -Signale stimmen mit $\delta = 49.14$ ppm (CH_2) und $\delta = 32.86$ ppm (CH_3) mit denen der zweifach oxidierten Spezies überein ($\delta = 49.16$ ppm und $\delta = 32.98$ ppm in $[2]I_2$). Aufgrund des Auftretens eines Zweielektronenübergangs im CV (L/L^{2+}) wird es schwierig sein, die einfach oxidierte Spezies zu erhalten und isolieren. Auch die Ergebnisse aus diesem Oxidationsversuch sprechen für das Vorhandensein der Verbindung 2^{2+} , beweiskräftigere Analytik wie beispielsweise RSA war jedoch nicht möglich.

Desweiteren wurde getestet, ob sich Ligand **1** mit Hilfe von elementarem Kalium reduzieren lässt (Abbildung 3.1.24). Die Reaktion wurde in einem NMR-Röhrchen angesetzt, um die Umsetzung direkt mittels NMR verfolgen zu können. Hierfür wurde im oberen Teil eines ausheizbaren und abschmelzbaren Röhrchens ein Kaliumspiegel aufgedampft und anschließend eine THF- d_3 -Lösung von **1** in mit einer Spritze in den unteren Teil gefüllt. Nach dem Abschmelzen wurde zunächst ein Spektrum des Edukts aufgenommen, bevor das Röhrchen umgedreht und die ttmgbc-Lösung mit dem Kalium in

Kontakt gebracht wurde. Es wurde jeweils nach 5 Minuten, 30 Minuten und 16 Stunden ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, wobei jedoch keine Verschiebung des Signals der Methylgruppen erkennbar war. Das Singulett des Liganden vor und während der Reaktion findet man bei $\delta = 2.71$ ppm. Im Laufe der Zeit nimmt allerdings die Intensität des Signals ab und es wird stark verbreitert. Wie in Abbildung 3.1.24 unten dargestellt entsteht im NMR-Röhrchen ein orangefarbener Feststoff und die grüne Lösung verblasst. Da das Produkt unlöslich in THF-d_8 ist, kann es mittels NMR nicht nachgewiesen werden. Bedingt durch die in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Syntheseschwierigkeiten und den damit einhergehenden geringen Ausbeuten von **1** wurden keine weiteren Reduktionsversuche unternommen um das Produkt weiter zu untersuchen.

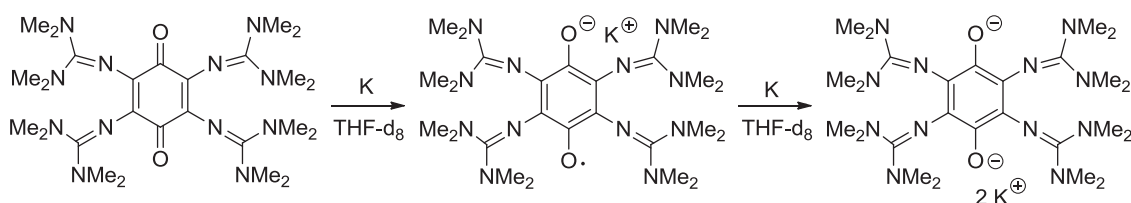


Abbildung 3.1.24. Reduktionsversuch mit Kalium. Unten: Foto des entstandenen orangenen Niederschlags.

3.1.5 Synthese und Charakterisierung der Cu-Komplexe

In Kapitel 2.2.3 wurde bereits auf die außergewöhnlich gute Fähigkeit der Guanidinliganden in verschiedenen Oxidationsstufen Komplexverbindungen zu bilden eingegangen. Kupfer-Komplexe stellten sich dabei als besonders interessant heraus. Das Vorliegen der Cu-ttmgb-Komplexe fast aller möglichen Kombinationen der Metall- bzw. Ligand-Oxidationsstufen bietet dazu eine hervorragende Vergleichsmöglichkeit. Weiterhin sind Chinone bekannt für ihr nicht-unschuldiges Verhalten als Liganden. Es wäre also möglich neue Komplexe oder sogar Koordinationspolymere mit ungewöhnlichen Eigenschaften zu erhalten. Daher wurden die Liganden **1** und **2** mit CuI umgesetzt. Durch die begrenzte Menge an Substanz konnten jedoch nur wenige Versuche durchgeführt werden.

3.1.5.1 [ttmgbc(CuI)(CuI₂)I]_n

In sehr kleinem Maßstab wurde Ligand **1** mit Kupfer(I)-iodid zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgte in absolutem CH₃CN unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Braunfärbung der Reaktionslösung zeigte eine erfolgreiche Umsetzung an, jedoch konnten nach Einengen der Lösung unter Schutzgas keine Kristalle erhalten werden. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man anhand der zahlreichen Singulets im Bereich zwischen $\delta = 2.6$ und 3.3 ppm das Vorliegen eines Produktgemischs. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels in einem Gläschen an Luft gelang es schließlich einige für die RSA geeignete Kristalle zu züchten. Abbildung 3.1.25 veranschaulicht die Molekülstruktur des entstandenen Produkts. Im Gegensatz zu dem erwarteten dinuklearen Komplex [I(CuI)₂] entstand bei der Kristallisation an Luft das eindimensionale Polymer [I(CuI)(CuI₂)I]_n, in welchem die Kupfer-Atome über eine Iodidbrücke verknüpft sind. Die strukturellen Daten (zusammengefasst in Tabelle 3.1.7) weisen auf einen zweifach oxidierten Liganden hin, an welchen Cu^I koordiniert ist. Eine Oxidation des Guanidins wurde durch die Aufbewahrung der Produktlösung an der Luft ermöglicht. Wie in Abbildung 3.1.25 ersichtlich ist das Polymer aus den Bausteinen I und II aufgebaut, welche zickzackartig angeordnet sind und annähernd gleiche Bindungsparameter besitzen. In Baustein I liegen sowohl die Imin-N-Atome als auch die Cu-Atome in der C₆-Ring-Ebene (Dieder-Winkel C3-C2-C1-N1 und C3-C1-N1-Cu1 von 177.4° – 179.6°), während in Baustein II die Cu-Atome leicht zu verschiedenen Seiten aus der Ebene herausragen (C16-C14-N7-Cu2 bzw. C16-C15-N10-Cu2 von 167,7° bzw. 171.6°). Die Cu-Atome sind mit Winkeln von 79.4° bzw. 82.2° zwischen den N-Cu-N/I-Cu-I-Ebenen nicht perfekt tetraedrisch koordiniert.

Sowohl in Baustein I als auch in II liegen ähnliche Bindungslängen und -winkel vor wie im zuvor synthetisierten oxidierten Guanidin [I]₂. So entspricht beispielsweise die verkürzte C_{Ring}-N_{Imin}-Bindung mit 129.5-133.3 pm und die verlängerte N_{Imin}-C_{Imin}-Bindung mit 138.3-138.9 pm klar den Verhältnissen im oxidierten [I]₂ (130.6 pm bzw. 136.6 pm im Mittel). Auch die C_{Ring}-C_{Ring}-Bindungen gleichen sich mit 145.3 – 147.0 pm aneinander an, wodurch das chinoide System im Ring verloren geht. Das Polymer repräsentiert die erste Koordinationsverbindung des Typs [Cu^I | I²⁺ | Cu^I].

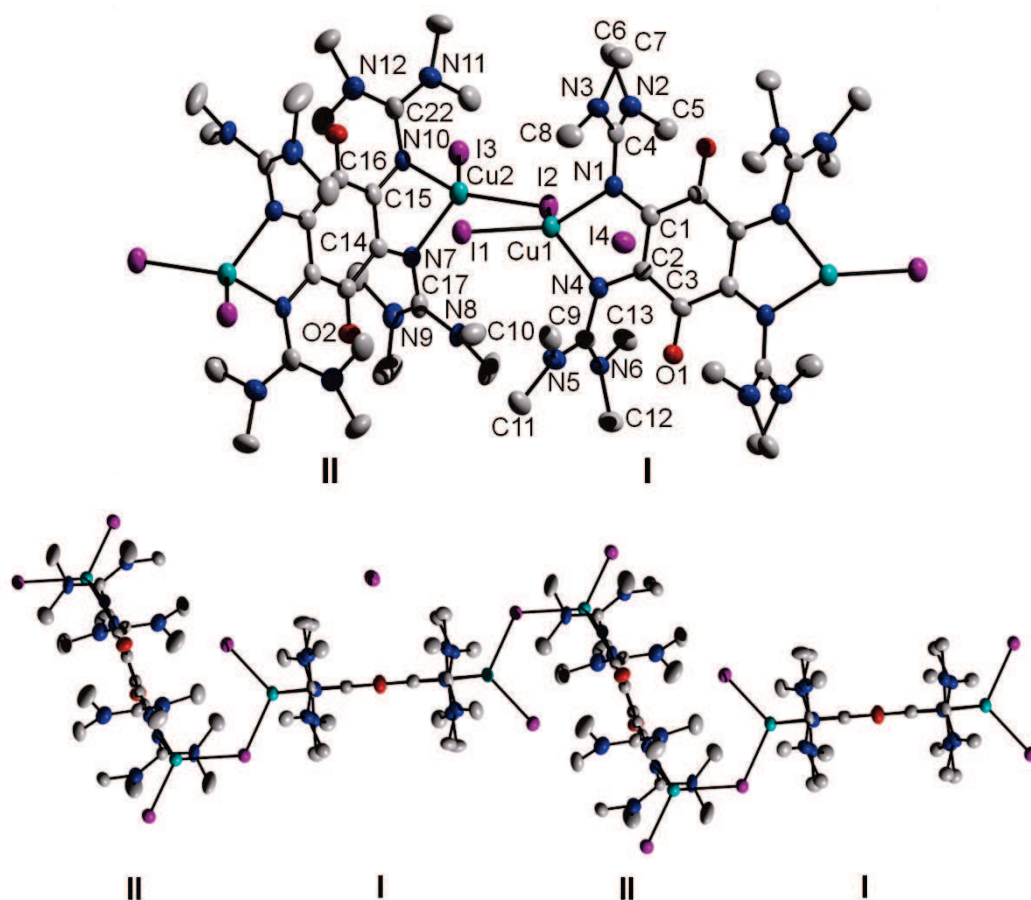


Abbildung 3.1.25. Teil des Polymers $[\text{ttmgbc}(\text{CuI})(\text{CuI}_2)]_n$ aus zwei Perspektiven. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.1.7. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $[\text{ttmgbc}(\text{CuI})(\text{CuI}_2)]_n$ (Einheit Å).

Bindungslängen / pm				Bindungswinkel / °	
O1-C3	123.7(8)	Cu1-I1	255.1(1)	N1-C1-C3	123.5(7)
C1-C2	145.8(10)	Cu1-I2	260.3(1)	N4-C2-C3	121.6(6)
C1-C3	145.3(9)	Cu1-N1	209.1(6)	C1-N1-C4	122.2(6)
C2-C3	147.0(10)	Cu1-N4	211.4(6)	C2-N4-C9	123.4(6)
N1-C1	129.5(9)	Cu2-I2	258.6(2)	N2-C4-N3	120.2(7)
N4-C2	133.4(9)	Cu2-I3	254.8(1)	N5-C9-N6	122.2(7)
N1-C4	138.8(9)	Cu2-N7	211.3(6)	N1-Cu1-N4	78.2(2)
N4-C9	138.3(9)	Cu2-N10	208.7(6)	N7-Cu2-N10	77.0(2)
N2-C4	133.1(9)	N1...N4	265.0(10)	I1-Cu1-I2	113.5(5)
N3-C4	133.9(9)			I2-Cu2-I3	116.0(1)
N5-C9	131.1(9)			C3-C2-C1-N1	177.8(7)
N6-C9	132.1(10)			C3-C1-C2-N4	179.2(7)

3.1.5.2 [tdmegbc(CuI)₂]

Der Ligand **2** wurde ebenfalls in absolutem Acetonitril unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss mit CuI umgesetzt. Die braune Lösung wurde hier über Nacht gerührt und der entstandene Niederschlag abgetrennt und charakterisiert.

Im EI⁺-MS-Spektrum sind der Molpeak [2(CuI)₂]⁺ sowie der einfach koordinierte Ligand [2(CuI)]⁺ erkennbar. Die Signale der Ethylen- bzw. Methylprotonen im ¹H-NMR sind mit $\delta = 3.52$ ppm und $\delta = 2.89$ ppm im Gegensatz zum freien Liganden **2** tieffeldverschoben, was eine erfolgreiche Koordination anzeigt. Auch im IR-Spektrum erkennt man die durch die Koordination bedingte Schwächung der C=N-Bindung, die sich in niedrigeren Wellenzahlen (1555 cm⁻¹) im Vergleich zum freien Liganden (1655 und 1597 cm⁻¹) äußert.

Legt man das Produkt in Dichlormethan gelöst in einer Kristallisationsbrücke unter Schutzgas vor und lässt langsam Ether hinein diffundieren, so erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Die Ergebnisse der RSA sind in Abbildung 3.1.26 und Tabelle 3.1.8 präsentiert.

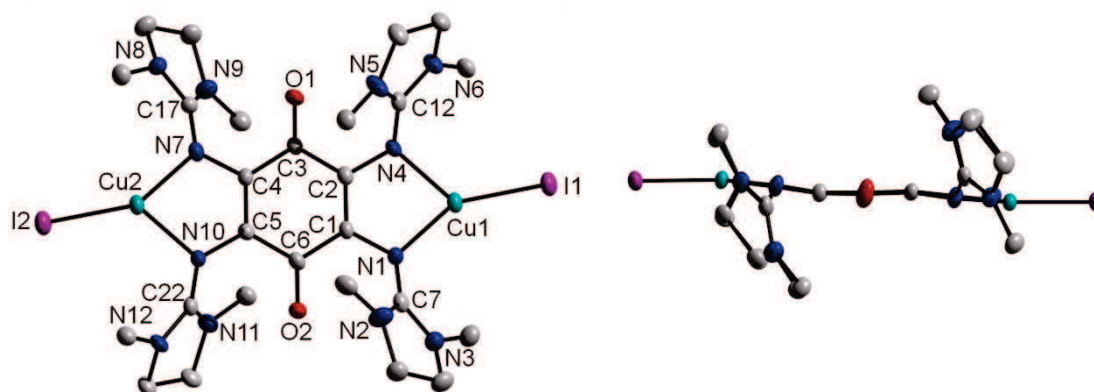


Abbildung 3.1.26. Molekülstruktur von [2(CuI)₂] senkrecht und parallel der Aromatenebene gesehen. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Im Gegensatz zur Reaktion von **1** mit CuI entstand hier tatsächlich der erwartete dinukleare Komplex [2(CuI)₂], was auf die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. Der Komplex ist der erste Vertreter des Typs [Cu^I|2|Cu^I], denn der

Tabelle 3.1.8. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von [2(CuI)₂].

	Bindungslängen / pm		Bindungswinkel / °		
O1-C3	121.7(5)	N2-C7	134.1(6)	N1-C1-C6	120.0(4)
O2-C6	123.8(5)	N3-C7	136.1(6)	N4-C2-C3	119.8(4)
C1-C2	136.1(6)	N5-C12	135.6(6)	C1-N1-C7	122.3(3)
C2-C3	149.1(6)	N6-C12	134.7(5)	C2-N4-C12	122.3(4)
C3-C4	147.3(6)	Cu1-I1	243.7(1)	N2-C7-N3	109.3(4)
C4-C5	136.8(6)	Cu2-I2	243.5(1)	N5-C12-N6	109.9(4)
C5-C6	148.7(6)	Cu1-N1	200.3(3)	N1-Cu1-N4	83.2(1)
C1-C6	148.4(6)	Cu1-N4	206.3(4)	N7-Cu2-N10	82.8(2)
N1-C1	139.8(5)	Cu2-N7	199.9(3)	N1-Cu1-I1	148.4(1)
N4-C2	138.7(5)	Cu2-N10	205.0(4)	N4-Cu1-I1	127.8(1)
N1-C7	133.3(5)	N1···N4	270.1(5)	C3-C2-C1-N1	171.7(4)
N4-C12	132.8(5)			C6-C1-C2-N4	-170.6(4)

Guanidinligand koordiniert in seiner neutralen Form an die Cu^I-Atome. Diese sind unregelmäßig trigonal planar von den Imin-N-Atomen und dem Iodoliganden umgeben. Die Summe der Winkel N1-Cu1-N4, N1-Cu1-I1 und N4-Cu1-I1 beträgt 359.4°. Die Imin-N-Atome sind wie die Cu-Atome leicht aus der C₆-Ring-Ebene herausgedreht und stehen in einer *cis*-Konformation zueinander. Anhand der Bindungslängen im Ring kann bestätigt werden, dass der Ligand in neutraler Form an die Cu-Atome koordiniert. Die C=C-Doppelbindungslängen (C1-C2, C4-C5) betragen 136.1 bzw. 136.8 pm, während die restlichen C-C-Bindungen (C2-C3, C3-C4, C5-C6, C1-C6) mit durchschnittlich 148 pm Einfachbindungscharakter besitzen. Die C_{Ring}-N_{Imin}-Bindungen (N1-C1, N4-C2) besitzen mit durchschnittlich 139 pm Einfachbindungscharakter. Die N_{Imin}-C_{Imin}-Bindungen (N1-C7, N4-C12) sind mit ca. 133 pm etwas länger als im neutralen Liganden **2**, was durch die Koordination ans Kupfer verursacht wird. Die Cu-I-Abstände betragen etwa 244 pm und sind damit etwas kürzer als die Cu-I-Bindungen im Polymer [ttmgbc(CuI)(CuI₂)I]_n (155.1 und 266.3 pm). Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie die Cu-I-Abstände im dinuklearen ttmgbc-Komplex [A(CuI)₂] (244.2 pm).^[10] Die Cu-N-Bindungen bewegen sich zwischen 199.9 und 206.3 pm. Im Vergleich dazu liegen die Bindungslängen in [ttmgbc(CuI)(CuI₂)I]_n bei 209.1 – 211.4 pm und in [A(CuI)₂] bei 201.6 pm. Der Bisswinkel N-Cu-N beträgt im Mittel 83°, im Polymer [ttmgbc(CuI)(CuI₂)I]_n ist er mit ca. 78° etwas kleiner. Der Bisswinkel des bekannten Komplexes [A(CuI)₂] beträgt ebenfalls 83°.

Bedingt durch die schwierige Ligandsynthese, bei der die Ausbeute von **1** aufgrund dessen Instabilität nicht auf ein lohnendes Niveau gesteigert werden konnte sowie durch

die diffizile Aufreinigung von **2**, konnten nur sehr wenige Umsetzungen und Untersuchungen vorgenommen werden. Trotz des vielversprechenden Ligandensystems, das elektronenziehende C=O-Gruppen mit elektronenreichen Guanidingruppen vereint, wurde daher von diesem Abstand genommen und ein weiteres, nicht weniger spannendes, Thema aufgegriffen, welches im nächsten Abschnitt vorgestellt und diskutiert wird.

3.2 Hexaguanidinyl-funktionalisiertes Triphenylen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den ersten zwei Vertretern der GFA-6, 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)triphenylen (htmg, **3**) und 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidinyl)triphenylen (hdmegt, **4**). Die Guanidinylgruppen am Triphenylen-Rückgrat erfüllen hierbei vier Aufgaben: Zum einen verschieben sie durch die Erhöhung der Elektronendonorkapazität des Aromaten das HOMO des Triphenylens zu höheren Energien, zum anderen erhöhen sie die Löslichkeit der Verbindungen. Daneben sollten sie eine Aggregation durch π -Stacking verhindern und sind außerdem durch ihre Imin-Stickstoffatome zur Koordination an Metalle befähigt. Es werden also interessante Eigenschaften der Verbindungen **3** und **4** hinsichtlich ihrer Redox- und Koordinationschemie erwartet, die dahingehend umfassend untersucht werden.

3.2.1 Synthese von htmgt und hdmegt

Die Vorstufe zu den Liganden htmgt (**3**) und hdmegt (**4**), 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylen-hexahydrochlorid, wurde nach literaturbekannten Vorschriften ausgehend von Triphenylen hergestellt.^[126, 127] Nachfolgendes Schema beschreibt die Synthese (Abbildung 3.2.1).

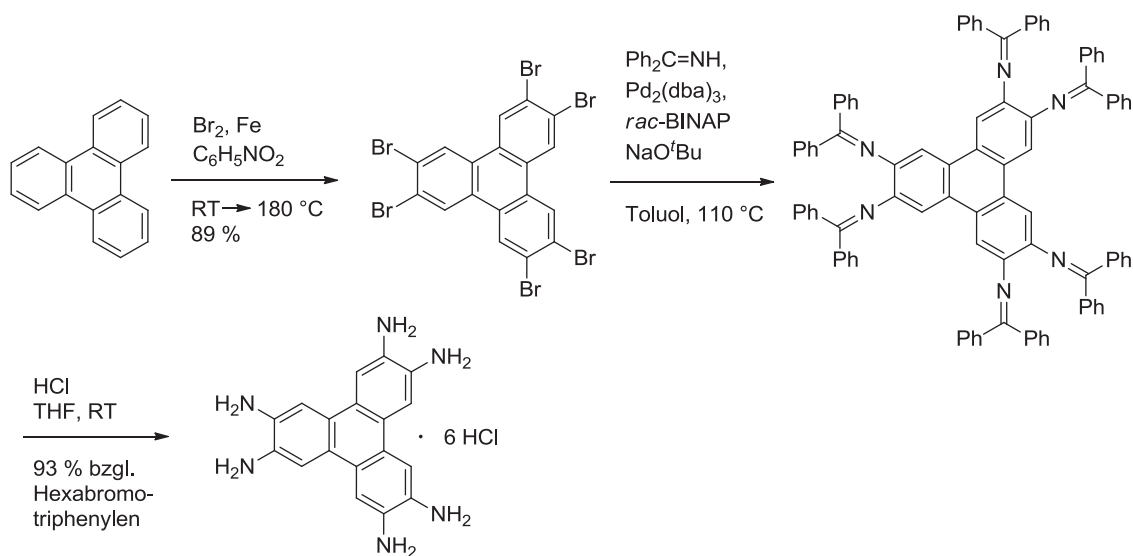


Abbildung 3.2.1. Synthese von 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylen-hexahydrochlorid.

Im ersten Schritt wurde das kommerziell erhältliche Triphenylen in einer Bromierung mit Hilfe von Eisenpulver als Katalysator mit einer Ausbeute von 89 % zum 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen umgesetzt.

Anschließend wurde dieses durch eine Buchwald-Hartwig-Kupplung sechsfach aminiert, indem es mit 24 mol% (4 mol% pro Br-Substituent) Tris(dibenzyliden-aceton)dipalladium(0), *rac*-BINAP und Benzophenonimin umgesetzt wurde. Trotz der Empfehlung in der Literatur^[127] das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem Essigester/Hexan-Gemisch (1:4) auf Kieselgel aufzureinigen erwies sich das als schwierig, da die Trennleistung dieses Systems nicht zufriedenstellend war. Auch andere Systeme wurden getestet, jedoch war die Ausbeute des gesäulten Produkts bei allen Versuchen sehr gering. Daher wurde das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt mit einem Überschuss an HCl in THF zum gewünschten 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylenhexahydrochlorid umgesetzt. Während hierbei entstehende Nebenprodukte in Lösung bleiben, fällt die gewünschte Substanz in der THF-Lösung als Hydrochlorid aus, welches bequem durch Filtration abgetrennt werden kann. Durch diese Methode konnte die Ausbeute des Produkts von 64 % (Literatur) auf 93 %, bezogen auf die in der zweiten Stufe eingesetzte Menge an 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen, gesteigert werden.

htmg (3)

2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)triphenylen (htmg, **3**) konnte durch Umsetzung von 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylenhexahydrochlorid mit aktiviertem Tetramethylharnstoff und Triethylamin als Hilfsbase erhalten werden (Abbildung 3.2.2).

Die Darstellung von 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid wurde durch Reaktion von *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff mit Oxalylchlorid realisiert. Das luft- und feuchtigkeitsempfindliche Vilsmeier-Salz wurde nach gründlichem Waschen mit absolutem Diethylether und Trocknen im Hochvakuum direkt weiter umgesetzt.

Hierfür wurde das aktivierte Harnstoffderivat in absolutem Acetonitril gelöst und bei 0 °C zu einer Suspension aus 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylenhexahydrochlorid und Triethylamin in Acetonitril zugetropft. Nach 4 h Rühren bei dieser Temperatur entstand eine rötlich braune Suspension. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der verbliebene Rückstand in 10 %iger HCl aufgenommen und danach mit 25 %iger NaOH deprotoniert. Um ein Verklumpen des Produkts beim Deprotonieren und somit lange Extraktionszeiten zu verhindern, wurde direkt vor der Zugabe der NaOH mit Toluol überschichtet und stark gerührt. Nach der Extraktion und

Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt in etwas Acetonitril gelöst, aus dem es innerhalb einiger Minuten in kleinen Kristallen ausfiel. Nach dem Trocknen konnte **3** hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 93 % (77 % über alle Stufen) erhalten werden. Der Ligand ist in vielen polaren und unpolaren Lösungsmitteln (z.B. H₂O, CH₃CN, CH₃OH, CH₂Cl₂, Diethylether, Toluol) sehr gut löslich und nicht sehr oxidationsempfindlich, sodass er kurze Zeit an Luft handhabbar ist. Allerdings sollte er, wenn man ihn als Feststoff länger lagern möchte, unter Argon aufbewahrt werden.

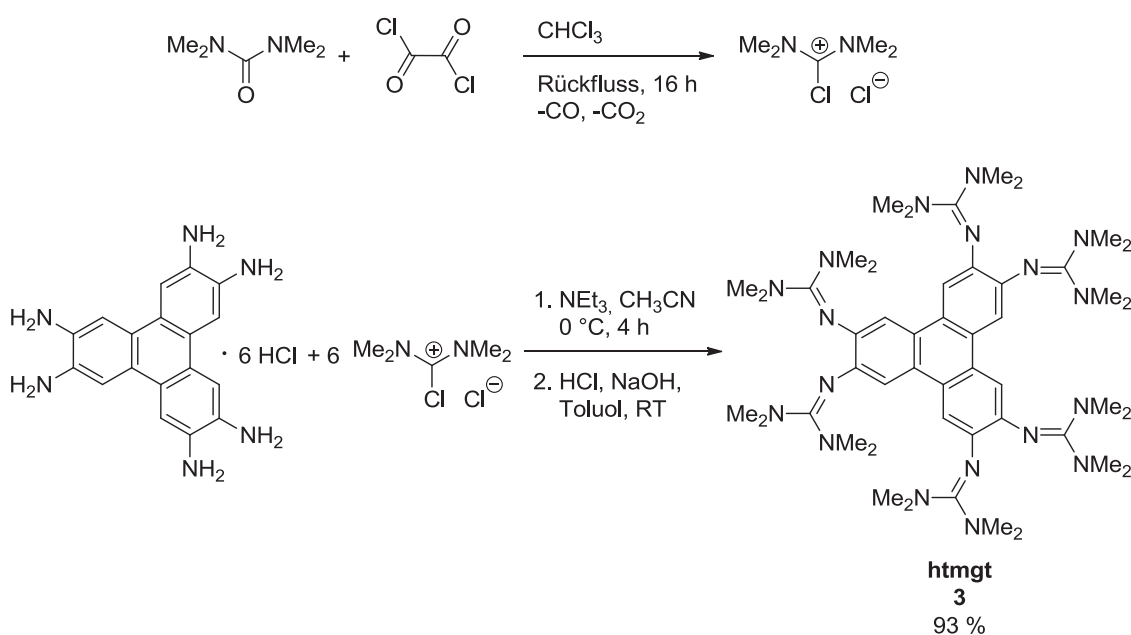


Abbildung 3.2.2. Synthese von htmgt.

Um drei Stufen der Ligandensynthese einzusparen (die Entschützung zum Amin, die Aktivierung des Harnstoffs und die anschließende Reaktion zum Liganden), wurde getestet, ob **3** auch direkt durch eine Buchwald-Hartwig-Kupplung aus 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen und *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin zugänglich ist (Abbildung 3.2.3). Die durchgeführten Syntheserversuche lehnten an Arbeiten von Evindar und Batey an, denen eine Palladium- bzw. Kupferkatalysierte intramolekulare Guanidinylierung gelang.^[128]

Die Synthesen wurden zum einen Pd-katalysiert analog der Umsetzung von 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen mit Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0), *rac*-BINAP und *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin durchgeführt, der andere Versuch erfolgte mit

Kupfer(I)-iodid, Phenanthrolin und *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin. Die Untersuchung der Reaktionsmischung lieferte leider keine Hinweise auf eine Umsetzung zu htmgt, es waren nur die Edukte nachweisbar. Daher wurde bei der Ligandensynthese der oben beschriebene Umweg in Kauf genommen, der durch seine hohen Ausbeuten durchaus Vorteile hat.

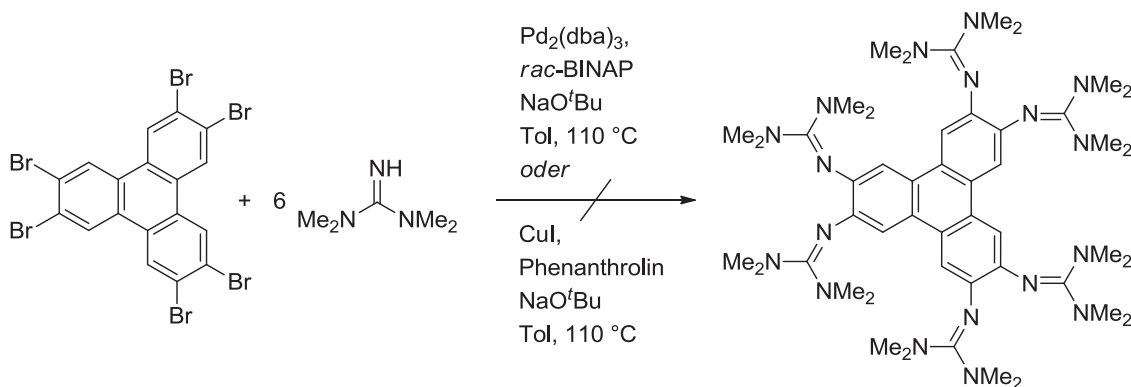


Abbildung 3.2.3. Versuche der direkten htmgt-Synthese 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen.

hdmeqt (4)

In Analogie zu tdmegbc (2), der sich als der stabilere der beiden Benzochinonliganden sowohl in der Handhabung als auch in den Reaktionen erwies, wurde der gehenkelte Ligand hdmeqt (4) mit je zwei verbrückten Methylgruppen pro Guanidin-Einheit synthetisiert (Abbildung 3.2.4).

1,3-Dimethylimidazolidin-2-on wurde analog zum Tetramethylharnstoff mit Oxalylchlorid aktiviert. Das entstandene (1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid wurde in Acetonitril gelöst und bei 0 °C mit 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylenhexahydrochlorid umgesetzt. Über einen Zeitraum von 4.5 h ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen um anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck zu entfernen. Nach Zugabe von 10 %iger HCl und Deprotonierung mit 25 %iger NaOH wurde das ausgefallene Produkt mit Acetonitril extrahiert und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Der Ligand hdmeqt (4) konnte in einer Ausbeute von 56 % (46 % über alle Stufen) als beige-brauner Feststoff erhalten werden. Die Löslichkeit von hdmeqt in diversen Lösungsmitteln ist, im Gegensatz zu htmgt, stark eingeschränkt. Einmal auskristallisiert ist 4 nur noch schwer in Acetonitril löslich, als bestes Lösungsmittel erwies sich CH₂Cl₂. Außerdem ist 4 sehr oxidationsempfindlich, weshalb es schnell aufgearbeitet sowie unter Argon und bei -18 °C gelagert werden sollte.

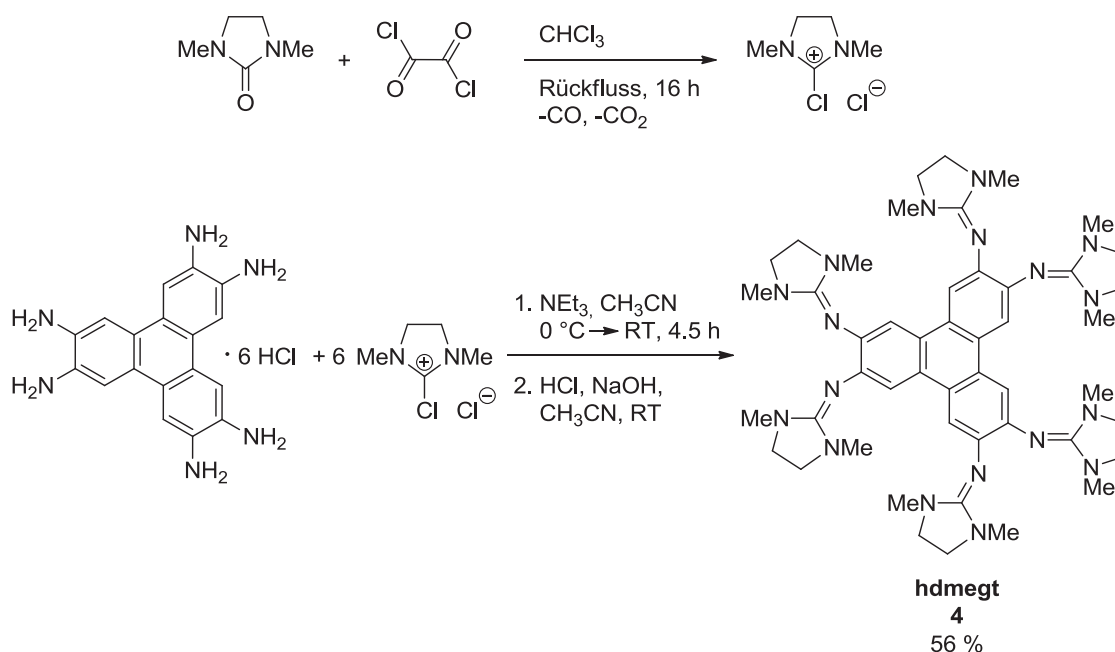


Abbildung 3.2.4. Synthese von hdmegt.

3.2.2 Charakterisierung

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt für htmgt (**3**) zwei Singulets bei $\delta = 7.37$ und $\delta = 2.71$ ppm, welche den Signalen der sechs aromatischen und der 72 Methylprotonen zugeordnet werden können. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man das Signal der quartären Guanidin-C-Atome bei $\delta = 158.17$ ppm, während die Signale der quartären Ring-C-Atome bei $\delta = 143.41$ ppm und $\delta = 123.47$ ppm erscheinen. Das Signal bei $\delta = 113.34$ ppm kann den aromatischen CH-Atomen zugeordnet werden, das Signal der Methylgruppen liegt bei $\delta = 39.15$ ppm. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte für **3** auch in CD_3CN und Benzol- d_6 (siehe Experimenteller Teil), um Vergleichsdaten für Reaktionen von **3** in diesen Lösungsmitteln zu erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal der aromatischen H-Atome von hdmegt (**4**) ist im Vergleich zu **3** leicht tieffeldverschoben ($\delta = 7.66$ ppm). Daneben treten zwei weitere Singulets bei $\delta = 3.25$ ppm (CH_2) und $\delta = 2.67$ ppm (CH_3) auf. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt das im Vergleich zu **3** leicht hochfeldverschobene Signal der quartären Guanidin-C-Atome bei $\delta = 154.59$ ppm, die Signale der quartären Ring-C-Atome befinden sich bei $\delta = 142.52$ und 124.22 ppm. Auch das ^{13}C -Signal der aromatischen CH-Gruppe ist mit $\delta = 115.16$ ppm

leicht tieffeldverschoben. Die Peaks der CH_2 - und CH_3 -Gruppen befinden sich bei $\delta = 49.13$ ppm und $\delta = 35.23$ ppm.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigten durch das Vorhandensein der Molpeaks bei $m/z = 907.6757$ (HR-FAB⁺, ber. 907.6753, [**3**+H]⁺) und $m/z = 895.57936$ (HR-ESI⁺, ber. 895.57961 [**4**+H]⁺) das Vorliegen der Liganden **3** und **4**.

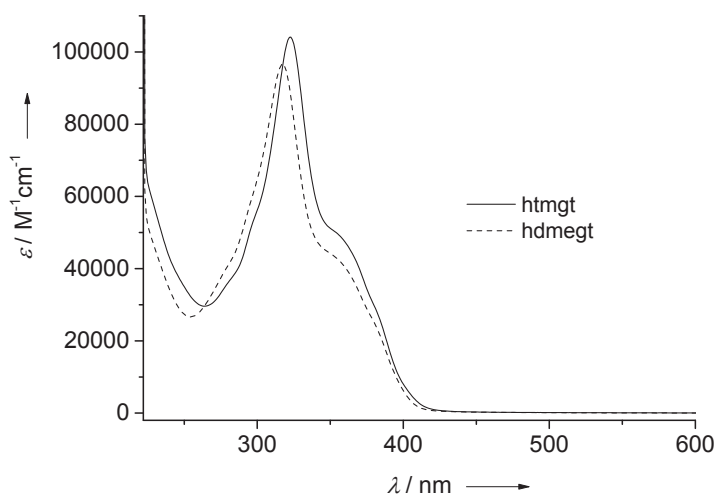


Abbildung 3.2.5. UV/Vis-Spektren von htmgt und hdmegt in CH_2Cl_2 .

Abbildung 3.2.5 zeigt die UV/Vis-Spektren der beiden Liganden in Dichlormethan. Es tritt eine sehr intensive Bande bei $\lambda = 323$ nm (**3**) mit einer Schulter auf, die für **4** leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist ($\lambda = 317$ nm). Im Fall von htmgt (**3**) war es möglich ein Spektrum in CH_3CN aufzunehmen, welches zusätzlich einen intensiven Anstieg der Absorption bei Wellenlängen unter 250 nm mit einer Schulter bei ca. 215 nm zeigt. Die Banden werden von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Triphenylen-Gerüsts sowie von $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen der in Konjugation dazu stehenden NMe_2 -Gruppen verursacht.

Die IR-Spektren zeigen die für Guanidine charakteristischen starken Banden der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung bei 1594 cm^{-1} (**3**) und 1650 cm^{-1} (**4**). Im Vergleich dazu treten diese Banden bei den Tetraguanidinliganden **A** und **B** bei 1597 bzw. 1644 cm^{-1} sowie im Fall von **1** und **2** bei 1597 bzw. 1655 cm^{-1} auf. Die C-H -Streckschwingungen weisen typischen Werten von 3053 , 2997 , 2926 , 2886 und 2804 cm^{-1} (**3**) sowie 3048 , 2933 , 2844 , 2794 cm^{-1} (**4**) auf. Zusätzlich kann man die Banden der symmetrischen Deformationsschwingung der

CH₃-Gruppen (1373 cm⁻¹ für **3** und 1391 cm⁻¹ für **4**), sowie *out-of-plane*-C-H-Deformations-schwingungen der isolierten Wasserstoffatome am Aromaten bei 874 cm⁻¹ (**3**) und 880 cm⁻¹ (**4**) finden.

Löst man beide Liganden als Rohprodukt in Acetonitril, fallen schon nach einigen Minuten sehr kleine Kristalle aus, die sich nur schlecht wieder in Acetonitril lösen. Leider konnten jedoch im Fall von **3** keine Kristalle gezüchtet werden, die sich als gut genug für eine Röntgenstrukturanalyse erwiesen, da **3** immer in Form langer dünner Nadeln auskristallisierte, welche nahezu keine Reflexe zeigten. Im Gegensatz dazu kristallisierte **4** in Form kleiner Würfel mit idealen Größenverhältnissen für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur ergab jedoch sehr schlechte *R*-Werte ($R_1 = 0.156$, $wR_2 = 0.399$), was auf die großen Auslenkungsfaktoren der äußeren C- und N-Atome und das Fehlen schwerer Atome zurückzuführen ist. Jeweils ein C-Atom in drei der sechs Ethylenbrücken ist fehlgeordnet, das Splitten weiterer Atome führte zu keiner Besserung, sondern brachte im Gegenteil noch mehr Probleme mit sich. Die maximale Restelektronendichte ist mit $0.76 \text{ e}/\text{Å}^3$ dagegen akzeptabel, ebenso der Goodness of fit (1.048). Aufgrund der schlechten Strukturdaten von **4** kann keine ausführliche Strukturdiskussion erfolgen, jedoch wurden die Geometrien beider Liganden mit Hilfe von DFT-Rechnungen optimiert. Die Berechnungen wurden mit einer Kombination aus dem B3LYP-Funktional und dem 6-311g**-Basissatz ausgehend von der Kristallstruktur von **4** sowie der Kristallstruktur des Hexahydrochlorids von **3** (siehe Abschnitt 3.1.3) durchgeführt. In Abbildung 3.2.6 und in Tabelle 3.2.1 sind die aus RSA und DFT-Rechnungen erhaltenen Molekülstrukturen und die wichtigsten Strukturparameter wiedergegeben. Tabelle 3.2.1 beinhaltet außerdem zum Vergleich die Bindungslängen des berechneten Triphenylenmoleküls.

Die Bindungslängen und -winkel sind hierbei repräsentativ für alle äquivalenten Bindungen und Winkel im ganzen Molekül. Lediglich bei den Daten aus der RSA gibt es Abweichungen der Abstände von bis zu 2 pm, was der mangelnden Güte der Struktur und der fehlenden Symmetrie geschuldet ist. Im Gegensatz dazu variieren die berechneten Bindungslängen der gleichartigen Bindungen nur um 0.2 pm (**4**) und um 0.9 pm (**3**).

Die C-C-Abstände im Triphenylen-Molekül gleichen den Werten von **3** und **4** sowohl in der experimentell bestimmten als auch in den berechneten Strukturen. Lediglich die C1-C2-Bindung der Guanidinverbindungen ist aufgrund der Substitution mit ca. 143 pm etwas länger als im Triphenylen-Molekül (139.9 pm). Wie im unsubstituierten Triphenylen kann das Grundgerüst der Liganden als drei durch Einfachbindungen (C4-C5) verknüpfte

Benzolringe aufgefasst werden. Die $C_{\text{Ring}}\text{-N}$ -Abstände (C1-N1) liegen mit 139.3 – 140.1 pm im Bereich einer $C_{\text{sp}^2}\text{-N}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindung, die in der Literatur mit 140 bis 148 pm angegeben wird.^[120] Die $C_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Imin}}$ -Bindungen (N1-C19) haben Werte von 127.7 – 128.5 pm, was einer $C_{\text{sp}^2}\text{-N}_{\text{sp}^2}$ -Doppelbindung entspricht (Lit.:123 – 129 pm). Die $C_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen (C19-N2, C19-N3) liegen im Bereich von C-N-Einfachbindungen (138.5 – 140.0 pm), die hier nicht aufgeführten $N_{\text{Amin}}\text{-C}_{\text{Methyl/Ethylen}}$ -Abstände entsprechen $N_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Einfachbindungen in aliphatischen Aminen (Lit.: 144 – 147 pm).^[129] Ähnliche Bindungsverhältnisse wurden auch im Tetraguanidinliganden **A** gefunden.^[8] Sowohl in der experimentell bestimmten als auch in der berechneten Struktur von **4** stehen die Guanidinylsubstituenten alternierend oberhalb und unterhalb der Aromatenebene. Die zugehörigen Diederwinkel unterscheiden sich allerdings stärker in der berechneten Struktur. Im Gegensatz dazu enthält **3** eine Spiegelebene, durch die sich zwei Guanidinyleinheiten eines Benzolrings auf der gleichen Seite befinden, während die Guanidinylreste

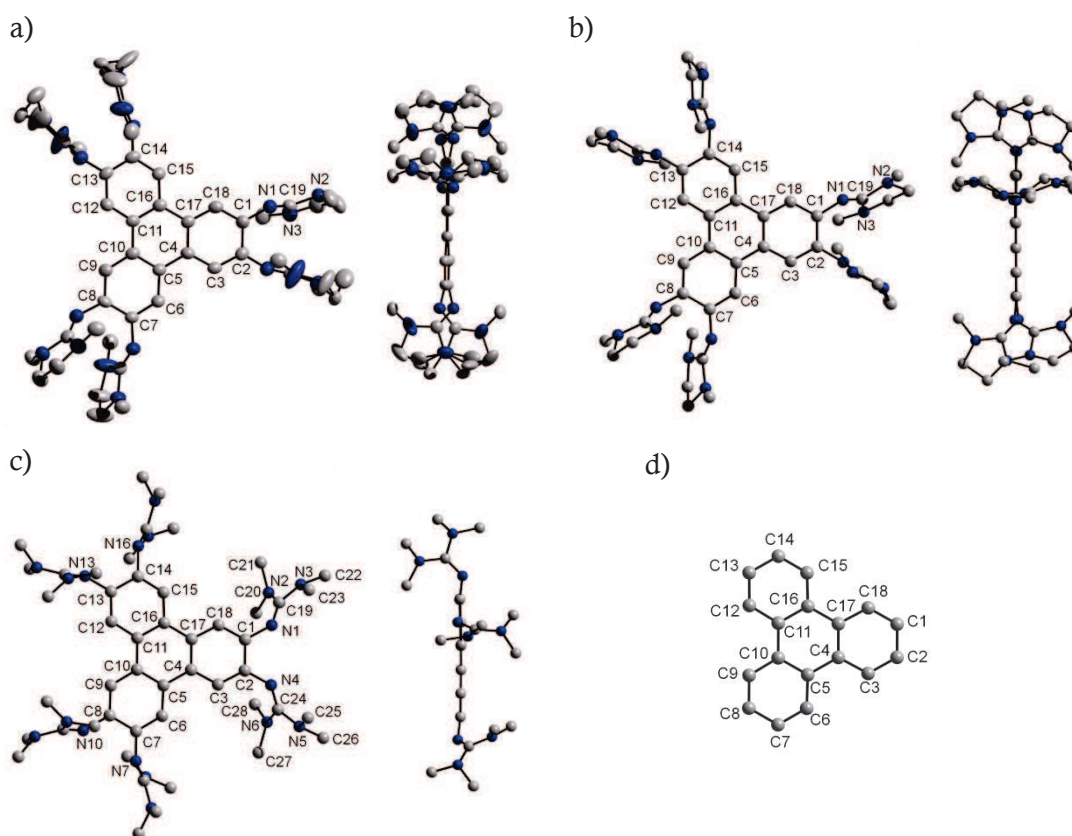


Abbildung 3.2.6. Molekülstrukturen von **3** und **4** senkrecht und parallel zur Aromatenebene gesehen. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffatome entfernt. a) Molekülstruktur von hdmegt (**4**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Optimierte Struktur von **4**, c) optimierte Struktur von **3** und d) optimierte Struktur von Triphenylen aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G**).

Tabelle 3.2.1. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **4** im Vergleich zu den aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G**) erhaltenen Werten für die optimierten Strukturen von **4** und **3**.

	Bindungslängen / pm			
	4 (exp.)	4 (theor.)	3 (theor.)	Triphenylen (theor.)
C1-C2	142.9(8)	142.5	142.8	139.9
C2-C3	138.4(9)	138.9	139.1	138.0
C3-C4	140.4(8)	140.8	140.9	141.2
C4-C5	147.2(8)	146.4	146.3	146.6
C4-C17	140.7(8)	141.8	141.8	141.9
N1-C1	139.3(8)	140.1	139.4	
N1-C19	127.9(8)	127.7	128.5	
N2-C19	138.5(8)	139.8	139.8	
N3-C19	139.7(8)	139.9	140.0	
	Bindungs- und Diederwinkel / °			
	4 (exp.)	4 (theor.)	3 (theor.)	
C1-N1-C19	125.3(6)	125.9	125.8	
N1-C19-N2	132.5(6)	131.8	127.9	
N2-C19-N3	121.2(6)	120.9	118.7	
C2-C1-N1-C19	61.4(10)	102.6	143.3	
C1-C2-N4-C24	73.4(10)	70.4	-143.5	
C3-C2-C1-N1	169.6(7)	176.8	173.5	

der zwei verbliebenen Benzolringe abwechselnd oberhalb und unterhalb der Aromatenebene liegen. Der Diederwinkel C3-C2-C1-N1 zeigt durch seine Abweichung von 180° an, dass die N_{imin}-Atome leicht aus der Triphenylen-Ebene herausragen.

3.2.3 Untersuchung der basischen Eigenschaften

Wie schon im Fall der Benzochinonliganden **1** und **2** in Kapitel 3.1.3 wurden auch die Hexaguanidine **3** und **4** eingehend hinsichtlich ihrer Basizität untersucht.

Durch Umsetzung von **3** mit sechs Äquivalenten HCl in Diethylether konnte das Rohprodukt [3H₆]Cl₆ in einer Ausbeute von 86 % erhalten werden, welches als weißer Feststoff aus der Diethylether-Lösung ausfiel. Das Produkt lässt sich aus einer CH₃CN-Lösung als Pentahydrat auskristallisieren. Setzt man den Liganden **4**, der unlöslich in Diethylether ist, in CH₃CN ebenfalls mit sechs Äquivalenten HCl in Diethylether um, entsteht eine braune Lösung. Nach Einengen des Lösungsmittels und Überschichten mit Diethylether konnten 49 % des reinen Produkts [4H₃]Cl₃ als Monohydrat in kristalliner

Form isoliert werden. Dass hier nur drei der sechs Guanidinylgruppen protoniert wurden kann mit der geringeren Basizität der Dimethylethylenguanidinylgruppe im Vergleich zur Tetramethylguanidinylgruppe erklärt werden.

In beiden Strukturen, dargestellt in Abbildung 3.2.7 und Abbildung 3.2.8, existieren Wasserstoffbrücken zwischen den Chlorid-Anionen und den Wasserstoffatomen der protonierten Imingruppen, darüber hinaus sind in $[3H_6]Cl_6$ die aromatischen Wasserstoffatome beteiligt. Die Seitenansicht verbildlicht das fast planare Ringsystem in beiden Strukturen. In $[4H_3]Cl_3$ ist jeweils eine der zwei *ortho*-stehenden Guanidinylgruppen protoniert, ohne jedoch eine Symmetrie aufzuweisen. Die Auswirkungen der Protonierung auf die Struktur sind insbesondere in der Änderung der Bindungsabstände der Guanidinylgruppen festzustellen (siehe Tabelle 3.2.2). Die strukturellen Unterschiede werden im Fall von $[4H_3]Cl_3$ anhand der Molekülstruktur des freien Liganden **4**, im Fall von $[3H_6]Cl_6$ im Vergleich zu den berechneten Strukturparametern von **3** diskutiert. Die Imin-Bindungen in $[3H_6]Cl_6$ betragen ca. 135 pm und verlängern sich um ca. 7 pm im Vergleich zur freien Base (128.5 pm), während die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen von durchschnittlich 140 pm im neutralen Liganden auf 133 pm in $[3H_6]Cl_6$ verkürzt werden. In $[4H_3]Cl_3$ sind die C=N-Bindungen der protonierten Guanidinyl-Einheiten im Durchschnitt nahezu um 4 pm länger als die der unprotonierten Gruppen. Diese sind jedoch um 2 pm länger als im freien Liganden. Die Abstände der C=N-Bindung variieren insgesamt von 129.2 pm bis 134.3 pm. Die den protonierten Guanidinylgruppen zugehörigen $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen sind mit ca. 134 pm leicht verkürzt im Vergleich zu denen der drei nicht protonierten Gruppen (etwa 136 pm). Die $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen der freien Base sind mit etwa 139 pm wie erwartet länger. Während alle $C_{\text{Ring}}-N_{\text{Imin}}$ -Bindungen in $[3H_6]Cl_6$ mit etwa 142 pm nahezu einheitlich in ihrer Länge sind (in der freien Base ca. 139 pm), variieren diese Bindungsabstände in $[4H_3]Cl_3$ von 139 pm (unprotonierte Gruppen) bis 143 pm in den protonierten Guanidinyl-Einheiten (freie Base ca. 139 pm). Diese Veränderungen sprechen für eine Delokalisierung der positiven Ladung über die protonierten Guanidinyl-Einheiten. Betrachtet man die in Tabelle 3.2.2 aufgeführten Diederwinkel so erkennt man, dass die Imin-N-Atome mit 175° bis 177° nahezu in der durch den Triphenylenring aufgespannten Ebene liegen.

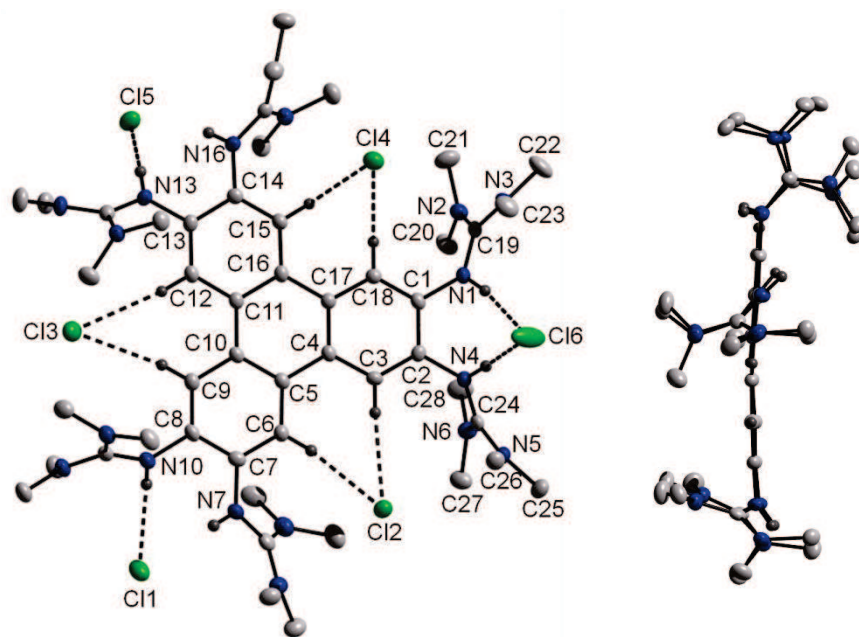


Abbildung 3.2.7. Molekülstruktur von $[3H_6]Cl_6 \cdot 5H_2O$. a) Senkrecht zur Aromatenebene. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen und die H_2O -Moleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt. b) Parallel zur Aromatenebene. Ansicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen sowie Chlorid-Anionen und H_2O -Moleküle. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

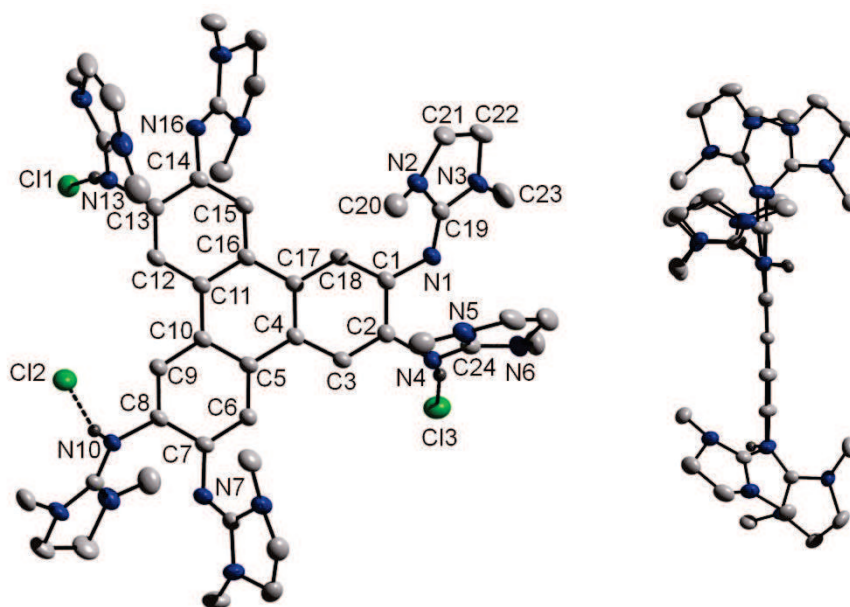


Abbildung 3.2.8. Molekülstruktur von $[4H_3]Cl_3 \cdot H_2O \cdot CH_3CN$. a) Senkrecht zur Aromatenebene. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen und das H_2O bzw. CH_3CN -Molekül wurden zur besseren Übersicht entfernt. b) Parallel zur Aromatenebene. Ansicht ohne Wasserstoffatome der Methylgruppen sowie das H_2O bzw. CH_3CN -Molekül und Chlorid-Anionen. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.2.2. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von $[3H_6]Cl_6 \cdot 5 H_2O$ im Vergleich zu $[4H_3]Cl_3 \cdot H_2O \cdot CH_3CN$.

	Bindungslängen / pm				
	$[3H_6]Cl_6$	$[4H_3]Cl_3$		$[3H_6]Cl_6$	$[4H_3]Cl_3$
C1-C2	141.1(3)	141.6(2)	C16-C17	147.0(3)	147.3(2)
C2-C3	138.0(3)	137.3(2)	C17-C18	140.9(3)	140.1(2)
C3-C4	140.8(3)	140.2(2)	C18-C1	137.7(3)	139.3(2)
C4-C5	146.8(3)	146.7(2)	C4-C17	141.4(3)	141.4(2)
C5-C6	140.8(3)	140.9(2)	C5-C10	141.5(3)	141.3(2)
C6-C7	138.5(3)	138.7(2)	C11-C16	141.4(3)	141.3(2)
C7-C8	140.9(3)	142.0(2)	N1-C1	142.5(3)	138.9(2)
C8-C9	137.4(3)	136.6(2)	N1-C19	135.8(3)	131.1(2)
C9-C10	140.6(3)	140.7(2)	N2-C19	133.4(3)	137.0(2)
C10-C11	146.5(3)	146.0(2)	N3-C19	133.3(3)	135.4(2)
C11-C12	141.0(3)	141.1(2)	N4-C2	142.3(2)	143.4(2)
C12-C13	137.7(3)	136.9(2)	N4-C24	135.3(3)	134.3(2)
C13-C14	140.3(3)	140.7(2)	N5-C24	133.9(3)	133.1(2)
C14-C15	138.4(3)	138.4(2)	N6-C24	133.1(3)	134.3(2)
C15-C16	140.6(3)	140.5(2)	N1...N4	276.2(3)- 281.0(2)	274.9(2)- 282.8(2)
Bindungs- und Diederwinkel / °					
	$[3H_6]Cl_6$	$[4H_3]Cl_3$			
C1-N1-C19	126.8(2)	124.3(2)			
N1-C19-N2	117.7(2)	130.2(2)			
N2-C19-N3	121.7(2)	120.5(2)			
C2-C1-N1-C19	-151.0(2)	-154.4(2)			
C1-C2-N4-C24	147.2(2)	47.0(2)			
C3-C2-C1-N1	-176.9(2)	-174.7(2)			
C18-C1-C2-N4	176.9(2)	176.0(2)			

Auch im 1H -NMR-Spektrum, aufgenommen in CD_3CN , sind die Effekte der Protonierung klar erkennbar. Das Signal der 72 Methyl-Protonen in $[3H_6]Cl_6$ erfährt eine deutliche Tieffeldverschiebung von $\delta = 2.69$ ppm im neutralen Liganden zu $\delta = 3.10$ ppm. Das Signal der sechs aromatischen Protonen verschiebt sich von $\delta = 7.31$ ppm zu $\delta = 8.38$ ppm. Zusätzlich zu diesen Signalen wird ein neuer Peak bei $\delta = 11.31$ ppm sichtbar, der den sechs *NH*-Protonen zugeordnet werden kann. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind Änderungen ersichtlich. Die Signale der quartären Ring-C-Atome befinden sich bei $\delta = 131.93$ ppm (144.79 ppm in **3**) und $\delta = 128.49$ ppm (124.48 ppm in **3**). Das

Spektrum zeigt auch das im Vergleich zu **3** ($\delta = 114.20$ ppm) leicht tieffeldverschobene Signal der aromatischen CH-Gruppe bei $\delta = 119.56$ ppm, die Signale der quartären Guanidin-C-Atome sowie der Methylgruppen verändern sich nicht signifikant. Die NMR-Spektren von $[4H_3]Cl_3$ und **4** lassen sich nicht eindeutig vergleichen, da sie aufgrund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessen wurden. $[4H_3]Cl_3$ wurde in CD_3CN aufgenommen, das Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 . Der Trend der chemischen Verschiebungen der Signale ist aber auch hier klar erkennbar: Die Signale im 1H -NMR-Spektrum erfahren eine Tieffeld-Verschiebung. Sie erscheinen bei $\delta = 8.16$ ppm (H_{arom}), $\delta = 3.41$ ppm (CH_2) und $\delta = 2.71$ ppm (CH_3). Zusätzlich ist das neue, sehr breite Signal der drei NH-Protonen bei $\delta = 10.92$ ppm erkennbar.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigten durch das Vorhandensein der Signale der mono- und diprotonierten Liganden bei $m/z = 907.67279$ und 454.34018 (HR-ESI⁺, ber. 907.67296 , $[htmgt+H]^+$ bzw. 454.34067 $[htmgt+2H]^{2+}$) sowie bei $m/z = 895.58043$ und 448.29340 (HR-ESI⁺, ber. 895.57961 $[hdmeqt+H]^+$ bzw. 448.29317 $[hdmeqt+2H]^{2+}$) das Vorliegen der Liganden **3** und **4**. Durch die Wahl der Methode lässt sich jedoch nicht die genaue Anzahl der an die Liganden gebundenen Protonen ermitteln, denn auch freie Basen werden durch ESI⁺ protoniert, und die Anzahl der übertragenen Protonen kann variieren.

Das UV/Vis-Spektrum von $[3H_6]Cl_6$ in Acetonitril zeigt eine Schulter bei ca. 332 nm (ca. 356 nm im freien Liganden **3**) sowie eine sehr intensive Bande bei 303 nm (322 nm in **3**). Zusätzlich ist eine schwache Bande bei 243 nm erkennbar. Im Vergleich dazu sind die Signale der Verbindung $[4H_3]Cl_3$ rotverschoben und treten bei ca. 352 nm (Schulter) und 315 nm auf. Das dritte Signal liegt unter dem Anstieg, der zwischen 260 und 200 nm erfolgt, und ist nur als sehr schwache Schulter sichtbar. Auch hier kann kein Vergleich zur freien Base angestellt werden, da ihr UV/Vis-Spektrum aufgrund der schlechten Löslichkeit von **4** in Dichlormethan aufgenommen wurde.

Die IR-Spektren von $[3H_6]Cl_6$ und $[4H_3]Cl_3$ zeigen breite Banden bei 3454 bzw. 3453 cm^{-1} , die von den N_{imin} -H-Valenzschwingungen verursacht werden. Die charakteristischen Banden der C=N-Streckschwingung befinden sich bei 1637 und 1551 cm^{-1} ($[3H_6]Cl_6$) bzw. bei 1632 und 1585 cm^{-1} ($[4H_3]Cl_3$).

Auch im Fall von htmgt und hdmeqt sollte sich die experimentelle Bestimmung der Säurekonstanten aufgrund schlecht aufgelöster Protonierungsschritte als problematisch herausstellen.^[8,73,83] Daher wurde die Basizität der Verbindungen **3** und **4** unter

Zuhilfenahme quantenchemischer Rechnungen untersucht und die von Maksić et al.^[123] erstellte empirische Formel (Gleichung 3.1) wie schon in Kapitel 3.1.3 angewandt:

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

Die Resultate für **3** und **4** sind in Tabelle 3.2.3 zusammengefasst. Der theoretisch bestimmte pK_{BH^+} -Wert in Acetonitril von **3** beträgt 25.0, **4** weist einen etwas niedrigeren pK_{BH^+} -Wert von 21.3 auf. Im Vergleich dazu beträgt der berechnete pK_{BH^+} -Wert für ttmg**B** (**A**) 25.3 und liegt somit in derselben Größenordnung. **B** hat einen im Vergleich zu **4** etwas größeren pK_{BH^+} -Wert von 23.8.^[83] Die zwei zusätzlichen Guanidinylgruppen der Triphenylenliganden führen also durch ihre räumliche Trennung nicht zu einer Erhöhung des pK_{BH^+} -Werts verglichen mit den GFA-4. Die Ergebnisse der Rechnungen spiegeln zudem die Resultate der Protonierungsexperimente wider, in denen **4** aufgrund der Dimethylethylguanidinylgruppe die geringere Basizität besitzt.

Tabelle 3.2.3. Berechnete Energiewerte (B3LYP/6-311+g**//B3LYP/6-311g**) und daraus ermittelte pK_{BH^+} -Werte.

Molekül	E_{el} Hartree	$ZPVE$ Hartree	PA kcal/mol	pK_{BH^+}
htmgt	-2862.2446	1.2406	292.23	25.0
htmgtH ⁺	-2862.6957	1.2561		
hdmegt	-2855.0733	1.1195	284.73	21.3
hdmegtH ⁺	-2855.5136	1.1336		

3.2.4 Redoxverhalten

Aufgrund des Vorhandenseins von sechs Guanidinylgruppen sollte es bei **3** und **4** in Analogie zu ttmg**n** (**C**), welches sich zum Di- und Tetrakation oxidieren lässt, prinzipiell möglich sein bis zu sechs Elektronen zu entfernen. In Abbildung 3.2.9 ist dies am Beispiel von **3** veranschaulicht, wobei im Fall von **3**²⁺ und **3**⁴⁺ jeweils eine der drei bzw. zwei möglichen mesomeren Grenzstrukturen dargestellt ist.

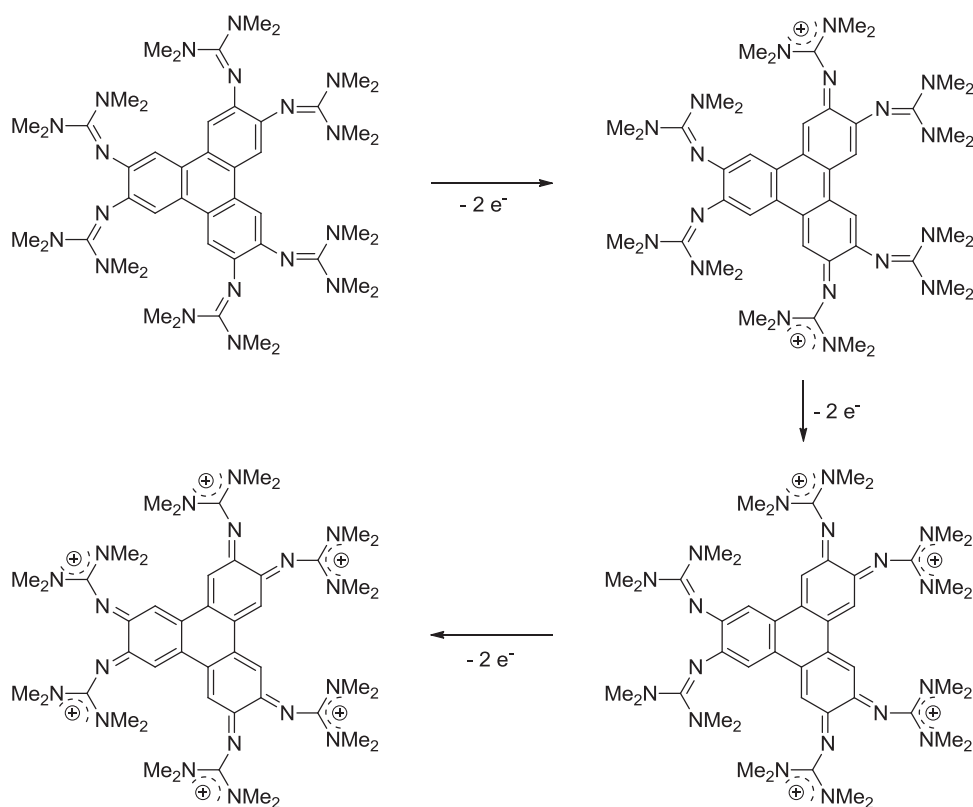


Abbildung 3.2.9. Lewis-Formeln von htmgt (3) und dessen oxidierten Formen 3²⁺, 3⁴⁺ und 3⁶⁺.

3.2.4.1 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammogramme von htmgt und hdmegt wurden in einer 10⁻³ M Dichlormethanolösung mit 0.1 M [*n*-Bu₄N][PF₆] als Leitsalz aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit einer Glaskohlenstoffelektrode (GCE) als Arbeitselektrode, einem Platinblech als Gegenelektrode, und einer Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode. Die Spektren wurden intern auf das System Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc⁺) referenziert.

In Abbildung 3.2.10 sind die Zyklovoltammogramme von 3 und 4 dargestellt. Beide Liganden zeigen ein sehr ähnliches Redoxverhalten und weisen jeweils drei reversible Oxidationsvorgänge auf. Bei allen Übergängen handelt es sich um Zweielektronenübergänge. In beiden Fällen sind Unregelmäßigkeiten in Form von Schultern zwischen der zweiten und dritten Bande zu beobachten, was darauf hindeutet, dass diese Signale evtl. durch verschiedene Lösungsmittel- oder Leitsalz-Systeme in Eielektronenübergänge aufgespalten werden könnten. Die Differenz zwischen E_{ox} und E_{red} des ersten Zweielektronenübergangs von 3 und 4 ist relativ groß, was auf signifikante strukturelle Unterschiede zwischen der neutralen und der dikationischen Spezies hinweisen könnte. Die Halbstufenpotentiale liegen im Fall von 3 bei E_{1/2} = -0.39 V, 0.02 V und

0.38 V. Der erste Übergang von **4** liegt mit $E_{1/2} = -0.40$ V bei leicht niedrigeren Potentialen. Derselbe Trend wurde auch bei **A** und **B** beobachtet. Die weiteren Übergänge liegen mit $E_{1/2} = 0.03$ V und 0.43 V bei etwas höheren Potentialen. Im Vergleich dazu tritt der erste Oxidationsübergang von **A** und **B**, ebenfalls ein Zweielektronenübergang, bei deutlich niedrigeren Potentialen von $E_{1/2} = -0.76$ V bzw. $E_{1/2} = -0.79$ V auf.^[81] Die Triphenylenliganden können somit als schlechtere Elektronendonoren als die GFA-4 mit Benzol-Rückgrat angesehen werden. Da sie formal als durch Einfachbindungen verbundene Bisguanidinverbindungen angesehen werden können, wurde zusätzlich ein CV von btmgb (**E**) aufgenommen und mit den vorher gesammelten Daten verglichen. Abbildung 3.2.11 vergleicht die Spektren der verschiedenen Liganden **3**, **A** und **E**. Tabelle 3.2.4 veranschaulicht zudem die Halbstufenpotentiale des jeweils ersten Zweielektronenübergangs in aufsteigender Reihenfolge. Die Systeme mit verbrückten Guanidinylgruppen sind stärkere Elektronendonoren als ihre Methyl-Analoga. Außerdem liegt das Potential der Triphenylenverbindungen zwischen denen der Tetraguanidin- und Bisguanidinliganden, dabei ähnelt es mehr dem Potential der Bisguanidinverbindung btmgb. Eine Beschreibung der Triphenylenliganden als durch Einfachbindungen verknüpfte Bisguanidin-Einheiten kann also durchaus in Betracht gezogen werden.

Die Zyklovoltammogramme von **3** und **4** wurden außerdem bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen (Abbildung 3.2.10 b) und c)). Dabei verschieben sich die Oxidationssignale bei größerer Vorschubgeschwindigkeit leicht zu höheren Werten, während die Reduktionssignale leicht zu niedrigeren Werten verschoben werden. Dies deutet auf quasireversible Übergänge hin, bei denen die Geschwindigkeit des an der Elektrode stattfindenden heterogenen Ladungstransfers in der Größenordnung der Massentransportgeschwindigkeit liegt. Während Ligand **3** im Verlauf der Messungen weitgehend stabil bleibt, kann bei Verbindung **4** eine Zersetzung beobachtet werden. Dies äußert sich darin, dass mit jeder weiteren Aufnahme die Reduktionspeaks abnehmen, bis sie ganz verschwunden sind. Dieses Verhalten spiegelt auch die wesentlich größere Stabilität von **3** im Gegensatz zu **4** bei der Handhabung im Labor wie beispielsweise bei der Synthese oder bei Umsetzungen wider und ist der wesentliche Grund für die begrenzte Anzahl an Reaktionen, die mit **4** durchgeführt werden konnten.

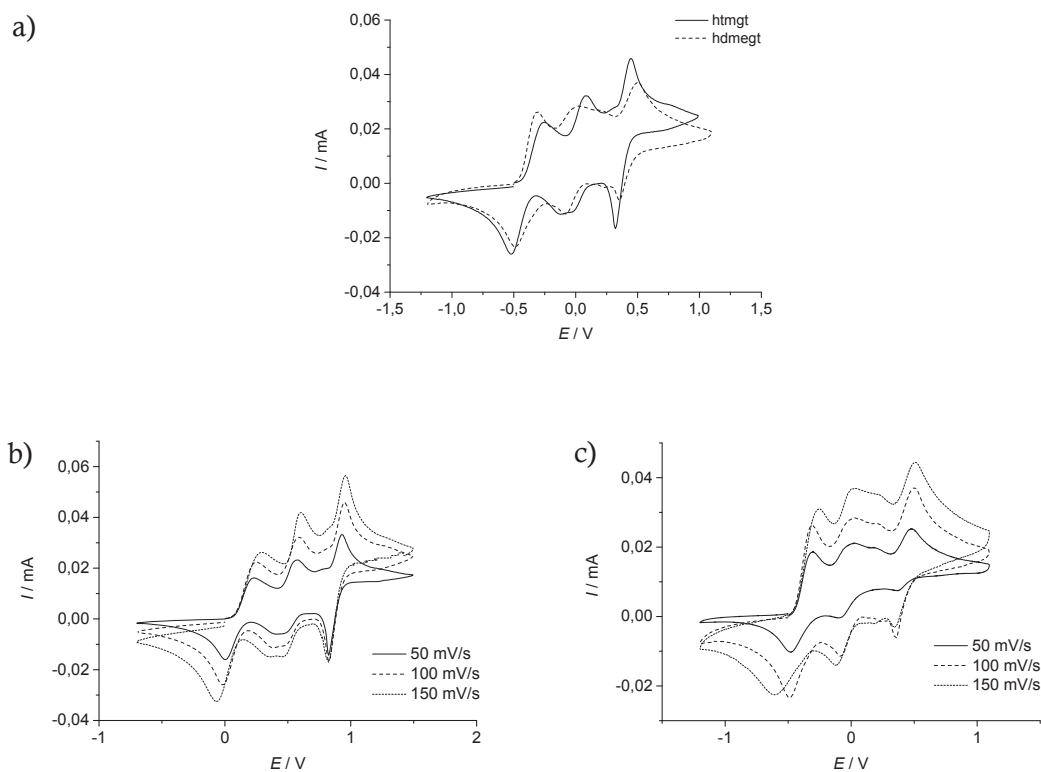


Abbildung 3.2.10. a) Zyklovoltammogramm von **3** und **4** in Dichlormethan ($[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, auf Fc/Fc⁺ referenziert). b) Zyklovoltammogramm von **3** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten und c) Zyklovoltammogramm von **4** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

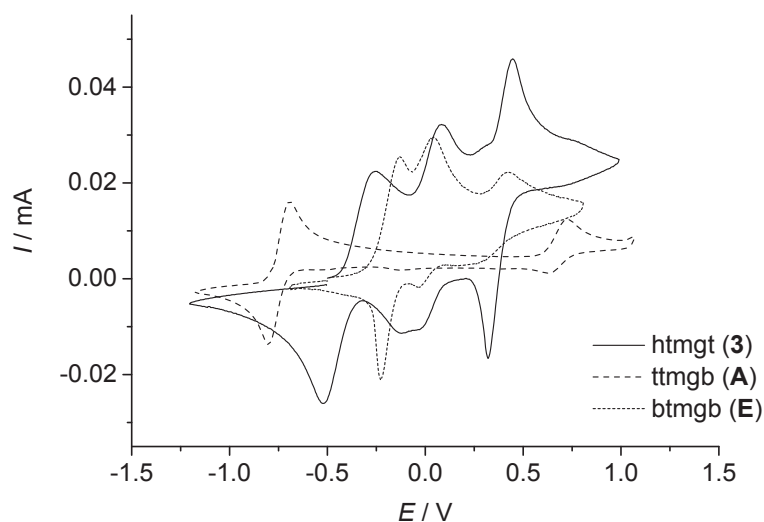


Abbildung 3.2.11. Zyklovoltammogramm des Hexaguanidins htmgt (**3**) im Vergleich zum Tetraguanidin ttmgb (**A**) und Bisguanidin btmgb (**E**) in Dichlormethan ($[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, auf Fc/Fc⁺ referenziert).

Tabelle 3.2.4. Halbstufenpotentiale des ersten Zweielektronenübergangs der verschiedenen Guanidinliganden nach aufsteigendem Potential geordnet.

Ligand	$E_{1/2}(1)$ / V
tdmegb (B)	-0.79
ttmgb (A)	-0.75
hdmegb (4)	-0.40
htmgt (3)	-0.39
btmgb (E)	-0.18

3.2.4.2 Umsetzung mit Oxidationsmitteln

Verbindung **3** wurde mit verschiedenen Äquivalenten diverser Oxidationsmittel umgesetzt. Die Reaktion mit Iod in Acetonitril resultierte in einer sofortigen Blaufärbung der Lösung. Im Massenspektrum konnte unter anderem der zweifach protonierte Ligand mit zwei Iodidionen identifiziert werden. Führt man die Reaktion in Toluol durch fällt nach Iod-Zugabe sofort ein schwarzer Feststoff aus, der nicht weiter identifiziert werden konnte. Bei der Reaktion mit Brom in Acetonitril entstand eine violette Lösung und es konnte durch Massenspektrometrie eine Bromierung des Liganden beobachtet werden. Auch die Reaktion mit TCNQ in Acetonitril bzw. Toluol führte zu einer Verfärbung der Lösung bzw. zum Entstehen eines schwarzen Niederschlags, jedoch konnte weder im ESI⁺- noch im ESI⁻-Spektrum ein Produkt ausgemacht werden. Die NMR-Spektren aller Rohprodukte wiesen sehr viele nicht definierbare Signale auf, so dass angenommen werden musste, dass ein Produktgemisch entstand. Außerdem wurde die Oxidation mit AgPF₆ in Dichlormethan durchgeführt, wobei ein graugrüner Niederschlag entstand und im NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der Signale der Methylprotonen auftrat. Die Farbänderung bei allen Reaktionen spricht für eine stattgefundene Oxidation mit einer damit einhergehenden Aufhebung des aromatischen Systems. Leider stellten sich die oxidierten Spezies als höchst instabil heraus, weshalb die Produktgemische nicht aufgetrennt werden konnten und alle Kristallisationsansätze scheiterten. Daher wurden die Strukturen und Energien von **3**, **3**²⁺, **3**⁴⁺ und **3**⁶⁺ mit DFT-Methoden berechnet, worauf der nächste Abschnitt näher eingeht.

3.2.4.3 Theoretische Untersuchungen

Zunächst wurde aus den Resultaten der Geometrieoptimierung (B3LYP/6-311g**) von **3** und **4** die Lage der Grenzorbitale ermittelt. Tabelle 3.2.5 listet die berechneten Energiewerte der Grenzorbitale der beiden Liganden im Vergleich zum unsubstituierten Triphenylen auf. Das HOMO von **3** liegt um 0.17 eV niedriger als das von **4**. Die Neigung

zu Elektronenabgabe ist also wie schon in Abschnitt 3.1.4.1 festgestellt bei den Liganden mit verbrückten Endgruppen stärker ausgeprägt. Diese Ergebnisse stimmen mit den experimentell erhaltenen Daten aus dem CV überein.

Tabelle 3.2.5. Berechnete Grenzorbitalenergien von **3** und **4** im Vergleich zu Triphenylen.

Molekül	E_{HOMO} eV	E_{LUMO} eV	ΔE eV
htmgt (3)	-4.26	-0.21	4.05
hdmegt (4)	-4.09	0.07	4.16
Triphenylen	-6.03	-1.36	4.67

In Abbildung 3.2.12 sind die Grenzorbitale von **3** und **4** sowie Triphenylen visualisiert. Die HOMOs und LUMOs der Liganden gleichen sich jeweils sehr. Sie sind überwiegend am C₁₈-Ring und minimal an den Imin-Stickstoffatomen lokalisiert und ähneln damit denen des unsubstituierten Triphenylens. Die Substitution am Ringsystem durch die Guanidinygruppen bewirkt zum einen eine signifikante Erhöhung der HOMO- und LUMO-Energien, zum anderen verringert sich der Abstand zwischen den Grenzorbitalen. Vergleicht man die Energien der HOMOs, die als Elektronendonoren fungieren, der Liganden **3** und **4** mit denen des Bisguanidins **E** und der Tetraguanidine **A** und **B**, so ergibt sich folgende Abstufung der Elektronendonorstärke: tdmegb (**B**, -3.96 eV) > hdmegt (**4**, -4.09 eV) > ttmgb (**A**, -4.12 eV) > htmgt (**3**, -4.26 eV) > btmgb (**E**, -4.93 eV). In dieser Reihe stellen sich die Liganden mit verbrückten Endgruppen als die besten Elektronendonoren heraus, während das Bisguanidin die schwächste Elektronendonoreverbindung ist. Im Gegensatz zu den experimentell erhaltenen Resultaten, in denen die GFA-4 und GFA-6 mit demselben aromatischen Kern nahezu gleiche Halbstufenpotentiale aufweisen, scheint bei der Betrachtung der HOMO-Energien der Einfluss der Guanidin-Endgruppen eine größere Rolle zu spielen.

Die Elektronendonorstärke der Liganden **3** und **4** wurde darüber hinaus durch Vergleich der Änderung der freien Enthalpie in Elektronenübertragungsreaktionen bestimmt. Hierfür wurden Frequenzanalysen auf B3LYP/6-311g**-Niveau durchgeführt und wie in Abschnitt 3.1.4.1 Tetraazafulvalen als Referenzsystem gewählt (vgl. Abbildung 3.1.18).^[124] Die berechneten ΔG^0 -Werte für die Gasphasenreaktion betragen $\Delta G^0 = -61.0$ kJ/mol (**3**) und $\Delta G^0 = -96.1$ kJ/mol (**4**). Im Vergleich dazu liegen die Werte

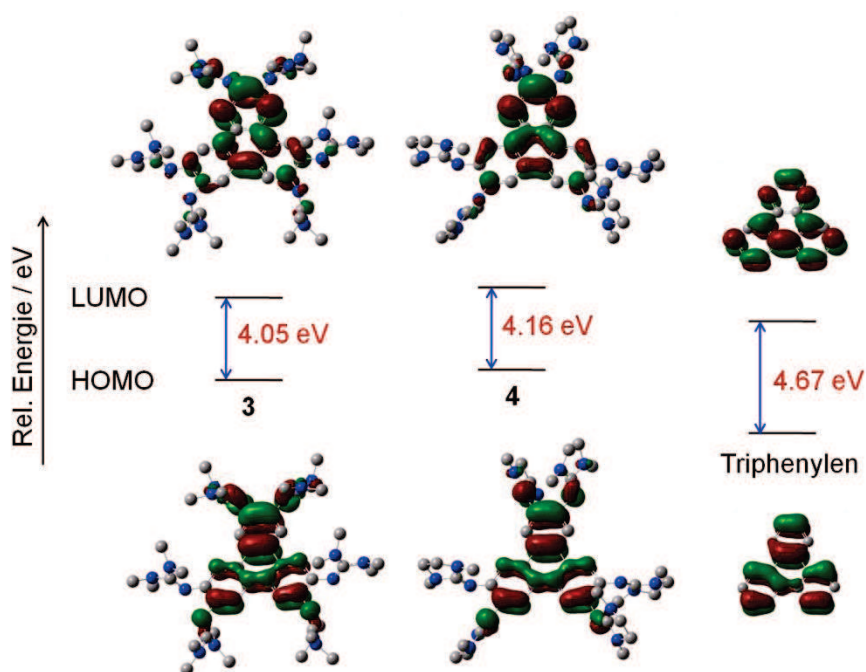
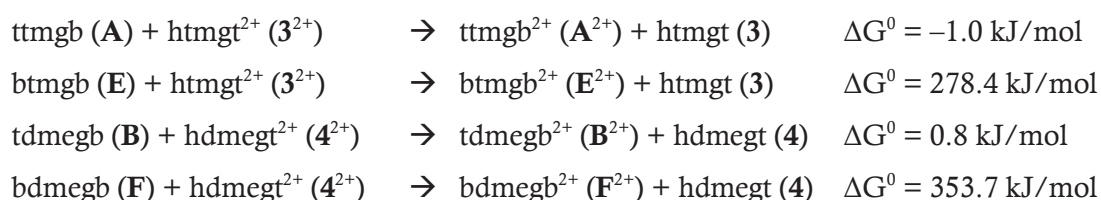


Abbildung 3.2.12. Visualisierung der Grenzorbitale der Liganden **3** und **4** im Vergleich zum unsubstituierten Triphenylen.

für **ttmgb (A)** und **tdmegb (B)** bei $\Delta G^0 = -62.0$ kJ/mol bzw. $\Delta G^0 = -95.2$ kJ/mol und für **btmgb (E)** bei $\Delta G^0 = 217.4$ kJ/mol. Hier besagen die Ergebnisse zum einen, dass alle betrachteten Guanidinverbindungen außer das Bisguanidin **E** stärkere Elektronendonoren sind als Tetraazafulvalen, zum anderen wird deutlich, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Zyklovoltammogrammen die Liganden mit gleichen Endgruppen (**3** und **A** bzw. **4** und **B**) in etwa die gleiche Elektronendonorkapazität aufweisen. Wie erwartet sind die Tetramethyliganden schlechter oxidierbar im Vergleich zu ihren verbrückten Analoga. Eine weitere Abschätzung der Elektronendonorfähigkeit erfolgt durch den direkten Vergleich der Triphenylenverbindungen mit den Tetra- und Bisguanidinen in folgenden Gasphasenreaktionen:



Die Gasphasenreaktion zwischen **3** bzw. **4** und ihren analogen Bisguanidinen bei Standard-Bedingungen (1 bar, 298 K) sind stark endergonisch. Die ΔG^0 -Werte zeigen, dass **3** und **4** keinesfalls als trimeres Bisguanidin-System aufzufassen ist, da sie den Rechnungen zufolge wesentlich bessere Elektronendonoren sind. Dass die Daten aus den Zyklovoltammo-

grammen **3** und **4** als wesentlich schwächere Donoren auszeichnen als **A** und **B** liegt an der schlechteren Strabilisierung des Dikations 3^{2+} bzw. 4^{2+} durch das Lösungsmittel im Vergleich zu A^{2+} und B^{2+} und führt so zu den abweichenden Ergebnissen der Gasphasen-Berechnungen.

Da die chemische Oxidation der Triphenylenliganden nicht glückte wurden die Strukturen und Energien von **3**, 3^{2+} , 3^{4+} und 3^{6+} mit DFT-Methoden (B3LYP/6-311g**) berechnet. Die Oxidation von **3** zur Spezies mit höchstmöglicher Ladung ist in Abbildung 3.2.13 gezeigt. Diese ist ein Radialenderivat, welche sehr instabil sind und weshalb bislang nur wenige Derivate strukturell charakterisiert werden konnten.^[130] In Abbildung 3.2.14 und Tabelle 3.2.6 sind die berechneten Minimumstrukturen sowie ausgewählte Bindungsabstände aufgeführt. Man erkennt, dass das Triphenylen-Grundgerüst durch die Oxidation seine Planarität verliert und mit fortschreitender Elektronenabgabe mehr und mehr verdrillt wird. Mit steigender Ladung nähern sich die Bindungslängen den Werten der erwarteten Radialen-Struktur an. Demzufolge vergrößern sich die Bindungsabstände *a*, *b*, *d* und *e*, während *c* sich verkürzt. Bindung *f*, die einer C-N-Einfachbindung im neutralen **3** entspricht, verkürzt sich zu typischen Werten einer C=N-Doppelbindung. Dagegen verlängert sich *g*, die Imin-C=N-Doppelbindung in **3**, zu Werten einer Einfachbindung in 3^{6+} . Die Werte der Bindungslängen einer Bindungsorte in 3^{2+} unterscheiden sich stärker voneinander als in den restlichen Strukturen. Das liegt an der unsymmetrisch delokalisierten positiven Ladung über einen Teil des Moleküls, während ein anderer Teil (genau ein Benzolring mit zwei Guanidinylgruppen) unbeeinflusst bleibt.

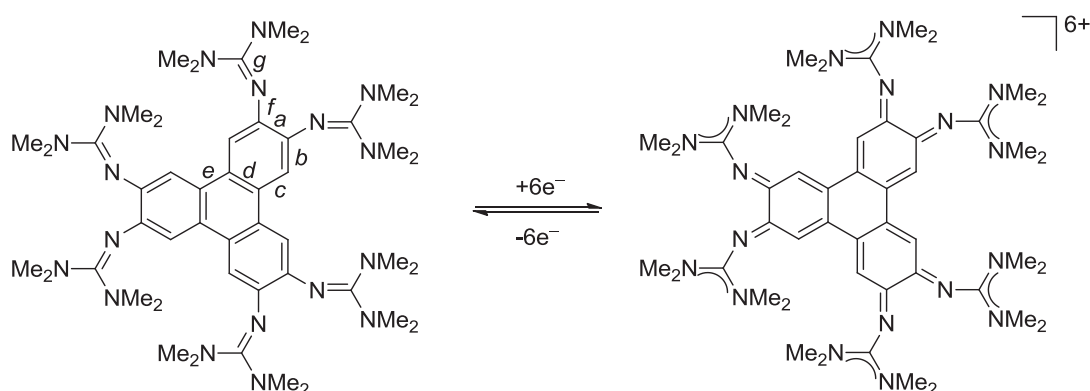


Abbildung 3.2.13 Oxidation von **3** zur Spezies mit höchstmöglicher Ladung 3^{6+} und Definition der Bindungen.

Tabelle 3.2.6. Ausgewählte Bindungslängen (in pm) der berechneten Strukturen der neutralen und oxidierten Spezies von **3**.

Bindung	3	3²⁺	3⁴⁺	3⁶⁺
<i>a</i>	142.1 – 142.8	142.9 – 148.5	150.0 – 150.2	152.5 – 152.7
<i>b</i>	138.7 – 139.1	137.8 – 142.9	142.7 – 143.0	146.3 – 146.5
<i>c</i>	140.9 – 141.1	137.5 – 142.6	138.1 – 138.3	136.2 – 136.4
<i>d</i>	141.8	141.1 – 147.1	146.2 – 146.8	148.4 – 149.3
<i>e</i>	146.3	141.5 – 146.8	145.5 – 145.7	148.2 – 148.8
<i>f</i>	139.4 – 140.3	130.7 – 138.1	129.7 – 130.4	127.5 – 127.7
<i>g</i>	128.5 – 128.6	129.7 – 134.3	135.2 – 135.6	138.5 – 138.8

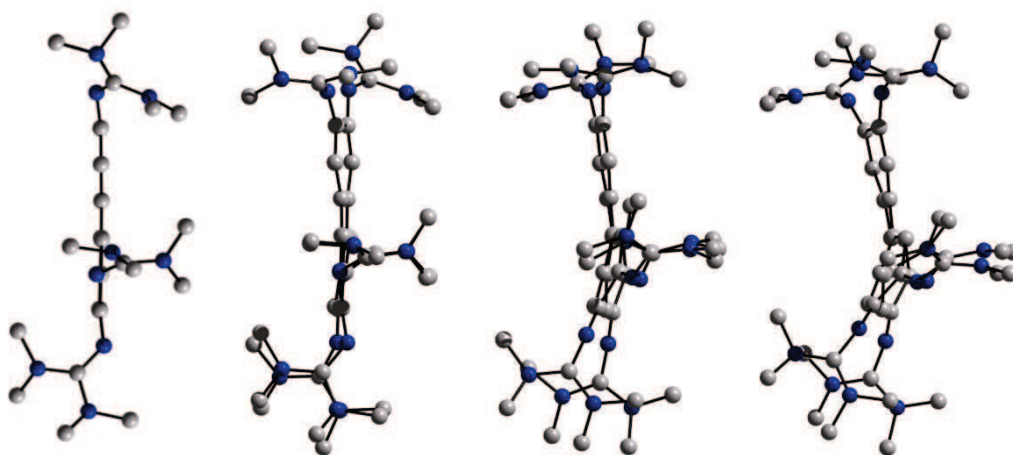


Abbildung 3.2.14. Vergleich der berechneten Minimumstrukturen von **3**, **3²⁺**, **3⁴⁺** und **3⁶⁺**.

3.2.5 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der vielseitigen Koordinationschemie von htmgt (**3**). Durch seine sechs Guanidinylfunktionen und seine trigonale Form bietet sich erstmals die Möglichkeit analog zu den eindimensionalen, kettenförmigen Polymeren des Liganden ttmgb (**A**) zweidimensionale Koordinationspolymere mit wabenförmigem Aufbau zu erhalten (vgl. Abbildung 3.2.15). Im Folgenden werden Komplexe von htmgt mit Silber(I)-Salzen beschrieben, die zur Ausbildung von Polymeren neigen. Außerdem wurden Kupfer(I)- und Kupfer(II)halogenid-Komplexe hergestellt und eingehend untersucht. Auch Komplexe der Übergangsmetalle Co(II) und Ni(II) wurden synthetisiert. Die paramagnetischen Verbindungen wurden zudem hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens analysiert, da sie interessante kooperative Eigenschaften aufweisen könnten.

Das Hexaguanidin **4** wurde aufgrund seiner mangelnden Stabilität nicht zur Synthese von Koordinationsverbindungen eingesetzt.

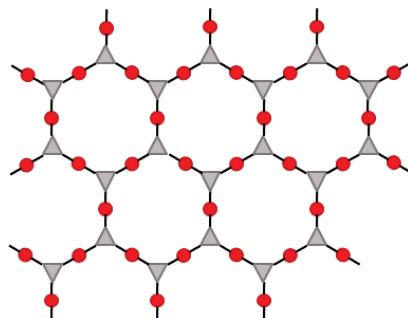


Abbildung 3.2.15. Denkbare Anordnung in einem Koordinationspolymer und daraus resultierendes Bienenwabennmuster (rot: Metall, grau: Ligand als organischer Linker).

3.2.5.1 Silber(I)-Komplexe

Zur Darstellung der Ag(I)-Komplexe wurde **3** mit jeweils drei Äquivalenten AgCl, AgBr, AgI bzw. des Pseudohalogenids AgCN umgesetzt. Hierbei wurde **3** aufgrund seiner guten Löslichkeit in abs. Toluol vorgelegt und unter Lichtausschluss das jeweilige Silbersalz zugegeben. Die polaren Koordinationsverbindungen sollten aus diesem Lösungsmittel ausfallen und gut aufarbeitbar sein. Nach mehreren Stunden Rühren bei 110 °C entstand ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der durch Abfiltrieren und Waschen mit Diethylether aufgereinigt wurde. Alle vier Komplexe konnten in einer Kristallisationsbrücke, gelöst in Dichlormethan, durch langsames Eindiffundieren von Diethylether auskristallisiert werden, sodass eine Röntgenstrukturanalyse möglich war.

Die ermittelte Molekülstruktur des AgCN-Komplexes ist in Abbildung 3.2.16 wiedergegeben,

Tabelle 3.2.7 enthält die wichtigsten Strukturparameter. Die Verbindung kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ als trinuklearer Komplex $[3(\text{AgCN})_3]$ aus, in dem alle Silberatome dreifach koordiniert sind. Anstatt eine ideale trigonal-planare Struktur aufzuweisen erkennt man eine verzerrte trigonale Anordnung um die Silberatome. Einerseits wird dies durch die kleinen N-Ag-N-Bisswinkel von 73,9° – 74,9° hervorgerufen. Auf der anderen Seite ist diese Verzerrung bei den Silberatomen Ag1 und Ag2 besonders ausgeprägt, was an den großen N4-Ag1-C49- bzw. N7-Ag2-C50-Winkeln von etwa 163° sichtbar ist. Die Differenz zu den zugehörigen Winkeln N1-Ag1-C49 (121,4°) und N10-Ag2-C50 (120,9°) beträgt etwas mehr als 20°. Dagegen weisen die Winkel

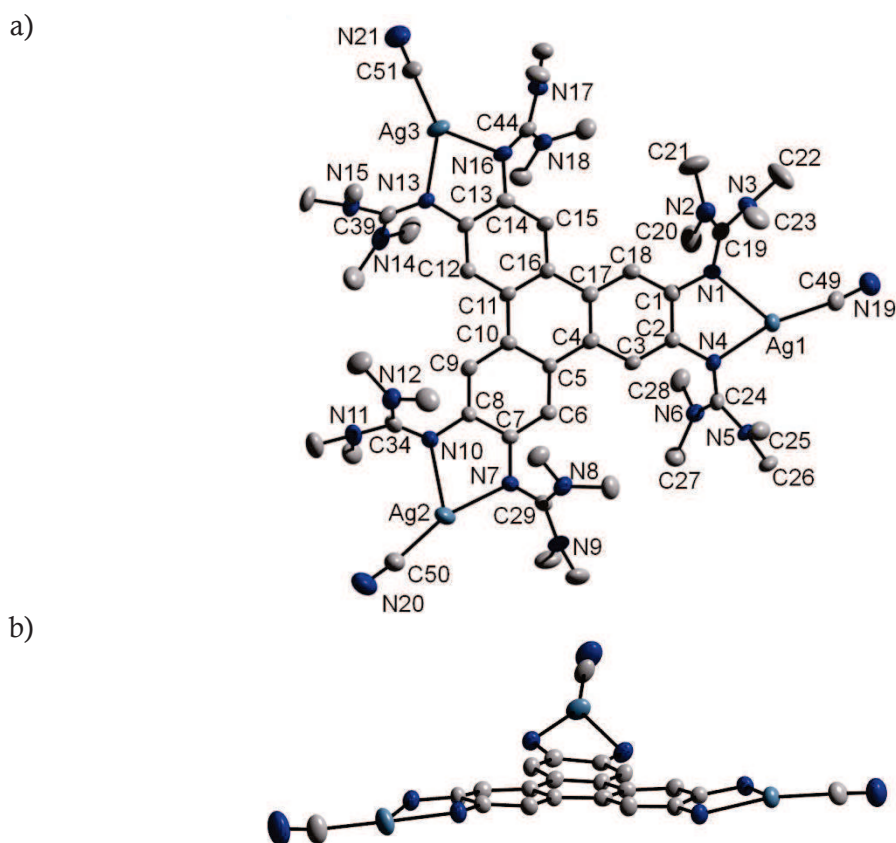


Abbildung 3.2.16. a) Molekülstruktur des trinuklearen Komplexes $[3(\text{AgCN})_3]$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. b) $[3(\text{AgCN})_3]$ aus einer anderen Perspektive gesehen. Ansicht ohne Wasserstoffatome und $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen, um die Struktur des Triphenylenrings zu veranschaulichen. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

$\text{N}13/16\text{-Ag}3\text{-C}51$ eine Differenz von ca. 8° auf, und auch die Differenz von $\text{N}13\text{-Ag}3$ (131.1 pm) und $\text{N}16\text{-Ag}3$ (126.1 pm) ist mit 5 pm wesentlich kleiner als die der N-Ag-Abstände der Silberatome $\text{Ag}1$ (15 pm) und $\text{Ag}2$ (20 pm). Desweiteren veranschaulicht Abbildung 3.2.16 b) das leicht verdrehte Triphenylen-Grundgerüst, welches wie die zum Teil unsymmetrisch koordinierten Silberatome auf Packungseffekte zurückgeführt werden könnten. Die Koordination an das $\text{Ag}(\text{I})$ -Zentrum wirkt sich insbesondere auf die Bindungsverhältnisse innerhalb der Guanidinylgruppen aus. Die $\text{C}=\text{N}$ -Iminbindungen verlängern sich im Vergleich zum freien Liganden von ca. 129 pm (berechnete Werte) auf 130.6 – 133.9 pm. Die $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen verkürzen sich von 140 pm auf 135.0 – 137.4 pm. Die $\text{C}_{\text{Ring}}\text{-N}$ -Bindungen werden nur leicht beeinflusst, sie nehmen von etwa 139 pm auf 139.8 – 141.9 pm zu. Diese Veränderungen beruhen auf der Verringerung der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung durch die σ - und π -Anteile aufweisende Koordination und die damit einhergehende π -Delokalisation in der Guanidinyl-Einheit.

Tabelle 3.2.7. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von $[3(\text{AgCN})_3]$.

Bindungslängen / pm					
Ag1-N1	235.3(5)	N8-C29	136.7(8)	C3-C4	140.7(8)
Ag1-N4	220.2(5)	N9-C29	136.6(8)	C4-C5	145.2(8)
Ag1-C49	206.2(8)	N10-C8	139.8(8)	C5-C6	142.3(9)
Ag2-N7	218.4(5)	N10-C34	130.6(8)	C6-C7	138.2(8)
Ag2-N10	238.2(5)	N11-C34	135.0(9)	C7-C8	141.4(8)
Ag2-C50	203.7(7)	N12-C34	136.7(9)	C8-C9	138.3(9)
Ag3-N13	231.1(5)	N13-C13	141.9(8)	C9-C10	142.3(9)
Ag3-N16	226.1(5)	N13-C39	131.4(8)	C10-C11	147.2(9)
Ag3-C51	206.3(7)	N14-C39	136.7(8)	C11-C12	141.5(8)
N1-C1	140.0(8)	N15-C39	135.6(8)	C12-C13	137.7(9)
N1-C19	131.7(9)	N16-C14	141.9(8)	C13-C14	141.9(9)
N2-C19	135.9(9)	N16-C44	131.1(8)	C14-C15	139.5(8)
N3-C19	137.4(8)	N17-C44	137.4(9)	C15-C16	140.0(8)
N4-C2	141.8(7)	N18-C44	135.6(9)	C16-C17	147.2(8)
N4-C24	133.9(8)	N19-C49	113.2(10)	C17-C18	140.9(8)
N5-C24	137.3(8)	N20-C50	113.7(9)	C18-C1	140.4(8)
N6-C24	135.1(9)	N21-C51	112.1(9)	C4-C17	141.8(8)
N7-C7	141.1(8)	C1-C2	141.4(8)	C5-C10	141.1(8)
N7-C29	132.8(8)	C2-C3	138.4(8)	C11-C16	139.2(8)
Bindungswinkel / °					
N1-Ag1-N4	74.9(2)	N10-Ag2-C50	120.9(2)		
N1-Ag1-C49	121.4(3)	Ag2-C50-N20	171.5(7)		
N4-Ag1-C49	163.0(3)	N13-Ag3-N16	73.9(2)		
Ag1-C49-N19	170.8(8)	N13-Ag3-C51	138.8(2)		
N7-Ag2-N10	73.9(2)	N16-Ag3-C51	147.1(2)		
N7-Ag2-C50	163.5(2)	Ag3-C51-N21	172.0(8)		

Im Gegensatz zum trinuklearen Komplex $[3(\text{AgCN})_3]$ erhält man durch Reaktion von **3** mit AgCl und AgBr kettenförmige, eindimensionale Polymere der Zusammensetzung $[3(\text{AgCl})_3]_n$ und $[3(\text{AgBr})_3]_n$, die in Abbildung 3.2.17 und Abbildung 3.2.18 dargestellt sind. Ihre strukturellen Parameter befinden sich in Tabelle 3.2.8 und Tabelle 3.2.9. In diesen Verbindungen bilden zwei der drei koordinierten Silberatome Verknüpfungen via Halogenidbrücken zum nächsten Komplex aus, was zu einem zickzackförmigen Aufbau der Polymere führt. Demzufolge besitzen $[3(\text{AgCl})_3]_n$ und $[3(\text{AgBr})_3]_n$ sowohl verzerrt tetraedrisch als auch trigonal koordinierte Ag-Atome. $[3(\text{AgBr})_3]_n$ weist zudem

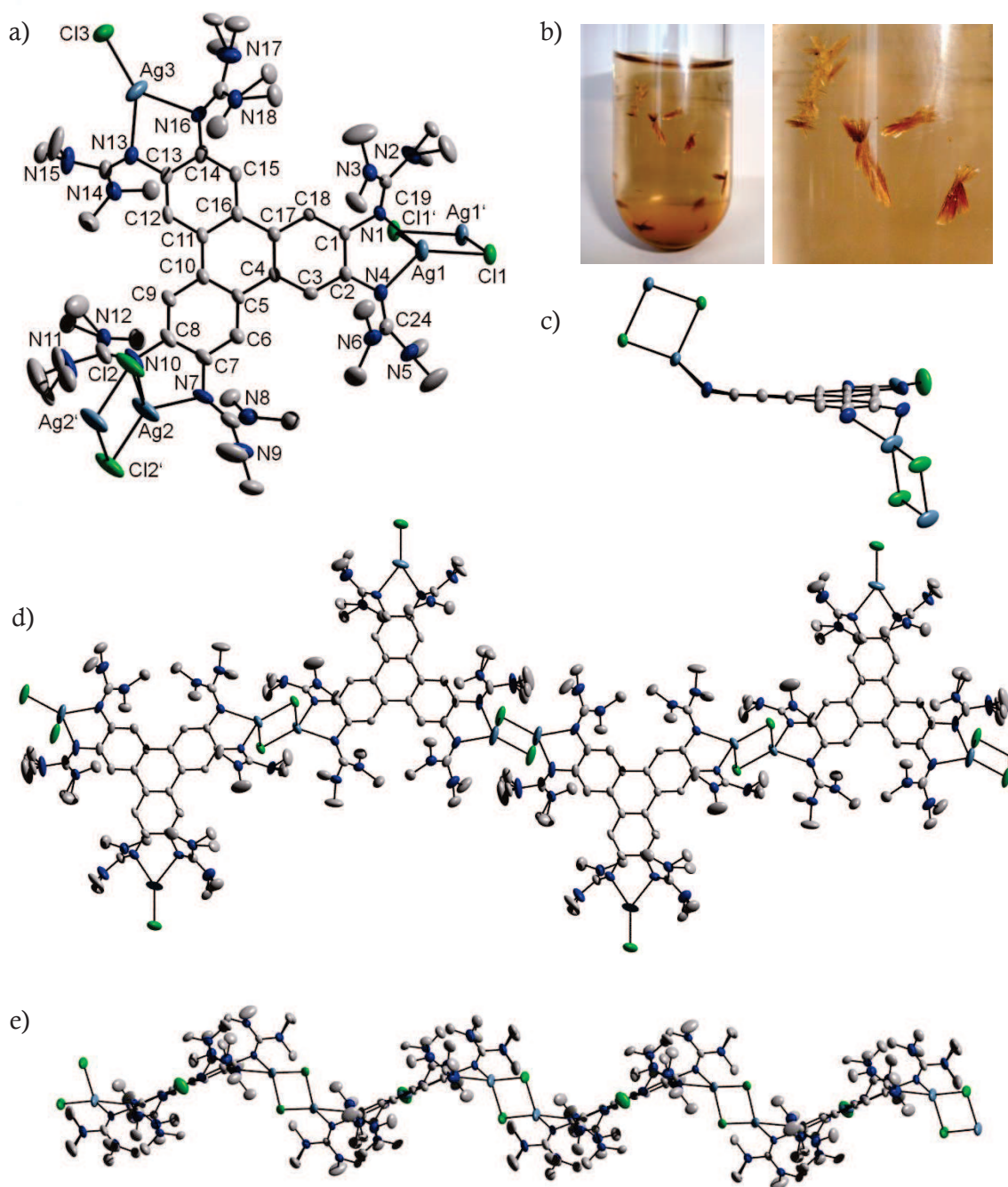


Abbildung 3.2.17. Molekülstruktur des eindimensionalen Polymers $[3(\text{AgCl})_3]_n$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Ausschnitt, b) Foto der Kristalle c) Struktur ohne $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen, um den Koordinationsmodus zu verdeutlichen. d) und e) Ausschnitt der Kette aus zwei verschiedenen Perspektiven.

Fehlorderungen der Ag- und Br-Atome auf. Interessanterweise ragen die tetraedrisch koordinierten Ag-Atome massiv aus der durch den aromatischen Ring aufgespannten Ebene heraus, außerdem ist das Triphenylen-Grundgerüst leicht verdreht. Beispielsweise

beträgt der Abstand der Atome Ag1 und Ag2 von der Triphenylen-Ebene in $[3(\text{AgCl})_3]_n$ 148.9 pm bzw. 137.5 pm, während Ag3 nicht mehr als 0.9 pm aus der Ebene herausragt. Die Koordination der Imin-N-Atome an das Silber ist leicht unsymmetrisch. Die Ag-N-Bindungslängen der tetraedrisch koordinierten Zentren betragen 233.3 und 238.0 pm sowie 232.7 und 237.3 pm in $[3(\text{AgCl})_3]_n$ bzw. 234.2 und 239.0 pm sowie 229.3 und 240.9 pm in $[3(\text{AgBr})_3]_n$. Sie sind im Vergleich zu den Ag-N-Bindungsabständen der trigonal koordinierten Ag-Atome verlängert (225.6 und 231.5 pm in $[3(\text{AgCl})_3]_n$ sowie 228.4 und 229.3 pm in $[3(\text{AgBr})_3]_n$). Ähnliche Verhältnisse finden sich im bekannten dinuklearen Komplex $[\text{A}(\text{AgCl})_2]$ und im Polymer $[\text{A}(\text{AgBr})_2]_n$. Hier betragen die Ag-N-Bindungslängen 226.3 und 232.9 pm (trigonal koordiniertes Ag in $[\text{A}(\text{AgCl})_2]$) sowie 236.0 und 233.8 pm (tetraedrisch koordiniertes Ag in $[\text{A}(\text{AgBr})_2]_n$)^[89]. Die Bisswinkel N-Ag-N

Tabelle 3.2.8. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von $[3(\text{AgCl})_3]_n$.

Bindungslängen / pm					
Ag1-Cl1	245.5(2)	N7-C7	141.3(8)	C4-C5	148.0(7)
Ag1-Cl1'	279.1(2)	N7-C29	132.9(9)	C5-C6	140.3(8)
Ag1-N1	233.2(5)	N8-C29	136.2(9)	C6-C7	137.3(8)
Ag1-N4	238.0(5)	N9-C29	135.4(9)	C7-C8	141.6(9)
Ag2-Cl2	244.8(2)	N10-C8	141.0(7)	C8-C9	138.5(9)
Ag2-Cl2'	283.2(2)	N10-C34	132.1(10)	C9-C10	140.4(7)
Ag2-N7	232.7(5)	N11-C34	139.0(8)	C10-C11	144.4(8)
Ag2-N10	237.2(7)	N12-C34	136.6(10)	C11-C12	141.7(7)
Ag3-Cl3	233.6(2)	N13-C13	141.7(7)	C12-C13	138.0(8)
Ag3-N13	225.6(5)	N13-C39	131.6(7)	C13-C14	141.9(8)
Ag3-N16	231.5(5)	N14-C39	135.9(8)	C14-C15	138.8(7)
N1-C1	139.8(6)	N15-C39	136.7(8)	C15-C16	140.2(8)
N1-C19	131.6(7)	N16-C14	140.4(8)	C16-C17	147.1(7)
N2-C19	137.3(7)	N16-C44	132.3(8)	C17-C18	140.8(7)
N3-C19	135.6(7)	N17-C44	135.8(9)	C18-C1	138.5(7)
N4-C2	139.1(7)	N18-C44	136.0(8)	C4-C17	140.4(8)
N4-C24	133.4(8)	C1-C2	142.9(8)	C5-C10	140.6(8)
N5-C24	135.7(8)	C2-C3	138.8(7)	C11-C16	141.6(7)
N6-C24	136.2(8)	C3-C4	141.1(7)		
Bindungswinkel / °					
Cl1-Ag1-Cl1'	96.1(1)	N13-Ag3-Cl3			145.3(1)
N1-Ag1-N4	71.7(2)	N16-Ag3-Cl3			140.5(2)
Cl2-Ag2-Cl2'	93.1(1)	N13-Ag3-N16			74.2(2)
N7-Ag2-N10	71.7(2)				

betragen in beiden htmgt-Polymeren etwa 72° (tetraedrisch koordiniert) und 74° (trigonal koordiniert). Diese sind vergleichbar mit den in $[A(AgCl)_2]$ und $[A(AgBr)_2]_n$ gefundenen Bisswinkeln (etwa 73° und 75°).

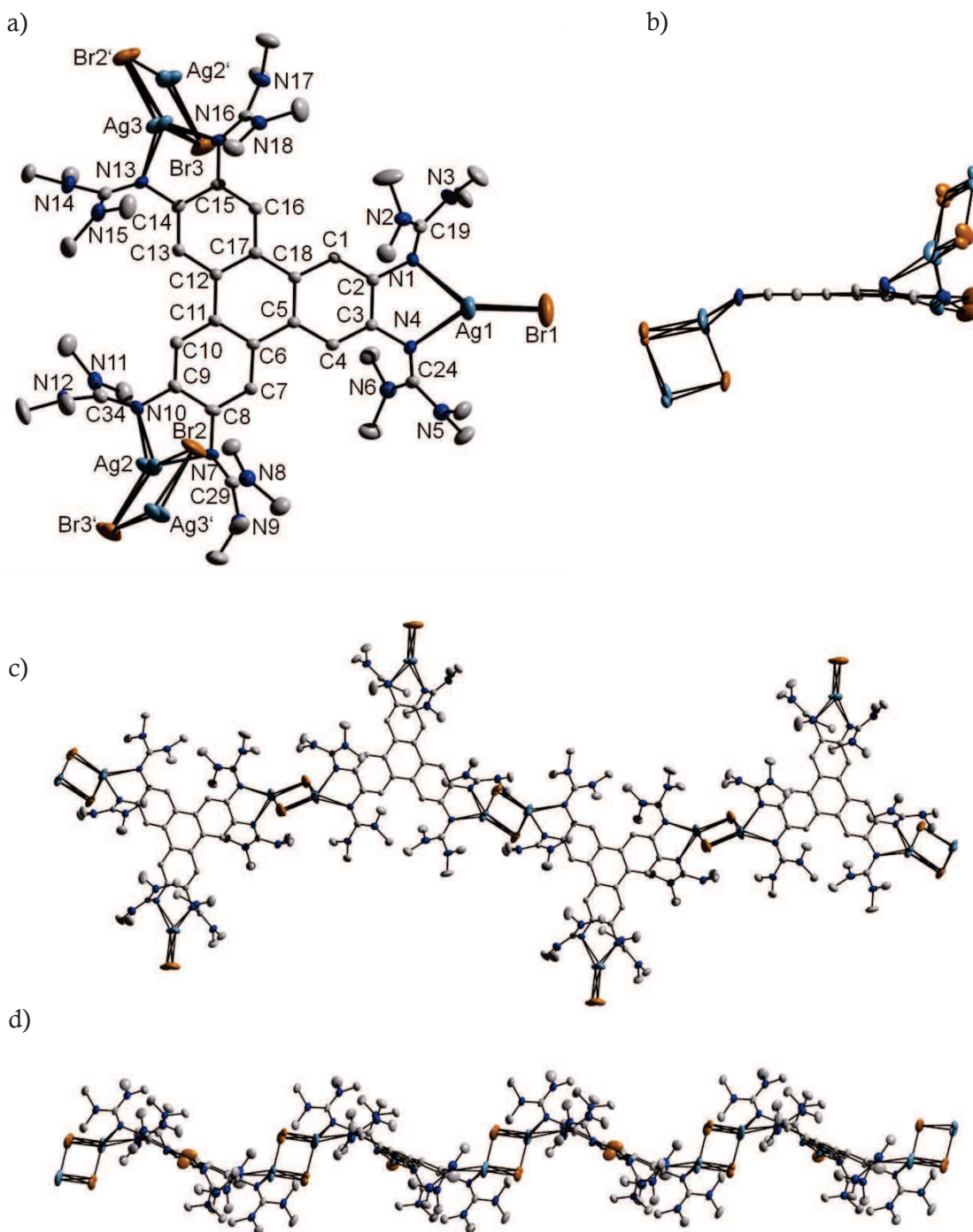


Abbildung 3.2.18. Molekülstruktur des eindimensionalen Polymeren $[3(AgBr)_3]_n$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Ausschnitt, b) ohne $C(NMe_2)_2$ -Gruppen, um den Koordinationsmodus zu verdeutlichen. c) und d) Ausschnitt der Kette aus zwei verschiedenen Perspektiven.

Tabelle 3.2.9. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von $[3(\text{AgBr})_3]_n$.

Bindungslängen / pm					
Ag1-Br1	244.4(2)	N7-C8	140.7(5)	C4-C5	141.1(5)
Ag1-N1	228.4(4)	N7-C29	130.1(6)	C5-C6	146.1(5)
Ag1-N4	229.3(4)	N8-C29	136.9(6)	C6-C7	141.8(5)
Ag2-Br2	289.7(2)	N9-C29	139.3(6)	C7-C8	138.3(6)
Ag2-Br3	258.1(2)	N10-C9	141.2(5)	C8-C9	141.3(6)
Ag2-N7	239.0(4)	N10-C34	131.4(6)	C9-C10	139.4(6)
Ag2-N10	234.2(4)	N11-C34	137.5(7)	C10-C11	140.6(5)
Ag3-Br2	258.6(2)	N12-C34	137.1(6)	C11-C12	147.2(5)
Ag3-Br3	280.6(2)	N13-C14	141.1(5)	C12-C13	147.2(5)
Ag3-N13	240.9(4)	N13-C39	130.5(6)	C13-C14	139.5(5)
Ag3-N16	229.3(4)	N14-C39	135.9(6)	C14-C15	142.0(6)
N1-C2	141.4(5)	N15-C39	136.6(6)	C15-C16	138.9(6)
N1-C19	131.2(6)	N16-C15	141.0(5)	C16-C17	141.0(5)
N2-C19	136.4(6)	N16-C44	132.0(6)	C17-C18	145.9(5)
N3-C19	136.4(6)	N17-C44	136.7(5)	C18-C1	141.3(5)
N4-C3	141.1(5)	N18-C44	135.9(6)	C5-C18	141.8(5)
N4-C24	131.5(6)	C1-C2	138.4(5)	C6-C11	141.2(5)
N5-C24	136.3(5)	C2-C3	141.8(5)	C12-C17	141.3(5)
N6-C24	136.0(6)	C3-C4	138.4(6)		
Bindungswinkel / °					
N1-Ag1-N4	74.5(1)	Br2-Ag2-Br3	97.0(6)		
N1-Ag1-Br1	143.8(1)	N13-Ag3-N16	72.3(1)		
N4-Ag1-Br1	141.8(1)	Br2-Ag3-Br3	99.1(6)		
N7-Ag2-N10	71.5(1)				

Im Gegensatz zu $[3(\text{AgCl})_3]_n$ und $[3(\text{AgBr})_3]_n$, die triklin ($P\bar{1}$) und monoklin ($P2_1/c$) in Form großer hellgelber Nadeln auskristallisierten, konnten vom Produkt der Umsetzung von **3** mit AgI nur sehr wenige, sehr kleine Quader der monoklinen Raumgruppe $I2/m$ gezüchtet werden. Trotz der Kristallisationsschwierigkeiten gelang es einen geeigneten Kristall zu finden und einer Röntgenstrukturanalyse zu unterwerfen. Mit Übereinstimmungsfaktoren von $R_1 = 0.077$ und $wR_2 = 0.239$ ist die erhaltene Struktur allerdings nicht von besonderer Güte. Wie in Abbildung 3.2.19 ersichtlich sind hier alle Silber-Atome vierfach koordiniert und über Halogenidbrücken mit den nächsten Komplexeinheiten verbunden. Daraus resultiert ein zweidimensionales Polymer mit wabenförmigen Schichtstrukturen, bestehend aus durch sechs Komplexeinheiten aufgebauten Sechsecken der Zusammensetzung $[3(\text{AgI})_3]_n$. Die Ag-Atome ragen kaum aus der durch den Aromaten

aufgespannten Ebene heraus, was die Ausbildung der planaren Schichten ermöglicht. Auch hier sind Ag- und I-Atome fehlgeordnet. Die Ag-N-Bindungsabstände betragen 233.8 – 238.3 pm, die N-Ag-N-Bisswinkel 71.3° – 73.3°. Im Vergleich dazu weisen die Ag-N-Bindungen im bekannten eindimensionalen Polymer $[A(AgI)_2]_n$ Abstände von 234.1 und 237.2 pm auf, der Bisswinkel beträgt 74°. In allen drei hier synthetisierten Polymeren sind

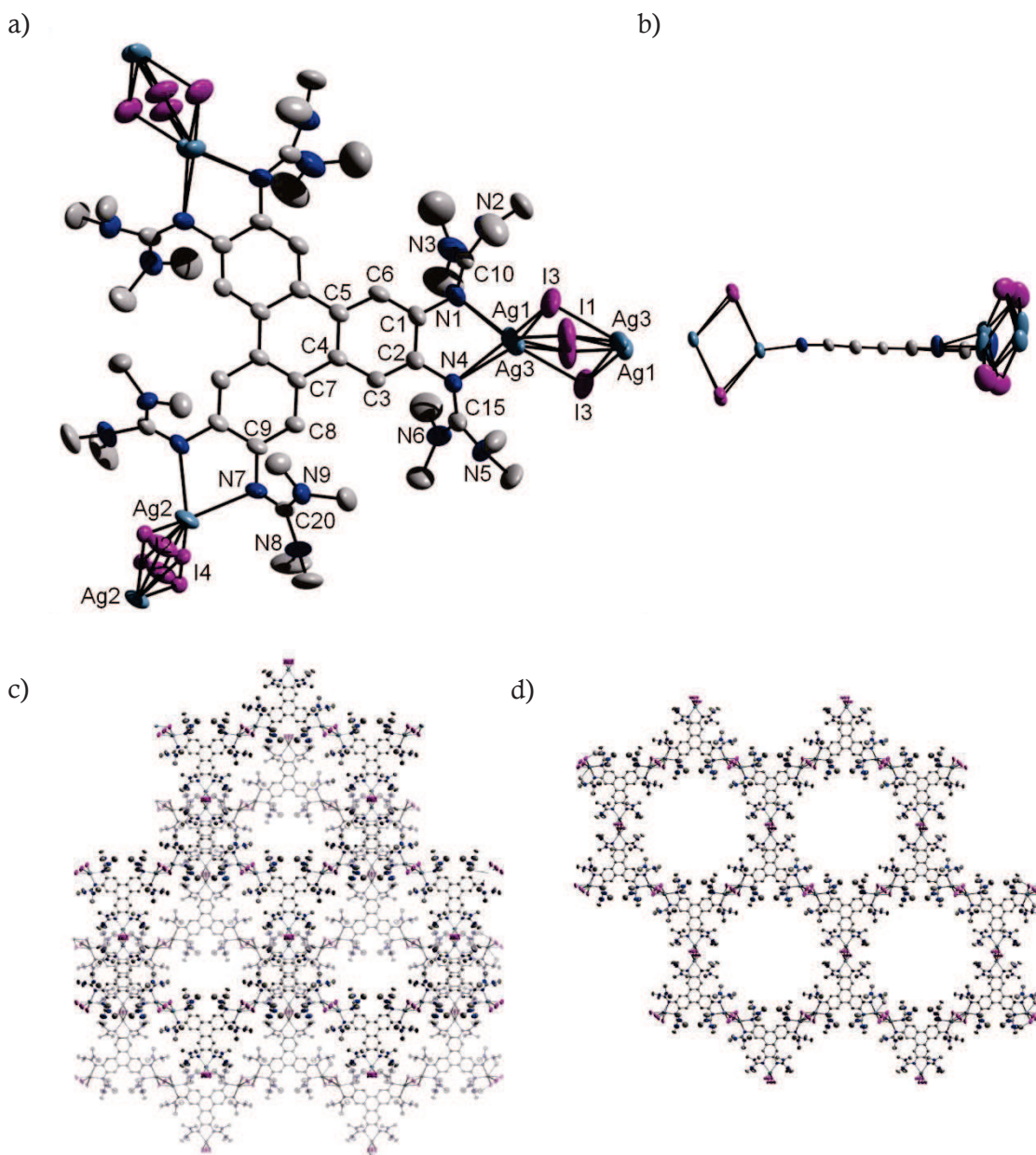


Abbildung 3.2.19. Molekülstruktur des zweidimensionalen Polymers $[3(AgI)_3]_n$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Ausschnitt, b) ohne $C(NMe_2)_2$ -Gruppen, um den Koordinationsmodus zu verdeutlichen. c) Illustration der Schichtstruktur des Materials; gezeigt sind zwei Lagen. d) Wabenartiger Aufbau einer Lage.

Tabelle 3.2.10. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von $[3(\text{AgI})_3]_n$.

Bindungslängen / pm					
Ag1-I1	273.1(2)	Ag3-N4	230.7(6)	N9-C20	134.0(9)
Ag1-I1'	292.4(2)	N1-C1	139.5(9)	C1-C2	141.8(9)
Ag1-N1	233.3(8)	N1-C10	126.3(10)	C2-C3	136.6(8)
Ag1-N4	235.9(5)	N2-C10	132.7(10)	C3-C4	140.5(8)
Ag2-I2	281.8(2)	N3-C10	141.4(13)	C4-C5	143.1(8)
Ag2-I2'	296.8(2)	N4-C2	142.5(2)	C5-C6	140.2(8)
Ag2-I4	274.5(2)	N4-C15	131.6(9)	C6-C1	139.0(9)
Ag2-I4'	281.6(2)	N5-C15	136.6(11)	C4-C7	146.2(7)
Ag2-N7	238.3(5)	N6-C15	138.3(12)	C7-C8	141.1(8)
Ag3-I3	286.6(5)	N7-C9	140.7(7)	C8-C9	138.4(8)
Ag3-I3'	275.6(3)	N7-C20	131.0(8)	C9-C9'	142.4(12)
Ag3-N1	247.4(8)	N8-C20	138.5(8)		
Bindungswinkel / °					
I1-Ag1-I1'	99.5(1)	N7-Ag2-N7'		73.3(2)	
N1-Ag1-N4	73.0(2)	I3-Ag3-I3'		105.0(1)	
I2-Ag2-I2'	116.7(1)	N1-Ag3-N4		71.3(2)	
I4-Ag2-I4'	113.7(6)				

die verbrückten Ag-Atome unsymmetrisch von den Halogenidionen koordiniert, die Differenzen der Bindungslängen erstrecken sich von 19 – 39 pm. Die Ag-X-Bindungen der trigonal koordinierten Zentren sind hierbei wesentlich kürzer. Die durch die Koordination hervorgerufene Bindungslängenänderung in den Guanidinygruppen zeigt die gleiche Tendenz wie im trinuklearen Komplex $[3(\text{AgCN})_3]$. Die Unterschiede innerhalb der äquivalenten Bindungen sind hier allerdings, vor allem im Polymer $[3(\text{AgI})_3]_n$ deutlich ausgeprägt. So weist die $\text{C}_{\text{Ring}}\text{-N}$ -Bindung Werte von 139.1 - 141.7 pm ($[3(\text{AgCl})_3]_n$), 140.7 – 141.4 pm ($[3(\text{AgBr})_3]_n$) und 139.5 – 142.5 pm ($[3(\text{AgI})_3]_n$) auf (139 pm im freien Liganden). Die $\text{C}=\text{N}$ -Iminbindung verlängert sich im Mittel von 128.5 pm im freien Liganden zu 131.6 – 133.4 pm ($[3(\text{AgCl})_3]_n$), 130.1 – 132.0 pm ($[3(\text{AgBr})_3]_n$) und 126.3 – 131.6 pm ($[3(\text{AgI})_3]_n$). Die $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen hingegen verkürzen sich von 140 pm auf 135.4 – 139.0 pm ($[3(\text{AgCl})_3]_n$), 135.9 – 139.3 pm ($[3(\text{AgBr})_3]_n$) und 132.7 – 141.4 pm ($[3(\text{AgI})_3]_n$). Die Bindungen im aromatischen Grundgerüst verändern sich nur unwesentlich im Vergleich zu den berechneten Bindungen im freien Liganden. Dies ist ein Beleg für das Vorliegen des neutralen Liganden.

Die vier Silber-Komplexe wurden anschließend mittels NMR-, UV/Vis-, IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 weisen zwei Singulets im Verhältnis 6 : 72 auf, die den sechs aromatischen Protonen und den 72 Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden können. Das Signal der Methylgruppen ist im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = 2.71$ ppm) in allen Komplexen tieffeldverschoben. Die chemischen Verschiebungen betragen $\delta = 2.86$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgCN})_3]$, $\delta = 2.87$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgCl})_3]_n$ und $[\mathbf{3}(\text{AgBr})_3]_n$ und $\delta = 2.88$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgI})_3]_n$. Die Signale der aromatischen Protonen werden leicht hochfeldverschoben und befinden sich bei $\delta = 7.20$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgCN})_3]$, $\delta = 7.25$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgCl})_3]_n$ und $[\mathbf{3}(\text{AgBr})_3]_n$ und $\delta = 7.27$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgI})_3]_n$. Im Vergleich dazu tritt das Signal im freien Liganden bei $\delta = 7.37$ ppm auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal des quartären Guanidin-C-Atoms von $\delta = 158.17$ ppm in $\mathbf{3}$ zu $\delta = 164.08$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgCN})_3]$, $\delta = 163.65$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgCl})_3]_n$, $\delta = 163.75$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgBr})_3]_n$ und $\delta = 163.71$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{AgI})_3]_n$ tieffeldverschoben. Im Gegensatz dazu erfährt das Signal der Methyl-C-Atome nur eine geringe Tieffeldverschiebung von $\delta = 39.15$ ppm in $\mathbf{3}$ zu durchschnittlich $\delta = 40.7$ ppm in den Komplexen. Das Signal des quartären Cyanid-C-Atoms in $[\mathbf{3}(\text{AgCN})_3]$, welches bei ca. $\delta = 220$ ppm erwartet wird, ist zu schwach um detektiert zu werden und daher im Spektrum nicht sichtbar.

Auch die UV/Vis-Spektren der Komplexe ähneln sich sehr. Abbildung 3.2.20 zeigt das Spektrum des Cyanid-Komplexes, das hierbei repräsentativ für alle Silber-Komplexe anzusehen ist. Die Spektren aller Komplexe weisen fünf Banden auf, wobei die Bande bei der größten Wellenlänge und die am kurzwelligen Rand des Spektrums teilweise nur als Schultern erkennbar sind. Das intensivste Absorptionsmaximum im freien Liganden wird in den Komplexen rotverschoben. Es tritt in $\mathbf{3}$ bei $\lambda = 323$ nm auf, in $[\mathbf{3}(\text{AgCN})_3]$, $[\mathbf{3}(\text{AgCl})_3]_n$ und in $[\mathbf{3}(\text{AgI})_3]_n$ bei $\lambda = 336$ nm und in $[\mathbf{3}(\text{AgBr})_3]_n$ bei $\lambda = 335$ nm und wird von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen verursacht. Die weiteren Maxima befinden sich bei $\lambda = 394$, 374, 308 und 231 nm in $[\mathbf{3}(\text{AgCN})_3]$, bei $\lambda = 394$, 374, 308 und 245 nm in $[\mathbf{3}(\text{AgCl})_3]_n$, bei $\lambda = 395$, 373, 308 und 244 nm in $[\mathbf{3}(\text{AgBr})_3]_n$ und bei $\lambda = 395$, 374, 308 und 233 nm in $[\mathbf{3}(\text{AgI})_3]_n$.

In den IR-Spektren reagiert die Schwingungsbande der C=N-Streckschwingung sehr sensibel auf Veränderungen der Elektronenverteilung wie z.B. durch Koordination. Da die C=N-Doppelbindung der Guanidine durch Koordination geschwächt wird sollte man diese Schwingungsbande zu geringeren Wellenzahlen verschoben auffinden. Dies bestätigte sich nach der Durchführung der IR-Experimente. Von ursprünglich 1594 cm^{-1} im freien

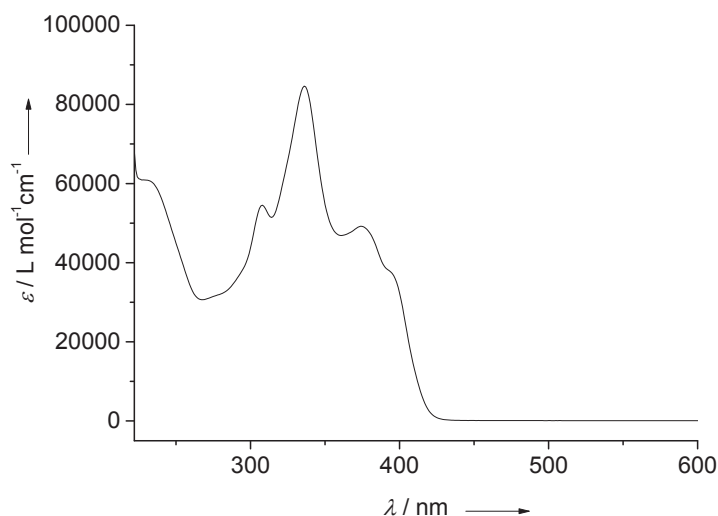


Abbildung 3.2.20. UV/Vis-Spektrum von $[3(\text{AgCN})_3]$ in Dichlormethan.

Liganden verringert sich die Energie der Bande zu 1533 cm^{-1} in $[3(\text{AgCN})_3]$, 1539 cm^{-1} in $[3(\text{AgCl})_3]_n$ und $[3(\text{AgBr})_3]_n$ sowie 1534 cm^{-1} in $[3(\text{AgI})_3]_n$. Der Komplex $[3(\text{AgCN})_3]$ weist zusätzlich die charakteristische Schwingungsbande der CN-Dreifachbindung bei 2126 cm^{-1} auf. Sie ist im Gegensatz zum freien AgCN (2164 cm^{-1})^[131] zu geringeren Wellenzahlen verschoben, da die zusätzliche Koordination des elektronenreichen Guanidinliganden die Elektronendichte am Metall erhöht, was in einer stärkeren π -Rückbindung in den Cyanidliganden und folglich einer schwächeren CN-Dreifachbindung resultiert.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Komplexe erfolgte mittels HR-ESI⁺-MS. Im Fall des Silbercyanid-Komplexes wurde das Spektrum in CH₃OH aufgenommen und zeigt zusätzlich zum Molpeak $[\text{htmgt}+3\text{Ag}+3\text{CN}+\text{H}]^+$ Fragmente, die durch Abspaltung einer oder mehrerer AgCN-Gruppen hervorgerufen werden. Ebenso verhält es sich beim Polymer $[3(\text{AgCl})_3]_n$, welches in einem CH₃CN/CH₃OH-Gemisch aufgenommen wurde. Das HR-ESI⁺-Spektrum des $[3(\text{AgBr})_3]_n$ -Polymers, gemessen in CH₃CN, weist allerdings anstelle des Molpeaks Fragmente der Art $[\text{htmgt}+2\text{Ag}+4\text{Br}+3\text{H}]^+$ auf. Im Fall des zweidimensionalen Polymers $[3(\text{AgI})_3]_n$ war es nur mittels FAB⁺-MS möglich den Molpeak $[\text{htmgt}+3\text{Ag}+3\text{I}+2\text{H}]^{2+}$ zu detektieren. Das HR-ESI⁺ in CH₂Cl₂ zeigte lediglich das Fragment $[\text{htmgt}+\text{Ag}+\text{I}+\text{H}]^+$.

Die erfolgreichen elementaranalytischen Untersuchungen vervollständigten die ausgeführte Charakterisierung und bestätigten das Vorliegen der reinen Komplexe.

Die spezielle Anordnung der Schichten in $[3(\text{AgI})_3]_n$ resultiert in einer porösen Struktur, deren Oberfläche mit Hilfe der Messung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen bestimmt werden sollte. Eingesetzt wurde hierbei das Rohprodukt des Polymers, da nur eine kleine Menge kristallinen Materials gezüchtet werden konnte. Abbildung 3.2.21 a) zeigt das Ergebnis der Messung, die bei 77.35 K durchgeführt wurde. Als Adsorbat wurde N_2 eingesetzt. Zur Auswertung des Experiments wurden eine Langmuir-Auftragung sowie eine BET-Auftragung angefertigt. Sie beruhen auf der hypothetischen Annahme der Adsorption einer Monolage (im Langmuir-Fall) bzw. von Multilag (im BET-Fall), daher weichen die Ergebnisse im Normalfall erheblich voneinander ab, wobei die Langmuir-Abschätzung systematisch höhere Oberflächen ergeben als die BET-Abschätzung des gleichen Experiments. In Abbildung 3.2.21 c) und d) sind der Langmuir- und der BET-Plot dargestellt. Deren Auswertung ergibt eine überraschend kleine Langmuir-Oberfläche von $62.175 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine BET-Oberfläche von $37.006 \text{ m}^2/\text{g}$. Betrachtet man das Pulverspektrum des eingesetzten Materials (Abbildung 3.2.21 b)) so zeigt sich, dass das durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt amorph ist und die

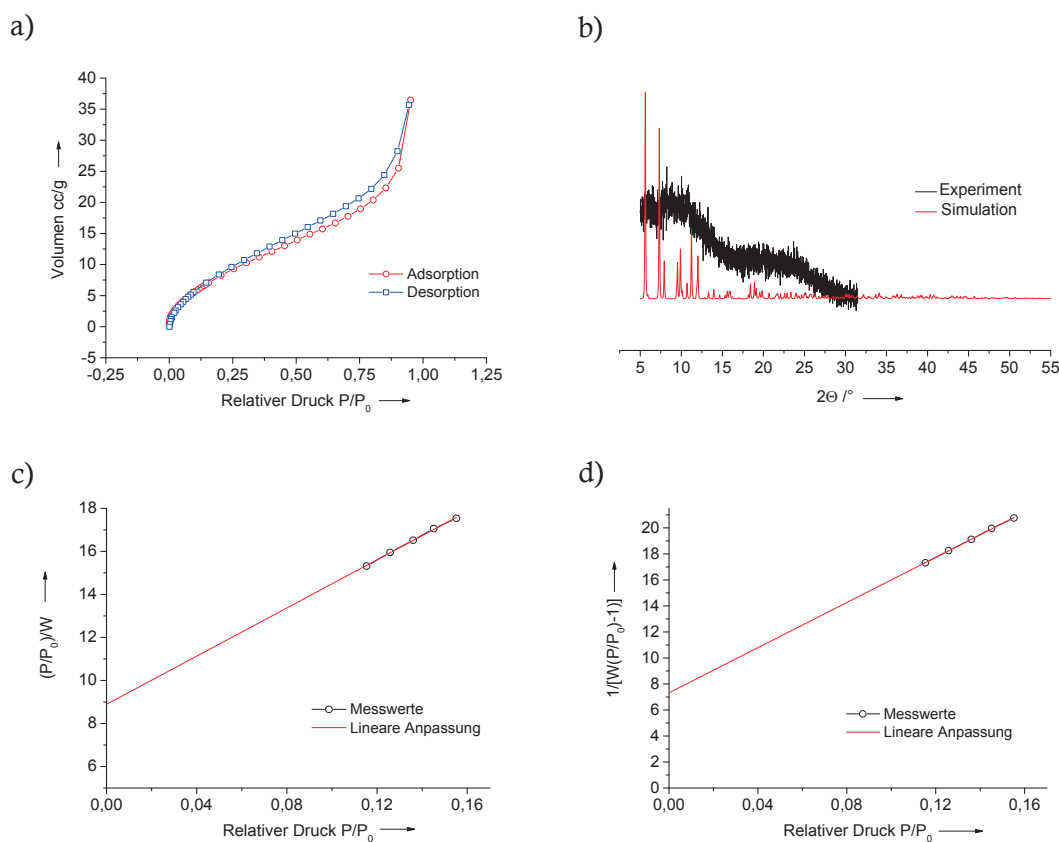


Abbildung 3.2.21. a) Adsorptions- und Desorptionsisotherme von $[3(\text{AgI})_3]_n$. b) Pulverspektrum des Rohprodukts im Vergleich zum berechneten Spektrum. c) Langmuir-Plot und d) BET-Plot.

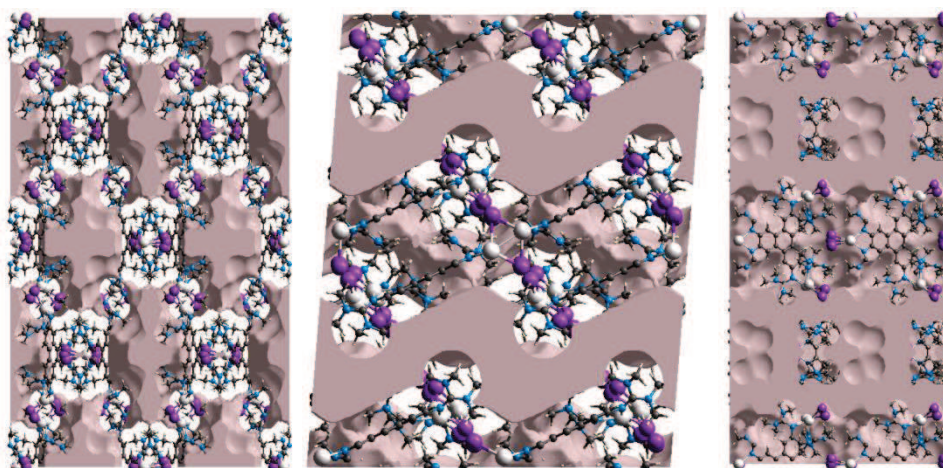


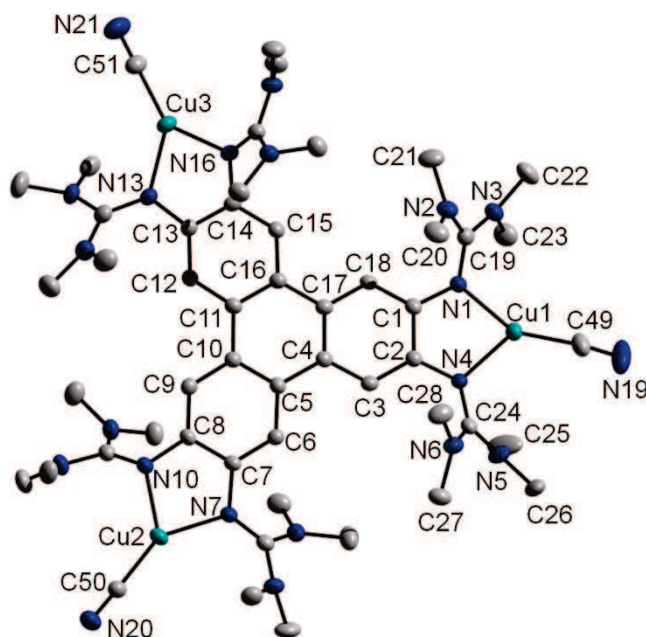
Abbildung 3.2.22. Visualisierung der Hohlräume (grau) im Material $[3(\text{AgI})_3]_n$. Von links nach rechts: aus der Sicht entlang der a-Achse, der b-Achse und der c-Achse.

Gasadsorptions-Experimente somit nicht zu aussagekräftigen Ergebnissen führen. Ein vielfach genutztes Programm zur Berechnung des Porenvolumens sowie der Oberfläche von porösen Materialien ausgehend von seiner Kristallstruktur ist CrystalExplorer.^[132] Abbildung 3.2.22 veranschaulicht die mit einem Isovalue von 0.0003 au berechneten Hohlraumoberflächen von $[3(\text{AgI})_3]_n$. Diese sind wie erwartet wesentlich größer als die experimentell bestimmten Oberflächen. Das berechnete Porenvolumen beträgt 1644.5 \AA^3 pro Elementarzelle bzw. $0.154 \text{ cm}^3/\text{g}$, während sich die berechnete Oberfläche auf 1723.6 \AA^2 pro Elementarzelle bzw. $1610.5 \text{ m}^2/\text{g}$ beläuft. Diese Werte sind relativ hoch und liegen in der Größenordnung einiger MOFs. Zum Vergleich besitzt MOF-74, welcher hexagonale Tunnel mit Wabenstruktur aufweist, eine Oberfläche von $1514 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0.363 \text{ cm}^3/\text{g}$.^[133]

3.2.5.2 Kupfer(I)-Komplexe

Nach der erfolgreichen Synthese der Silber-Komplexe galt es nun die analogen Kupfer(I)-Komplexe herzustellen. In ersten Experimenten wurde die Reaktion von **3** mit CuI in CH_3CN bei RT getestet, wobei ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslicher dunkelbrauner Feststoff entstand, welcher nicht charakterisierbar war. Bei der Durchführung der Reaktion bei $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ bildete sich ein hellgelber, in CH_2Cl_2 löslicher Niederschlag, der sich jedoch sehr schnell zu dem dunkelbraunen Feststoff zersetzte. Daher wurde, aufgrund der gelungenen Synthese der Ag-Komplexe in Toluol, ebenfalls versucht mit diesem Lösungsmittel zu arbeiten. Die Kupfer(I)-Salze CuCN, CuCl, CuBr und CuI wurden jeweils mit **3** in Toluol für mehrere Stunden bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei die

a)



b)

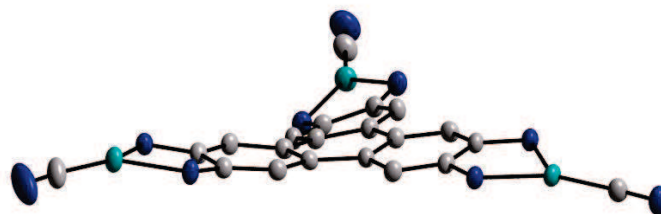


Abbildung 3.2.23. a) Molekülstruktur des trinuklearen Komplex $[3(\text{CuCN})_3]$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. b) $[3(\text{CuCN})_3]$ aus einer anderen Perspektive gesehen. Zur Veranschaulichung der Struktur des Triphenylenrings wurden die Wasserstoffatome und die $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

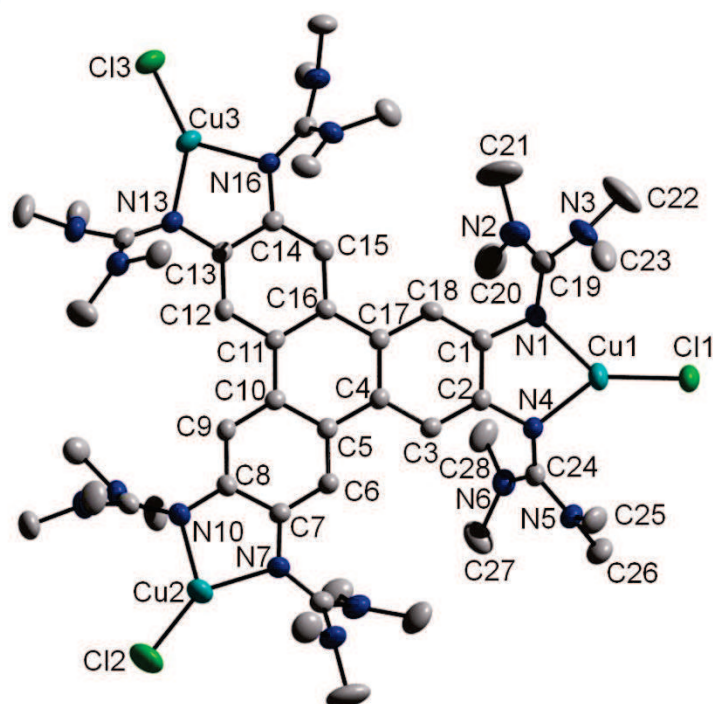
Komplexe als in Toluol unlösliche Verbindungen ausfielen. Sie konnten als gelbe Feststoffe in guten Ausbeuten von 64 % (CuI) bis 89 % (CuCN) erhalten werden und ließen sich auf die gleiche Weise wie die Silber-Komplexe in einer Kristallisationsbrücke aus CH_2Cl_2 auskristallisieren. Die Stabilität der Produkte ist gering und nimmt in der Reihenfolge $\text{CuCN} \gg \text{CuCl} > \text{CuBr} > \text{CuI}$ ab, was auch an den Ausbeuten erkennbar ist. Für die Kristallisation bzw. sonstige Charakterisierung der Halogenid-Komplexe in Lösung ist daher die Verwendung von entgastem Lösungsmitteln dringend notwendig. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen gelang es jedoch nicht, geeignete Kristalle des CuI-Komplexes aus CH_2Cl_2 zu erhalten. Anstelle der hellgrünen Kristalle der Kupfer(I)-Verbindungen traten nur einige winzige dunkelbraune Kristalle auf. Löst man diese in CHCl_3 , so konnte durch Eindiffundieren von Diethylether der Cu^{II} -Komplex $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ isoliert werden, bei dem zum einen eine Oxidation des Kupfers, zum anderen ein durch das Lösungsmittel

Tabelle 3.2.11. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von $[3(\text{CuCN})_3]$.

Bindungslängen / pm					
Cu1-N1	199.8(3)	N8-C29	137.7(4)	C3-C4	140.8(4)
Cu1-N4	203.4(3)	N9-C29	136.2(4)	C4-C5	145.9(4)
Cu1-C49	186.2(4)	N10-C8	140.3(4)	C5-C6	141.3(4)
Cu2-N7	200.5(3)	N10-C34	133.0(4)	C6-C7	138.1(4)
Cu2-N10	203.8(3)	N11-C34	136.1(4)	C7-C8	142.2(4)
Cu2-C50	186.0(3)	N12-C34	135.4(4)	C8-C9	138.5(4)
Cu3-N13	204.6(3)	N13-C13	140.9(4)	C9-C10	140.4(4)
Cu3-N16	200.7(3)	N13-C39	132.7(4)	C10-C11	146.5(4)
Cu3-C51	186.7(3)	N14-C39	136.2(4)	C11-C12	141.0(4)
N1-C1	140.5(4)	N15-C39	136.3(4)	C12-C13	138.9(4)
N1-C19	132.9(4)	N16-C14	140.6(4)	C13-C14	141.5(4)
N2-C19	136.6(4)	N16-C44	132.4(4)	C14-C15	138.9(4)
N3-C19	135.3(4)	N17-C44	135.7(4)	C15-C16	141.4(4)
N4-C2	140.5(4)	N18-C44	137.2(4)	C16-C17	146.1(4)
N4-C24	132.7(4)	N19-C49	115.1(5)	C17-C18	139.9(4)
N5-C24	135.8(4)	N20-C50	114.7(4)	C18-C1	139.1(4)
N6-C24	135.1(4)	N21-C51	115.1(5)	C4-C17	142.3(4)
N7-C7	141.5(4)	C1-C2	142.7(4)	C5-C10	141.9(4)
N7-C29	132.0(4)	C2-C3	138.5(4)	C11-C16	141.0(4)
Bindungswinkel / °					
N1-Cu1-N4	82.2(1)	N10-Cu2-C50	131.4(1)		
N1-Cu1-C49	150.7(1)	Cu2-C50-N20	176.8(3)		
N4-Cu1-C49	126.3(1)	N13-Cu3-N16	81.9(1)		
Cu1-C49-N19	173.7(4)	N13-Cu3-C51	135.9(1)		
N7-Cu2-N10	82.7(1)	N16-Cu3-C51	142.2(1)		
N7-Cu2-C50	145.8(1)	Cu3-C51-N21	177.1(4)		

bedingter Ligandenaustausch stattfand. Aus diesem Grund wird angenommen, dass es sich bei den braunen Zersetzungsprodukten der Halogenid-Komplexe um (teil-)oxidierte Spezies handelt. Ein UV/Vis-Experiment, bei dem der CuI-Komplex nach bestimmten Zeitabständen in CH_2Cl_2 bei RT vermessen wurde, bestätigte die Oxidation und anschließende Zersetzung des Komplexes in Lösung. Die Untersuchung von Kupfer(II)-Verbindungen bzw. Oxidationsreaktionen am Kupfer(I)-iodid-Komplex wird im nächsten Kapitel ausführlicher diskutiert.

a)



b)

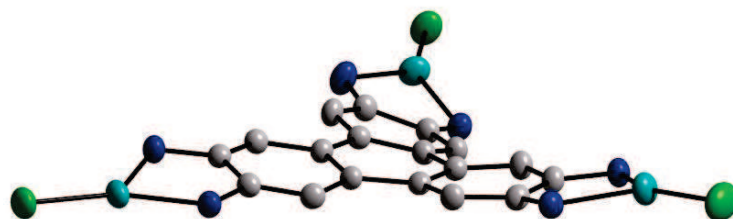


Abbildung 3.2.24. a) Molekülstruktur des trinuklearen Komplex $[3(\text{CuCl})_3]$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. b) $[3(\text{CuCl})_3]$ aus einer anderen Perspektive gesehen. Zur Veranschaulichung der Struktur des Triphenylenrings wurden die Wasserstoffatome und die $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

In Abbildung 3.2.23, Abbildung 3.2.24 und Abbildung 3.2.25 sind die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen der Komplexe $[3(\text{CuCN})_3]$, $[3(\text{CuCl})_3]$ und $[3(\text{CuBr})_3]$ dargestellt, Tabelle 3.2.11, Tabelle 3.2.12 und Tabelle 3.2.13 listen ihre Bindungsparameter. Wie aus der Abbildungen ersichtlich wird entstanden im Gegensatz zu den polymeren Silberhalogenid-Komplexen in allen Fällen trinukleare Komplexe. $[3(\text{CuCN})_3]$ und $[3(\text{CuBr})_3]$ kristallisierten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, der Komplex $[3(\text{CuCl})_3]$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Alle Strukturen enthalten mit auskristallisierte CH_2Cl_2 -Moleküle, die zum einen die Kristallpräparation extrem erschwerten, da die Kristalle durch schnelles Entweichen des flüchtigen Lösungsmittels unmittelbar nach dem Aufbringen auf den Objektträger trüb und pulverig wurden. Zum

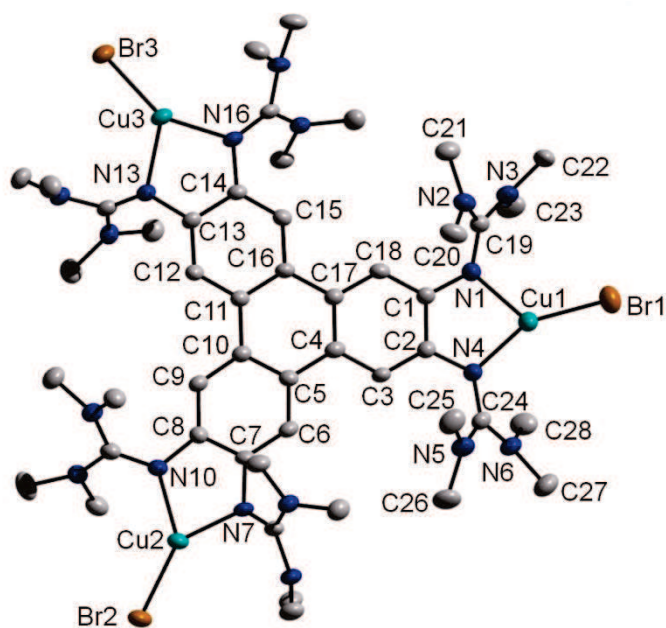
anderen sind die CH₂Cl₂-Moleküle oft fehlgeordnet, was nicht selten die Güte der Struktur herabsetzt. Die Lösungsmittelmoleküle sind in den Abbildungen nicht gezeigt.

Tabelle 3.2.12. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von [3(CuCl)₃].

Bindungslängen / pm					
Cu1-Cl1	214.8(1)	N7-C29	133.4(4)	C4-C5	146.0(4)
Cu1-N1	203.8(3)	N8-C29	135.5(4)	C5-C6	141.3(4)
Cu1-N4	201.3(3)	N9-C29	135.6(4)	C6-C7	138.0(4)
Cu2-Cl2	216.8(1)	N10-C8	140.7(4)	C7-C8	141.9(4)
Cu2-N7	200.3(3)	N10-C34	131.7(5)	C8-C9	137.9(5)
Cu2-N10	207.4(3)	N11-C34	138.0(6)	C9-C10	140.8(4)
Cu3-Cl3	214.8(3)	N12-C34	135.4(6)	C10-C11	146.0(4)
Cu3-N13	204.7(1)	N13-C13	140.1(4)	C11-C12	141.0(4)
Cu3-N16	202.2(3)	N13-C39	132.5(4)	C12-C13	138.9(4)
N1-C1	140.1(4)	N14-C39	135.6(4)	C13-C14	141.8(4)
N1-C19	132.4(4)	N15-C39	136.4(4)	C14-C15	138.1(4)
N2-C19	136.3(4)	N16-C14	141.3(4)	C15-C16	141.5(4)
N3-C19	135.9(4)	N16-C44	131.4(4)	C16-C17	146.4(4)
N4-C2	141.4(4)	N17-C44	136.9(4)	C17-C18	140.2(4)
N4-C24	132.5(4)	N18-C44	137.8(5)	C18-C1	138.3(4)
N5-C24	135.9(4)	C1-C2	143.1(4)	C4-C17	141.5(4)
N6-C24	136.4(5)	C2-C3	138.3(4)	C5-C10	141.2(4)
N7-C7	140.6(4)	C3-C4	140.0(4)	C11-C16	141.0(4)
Bindungswinkel / °					
N1-Cu1-N4	82.7(1)	N10-Cu2-Cl2	137.0(1)		
N1-Cu1-Cl1	130.0(1)	N13-Cu3-N16	82.8(1)		
N4-Cu1-Cl1	146.7(1)	N13-Cu3-Cl3	132.6(1)		
N7-Cu2-N10	82.2(1)	N16-Cu3-Cl3	143.7(1)		
N7-Cu2-Cl2	140.7(1)				

Die Koordination geht mit einer starken Verzerrung des Triphenylen-Grundgerüsts einher, was in den unteren Teilen der Abbildungen verdeutlicht ist. Alle Cu-N-Abstände gleichen sich in ihren Längen und weisen Durchschnittswerte von 202.1 pm in [3(CuCN)₃], 203.3 pm in [3(CuCl)₃] und 202.4 pm in [3(CuBr)₃] auf. Da in vorangegangenen Arbeiten gezeigt wurde, dass die Metall-Guanidin-Bindung sowohl aus σ - als auch aus π -Bindungsanteilen besteht, wird auch hier eine signifikante Verlängerung der C=N-Bindung erwartet. Tatsächlich liegt eine Verlängerung der Imin-Bindung um ca. 4 pm vor, was zu

durchschnittlichen Bindungslängen von 132.6 pm in $[3(\text{CuCN})_3]$, 132.2 pm in $[3(\text{CuCl})_3]$ und 133.0 pm in $[3(\text{CuBr})_3]$ führt. Die $\text{C}_{\text{Ring}}\text{-N}$ -Bindung verändert sich auch hier nur unmerklich. Sie nimmt um etwa 1 pm zu und beträgt in den Komplexen ca. 140.5 pm. Die $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen hingegen verkürzen sich von 140 pm in **3** auf 135.1 – 138.0 pm in den Komplexen. Die Cu-Atome sind unsymmetrisch trigonal planar koordiniert. Die N-Cu-N-Bisswinkel betragen $82^\circ - 84^\circ$ und stimmen so gut mit den gefundenen Bisswinkeln in der bekannten Verbindung $[\text{A}(\text{CuCN})_2]$ (82.3°)^[134] überein. Die N-Cu-X-Winkel weisen innerhalb eines Komplexes unterschiedlich große Differenzen auf. Die größten Unterschiede und damit die stärkste Verzerrung liegen in $[3(\text{CuBr})_3]$ vor. Während N7-Cu2-Br2 und N10-Cu2-Br2 140.6° bzw. 136.7° betragen und somit fast gleich sind, ist die Differenz zwischen den Winkeln N1-Cu1-Br1 (124.0°) und N4-Cu1-Br1 (152.6°) mit 28.6°



b)

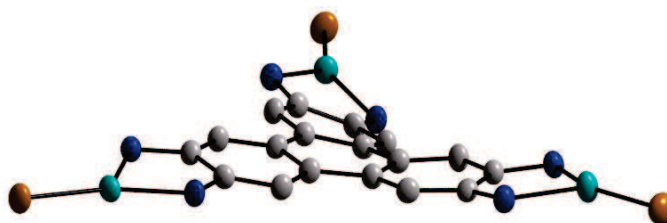


Abbildung 3.2.25. a) Molekülstruktur des trinuklearen Komplex $[3(\text{CuBr})_3]$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. b) $[3(\text{CuBr})_3]$ aus einer anderen Perspektive gesehen. Zur Veranschaulichung der Struktur des Triphenylenrings wurden die Wasserstoffatome und die $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.2.13. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von $[3(\text{CuBr})_3]$.

Bindungslängen / pm					
Cu1-Br1	227.0(1)	N7-C29	133.5(7)	C4-C5	145.9(7)
Cu1-N1	202.0(5)	N8-C29	135.4(7)	C5-C6	139.7(7)
Cu1-N4	200.5(4)	N9-C29	136.3(6)	C6-C7	138.4(7)
Cu2-Br2	229.5(1)	N10-C8	140.2(6)	C7-C8	143.4(7)
Cu2-N7	200.9(4)	N10-C34	133.1(7)	C8-C9	139.2(7)
Cu2-N10	204.1(4)	N11-C34	135.1(6)	C9-C10	139.9(7)
Cu3-Br3	227.3(2)	N12-C34	137.0(7)	C10-C11	147.4(7)
Cu3-N13	206.9(4)	N13-C13	141.6(6)	C11-C12	139.8(7)
Cu3-N16	199.8(4)	N13-C39	131.2(6)	C12-C13	138.7(7)
N1-C1	140.2(6)	N14-C39	136.0(6)	C13-C14	142.0(7)
N1-C19	133.6(6)	N15-C39	135.6(7)	C14-C15	138.5(7)
N2-C19	136.6(7)	N16-C14	141.4(6)	C15-C16	140.4(7)
N3-C19	135.4(7)	N16-C44	131.7(6)	C16-C17	147.4(7)
N4-C2	140.9(6)	N17-C44	137.2(7)	C17-C18	140.6(6)
N4-C24	131.8(7)	N18-C44	136.6(6)	C18-C1	139.0(7)
N5-C24	136.9(7)	C1-C2	142.7(7)	C4-C17	140.4(7)
N6-C24	135.4(7)	C2-C3	139.1(7)	C5-C10	142.2(7)
N7-C7	140.5(6)	C3-C4	140.8(7)	C11-C16	141.8(6)
Bindungswinkel / °					
N1-Cu1-N4	83.0(2)	N10-Cu2-Br2	136.7(1)		
N1-Cu1-Br1	124.0(1)	N13-Cu3-N16	83.7(2)		
N4-Cu1-Br1	152.6(1)	N13-Cu3-Br3	125.6(1)		
N7-Cu2-N10	82.6(2)	N16-Cu3-Br3	150.1(1)		
N7-Cu2-Br2	140.6(1)				

sehr groß. Die CN-Dreifachbindung des Cyanid-Komplexes ist 114.7 - 115.1 pm lang, die Cu-C_{Cyanid}-Bindung beträgt 186.0 – 186.2 pm. Diese Bindungslängen stimmen sehr gut mit denen in $[\text{A}(\text{CuCN})_2]$ überein.

Da die Struktur von $[3(\text{CuI})_3]$ durch Kristallisation nicht zugänglich war, wurde sie mittels DFT-Rechnungen ausgehend von der Kristallstruktur des Kupfer(II)-iodid-Komplexes (vgl. Abschnitt 3.2.5.3), dem drei Iodoliganden entfernt wurden, optimiert (siehe Abbildung 3.2.26). Hierfür wurde das Programm Turbomole verwendet. Die Rechnungen wurden auf B3LYP-Niveau mit dem Basissatz def2-SV(P) durchgeführt. Der Grund für die Wahl des Programms und des kleineren Basissatzes liegt in der Verkürzung der langen Rechendauer

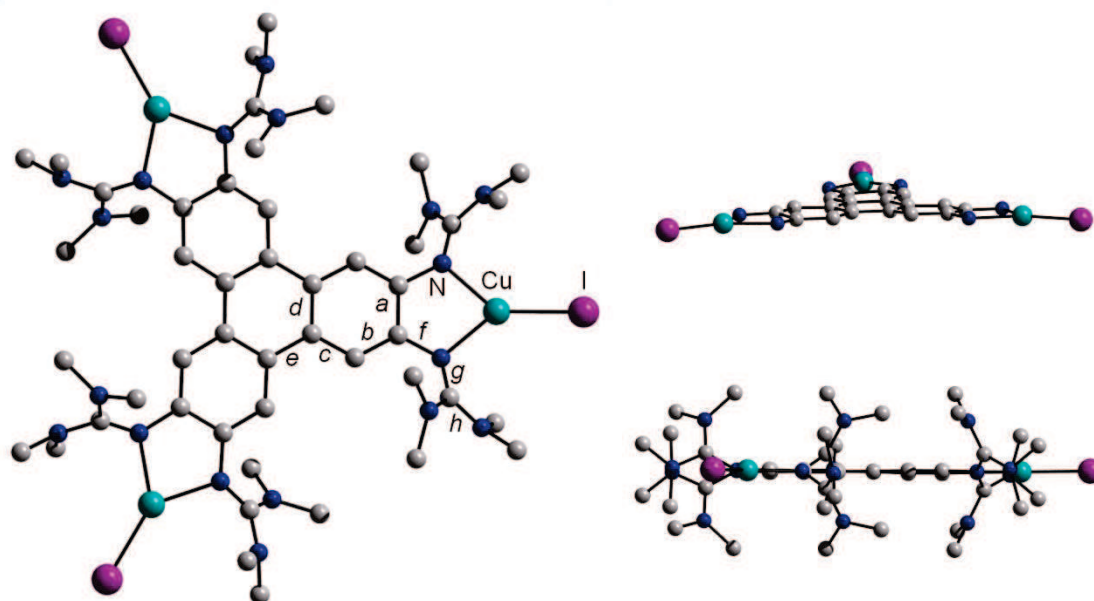


Abbildung 3.2.26. Berechnete Struktur von $[3(\text{CuI})_3]$ (B3LYP/def-2/SV(P)) aus verschiedenen Blickwinkeln. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Wasserstoffatome, sowie rechts oben die $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen entfernt.

Tabelle 3.2.14. Berechnete Bindungsabstände und -winkel von $[3(\text{CuI})_3]$.

Bindungslängen / pm	
<i>a</i>	143.0
<i>b</i>	139.4
<i>c</i>	141.4 – 141.5
<i>d</i>	142.4
<i>e</i>	146.6 – 146.7
<i>f</i>	140.1 – 140.2
<i>g</i>	131.9
<i>h</i>	137.2 – 138.2
Cu-N	208.0 – 208.4
Cu-I	250.0
Bindungswinkel / °	
N-Cu-N	81.3
N-Cu-I	139.0 – 139.8

für das große koordinierte htmgt-Molekül. Es fällt sofort auf, dass die Gasphasen-Berechnungen ein planares Aromaten-Grundgerüst mit symmetrischen Bindungen vorhersagt (vgl. Tabelle 3.2.14). Dabei weichen die Längen gleichartiger Bindungen nur sehr geringfügig voneinander ab. Auch alle Cu-N-Bindungen sowie die N-Cu-I-Winkel sind

nahezu identisch. Die Bindungslängen innerhalb der Guanidinyllgruppen weisen zudem die gleichen koordinationsbedingten Veränderungen auf wie die oben bereits diskutierten Komplexe. In allen Komplexen verändern sich die Bindungen im aromatischen Grundgerüst nur unwesentlich im Vergleich zu den berechneten Bindungen im freien Liganden, was wiederum das Vorliegen des neutralen Liganden belegt.

Die vier Kupfer-Komplexe wurden anschließend mittels NMR-, UV/Vis-, IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 weisen zwei Singulets im Verhältnis 6 : 72 auf, die den sechs aromatischen Protonen und den 72 Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden können. Als Beispiel sei in Abbildung 3.2.27 das ^1H -NMR-Spektrum von $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$ aufgeführt. Das Signal der Methylgruppen ist im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = 2.71$ ppm) in allen Komplexen tieffeldverschoben. Die chemischen Verschiebungen betragen $\delta = 2.93$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$ und $[\mathbf{3}(\text{CuBr})_3]$, $\delta = 2.91$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuCl})_3]$ und $\delta = 2.96$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$. Die Signale der aromatischen Protonen werden leicht hochfeldverschoben und befinden sich bei $\delta = 7.23$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$, $\delta = 7.26$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuCl})_3]$, $\delta = 7.27$ ppm in und $[\mathbf{3}(\text{CuBr})_3]$ und $\delta = 7.25$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$. Im Vergleich dazu tritt das Signal im freien Liganden bei $\delta = 7.37$ ppm auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal des quartären Guanidin-C-Atoms von $\delta = 158.17$ ppm in $\mathbf{3}$ zu $\delta = 163.96$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$, $\delta = 163.28$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuCl})_3]$, $\delta = 163.31$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuBr})_3]$ und $\delta = 163.60$ ppm in $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ tieffeldverschoben. Im Gegensatz dazu erfährt das Signal der Methyl-C-Atome nur eine geringe Tieffeldverschiebung von $\delta = 39.15$ ppm in $\mathbf{3}$ zu durchschnittlich $\delta = 40.6$ ppm in den Komplexen. Das Signal des quartären Cyanid-C-Atoms in $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$, welches bei ca. $\delta = 220$ ppm erwartet wird, konnte nicht detektiert zu werden.

Auch im Fall der Kupfer(I)-Komplexe gleichen sich die elektronischen Absorptionsspektren sehr. Abbildung 3.2.28 zeigt das Spektrum des Kupfer(I)-iodid-Komplexes, das hierbei repräsentativ für alle Kupfer(I)-Komplexe anzusehen ist. Die Spektren weisen fünf Banden auf, wobei die Bande am kurzwelligen Rand des Spektrums teilweise nur als Schulter erkennbar ist. Das intensivste Absorptionsmaximum im freien Liganden wird genau wie in den Ag-Komplexen rotverschoben. Es tritt in $\mathbf{3}$ bei $\lambda = 323$ nm auf, in $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$ bei $\lambda = 340$ nm, in $[\mathbf{3}(\text{CuCl})_3]$ bei $\lambda = 339$ nm, in $[\mathbf{3}(\text{CuBr})_3]$ bei $\lambda = 341$ nm und in $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ bei $\lambda = 342$ nm. Die weiteren Maxima befinden sich bei $\lambda = 397, 379, 311$ und 228 nm in $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$, bei $\lambda = 397, 377, 311$ und 237 nm in $[\mathbf{3}(\text{CuCl})_3]$, bei $\lambda = 397, 377, 310$ und 231 nm in $[\mathbf{3}(\text{CuBr})_3]$ und bei $\lambda = 399, 380, 313$ und 237 nm in $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$.

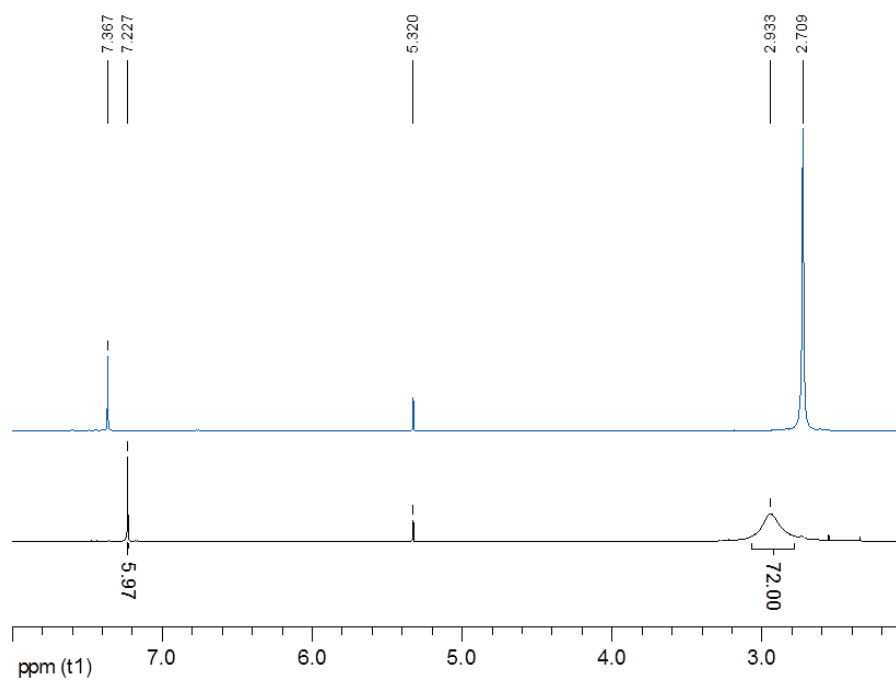


Abbildung 3.2.27. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.13 MHz, CD_2Cl_2) von $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$ (schwarz) im Vergleich zu $\mathbf{3}$ (blau).

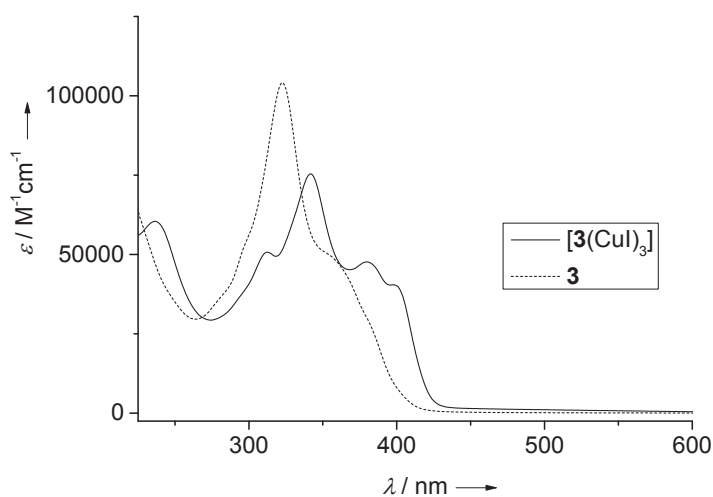


Abbildung 3.2.28. UV/Vis-Spektren von $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ und $\mathbf{3}$ in Dichlormethan.

Auf der Grundlage der vorher optimierten Struktur von $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ wurden TD-DFT-Rechnungen durchgeführt und die erhaltenen Übergänge dem experimentellen Spektrum gegenübergestellt. Hierfür wurde wieder die B3LYP-Methode (mit dem Basissatz

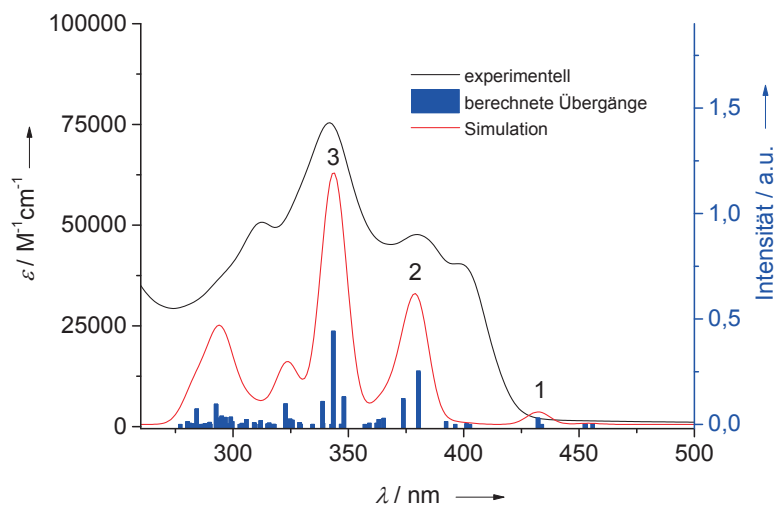


Abbildung 3.2.29. Simuliertes Spektrum und berechnete Übergänge von $[3(\text{CuI})_3]$ (B3LYP/def2-SV(P)) im Vergleich zu dem gemessenen Spektrum in CH_2Cl_2 .

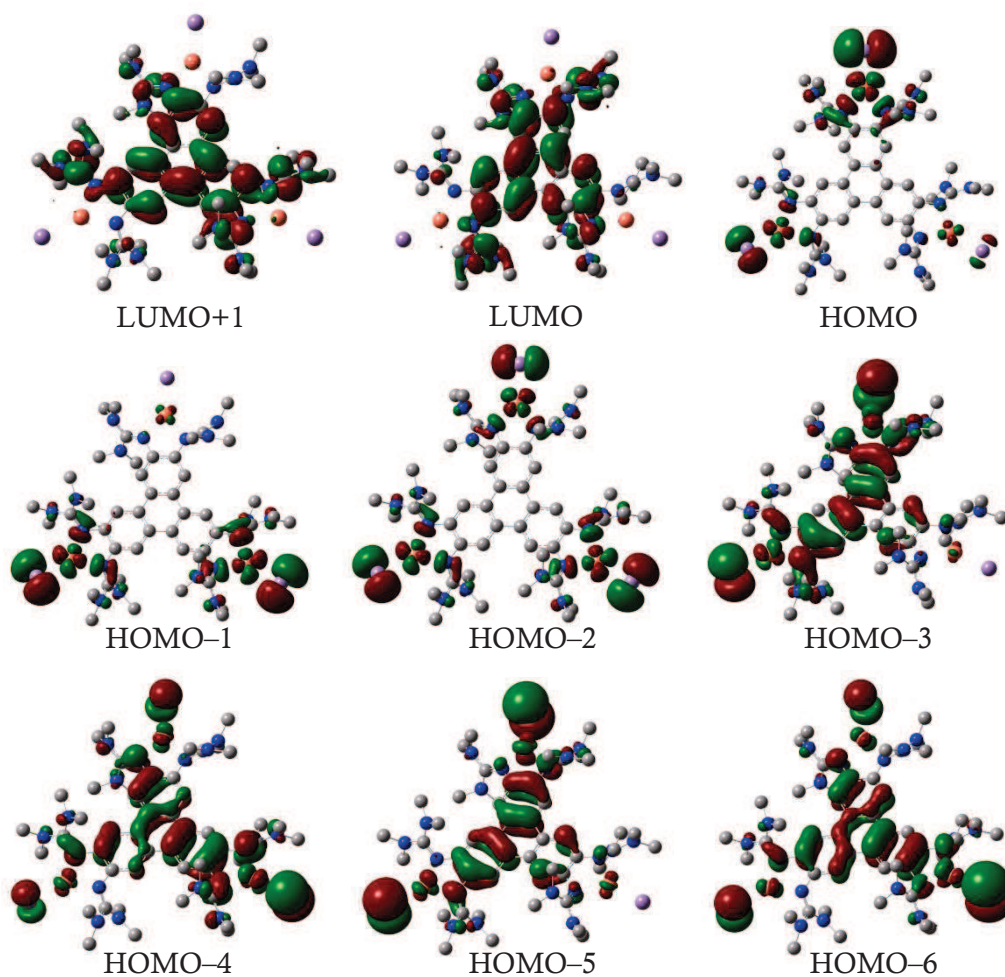


Abbildung 3.2.30. Visualisierung der an den Übergängen beteiligten Orbitale.

def2-SV(P)) gewählt, da sie laut Literatur zuverlässige Ergebnisse für Cu-Guanidin-Komplexe liefert.^[135] Abbildung 3.2.29 zeigt die berechneten ersten 100 energieärmsten Übergänge sowie eine darübergelegte Gauss-Kurve im Vergleich zum Absorptionsspektrum, aufgenommen in CH₂Cl₂. Dieses wird durch die Rechnungen sehr gut wiedergegeben. Die mit 1 markierte Bande bei $\lambda = 432$ nm findet sich im gemessenen Spektrum bei etwas niedrigeren Wellenlängen ($\lambda = 399$ nm) und wird zwei Übergängen zugeschrieben. Die hauptsächlich daran beteiligten Übergänge sind die Anregungen vom HOMO-2, welches am Kupfer und am Iod lokalisiert ist, ins LUMO und LUMO+1. Beide unbesetzten Orbitale sind hauptsächlich am Guanidinliganden lokalisiert und besitzen π^* -Charakter (vgl. Abbildung 3.2.30), sodass dieser Übergang einem dominierenden Anteil am Charge-Transfer von den CuI-Einheiten in den Guanidinliganden entspricht. Der Übergang bei $\lambda = 456$ nm wird hauptsächlich von der HOMO-LUMO-Anregung verursacht und ist im gemessenen Spektrum nur als leichter Anstieg in dieser Region wahrnehmbar. Der intensive Übergang der Bande 2 bei $\lambda = 380$ nm wird zu großen Anteilen der Anregung vom HOMO-3 und HOMO-4 ins LUMO und LUMO+1 zugeschrieben. Die besetzten Orbitale sind sowohl am π -System von **3** als auch an den CuI-Gruppen lokalisiert. Die intensivste Bande bei $\lambda = 344$ nm (3) wird durch Übergänge vom HOMO-5 und HOMO-6 ins LUMO und LUMO+1 hervorgerufen. HOMO-5 und HOMO-6 sind ähnlich aufgebaut wie HOMO-3 und HOMO-4, sodass die beiden Übergänge 2 und 3 den gleichen Charakter besitzen und sowohl als $\pi \rightarrow \pi^*$ - als auch als Charge-Transfer-Übergänge beschrieben werden können.

In den IR-Spektren reagiert die Schwingungsbande der C=N-Streckschwingung sehr sensibel auf die durch Koordination verursachten Veränderungen der Elektronenverteilung. Da die C=N-Doppelbindung der Guanidine durch die π -Beteiligung an der Koordination geschwächt wird sollte man diese Schwingungsbande zu geringeren Wellenzahlen verschoben auffinden. Dies bestätigte sich nach der Durchführung der IR-Experimente. Von ursprünglich $\nu = 1594$ cm⁻¹ im freien Liganden verringert sich die Energie der Bande zu 1516 cm⁻¹ in [3(CuCN)₃], 1522 cm⁻¹ in [3(CuCl)₃], 1533 und 1520 cm⁻¹ in [3(CuBr)₃] sowie 1534 und 1522 cm⁻¹ in [3(CuI)₃]_n. Die Bande besteht aus zwei sehr nahe beieinander liegenden intensiven Signalen. Im Fall des Cyanid- und Chlorid-Komplexes ist das erste der beiden Signale nur als leichte Schulter erkennbar und daher hier nicht aufgeführt. In den dinuklearen Kupfer(I)-halogenid-Komplexen von Ligandensystem **A** befindet sich die C=N-Schwingungsbande bei 1527 – 1536 cm⁻¹ und liegt damit im Bereich der hier beobachteten Signale.^[134] Der Komplex [3(CuCN)₃] weist zusätzlich die charakteristische Schwingungsbande der CN-Dreifachbindung bei 2104 cm⁻¹ auf. Sie ist aufgrund der

Koordination des Guanidinliganden an das Kupferatom im Gegensatz zu CuCN (2170 cm^{-1})^[136] zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Abbildung 3.2.31 veranschaulicht die Unterschiede in den IR-Spektren von **3** und $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$.

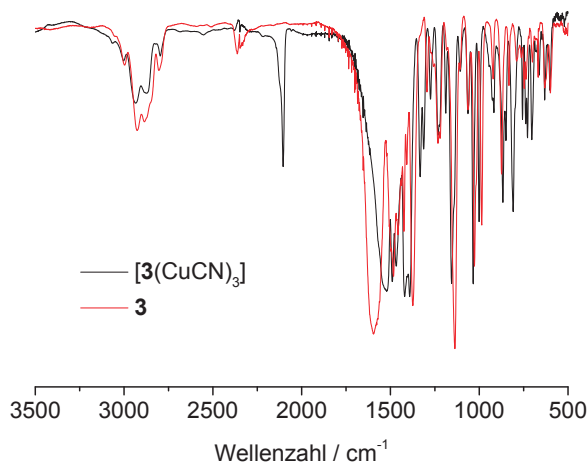


Abbildung 3.2.31. IR-Spektren (CsI-Pressling) von **3** und $[\mathbf{3}(\text{CuCN})_3]$.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Komplexe erfolgte mittels HR-ESI⁺-MS. Im Fall des Kupfer(I)-cyanid-Komplexes wurde das Spektrum in CH₃OH aufgenommen und zeigt zusätzlich zum Molpeak $[\text{htmgt}+3\text{Cu}+3\text{CN}+\text{H}]^+$ Fragmente, die durch Abspaltung einer oder mehrerer CN- und CuCN-Gruppen hervorgerufen werden. Ebenso verhält es sich bei $[\mathbf{3}(\text{CuCl})_3]$, welches in CH₃CN aufgenommen wurde. Das HR-ESI⁺-Spektrum des $[\mathbf{3}(\text{CuBr})_3]$ -Komplexes, gemessen in CH₂Cl₂, weist zusätzlich zu verschiedenen Fragmenten den Molpeak $[\text{htmgt}+3\text{Cu}+3\text{Br}]^+$ auf. Das Spektrum von $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ wurde in CH₃OH gemessen. Allerdings konnte anstatt des Molpeaks lediglich das Fragment $[\text{htmgt}+2\text{Cu}+2\text{I}+\text{H}]^+$ detektiert werden.

Die erfolgreichen elementaranalytischen Untersuchungen vervollständigten die ausgeführte Charakterisierung und bestätigten das Vorliegen der reinen Komplexe.

Das Redoxverhalten der Kupfer(I)halogenid-Komplexe von **3** wurde mit Hilfe von Zyklovoltammetrie untersucht. Die Spektren wurden in CH₂Cl₂ aufgenommen, als Leitsalz wurde $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet.

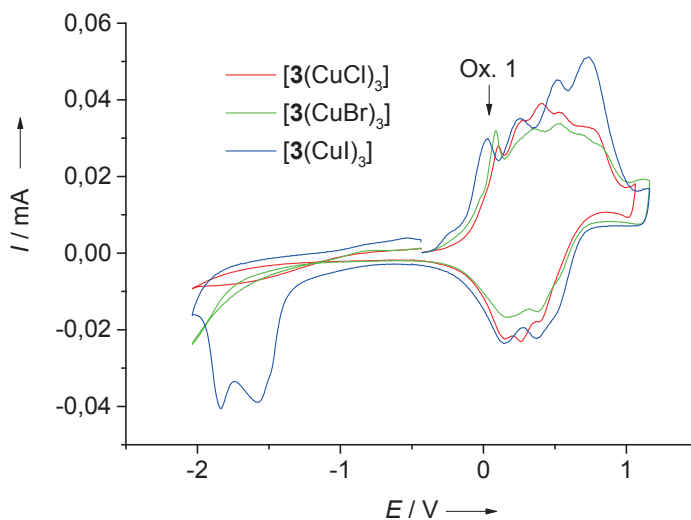


Abbildung 3.2.32. Zyklovoltammogramme von $[3(\text{CuCl})_3]$, $[3(\text{CuBr})_3]$ und $[3(\text{CuI})_3]$ in Dichlormethan ($[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, auf Fc/Fc⁺ referenziert).

Allgemein auffällig war die geringe Stabilität der Komplexe in Lösung. Während der Messungen wurde die Lösung dunkler und ein Feststoff fiel aus, außerdem wichen aufeinanderfolgend aufgenommene Spektren immens voneinander ab. Aufgrund dessen zeigt Abbildung 3.2.32 die jeweils ersten gemessenen Spektren eines Messexperiments von $[3(\text{CuCl})_3]$, $[3(\text{CuBr})_3]$ und $[3(\text{CuI})_3]$. In Tabelle 3.2.15 sind ihre Oxidations- und Reduktionsübergänge zusammengefasst. Alle Spektren wurden außerdem extern auf

Tabelle 3.2.15. Oxidations- und Reduktionsübergänge in den Zyklovoltammogrammen der Kupfer(I)halogenid-Komplexe.

Übergang	$[3(\text{CuCl})_3]$ E / V	$[3(\text{CuBr})_3]$ E / V	$[3(\text{CuI})_3]$ E / V
Ox. 1	0.11	0.09	0.03
Ox. 2	0.28	0.36	0.26
Ox. 3	0.41	0.53	0.52
Ox. 4	0.55	0.70	0.74
Ox. 5	0.77	Schulter	
Red. 1	0.39	Schulter	Schulter
Red. 2	0.36	0.38	0.37
Red. 3	0.15	0.18	0.14
Red. 4	-1.58		
Red. 5	-1.84		

Fc/Fc⁺ referenziert, da bei direkter Ferrocenzugabe zur Messlösung der Übergang des Fc/Fc⁺-Paares stark verschoben war und sich die Banden der Komplexe beträchtlich von den vorher aufgenommenen Spektren unterschieden. Alle Spektren weisen den mit Ox. 1 bezeichneten irreversiblen ersten Oxidationsübergang auf, der der Oxidation des Cu^I zu Cu^{II} zugeordnet werden kann. Sein Potential wird in der Reihenfolge [3(CuI)₃] < [3(CuBr)₃] < [3(CuCl)₃] größer. Zusätzlich weisen die Spektren die zum Teil aufgespaltenen Oxidations- und Reduktions-Übergänge des Guanidinliganden (Ox. 2 – Ox. 5 und Red. 1 – Red. 3) auf. Die Lage der Oxidations-Peaks besagen, dass zum einen bei einem Oxidationsvorgang das Cu^I vor dem Liganden betroffen ist, zum anderen ist [3(CuI)₃] der am leichtesten oxidierbare der drei Komplexe. Im Zyklovoltammogramm von [3(CuI)₃] erkennt man darüber hinaus zwei Reduktionsübergänge, die der Reduktion des Kupfers entsprechen. Diese Übergänge treten nicht in den Spektren von [3(CuBr)₃] und [3(CuCl)₃] auf, offensichtlich liegen sie außerhalb des Lösungsmittelfensters.

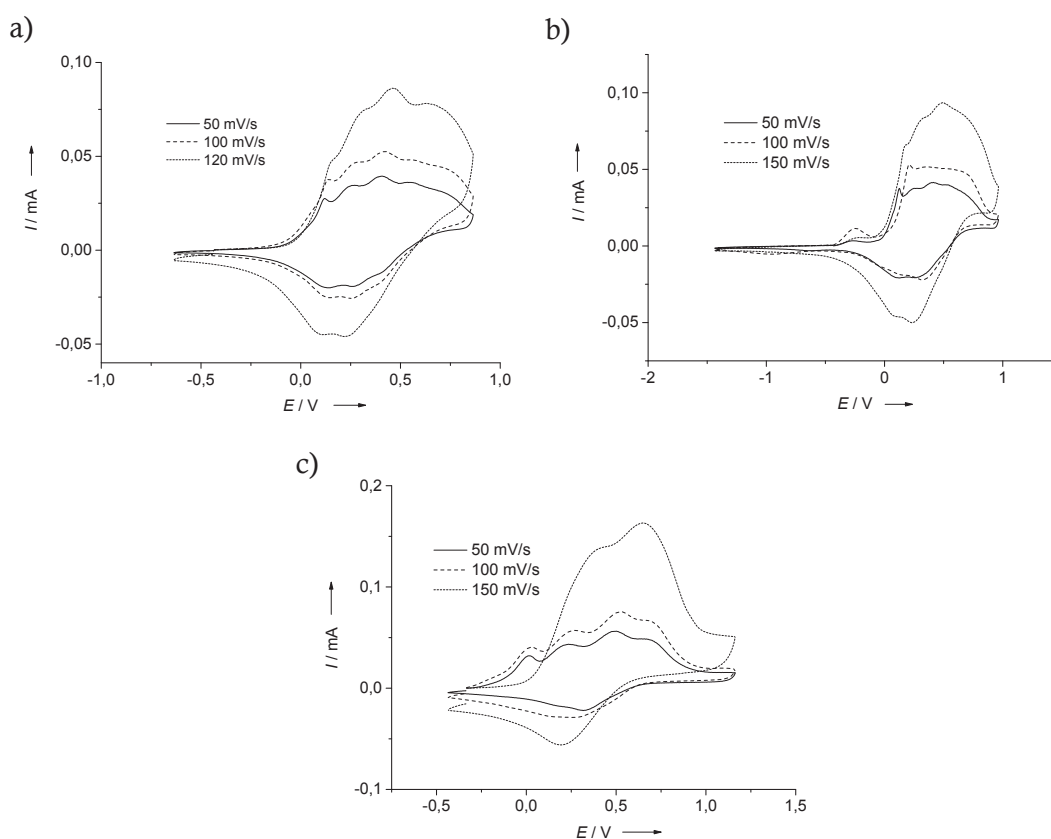


Abbildung 3.2.33. Zyklovoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten von a) [3(CuCl)₃], b) [3(CuBr)₃] und c) [3(CuI)₃] in Dichlormethan ([*n*-Bu₄N][PF₆], Ag/AgCl-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert).

In Abbildung 3.2.33 sind Ausschnitte der Zyklovoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten wiedergegeben. Es ist ersichtlich, dass sich die Spektren – vor allem bei $[\mathbf{3}(\text{CuBr})_3]$ und $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ – beachtlich voneinander unterscheiden, was der mangelnden Stabilität der Komplexe geschuldet ist. Außerdem verschieben sich die Oxidationsübergänge bei größerer Vorschubgeschwindigkeit zu höheren Potentialen, während die Reduktionsübergänge bei kleineren Potentialen erscheinen. Dies deutet auf quasireversible Übergänge hin.

3.2.5.3 Kupfer(II)-halogenid-Komplexe

Die trinuklearen Kupfer(II)-halogenid-Komplexe von **3** konnten auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt werden. Der erste besteht in der Umsetzung von **3** mit drei Äquivalenten des entsprechenden Kupfer(II)-halogenids. Hierbei konnten durch die Verwendung von CuCl_2 bzw. CuBr_2 bei RT nach 1 – 2 h die Komplexe $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ und $[\mathbf{3}(\text{CuBr}_2)_3]$ in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Diese Reaktion ist im Allgemeinen mit dem Liganden ttmgb (**A**) nicht möglich, da sie zur Oxidation des Guanidinliganden und zur Bildung von dinuklearen Cu^{II} -Komplexen des Guanidinium-Dikations führt. Nur in Ausnahmefällen war die Isolation eines Cu^{II} -Komplexes mit neutralem **A** möglich, wofür der Komplex $[\mathbf{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ ^[90] ein Beispiel darstellt. Eine zweite, sehr interessante Möglichkeit Komplexe der Art $[\mathbf{3}(\text{CuX}_2)_3]$ zu erhalten ist die Oxidation von trinuklearen Cu^{I} -Komplexen von **3** (vgl. Abbildung 3.2.34). Auf diese Weise gelang es durch Oxidation von $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ mit Iod die Verbindung $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ zu synthetisieren. Hier liegt der Ligand htmgt in neutraler Form vor, während das Cu^{I} zu Cu^{II} oxidiert wurde. Diese Reaktion ist bemerkenswert, da sie im Gegensatz zur Reaktivität anderer bereits untersuchter Cu^{I} -Komplexe mit redoxaktiven GFA steht. So geht beispielsweise aus der Oxidation von $[\mathbf{A}(\text{CuI})_2]$ mit Iod das halbleitende Koordinationspolymer $\{[\mathbf{A}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ hervor, in dem anstelle des Kupfers ausschließlich der Ligand zum Dikation oxidiert wurde.^[10] Die bevorzugte Oxidation an den Cu-Zentren von $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ wurde schon durch die Zyklovoltammetrie-Experimente vorhergesagt (s.o.). Die Bildung des Kupfer(II)-iodid-Komplexes ist außerdem beachtenswert, da Cu^{II} in Anwesenheit von Iodid in wässrigen Lösungen nicht beständig ist. Andererseits sind Cu^{II} -Komplexe mit Iodoliganden in nicht-wässrigem Milieu bekannt, beispielsweise mit Pyridin $([\text{Cu}(\text{py})_4\text{I}]\text{I}\cdot 2\text{py})$ ^[137] oder β -Diketiminaten^[138] als Liganden. Dennoch ist $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ einzigartig, denn jedes Kupferatom ist koordiniert von zwei Iodoliganden mit ähnlichen Cu-I-Abständen.

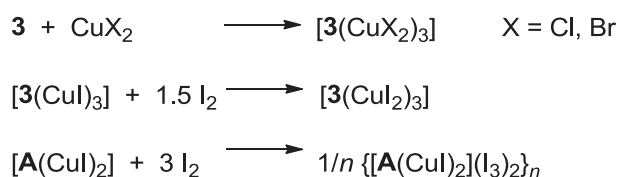


Abbildung 3.2.34. Synthese der Cu^{II}-Komplexe von **3** durch Reaktion mit CuX₂ bzw. Oxidation von [3(CuI)₃]. Die analoge Reaktion von [A(CuI)₂] resultiert dagegen in der Oxidation des Liganden und führt zu eindimensionalen Polymeren.

Nach Kristallisation von [3(CuCl₂)₃] in einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch war seine Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse zugänglich (Abbildung 3.2.35, Tabelle 3.2.16). Trotz mehrerer Versuche [3(CuBr₂)₃] in einigen Lösungsmitteln durch verschiedene Methoden zu kristallisieren konnten nur winzige, nicht für die RSA geeignete Nadelchen erhalten werden. Dagegen konnten von [3(CuI₂)₃] konnten für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle durch langsames Eindiffundieren von Diethylether und Chloroform in eine Dichlormethanlösung gezüchtet werden. Seine

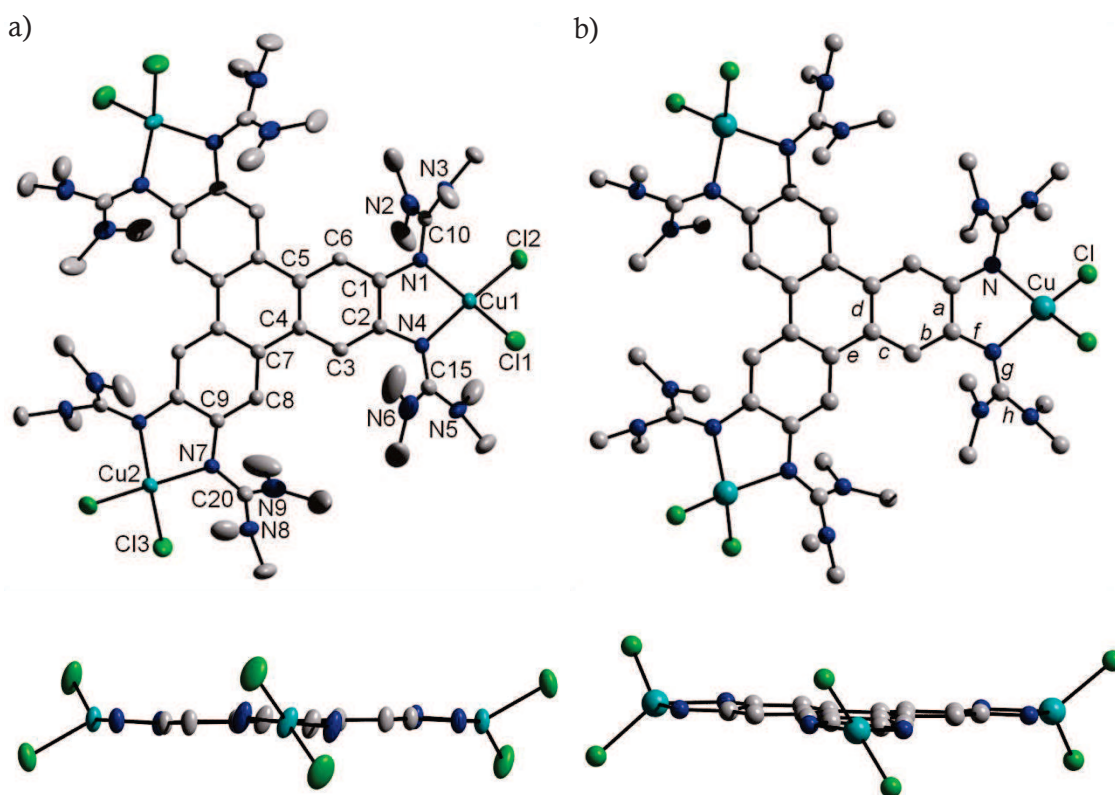


Abbildung 3.2.35. a) Molekülstruktur des trinuklearen Komplex [3(CuCl₂)₃]. b) berechnete Struktur (B3LYP/def2-SV(P)). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Unten: Zur Veranschaulichung der Struktur des Triphenylenrings und des Koordinationsmodus wurden die Wasserstoffatome und die C(NMe₂)₂-Gruppen entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

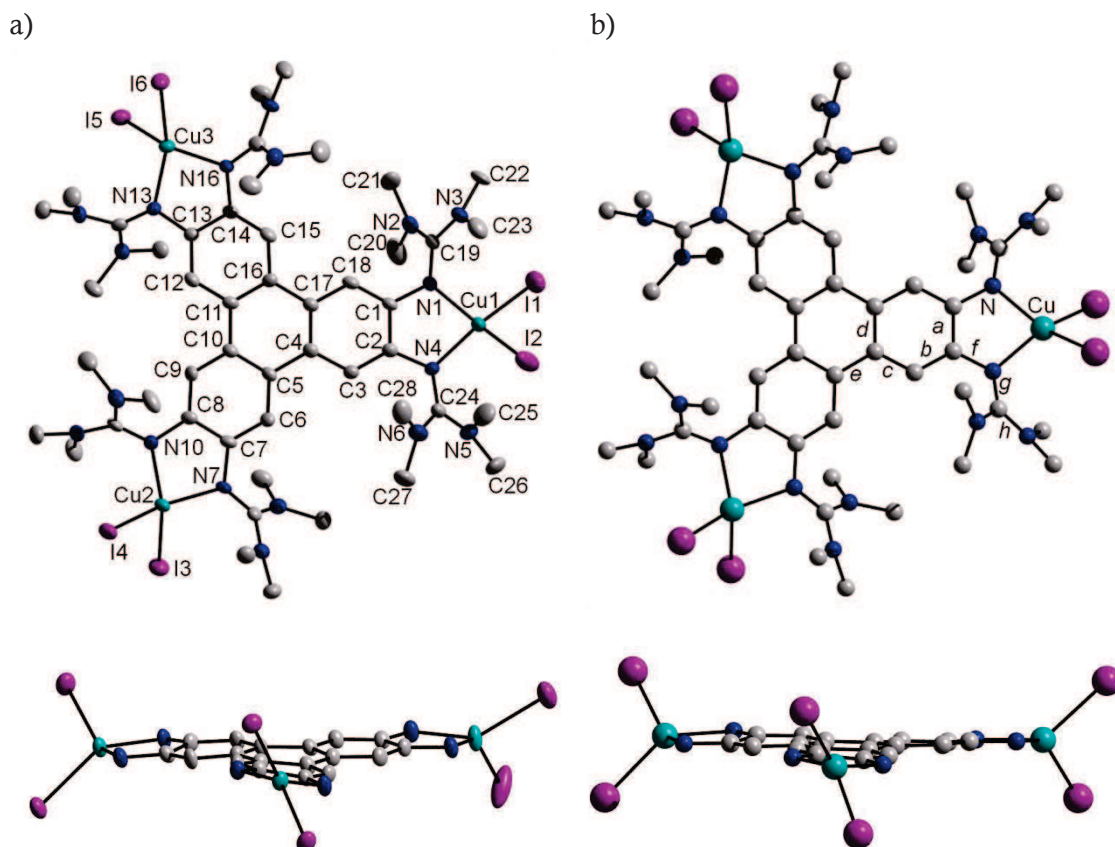


Abbildung 3.2.36. a) Molekülstruktur des trinuklearen Komplex $[3(\text{CuI}_2)_3]$. b) berechnete Struktur (B3LYP/def2-SV(P)). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Unten: Zur Veranschaulichung der Struktur des Triphenylenrings und des Koordinationsmodus wurden die Wasserstoffatome und die $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Molekülstruktur ist in Abbildung 3.2.36 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen – winkel befinden sich in Tabelle 3.2.16. Darüber hinaus wurden die Geometrien beider durch RSA erhaltenen Strukturen mit Hilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-SV(P)) optimiert. Diese Ergebnisse sind jeweils in Abbildung 3.2.35 und Abbildung 3.2.36 b) ersichtlich, ihre strukturellen Parameter sind in Tabelle 3.2.17 aufgeführt.

Vergleicht man die Strukturen von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ und $[3(\text{CuCl})_3]$ so erkennt man, dass die Cu-N-Bindungen in $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ mit im Durchschnitt 197.2 pm etwas kürzer sind als im Cu^{I} -Komplex (durchschnittlich 203.3 pm). Die stärkere Ligand-Metall-Interaktion manifestiert sich außerdem in den verlängerten C=N-Bindungen (durchschnittlich 134.4 pm). Ein auffälliger Unterschied ist außerdem das fast planare Aromaten-Grundgerüst, welches im Gegensatz zum stark verdrillten Triphenylenring von $[3(\text{CuCl})_3]$ steht. Ein für das Verständnis der elektronischen Absorptionsspektren sowie des

Tabelle 3.2.16. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ und $[3(\text{CuI}_2)_3]$.

Bindungslängen / pm von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$					
Cu1-Cl1	224.7(1)	N4-C2	139.9(4)	C2-C3	137.8(4)
Cu1-Cl2	223.7(1)	N4-C15	135.7(4)	C3-C4	140.7(4)
Cu1-N1	198.3(3)	N5-C15	134.2(4)	C4-C5	142.1(4)
Cu1-N4	195.8(3)	N6-C15	133.2(5)	C5-C6	140.9(4)
Cu2-Cl3	224.0(1)	N7-C9	141.4(4)	C6-C1	138.6(4)
Cu2-N7	197.4(3)	N7-C20	133.6(5)	C4-C7	145.8(4)
N1-C1	140.6(4)	N8-C20	134.0(6)	C7-C8	140.2(4)
N1-C10	134.0(4)	N9-C20	135.0(6)	C8-C9	138.0(5)
N2-C10	132.2(5)	C1-C2	142.0(4)	C9-C9'	140.4(7)
N3-C10	134.5(5)				
Bindungswinkel / ° von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$					
Cl1-Cu1-Cl2	98.5(4)	Cl3-Cu2-Cl3'	100.1(1)		
N1-Cu1-N4	82.7(1)	N7-Cu2-N7'	83.5(2)		
Bindungslängen / pm von $[3(\text{CuI}_2)_3]$					
Cu1-I1	254.1(1)	N6-C24	132.3(9)	C3-C4	141.2(8)
Cu1-I2	255.7(1)	N7-C7	141.1(7)	C4-C5	147.1(8)
Cu1-N1	198.4(5)	N7-C29	134.2(8)	C5-C6	140.4(8)
Cu1-N4	196.4(5)	N8-C29	136.2(9)	C6-C7	136.5(9)
Cu2-I3	255.6(1)	N9-C29	134.2(8)	C7-C8	142.0(8)
Cu2-I4	256.1(1)	N10-C8	141.4(7)	C8-C9	139.8(8)
Cu2-N7	197.4(5)	N10-C34	133.1(8)	C9-C10	139.2(8)
Cu2-N10	197.3(5)	N11-C34	133.4(8)	C10-C11	147.6(8)
Cu3-I5	258.6(1)	N12-C34	136.5(8)	C11-C12	140.0(8)
Cu3-I6	255.6(1)	N13-C13	141.1(7)	C12-C13	136.8(8)
Cu3-N13	196.4(5)	N13-C39	134.7(8)	C13-C14	142.8(9)
Cu3-N16	198.4(5)	N14-C39	134.0(8)	C14-C15	139.1(8)
N1-C1	142.3(8)	N15-C39	134.1(8)	C15-C16	140.4(8)
N1-C19	133.3(8)	N16-C14	141.9(7)	C16-C17	147.3(8)
N2-C19	134.0(9)	N16-C44	132.8(8)	C17-C18	142.1(8)
N3-C19	135.7(9)	N17-C44	134.4(8)	C18-C1	137.6(8)
N4-C2	139.4(7)	N18-C44	135.6(8)	C4-C17	141.6(8)
N4-C24	134.5(8)	C1-C2	142.5(8)	C5-C10	140.5(8)
N5-C24	135.3(9)	C2-C3	137.2(9)	C11-C16	140.5(8)
Bindungswinkel / ° von $[3(\text{CuI}_2)_3]$					
N1-Cu1-N4	83.5(2)	I3-Cu2-I4	99.0(1)		
I1-Cu1-I2	99.8(1)	N13-Cu3-N16	84.4(2)		
N7-Cu2-N10	84.1(2)	I5-Cu3-I6	101.4(1)		

Tabelle 3.2.17. Berechnete Bindungsabstände und –winkel von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ und $[3(\text{CuI}_2)_3]$ (B3LYP/def2-SV(P)).

Bindungslängen / pm	$[3(\text{CuCl}_2)_3]$	$[3(\text{CuI}_2)_3]$
<i>a</i>	143.0	143.0
<i>b</i>	139.4	139.6
<i>c</i>	141.4	141.3
<i>d</i>	142.3	142.2-142.3
<i>e</i>	146.6	146.6
<i>f</i>	140.2	140.3
<i>g</i>	132.9	133.0
<i>h</i>	136.0-137.3	136.1-137.5
Cu-N	205.8-205.9	207.9-208.0
Cu-X	225.8-225.9	260.3-260.6
Bindungswinkel / °		
N-Cu-N	81.4	81.4
X-Cu-X'	106.2	101.0-101.2

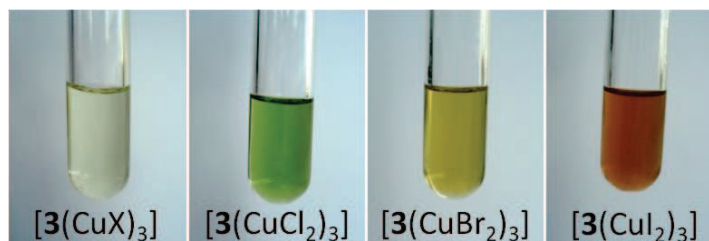
magnetischen Superaustauschs wichtiges strukturelles Detail ist der Winkel zwischen der Cl-Cu-Cl- und der N-Cu-N-Ebene. Dieser beträgt 44° (Cu1) und 50° (Cu2) und liegt damit direkt zwischen der quadratisch-planaren (0°) und der tetraedrischen (90°) Geometrie. In der berechneten Struktur besitzt der Winkel einen etwas größeren Wert von 55° . Theoretischen Untersuchungen zufolge bevorzugt Cu^{II} eine quadratisch-planare und quadratisch-pyramidale Koordination, jedoch führen π -Donor-Liganden zu einer Stabilisierung der trigonal verzerrten Geometrie.^[139] Dies steht in Einklang mit jüngsten experimentellen Ergebnissen.^[140] Auch die Struktur von $[3(\text{CuI}_2)_3]$ weist kürzere Cu-N-Abstände (durchschnittlich 197.3 pm) im Vergleich zur berechneten Struktur von $[3(\text{CuI})_3]$ auf. Hier betragen sie im Durchschnitt 208.2 pm. Die C=N-Bindung beträgt 133.8 pm, während sie im berechneten $[3(\text{CuI})_3]$ einen Durchschnittswert von 131.9 pm annimmt. Der Winkel zwischen den Ebenen N-Cu-N und I-Cu-I beträgt im Mittel 55° , in der berechneten Struktur sogar 62° . Die Struktur des Komplexes $[3(\text{CuI}_2)_3]$ ist somit näher an der tetraedrischen Geometrie als an der quadratisch-planaren. In Übereinstimmung mit der relativ geringen Koordinationszahl sind die Cu-I-Abstände mit durchschnittlich 255.9 pm recht kurz. Zum Vergleich wurde von einem Cu-I-Abstand von 295.1 pm im Komplex $[\text{Cu}(\text{py})_4\text{I}]\text{I}\cdot 2\text{py}$ berichtet.^[137] Zugleich besitzt der β -Diketiminat-Komplex $[(\text{Me}_2\text{NN})\text{CuI}]$ (mit $\text{Me}_2\text{NN} = 2,4\text{-Bis}(2,6\text{-dimethylphenylimido)pentyl}$) ein dreifach koordiniertes Cu^{II} -

Zentrum mit einem kurzen Cu-I-Abstand von 243.0 pm.^[138] Auch in $[3(\text{CuI}_2)_3]$ ist das Triphenylen-Grundgerüst im Gegensatz zu der Situation in den Cu^{I} -Komplexen planar.

Die drei Kupfer(II)-Komplexe $[3(\text{CuX}_2)_3]$ besitzen unterschiedliche optische Eigenschaften, wie schon ihre Farbe in CH_2Cl_2 -Lösung zeigt (Abbildung 3.2.37 a)). Abbildung 3.2.37 b) vergleicht ihre UV/Vis-Spektren mit dem von $[3(\text{CuI})_3]$. Die Cu^{II} -Komplexe weisen breite Übergänge zwischen 500 und 1500 nm auf, welche im Spektrum des Cu^{I} -Komplexes fehlen. Im Fall von $[3(\text{CuI}_2)_3]$ treten diese Übergänge bei etwa 497 nm und 667 nm mit Extinktionskoeffizienten ε von 8106 bzw. 2606 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf. Zudem zeigt $[3(\text{CuI}_2)_3]$ eine noch breitere Bande bei 911 nm ($\varepsilon = 4281 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Der Extinktionskoeffizient dieser Absorption wurde für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Eine Auftragung von ε als Funktion der Konzentration belegt eine lineare Abhängigkeit in Übereinstimmung mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Abbildung 3.2.38). Interessanterweise verschiebt sich diese Bande deutlich in Richtung höherer Wellenlängen von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ ($\lambda = 688 \text{ nm}$, $\varepsilon = 1486 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) über $[3(\text{CuBr}_2)_3]$ ($\lambda = 754 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2132 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu $[3(\text{CuI}_2)_3]$ ($\lambda = 911 \text{ nm}$, $\varepsilon = 4281 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Gleichzeitig erhöht sich ihr Extinktionskoeffizient. Die Signale unterhalb von $\lambda = 400 \text{ nm}$ unterscheiden sich kaum von denen der Cu^{I} -Komplexe.

Zum besseren Verständnis der Absorptionen bei niedrigeren Energien wurden TD-DFT-Rechnungen für den Komplex $[3(\text{CuI}_2)_3]$ durchgeführt und die erhaltenen Übergänge dem experimentellen Spektrum gegenüber gestellt. Hierfür wurde wieder das B3LYP-Funktional mit def2-SV(P) als Basissatz gewählt. Abbildung 3.2.39 a) zeigt die berechneten ersten 100 energieärmsten Übergänge sowie das daraus simulierte Spektrum im Vergleich zum Absorptionsspektrum, aufgenommen in CH_2Cl_2 . Abbildung 3.2.39 b) veranschaulicht die wichtigsten an den Übergängen beteiligten Spinorbitale. Eine tabellarische Übersicht ausgewählter Übergänge mit an diesen beteiligten Spinorbitalen ist zudem in Anhang D gegeben. Alle berechneten Übergänge über 420 nm involvieren die drei energieärmsten unbesetzten Spinorbitale (365 β , 366 β und 366 α) als Akzeptororbitale. Diese drei Orbitale sind vorwiegend an den CuI-Einheiten lokalisiert. Zwei relativ intensive Übergänge bei $\lambda = 1384 \text{ nm}$ werden von der Anregung aus den Spinorbitalen 365 α und 363 β in die Orbitale 366 α und 365 β verursacht. Beide besetzten Orbitale sind hauptsächlich am Guanidinliganden lokalisiert und besitzen π -Charakter, sodass diese Übergänge dominierenden LMCT aufweisen. Sie können eventuell der breiten Bande bei $\lambda = 911 \text{ nm}$ zugeschrieben werden, jedoch ist die Übereinstimmung recht gering. Generell könnten sie auch aus d-d-Übergängen hervorgehen, doch die Rechnungen sagen diese bei wesentlich niedrigeren Energien ($\lambda = 1975 - 1980 \text{ nm}$) und mit sehr geringer Intensität vorher.

a)



b)

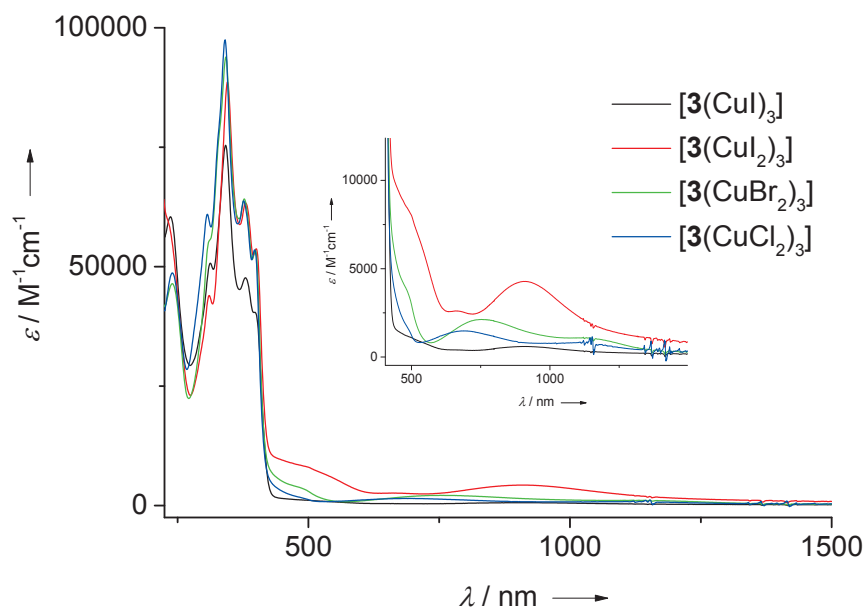


Abbildung 3.2.37. a) Fotos der drei CuX_2 -Komplexe in CH_2Cl_2 im Vergleich zu einem Cu^{I} -Komplex. b) Vergleich der UV/Vis-Spektren von $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$, $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$, $[\mathbf{3}(\text{CuBr}_2)_3]$ und $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ in CH_2Cl_2 .

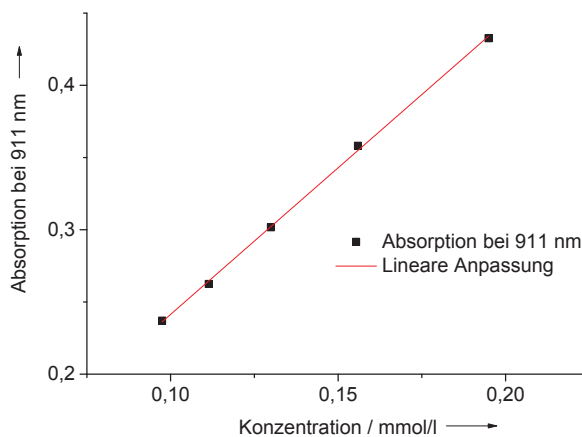
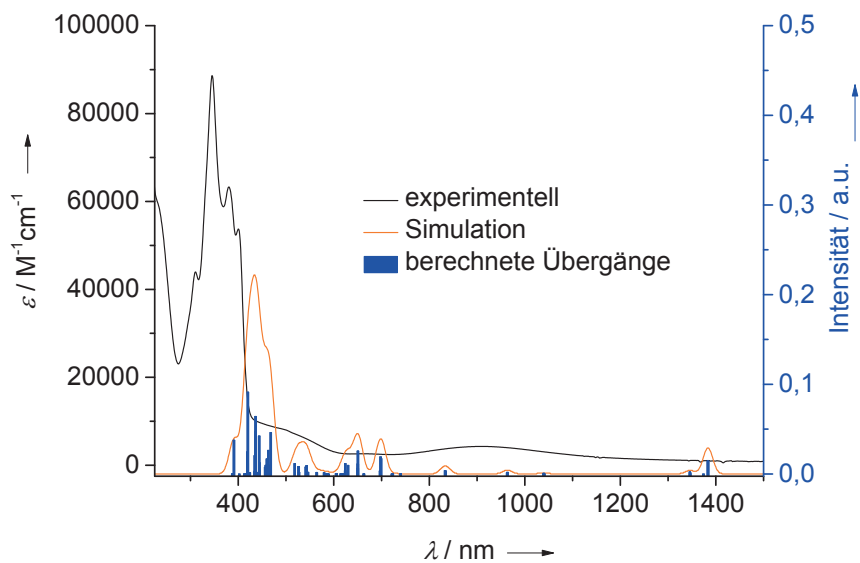


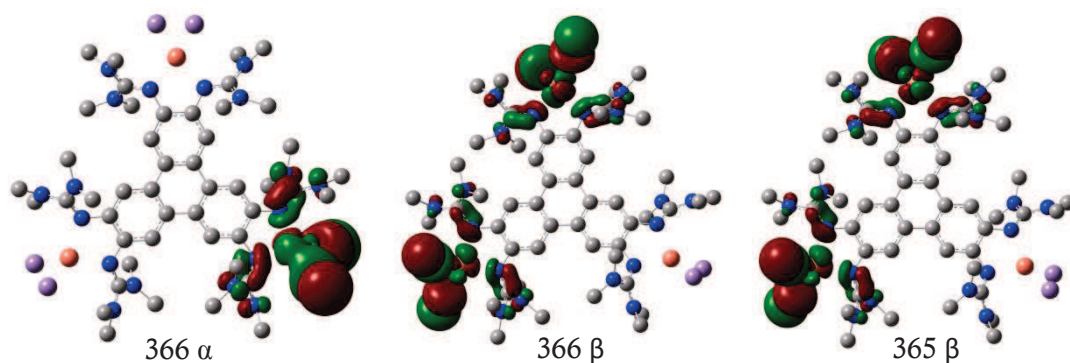
Abbildung 3.2.38. Kontrolle der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes für den Komplex $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$.

a)



b)

unbesetzte Orbitale



besetzte Orbitale

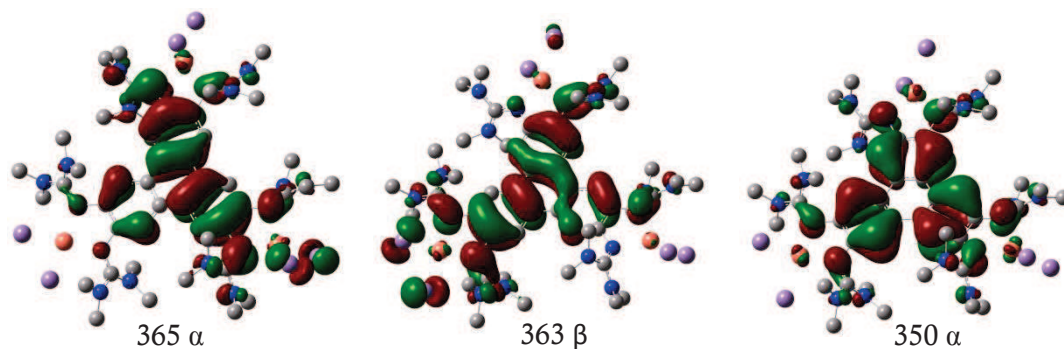


Abbildung 3.2.39. a) Simuliertes Spektrum und berechnete Übergänge von $[3(\text{CuI}_2)_3]$ (B3LYP/def2-SV(P)) im Vergleich zu dem gemessenen Spektrum in CH_2Cl_2 . b) Visualisierung der an den Übergängen beteiligten Spinorbitale.

Auch die Übergänge bei 651 und 486 nm besitzen LMCT-Charakter. Diese Übergänge werden der Bande um 500 nm im experimentellen Spektrum zugesprochen und fehlen im Spektrum des Cu^I-Komplexes. Die Anregung von Spinorbital 365 α in das Orbital 368 α , welche beide am Liganden zentriert sind, hat den größten Anteil am Übergang bei $\lambda = 391$ nm und entspricht einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung.

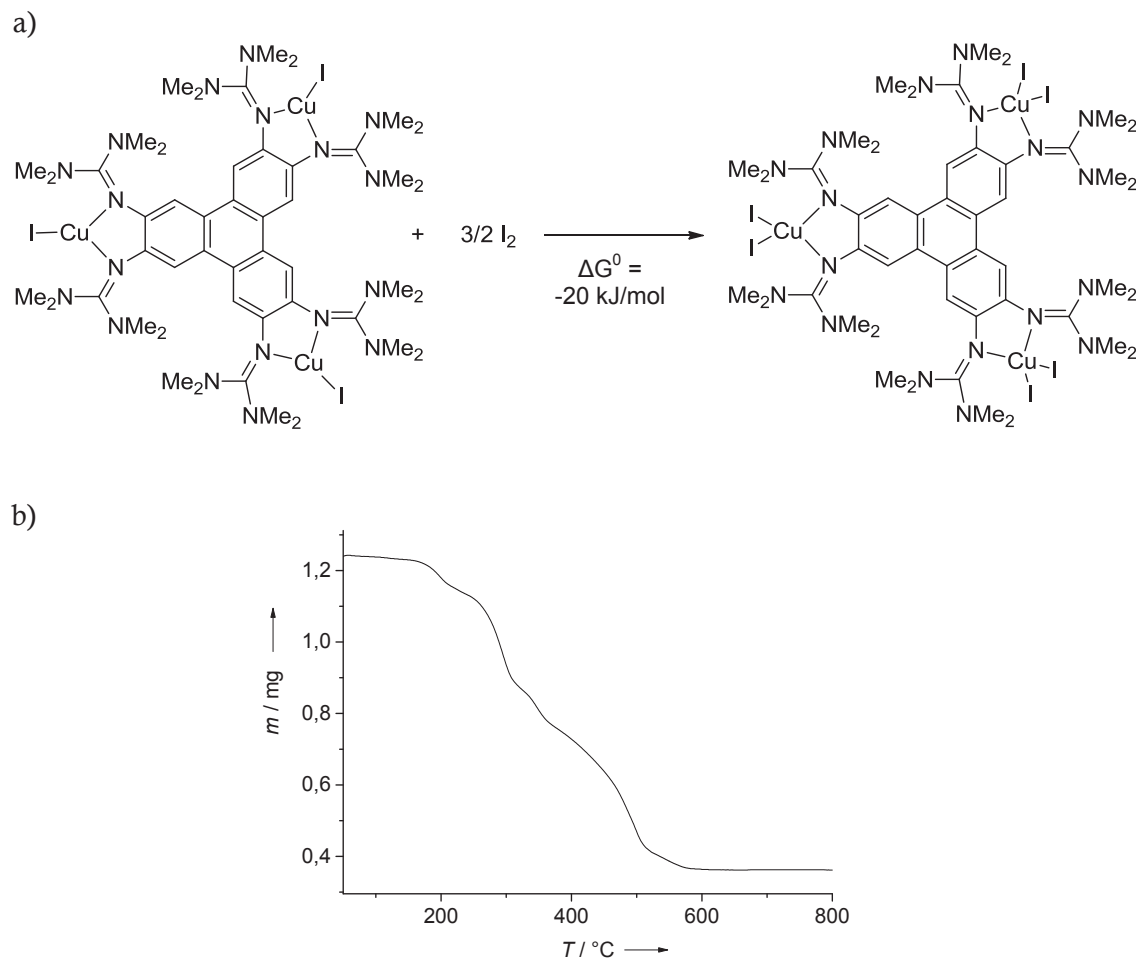


Abbildung 3.2.40. a) Oxidation von $[3(\text{CuI})_3]$ mit Iod zu $[3(\text{CuI}_2)_3]$. b) TG-Spektrum von $[3(\text{CuI}_2)_3]$, aufgenommen unter N_2 -Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

Quantenchemischen Rechnungen zufolge (B3LYP/def2-SV(P)) beträgt der ΔG^0 -Wert bei Standard-Bedingungen für die in Abbildung 3.2.40 a) gezeigte Reaktion der Oxidation von $[3(\text{CuI})_3]$ mit Iod zu $[3(\text{CuI}_2)_3]$ -20 kJ/mol. Daher wurde die Reversibilität der Reaktion mit Hilfe eines UV/Vis-Experiments getestet. Hierfür wurde eine verdünnte CHCl_3 -Lösung von $[3(\text{CuI}_2)_3]$ über mehrere Stunden auf 65 °C erhitzt und in bestimmten

Zeitabständen kontrolliert. Die für I₂ typischen Banden konnten jedoch nicht entdeckt werden. Es erfolgte eine langsame Zersetzung zu unbekanntem Produkten. Im anschließend aufgenommenen ESI⁺-Spektrum konnte ein Peak einer Verbindung zugeordnet werden, die durch einen Austausch des Iodo- durch einen Chloroliganden entstanden ist. Diese Austauschreaktion in chlorierten Lösungsmitteln wurde schon, wie oben beschrieben, bei Kristallisationsversuchen von [3(CuI)₃] beobachtet, wobei der Komplex [3(CuCl₂)₃] in kristalliner Form erhalten werden konnte.

Der Komplex [3(CuI₂)₃] wurde zusätzlich mittels Thermogravimetrie untersucht. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 3.2.40 b) wiedergegeben. Die Verbindung ist bis ca. 150 °C stabil, bevor sie einen Masseverlust in mehreren Schritten aufweist. Diese können nicht präzise einzelnen Iod-Atomen zugeordnet werden, jedoch entspricht die Massenabnahme von 42 % in drei Stufen bis ca. 360 °C genau den 6 Iod-Atomen im Komplex (41 %). Es wird angenommen, dass mit weiterer Temperaturerhöhung (bis ca. 600 °C) die Zersetzung des organischen Ligandensystems einhergeht.

In den IR-Spektren verschiebt sich die Schwingungsbande der C=N-Streckschwingung von ursprünglich 1594 cm⁻¹ im freien Liganden zu 1577 cm⁻¹ in [3(CuCl₂)₃], 1574 cm⁻¹ in [3(CuBr₂)₃] und 1570 cm⁻¹ in [3(CuI₂)₃]. Dies zeigt die Schwächung der C=N-Bindung infolge der Koordination an das Cu^{II}-Zentrum an. Im Vergleich zu den Cu^I-Komplexen ist die Schwingungsbande jedoch zu größeren Wellenzahlen verschoben. Ein Vergleich mit den bekannten Cu^{II}-Komplexen mit neutralem ttmgb-Liganden, [A(Cu(NO₃)₂)₂] und [A(Cu(OAc)₂)₂] kann allerdings nicht vorgenommen werden, da die C=O und N=O-Valenzschwingungsbanden der Acetat- und der Nitratgruppen bei ca. 1600 cm⁻¹ auftreten und die der Guanidinyllgruppen überlagert.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Komplexe erfolgte mittels HR-ESI⁺- und HR-FAB⁺-MS. Im Fall von [3(CuCl₂)₃] und [3(CuBr₂)₃] konnten der Molpeak sowie die Signale verschiedener Fragmente, hervorgerufen durch die Abspaltung der X⁻-Liganden bzw. der CuX₂-Gruppe, detektiert werden. Das Spektrum von [3(CuI₂)₃] wurde in einem CH₂Cl₂/CH₃OH-Gemisch aufgenommen und zeigte lediglich das Signal des Fragments [htmg₂+2Cu+2I+H]⁺. Neben weiteren Fragmenten wurden zusätzlich Signale, die durch einen Austausch eines Iodo- gegen einen Chloroliganden verursacht werden, gefunden. Die erfolgreichen elementaranalytischen Untersuchungen vervollständigten die ausgeführte Charakterisierung und bestätigten das Vorliegen der reinen Komplexe.

In Abbildung 3.2.41 sind die Zyklovoltammogramme der Kupfer(II)-halogenid-Komplexe dargestellt. Sie weisen auf das Vorliegen von Metall- und Ligand-zentrierten

Redoxprozessen hin, wie man in Abbildung 3.2.42 c) am Beispiel des Komplexes $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ erkennen kann. Der erste Oxidationspeak in allen Zyklovoltammogrammen bei -0.12 bis -0.17 V (Ox. 1, vgl. Tabelle 3.2.18) entspricht der Oxidation von Cu^{I} zu Cu^{II} . Er tritt im Fall von $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ erst im zweiten Messzyklus bei direkt hintereinander aufgenommenen Spektren oder bei der Messung in Reduktionsrichtung (vgl. Abbildung 3.2.42 a) und b)) auf. Geht man zu niedrigeren Potentialen wird die korrespondierende kathodische Bande sichtbar (Red. 7). Diese ist sehr breit und liegt für $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ bei -0.97 V, ein Bereich der typisch für das $\text{Cu}^{\text{II/I}}$ -Redoxpaar in Kupfer-Komplexen ist.^[141] In $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ tritt sie bei -0.55 V auf und ist somit verglichen mit dem Chlorid- und Bromid-Komplex zu höheren Potentialen verschoben. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen einer einfacheren Reduktion des Kupfers im elektronenreicheren Iodid-Komplex und unterstützt die Zuordnung der Banden zu Metall- und Ligand-zentrierten Prozessen. Die Redoxübergänge des Liganden sind bei höheren Potentialen zu finden. Ihre Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ betragen für $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ 0.10 , 0.26 und 0.41 V und scheinen ähnlich zur Situation im freien Liganden reversibel zu sein (vgl. Abbildung 3.2.42 c)). Allerdings liegen sie im Vergleich zu **3** näher beieinander und treten bei höheren Potentialen auf, was eine starke Metall-Ligand-Wechselwirkung signalisiert. Im Fall von $[\mathbf{3}(\text{CuBr}_2)_3]$ ist eine Aufspaltung der Reduktionsbanden zu erkennen (vgl. auch Tabelle 3.2.18). Der Komplex $[\mathbf{3}(\text{CuBr}_2)_3]$ weist zudem nur einen sehr niedrigen ersten Oxidationsübergang im ersten Messzyklus auf, der im zweiten Zyklus wesentlich deutlicher ausgeprägt ist. Jedoch fehlten dort aufgrund der schnellen Zersetzung der Verbindung während des Messvorgangs einige andere Banden und alle aufeinanderfolgend aufgenommene Spektren wichen immens voneinander ab. Die Komplexe $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ und $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ erwiesen sich allerdings als mäßig stabil, sodass es auch möglich war bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten zu messen (Abbildung 3.2.42 b) und d)). Während sich die Metall-zentrierten Übergänge bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten leicht verschieben beeinflusst die Messgeschwindigkeit die Ligand-zentrierten Banden kaum.

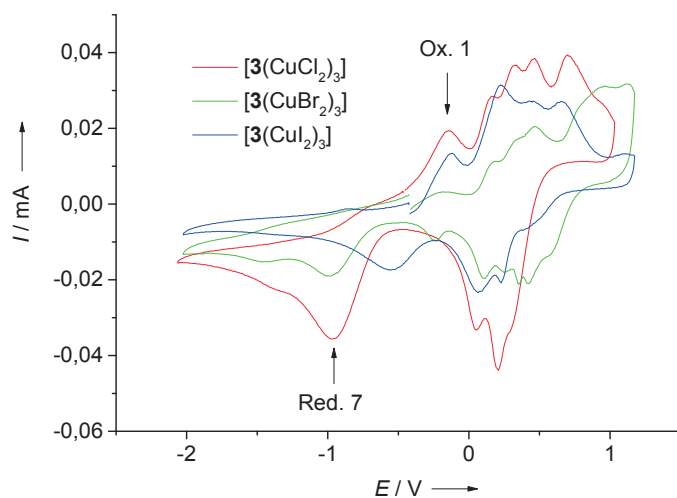


Abbildung 3.2.41. Zyklovoltammogramme von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$, $[3(\text{CuBr}_2)_3]$ und $[3(\text{CuI}_2)_3]$ in Dichlormethan ($[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Fc/Fc^+).

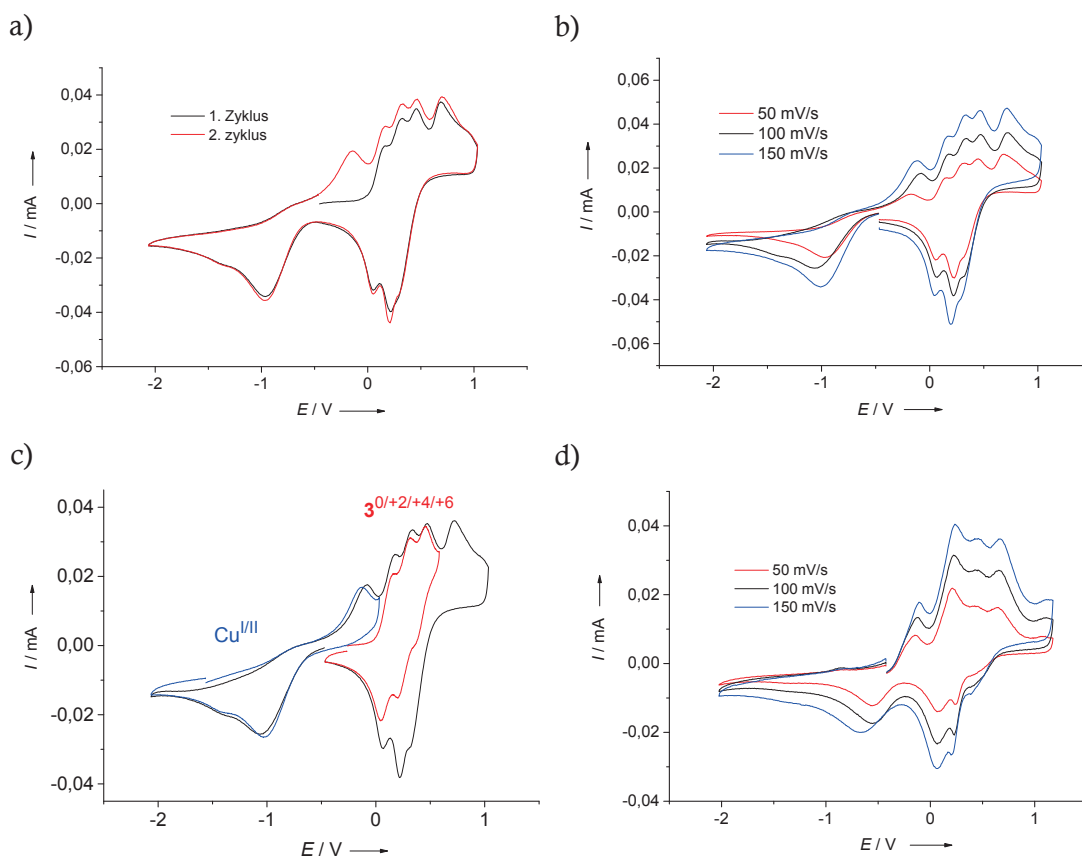


Abbildung 3.2.42. a) und b) Zyklovoltammogramme von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ in Dichlormethan. a) 1. und 2. Zyklus, b) CVs bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, c) Visualisierung der Teilspektren, d) CVs von $[3(\text{CuI}_2)_3]$ bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten in Dichlormethan ($[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Ag/AgCl-Elektrode, auf Fc/Fc^+ referenziert).

Tabelle 3.2.18. Oxidations- und Reduktionsübergänge in den Zyklovoltammogrammen der Kupfer(II)-halogenid-Komplexe.

Übergang	[3(CuCl ₂) ₃] E / V	[3(CuBr ₂) ₃] E / V	[3(CuI ₂) ₃] E / V
Ox. 1	-0.14	-0.17	-0.12
Ox. 2	0.17	0.18	0.22
Ox. 3	0.33	0.34	0.46
Ox. 4	0.46	0.47	0.66
Ox. 5	0.70	0.96	Schulter
Red. 1	Schulter	Schulter	Schulter
Red. 2	0.21	0.42	0.23
Red. 3	0.05	0.35	0.66
Red. 4		0.25	
Red. 5		0.11	
Red. 6		-0.24	
Red. 7	-0.97	-0.99	-0.55

Die trinuklearen Kupfer(II)-Komplexe wurden hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens mit verschiedenen Methoden untersucht. Befinden sich in einem Komplex mehrere magnetische Zentren, so kann es zu einer Wechselwirkung zwischen diesen Zentren kommen, die eine Änderung des magnetischen Verhaltens im Vergleich zu einem mononuklearen Komplex bewirken kann. Im Fall zweier Spin-1/2-Zentren (wie z.B. Cu^{II}) ist es nun möglich, dass sich die Spins aufgrund der Austauschwechselwirkung entweder parallel (ferromagnetische Kopplung, $S = 1, \uparrow\uparrow$) oder antiparallel (antiferromagnetische Kopplung, $S = 0, \uparrow\downarrow$) ausrichten. Diese Zustände haben unterschiedliche Energien, deren Differenz durch den isotropen Wechselwirkungsparameter J ausgedrückt werden können. Bei einer ferromagnetischen Kopplung ist $S = 1$ der Grundzustand und $J > 0$, bei einer antiferromagnetischen Kopplung liegt $S = 0$ als Grundzustand vor und es gilt $J < 0$. Abbildung 3.2.43 a) zeigt einen typischen Kurvenverlauf der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur, verursacht durch dia-, para-, ferro- und antiferromagnetische Substanzen. Das Curie-Weiss-Gesetz beschreibt die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität für Substanzen, die intermolekulare kooperative Effekte aufweisen:

$$\chi_m = \frac{c}{T - \theta_w} + TIP \quad (3.3)$$

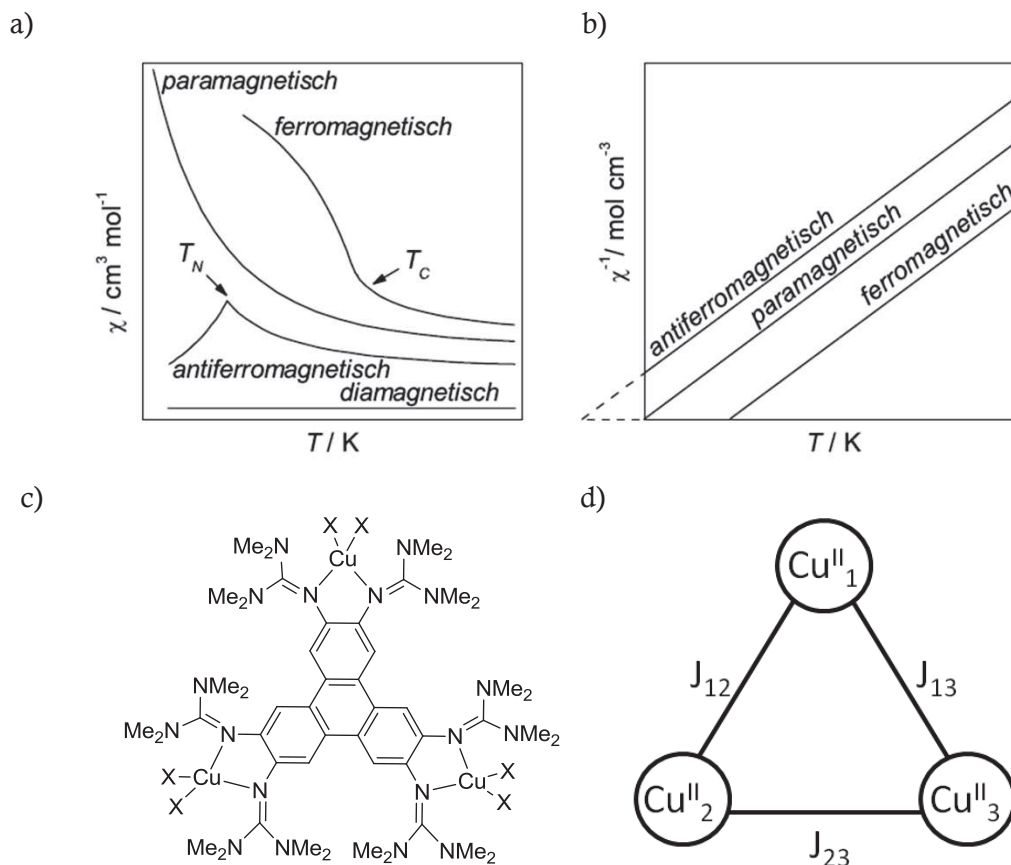


Abbildung 3.2.43. a) Abhängigkeit von χ von der Temperatur bei verschiedenem magnetischem Verhalten. T_C = Curie-Temperatur, T_N = Néel-Temperatur. b) Curie- bzw. Curie-Weiss-Gesetz: $\chi^{-1}(T)$ -Abhängigkeit bei paramagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Stoffen. c) Struktur der hier diskutierten Cu^{II} -Komplexe. d) Schema zur magnetischen Situation in den Cu^{II} -Komplexen.

Hier ist TIP der temperatur unabhängige Paramagnetismus (engl.: *temperature independent paramagnetism*), Θ_w die Weiss-Konstante und C die Curie-Konstante mit

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k} S(S + 1) \quad (3.4)$$

Trägt man nun χ_m^{-1} gegen die Temperatur auf (vgl. Abbildung 3.2.43 b)), so ergibt sich ein lineares Verhalten. Durch Extrapolation der Geraden auf $\chi_m^{-1} = 0$ erhält man durch den Schnitt mit der Abszisse die Weiss-Konstante Θ_w . Diese ist für ferromagnetische Substanzen > 0 , für antiferromagnetische Stoffe gilt $\Theta_w < 0$. Reiner Paramagnetismus liegt vor, wenn die Gerade durch den Ursprung verläuft. Kooperative Effekte wurden schon in dinuklearen Komplexen von **A** beobachtet. Beispielsweise besitzt der Komplex $[\mathbf{A}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ mit einem Cu-Cu-Abstand von 793 pm schwache antiferromagnetische Eigenschaften mit $J = -4.98 \text{ cm}^{-1}$.^[91] Der Komplex $[\mathbf{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2][\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$, in dem der Ligand als Dikation ttmg^{2+} vorliegt, ist ebenfalls schwach antiferromagnetisch mit $J = -12.04 \text{ cm}^{-1}$ (Cu-Cu-Abstand = 784 pm).^[90] Im Komplex $[\mathbf{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2](\text{NO}_3)$ bringt

das durch Koordination stabilisierte Radikal tmgb^{\bullet} ein zusätzliches ungepaartes Elektron in das System mit ein. Daraus ergibt sich eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Cu^{II} -Ionen, die einen Abstand von 783 pm aufweisen, sowie eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen Cu^{II} und radikalischen Liganden.^[90] Die hier betrachteten Cu^{II} -Komplexe enthalten drei Kupfer-Zentren in einer dreieckigen Anordnung, durch die zwei Konfigurationen denkbar sind. Die parallele Ausrichtung der Spins ($S = 3/2$, $\uparrow\uparrow\uparrow$) führt zu $J > 0$. Der Fall $J < 0$ resultiert in einer besonderen Situation, in der ein Spin in einem Spin-frustrierten Zustand vorliegt ($S = 1/2$, $\uparrow\uparrow\downarrow$). Trotz der nicht exakt symmetrischen Strukturen der Komplexe wird von einem gleichseitigen Dreieck mit gleichen Cu-Cu-Abständen ausgegangen (vgl. Abbildung 3.2.43 c) und d)), sodass sich die Vereinfachung $J_{12} = J_{23} = J_{13} = J$ ergibt. Auch die Landé-Faktoren der Cu-Ionen werden als gleich angenommen ($g_1 = g_2 = g_3 = g$). Mit Cu-Cu-Abständen von durchschnittlich 1116 pm in $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ und 1114 pm in $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ wird allerdings keine sehr große intramolekulare Kopplung erwartet. In Tabelle 3.2.19 sind die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen zusammengefasst.

Tabelle 3.2.19. Zusammenfassung der Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen. Sofern nicht anders angegeben stammen die Werte aus der Auswertung der SQUID-Messungen.

	$[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$	$[\mathbf{3}(\text{CuBr}_2)_3]$	$[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$
$g_1 = g_2 = g_3 = g$	2.093 (2.086 ^a)	2.086 (2.077 ^a)	2.032 (2.072 ^a)
$J_{12} = J_{23} = J_{13} = J / \text{cm}^{-1}$	0.24 (-0.16 ^b)	0.35	1.46 (-0.05 ^b)
Θ_w / K	-0.53	-1.41	-3.80
$TIP / 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	6.5	3.9	1.8
μ_{eff}	3.64 (3.53 ^c)	3.60	4.17

^a durch ESR-Messungen erhalten, ^b durch DFT-Rechnungen bestimmt, ^c nach Evans-Methode

Mit Hilfe der Evans-NMR-Methode konnte die molare Suszeptibilität von $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ abgeschätzt werden.^[142-144] In Gegenwart paramagnetischer Kerne ändert sich die chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals und steht über folgende Gleichung mit der molaren Suszeptibilität χ_m in Beziehung:

$$\chi_m = \frac{3 \cdot \Delta\nu \cdot M}{4\pi \cdot \nu_0 \cdot c} - \chi_m^{\text{dia}} + \chi_m^{\text{solv}} \quad (3.5)$$

Hierbei ist $3/(4\pi)$ ein geometrischer Faktor für das NMR-Gerät mit vertikaler Magnetfeldachse, $\Delta\nu$ ist die Änderung der chemischen Verschiebung des Lösungsmittelsignals im Vergleich zum reinen Lösungsmittel (in Hz), ν_0 ist die

Messfrequenz des Spektrometers (in Hz) und M und c sind die molare Masse der zu untersuchenden Substanz (g/mol) und die Konzentration der Lösung (g/ml). Die diamagnetische Suszeptibilität χ_m^{dia} der Verbindungen wurde mit Hilfe der Pascal-Konstanten abgeschätzt^[145-147] und der diamagnetische Einfluss des Lösungsmittels mit χ_m^{solv} berücksichtigt.^[148] Daraus kann über die Beziehung

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi_m T} = 2.828 \cdot \sqrt{\chi_m T} \quad (3.6)$$

das effektive magnetische Moment erhalten werden.

Durch die Anwendung der obigen Gleichungen wurde für $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ eine molare Suszeptibilität von $\chi_m = 5.15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ und ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 3.53 \mu_B$ gefunden. Zum Vergleich beträgt μ_{so}^* für drei ungepaarte Elektronen $3.87 \mu_B$. Aufgrund der geringeren Löslichkeit der Komplexe $[3(\text{CuBr}_2)_3]$ und $[3(\text{CuI}_2)_3]$ in diversen deuterierten Lösungsmitteln konnte die Methode bei diesen Verbindungen nicht angewandt werden. Abbildung 3.2.44 zeigt die ESR-Spektren der drei Komplexe $[3(\text{CuX}_2)_3]$, aufgenommen in CH_2Cl_2 (ca. 1 mg/ml) bei Raumtemperatur. Eine durch das Kupfer verursachte Hyperfeinstruktur ist nicht sichtbar. Das Signal verbreitert sich in der Reihenfolge $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I und der g -Wert nimmt leicht von 2.086 ($X = \text{Cl}$) über 2.077

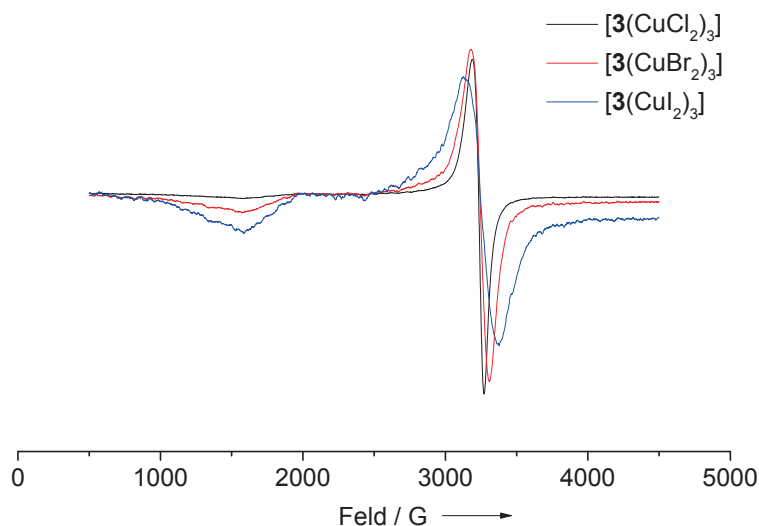


Abbildung 3.2.44. ESR-Spektren der drei Komplexe $[3(\text{CuCl}_2)_3]$, $[3(\text{CuBr}_2)_3]$ und $[3(\text{CuI}_2)_3]$ in CH_2Cl_2 bei RT.

* „Spin-only“-Fall, d.h. die magnetischen Eigenschaften hängen nur vom Spindrehimpuls der Elektronen ab.

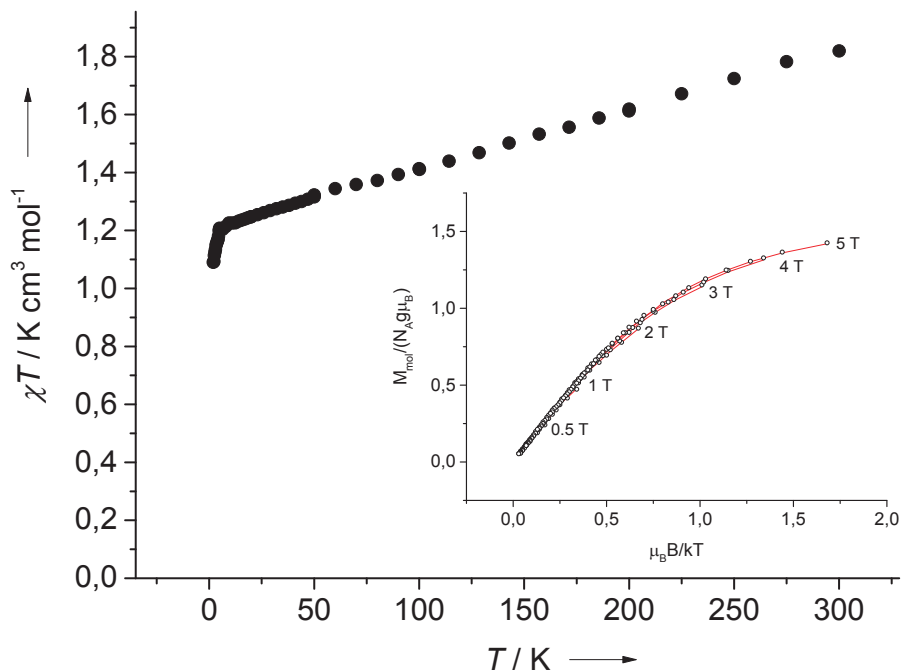
(X = Br) zu 2.072 (X = I) ab (vgl. auch Tabelle 3.2.19). Dieser Trend könnte auf einen zunehmenden Grad an Spin-Delokalisierung in den GFA-Liganden hindeuten. Berechnungen zufolge (B3LYP/def2-SV(P), vgl. Abbildung 3.2.46 b) für $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ befindet sich eine beträchtliche Spindichte an den Guanidinyllgruppen. Eine Mulliken-Populationsanalyse für $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ bzw. $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ ergab eine am Liganden **3** lokalisierte Besetzung ungepaarter Elektronen (α - β) von 15.5 % bzw. 11.5 %. Nur 56.5 % ($[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$) und 42.5 % ($[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$) an α -Elektronenüberschuss befindet sich an den Kupferzentren, was den Trend der g -Werte widerspiegelt. Infolgedessen tragen die Chloro- bzw. Iodoliganden einen α -Elektronenüberschuss von 28 bzw. 46 %. Somit weisen die Iodatome einen größeren Radikalcharakter auf als die Chloratome, was im Einklang steht mit der generellen Instabilität von CuI_2 -Komplexen (Zerfall zu CuI und I_2). Die aus der Mulliken-Analyse erhaltene Ladungsverteilung gibt dies ebenfalls wieder. Für $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ betragen die Ladungen 0.38 (Cu) und $-0.40 e$ (Cl), für $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ 0.27 (Cu) und $-0.38 e$ (I). Die Situation im Komplex $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ könnte also als eine Art „eingefrorener“ Redoxprozess ($[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3] \rightleftharpoons [\mathbf{3}(\text{CuI})_3] + \frac{1}{2} \text{I}_2$) aufgefasst werden.

Die Komplexe wurden zudem mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers (*engl.: superconducting quantum interference device*) untersucht. In Abbildung 3.2.45 und Abbildung 3.2.46 ist eine graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von χT sowie der molaren Magnetisierung gezeigt. Alle Daten wurden um den diamagnetischen Beitrag durch die Pascal-Konstanten korrigiert. Im Idealfall erhält man bei höheren Temperaturen einen konstanten χT -Wert, Abweichungen hiervon werden durch den temperaturabhängigen Paramagnetismus (*TIP*) verursacht. In allen Fällen nimmt χT mit abnehmender Temperatur ab. Die Kurven der Magnetisierung wurden für Felder von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T gemessen und sind fast identisch für $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$. Sie unterscheiden sich jedoch für $[\mathbf{3}(\text{CuBr}_2)_3]$ und deutlich für $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$, was auf einen zunehmenden Grad an magnetischen Superaustausch zwischen den drei Spinzentren hindeutet. Als Superaustausch bezeichnet man die Wechselwirkung zweier oder mehrerer Metallzentren über einen Brückenliganden. Um aus den gewonnenen Daten den g -Wert und die Kopplungskonstanten J zu ermitteln wurde mit Hilfe des Programms *juIX*^[149,150] eine Simulation der Kurven unter Verwendung des Spin-Hamilton-Operators,

$$H = H_{ex} + H_{ZFS} + H_{Zee}, \quad (3.7)$$

der als Summe des Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Hamilton-Operators,

a)



b)

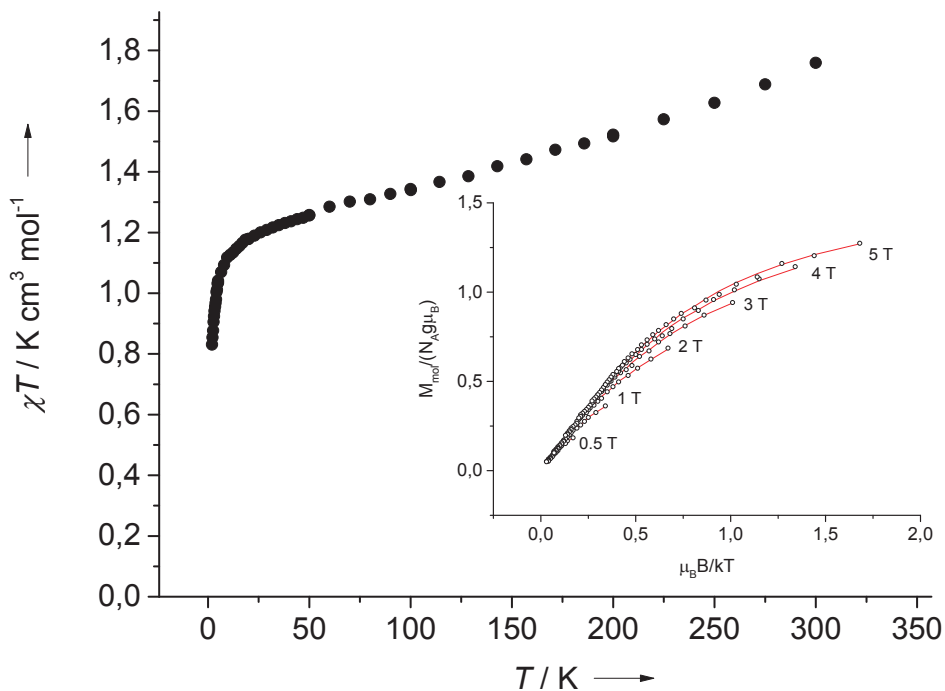


Abbildung 3.2.45. $\chi T(T)$ -Diagramm von a) $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ und b) $[3(\text{CuBr}_2)_3]$ bei einem äußeren Magnetfeld von 100 mT (2–300 K) und Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung (klein) inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 – 10 K.

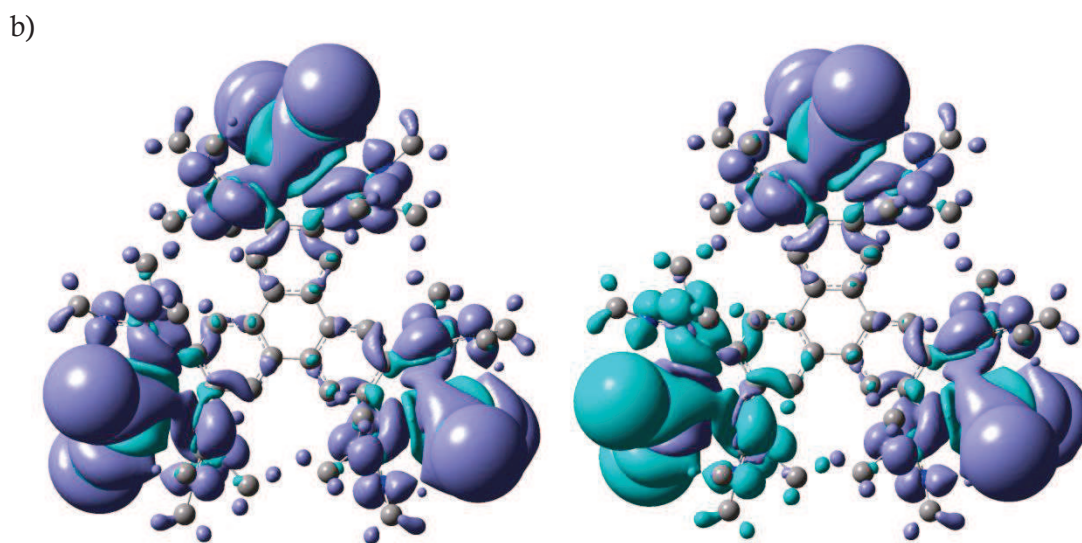
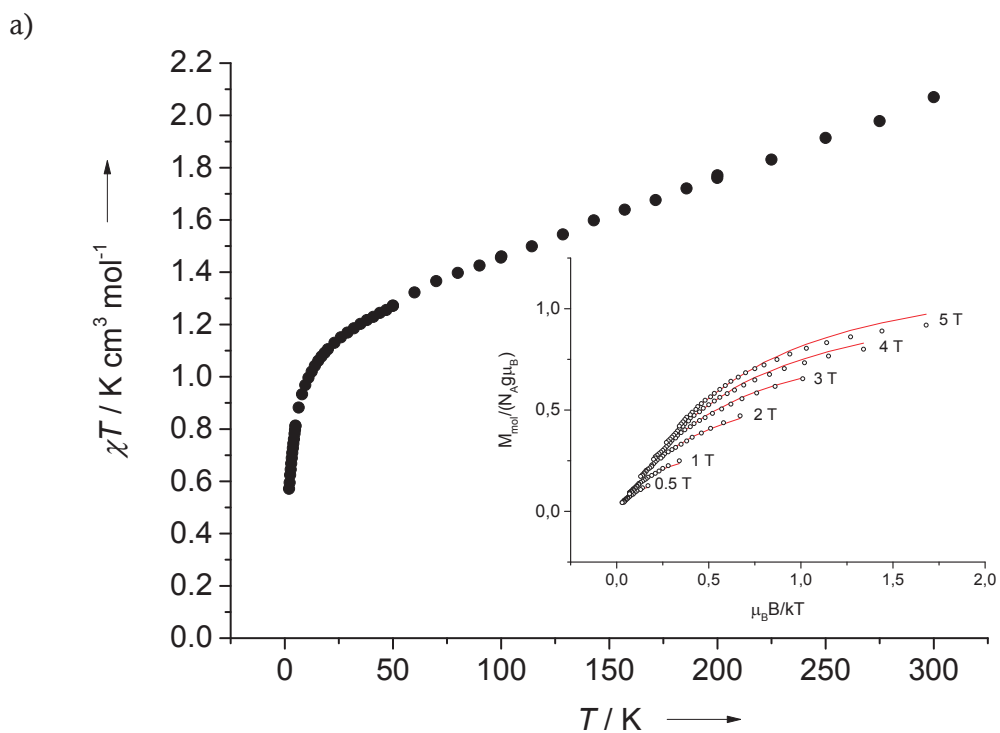


Abbildung 3.2.46. a) $\chi T(T)$ -Diagramm von $[3(\text{CuI}_2)_3]$ bei einem äußeren Magnetfeld von 100 mT (2-300 K) und Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung (klein) inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 – 10 K. b) Darstellung der berechneten Spindichte (B3LYP/def2-SV(P)) von $[3(\text{CuI}_2)_3]$ für die *high-spin*-Konfiguration ($S = 3/2$, links) und die *broken-symmetry*-Konfiguration ($S = 1/2$, rechts); isovalue 0.00008 a.u.

$$H_{ex} = -2 \sum_{i < j}^{ns} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (3.8)$$

dem Beitrag der Nullfeldaufspaltung

$$H_{ZFS} = \sum_{i=1}^{ns} D_i \left[S_{z,i}^2 - 1/3 S_i(S_i + 1) + E_i/D_i (S_{x,i}^2 - S_{y,i}^2) \right] \quad (3.9)$$

und der Zeeman-Wechselwirkung

$$H_{Zee} = \sum_{i=1}^{ns} g\beta \vec{S}_i \cdot \vec{B} \quad (3.10)$$

ausgedrückt ist. Hierbei ist J_{ij} die magnetische Kopplungskonstante der lokalen Spin-Zentren i und j , ns die Anzahl der Spins jedes Zentrums, D_i und E/D_i der lokale axiale und rhombische Nullfeldaufspaltungsparameter. Für die Kupfer(II)-Komplexe wird der Term $H_{ZFS} = 0$, da jedes lokale Spin-Zentrum ein $S = 1/2$ -System ist. Durch die vereinfachende Annahme dreier gleicher Landé-Faktoren und gleicher Kopplungskonstanten ergeben sich die in Tabelle 3.2.19 aufgeführten Werte. In allen Komplexen ist die Kopplungskonstante J positiv und nimmt in der Reihenfolge $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ ($J = 1.46 \text{ cm}^{-1}$) $>$ $[\mathbf{3}(\text{CuBr}_2)_3]$ ($J = 0.35 \text{ cm}^{-1}$) $>$ $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ ($J = 0.24 \text{ cm}^{-1}$) ab. Es liegen also sehr schwache ferromagnetische Wechselwirkungen vor. Der g -Wert folgt dem entgegengesetzten Trend $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ ($g = 2.032$) $<$ $[\mathbf{3}(\text{CuBr}_2)_3]$ ($g = 2.086$) $<$ $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ ($g = 2.093$), was im Einklang mit den Ergebnissen aus den ESR-Messungen steht. In vorangegangenen Studien wurde die Spin-Delokalisation vom Metall in die Guanidinyllgruppen paramagnetischer Bisguanidin- und GFA-Komplexe umfangreich untersucht. Auch der Effekt der Spin-Polarisation in das aromatische Rückgrat der Bisguanidinliganden wurde analysiert, der zu alternierenden Hoch- und Tieffeldverschiebungen der NMR-Signale führt.^[151, 152] Spin-Delokalisierung kann erklärt werden als Transfer von ungepaarter Elektronendichte des Metalls zum Donor-Atom des Liganden. Die Menge der hierbei übertragenen Dichte hängt vom Grad der Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung ab und kann beispielsweise durch die Wahl des Donoratoms moduliert werden.^[153] Ein anderer Mechanismus Spindichte zu übertragen ist der der Spin-Polarisation, bei der ein Spin des magnetischen Zentrums über das π -System Spindichte entgegengesetzten Vorzeichens am Nachbaratom induzieren kann. Dies pflanzt sich im Molekül weg vom magnetischen Zentrum fort, um zu Spindichten mit abwechselnden Vorzeichen an benachbarten Atomen zu führen. In Übergangsmetallkomplexen leisten beide Mechanismen einen Beitrag und sollten im Falle der Verbindungen $[\mathbf{3}(\text{CuX}_2)_3]$ diskutiert werden.^[153, 154] Der Anteil der Spin-Delokalisierung von den Kupfer(II)-Zentren in die Guanidinyllgruppen hängt von den Eigenschaften der Cu-N-Bindung ab (kovalenter Charakter und Bindungsstärke) sowie vom Winkel zwischen den N=C- π -Orbitalen und dem magnetischen Orbital am Cu.^[154, 155] Die Cu-N-Bindungen

der Komplexe $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ und $[3(\text{CuI}_2)_3]$ sind ähnlich und betragen durchschnittlich 197.2 pm ($[3(\text{CuCl}_2)_3]$) und 197.4 pm ($[3(\text{CuI}_2)_3]$), jedoch unterscheiden sie sich in ihrem kovalenten Charakter. Vermutlich kann dem Diederwinkel zwischen den X-Cu-X/N-Cu-N-Ebenen (durchschnittlich 47° in $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ und 55° in $[3(\text{CuI}_2)_3]$) eine größere Bedeutung zugeschrieben werden, denn große Diederwinkel sollten einen Spin-Delokalisierungs-Mechanismus begünstigen.^[154] Die durch B3LYP/def2-SV(P)-Berechnungen optimierten Strukturen sagen noch größere Winkel vorher (55° für $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ und 62° für $[3(\text{CuI}_2)_3]$). Abbildung 3.2.46 b) zeigt die Darstellung der berechneten Spindichte von $[3(\text{CuI}_2)_3]$ für die *high-spin*-Konfiguration ($S = 3/2$) und die *broken-symmetry*-Konfiguration ($S = 1/2$). Man erkennt eine signifikante Spin-Delokalisierung in die Guanidinylgruppen. Im *high-spin*-Fall kann man zudem eine schwache Spin-Polarisation durch alternierende Vorzeichen des Spins in den Ring-Kohlenstoffatomen erkennen. Die magnetische Kopplungskonstante J kann zudem aus den berechneten Strukturen erhalten werden (für Einzelheiten der Berechnung von J aus den Energien siehe Anhang E).^[156,157] Den Rechnungen zufolge ist der *broken-symmetry*-Zustand der energetisch tiefer liegende. Allerdings liegen die Energien dicht beieinander, woraus eine nur sehr schwach antiferromagnetische Kopplung mit $J = -0.16 \text{ cm}^{-1}$ für $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ und $J = -0.05 \text{ cm}^{-1}$ für $[3(\text{CuI}_2)_3]$ resultiert. Sowohl Rechnungen als auch die SQUID-Experimente sind mit einem gewissen Fehler behaftet, sodass aufgrund der erhaltenen sehr kleinen Werte das Vorzeichen nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Die synthetisierten Cu^{I} - und Cu^{II} -Komplexe des Liganden htmgt und die Ergebnisse aus deren Charakterisierung erlauben nun einen Vergleich der Stabilitäten der Kupferkomplexe der Ligandensysteme htmgt (**3**), ttmgb (**A**) und ttmgn (**C**). Die unterschiedlichen Resultate der Untersuchung ihrer Elektronendonorkapazität, die durch CV-Experimente und Gasphasenberechnungen erhalten wurden (vgl. Abschnitt 3.2.4), machen es nahezu unmöglich die Redoxchemie ihrer Kupfer-Komplexe vorherzusagen. Abbildung 3.2.47 stellt die bisher erlangten Ergebnisse schematisch dar. Auf der linken Seite stehen die freien Liganden in unterschiedlichen Oxidationsstufen, in der Mitte und rechts sind die möglichen Kombinationen der Koordination mit Cu^{I} bzw. Cu^{II} , wobei die Oxidationsstufe des Kupfers von links nach rechts zunimmt. Die Reaktion aller Liganden mit Cu^{I} führt zu Cu^{I} -Komplexen mit neutralem Liganden. Aufgrund des Elektronenreichtums der GFA-Liganden besitzt das Kupferzentrum eine relativ niedrige Koordinationszahl von drei. Die Geometrien der Komplexe sind ähnlich, jedoch unterscheiden sich ihre Stabilität und Reaktivität erheblich. Sie sind im Fall von **A** und **C** stabil während sich die htmgt-Komplexe als recht instabil und oxidationsanfällig erweisen. Die Oxidation dieser

Komplexe führt im Fall von **A** zur Oxidation des Liganden, während bei **3** das Kupfer oxidiert wird. Alle Oxidationsexperimente der Komplexe von **C** führten bisher nur zur Entfernung von vier Elektronen aus dem Liganden und der Spaltung der Metall-Ligand-Bindung. Die Cu^{II} -Komplexe von **3** sind recht stabil und können entweder durch direkte Umsetzung des Liganden mit Cu^{II} -Salzen oder durch Oxidation der Cu^{I} -Komplexe erhalten werden. Dagegen war es trotz zahlreicher Versuche nicht möglich Cu^{II} -Komplexe mit neutralem **C** zu synthetisieren. Diese sind auch im Fall von **A** nur in Ausnahmefällen darstellbar. Sie sind über die Oxidation der korrespondierenden Cu^{I} -Komplexe nicht zugänglich, und auch die Reaktion von **A** und Cu^{II} führt im Allgemeinen zu Ligandenoxidation. Bislang war es nur möglich die Komplexe $[\text{A}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ und $[\text{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ zu isolieren, der – in Abhängigkeit der Äquivalente an zugesetztem Cu^{II} – sehr schnell zuerst zum radikalischen Monokation $[\text{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{\cdot+}$, danach zum Dikation

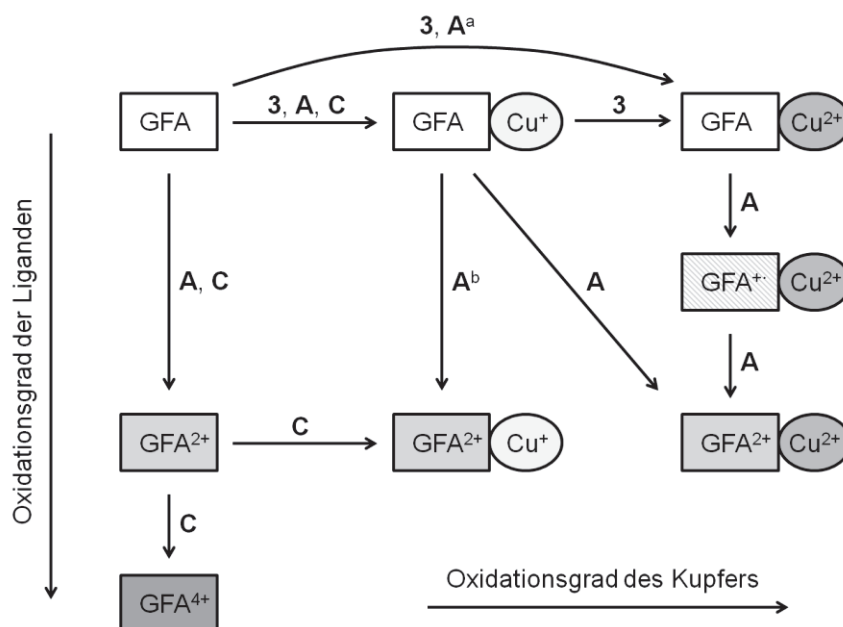


Abbildung 3.2.47. Schematische Übersicht über die Reaktivität der Kupferkomplexe der Liganden **3**, **A** und **C**. Hierbei sind die Komplexe von **3** trinuklear, von **A** bzw. **C** dinuklear. ^a nur in speziellen Fällen. ^b Bildung eines Polymers.

$[\text{A}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{2+}$ umgesetzt wird.^[90] Grundsätzlich können Koordinationsverbindungen ausgehend von dikationischen GFA gebildet werden, was speziell im Fall von **3** ein interessanter Ansatz wäre. Doch eine Oxidation von **3** zum Dikation war bisher nicht realisierbar und nur **A²⁺** konnte durch direkte Reaktion mit Cu^{I} zu Koordinationsverbindungen umgesetzt werden.

Schließlich wurde in einigen Experimenten versucht den Komplex $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ mit Iod umzusetzen, um zu einer Verbindung des Typs $\text{GFA}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ zu gelangen. Dafür wurden drei Äquivalente I_2 zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung färbte sich olivgrün und der entstandene schwarze Niederschlag wurde abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. In CH_3CN , worin der erhaltene schwarze Feststoff eine gute Löslichkeit besitzt, konnten durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung schwarze Kristalle erhalten werden. Diese wurden mittels RSA untersucht, die Struktur konnte jedoch nicht komplett gelöst werden. Die Charakterisierung erwies sich insgesamt als problematisch. Im ESI⁻-Spektrum konnte das Signal des Triiodid-Anions I_3^- detektiert werden, während das ESI⁺ eine Vielzahl an Fragmenten des Komplexes zeigte. Dabei konnte keine Aussage über den Oxidationszustand der Verbindung getroffen werden. Durch das Entstehen des schwarzen Feststoffs und das Auftreten des I_3^- -Peaks wird jedoch angenommen, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Eine elementaranalytische Untersuchung ergab eine Zusammensetzung der Art $[3(\text{CuCl}_2)_3]\text{I}_2$, was gegen die Bildung von I_3^- -Ionen spricht. Auch durch die RSA gibt es Hinweise auf die Entstehung von I_3^- -Ionen, und die Änderung der Bindungslängen im Triphenylengerüst deutet zumindest auf eine Teiloxidation des Komplexes hin. Es scheint also möglich zu sein, Cu^{II} -Komplexe mit geeigneten Reagenzien zu oxidieren, wodurch der ansonsten in freier Form instabile oxidierte Ligand durch die Koordination stabilisiert wird. Die z.T. widersprüchlichen analytischen Ergebnisse machen weitere Experimente notwendig, jedoch ist eine Fortführung der Untersuchungen auf diesem Gebiet vielversprechend. Beispielsweise wäre es möglich, den als Edukt eingesetzten Komplex, das Reaktionsmedium oder das Oxidationsmittel zu variieren um somit charakterisierbare Produkte zu synthetisieren.

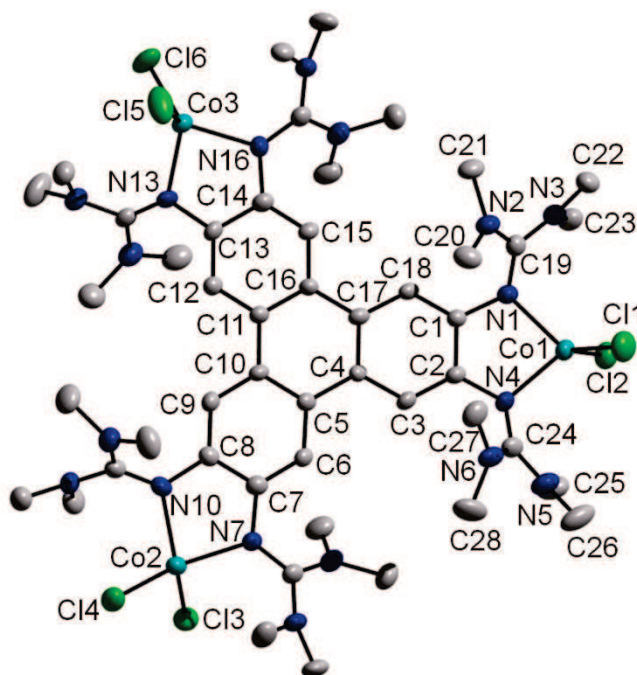
3.2.5.4 Umsetzung mit Co(II)- und Ni(II)-halogeniden

Um die Untersuchung des magnetischen Austauschs von paramagnetischen htmgt-Komplexen auszubauen wurden die drei Koordinationsverbindungen $[3(\text{CoCl}_2)_3]$, $[3(\text{NiCl}_2)_3]$ und $[3(\text{NiBr}_2)_3]$ hergestellt, welche tetraedrisch koordiniert neun (Co) bzw. sechs (Ni) ungepaarte Elektronen aufweisen.

Die Darstellung des Komplexes $[3(\text{CoCl}_2)_3]$ erfolgte durch Reaktion von **3** mit wasserfreiem CoCl_2 in CH_3CN bei Raumtemperatur, wobei sich ein blauer Niederschlag bildete. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Toluol und Diethylether konnte das blaue Produkt in guten Aubeuten (73 %) erhalten werden. Die Kristallisation gelang mit der bewährten Methode des Eindiffundierens von Diethylether in eine CH_2Cl_2 -Lösung des Komplexes. Jedoch ist die erhaltene Struktur nicht von besonderer Güte, wie

die schlechten R -Werte von $R_1 = 0.13$ und $wR_2 = 0.35$ zeigen. Eine Strukturdiskussion kann daher nur mit Vorbehalten angestellt werden. Die Reaktion zwischen **3** und dem NiCl_2 -DME-Addukt bzw. dem NiBr_2 -DME-Addukt wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 durchgeführt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung über Nacht auf RT wurde im Fall von $[\mathbf{3}(\text{NiCl}_2)_3]$ das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit n -Hexan gewaschen und getrocknet. Um $[\mathbf{3}(\text{NiBr}_2)_3]$ zu erhalten muss nach Beendigung der Reaktion ein eventuell vorhandener Rückstand abgetrennt werden, bevor mit der weiteren Aufarbeitung begonnen werden kann. Beide Produkte fallen als rotbraune Feststoffe in guten Aubeuten von 82 % ($[\mathbf{3}(\text{NiCl}_2)_3]$) und 77 % ($[\mathbf{3}(\text{NiBr}_2)_3]$) an. Durch Kristallisation aus einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan-Gemisch konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\mathbf{3}(\text{NiCl}_2)_3]$ gezüchtet werden. Die Resultate der RSA sind wieder von geringer Qualität, jedoch sind die R -Werte ($R_1 = 0.09$ und $wR_2 = 0.29$) besser als die der

a)



b)

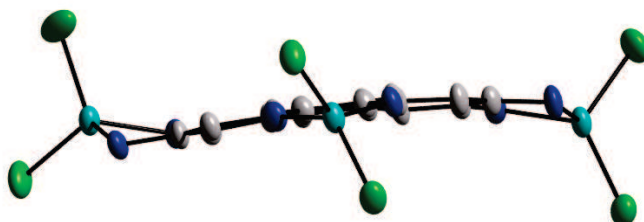


Abbildung 3.2.48. a) Molekülstruktur des trinuklearen Komplex $[\mathbf{3}(\text{CoCl}_2)_3]$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. b) Zur Veranschaulichung der Struktur des Triphenylenrings und des Koordinationsmodus wurden die Wasserstoffatome und die $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

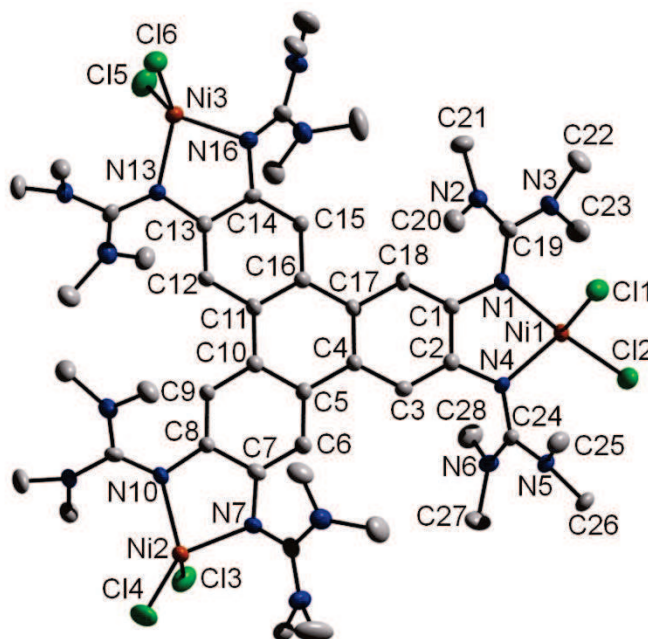
Tabelle 3.2.20. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von $[3(\text{CoCl}_2)_3]$.

Bindungslängen / pm					
Co1-C11	224.5(2)	N6-C24	135.5(6)	C3-C4	138.7(6)
Co1-C12	224.3(2)	N7-C7	142.4(6)	C4-C5	146.4(6)
Co1-N1	201.5(4)	N7-C29	131.4(7)	C5-C6	140.8(7)
Co1-N4	203.8(4)	N8-C29	136.2(6)	C6-C7	137.8(7)
Co2-C13	225.0(2)	N9-C29	135.5(7)	C7-C8	141.2(7)
Co2-C14	225.8(2)	N10-C8	141.4(6)	C8-C9	137.2(7)
Co2-N7	202.2(4)	N10-C34	134.2(6)	C9-C10	140.2(6)
Co2-N10	202.4(4)	N11-C34	134.5(7)	C10-C11	147.5(6)
Co3-C15	223.9(2)	N12-C34	137.7(8)	C11-C12	140.0(6)
Co3-C16	226.2(2)	N13-C13	140.4(6)	C12-C13	138.8(7)
Co3-N13	203.4(4)	N13-C39	134.1(7)	C13-C14	142.6(6)
Co3-N16	202.8(4)	N14-C39	134.6(8)	C14-C15	138.4(6)
N1-C1	141.2(6)	N15-C39	135.3(7)	C15-C16	139.9(7)
N1-C19	135.3(7)	N16-C14	141.1(6)	C16-C17	147.2(6)
N2-C19	135.5(7)	N16-C44	134.0(6)	C17-C18	140.4(6)
N3-C19	133.1(7)	N17-C44	136.1(7)	C18-C1	138.0(6)
N4-C2	142.5(6)	N18-C44	134.2(7)	C4-C17	142.2(6)
N4-C24	130.2(6)	C1-C2	143.0(7)	C5-C10	141.2(6)
N5-C24	135.5(6)	C2-C3	139.4(7)	C11-C16	143.1(6)
Bindungswinkel / °					
N1-Co1-N4	82.6(2)	C13-Co2-C14	109.5(1)		
C11-Co1-C12	101.8(1)	N13-Co3-N16	83.2(2)		
N7-Co2-N10	82.9(2)	C15-Co3-C16	112.1(1)		

Struktur von $[3(\text{CoCl}_2)_3]$. Trotz aller Bemühungen konnten von $([3(\text{NiBr}_2)_3])$ keine Kristalle isoliert werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen des Cobalt- und Nickel-Komplexes sind in Abbildung 3.2.48 und Abbildung 3.2.49 dargestellt, in Tabelle 3.2.20 und Tabelle 3.2.21 sind ihre Bindungsparameter zusammengefasst. Alle Metallatome der beiden Strukturen sind symmetrisch von den beiden Imingruppen koordiniert. Der Durchschnittswert der Bindungsabstände beträgt bei $[3(\text{NiCl}_2)_3]$ 200.1 pm und bei $[3(\text{CoCl}_2)_3]$ 202.7 pm. Zum Vergleich belaufen sich die M-N-Abstände in den bekannten Verbindungen $[\text{A}(\text{NiCl}_2)_2]$ und $[\text{A}(\text{CoCl}_2)_2]$ auf durchschnittlich 199.6 pm bzw. 201.7 pm.^[86,73] Auch hier bewirkt die Koordination eine Verlängerung der N=C-Bindung auf rund 133.7 pm in $[3(\text{NiCl}_2)_3]$. Die Ni-Atome sind nicht gleichmäßig tetraedrisch koordiniert. Der Winkel zwischen den Ebenen, die durch die Atome N-Ni-N und Cl-Ni-Cl aufgespannt werden, beträgt für das Zentrum Ni1 65°. Es liegt also eine leichte Verzerrung in Richtung quadratisch-planare

Konfiguration vor. Die Atome Ni2 und Ni3 sind jedoch mit 89.7° und 98.4° nahezu ideal tetraedrisch koordiniert. Die gleiche Situation findet man auch im Komplex $[3(\text{CoCl}_2)_3]$. Während die N-Co-N-Winkel für Co1 und Co3 88.9° und 89.5° betragen ist der für Co2 signifikant kleiner (67.3°). Dieser Sachverhalt ist in den Abbildungen sehr gut erkennbar. Desweiteren ist ersichtlich, dass das Triphenylen-Grundgerüst weitaus mehr verdrillt ist als in den Kupfer(II)-Komplexen und eine fast wannenförmige Konformation aufweist. Die Metallzentren mit idealer Tetraeder-Geometrie ragen außerdem weit aus der durch die Imin-N-Atome und Ring-C-Atome aufgespannten Ebene heraus (Ni2: 56 pm, Ni3: 31pm, Co1: 60 pm und Co3: 30 pm), während die verzerrt tetraedrisch koordinierten Zentren nur um 4 pm (Ni1) und 11 pm (Co2) aus der Ebene herausragen.

a)



b)

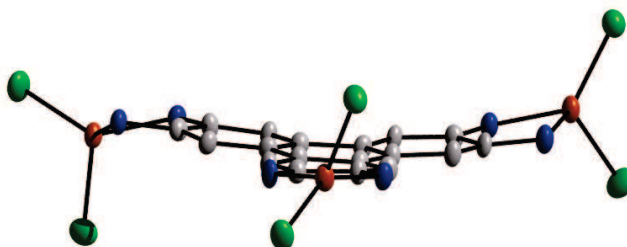


Abbildung 3.2.49. a) Molekülstruktur des trinuklearen Komplex $[3(\text{NiCl}_2)_3]$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. b) Zur Veranschaulichung der Struktur des Triphenylenrings und des Koordinationsmodus wurden die Wasserstoffatome und die $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.2.21. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von $[3(\text{NiCl}_2)_3]$.

Bindungslängen / pm					
Ni1-C11	224.8(2)	N6-C24	134.5(7)	C3-C4	140.8(6)
Ni1-C12	224.0(2)	N7-C7	140.4(6)	C4-C5	147.0(6)
Ni1-N1	200.4(4)	N7-C29	132.5(6)	C5-C6	140.2(6)
Ni1-N4	198.6(4)	N8-C29	136.5(7)	C6-C7	137.9(6)
Ni2-C13	225.6(2)	N9-C29	134.0(6)	C7-C8	143.2(6)
Ni2-C14	223.8(2)	N10-C8	140.1(5)	C8-C9	137.6(6)
Ni2-N7	199.3(4)	N10-C34	133.0(6)	C9-C10	141.7(6)
Ni2-N10	202.3(4)	N11-C34	136.9(6)	C10-C11	146.6(6)
Ni3-C15	225.5(2)	N12-C34	134.4(6)	C11-C12	139.2(6)
Ni3-C16	223.4(2)	N13-C13	141.9(6)	C12-C13	138.8(6)
Ni3-N13	199.6(4)	N13-C39	134.3(6)	C13-C14	141.5(6)
Ni3-N16	200.5(4)	N14-C39	134.9(7)	C14-C15	139.1(6)
N1-C1	141.0(6)	N15-C39	134.5(6)	C15-C16	141.5(6)
N1-C19	133.9(6)	N16-C14	141.3(6)	C16-C17	146.3(6)
N2-C19	134.3(7)	N16-C44	133.3(6)	C17-C18	141.0(6)
N3-C19	134.6(6)	N17-C44	132.9(7)	C18-C1	138.2(6)
N4-C2	140.5(6)	N18-C44	135.9(7)	C4-C17	142.0(6)
N4-C24	135.3(6)	C1-C2	142.5(6)	C5-C10	141.2(6)
N5-C24	134.1(6)	C2-C3	137.8(6)	C11-C16	141.2(6)
Bindungswinkel / °					
N1-Ni1-N4	83.1(2)	C13-Ni2-C14	113.6(1)		
C11-Ni1-C12	106.5(1)	N13-Ni3-N16	83.2(2)		
N7-Ni2-N10	82.6(2)	C15-Ni3-C16	113.6(1)		

In Lösung weisen die Nickel-Komplexe eine rotbraune Farbe auf, während der Cobalt-Komplex blau gefärbt ist. In den UV/Vis-Spektren kann man die intensitätsschwachen Banden der d-d-Übergänge im Bereich von $\lambda = 450 - 750$ nm erkennen (Abbildung 3.2.50). Bei $[3(\text{CoCl}_2)_3]$ erweisen sie sich als klar abgegrenzte Banden bei $\lambda = 664, 622, 568$ und 550 nm, während sie in den Nickel-Komplexen eher als Schultern an der langwelligen Flanke der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zwischen $450 - 710$ nm zu sehen sind. Hierbei sind die Übergänge im Bromo-Komplex bathochrom im Vergleich zu seinem Chloro-Analogen verschoben. Dies war aufgrund der Stellung der Halogenatome in der spektrochemischen Reihe zu erwarten, da die Chloroliganden eine größere Ligandenfeldaufspaltung als Bromoliganden verursachen. Die intensiven Banden im UV-Bereich, die von Übergängen im Guanidinylliganden verursacht werden, sind im Vergleich zum freien Liganden leicht zu höheren Wellenlängen verschoben (siehe experimenteller Teil).

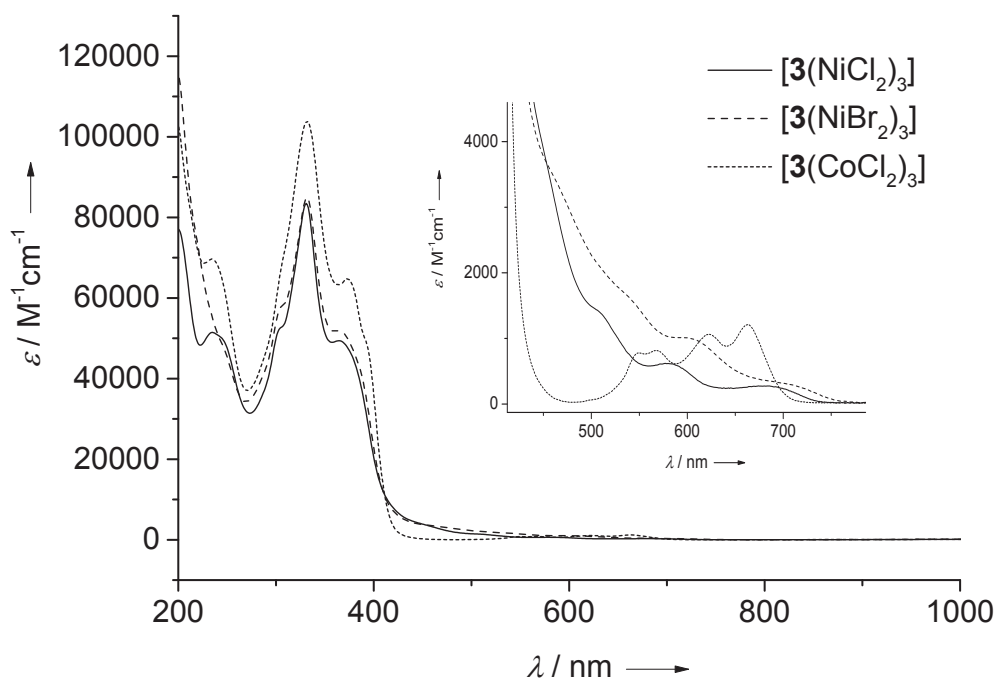


Abbildung 3.2.50. UV/Vis-Spektren von $[3(\text{NiCl}_2)_3]$, $[3(\text{NiBr}_2)_3]$ und $[3(\text{CoCl}_2)_3]$ in CH_3CN .

In den IR-Spektren verschiebt sich die Schwingungsbande der C=N-Streckschwingung von ursprünglich 1594 cm^{-1} im freien Liganden zu 1558 cm^{-1} in $[3(\text{CoCl}_2)_3]$ und $[3(\text{NiCl}_2)_3]$, sowie 1552 cm^{-1} in $[3(\text{NiBr}_2)_3]$. Dies zeigt die Schwächung der C=N-Bindung infolge der Koordination an das Cu^{II} -Zentrum an. Die massenspektrometrische Untersuchung der Komplexe erfolgte für $[3(\text{CoCl}_2)_3]$ mittels HR-ESI⁺- und für die Nickel-Komplexe mittels LIFDI-MS. Es konnten verschiedene Fragmente, hervorgerufen durch die Abspaltung der X⁻-Liganden bzw. der MX_2 -Gruppe, detektiert werden, jedoch nicht die Molpeaks. Die mit berechneten Werten übereinstimmenden elementaranalytischen Untersuchungen bestätigten dennoch das Vorliegen der reinen Komplexe.

Die Verbindungen $[3(\text{CoCl}_2)_3]$ und $[3(\text{NiCl}_2)_3]$ konnten mittels Evans-NMR untersucht werden und weisen molekulare Suszeptibilitäten χ_m von $2.4163 \cdot 10^{-2}$ ($[3(\text{CoCl}_2)_3]$) und $7.7958 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{mol}$ ($[3(\text{NiCl}_2)_3]$) auf. Für das effektive magnetische Moment μ_{eff} wurden Werte von 7.65 ($[3(\text{CoCl}_2)_3]$) und $4.35\ \mu_B$ ($[3(\text{NiCl}_2)_3]$) gefunden. Im Fall des Cobalt-Komplexes war es zudem möglich SQUID-Messungen durchzuführen (Abbildung 3.2.51). Für die Auswertung wurde auch hier von drei gleichartig koordinierten Zentren ausgegangen, sodass wie bei den Cu^{II} -Komplexen gleiche g -, J - D - und E -Werte angenommen werden. Die intramolekularen Co-Co-Abstände sind auch hier mit

durchschnittlich 1113 pm sehr groß, sodass keine starken Kopplungen erwartet werden. Es ergab sich ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 7.36 \mu_B$, was sehr gut mit dem Ergebnis der Evans-Methode übereinstimmt. Durch eine Regression der Magnetisierungskurven mit Hilfe des Programms *JulX*^[149] wurden außerdem ein g -Wert von 2.550 und eine Kopplungskonstante von $J = 0.03 \text{ cm}^{-1}$, welche überaus schwache ferromagnetische Wechselwirkungen anzeigt, gefunden. Der axiale Nullfeldaufspaltungsparameter ist mit $D = 47.0 \text{ cm}^{-1}$ jedoch relativ groß. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus (*TIP*) beträgt $12.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, der rhombische Nullfeldaufspaltungsparameter ist $E/D = -0.28$. Zum Vergleich wurden für die Komplexe $[\mathbf{A}(\text{CoCl}_2)_2]$ und $[\mathbf{C}(\text{CoCl}_2)_2]$ Kopplungskonstanten J von -0.3 bzw. -1.5 cm^{-1} gefunden.^[73] Diese wurden jedoch unter Verwendung einer anderen Fit-Funktion erhalten.

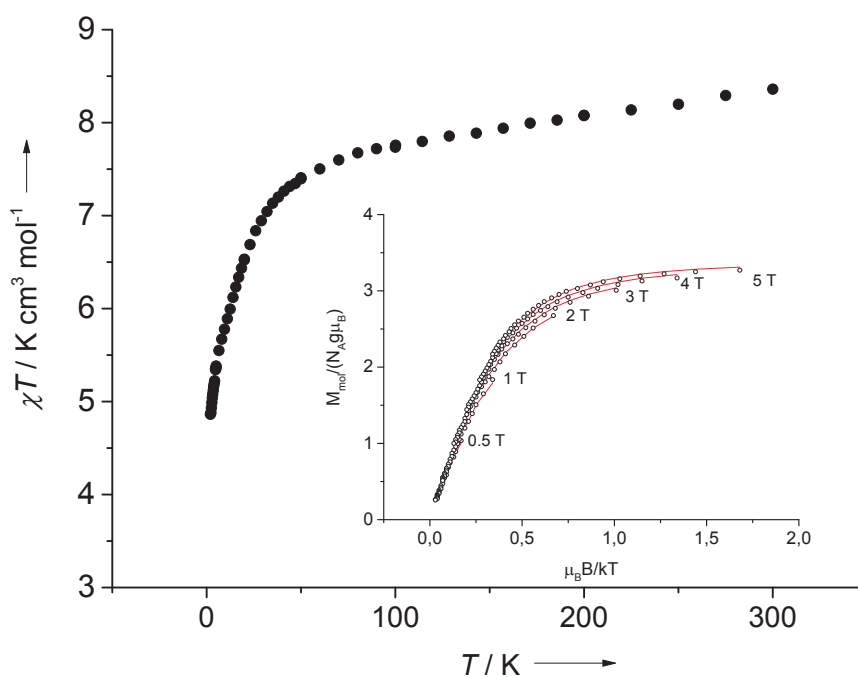


Abbildung 3.2.51. $\chi T(T)$ -Diagramm von $[\mathbf{3}(\text{CoCl}_2)_3]$ bei einem äußeren Magnetfeld von 100 mT (2-300 K) und Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung (klein) inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 – 10 K.

3.2.6 Oberflächenphysikalische Untersuchungen

Im Zuge der Charakterisierung des Liganden htmgt (**3**) wurde eine Aufreinigung durch Sublimation getestet. Die anschließend mit dem resublimierten Material durchgeführte Analytik (EA, NMR, MS) bestätigte ein zersetzungsfreies Verdampfen der Verbindung. Dieser Sachverhalt macht **3** attraktiv für Untersuchungen auf Oberflächen und mögliche Anwendungen im Bereich der organischen Elektronik, wo organisches Halbleitermaterial in Form von kleinen Molekülen (*engl.: small molecules*, SM) – im Gegensatz zu polymeren Halbleitern, welche aus Lösung beispielsweise mittels spin coating prozessiert werden – durch Abscheidung aus der Gasphase als dünner Film auf dem Substrat aufgebracht werden kann. Verbindungen wie Pentacen, Oligothiophene oder Tetrathiafulvalene, die ein konjugiertes π -System, hohe HOMO-Energien und gute Elektronendonoreigenschaften aufweisen, werden beispielsweise als p-Halbleiter in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) verwendet.^[2] Pentacen zeigt hierbei eine sehr hohe Ladungsträgermobilität von $3.0 \text{ cm}^2\text{V/s}$, ist jedoch in Anwesenheit von Luft instabil und unterliegt einer raschen Oxidation.^[158] Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben kommen auch Triphenylenverbindungen zum Einsatz in organischen Leuchtdioden (OLEDs) und OFETs. Daher sollte der Elektronendonor **3** nun hinsichtlich seiner Anwendbarkeit in solchen Bauteilen geprüft werden. Sowohl die Packung der resublimierten Moleküle auf der Oberfläche als auch die Grenzfläche zwischen organischem Halbleiter und Elektrode spielen eine entscheidende Rolle für die Effizienz der Bauteile. Die besondere Bedeutung der ersten Monolage einer organischen Schicht erschließt sich aus ihrem direkten Kontakt zum Metall sowie der Tatsache, dass die Orientierung der Moleküle der ersten Monolage die Eigenschaften der nachfolgenden Lagen und manchmal auch der ganzen Schicht beeinflussen kann. In diesem Zusammenhang wurden oberflächenphysikalische Untersuchungen von **3** auf Si und Au(111) von J. Pischel* im Rahmen seiner Promotion durchgeführt.^[159]

3.2.6.1 htmgt als organisches Halbleitermaterial

Aufgrund der Bedeutung der Grenzorbitale von organischen Halbleitern wurde zunächst die Lage des HOMOs und LUMOs von **3** ermittelt. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde diese bereits in Abschnitt 3.2.4.3 zu -4.26 und -0.21 eV (HOMO-LUMO-Lücke $\Delta = 4.05$ eV) in der Gasphase bestimmt. Eine andere Möglichkeit E_{HOMO} einer Verbindung zu bestimmen ist durch Zyklovoltammetrie. Sie liefert mit $E_{1/2}^{Ox}$ die Energie, die notwendig ist ein Elektron aus dem von Lösungsmittel und Elektrolyten umgebenen Molekül zu

* AG Pucci, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg

entfernen. Das Ionisationspotential E_i , welches die Energie angibt, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron von einem Molekül auf der Oberfläche eines Feststoffs in Vakuum zu entfernen, steht mit dem Oxidationspotential aus dem CV in folgendem Zusammenhang:^[160]

$$E_i = (5.1 \pm 0.05) \text{ eV} + E_{1/2}^{Ox} \cdot (0.9 \pm 0.1) \text{ eV/V} \quad (3.12)$$

Die Fehler wurden hierbei aus den CV- und UPS-Messungen (für die experimentelle Bestimmung von E_i) abgeschätzt. E_{HOMO} ergibt sich dann aus

$$E_{HOMO} = -E_i \quad (3.13)$$

Die Korrelation in Gleichung 3.12 hängt von der Polarität des im CV-Experiment verwendeten Lösungsmittels ab und gilt hier für Messungen in CH_2Cl_2 . Mit $E_{1/2}^{Ox} = -0.39 \text{ V}$ aus dem CV erhält man für $E_i = 4.75 \text{ eV}$ bzw. für $E_{HOMO} = -4.75 \text{ eV}$. Die Substitution des Triphenylen-Grundgerüsts mit elektronenabgebenden Guanidinylgruppen hat als direkte Konsequenz eine Erhöhung der HOMO-Energie zur Folge. Diese liegt etwas niedriger als die durch die gleiche Methode bestimmte HOMO-Energie von **A** (-4.42 eV), ist aber im Vergleich zu in OLEDs getesteten Triphenylderivaten relativ hoch.^[100,160] Aus dem UV/Vis-Spektrum kann nun die HOMO-LUMO-Lücke aus dem Beginn des Anstiegs der Bande bei ca. 420 nm auf ca. 2.95 eV abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich eine LUMO-Energie von ca. -1.8 eV . Zum Vergleich liegen die Energien der Granzorbitale der Triphenylenverbindung L-DATP^[100] bei $E_{HOMO} = -5.3 \text{ eV}$ und $E_{LUMO} = -2.0 \text{ eV}$, die von Pentacen^[158] bei $E_{HOMO} = -5.0 \text{ eV}$ und $E_{LUMO} = -1.8 \text{ eV}$. Trotz der vielfachen Verwendung dieser Methode in der Literatur sollte sie kritisch bewertet werden, denn die auf diese Weise ermittelten Grenzorbinaleenergien weichen erheblich von den Resultaten den aus den DFT-Rechnungen ab. Dies ist unter anderem auf die Berücksichtigung verschiedener Bedingungen (Lösungsmiteleinflüsse vs. Gasphase) zurückzuführen.

Die Sublimation findet in einem Rundkolben mit Kühlfinger bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ bei ca. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ statt, allerdings sind wesentlich niedrigere Temperaturen nötig (ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$), wenn die bereits resublimierte Verbindung verdampft werden soll. Diese Beobachtung könnte auf verschiedene Packungsanordnungen der Moleküle im Festkörper hinweisen. Das Pulverdiffraktogramm des resublimierten Liganden zeigt im Vergleich zu den scharfen Peaks, die im Spektrum des umkristallisierten htmgt zu sehen sind, keine Signale und bestätigt das Vorliegen eines amorphen Materials (siehe Abbildung 3.2.52).

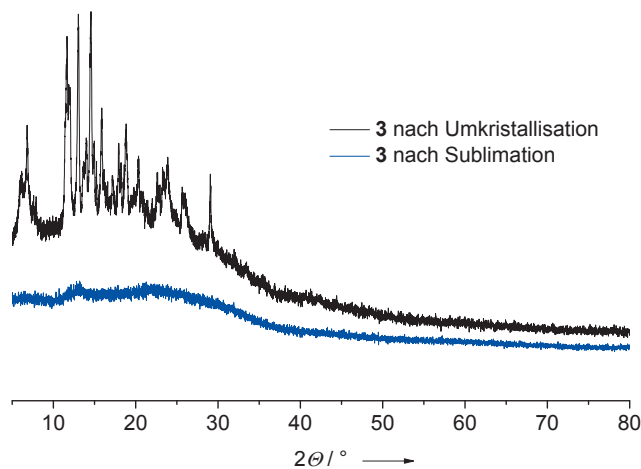


Abbildung 3.2.52. Vergleich der Pulverspektren von htmgt nach Umkristallisation bzw. Sublimation.

Die Präparation von OFETs und Dioden sowie die Messungen der Transistorenkennlinie und Ladungsträgermobilität wurden von J. Pischel, M. Alt* und L. Müller* durchgeführt. Hierfür wurde **3** mit einem einfachen Verdampfer an der SMART-Kammer im InnovationLab unter Hochvakuumbedingungen ($p \leq 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) bei ca. 300°C auf dem Substrat aufgebracht. Die grobe Abschätzung der Schichtdicke erfolgte mit Hilfe einer Quarzkristallwaage. Ihre Funktionsweise basiert auf der piezoelektrischen Eigenschaft von Quarz, dessen Resonanzfrequenz abhängig von der Masse des aufgedampften Materials ist.^[161] Die Größenordnung der Schichtdicke wurde durch die so erhaltene Aufdampftrate und eine Dichte von $\rho_{\text{htmgt}} = 1 \text{ g/cm}^3$ abgeschätzt. Im Anschluss an die Untersuchungen der Filme wurde die genaue Schichtdicke mit einem Profilometer (Dektak) bestimmt.

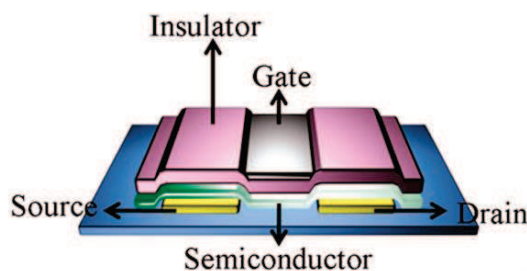


Abbildung 3.2.53. Schematischer Aufbau eines top gate/bottom contact OFETs. Als Substrat (blau) wurde Glas verwendet, als Source/Drain- bzw. Gate-Material Au. Die grüne Schicht veranschaulicht den organischen Halbleiter (**3**), in lila ist der Isolator dargestellt (Parylen, = Poly-*p*-Xylylen).

* InnovationLab GmbH, Heidelberg

Abbildung 3.2.53^[162] zeigt den schematischen Aufbau der am InnovationLab gefertigten OFETs. Auf einen Glasträger wurden zunächst die Source- und Drain-Anschlüsse (Material: Ag bzw. Au) in einem Abstand von 50 μm (entspricht der Kanallänge) gedampft, bevor **3** als Halbleitermaterial aufgetragen wurde. Als Isolatorschicht wurde Parylen C, als Gatematerial Ag bzw. Au verwendet. Die erhaltenen Transistorenkennlinien zeigten jedoch, dass der Halbleiterfilm nicht auf ein elektrostatisches Potential mit einer Veränderung der Leitfähigkeit reagiert und sich somit **3** nicht zum Einsatz in OFETs eignet. Die Dioden, bei denen die Halbleiterschicht zwischen zwei Elektroden eingebettet ist, wurden mittels CELIV (*engl.: charge extraction by linearly increasing voltage*) untersucht, wodurch Aussagen über die Ladungsträgermobilität getroffen werden können. Leider wurde auch hier weder durch Dark-CELIV noch durch Anregung mit einem UV-Laser (Photo-CELIV) eine nennenswerte Ladungsträgerkonzentration beobachtet, sodass keine Ladungsträgermobilität bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse der Messungen sind in Anhang F ersichtlich. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnten die sterisch anspruchsvollen Guanidinylgruppen liefern. Sperrige Substituenten führen zu einer Erniedrigung der intermolekularen Ordnung in der Schicht, was in einer reduzierten intermolekularen Wechselwirkung und somit auch in einer geringen Ladungsträgermobilität resultiert.

3.2.6.2 IR-Spektroskopische Untersuchungen von **3** auf Si und Au(111)

Das Verhalten von **3** auf Silizium- und Au(111)-Oberflächen wurde von J. Pischel im Rahmen seiner Promotion mit Hilfe von IR-Spektroskopie untersucht, um Fragestellungen bezüglich der Orientierung der Moleküle und eventueller Interaktionen zwischen **3** und der Oberfläche zu klären. Die von ihm erarbeiteten Ergebnisse sollen hier nun kurz vorgestellt werden.

Zunächst wurden im InnovationLab an der SMART-Kammer dünne Filme mit Schichtdicken von einigen 10 nm unter oben beschriebenen Bedingungen auf Siliziumwafer aufgedampft, welche mit einer natürlichen Oxidschicht von etwa 3 nm Dicke überzogen sind. Nach der Präparation wurden bei RT und unter Grobvakuum (etwa 2 mbar) IR-Transmissionsspektren der Filme angefertigt. Die Zuordnung der Banden erfolgte mit Hilfe von DFT-Rechnungen (für Details zu den Rechnungen sowie der Zuordnung der Banden im CsI-Pressling siehe Abschnitt 3.2.2). Abbildung 3.2.54 zeigt einen Vergleich des berechneten Spektrums (Frequenzachse mit einem Faktor von 0.9679 skaliert^[163]) mit dem gemessenen Spektrum eines 69 nm dicken Film von **3** auf Si. Die Banden 1 – 20 konnten

aufgrund der guten Übereinstimmung der Spektren zugeordnet werden.* Der Fingerprintbereich wird von den Banden 18 – 20 dominiert (etwa 1600 cm^{-1}), welche Beiträge von Ringdeformations- und C=N-Streckschwingungen enthalten, sowie von den Banden 7 (1136 cm^{-1} , Deformation der Guanidinygruppe $\text{N}=\text{CN}_2$ und Schaukelschwingung der N-(CH_3)₂-Gruppe) und 12 (1371 cm^{-1} , Deformation der Guanidinygruppe, symmetrische Streckschwingungen der N-(CH_3)₂-Gruppe). Die Banden 14 – 17 unterhalb 1500 cm^{-1} entsprechen Deformationsschwingungen der Methylgruppen und werden von der

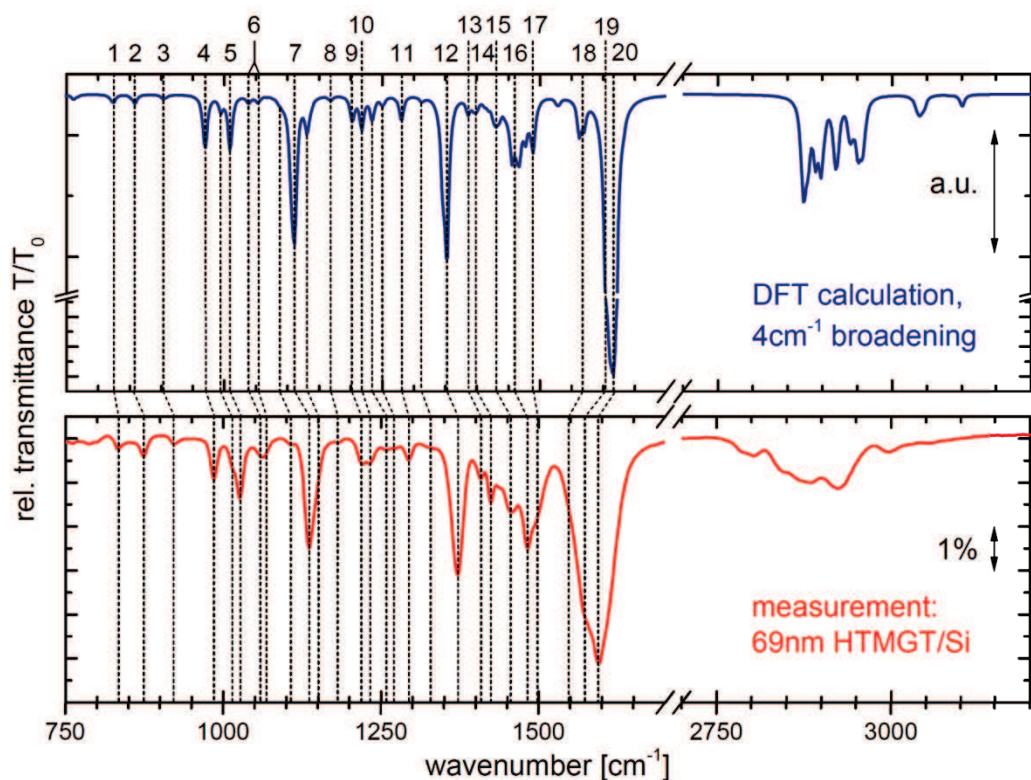


Abbildung 3.2.54. Vergleich des mittels DFT berechneten Absorptionsspektrums (oben) mit dem gemessenen Transmissionsspektrum eines 69 nm dicken Films von **3** auf Silizium (unten) (entnommen aus Ref. [159]).

Rechnung hauptsächlich bezüglich ihrer Intensitätsverhältnisse nicht korrekt wiedergegeben. Die Verbreiterung der Banden 12 – 18 beruht vermutlich auf der Wechselwirkung zwischen benachbarten htmgt-Molekülen im Film, die im theoretischen Spektrum eines isolierten Moleküls nicht berücksichtigt ist.

* Eine ausführliche Zuordnung kann der Dissertation von J. Pischel entnommen werden. Sie basiert aufgrund der Kopplung der Schwingungen verschiedener Gruppen und der Überlagerung mehrerer Moden zu einer Bande auf den dominierenden atomaren Verschiebungen der stärksten Beiträge zur Bande.

Außerdem wurde durch eine Ellipsometriemessung der dielektrische Hintergrund von **3** bestimmt, um Vorhersagen über das Transmissionsspektrum bei großen Einfallswinkeln machen zu können. Das Messen bei verschiedenen Einfallswinkeln erlaubt es Aussagen über eine eventuelle Vorzugsorientierung der Moleküle im Film relativ zur Oberfläche zu treffen. Bei einer Isotropie des Films, also einer unregelmäßigen Anordnung der Moleküle, bewirkt eine Vergrößerung des Einfallswinkels lediglich eine Verlängerung des Wegs des IR-Strahls durch die Schicht, was zu einer gleichmäßigen Zunahme der Absorbanzen führt. Hier sollten das simulierte und gemessene Spektrum für große Winkel gut übereinstimmen. Liegen die Moleküle in einer bestimmten Anordnung vor, so erhält man aufgrund der anisotropen Dipolverteilung unterschiedliche Spektren für einen senkrechten und schiefen Einfall und simuliertes und gemessenes Spektrum für große Einfallswinkel unterscheiden sich. Das erhaltene Transmissionsspektrum für einen Einfallswinkel von 70° zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen, was auf die Ausbildung eines ungeordneten, isotropen Films auf der Oberfläche schließen lässt. Vorhandene kleinere Abweichungen lassen sich durch die Variation in der Dicke des Si-Substrates erklären.

Um ein Spektrum des positiv geladenen htmgt-Moleküls als Vergleich für spätere Experimente auf der Au(111)-Oberfläche zu erhalten wurde **3** zusammen mit dem Elektronenakzeptor TCNQ in einem Massenverhältnis von etwa 1:1* aufgedampft, wodurch ein gemischter Film einer Stärke von 50 nm auf Si entstand. Das Transmissionsspektrum wurde daraufhin mit den berechneten Spektren des Mono- und Dikations von **3** verglichen, wobei die durch TCNQ verursachten Banden zunächst außer Acht gelassen wurden. Beide theoretische Spektren zeigen deutliche Unterschiede zum experimentellen Spektrum, was womöglich an der Bildung von teilgeladenen oder höhergeladenen htmgt-Molekülen in der Schicht liegt. Dennoch ist ein Trend in den berechneten Spektren ersichtlich, der auch in der Messung bemerkbar ist. Dieser betrifft vor allem die Banden 18 – 20 (Ringdeformations- und C=N-Streckschwingungen), welche durch ihre Rotverschiebung einen eindeutigen Ladungstransfer belegen. Durch die Lage der C=N-Streckschwingungsbanden von TCNQ, welche bei ca. 2200 cm^{-1} auftreten und deren Position empfindlich vom Ladungszustand abhängt, ist es möglich den Ladungstransfer auf TCNQ zu bestimmen.^[164, 165] Die Banden ν_{33} und ν_2 werden bei 2178 cm^{-1} und 2153 cm^{-1} beobachtet und führen durch Interpolation der Datenpunkte aus der Literatur^[166] und einem anschließenden Vergleich zu einer Abschätzung des Ladungstransfers auf $-1.5 \pm 0.12 e$ pro TCNQ-Molekül.

* einem Stoffmengenverhältnis von etwa 4.4:1 (TCNQ:htmgt) entsprechend

Die Untersuchungen von **3** auf einer Au(111)-Oberfläche wurden an der IRRAS-Kammer im KIP, Universität Heidelberg, vorgenommen. Vor den Experimenten wurde die Oberfläche durch Beschuss mit Ar-Ionen (Sputtern) und anschließendem Ausheilen bei ca. 560 °C vorbereitet. Die Oberflächenqualität wurde mit Hilfe von LEED kontrolliert. Anschließend wurde **3** unter UHV-Bedingungen bei Temperaturen von 165 – 180 °C als dünne Schicht mit einer Dicke von max. 5 nm auf die Oberfläche aufgebracht, die dann mittels IRRAS (*engl.: infrared reflection absorption spectroscopy*) analysiert wurde. Die Bestimmung der Schichtdicke war hier nur mit Hilfe einer Quarzkristallwaage möglich, weshalb versucht wurde die darin einfließenden Faktoren genauer zu beschreiben und somit die Abschätzung zu verbessern. Daher wurde die Dichte von **3** genauer abgeschätzt^[167,168] (auf 1.2 g/cm³, was in guter Übereinstimmung mit $\rho_{\text{htmg}t-6 \text{ HCl}} = 1.2 \text{ g/cm}^3$ ist, s. Anhang C) sowie der Tooling-Faktor (Quotient aus den Aufdampfzeiten am Ort der Goldoberfläche und der Quarzkristallwaage) neu bestimmt. Da außerdem bei niedrigen Tiegeltemperaturen mit sehr geringen Raten (für die Quarzkristallwaage nicht unterscheidbar von anderen Einflüssen) aufgedampft werden muss um sehr kleine Bedeckungen zu realisieren, wurde die Aufdampfzeit durch einen Vergleich der Spektren bei niedrigen Raten mit Spektren bekannter Schichtdicke (durch Aufdampfen bei hohen Temperaturen und Raten erhalten) kalibriert. Zusätzlich wurde eine auf **3** abgestimmte Einheit für die aufgedampften Massendichten eingeführt, um Angaben im Submonolagenbereich anschaulicher zu gestalten. Mit einer abgeschätzten Fläche von $A_{\text{htmg}t} = 3.44 \text{ nm}^2$ (bei einer parallelen Orientierung des aromatischen Grundgerüsts zur Oberfläche) und einer molekularen Masse von 907.3 u erhält man für 1 Molekül htmg_t pro Fläche $A_{\text{htmg}t} 4.38 \cdot 10^{-8} \text{ g/cm}^2 = 2.64 \text{ u/Å}^2$, oder kurz $1/\text{O} (= \text{O}^{-1})$. Eine Monolage sollte im Bereich $0.5 - 2 \text{ O}^{-1}$ liegen.

Zunächst wurde eine 4.6 nm dicke Schicht von **3** auf Au(111) aufgedampft und dessen IRRAS-Spektrum mit einem simulierten Spektrum verglichen. Hierbei wurden die Intensitäten einiger Banden falsch vorhergesagt: Die Moden, die parallel zur Aromatenebene polarisiert sind, treten im gemessenen Spektrum in abgeschwächter Form auf, während die senkrecht polarisierten verstärkt werden. Bei regelmäßiger Anordnung der Moleküle im Film werden durch IRRAS nur die Dipole detektiert, die eine Komponente senkrecht zur Metalloberfläche aufweisen. Die Abschwächung der parallel orientierten Moden in diesem Experiment deutet daher auf die Ausbildung einer Vorzugsorientierung (nämlich mit der aromatischen Ebene parallel zur Au(111)-Oberfläche), jedoch nicht eines perfekt orientierten Films, hin.

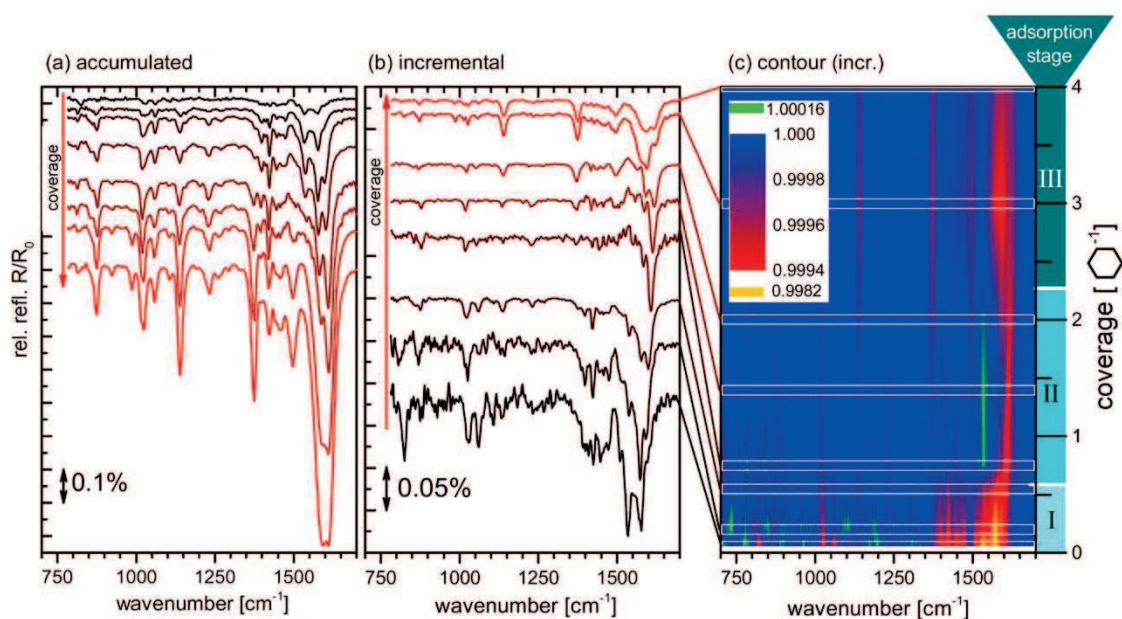


Abbildung 3.2.55. IRRAS-Spektren von **3** auf Au(111) bei RT für Bedeckungen von 0.057 (schwarz), 0.2, 0.55, 0.75, 1.4, 2.0, 3.0 und 4.0 ⊖^{-1} (rot). a) Spektren relativ zur unbedeckten Au(111)-Oberfläche; b) inkrementelle Spektren; c) Darstellung der Spektren aus b) in einem Konturplot (mit Interpolation zwischen den gemessenen Spektren) (entnommen aus Ref. [159]).

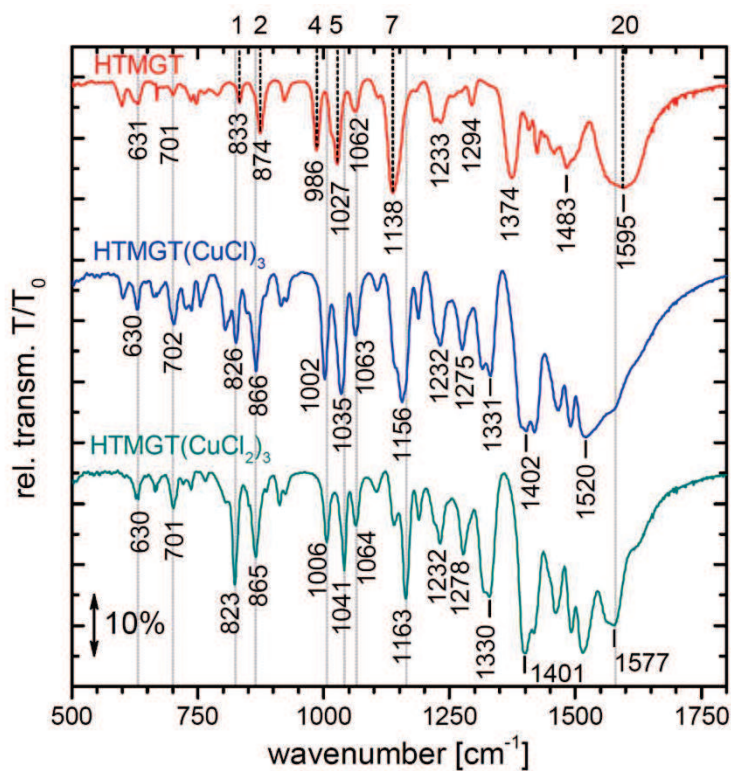


Abbildung 3.2.56. Vergleich der Transmissionsspektren (CsI-Presslinge) von **3**, $[3(\text{CuCl})_3]$ und $[3(\text{CuCl}_2)_3]$ (entnommen aus Ref. [159]).

Anschließend wurde das Adsorptionsverhalten von **3** im Submonolagenbereich bis zu einigen wenigen Monolagen bei Raumtemperatur untersucht. Abbildung 3.2.55 a) veranschaulicht die akkumulierten IRRAS-Spektren, welche mit zunehmender Bedeckung starke Veränderungen aufweisen. Die Darstellung der „inkrementellen“ Spektren, für die das jeweilige Spektrum mit der Bedeckung θ_n durch das vorhergehende Spektrum bei Bedeckung θ_{n-1} dividiert wurde, erlaubt es direkt Rückschlüsse auf die Eigenschaften der neu hinzukommenden Moleküle zu ziehen (Abbildung 3.2.55 b)). Anhand dieser Spektren konnten drei verschiedene Adsorptionsstadien nachgewiesen werden, die fließend ineinander übergehen:

- I. Kleinste Bedeckungen. In diesem Stadium kommt es zu Interaktionen zwischen den adsorbierenden Molekülen und der Ausbildung eines Oberflächenkomplexes. Dies wird durch folgende Beobachtungen gestützt: Bei kleinsten Bedeckungen sind zum einen Ähnlichkeiten mit dem Spektrum des TCNQ-dotierten Films auf Si erkennbar. Außerdem wurden die Transmissionsspektren der in dieser Arbeit vorgestellten Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe zu einem Vergleich herangezogen (Abbildung 3.2.56). Diese hängen in sehr guter Näherung ausschließlich vom Ladungszustand des Metallions ab. Die C=N-Streckschwingungsbande (20) verschiebt sich im Vergleich zum freien htmgt durch die Koordination zu kleineren Wellenzahlen (vgl. Abschnitt 3.2.5). Zudem ist eine Veränderung der CH₃-Deformationsschwingungen im Bereich von etwa 1250 – 1700 cm⁻¹, eine graduelle Rotverschiebung der Banden 1 und 2, sowie eine Blauverschiebung der Banden 4,5 und 7 in Abhängigkeit des Ladungszustandes von **3** zu beobachten. Damit geht eine Steigerung der Intensität von Bande 1 einher. Im IRRAS-Spektrum bei frühen Bedeckungen von 0.057 O^{-1} htmgt/Au(111) sind einige dieser Effekte ebenfalls erkennbar, keine gute Übereinstimmung wird jedoch für den Bereich oberhalb von etwa 1250 cm⁻¹ gefunden. Diese Beobachtungen lassen sich durch das Vorliegen zweier Spezies bereits im frühen Stadium erklären, von denen die eine einen Oberflächenkomplex ausbildet, die andere jedoch nur schwach mit der Oberfläche interagiert. Dafür spricht die Ausbildung einer intensiven Bande oberhalb von 1600 cm⁻¹ in Stadium II (Adsorption neutraler Moleküle), welche in Stadium I nur als Schulter zu erkennen ist. Gestützt wird diese These auch durch den Vergleich mit einem simulierten Mischspektrum von **3** und [3(CuCl₂)₃].
- II. Mittlere Bedeckungen. Die Spektren weisen nun größere Ähnlichkeit zu dem Spektrum der 4.6 nm dicken Schicht auf (vgl. Abbildung 3.2.57). Abweichende Intensitätsverhältnisse sowie fehlende Banden lassen auf einen hohen Orientierungsgrad schließen. Die intensive Bande oberhalb von 1600 cm⁻¹ spricht, wie oben schon

erwähnt, für eine lediglich schwache Interaktion mit der Oberfläche. Sie ist im Vergleich zum dicken Film nicht verbreitert, es treten also kaum intermolekulare Wechselwirkungen auf. Außerdem zeigt der Bereich um 1450 cm^{-1} (Deformationsschwingungen der Methylgruppen, welche ebenfalls an intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt sein können) große Übereinstimmungen mit dem aus DFT-Rechnungen erhaltenen Spektrum, welches sich ja auf ein isoliertes Molekül in der Gasphase bezieht. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Moleküle auch in dieser Phase noch in der ersten Monolage adsorbieren, wo intermolekulare Wechselwirkungen noch keine Rolle spielen. In Phase II kann desweiteren eine Reflektivität von $> 100\%$ bei etwa 1550 cm^{-1} in den inkrementellen Spektren beobachtet werden (grüner Bereich im Konturplot). In Abbildung 3.2.57 b) ist ersichtlich, dass die Form dieser Antiabsorption (rote Kurve) genau der Form der Absorption der ersten Moleküle entspricht. Die neu hinzukommenden Moleküle in Phase II scheinen somit die Ausbildung der Oberflächenkomplexe zu unterbinden.

III. Hohe Bedeckungen. In diesem Stadium setzt Multilagenadsorption ein und sowohl akkumulierte als auch inkrementelle Spektren gleichen sich dem der dünnen Schicht mit 4.6 nm Schichtdicke an. Das wird besonders deutlich beim Betrachten der Banden 7 und 12, die in Phase I und II kaum ausgebildet sind (s. Konturplot Abbildung 3.2.55). Weitere Untersuchungen zeigten, dass zusätzlich die in Phase I und II adsorbierten Moleküle so beeinflusst werden, dass sie dieselben Eigenschaften annehmen wie die Moleküle im 4.6 nm dicken Film. Es kommt also durch intermolekulare Wechselwirkungen zu einer Verringerung der Vorzugsorientierung und einem Verhindern der Ausbildung chemisorbierter Spezies an der Oberfläche.

Dass nur ein Teil der Moleküle der ersten Monolage zur Ausbildung der Oberflächenkomplexe befähigt ist, könnte durch verschiedene Szenarien erklärt werden. Eine Möglichkeit wäre, dass das htmgt-Molekül auf der Oberfläche bei RT mobil genug ist, um zu bestimmten bevorzugten Plätzen wie Adatomen, spezielle Plätze der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche oder Stufenkanten zu gelangen. Hier befinden sich unterkoordinierte Au-Atome, mit denen eine verstärkte Wechselwirkung möglich ist. Denkbar ist auch die Aufhebung der Rekonstruktion mit gleichzeitiger Befreiung von Adatomen aus der obersten komprimierten Au-Schicht durch die Adsorption von **3**. Dieser Mechanismus wird beispielsweise bei SAMs (*engl.: self-assembled monolayers*) oder bei der Adsorption von Fluor beobachtet.^[169,170] Um diesen Sachverhalt zu klären wären allerdings Untersuchungen mittels STM oder XPS notwendig.

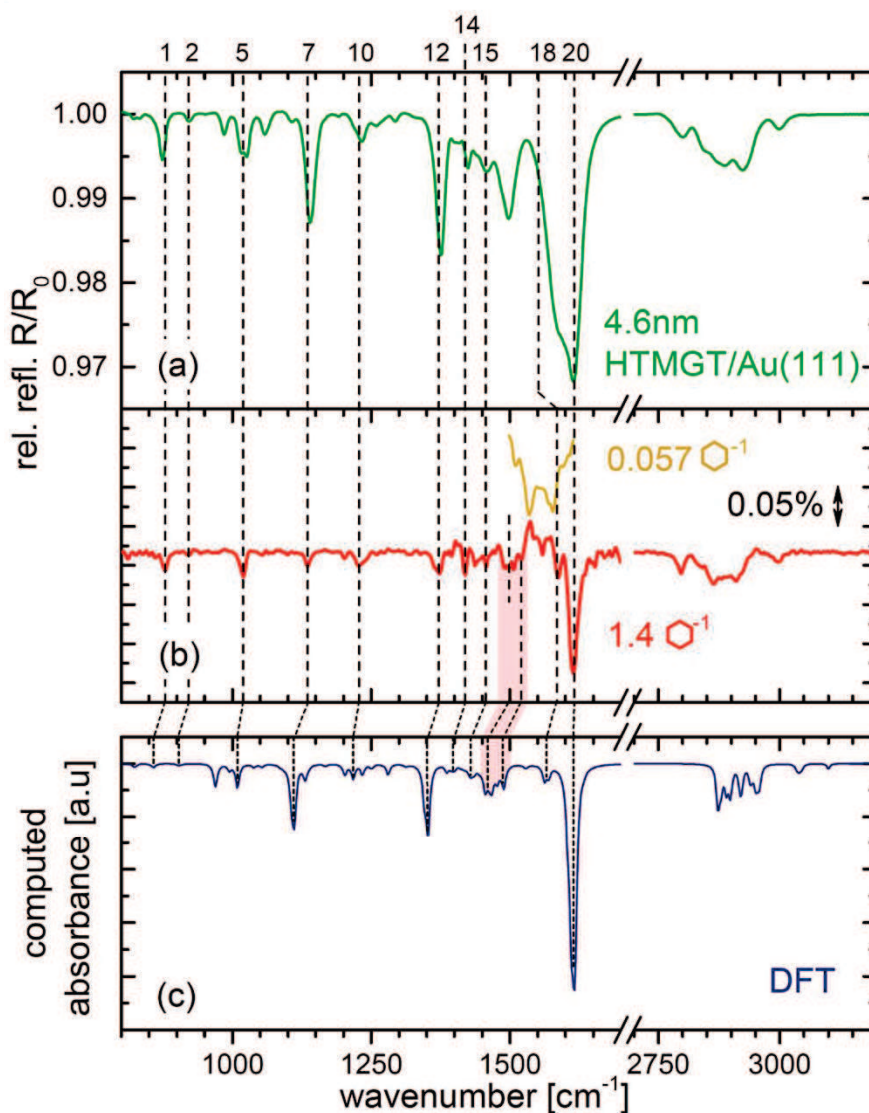


Abbildung 3.2.57. a) IRRAS-Spektrum von 4.6 nm htmgt/Au(111); b) inkrementelles Reflexionsspektrum von 1.4 O^{-1} htmgt/Au(111) (rot), zum Vergleich ist der Bereich der C=N-Streckschwingungen des Spektrums bei 0.057 O^{-1} htmgt/Au(111) (ocker) gezeigt; c) berechnetes Absorptionsspektrum von htmgt (entnommen aus Ref. [159]).

Um zusätzliche Aussagen über den Mechanismus treffen zu können wurden weitere Adsorptionsexperimente bei tiefen Temperaturen (da obige Mechanismen thermisch aktiviert sind) sowie mit einer künstlich erhöhten Dichte von Au-Adatomen (also erhöhter Rauigkeit) durchgeführt. Die Untersuchungen an der glatten Au(111)-Oberfläche bei etwa 30 K ergaben, dass durch die tiefen Temperaturen nicht genügend Energie für die ersten Adsorbat-Moleküle zur Verfügung steht um eine Neuorientierung auf der Oberfläche zu ermöglichen und/oder durch Diffusion zu bevorzugten Adsorptionsplätzen zu gelangen und einen Oberflächenkomplex auszubilden. Dies äußert sich in der großen Ähnlichkeit der Spektren bei geringsten Bedeckungen im Vergleich zu höheren Bedeckungen.

Beispielsweise findet man für $0.1 \text{ } \ominus^{-1}$ bereits die C=N-Streckschwingungsbande bei höheren Wellenzahlen vor sowie die für das nicht mit der Oberfläche interagierende htmgt-Molekül charakteristischen Banden 7 und 12. Die Oberfläche wurde dann durch Aufdampfen von Au aufgeraut, um mehr Adatome für die htmgt-Moleküle zur Verfügung zu stellen. Entgegen der Erwartung einer erleichterten Komplexbildung selbst bei tiefen Temperaturen konnten auch hier keine Unterschiede zum Verhalten auf der glatten Oberfläche festgestellt werden. Bei keinem Bedeckungsgrad konnten Anzeichen für die Ausbildung des Oberflächenkomplexes beobachtet werden, sodass abschließend festgehalten werden kann, dass die durch die tiefen Temperaturen bedingte Einschränkung bzw. Unterbindung der Beweglichkeit des Adsorbats auf der Oberfläche ausschlaggebender Faktor für die Verhinderung der Komplexbildung ist.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vier neue redoxaktive Guanidinylfunktionalisierte Aromaten mit vier bzw. sechs Guanidinylgruppen synthetisiert, charakterisiert und eingehend hinsichtlich ihrer Basizität, Redoxaktivität und Koordinationschemie untersucht. Die Arbeit ist in zwei Teile gegliedert, wobei sich der erste mit den Benzochinonderivaten 2,3,5,6-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)-*p*-benzochinon (ttmgbc, **1**), und 2,3,5,6-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidinyl)-*p*-benzochinon (tdmegbc, **2**) befasst. Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Triphenylenderivaten 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)triphenylen (htmgt, **3**) und 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidinyl)triphenylen (hdmegt, **4**), welche die ersten in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten GFA-6 darstellen (vgl. Abbildung 4.0.1).

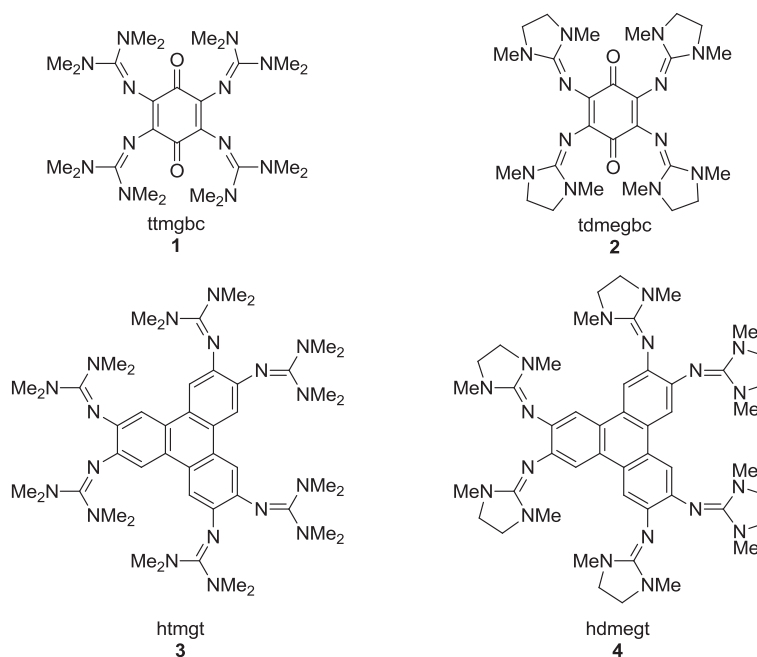


Abbildung 4.0.1. Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten GFA.

Die Synthese gelang durch Umsetzung von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzochinon bzw. 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylen-hexahydrochlorid, welche nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt wurden, mit dem zuvor aktivierten Tetramethylharnstoff bzw.

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon. Da die Bildung der Benzochinonliganden während ihrer Synthese mit der Entstehung einer Vielzahl an Nebenprodukten einher ging, was eine signifikante Verringerung der Ausbeute zur Folge hatte, konnten nur sehr wenige Umsetzungen und Experimente mit **1** und **2** durchgeführt werden. Auch der Syntheseversuch der analogen Hydrochinonverbindung scheiterte.

Tabelle 4.0.1. Zusammenfassung der berechneten pK_{BH^+} -Werte, Grenzorbitallagen sowie der Halbstufenpotentiale aus den CV-Experimenten der Liganden **1** – **4** im Vergleich zu den bekannten GFA-4 **A** und **B**.

	1	2	3	4	A	B
$pK_{BH^+}^a$	23.9	21.3	25.0	21.3	25.3	23.8
E_{HOMO}^b / eV	-4.40	-4.13	-4.26	-4.09	-4.12	-3.96
$\Delta E^b / eV$	2.41	2.42	4.05	4.16	4.42	4.51
$E_{1/2}(1)^c / V$	-0.62	-0.66	-0.39	-0.40	-0.76	-0.79

^a B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-311G**, ^b B3LYP/6-311G**, ^c zykovoltammetrische Experimente.

Die Ligandensysteme erwiesen sich als starke Basen und redoxaktive Liganden, welche ausgeprägte Elektronendonoreigenschaften aufweisen. Tabelle 4.0.1 fasst die durch DFT-Rechnungen und CV-Experimente erhaltenen Ergebnisse bezüglich ihrer Basizität und Redoxeigenschaften im direkten Vergleich mit den bekannten GFA-4 ttmgb (**A**) und tdmegb (**B**) zusammen. Quantenchemische Rechnungen sowie Protonierungsversuche ergaben eine bevorzugte Protonierung der Imin-Stickstoffatome im Gegensatz zu den Carbonyl-Sauerstoffatomen in **1** und **2**. Die pK_{BH^+} -Werte wurden mit Hilfe einer empirischen Formel von Maksić *et al.* berechnet (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-311G**) [123] und betragen in absteigender Reihenfolge 25.0 (**3**) > 23.9 (**1**) > 21.3 (**4**) = 21.3 (**2**). Die Tetramethylguanidinylliganden besitzen demnach eine höhere Basizität als ihre analogen Dimethylethylguanidinylderivate, was außerdem durch Experimente bestätigt werden konnte: Während **3** durch Zugabe von 6 Äq. HCl zum Hexahydrochlorid protoniert wird, nimmt **4** bei gleichen Stoffmengenverhältnissen nur drei Protonen auf. Die elektronenziehenden C=O-Gruppen der Benzochinonliganden bewirken außerdem eine leichte Verringerung der Basizität. Sie haben ebenfalls Einfluss auf die LUMO-Energien, welche durch elektronenziehende Substituenten abgesenkt werden und so zu einer geringeren HOMO-LUMO-Aufspaltung ΔE führen. Die Abstufung ΔE (**1**, **2**) < ΔE (**3**, **4**) < ΔE (**A**, **B**) spiegelt sich auch in den optischen Eigenschaften der Systeme wider: Während **A** und **B** farblos sind, weisen **3** und **4** eine hellgelbe, **1** und **2** eine tiefgrüne Farbe auf. Die

Elektronendonorkapazitäten, die aus der Lage der HOMOs abgeleitet werden können, unterscheiden sich von den durch Zyklovoltammetrie erhaltenen Ergebnissen. Dies beruht auf der unterschiedlichen Stabilisierung der entstehenden Dikationen durch das Lösungsmittel, was zu Abweichungen von den aus den Gasphasenberechnungen erhaltenen Ergebnissen führt. Die Liganden **1** und **2** lassen sich reversibel in einem Zweielektronenschritt, gefolgt von zwei Einelektronenschritten, oxidieren. Für **3** und **4** wurden drei Zweielektronenübergänge beobachtet. Nach den aus den CV-Experimenten erhaltenen Halbstufenpotentialen ergibt sich folgende Abstufung der Elektronendonorstärke in Dichlormethan: $\mathbf{B} > \mathbf{A} > \mathbf{2} > \mathbf{1} > \mathbf{4} > \mathbf{3}$. Die Triphenylenliganden sind also schwächere Reduktionsmittel als die Benzochinonverbindungen. Auch hier ist ein geringer Einfluss der verschiedenartigen Guanidinyllgruppen erkennbar, denn die tmg-Liganden lassen sich etwas schlechter oxidieren als ihre Gegenstücke mit dmeq-Gruppen. Die Oxidation von **1** und **2** mit Iod führt zu stabilen Dikationen $\mathbf{1}^{2+}$ bzw. $\mathbf{2}^{2+}$ mit Iodidgegenionen, während aus einer Oxidation von **3** mit verschiedensten Oxidationsmitteln instabile Produkte, die weder isoliert noch charakterisiert werden konnten, hervorgehen.

Ein großer Teil dieser Arbeit widmet sich der Koordinationschemie der neuen GFA-Liganden. Hierfür wurden hauptsächlich Kupfer- und Silbersalze eingesetzt. Trotz der eingeschränkten Zugänglichkeit der Verbindungen **1** und **2** konnte jeweils ein Kupferkomplex isoliert werden. Durch Umsetzung von **1** mit CuI erhält man durch Kristallisation an Luft das Polymer $[\mathbf{1}(\text{CuI})(\text{CuI}_2)\text{I}]_n$, in dem der Ligand zweifach oxidiert als $\mathbf{1}^{2+}$ dinuklear komplexiert vorliegt. Die Cu^{I} -Zentren sind dabei über eine Iodidbrücke miteinander verknüpft. Die gleiche Reaktion mit **2** resultiert unter Luftausschluss in dem dinuklearen Kupfer(I)-Komplex $[\mathbf{2}(\text{CuI})_2]$ mit neutral vorliegendem Liganden.

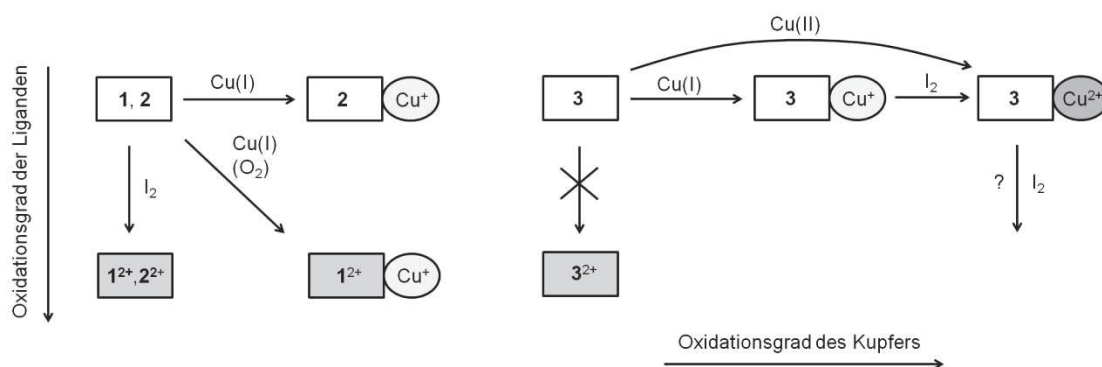


Abbildung 4.0.2. Schematische Übersicht der Reaktivität von **1**, **2**, **3** und ihren Kupferkomplexen (dinuklear für **1** und **2**, trinuklear für **3**).

Weiterhin wurde eine Reihe von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen auf der Basis des Triphenylenliganden **3** hergestellt. In Abbildung 4.0.2 ist die Reaktivität der Liganden **1** – **3** und ihrer Kupferkomplexe hinsichtlich des Oxidationsszustandes beider Redoxsysteme (Ligand vs. Metall) schematisch aufgezeigt. Durch Reaktion von **3** mit CuX (mit X = CN, Cl, Br, I) konnten trinukleare Komplexe $[\mathbf{3}(\text{CuX})_3]$ der Kombination $\mathbf{3}|\text{Cu}^{\text{I}}$ erhalten werden, die sich jedoch als relativ instabil und oxidationsanfällig erwiesen. Ebenso sind durch Umsetzung mit CuX_2 (mit X = Cl, Br) dinukleare Kupfer(II)-Komplexe $[\mathbf{3}(\text{CuX}_2)_3]$ ($\mathbf{3}|\text{Cu}^{\text{II}}$) zugänglich. Zyklovoltammetrische Untersuchungen konnten zeigen, dass bei einer Oxidation der Kupfer(I)-halogenidkomplexe die Kupferzentren vor dem GFA-6 betroffen sind. Daher konnte durch Oxidation von $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ mit Iod wie vorhergesagt auch der Kupfer(II)-iodid-Komplex $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ dargestellt werden. Im Vergleich dazu sind die Kupfer(I)-Komplexe von neutralem **A** sehr stabil, während die Kupfer(II)-Komplexe nur in seltenen Fällen erhalten werden können, denn eine Umsetzung von **A** mit Cu^{II} führt in der Regel zu einer Oxidation des Liganden. Außerdem bewirkt eine Umsetzung von $[\mathbf{A}(\text{CuI})_2]$ mit Iod eine Oxidation des Liganden, während die Oxidationsstufe des Kupfers (Cu^{I}) erhalten bleibt, und man gelangt zum halbleitenden Koordinationspolymer $\{[\mathbf{A}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$. Diese Beobachtungen gehen konform mit den wesentlich kleineren Redoxpotentialen von **A** bzw. **B** im Vergleich zu den Triphenylenliganden **3** und **4**. Da die oxidierten Spezies der Verbindung **3** sehr instabil sind, kann ein Weg zu Komplexen der Kombination ($\mathbf{3}^{\text{n+}}|\text{Cu}^{\text{I/II}}$) über sie ausgeschlossen werden. Erste Versuche einer umgekehrten Strategie, nämlich eine Komplexierung (zu $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$) mit anschließender Oxidation (mit Iod) stellten sich als vielversprechend heraus, sodass auf dem Gebiet noch ein großes Potential gesehen wird.

Durch TD-DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-SV(P)) konnten einzelne Übergänge im Absorptionsspektrum von $[\mathbf{3}(\text{CuI})_3]$ mit beträchtlichen Anteilen an MLCT identifiziert werden. Für den Komplex $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ konnte hingegen ein LMCT beobachtet werden. Ein weiteres Ziel stellte die Untersuchung der Kupfer(II)-Komplexe hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens dar, da in diesen Systemen magnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren der trinuklearen Komplexe möglich sind. In diesem Zusammenhang wurden auch die trinuklearen Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexe $[\mathbf{3}(\text{CoCl}_2)_3]$, $[\mathbf{3}(\text{NiCl}_2)_3]$ und $[\mathbf{3}(\text{NiBr}_2)_3]$ dargestellt. Allerdings zeigte sich durch SQUID-Messungen, dass nur sehr schwache ferromagnetische Wechselwirkungen vorhanden sind. Dies ist möglicherweise den großen Abständen zwischen den paramagnetischen Zentren (> 1100 pm) geschuldet.

Zudem wurde **3** mit den Silberhalogeniden AgX (mit X = Cl, Br und I) und dem Pseudohalogenid AgCN umgesetzt. Während im Fall von AgCN der molekulare trinukleare Komplex $[3(\text{AgCN})_3]$ erhalten wurde, konnten mit AgCl und AgBr eindimensionale Koordinationspolymere der Form $[3(\text{AgX})_3]_n$ isoliert werden. Als besonderes Strukturmerkmal besitzen sie zwei verzerrt tetraedrisch koordinierte, über zwei Halogenidbrücken verknüpfte Ag-Zentren, welche stark zu verschiedenen Seiten aus der durch den Triphenylenring aufgespannten Ebene herausragen. Das dritte, nicht verknüpfende Ag-Zentrum liegt hingegen in der Ebene und besitzt eine trigonal planare Koordinationsumgebung. Dadurch ergibt sich eine zickzackförmige Struktur der Polymerkette. Das durch Reaktion von **3** und AgI erhaltene Produkt ist im Gegensatz dazu zweidimensional verknüpft und weist einen wabenförmigen Aufbau auf. Hier liegen alle drei Ag-Zentren nahezu in der Aromatenebene und sind über je zwei Iodoliganden zum nächsten Monomer verbrückt. Durch seine Schichtstruktur sollte die Verbindung eine große Oberfläche besitzen, welche mit dem Programm CrystalExplorer auf $1610.5 \text{ cm}^3/\text{g}$

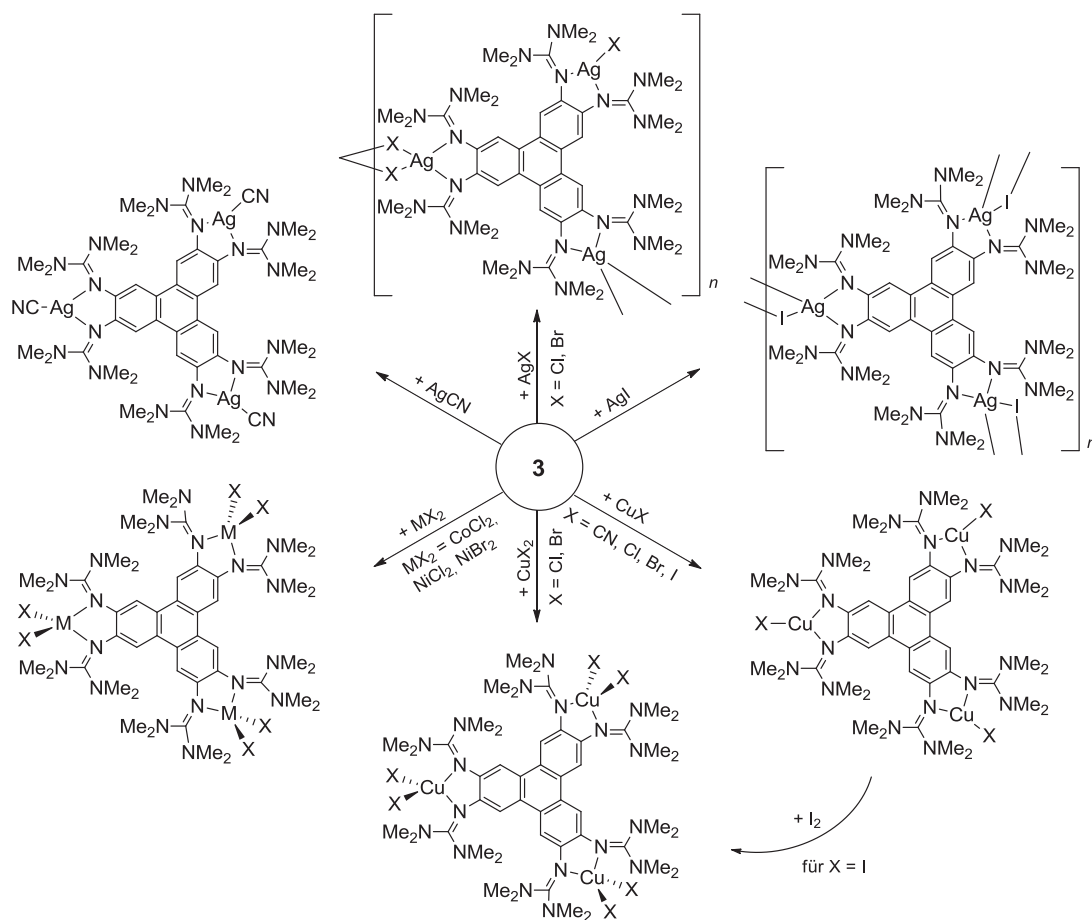


Abbildung 4.0.3. Übersicht der synthetisierten und vollständig charakterisierten Komplexe des GFA-6 3.

abgeschätzt werden konnte. Aussagekräftige experimentelle Ergebnisse durch Adsorptions- und Desorptionsisothermen konnten aufgrund der geringen Menge kristallinen Materials nicht erhalten werden. Eine Übersicht aller synthetisierten Komplexe des Liganden **3** ist in Abbildung 4.0.3 dargestellt.

Abschließend wurde **3** in Zusammenarbeit mit dem Kirchhoff Institut für Physik (AG Pucci) und der InnovationLab GmbH auf seine Eignung als organisches Halbleitermaterial in Dioden und OFETs getestet. Allerdings zeigte es keinen nachweisbaren Feldeffekt, und auch die Ladungsträgerkonzentration sowie –mobilität erwies sich als sehr gering. In diesem Zusammenhang wurde **3** zusätzlich auf eine Au(111)-Oberfläche aufgebracht und mit Hilfe von IR-Spektroskopie untersucht. Für Bedeckungen im Submonolagenbereich konnte die Ausbildung eines Oberflächenkomplexes beobachtet werden, die jedoch durch das Hinzukommen weiterer Lagen unterdrückt wird. Zusätzlich wurde gezeigt, dass sich die Moleküle in einer Vorzugsorientierung auf der Oberfläche anordnen.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten neuen GFA erwiesen sich als hochinteressante und vielseitige redoxaktive Verbindungen. Insbesondere das Triphenylensystem bietet äußerst vielversprechende Perspektiven auf dem Gebiet der Koordinationschemie. Erste Versuche der Oxidation von Kupfer(II)-Komplexen zeigten, dass der GFA-6 sehr wohl im oxidierten Zustand vorliegen kann, wenn er durch Koordination stabilisiert wird. Auch die Bildung von halbleitenden zweidimensionalen Koordinationspolymeren ist denkbar. So hat dieses System großes Potential als Baustein neuer Funktionsmaterialien.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

DFT-Rechnungen

Die Strukturoptimierungen und Frequenzrechnungen aller Liganden, ihrer protonierter sowie oxidierter Formen, wurden mit Hilfe des Programmes *Gaussian09*^[171] auf einem Linux basierten Cluster durchgeführt. Hierzu wurde das B3LYP-Funktional^[172] in Kombination mit dem Pople-Basissatz 6-311G** verwendet.^[173]

Die Berechnung der Protonenaffinitäten und der pK_{BH^+} -Werte in CH_3CN wurde gemäß einer empirischen Formel von Maksić *et al.* (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-311G**) durchgeführt.^[123] Hierzu wurde zur Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses das CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) angewendet. Für Acetonitril wurde $\epsilon = 36.64$ als statische Dielektrizitätskonstante und $\epsilon' = 1.806$ als dynamische Dielektrizitätskonstante eingesetzt.^[174,175]

Die Strukturoptimierungen der Cu-htmg-Komplexe, die Spindichte-berechnungen der Kupfer(II)-htmg-Komplexe, die Mulliken-Populationsanalyse sowie die Energien und Übergangsmomente der angeregten Zustände zur Interpretation der UV/Vis-Spektren auf Basis von TD-DFT-Rechnungen^[176] erfolgte mit dem Programmpaket *Turbomole*.^[177] Die Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional und dem def2-SV(P)-Basissatz^[178] durchgeführt. Wo anwendbar wurde die *Resolution of the Identity*-Näherung für die Coulomb-Integrale (RI-J)^[179] mit geeigneten Hilfsbasissätzen (SV(P))^[180] verwendet. Zusätzlich wurde die *Multipole Accelerated Resolution of the Identity*-Näherung (MARI-J)^[181] angewandt.

NMR Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DPX 200 (200.13 MHz) und Bruker Avance III (600.13 MHz) aufgenommen. Die Spektren wurden auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard kalibriert ($\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.94$ ppm, $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.32$ ppm, $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 7.15$ ppm). Die Angabe der chemischen Verschiebung δ

wird in parts per million (ppm) angegeben. Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

Sämtliche ^{13}C -Spektren wurden mit einem Bruker Avance III (150.90 MHz) gemessen. Alle ^{13}C -NMR Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Für die Zuordnung der Signale wurden heteronukleare 2D-NMR-Experimente (HSCQ und HMBC) genutzt. Die Signale der deuterierten Lösungsmittel dienen als interne Standards ($\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.32$ bzw. 118.26 ppm, $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.80$ ppm, $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.00$ ppm).

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in den MS-Abteilungen der Anorganisch- und Organisch-Chemischen Institute der Universität Heidelberg aufgenommen.

Die FAB^+ -Spektren sowie die EI^+ -Spektren wurden auf einem MAT 8400 Spektrometer aufgenommen. Die Messung der HR-ESI^+ -Spektren erfolgte mit Hilfe eines Bruker ApexQe FT-ICR Spektrometers. HR-EI^+ - und HR-FAB^+ -Spektren wurden mit einem JEOL JMS-700 Spektrometer aufgenommen. Als Matrix für die FAB^+ -Spektren wurde 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) verwendet.

Elementaranalysen

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

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FT 3000 von der Firma Biorad gemessen. Die Proben wurden als CsI-Presslinge vermessen. Spektren in Lösung wurden in einer CaF_2 -Zelle aufgenommen. Folgende Abkürzungen wurden verwendet: s = stark, m = mittel, w = schwach.

UV/Vis Spektroskopie

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

Fluoreszenzspektroskopie

Die Messung der Fluoreszenzspektren erfolgten mit Hilfe eines Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer.

Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammogramme wurden auf einem EG&G Princeton 273 aufgenommen. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE), als Gegenelektrode ein Platinblech verwendet. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode. Die Konzentration der Lösungen betrug ca. 10^{-3} M in CH_2Cl_2 , als Leitsalz wurde 0.1 M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ verwendet. Die Spektren wurden größtenteils intern gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+) referenziert. Im Fall der Kupfer(I)-Komplexe, deren Signale durch Zugabe von Ferrocen stark verändert bzw. überlagert werden, wurden die Potentiale relativ zu einem extern bestimmten Fc/Fc^+ -Potential angegeben.

Kristallstrukturanalysen

Geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge auf einem Objektträger mit perfluoriertem Polyetheröl platziert und auf einer Nylonschleife fixiert. Die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem Bruker AXS Kappa CCD sowie auf einem Agilent Technologies Supernova-E CCD Diffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei 100 K. Die Lösung der Strukturen wurde zum Teil selbst durchgeführt und erfolgte mit direkten Methoden, die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 . Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen SHELXL-97^[182] und SHELXS-97^[183]. Die graphische Auswertung der Strukturdaten während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde mit XPMA^[184] durchgeführt.

Pulverdiffraktometrie

Die Proben wurden in einer verschlossenen Glaskapillare (3) bzw. zwischen zwei Mylarfolien in einem Probenhalter ($[\mathbf{3}(\text{AgI})_3]_n$) auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer (Ge(111)-monochromiert, Cu- K_α -Strahlung mit $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) in Transmissionsgeometrie vermessen.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der Cu^{II} - und Co^{II} -htmg-Komplexe wurden an einem Quantum Design MPMS-XL 5 (5 Tesla) SQUID-Magnetometer untersucht. Hierfür wurde sowohl die Temperatur- als auch die Feldabhängigkeit der molaren Suszeptibilität der Verbindungen in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5 T gemessen. Die Probe wurde als feines Pulver in eine Gelatine kapsel eingepresst, um eine feldinduzierte Ausrichtung der Probe während der Messung zu verhindern, und in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt. Die Messdaten wurden um den diamagnetischen Beitrag der Gelatine kapsel und des Probenhalters korrigiert, sowie um den diamagnetischen Anteil der Probe selbst mit Hilfe der Pascal-Konstanten. Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit Hilfe des Programms *JulX*.^[149]

ESR-Spektroskopie

Die X-Band (9.43 GHz) ESR-Spektren wurden in CH_2Cl_2 bei RT mit Hilfe eines MiniScope MS400 Spektrometers aufgenommen.

TG/DSC

Das TG- und DSC-Spektrum wurde mit einem Mettler Toledo TGA/DSC1 mit TGA/DSC-Sensor 1100 unter N_2 -Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen.

5.2 Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, nach Standard Schlenk-Methoden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Absolute Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung entsprechend den üblichen Methoden destilliert, entgast und über Molekularsieb 3 Å bzw 4 Å unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

Deuterierte Lösungsmittel wurden ebenfalls vor ihrer Benutzung entgast und über Molekularsieb 3 Å bzw. 4 Å sowie unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

Soweit nicht aufgeführt wurden die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen.

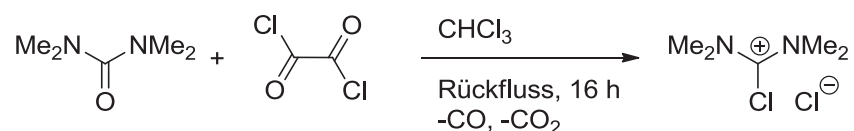
Folgende Chemikalien wurden direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigung in den Reaktionen eingesetzt:

Acetonitril, wasserfrei, 99.9 %	Acros
Benzophenonimin, 95 %	Sigma-Aldrich
<i>rac</i> -(±)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, 97 %	Sigma-Aldrich
Brom, 99.8 %	Acros
Chloroform, wasserfrei, 99 %	Sigma-Aldrich
Cobalt(II)-chlorid, 97 %	ABCR
Dichlormethan ≥ 99.8 %	Sigma-Aldrich
Diethylether ≥ 99.5 %	Sigma-Aldrich
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 98 %	ABCR
<i>n</i> -Hexan, ≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -Kaliumphthalimid, 98 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(I)-bromid, 98 %	ABCR
Kupfer(II)-bromid, 99 %	Riedel-de Haën
Kupfer(I)-chlorid, 99.99 %	ABCR
Kupfer(II)-chlorid, 97 %	Riedel-de Haën
Kupfer(I)-cyanid, 99 %	Strem
Kupfer(I)-iodid, 99.8 %	Sigma-Aldrich
Natrium- <i>tert</i> -butanolat, 97 %	Sigma-Aldrich
Nickel(II)-bromid, DME-Addukt, 98 %	ABCR
Nickel(II)-chlorid, DME-Addukt, 98 %	ABCR
Oxalylchlorid, 98 %	Sigma-Aldrich

Salzsäure (0.2 M, 1 M, 2 M, in Ether)	Sigma-Aldrich
Silber(I)-chlorid, 99.9 %	ABCR
Silber(I)-cyanid, 99 %	ABCR
Silber(I)-bromid, 99.9 %	ABCR
Silber(I)-iodid, 99.9 %	Strem
2,3,5,6-Tetrachloro- <i>p</i> -benzochinon, 99 %	Sigma-Aldrich
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff, 99 %	Sigma-Aldrich
Toluol, ≥ 99.5 %	Sigma-Aldrich
Triethylamin, 99.5 %	Sigma-Aldrich
Triphenylen, 98 %	Sigma-Aldrich
Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), 97 %	Sigma-Aldrich

5.3 Aktivierung der verwendeten Harnstoffe

5.3.1 Aktivierung des *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoffs



Ansatz:

- 1.0 Äq. *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff
4.9 Äq. Oxalylchlorid
 CHCl_3 (abs.)

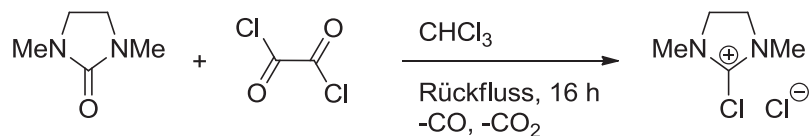
Durchführung:

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff wurde in abs. CHCl_3 vorgelegt und das Oxalylchlorid schnell zugetropft, wobei sich die Lösung leicht gelblich verfärbte. Anschließend wurde die Reaktionslösung 16 h lang unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel nach dem Abkühlen unter vermindertem Druck entfernt. Schließlich wurde der verbliebene Feststoff dreimal mit abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten und direkt weiter umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (199.92 MHz, CD_3CN)

$\delta = 3.29$ (s, CH_3).

5.3.2 Aktivierung des 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinons



Ansatz:

1.0 Äq. 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon

5.0 Äq. Oxalylchlorid

CHCl₃ (abs.)

Durchführung:

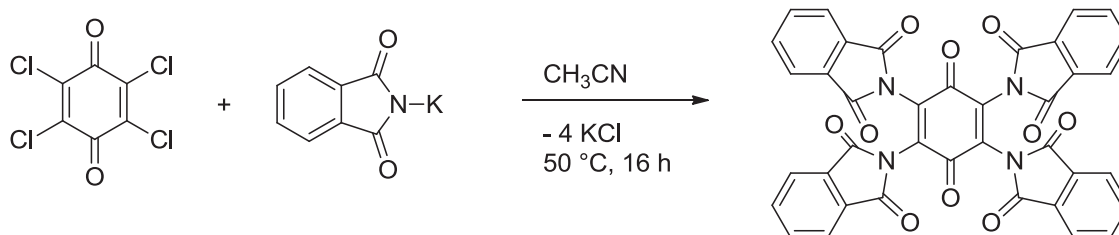
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wurde in abs. CHCl₃ vorgelegt und Oxalylchlorid bei Raumtemperatur zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbte. Danach wurde das Reaktionsgemisch 16 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel nach dem Abkühlen unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde dreimal mit abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Der leicht beige Feststoff wurde direkt in der weiteren Synthese umgesetzt.

¹H-NMR (199.92 MHz, CD₃CN)

$\delta = 3.96$ (s, 4H, CH₂), 3.13 (s, 6H, CH₃).

5.4 Synthese der Liganden

5.4.1 Synthese von 2,3,5,6-Tetrakis(phthalimido)-*p*-benzochinon



Ansatz:

5.000 g	20.34 mmol	2,3,5,6-Tetrachlor- <i>p</i> -benzochinon (Chloranil)
15.07 g	81.34 mmol	<i>N</i> -Kaliumphthalimid
100 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:^[110,111]

Chloranil (5.000 g, 20.34 mmol) und *N*-Kaliumphthalimid (15.07 g, 81.34 mmol) wurden in abs. CH₃CN suspendiert und langsam auf 50 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h gerührt und nach dem Abkühlen abfiltriert. Der olivgrüne Feststoff wurde drei Mal in je 100 ml heißem H₂O suspendiert und abfiltriert. Anschließend wurde das Produkt in 100 ml siedendem Ethanol suspendiert, heiß abfiltriert und getrocknet. So konnte das Rohprodukt in einer Ausbeute von 9.498 g (13.80 mmol, 68 %) als beiger Feststoff erhalten werden. Durch mehrmaliges Suspendieren in heißem DMF konnte das Produkt weiter aufgereinigt werden.

Massenspektrum (EI⁺)

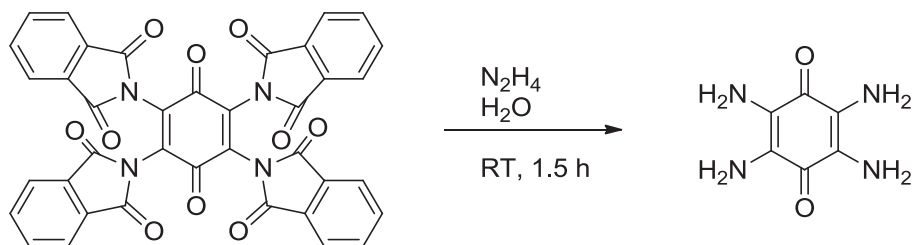
$m/z = 688.3$ ([M]⁺, 14 %), 660.2 ([M-CO]⁺, 17 %), 632.2 ([M-2CO]⁺, 28 %).

Elementaranalyse (C₃₈H₁₆N₄O₁₀, %)

ber.: C: 66.28; H: 2.34; N: 8.14.

gef.: C: 65.94; H: 2.47; N: 8.11.

5.4.2 Synthese von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzochinon



Ansatz:

2.000 g	2.905 mmol	2,3,5,6-Tetrakis(phthalimido)- <i>p</i> -benzochinon
7.059 ml	145.2 mmol	Hydrazinhydrat
5 ml		H_2O

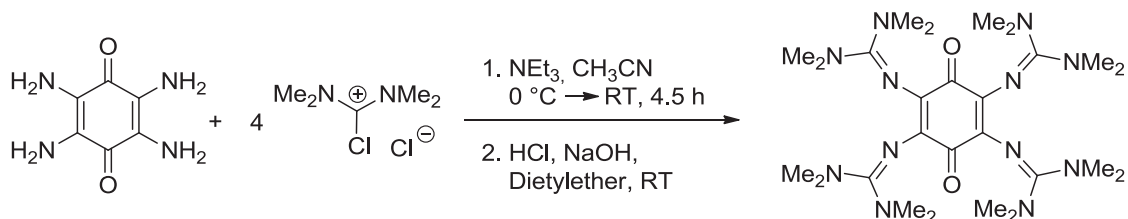
Durchführung:^[110,111]

In einen 250 ml 2-Hals-Kolben wurden 2.000 g (2.905 mmol) 2,3,5,6-Tetrakis(phthalimido)-*p*-benzochinon in 5 ml H_2O vorgelegt und langsam frisch hergestellte 80 %ige Hydrazin-Lösung (7.059 ml, 7.270 g, 145.2 mmol Hydrazinhydrat und 1.818 ml H_2O) zugegeben. Nach kurzem Stehenlassen wegen starker Schaumbildung wurde die Suspension 1.5 h stark gerührt, wobei eine graue, viskose Masse entsteht. Anschließend wurde etwas Wasser zugegeben, bis sich die Masse aufgelöst und ein schwarzer Rückstand in grünbrauner Lösung gebildet hat. Dieser wurde abfiltriert und mehrmals mit H_2O gewaschen und getrocknet. Das Produkt konnte als schwarzer Feststoff mit grünlichem Schimmer in einer Ausbeute von 0.391 g (2.325 mmol, 80 %) erhalten werden.

Massenspektrum (EI^+)

$m/z = 168.0$ ($[\text{M}]^+$, 100 %), 140.0 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 20 %).

5.4.3 Synthese von ttmgbc

**Ansatz:**

0.200 g	1.199 mmol	2,3,5,6-Tetraamino- <i>p</i> -benzoquinon
0.814 g	4.758 mmol	2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid
1.989 ml	14.27 mmol	Triethylamin
24 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

Das nach Vorschrift 5.3.1 dargestellte Vilsmeier-Salz 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid wurde in 12 ml abs. CH₃CN gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzoquinon (0.200 g, 1.199 mmol) in 12 ml Acetonitril und Triethylamin (1.989 ml, 1.444 g, 14.27 mmol) bei 0 °C langsam zugegeben. Die Suspension wurde über einen Zeitraum von 4.5 h von 0 °C auf RT erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein grüngrauer Rückstand erhalten. Dieser wurde in 10 %iger HCl (10 ml) gelöst und die dunkelrote Lösung mit 10 ml 25 %iger NaOH-Lösung versetzt, woraufhin sich die Lösung dunkelgrün färbte. Danach wurde die Lösung so lange mit Diethylether extrahiert, bis die Etherphase farblos blieb. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 0.090 g (14 %) ttmgbc als grüner Feststoff erhalten, der aus CH₃CN umkristallisiert wurde.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN)

δ = 2.69 (s, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, CD_3CN)

$\delta = 183.26$ (C=O), 161.87 (NCN), 135.69 (C_{Ring}), 39.40 (CH_3).

Massenspektrum (HR-EI⁺)

$m/z = 560.4022$ ([ttmgbc]⁺, 100 %, ber. 560.4023).

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_2$, %)

ber.: C: 55.69; H: 8.63; N: 29.97.

gef.: C: 55.44; H: 8.63; N: 28.32.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

$\nu = 2997$ (w), 2932 (m), 2882 (m), 2801 (w), 1597 (s), 1562 (vs), 1508 (s), 1458 (m), 1423 (m), 1381 (s), 1346 (m), 1285 (m), 1223 (s), 1142 (s), 1107 (w), 1049 (m), 988 (s), 976 (s), 914 (m), 806 (w), 760 (m), 733 (w), 710 (w), 671 (w), 640 (w), 563 (w), 552 (w), 525 (w).

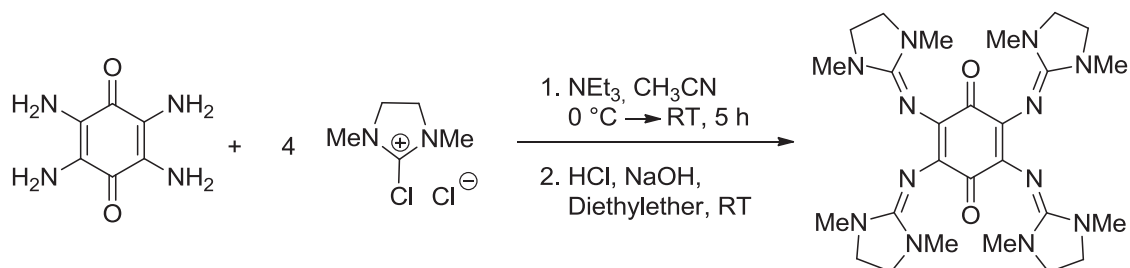
UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm, ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$))

$\lambda (\epsilon) = 398$ (13919), 286 (21840), 215 (45746).

CV (CH_2Cl_2 , [*n*-Bu₄N][PF₆], Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Fc/Fc⁺)

$E_{1/2}(\text{V}) = -0.62, 0.43, 0.74$.

5.4.4 Synthese von tdmegbc

**Ansatz:**

0.100 g	0.595 mmol	2,3,5,6-Tetraamino- <i>p</i> -benzoquinon
0.503 g	2.974 mmol	(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid
0.995 ml	7.136 mmol	Triethylamin
12 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

Das nach Vorschrift 5.3.2 dargestellte Vilsmeier-Salz (1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid wurde in 6 ml abs. CH₃CN gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von 2,3,5,6-Tetraamino-*p*-benzoquinon (0.100 g, 0.595 mmol) in 6 ml Acetonitril und Triethylamin (0.995 ml, 0.722 g, 7.136 mmol) bei 0 °C langsam zugegeben. Die Suspension wurde über einen Zeitraum von 5 h von 0 °C auf RT erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 5 ml H₂O gelöst und die grünbraune Lösung mit 7 ml 25 %iger NaOH-Lösung versetzt, woraufhin sich die Lösung dunkelgrün färbte. Danach wurde die Lösung so lange mit CH₃CN extrahiert, bis die organische Phase farblos blieb. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es wurden 0.301 g (91 %) des Rohprodukts als grüner Feststoff erhalten. Umkristallisation aus einem CH₃CN-Toluol-Gemisch lieferte reines tdmegbc.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN)

δ = 3.20 (dd, *J* = 16.94 Hz, *J* = 4.23 Hz, 16H, CH₂), 2.65 (s, 24H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, CD_3CN) $\delta = 183.70$ (C=O), 155.67 (NCN), 134.68 (C_{Ring}), 48.79 (CH_2), 34.23 (CH_3). **^1H -NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2)** $\delta = 3.23$ (m, 16H, CH_2), 2.70 (s, 24H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (HSQC, HMBC, 150.90 MHz, CD_2Cl_2)** $\delta = 183.38$ (C=O), 155.62 (NCN), 134.21 (C_{Ring}), 48.72 (CH_2), 34.33 (CH_3).**Massenspektrum (HR-EI $^+$)** $m/z = 552.3420$ ($[\text{tdmegbc}]^+$, 100 %, ber. 552.3397).**Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{O}_2$, %)**

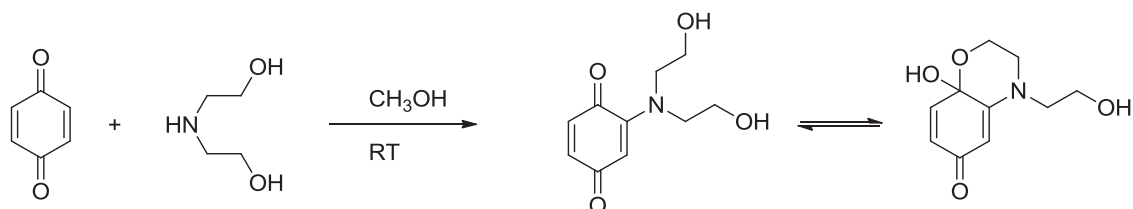
ber.: C: 56.50; H: 7.29; N: 30.41.

gef.: C: 54.95; H: 7.37; N: 29.56.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}) $\nu = 2940$ (w), 2862 (w), 2831 (w), 1655 (s), 1597 (m), 1493 (w), 1458 (w), 1443 (w), 1412 (w), 1393 (w), 1335 (w), 1315 (m), 1288 (m), 1238 (m), 1192 (w), 1169 (w), 1138 (w), 1122 (w), 1080 (w), 1030 (m), 999 (m), 984 (w), 968 (m), 949 (s), 860 (w), 802 (w), 768 (w), 748 (w), 706 (w), 671 (w), 652 (w), 633 (w), 610 (w), 579 (w), 532 (w), 505 (w).**UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm, ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$))** $\lambda (\epsilon) = 400$ (14237), 277 (28614).

CV (CH₂Cl₂, [*n*-Bu₄N][PF₆], Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Fc/Fc⁺)

$E_{1/2}$ (V) = -0.66, 0.44, 0.82.

5.4.5 Synthese von 2-(Bis(β -hydroxyethyl)amino)-*p*-benzochinon**Ansatz:**

16.20 g	0.150 mol	<i>p</i> -Benzochinon
7.800 g	0.075 mol	Bis(β -hydroxyethyl)amin
35 ml		Aceton
10 ml		CH_3OH

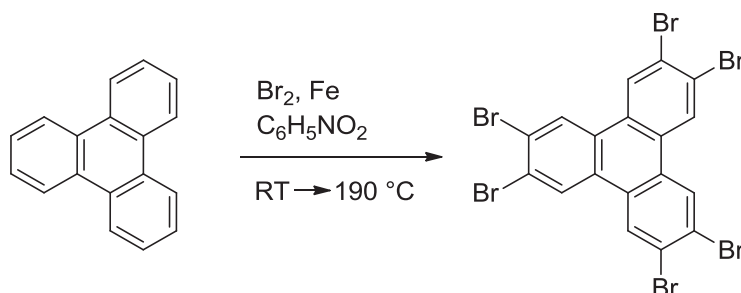
Durchführung:^[115]

Zu einer Suspension von *p*-Benzochinon (16.20 g, 0.150 mol) in 35 ml Aceton wurde eine Lösung von Bis(β -hydroxyethyl)amin in 18 ml CH_3OH langsam zugetropft. Da die Reaktion stark exotherm ist wurde währenddessen die Temperatur der Reaktionsmischung mit Hilfe eines Eis/Kochsalzbades auf etwa 30 °C gehalten. Anschließend wurde 2 h bei RT gerührt und der entstandene braune Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit CH_3OH wurde das Produkt als hellbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 11.20 g (0.053 mol, 71 %) erhalten. Die Chinolform konnte durch Abkühlen einer heißen Ethanol-Lösung auskristallisiert werden.

Massenspektrum (ESI⁺ in CH_3OH)

$m/z = 212.45$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

5.4.7 Synthese von 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen

**Ansatz:**

0.300 g	1.314 mmol	Triphenylen
0.577 ml	11.27 mmol	Brom
0.024 g	0.434 mmol	Eisenpulver
10 ml		Nitrobenzol

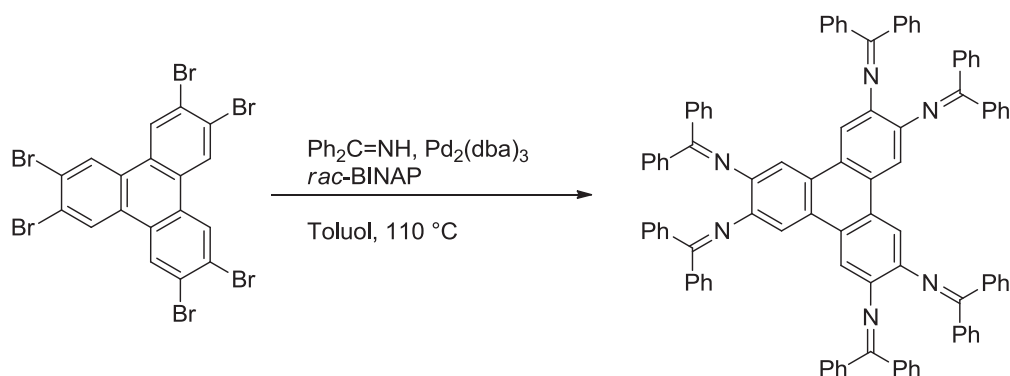
Durchführung:^[185]

Triphenylen (0.300 g, 1.314 mmol) wurde in 10 ml Nitrobenzol gelöst und 0.024 g (0.434 mmol) Eisenpulver zugegeben. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 5 min 0.577 ml (1.801 g, 11.27 mmol) Brom zugetropft und 16 h bei RT gerührt, wobei ein orangefarbener Feststoff entsteht. Danach wurde 2 h bei 190 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 40 ml Diethylether versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach gründlichem Waschen mit Diethylether und Trocknen unter Vakuum konnte das Produkt als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 0.823 g (1.173 mmol, 89 %) erhalten werden.

Massenspektrum (EI⁺)

$m/z = 701.9$ ($[M]^+$, 100 %).

5.4.8 Synthese von $N^2, N^3, N^6, N^7, N^{10}, N^{11}$ -Hexakis(diphenylmethylen)triphenylen-2,3,6,7,10,11-hexaamin



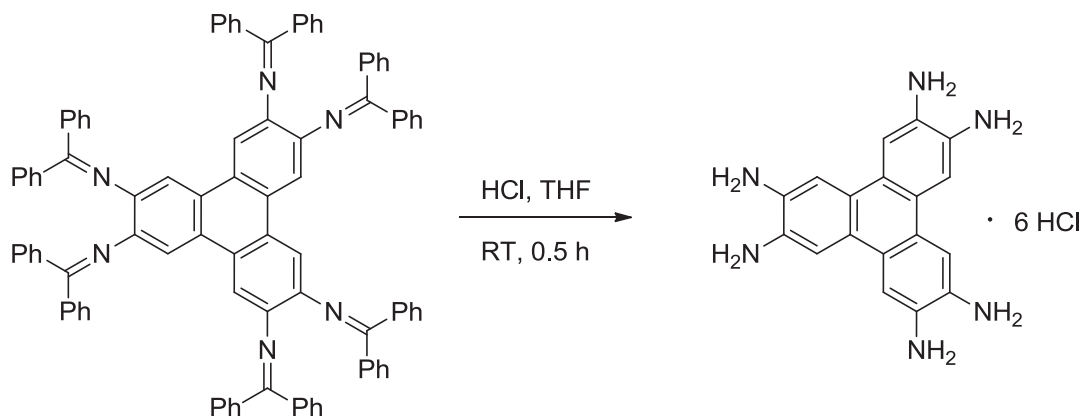
Ansatz:

1.829 g	2.606 mmol	2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen
0.587 g	0.641 mmol	Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)
0.798 g	1.282 mmol	<i>rac</i> -(±)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
3.591 ml	20.33 mmol	Benzophenonimin (95 %)
1.954 g	20.33 mmol	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
50 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:^[186]

Eine Lösung von Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (0.587 g, 0.641 mmol) und *rac*-BINAP (0.798 g, 1.282 mmol) in 50 ml abs. Toluol wurde vier Mal entgast und 30 min bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden Benzophenonimin (3.591 ml, 3.878 g, 20.33 mmol), 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen (1.829 g, 2.606 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (1.954 g, 20.33 mmol) zugegeben und bei 110 °C über Nacht gerührt. Danach wurden bei RT 60 ml CH₂Cl₂ zugegeben und die Reaktionsmischung über Celite abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das gelb-braune, zähe Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Synthese weiter umgesetzt.

5.4.9 Synthese von 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylen-hexahydrochlorid



Ansatz:

	2.606 mmol	$N^2, N^3, N^6, N^7, N^{10}, N^{11}$ -Hexakis(diphenylmethylene)- triphenylen-2,3,6,7,10,11-hexaamin
15.75 ml	31.49 mmol	HCl (2 M)
300 ml		THF

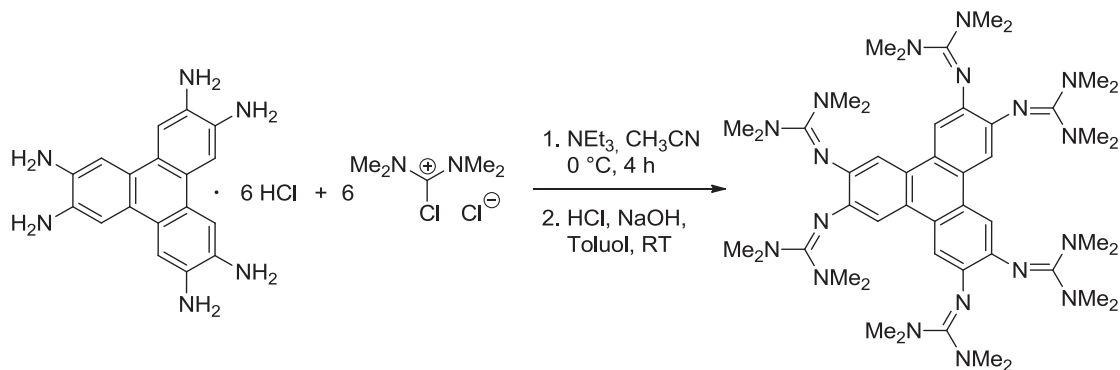
Durchführung:^[186]

Das Rohprodukt aus 5.4.6 wurde in 300 ml THF gelöst und 15.75 ml (31.49 mmol) einer 2 M HCl-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine halbe Stunde bei RT gerührt, wobei schon nach kurzer Zeit ein hellgelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit THF und anschließend mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.296 g (2.412 mmol, 93 % bzgl. 2,3,6,7,10,11-Hexabromotriphenylen in 5.4.6) erhalten.

Massenspektrum (EI⁺)

$m/z = 318.4$ ($[M-6HCl]^+$, 100 %).

5.4.10 Synthese von htmgt

**Ansatz:**

0.500 g	0.931 mmol	2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylenhexahydrochlorid
0.955 g	5.585 mmol	2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid
2.225 ml	16.76 mmol	Triethylamin
30 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

Das nach Vorschrift 5.3.1 dargestellte Vilsmeier-Salz 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid wurde in 15 ml abs. CH₃CN gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylenhexahydrochlorid (0.500 g, 0.931 mmol) in Acetonitril (15 ml) und Triethylamin (2.225 ml, 1.696 g, 16.76 mmol) bei 0 °C langsam zugegeben. Die Suspension wurde über einen Zeitraum von 4 h bei 0 °C gerührt, wobei eine rotbraune Lösung entsteht. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein rotbrauner Rückstand erhalten. Dieser wurde in 10 %iger HCl (15 ml) gelöst und anschließend mit Toluol überschichtet. Danach wurde das Gemisch mit 25 %iger NaOH-Lösung (15 ml) versetzt und so lange mit Toluol extrahiert, bis die organische Phase farblos blieb. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation des Rohprodukts aus CH₃CN konnten 0.784 g (0.864 mmol, 93 %) htmgt als beiger Feststoff erhalten werden, der durch Sublimation zu einem hellgelben Feststoff weiter aufgereinigt werden konnte.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN)

$\delta = 7.31$ (s, 6H, H_{arom}), 2.69 (s, 72H, CH_3).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₃CN)

$\delta = 159.19$ (NCN), 144.79 (C_{arom}), 124.48 (C_{arom}), 114.20 (CH_{arom}), 39.95 (CH_3).

¹H-NMR (600.13 MHz, Benzol-d₆)

$\delta = 8.08$ (s, 6H, H_{arom}), 2.57 (s, 72H, CH_3).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, Benzol-d₆)

$\delta = 158.08$ (NCN), 144.30 (C_{arom}), 125.44 (C_{arom}), 114.77 (CH_{arom}), 39.75 (CH_3).

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂)

$\delta = 7.37$ (s, 6H, H_{arom}), 2.71 (s, 72H, CH_3).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂)

$\delta = 158.17$ (NCN), 143.41 (C_{arom}), 123.47 (C_{arom}), 113.34 (CH_{arom}), 39.15 (CH_3).

Massenspektrum (HR-FAB⁺)

$m/z = 907.6757$ [htmg^t+H]⁺, 100 %, ber. 907.6753, 906.6691 [htmg^t]⁺, 44.4 %, ber. 906.6657, 862.6138 [htmg^t-NMe₂]⁺, 26.8 %, ber. 862.6157.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈, %)

ber.: C: 63.54; H: 8.67; N: 27.79.

gef.: C: 62.95; H: 8.60; N: 27.45.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

$\nu = 3053$ (w), 2997 (w), 2926 (m), 2886 (m), 2804 (w), 1594 (s), 1483 (s), 1457 (m), 1424 (m), 1408 (m), 1373 (s), 1294 (w), 1232 (m), 1220(m), 1137 (s), 1062 (w), 1027 (s), 986 (m), 922 (w), 874 (m), 833 (w), 788 (w), 763 (w), 747 (w), 736 (w), 701 (w), 669 (w), 630 (w), 599 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm, ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$))

$\lambda (\epsilon) = \text{ca. } 356$ (45808, Schulter), 322 (94581), ca. 215 (66076, Schulter).

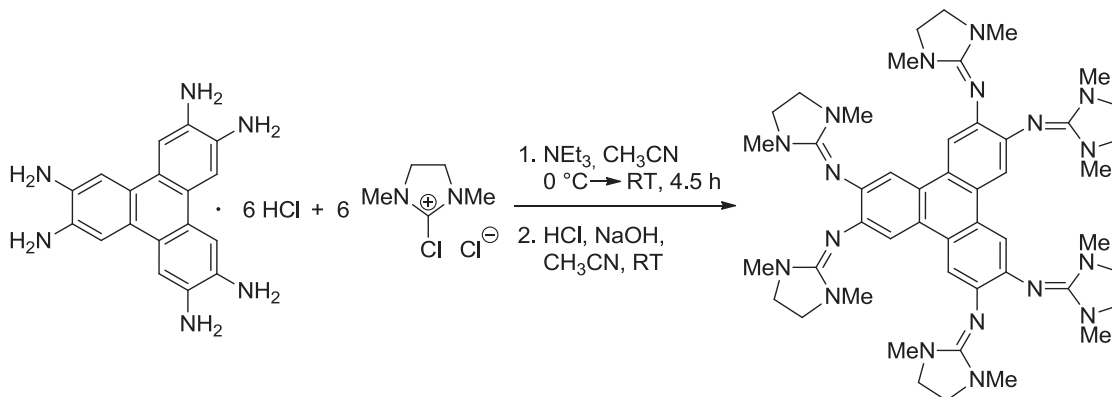
UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm, ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$))

$\lambda (\epsilon) = \text{ca. } 357$ (48903, Schulter), 323 (104119).

CV (CH_2Cl_2 , [*n*-Bu₄N][PF₆], Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Fc/Fc⁺)

$E_{1/2}(\text{V}) = -0.39, 0.02, 0.38.$

5.4.11 Synthese von hdmegt

**Ansatz:**

0.300 g	0.559 mmol	2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylenhexahydrochlorid
0.661 g	3.910 mmol	(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid
1.335 ml	10.05 mmol	Triethylamin
24 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

Das nach Vorschrift 5.3.2 dargestellte Vilsmeier-Salz (1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)chloroniumchlorid wurde in 12 ml abs. CH₃CN gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von 2,3,6,7,10,11-Hexaaminotriphenylenhexahydrochlorid (0.300 g, 0.5585 mmol, 1 Äq.) in CH₃CN (12 ml) und Triethylamin (1.3350 ml, 1.0173 g, 10.0532 mmol, 18 Äq.) bei 0 °C langsam zugegeben. Die Suspension wurde über einen Zeitraum von 4.5 h von 0 °C auf RT erwärmt, wobei eine beige Lösung mit hellem Feststoff entsteht. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein hellbrauner Rückstand erhalten. Dieser wurde in 10 %iger HCl (18 ml) gelöst und die Lösung mit 25 %iger NaOH-Lösung (18 ml) versetzt. Danach wurde die Lösung so lange mit CH₃CN extrahiert, bis die organische Phase farblos blieb. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation des Rohprodukts aus CH₃CN konnten 0.282 g (0.3151 mmol, 56 %) hdmegt als beige-brauner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 7.66$ (s, 6H, H_{arom}), 3.25 (s, 24H, CH_2), 2.67 (s, 36H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.90 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 154.69$ (NCN), 142.52 (C_{arom}), 124.22 (C_{arom}), 115.16 (CH_{arom}), 49.13 (CH_2), 35.23 (CH_3).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH_3OH)

$m/z = 895.57936$ [hdme_gt+H]⁺, 12 %, ber. 895.57961, 448.29314 [hdme_gt+2H]²⁺, 100.0 %, ber. 448.29372, 299.19790 [hdme_gt+3H]³⁺, 9.2 %, ber. 299.19842.

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{N}_{18}$, %)

ber.: C: 64.40; H: 7.43; N: 28.16.

gef.: C: 63.18; H: 7.27; N: 27.27.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

$\nu = 3048$ (w), 2933 (w), 2844 (w), 2794 (w), 1650 (m), 1588 (m), 1482 (m), 1438 (m), 1415 (m), 1391 (s), 1281 (s), 1243 (s), 1233(s), 1198 (w), 1163 (m), 1137 (m), 1092 (w), 1075 (m), 1039 (s), 999 (m), 990 (w), 969 (s), 960 (s), 880 (s), 853 (w), 845 (w), 823 (w), 769 (m), 725 (m), 713 m), 680 (w), 669 (w), 646 (w), 610 (m), 595 (w), 586 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm, ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$))

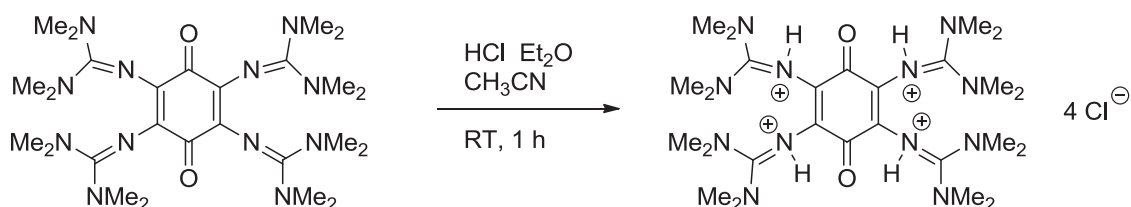
λ (ϵ) = ca. 354 (43032, Schulter), 317 (96675).

CV (CH_2Cl_2 , [*n*-Bu₄N][PF₆], Ag/AgCl-Elektrode, 100 mV/s, referenziert auf Fc/Fc⁺)

$E_{1/2}(\text{V}) = -0.40, 0.03, 0.43$.

5.5 Protonierungsreaktionen

5.5.1 Protonierung von ttmgbc



Ansatz:

0.010 g	0.018 mmol	ttmgbc
0.400 ml	0.080 mmol	HCl · Et ₂ O (0.2 M)
2 ml		CH ₃ CN (abs.)

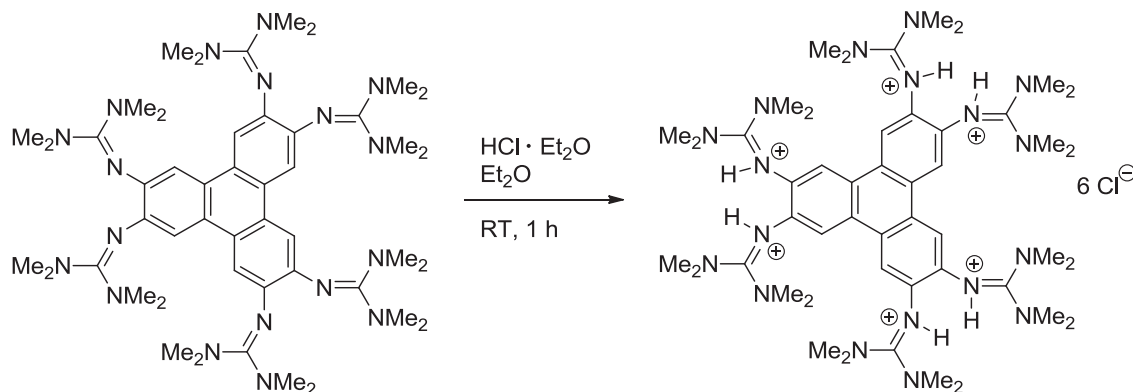
Durchführung:

0.010 g (0.018 mmol) ttmgbc wurden in 2 ml abs. CH₃CN vorgelegt und bei RT 0.400 ml (0.08 mmol) 0.2 M HCl in Diethylether zugegeben, wobei sich die grüne Lösung rot färbte. Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel zur Hälfte eingedampft und die Reaktionsmischung in den Kühlschrank gestellt. So konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

¹H-NMR (199.92 MHz, CD₃CN)

δ = 10.61 (s, 4H, NH), 3.04 (s, 48H, CH₃).

5.5.2 Protonierung von htmgt

**Ansatz:**

0.077 g	0.085 mmol	htmgt
0.510 ml	0.510 mmol	HCl · Et ₂ O (1 M)
7 ml		Diethylether (abs.)

Durchführung:

0.077 g (0.085 mmol) htmgt wurden in 7 ml abs. Diethylether gelöst und 0.510 ml HCl·Et₂O (1 M Lösung, 0.510 mmol) zugegeben. Es fällt sofort ein weißer Feststoff aus, der nach 1 h abfiltriert, dreimal mit 3 ml Diethylether gewaschen und getrocknet wurde. Es wurden 0.082 g (0.073 mmol, 86 %) des Rohprodukts erhalten, welches aus CH₃CN auskristallisiert werden konnte.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN)

δ = 11.31 (s, 6H, NH), 8.38 (s, 6H, H_{arom}), 3.10 (s, 72H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₃CN)

δ = 159.67 (NCN), 131.93 (C_{arom}), 128.49 (C_{arom}), 119.56 (CH_{arom}), 41.79 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃CN)

$m/z = 907.67279$ ([htmgt+H]⁺, 78.6 %, ber. 907.67296), 454.34018 ([htmgt+2H]²⁺, 100.0 %, ber. 454.34067).

Elementaranalyse (C₄₈H₇₂N₁₈Cl₆·2H₂O, %)

ber.: C: 48.85; H: 7.69 N: 21.36.

gef.: C: 49.20; H: 7.89; N: 21.49.

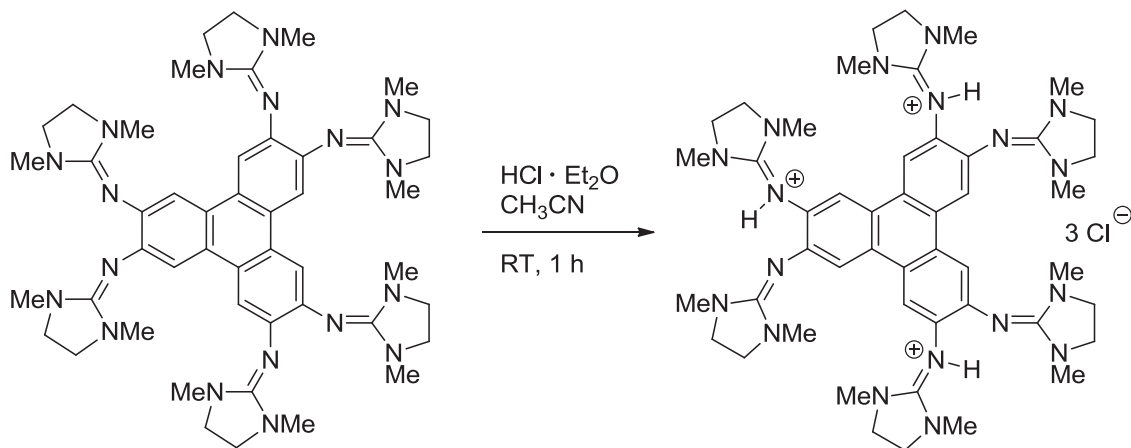
IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

$\nu = 3454$ (m), 3209 (w), 3019 (w), 2963 (m), 2814 (w), 1637 (s), 1551 (s), 1470 (m), 1423 (s), 1405 (s), 1307 (s), 1261 (w), 1231 (m), 1171 (s), 1150 (m), 1106 (w), 1069 (m), 1047 (m), 1040 (w), 1012 (m), 923 (w), 900 (m), 796 (m).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

$\lambda (\epsilon) = \text{ca. } 332$ (49599, Schulter), 303 (125182), 243 (49044).

5.5.3 Protonierung von hdmegt

**Ansatz:**

0.296 g	0.331 mmol	hdmegt
0.990 ml	1.985 mmol	HCl · Et ₂ O (2 M)
8 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

0.296 g (0.331 mmol) hdmegt wurden in 8 ml abs. CH₃CN gelöst und 0.990 ml HCl·Et₂O (2 M Lösung, 1.985 mmol) zugegeben. Es entsteht sofort ein heller Feststoff, der sich nach einiger Zeit wieder löst. Nach 1 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel der braunen Lösung unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt aus einem Gemisch aus CH₃CN/Diethylether auskristallisiert. Es wurden 0.170 g (0.161 mmol, 49 %) des reinen Produkts (hdmegt·3 HCl·3 H₂O) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN)

δ = 10.92 (s, 3H, NH), 8.16 (s, 6H, H_{arom}), 3.41 (s, 24H, CH₂), 2.71 (s, 36H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₃CN)

δ = 157.35 (NCN), 118.43 (CH_{arom}), 49.30 (CH₂), 35.04 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃CN)

$m/z = 895.58043$ ([hdmegt+H]⁺, 100.0 %, ber. 895.57906), 448.29340 ([hdmegt+2H]²⁺, 51.1 %, ber. 448.29317), 299.19808 ([hdmegt+3H]³⁺, 11.5 %, ber. 299.19787).

Elementaranalyse (C₄₈H₇₂N₁₈Cl₆·2H₂O, %)

ber.: C: 54.46; H: 7.14; N: 23.82

gef.: C: 53.43; H: 7.12; N: 23.99.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

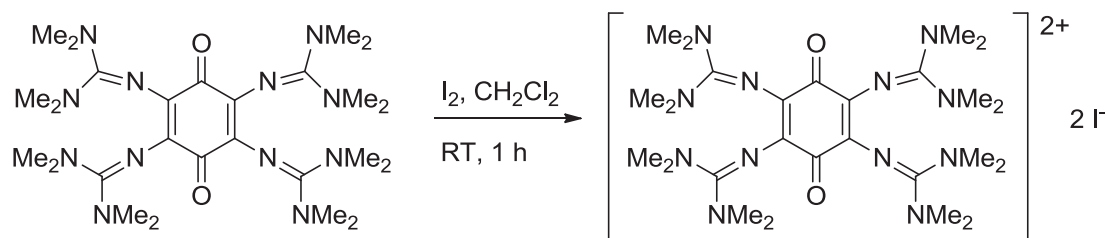
$\nu = 3453$ (m), 3236 (w), 3135 (w), 2937 (m), 2876 (m), 1632 (s), 1585 (s), 1491 (s), 1448 (s), 1419 (s), 1398 (s), 1376 (m), 1301 (s), 1289 (s), 1239 (m), 1142 (w), 1075 (w), 1040 (s), 1009 (m), 967 (s), 886 (w), 844 (w), 795 (w), 772 (w), 748 (w), 698 (m).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

$\lambda (\epsilon) = \text{ca. } 352$ (42425, Schulter), 315 (79669).

5.6 Oxidationsreaktionen

5.6.1 Oxidation von ttmgbc mit Iod



Ansatz:

0.017 g	0.030 mmol	ttmgbc
0.008 g	0.030 mmol	Iod
5 ml		CH ₂ Cl ₂ (abs.)

Durchführung:

0.017 mg (0.030 mmol) ttmgbc wurden in 5 ml absolutem CH₂Cl₂ gelöst. Zur grünen Lösung wurden bei RT 0.008 mg (0.030 mmol) Iod zugegeben und die nun tief blaue Lösung eine Stunde lang gerührt. Nach Überschichten mit Diethylether konnten schwarze Kristalle mit rötlich-metallischem Glanz erhalten werden.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN)

$\delta = 2.91$ (s, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₃CN)

$\delta = 171.68$ (NCN), 168.10 (C=O), 149.81 (C_{Ring}), 41.12 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃OH)

$m/z = 687.30686$ ([ttmgbc+I]⁺, 39.4 %, ber. 687.30680), 560.40198 ([ttmgbc]⁺ 82.7 %, ber. 560.40177), 280.20082 ([ttmgbc]²⁺, 100.0 %, ber. 280.20061).

Elementaranalyse ($C_{26}H_{48}N_{12}O_2I_2 \cdot CH_2Cl_2$, %)

ber.: C: 36.05; H: 5.60; N: 18.69

gef.: C: 35.36; H: 5.61; N: 18.23.

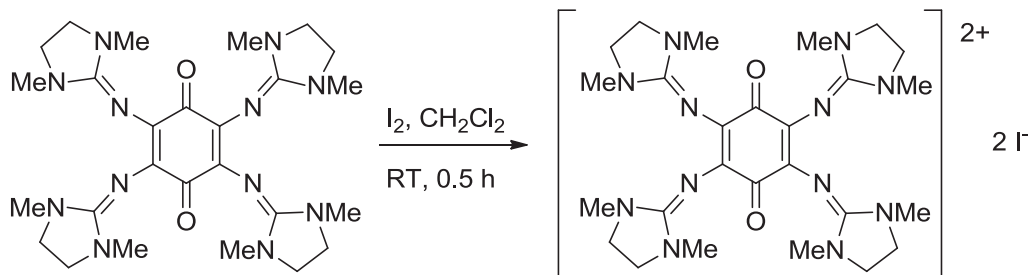
IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

$\nu = 2997$ (w), 2957 (m), 2917 (m), 2797 (w), 1599 (s), 1559 (m), 1504 (vs), 1448 (m), 1397 (vs), 1357 (m), 1292 (m), 1320 (w), 1171 (m), 1062 (s), 1000 (w), 898 (m), 797 (w), 768 (m), 727 (m), 688 (w), 656 (m), 608 (w), 569 (w), 549 (w), 494 (w), 473 (w), 458 (w), 419 (m).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm, ($M^{-1}cm^{-1}$))

λ (ϵ) = 581 (33284), ca. 535 (24720, Schulter), ca.378 (3657, Schulter), 282 (16476), 246 (33171), 209 (63756).

5.6.2 Oxidation von tdmegbc mit Iod

**Ansatz:**

0.021 g	0.038 mmol	tdmegbc
0.010 g	0.038 mmol	Iod
5 ml		CH ₂ Cl ₂ (abs.)

Durchführung:

0.021 g (0.038 mmol) tdmegbc wurden in 5 ml absolutem CH₂Cl₂ gelöst. Zur grünen Lösung wurden bei RT 0.010 g (0.038 mmol) Iod zugegeben und die nun tief violette Lösung eine halbe Stunde lang gerührt. Nach Überschichten mit Diethylether konnten schwarze Kristalle mit rötlich-metallischem Glanz erhalten werden.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN)

$\delta = 3.75$ (s, 16H, CH₂), 2.70 (s, 24H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₃CN)

$\delta = 168.53$ (C=O), 168.05 (NCN), 152.22 (C_{Ring}), 49.16 (CH₂) 32.98 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃OH)

$m/z = 679.24393$ ([tdmegbc+I]⁺, 100.0 %, ber. 679.24420), 552.33955 ([tdmegbc]⁺ 41.9 %, ber. 552.33972).

Elementaranalyse ($C_{26}H_{40}N_{12}O_2I_2 \cdot CH_2Cl_2$, %)

ber.: C: 36.38; H: 4.75; N: 18.86

gef.: C: 35.12; H: 4.77; N: 17.53.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

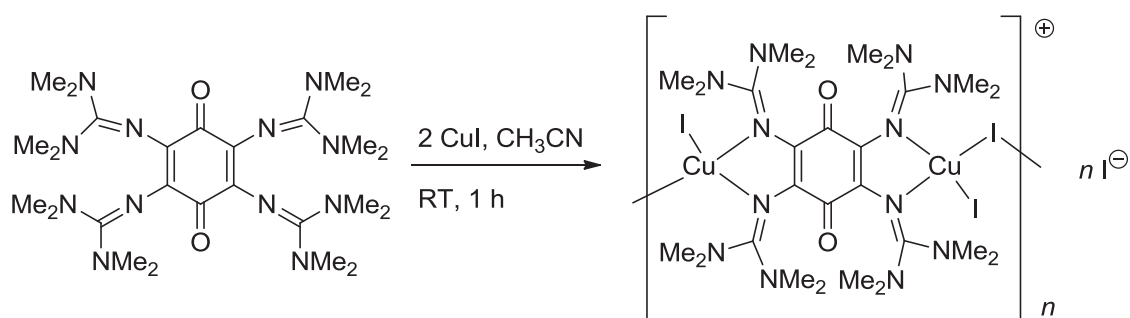
$\nu = 2963$ (w), 2925 (w), 2886 (w), 2806 (w), 1570 (s), 1560 (s), 1558 (s), 1491 (s), 1477 (s), 1419 (m), 1368 (m), 1348 (m), 1292 (m), 1262 (w), 1235 (w), 1205 (w), 1072 (s), 1018 (m), 965 (m), 875 (w), 798 (m), 765 (w), 733 (w), 680 (w), 646 (w), 609 (w), 581 (w), 537 (w), 502 (w), 419 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm, ($M^{-1}cm^{-1}$))

$\lambda (\epsilon) = 575$ (38556), ca. 522 (24269, Schulter), 365 (6591), 285 (18604), 247 (29109).

5.7 Synthese der Koordinationverbindungen

5.7.1 Synthese von $[\text{ttmgbc}(\text{CuI})(\text{CuI}_2)\text{I}]_n$

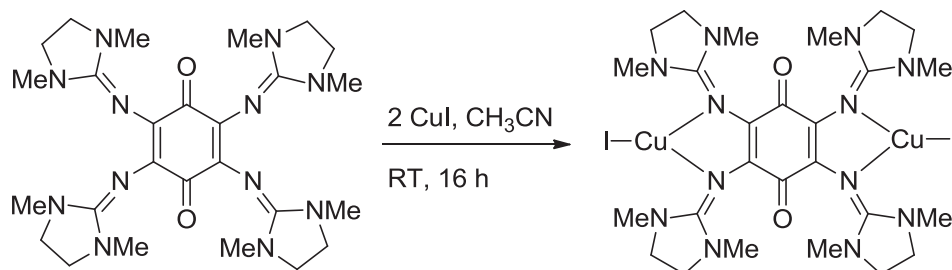


Ansatz:

0.020 g	0.036 mmol	ttmgbc
0.014 g	0.071 mmol	CuI
5 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

0.020 g (0.036 mmol) ttmgbc wurden in 5 ml abs. CH₃CN gelöst und bei RT 0.014 g CuI (0.071 mmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich daraufhin dunkel grün-braun. Nach 1 h Rühren wurde die nun braune Lösung eingengt. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels an Luft konnten schwarze Kristalle des Produkts erhalten werden.

5.7.2 Synthese von [tdmegbc(CuI)₂]**Ansatz:**

0.026 g	0.047 mmol	tdmegbc
0.018 g	0.094 mmol	CuI
8 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

0.026 g (0.047 mmol) tdmegbc wurden in 8 ml absolutem CH₃CN gelöst. Zur grünen Lösung wurden bei RT 0.018 mg (0.094 mmol) CuI zugegeben und die nun braune Lösung über Nacht bei RT gerührt. Am nächsten Tag wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit CH₃CN gewaschen und getrocknet. Aus einem CH₂Cl₂/Diethylether-Gemisch konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

¹H-NMR (199.92 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 3.52 (s, 16H, CH₂), 2.89 (s, 24H, CH₃).

Massenspektrum (EI⁺)

m/z = 934.1 [tdmegbc+2Cu+2I+2H]⁺, 2.8 %, 742.2 [tdmegbc+Cu+I]⁺, 20.8 %, 552.5 [tdmegbc]⁺, 71.7 %.

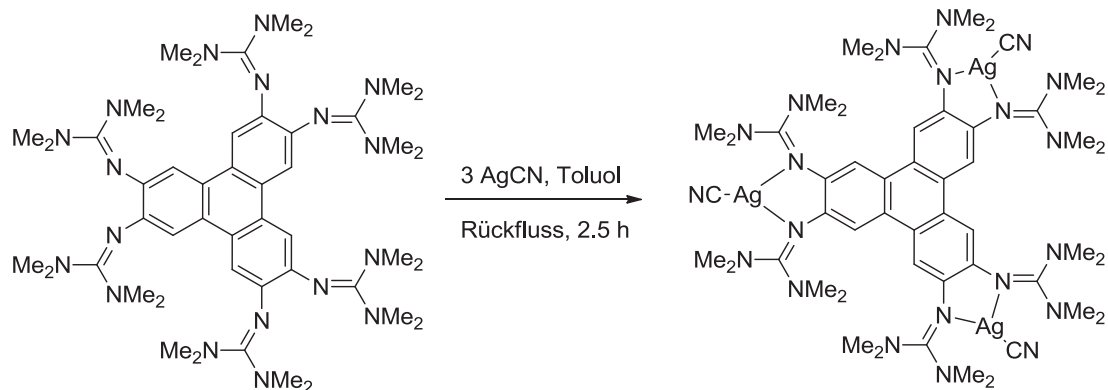
Elementaranalyse ($C_{26}H_{40}N_{12}O_2Cu_2I_2 \cdot 2 H_2O$, %)

ber.: C: 32.21; H: 4.57; N: 17.33

gef.: C: 31.94; H: 4.69; N: 17.36.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

$\nu = 2964$ (w), 2931 (w), 2874 (w), 2798 (w), 1555 (s), 1517 (s), 1479 (s), 1449 (m), 1413 (s), 1385 (m), 1374 (m), 1365 (m), 1328 (m), 1292 (m), 1261 (m), 1239 (m), 1155 (m), 1088 (s), 1015 (m), 965 (m), 802 (m).

5.7.3 Synthese von [htmgt(AgCN)₃]**Ansatz:**

0.040 g	0.044 mmol	htmgt
0.018 g	0.132 mmol	AgCN
5 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:

Htmgt (0.040 mg, 0.044 mmol) und AgCN (0.018 g, 0.132 mmol) wurden in 5 ml abs. Toluol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 2,5 h bei 110 °C gerührt. Der entstandene flockige hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 2 ml Toluol und abschließend dreimal mit 2 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (46.4 mg, 0.0354 mmol, 80 %) konnte aus CH₂Cl₂ und Diethylether auskristallisiert werden.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 7.20 (s, 6H, H_{arom}), 2.86 (s, 72H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 164.08 (NCN), 141.28 (C_{arom}), 124.59 (C_{arom}), 112.34 (CH_{arom}), 40.63 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃OH)

$m/z = 1308.40301$ [htmgt+3Ag+3CN+H]⁺, 9.8 %, ber. 1308.39805, 1281.39241 [htmgt+3Ag+2CN]⁺, 10.6 %, ber. 1281.387136, 1175.49601 [htmgt+2Ag+2CN+H]⁺, 27.2 %, ber. 1175.49003, 1148.48384 [htmgt+2Ag+CN]⁺, 39.0 %, ber. 1148.479114, 1042.58486 [htmgt+Ag+CN+H]⁺, 100.0 %, ber. 1042.582270, 907.67809 [htmgt+H]⁺, 9.4 %, ber. 907.6735, 520.79592 [htmgt+Ag+CN+2H]²⁺, 19.8 %, ber. 520.79475.

Elementaranalyse (C₅₁H₇₈N₂₁Ag₃·CH₂Cl₂, %)

ber.: C: 44.81; H: 5.79; N: 21.10

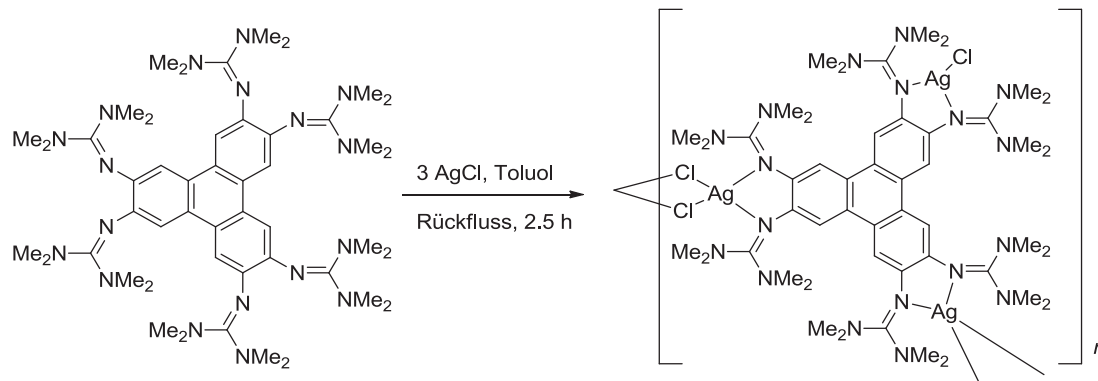
gef.: C: 44.71; H: 5.79; N: 21.45.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

$\nu = 3061$ (w), 3002 (w), 2932 (m), 2875 (m), 2795 (w), 2126 (m), 1533 (s), 1489 (s), 1469 (s), 1420 (s), 1390 (s), 1333 (m), 1306 (m), 1275 (m), 1232 (m), 1190 (w), 1152 (s), 1107 (w), 1062 (m), 1035 (s), 1000 (s), 920 (w), 869 (m), 846 (m), 801 (m), 753 (w), 737 (w), 726 (w), 702 (m), 668 (w), 661 (w), 629 (w), 600 (m).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ε) = ca. 394 (37702, Schulter), 374 (49211), 336 (84641), 308 (54546), ca. 231 (60829, Schulter).

5.7.4 Synthese von $[\text{htmgt}(\text{AgCl})_3]_n$ **Ansatz:**

0.098 g	0.108 mmol	htmgt
0.046 g	0.324 mmol	AgCl
9 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:

Htmgt (0.098 g, 0.108 mmol) wurde in 9 ml abs. Toluol gelöst und AgCl (0.046 g, 0.324 mmol) unter Lichtausschluss zugegeben. Die Suspension wurde 3 h bei 110 °C gerührt. Der entstandene flockige hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, fünfmal mit 4 ml Toluol und abschließend fünfmal mit 4 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (0.079 g, 0.059 mmol, 55 %) konnte in einem CH_2Cl_2 /Diethylether-Gemisch auskristallisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 7.25$ (s, 6H, H_{arom}), 2.87 (s, 72H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 163.65$ (NCN), 140.90 (C_{arom}), 124.60 (C_{arom}), 112.65 (CH_{arom}), 40.58 (CH_3).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃CN+CH₃OH)

m/z = 1337.29419 [htmgt+3Ag+3Cl+H]⁺, 0.8 %, ber. 1337.28890, 1193.42227 [htmgt+2Ag+2Cl+H]⁺, 4.5 %, ber. 1193.420811, 1087.52383 [htmgt+Ag+2Cl+2H]⁺, 10.3 %, ber. 1087.52063, 1051.54752 [htmgt+Ag+Cl+H]⁺, 5.6 %, ber. 1051.547229, 907.67473 [htmgt+H]⁺, 8.9 %, ber. 907.67351, 543.26629 [htmgt+Ag+2Cl+3H]²⁺, 13.6 %, ber. 543.26598, 526.27739 [htmgt+Ag+Cl+2H]²⁺, 100.0 %, ber. 526.27753, 454.34068 [htmgt+2H]²⁺, 43.0 %, ber. 454.34067, 303.22945 [htmgt+3H]³⁺, 23.6 %, ber. 303.22972.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Ag₃Cl₃·CH₂Cl₂, %)

ber.: C: 41.38; H: 5.67; N: 17.73

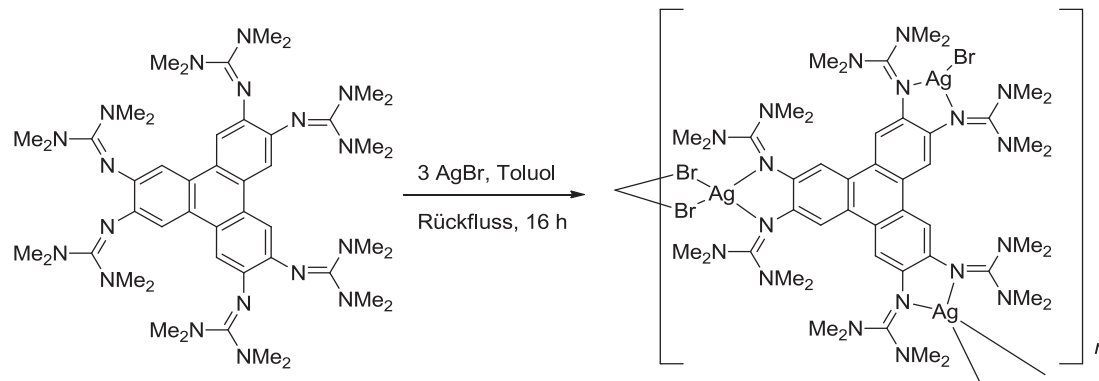
gef.: C: 41.28; H: 5.41; N: 17.75.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

ν = 3061 (w), 3011 (w), 2995 (w), 2932 (m), 2869 (m), 2792 (w), 1564 (s, Schulter), 1539 (s), 1519 (s), 1492 (s), 1468 (s), 1417 (s), 1396 (m), 1388 (s), 1333 (m), 1311 (m), 1275 (m), 1229 (s), 1194 (m), 1150 (s), 1105 (w), 1058 (m), 1034 (s), 1001 (s), 920 (w), 863 (m), 846 (m), 811 (m), 799 (m), 754 (w), 736 (w), 725 (m), 701 (m), 677 (w), 672 (w), 665 (w), 659 (w), 630 (w), 621 (w), 599 (m).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ϵ) = ca. 394 (39327, Schulter), 374 (52493), 336 (91060), 308 (57287), 245 (46739).

5.7.5 Synthese von $[\text{htmgt}(\text{AgBr})_3]_n$ **Ansatz:**

0.082 g	0.090 mmol	htmgt
0.051 g	0.271 mmol	AgBr
8 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:

Htmgt (0.082 g, 0.090 mmol) wurde in 8 ml abs. Toluol gelöst und AgBr (0.051 g, 0.271 mmol) unter Lichtausschluss zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei 110 °C gerührt. Der entstandene flockige hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, je dreimal mit 2 ml Toluol und mit 2 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Es wurden 0.123 g (0.084 mmol, 92 %) des Rohprodukts erhalten, welches aus CH₂Cl₂/Diethylether auskristallisiert werden konnte.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂)

$\delta = 7.25$ (s, 6H, H_{arom}), 2.87 (s, 72H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂)

$\delta = 163.75$ (NCN), 140.99 (C_{arom}), 124.58 (C_{arom}), 112.64 (CH_{arom}), 40.65 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃CN)

$m/z = 1445.16614$ [htmgt+2Ag+4Br+3H]⁺, 2.7 %, ber. 1445.16601; 1175.42101 [htmgt+Ag+2Br+2H]⁺, 3.5 %, ber. 1175.42200; 1095.49507 [htmgt+Ag+Br+H]⁺, 4.2 %, ber. 1095.49628; 907.67261 [htmgt+H]⁺, 19.9 %, ber. 907.67351; 588.21390 [htmgt+Ag+2Br+3H]²⁺, 19.5 %, ber. 588.21491; 548.25119 [htmgt+Ag+Br+2H]²⁺, 24.1 %, ber. 548.25201; 454.33998 [htmgt+2H]²⁺, 100.0 %, ber. 454.34067; 303.22913 [htmgt+3H]³⁺, 95.9 %, ber. 303.22972.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Ag₃Br₃ %)

ber.: C: 39.20; H: 5.35; N: 17.14

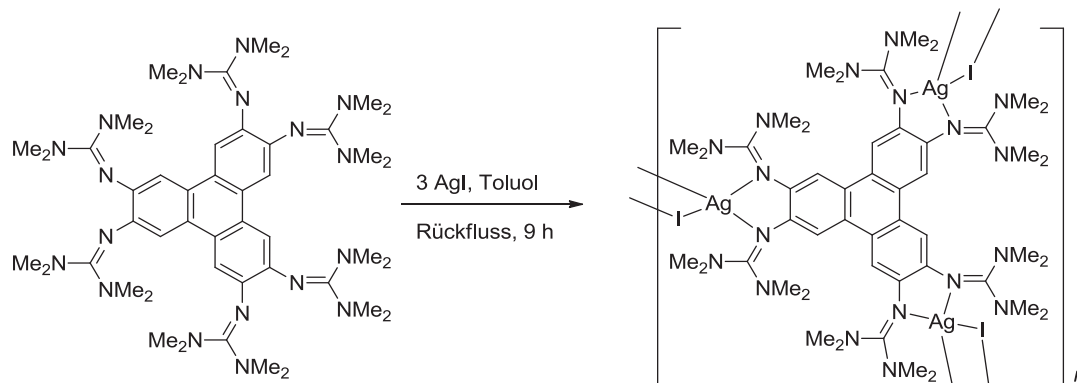
gef.: C: 38.76; H: 5.41; N: 17.06.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

$\nu = 3060$ (w), 3000 (w), 2930 (m), 2880 (m), 2793 (w), 1539 (s), 1490 (s), 1466(s), 1457 (w), 1437 (w), 1420 (s), 1388 (s), 1334 (m), 1309 (m), 1275 (m), 1228 (m), 1192 (w), 1151 (s), 1106 (w), 1064 (m), 1034 (s), 1000 (s), 921 (w), 869 (m), 845 (m), 810 (m), 798 (m), 754 (w), 736 (m), 725 (m), 702 (m), 668 (w), 659 (w), 630 (w), 600 (m).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

$\lambda (\epsilon) = \text{ca. } 395$ (36738, Schulter), 373 (51976), 335 (91534), 308 (59006), ca. 244 (56924).

5.7.6 Synthese von $[\text{htmgt}(\text{AgI})_3]_n$ **Ansatz:**

0.058 g	0.064 mmol	htmgt
0.045 g	0.193 mmol	AgI
7 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:

AgI (0.045 g, 0.193 mmol) wurde in einem ausgeheizten Schlenk vorgelegt und htmgt (0.058 g, 0.064 mmol), gelöst in 7 ml abs. Toluol, unter Lichtausschluss zugegeben. Die Suspension wurde 9 h bei 110 °C gerührt. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit je 3 ml Toluol und abschließend dreimal mit je 3 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Es wurden 0.074 g des Rohprodukts erhalten (0.046 mmol, 71 %). Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine CH_2Cl_2 -Lösung des Produkts konnten sehr kleine Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 7.27$ (s, 6H, H_{arom}), 2.88 (s, 72H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 163.71$ (NCN), 112.43 (CH_{arom}), 40.82 (CH_3).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₂Cl₂)

$m/z = 1143.48973$ [htmgt+Ag+I+H]⁺, 14.8 %, ber. 1143.48363, 907.67443 [htmgt+H]⁺, 100.0 %, ber. 907.67296.

Massenspektrum (FAB⁺)

$m/z = 907.7$ [htmgt+H]⁺, 49.1 %, 807.0 [htmgt+3Ag+3I+2H]²⁺, 32.1 %, 750.6 [htmgt+2Ag+3I]²⁺, 30.2 %.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Ag₃I₃ %)

ber.: C: 35.77; H: 4.88; N: 15.64

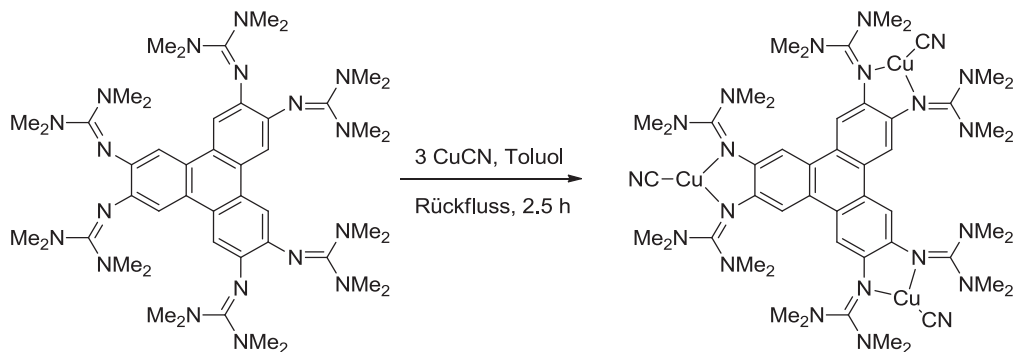
gef.: C: 35.63; H: 4.76; N: 15.89.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

$\nu = 3059$ (w), 2999 (w), 2929 (w), 2883 (m), 2794 (w), 1622 (m, Schulter), 1564 (s, Schulter), 1534 (s), 1487 (s), 1466(m), 1420 (s), 1388 (s), 1334 (w), 1302 (m), 1273 (w), 1233 (m), 1223 (m), 1189 (w), 1152 (s), 1106 (w), 1063 (m), 1033 (s), 997 (s), 920 (w), 869 (m), 841 (m), 805 (m), 796 (m), 752 (m), 736 (m), 726 (m), 704 (m), 667 (w), 631 (w), 599 (m).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ϵ) = ca. 395 (38536, Schulter), 374 (51655), 336 (87982), 308 (54687), ca. 233 (64693, Schulter).

5.7.7 Synthese von [htmgt(CuCN)₃]**Ansatz:**

0.101 g	0.111 mmol	htmgt
0.030 g	0.334 mmol	CuCl
7 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:

0.101 g htmgt (0.111 mmol) wurden in 7 ml abs. Toluol gelöst und CuCN (0.030 g, 0.334 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde 2,5 h bei 110 °C gerührt. Der entstandene flockige hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit 5 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 89 % (0.116 mg, 0.099 mmol) erhalten und konnte in einem CH₂Cl₂/Diethylether-Gemisch auskristallisiert werden.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 7.23 (s, 6H, H_{arom}), 2.93 (s, 72H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 163.96 (NCN), 141.95 (C_{arom}), 124.45 (C_{arom}), 110.94 (CH_{arom}), 40.69 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃OH)

m/z = 1176.47175 [htmgt+3Cu+3CN+H]⁺, 3.0 %, ber. 1176.47065; 1149.46224 [htmgt+3Cu+2CN]⁺, 4.3 %, ber. 1149.45972; 1085.54057 [htmgt+2Cu+2CN+H]⁺, 48.4 %, ber. 1085.53886; 1060.53016 [htmgt+2Cu+CN]⁺, 20.0 %, ber. 1060.52737; 996.60697 [htmgt+Cu+CN+H]⁺, 79.8 %, ber. 996.60619; 530.76771 [htmgt+2Cu+CN+H]²⁺, 28.9 %, ber. 530.76760; 498.80724 [htmgt+Cu+CN+2H]²⁺, 100.0 %, ber. 498.80701.

Elementaranalyse (C₅₁H₇₈N₂₁Cu₃·2 CH₂Cl₂, %)

ber.: C: 47.30; H: 6.14; N: 21.86

gef.: C: 47.40; H: 6.28; N: 22.05.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

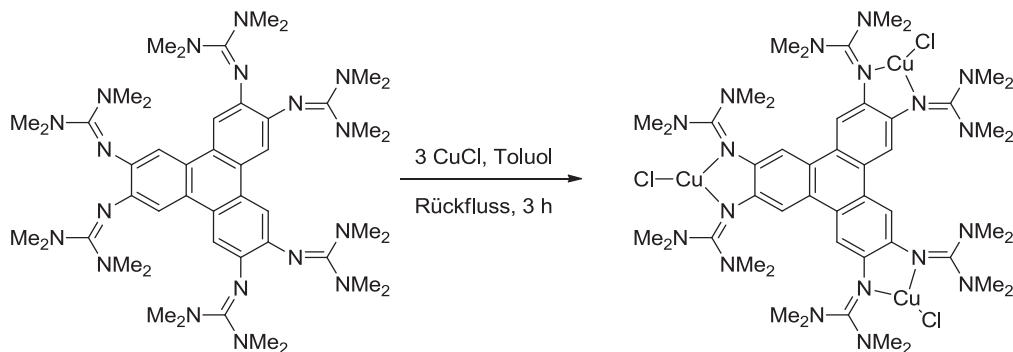
ν = 3065 (w), 3002 (w), 2935 (m), 2874 (m), 2796 (w), 2124 (w, Schulter), 2104 (m), 1516 (s), 1489 (s), 1467 (s), 1420 (s), 1392 (s), 1333 (m), 1313 (m), 1274 (m), 1231 (m), 1188 (m), 1155 (s), 1107 (w), 1063 (m), 1034 (s), 1000 (s), 917 (m), 869 (s), 849 (m), 809 (s), 756 (m), 728 (m), 703 (m), 664 (w), 630 (m), 601 (w).

IR-Spektrum (CHCl₃-Lösung, cm⁻¹)

ν = 3000 (m), 2945 (w), 2891 (w), 2870 (w), 2798 (w), 2135 (w), 2100 (m), 1531 (s), 1489 (s), 1468 (m), 1420 (s), 1407 (w), 1393 (s), 1335 (w), 1311 (w), 1273 (w), 1244 (w), 1154 (m), 1141 (m), 1106 (w), 1063 (w), 1034 (m), 1000 (m).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ϵ) = 397 (38643), 379 (45428), 340 (71506), 311 (55128), ca. 228 (67249, Schulter).

5.7.8 Synthese von $[\text{htmgt}(\text{CuCl})_3]$ **Ansatz:**

0.036 g	0.039 mmol	htmgt
0.012 g	0.118 mmol	CuCl
6 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:

Htmgt (0.036 mg, 0.039 mmol) und CuCl (0.012 g, 0.118 mmol) wurden in 6 ml abs. Toluol suspendiert und 3 h bei 110 °C gerührt. Der entstandene beige Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 3 ml abs. Toluol und anschließend dreimal mit je 3 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 70 % (0.022 g, 0.028 mmol) erhalten und konnte in einem CH_2Cl_2 /Diethylether-Gemisch auskristallisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 7.26$ (s, 6H, H_{arom}), 2.91 (s, 72H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.90 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 163.28$ (NCN), 141.56 (C_{arom}), 124.42 (C_{arom}), 111.31 (CH_{arom}), 40.50 (CH_3).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃CN)

$m/z = 1241.33935$ [htmgt+3Cu+4Cl+2H]⁺, 2.1 %, ber. 1241.33910; 1203.336608 [htmgt+3Cu+3Cl+H]⁺, 1.3 %, ber. 1203.36537; 1169.41784 [htmgt+3Cu+2Cl+2H]⁺, 2.4 %, ber. 1169.40628; 1141.44425 [htmgt+2Cu+3Cl+2H]⁺, 5.8 %, ber. 1141.44536; 1105.46783 [htmgt+2Cu+2Cl+H]⁺, 8.2 %, ber. 1105.46891; 1043.54575 [htmgt+Cu+2Cl+2H]⁺, 12.0 %, ber. 1043.54725; 1005.57172 [htmgt+Cu+Cl+H]⁺, 8.7 %, ber. 1005.57196; 907.67329 [htmgt+H]⁺, 14.4 %, ber. 907.67351; 536.26336 [htmgt+2Cu+Cl+3H]²⁺, 6.4 %, ber. 536.25802; 522.27653 [htmgt+Cu+2Cl+3H]²⁺, 14.8 %, ber. 522.27754; 503.28948 [htmgt+Cu+Cl+2H]²⁺, 21.3 %, ber. 503.28989; 454.34015 [htmgt+2H]²⁺, 100.0 %, ber. 454.34067; 303.22929 [htmgt+3H]³⁺, 32.9 %, ber. 303.22972.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Cu₃Cl₃·CH₂Cl₂, %)

ber.: C: 45.65; H: 6.25; N: 19.56

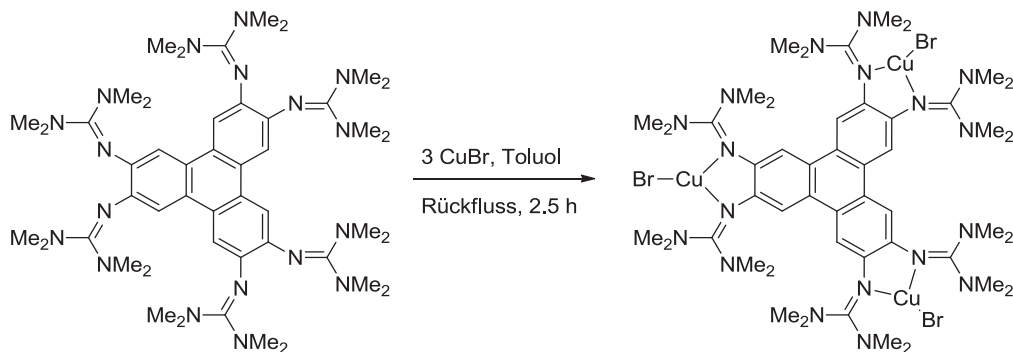
gef.: C: 45.66; H: 6.31; N: 19.84.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

$\nu = 3066$ (w), 3004 (w), 2936 (m), 2880 (m), 2797 (w), 1629 (m, Schulter), 1572 (s, Schulter), 1522 (s), 1490 (s), 1466 (s), 1419 (s), 1402 (s), 1331 (m), 1315 (m), 1275 (m), 1232 (m), 1188 (m), 1155 (s), 1106 (w), 1064 (m), 1035 (s), 1002 (m), 926 (w), 915 (w), 866 (s), 845 (m), 826 (m), 805 (m), 755 (w), 737 (m), 726 (m), 702 (m), 662 (w), 630 (m), 602 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

$\lambda (\varepsilon) = 397$ (47237), 377 (56400), 339 (86659), 311 (61938), 237 (57365).

5.7.9 Synthese von [htmg₂(CuBr)₃]**Ansatz:**

0.048 g	0.053 mmol	htmg ₂
0.023 g	0.158 mmol	CuBr
6 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:

Htmgt (0.048 g, 0.053 mmol) wurde in 6 ml frischem abs. Toluol gelöst und mit Hilfe einer Teflonkanüle in einen Schlenk mit CuI (0.023 g, 0.158 mmol) überführt. Die Suspension wurde 2.5 h unter Rückfluss gerührt. Der entstandene hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit 3 ml abs. Toluol und anschließend dreimal mit je 3 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 66 % (0.046 g, 0.035 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 7.27 (s, 6H, H_{arom}), 2.93 (s, 72H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 163.31 (NCN), 141.60 (C_{arom}), 124.50 (C_{arom}), 111.27 (CH_{arom}), 40.54 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₂Cl₂)

m/z = 1336.21038 [htmgt+3Cu+3Br]⁺, 3.7 %, ber. 1336.20625; 1257.29367 [htmgt+3Cu+2Br]⁺, 40.0 %, ber. 1257.28819; 1195.36980 [htmgt+2Cu+2Br+H]⁺, 100.0 %, ber. 1195.36656; 1051.52683 [htmgt+Cu+Br+H]⁺, 3.5 %, ber. 1051.52028; 557.22727 [htmgt+2Cu+Br+H]²⁺, 12.2 %, ber. 557.22487; 526.26615 [htmgt+2Cu+2Br+2H]²⁺, 8.8 %, ber. 526.26405.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Cu₃Br₃, %)

ber.: C, 43.10; H, 5.88; N, 18.85

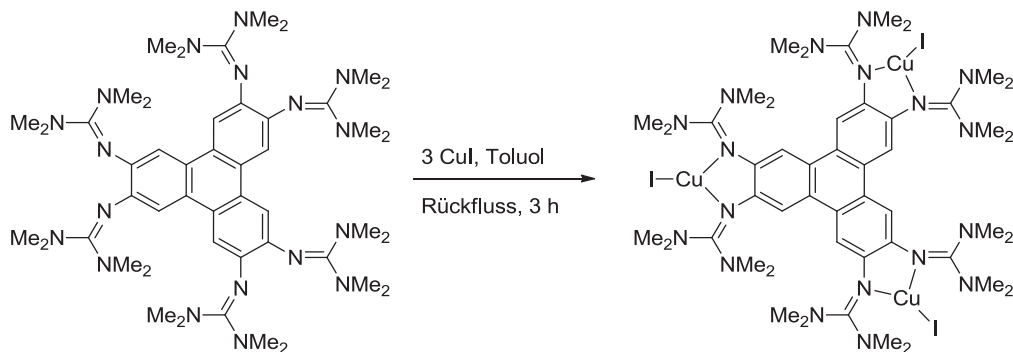
gef.: C, 42.45; H, 5.67; N, 18.81.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

ν = 3066 (w), 3001 (w), 2930 (m), 2872 (m), 2793 (w), 1567 (s, Schulter), 1533 (s), 1520 (s), 1491 (s), 1466 (s), 1417 (s), 1395 (s), 1388 (s), 1332 (s), 1315 (m), 1275 (m), 1227 (m), 1191 (w), 1152 (s), 1105 (w), 1064 (w), 1033 (s), 1001 (s), 970 (w), 918 (w), 861 (m), 848 (m), 815 (m), 805 (m), 755 (w), 737 (w), 725 (m), 699 (m), 630 (w), 601 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ϵ) = 397 (50691), 377 (60644), 341 (92132), 310 (60925), 231 (66648).

5.7.10 Synthese von [htmgt(CuI)₃]**Ansatz:**

0.050 g	0.055 mmol	htmgt
0.032 g	0.165 mmol	CuI
6 ml		Toluol (abs.)

Durchführung:

Htmgt (0.050 g, 0.055 mmol) wurde in 4 ml abs. Toluol gelöst und zu einer Suspension von CuI (0.032 g, 0.165 mmol) in 2 ml Toluol zugegeben. Die Suspension wurde 3 h bei 110 °C gerührt. Der entstandene flockige hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit 2 ml abs. Toluol und anschließend zweimal mit je 2 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 64 % (0.052 g, 0.035 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 7.25 (s, 6H, H_{arom}), 2.96 (s, 72H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (HSQC, HMBC, 150.90 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 163.60 (NCN), 141.89 (C_{arom}), 124.31 (C_{arom}), 111.14 (CH_{arom}), 40.63 (CH₃).

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃OH+CH₂Cl₂)

m/z = 1289.34489 [htmgt+2Cu+2I+H]⁺, 6.4 %, ber. 1289.34101; 1225.42371 [htmgt+Cu+2I+2H]⁺, 9.4 %, ber. 1225.41987; 1097.50696 [htmgt+Cu+I+H]⁺, 8.3 %, ber. 1097.50758; 549.25753 [htmgt+Cu+I+2H]²⁺, 100.0 %, ber. 549.25770.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Cu₃I₃, %)

ber.: C: 38.99; H: 5.32; N: 17.05

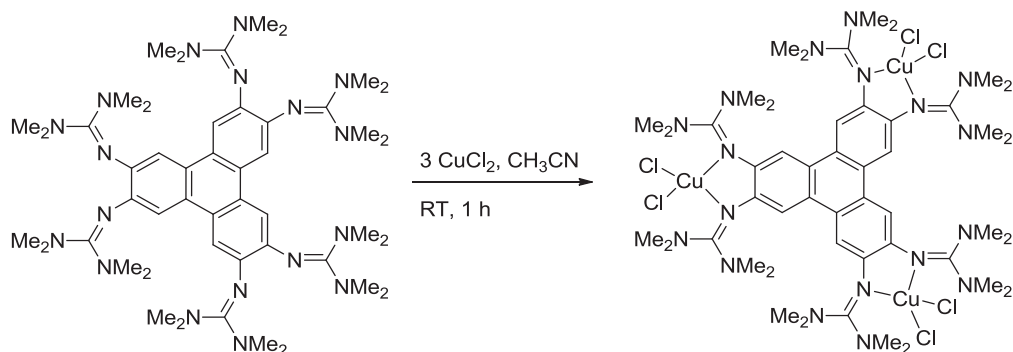
gef.: C: 38.82; H: 4.86; N: 17.20.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

ν = 3065 (w), 3004 (w), 2936 (w), 2873 (w), 2793 (w), 1566 (s, Schulter), 1534 (s), 1522 (s), 1490 (s), 1466 (s), 1418 (s), 1391 (s), 1333 (m), 1314 (m), 1274 (w), 1232 (m), 1190 (w), 1154 (s), 1106 (w), 1063 (w), 1033 (m), 1001 (m), 925 (w), 917 (w), 867 (w), 847 (w), 813 (w), 804 (w), 754 (w), 738 (w), 725 (w), 701 (w), 627 (w), 602 (w), 504 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ϵ) = 399 (40375), 380 (47672), 342 (75425), 313 (50722), 237 (60425).

5.7.11 Synthese von [htmgt(CuCl₂)₃]**Ansatz:**

0.088 g	0.096 mmol	htmgt
0.038 g	0.280 mmol	CuCl ₂
8 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

0.038 g CuCl₂ (0.280 mmol) wurden in 4 ml abs. CH₃CN vorgelegt und 0.088 g htmgt (0.096 mmol) in 4 ml CH₃CN zugegeben. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen wurde. Der entstandene grüne Feststoff wurde zweimal mit je 4 ml abs. Toluol und anschließend dreimal mit je 4 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 82 % (0.103 g, 0.079 mmol) erhalten und konnte in einem CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Gemisch auskristallisiert werden.

¹H-NMR (199.92 MHz, CD₂Cl₂, Evans-Methode)

$$\Delta\nu = 28.23 \text{ Hz}$$

$$\chi_{\text{Mol}} = 5.148 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 3.53 \mu_{\text{B}}$$

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃CN)

m/z = 1309.26450 [htmgt+3Cu+6Cl]⁺, 2.4 %, ber. 1309.26348; 1274.29475 [htmgt+3Cu+5Cl]⁺, 3.3 %, ber. 1274.29482; 1174.39875 [htmgt+2Cu+4Cl]⁺, 6.7 %, ber. 1174.39840; 1139.43018 [htmgt+2Cu+3Cl]⁺, 14.8 %, ber. 1139.42971; 1039.53460 [htmgt+Cu+2Cl]⁺, 2.4 %, ber. 1039.53299; 1026.33537 [htmgt+2Cu+3Cl+H-tmg]²⁺, 4.8 %, ber. 1026.33429; 620.16706 [htmgt+3Cu+4Cl+H]²⁺, 18.7 %, ber. 620.16701; 587.19930 [htmgt+2Cu+4Cl]²⁺, 17.4 %, ber. 620.19920, 552.23051 [htmgt+2Cu+2Cl]²⁺, 38.9 %, ber. 552.23054, 520.76547 [htmgt+Cu+2Cl]²⁺, 34.6 %, ber. 520.76580, 502.78619 [htmgt+Cu+Cl+H]²⁺, 67.9 %, ber. 502.78598.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Cu₃Cl₆, %)

ber.: C: 43.99; H: 6.00; N: 19.24

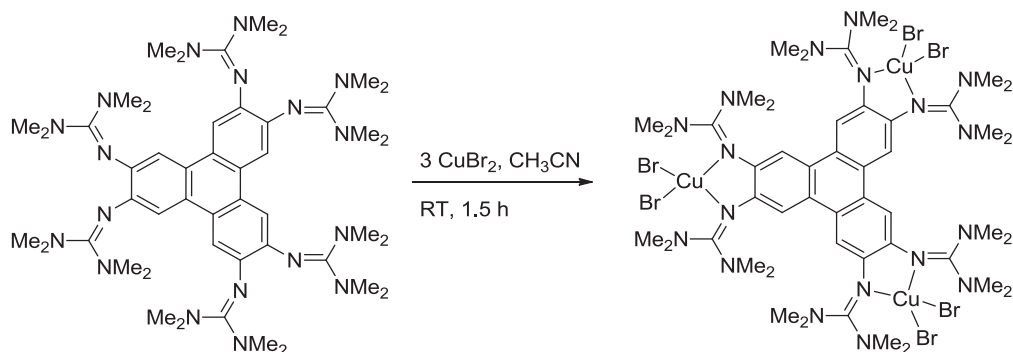
gef.: C: 43.72; H: 5.94; N: 18.79.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

ν = 3011 (w), 2932 (m), 2893 (w), 2870 (w), 2795 (w), 1624 (w, Schulter), 1577 (s), 1515 (s), 1491 (s), 1460 (m), 1418 (s), 1400 (s), 1329 (m), 1319 (m), 1277 (m), 1231 (m), 1189 (w), 1163 (m), 1140 (w), 1105 (w), 1064 (m), 1041 (m), 1006 (m), 924 (w), 912 (w), 886 (w), 865 (m), 824 (m), 806 (w), 766 (w), 737 (w), 721 (w), 701 (w), 668 (w), 665 (w), 632 (w), 628 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ϵ) = 1132 (832), 688 (1486), ca. 490 (1551, Schulter), 397 (53500), 376 (63760), 341 (97461), 307 (60956), 240 (48683).

5.7.12 Synthese von [htmgt(CuBr₂)₃]**Ansatz:**

0.050 g	0.055 mmol	htmgt
0.037 g	0.165 mmol	CuBr ₂
6 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

0.037 g CuBr₂ (0.165 mmol) wurden in 3 ml abs. CH₃CN vorgelegt und 0.050 g htmgt (0.055 mmol) in 3 ml CH₃CN zugegeben, wobei sich die vorher leuchtend dunkelgrüne Lösung olivgrün bis braun verfärbte und nach einiger Zeit ein dunkler Feststoff ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde 1,5 h bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der entstandene Feststoff wurde dreimal mit je 2 ml abs. Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde als olivgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 96 % (0.083 mg, 0.053 mmol) erhalten.

Massenspektrum (FAB⁺)

$m/z = 1576.9$ [htmgt+3Cu+6Br]⁺, 5.5 %; 1498.1 [htmgt+3Cu+5Br]⁺, 10.0 %; 1417.2 [htmgt+3Cu+4Br]⁺, 12.0 %; 1355.2 [htmgt+2Cu+4Br+H]⁺, 10.5 %; 1273.3 [htmgt+2Cu+3Br]⁺, 22.5 %; 1194.4 [htmgt+2Cu+2Br]⁺, 32.0 %; 1050.5 [htmgt+Cu+Br]⁺, 24.0 %; 906.6 [htmgt]⁺, 74.0 %.

Massenspektrum (HR-FAB⁺)

$m/z = 1273.2692$ [htmg_t+2Cu+3Br]⁺, 74.0 %, ber. 1273.2768; 1194.3564
[htmg_t+2Cu+2Br]⁺, 100.0 %, ber. 1194.3588.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Cu₃Br₆, %)

ber.: C: 36.55; H: 4.98; N: 15.98

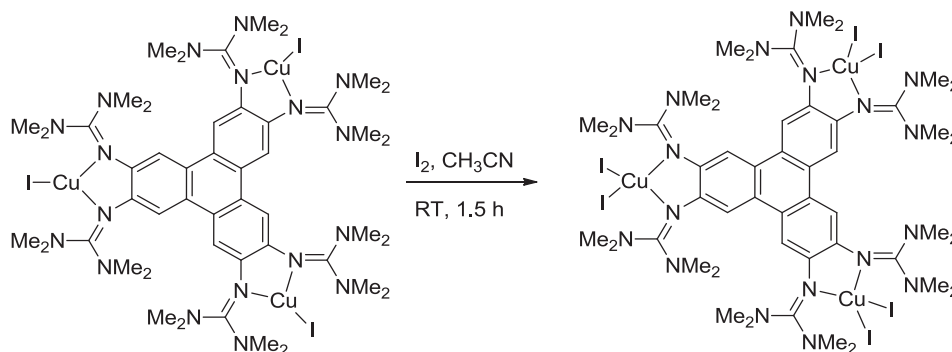
gef.: C: 36.42; H: 4.75; N: 15.89.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

$\nu = 3010$ (w), 2930 (m), 2895 (w), 2870 (w), 2796 (w), 1624 (w, Schulter), 1574 (s), 1513 (s), 1490 (s), 1459 (s), 1417 (s), 1399 (s), 1327 (m), 1277 (m), 1232 (m), 1188 (w), 1162 (m), 1138 (m), 1103 (w), 1063 (m), 1040 (m), 1006 (m), 923 (w), 911 (w), 864 (m), 823 (m), 804 (w), 762 (w), 737 (w), 719 (w), 702 (w), 662 (w), 628 (w), 502 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ϵ) = 1152 (1097), 754 (2132), ca. 490 (3519, Schulter), 399 (53447), 377 (64169), 342 (93861), 310 (55362), 240 (46440).

5.7.13 Synthese von [htmg_t(CuI)₃]**Ansatz:**

0.050 g	0.034 mmol	[htmg _t (CuI) ₃]
0.026 g	0.101 mmol	Iod
9 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

Der nach 5.7.10 dargestellte Komplex [htmg_t(CuI)₃] (0.050 g, 0.034 mmol) wurde in 7 ml abs. CH₃CN suspendiert und I₂ (0.026 mg, 0.101 mmol), gelöst in 2 ml CH₃CN, zugegeben. Die nun dunkelbraune Suspension wurde bei RT 1.5 h gerührt und anschließend filtriert. Der schwarze Rückstand (Rohprodukt, 0.040 g, 0.022 mmol, 64 %) wurde in CH₂Cl₂ gelöst und durch langsames Diffundieren von Diethylether und CHCl₃ in die Produktlösung auskristallisiert.

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₂Cl₂+CH₃OH)

m/z = 1287.34364 [htmg_t+2Cu+2I+H]⁺, 7.6 %, ber. 1287.34165; 1197.40610 [htmg_t+2Cu+I+Cl+H]⁺, 2.9 %, ber. 1197.40486; 1097.50971 [htmg_t+Cu+I+H]⁺, 3.4 %, ber. 1097.50758; 643.67160 [htmg_t+2Cu+2I+H]²⁺, 43.6 %, ber. 643.67082; 598.70275 [htmg_t+2Cu+I+Cl+H]²⁺, 20.6 %, ber. 598.70243; 580.21949 [htmg_t+2Cu+I+H]²⁺, 8.2 %, ber. 580.21859; 549.25793 [htmg_t+Cu+I+2H]²⁺, 100.0 %, ber. 549.25770.

Elementaranalyse ($C_{48}H_{78}N_{18}Cu_3I_6$, %)

ber.: C: 31.01; H: 4.23; N: 13.56

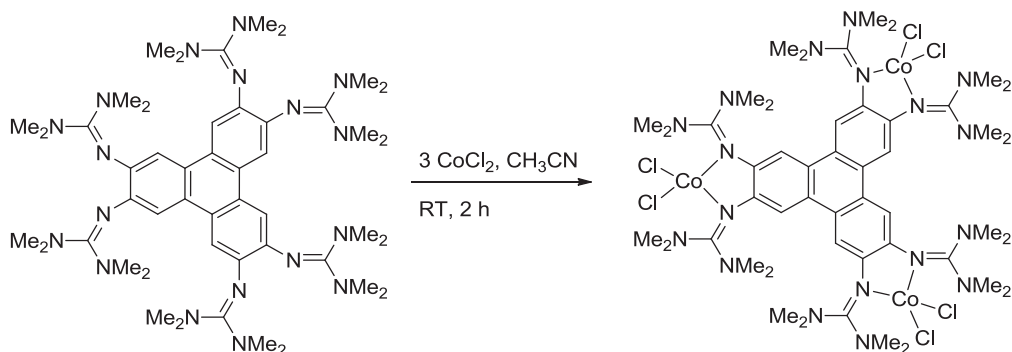
gef.: C: 30.45; H: 4.35; N: 13.22.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

$\nu = 3006$ (w), 2929 (w), 2889 (w), 2863 (w), 2790 (w), 1617 (w, Schulter), 1570 (s), 1513 (s), 1489 (s), 1465 (m), 1457 (m), 1415 (s), 1399 (s), 1327 (m), 1321 (m), 1274 (w), 1231 (m), 1222 (m), 1189 (w), 1161 (s), 1139 (w), 1104 (w), 1062 (w), 1040 (m), 1005 (m), 923 (w), 911 (w), 862 (m), 821 (m), 803 (w), 763 (w), 735 (w), 720 (w), 701 (w), 668 (w), 626 (w), 503 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm, ($M^{-1}cm^{-1}$))

λ (ϵ) = 911 (4281), 667 (2606), ca. 497 (8106, Schulter), 400 (53747), 380 (63305), 345 (88618), 310 (43963), 234 (58719, Schulter).

5.7.14 Synthese von [htmgt(CoCl₂)₃]**Ansatz:**

0.055 g	0.061 mmol	htmgt
0.023 g	0.176 mmol	CoCl ₂
5 ml		CH ₃ CN (abs.)

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argon 0.023 g CoCl₂ (0.176 mmol) in CH₃CN (2.0 ml) gelöst. Im Argon-Gegenstrom wurde htmgt (0.055 g, 0.061 mmol) in 3.0 ml CH₃CN zugegeben. Die dunkelblaue Lösung wurde 2 Stunden bei RT gerührt, wobei sich ein blauer Niederschlag bildete. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der verbleibende Feststoff zweimal mit Toluol und zweimal mit Diethylether (je 3 ml) gewaschen. Es konnten 0.057 mg (0.044 mmol, 73 %) des Komplexes erhalten werden. Durch langsames Diffundieren von Diethylether in eine CH₂Cl₂-Lösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

¹H-NMR (199.92 MHz, CD₂Cl₂, Evans-Methode)

$$\Delta\nu = 172.88 \text{ Hz}$$

$$\chi_{\text{Mol}} = 2.416 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 7.65 \mu_{\text{B}}$$

Massenspektrum (HR-ESI⁺ in CH₃CN)

m/z = 1260.30662 [htmg_t+3Co+5Cl]⁺, 21.9 %, ber. 1260.30740, 1167.41237 [htmg_t+2Co+4Cl+H]⁺, 23.6 %, ber. 1167.41336, 612.66889 [htmg_t+3Co+4Cl]²⁺, 29.1 %, ber. 612.66935, 565.22298 [htmg_t+Co+3Cl+H]²⁺, 100.0 %, ber. 565.22323.

Elementaranalyse (C₄₈H₇₈N₁₈Cu₃Cl₆, %)

ber.: C: 44.46, H: 6.06, N: 19.44 %.

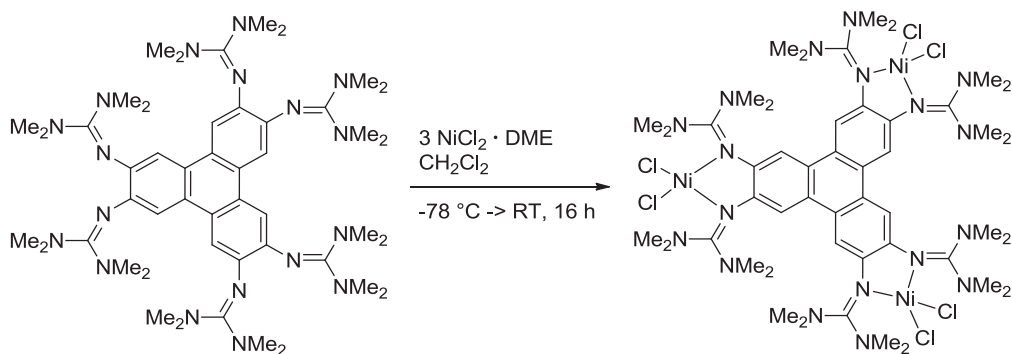
gef.: C: 44.20, H: 6.14, N: 19.12 %.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹)

ν = 3010 (w), 2939 (w), 2800 (w), 1558 (s), 1521 (s), 1491 (m), 1495 (m), 1420 (s), 1407 (s), 1399 (s), 1331 (m), 1314 (m), 1270 (m), 1239 (s), 1188 (w), 1160 (m), 1141 (m), 1108 (w), 1064 (w), 1039 (m), 1004 (m), 985 (m), 913 (w), 863 (m), 820 (m), 724 (w), 708 (w), 665 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, nm, (M⁻¹cm⁻¹))

λ (ϵ) = 664 (1195), 622 (1066), 568 (824), 550 (786), 373 (64906), 331 (103836), 235 (69708).

5.7.15 Synthese von [htmgt(NiCl₂)₃]**Ansatz:**

0.033 g	0.036 mmol	htmgt
0.023 g	0.104 mmol	NiCl ₂ ·DME
6 ml		CH ₂ Cl ₂ (abs.)

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argon 0.023 g NiCl₂·DME (0.104 mmol) in 3 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert. In einem zweiten ausgeheizten Kolben wurde htmgt (0.033 g, 0.036 mmol) unter Argon in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst. Beide Lösungen wurden auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend die htmgt-Lösung mit Hilfe einer Teflonkanüle in die NiCl₂·DME-Suspension überführt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf RT erwärmt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der rotbraune Rückstand wurde dreimal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt konnte in einer Ausbeute von 0.038 g (0.030 mmol, 82 %) erhalten werden. Durch Kristallisation aus einem CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Gemisch konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Massenspektrum (LIFDI in CH₂Cl₂)

$m/z = 1259.3$ [htmgt+3Ni+5Cl]⁺, 19 %; 1129.5 [htmgt+2Ni+3Cl]⁺, 30 %; 1037.5 [htmgt+Ni+2Cl+H]⁺, 53 %; 999.4 [htmgt+Ni+Cl]⁺, 43 %; 907.6 [htmgt+H]⁺, 100 %.

Elementaranalyse ($C_{48}H_{78}N_{18}Ni_3Cl_6$, %)

ber.: C: 44.48, H: 6.07, N: 19.45 %.

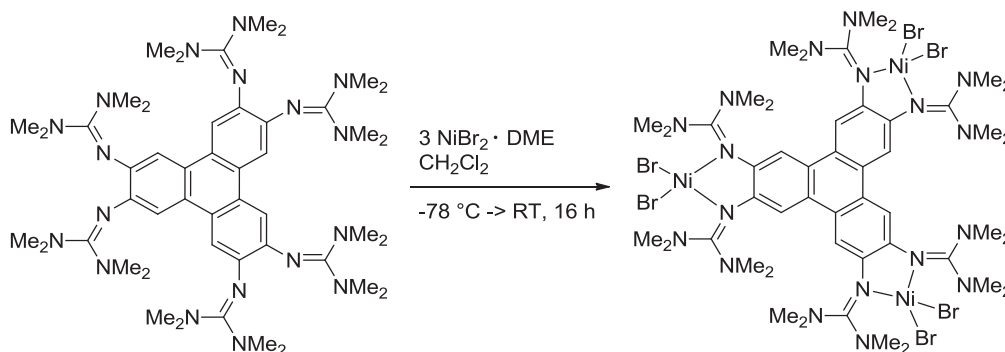
gef.: C: 44.00, H: 6.29, N: 18.01 %.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

$\nu = 3009$ (w), 2940 (m), 2893 (w), 2800 (w), 1558 (s), 1522 (s), 1491 (s), 1466 (m), 1420 (s), 1410 (s), 1398 (s), 1333 (m), 1314 (m), 1273 (w), 1238 (m), 1188 (w), 1161 (m), 1142 (m), 1109 (w), 1065 (w), 1040 (m), 1005 (w), 986 (w), 914 (w), 864 (m), 822 (m), 762 (w), 737 (w), 723 (w), 708 (w), 669 (w), 635 (w), 602 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm, ($M^{-1}cm^{-1}$))

$\lambda (\epsilon) = 684$ (274), 580 (618), 512 (1350), ca. 453 (3691, Schulter), 365 (49395), 331 (83446), 235 (51455).

5.7.16 Synthese von [htmgt(NiBr₂)₃]**Ansatz:**

0.100 g	0.110 mmol	htmgt
0.101 g	0.327 mmol	NiBr ₂ ·DME
11 ml		CH ₂ Cl ₂ (abs.)

Durchführung:

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argon 0.101 g NiBr₂·DME (0.327 mmol) in 5 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert. In einem zweiten ausgeheizten Schlenkcolben wurde htmgt (0.100 g, 0.110 mmol) unter Argon in 6 ml CH₂Cl₂ gelöst. Beide Lösungen wurden auf -78 °C gekühlt und anschließend die htmgt-Lösung mit Hilfe einer Teflonkanüle in die NiBr₂·DME-Suspension überführt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf RT erwärmt. Am nächsten Tag wurde die rotbraune Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Feststoff wurde dreimal mit je 4 ml *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 0.132 g (0.085 mmol, 77 %) erhalten.

Massenspektrum (LIFDI in CH₂Cl₂)

$m/z = 1263.2$ [htmgt+2Ni+3Br]⁺, 24 %; 1182.2 [htmgt+2Ni+2Br]⁺, 26 %; 1026.3 [htmgt+Ni+2Br]⁺, 67 %; 1044.3 [htmgt+Ni+Br+H]⁺, 43 %; 907.7 [htmgt+H]⁺, 100 %.

Elementaranalyse ($C_{48}H_{78}N_{18}Ni_3Br_6$, %)

ber.: C: 36.89, H: 5.03, N: 16.13 %.

gef.: C: 36.83, H: 5.14, N: 15.71 %.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1})

$\nu = 3007$ (w), 2934 (m), 2887 (w), 2799 (w), 1552 (s), 1522 (s), 1491 (s), 1466 (m), 1418 (s), 1410 (s), 1398 (s), 1333 (m), 1317 (m), 1277 (m), 1233 (m), 1188 (w), 1161 (m), 1142 (m), 1107 (w), 1063 (w), 1040 (m), 1007 (m), 916 (w), 864 (m), 824 (m), 802 (w), 760 (w), 737 (w), 723 (w), 704 (w), 669 (w), 633 (w), 602 (w).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm, ($M^{-1}cm^{-1}$))

λ (ϵ) = ca. 708 (296), ca. 607 (987), ca. 539 (630), ca. 466 (3317, Schulter), 364 (51868), 332 (84890).

Literaturverzeichnis

- [1] W: Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [2] Y. Yamashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024313.
- [3] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343–348.
- [4] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
- [5] 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.
- [6] A. Wanat, T. Schnepfensieper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4–10.
- [7] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940–1952.
- [8] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [9] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
- [10] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [11] Kitagawa, S.; Maseoka, S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 73–88.
- [12] Patra, S.; Sarkar, B.; Ghumaan, S.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Dalton Trans.* **2004**, 754–758.
- [13] Piglosiewicz, I. M.; Beckhaus, R.; Wittstock, G.; Saak, W.; Haase, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7610–7620.
- [14] Herrera, J.-M.; Ward, M. D.; Adams, H.; Pope, S. J. A.; Faulkner, S. *Chem. Commun.* **2006**, 1851–1853.
- [15] Klivansky, L. M.; Hanifi, D.; Koshkakarayan, G.; Holycross, D. R.; Gorski, E. K.; Wu, Q.; Chai, M.; Liu, Y. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2009–2014.
- [16] Löffler, *Basiswissen Biochemie*; Springer, **2003**.
- [17] Rainer Klinke: *Physiologie*. Georg Thieme Verlag, **2010**.
- [18] A. Schatz, E. Bugie, S. Waksman, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **1944**, *55*, 66–69.
- [19] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151–177.
- [20] G. Häfelinger, F. K. H. Kuske. *Chemistry of Functional Groups – The Chemistry of Amidines and Imidates* Vol. 2, Wiley, Chichester, **1991**.

- [21] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie*. 2. Auflage. Salle und Sauerländer, **1996**.
- [22] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362–2372.
- [23] a) E. D. Raczynska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 725–733; b) E. D. Raczynska, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91–106.
- [24] W. Theilacker, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1935**, *90*, 51–56.
- [25] Y. Yamamoto, S. Kojima, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, John Wiley & Sons, Chichester, Bd. 2, 1991, 485–526.
- [26] R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1990, *38*, 1214–1226.
- [27] H. Wittmann, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1999.
- [28] R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, *39*, 269.
- [29] a) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Comm.* **1968**, 723-724; b) R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215–1223.
- [30] E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 15738–15743.
- [31] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682–1693.
- [32] a) H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 748–749; b) H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 731–732.
- [33] H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1905–1908.
- [34] a) T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 460–461; b) T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 451–452.
- [35] H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5629–5632.
- [36] B. Kovacevic, Z. Maksic, R. Vianello, M. Primorac, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1329–1334.
- [37] A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2362–2369.
- [38] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646.
- [39] H. Dugas, C. Penney, *Bioorganic Chemistry*, Springer, New York, **1981**, 15.
- [40] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918–926.
- [41] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* 1970, *26*, 1805–1820.
- [42] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* 1979, *44*, 117–120.

- [43] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3473–3479.
- [44] 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.
- [45] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836–845.
- [46] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Letters* **1989**, *30*, 1927–1930.
- [47] a) H. Oediger, K. Eiter and F. Möller, *Synthesis*, **1972**, 591–598; b) J. E. Taylor, S. D. Bull and J. M. J. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2109–2121.
- [48] J. E. Taylor, S. D. Bull, J. M. J. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2109–2121.
- [49] C. Ghobril, C. Sabot, C. Mioskowski and R. Baati, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 4104–4108.
- [50] M. Costa, G. P. Chiusoli and M. Rizzardi, *Chem. Commun.*, **1996**, 1699–1700.
- [51] A. Barbarini, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Mori, G. Sartori and R. Sartorio, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 2931–2934.
- [52] G. Barcelo, D. Grenouillat, J. P. Senet and G. Sennyey, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 1839–1848.
- [53] S. M. Ahmad, D. C. Braddock, G. Cansell, S. A. Hermitage, J. M. Redmond and A. J. P. White, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 5948–5952.
- [54] R. S. Grainger, N. E. Leadbeater, A. M. Pamies, *Catal. Commun.*, **2002**, *3*, 449–452.
- [55] P. Selig, A. Turočkin, W. Raven, *Synlett* **2013**, *24*, 2535–2539.
- [56] H. Xie, S. Zhang, H. Duan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2013–2015.
- [57] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, O. Scherr, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, *79*, 73–77.
- [58] Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, M. J. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1704–1712.
- [59] S. Li, Y. Lin, H. Xie, S. Zhang, J. Xu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 391–394.
- [60] J. Huang, A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 4027–4029.
- [61] S. Fang, Y. Lin, H. Zhang, K. Kamijima, *J. Power Sources* **2009**, *191*, 619–622.
- [62] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
- [63] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11–14.
- [64] S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089–1095.

- [65] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815–3824.
- [66] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013–1045.
- [67] 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.
- [68] S. Herres, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Crystallogr.* **2004**, *C60*, m659–m660.
- [69] S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. R. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8678–8682
- [70] O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83–108.
- [71] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154–3156.
- [72] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
- [73] V. Vitske, C. König, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [74] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593–1604.
- [75] 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.
- [76] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833–4845.
- [77] E. Bindewald, R. Lorenz, H.-J. Himmel, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [78] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302–1314.
- [79] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163–171.
- [80] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783–4789.
- [81] A. Peters, „Redoxaktive vierfach Guanidinyl-substituierte Aromaten: Synthese, Eigenschaften und Verwendung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen“, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2012**.
- [82] H. A. Staab, K. Elbl, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5719–5722.
- [83] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620–1631.
- [84] V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14108–14116.
- [85] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5288–5297.

- [86] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770–4782.
- [87] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4220–4233.
- [88] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7813–7821.
- [89] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695–704.
- [90] C. Trumm, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.
- [91] C. Trumm, „Guanidinofunktionalisierte Aromaten: Wechselbeziehungen zwischen Redox- und Koordinationschemie“, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2014**.
- [92] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [93] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45–87.
- [94] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951–4957.
- [95] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236.
- [96] H. Bock, P. Hänel, W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5115–5118.
- [97] T. Kitagawa, J. Toyoda, K. Nakasuji, H. Yamamoto, I. Murata, *Chemistry Letters* **1990**, 897–900.
- [98] N. D. Lang, P. M. Solomon, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1437–1440.
- [99] H. Wettach, S. S. Jester, A. Colsmann, U. Lemmer, N. Rehmann, K. Meerholz, S. Höger, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 691–700.
- [100] Thiessen, H. Wettach, K. Meerholz, F. Neese, S. Höger, D. Hertel, *Organic Electronics* **2012**, *13*, 71–83.
- [101] J. A. Rego, S. Kumar, H. Ringsdorf, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1402–1409.
- [102] S. Kumar, *Liquid Crystals* **2005**, *32*, 1089–1113.
- [103] I. Paraschiv, M. Giesbers, B. van Lagen, F. C. Grozema, R. D. Abellon, L. D. A. Siebbeles, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 968–974.
- [104] R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 343–354.
- [105] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141–143.

- [106] S. Sauer, N. Steinke, A. Baro, S. Laschat, F. Giesselmann, W. Kantlehner, *Chem. Mat.* **2008**, *20*, 1909–1915.
- [107] S. Gonell, M. Poyatos, E. Peris, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7147–7151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7009–7013.
- [108] a) M. Hmadeh, Z. Lu, Z. Liu, F. Gándara, H. Furukawa, S. Wan, V. Augustyn, R. Chang, L. Liao, F. Zhou, E. Perre, V. Ozolins, K. Suenaga, X. Duan, B. Dunn, Y. Yamamoto, O. Terasaki, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3511–3513; b) J. Cui, Z. Xu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3986–3988.
- [109] K. Li, Z. Xu, H. Xu, P. J. Carroll, J. C. Fettinger, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1032–1037.
- [110] K. Wallenfels, W. Draber, *Tetrahedron Lett.* **1959**, *10*, 24–25.
- [111] E. Winkelmann, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2427–2454.
- [112] K. Wallenfels, W. Draber, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, *667*, 55–71.
- [113] K. Ohno, W. Ishida, K. Kamata, K. Oda, M. Machida, *Heterocycles* **2003**, *59*, 317–322.
- [114] K. Wallenfels, W. Draber, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 1889–1912.
- [115] K. H. König, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 257–267.
- [116] G. Löber, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1966**, *231*, 123–134.
- [117] M. Trotta, A. Bozzi, D. Barisano, M. Della Monica, *J. Mol. Liq.* **1999**, *82*, 261–267.
- [118] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1194–1197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 714–717.
- [119] March's Advanced Organic Chemistry, 6th ed. **2007**, Wiley, 24–25.
- [120] G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2902–2921.
- [121] E. Bayer, G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1689–1703.
- [122] K. Wallenfels, W. Draber, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 313.
- [123] B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1523–1526.
- [124] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098–1100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1011–1013.
- [125] H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 271–274.
- [126] R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Kluttz, C.-Z. Xia, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 863–867; T. Yatabe, M. A. Harbison, J. D. Brand, M. Wagner, K. Müllen, P. Samori, J. P. Rabe, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1519–1525.
- [127] L. Chen, J. Kim, T. Ishizuka, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, H. Ihee, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7287–7292.
- [128] G. Evindar, R. A. Batey, *Org. Lett.* **2003**, *3*, 133–136.

- [129] E. Bayer, G. Häfeling, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1689–1703.
- [130] a) H. Hopff, A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 19–24; b) H. Hopff, A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 380–386; c) M. Trætterberg, P. Bakken, H. Hopf, T. Höpfner, *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 99–105; d) M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494–8500; e) A. Stanger, N. Ashkenazi, R. Boese, D. Bläser, P. Stellberg, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 208–211; f) S. Shinozaki, T. Hamura, Y. Ibusuki, K. Fujii, H. Uekusa, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3026–3029.
- [131] G. A. Bowmaker, B. J. Kennedy, J. C. Reid, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3968–3974.
- [132] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer 2.2*, University of Western Australia, Perth, 2010, <http://hirshfeldsurface.net>.
- [133] M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804–1813.
- [134] D. Emeljanenko, „*Chemie mit superbasischen Guanidin-Elektronendonoren: Zusammenspiel zwischen Säure-Base-, Redox- und Koordinationschemie*“, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- [135] A. Jesser, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1–17.
- [136] R. D. Pike, *Organometallics* **2012**, *31*, 7647–7660.
- [137] G. A. Bowmaker, C. Di Nicola, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5102–5115.
- [138] M. M. Melzer, S. Mossin, X. Dai, A. M. Bartell, P. Kapoor, K. Meyer, T. H. Warren, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 916–919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 904–907.
- [139] a) U. Ryde, M. H. M. Olsson, B. O. Ross, A. C. Borin, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 452–462; b) V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, W. A. Goodard III, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9559–9567.
- [140] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzels, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 305–310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 299–304.
- [141] Z. Xiao, P. S. Donnelly, M. Zimmermann, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4338–4347.
- [142] D. F. Evans, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 115; D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.

- [143] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815–816.
- [144] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39–40.
- [145] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5; P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1912**, *25*, 289; P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1913**, *28*, 218.
- [146] A. Pacault, *A. Rev. Sci.* **1946**, *84*, 1596.
- [147] P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *L. Compt. Rend.* **1951**, *233*, 1078.
- [148] R. R. Gupta (Ed.), *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, II/16, Diamagnetic Susceptibility*, **1986**, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [149] E. Bill, *JulX v.1.4.1 - Simulation of Molecular Magnetic Data*, Max-Planck Institut for Bioinorganic Chemistry, Mülheim/Ruhr.
- [150] <http://www.docstoc.com/docs/150651968/julX-Max-Planck-Gesellschaft>.
- [151] P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1942–1955.
- [152] A. Maronna, O. Hübner, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8958–8977.
- [153] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Comments Inorg. Chem.* **1980**, *20*, 27–56.
- [154] T. Glaser, M. Heidemeier, J. B. H. Strautmann, H. Bögge, A. Stammeler, E. Krickemeyer, R. Huenerbein, S. Grimme, E. Bothe, E. Bill, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9191–9206.
- [155] A. Bencini, D. Gatteschi, F. Totti, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10545–10551.
- [156] H. Fliegl, K. Fink, W. Klopfer, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Clérac, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3900–3909.
- [157] E. T. Spielberg, M. Fittipaldi, D. Geibig, D. Gaschetti, W. Plass, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 4269–4276.
- [158] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4175.
- [159] J. Pischel, „Über die schwingungsspektroskopische Untersuchung von Anregungen im mittleren und fernen Infrarot an Ober- und Grenzflächen metallischer Einkristalle“, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2014**.
- [160] Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken, K. Meerholz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4467–4471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4388–4392.
- [161] G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik* **1959**, *155*, 206–222.

- [162] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [163] M. P. Andersson, P. Uvdal, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2937–2941.
- [164] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442–2443.
- [165] D. S. Beck, A. Fuchs, T. Glaser, C. Lennartz, W. Kowalsky, A. Pucci, M. Kroeger, *Organic Electronics* **2012**, *13*, 1237–1244.
- [166] Khatkale, S. Murlidhar, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1851–1859.
- [167] G. S. Girolami, *J. Chem. Edu.* **1994**, *71*, 962.
- [168] S. L. Clegg, P. Brimblecombe, A. S. Wexler: *Densities of Pure Liquid Organic Compounds*. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/density/density.php>, Stand: Juli 2014.
- [169] P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, J. T. Yates Jr., *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85*, 206–240.
- [170] W. Gao, T. A. Baker, L. Zhou, D. S. Pinnaduwaage, E. Kaxiras, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3560–3565.
- [171] *Gaussian 09*, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT **2009**.
- [172] a) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [173] a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654; b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.

- [174] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 995–2001; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [175] A. Klamt, G. Schürmann. *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [176] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- [177] a) R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [178] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [179] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [180] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [181] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [182] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *University of Göttingen*, **1997**.
- [183] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *University of Göttingen*, **1997**.
- [184] L. Zsolnai, G. Huttner, XPMA, University of Heidelberg, **1994**; <http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/software/-software.html>.
- [185] R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Kluttz, C.-Z. Xia, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 863–867; T. Yatabe, M. A. Harbison, J. D. Brand, M. Wagner, K. Müllen, P. Samori, J. P. Rabe, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1519–1525.
- [186] L. Chen, J. Kim, T. Ishizuka, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, H. Ihee, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7287–7292.

Anhang

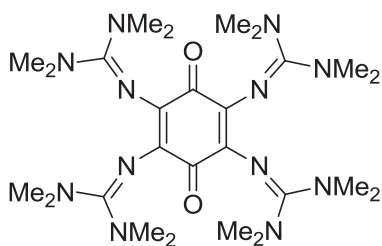
A. Verzeichnis der Abkürzungen und Konventionen

Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
abs.	absolut
Äq.	Äquivalente
bdmegb	1,2-Bis(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylguanidiny)l)benzol
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
btmgb	1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny)l)benzol
CELIV	<i>engl.: charge extraction by linearly increasing voltage</i>
CV	Zyklovoltammetrie (<i>engl.: cyclic voltammetry</i>)
δ	chemische Verschiebung im NMR [ppm]
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>engl.: density functional theory</i>)
DMAN	1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
dmeg	Dimethylethylguanidiny)l-Gruppe
DMF	Dimethylformamid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et ₂ O	Diethylether
exp.	experimentell
FAB	<i>engl.: fast atom bombardement</i>
<i>g</i>	<i>g</i> -Faktor
gef.	gefunden
GFA	Guanidiny)l-funktionalisierte Aromaten
Glg.	Gleichung
h	Stunde(n) (<i>engl.: hour(s)</i>)
hdmegt	2,3,6,7,10,11-Hexakis(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylguanidiny)l)- triphenylen
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	<i>engl.: highest occupied molecular orbital</i>

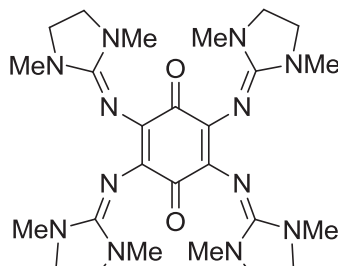
hppH	1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
HR	hochauflösend (<i>engl.: high resolution</i>)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
htmg	2,3,6,7,10,11-Hexakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)triphenylen
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
KZ	Koordinationszahl
λ	Wellenlänge in nm
LLCT	<i>engl.: ligand-to-ligand charge transfer</i>
LMCT	<i>engl.: ligand-to-metal charge transfer</i>
LUMO	<i>engl.: lowest unoccupied molecular orbital</i>
μ_B	Bohrsches Magneton
M	Molarität, mol/l
Me	Methyl
min	Minuten
MLCT	<i>engl.: metal-to-ligand charge transfer</i>
MOF	<i>engl.: metal organic framework</i>
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse pro Ladungseinheit
NEt ₃	Triethylamin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode, (<i>engl.: organic light emitting diode</i>)
PA	Protonenaffinität
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
SQUID	<i>engl.: superconducting quantum interference device</i>
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
tdmegb	1,2,4,5-Tetrakis(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidinyl)benzol
tdmegbc	2,3,5,6-Tetrakis(<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidinyl)- <i>p</i> -benzochinon
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TIP	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus, (<i>engl.: temperature independent paramagnetism</i>)

tmg	Tetramethylguanidiny1-Gruppe
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny1)benzol
ttmgbc	2,3,5,6-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny1)- <i>p</i> -benzochinon
ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny1)naphthalin
UV	ultraviolett
Vis	sichtbar (<i>engl.: visible</i>)
ZPVE	Nullpunktsschwingungsenergie, (<i>engl.: zero point vibrational energy</i>)

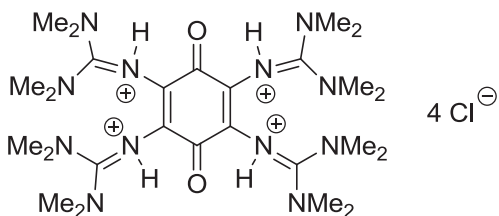
B. Übersicht der synthetisierten Verbindungen



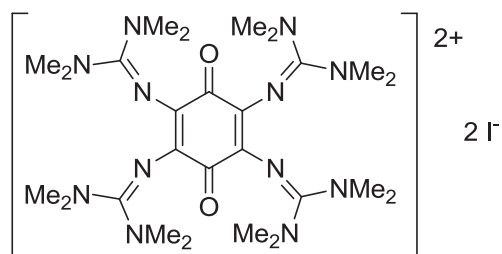
ttmgbc 1
 $C_{26}H_{48}N_{12}O_2$
 MW: 560.74



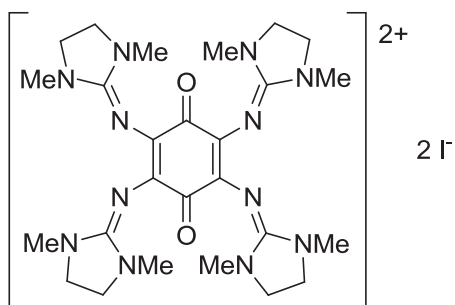
tdmegbc 2
 $C_{26}H_{40}N_{12}O_2$
 MW: 552.68



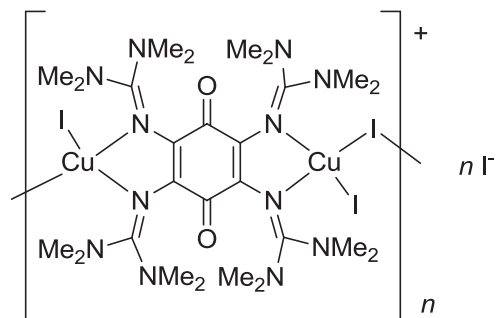
$[1H_4]Cl_4$
 $C_{26}H_{52}Cl_4N_{12}O_2$
 MW: 706.58



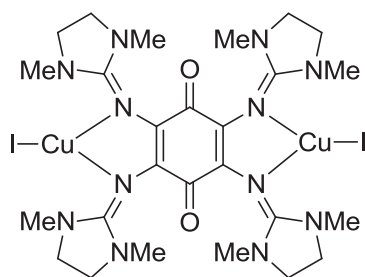
$[1]I_2$
 $C_{26}H_{48}I_2N_{12}O_2$
 MW: 814.55



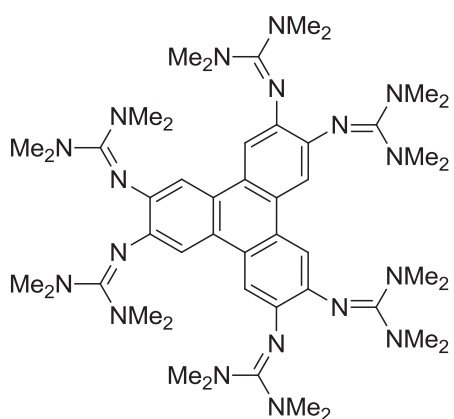
$[2]I_2$
 $C_{26}H_{40}I_2N_{12}O_2$
 MW: 806.49



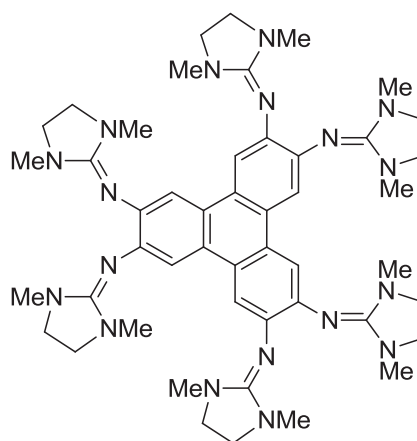
$[1(CuI)(CuI_2)]_n$
 $C_{26}H_{48}Cu_2I_4N_{12}O_2$
 MW: 1195.45



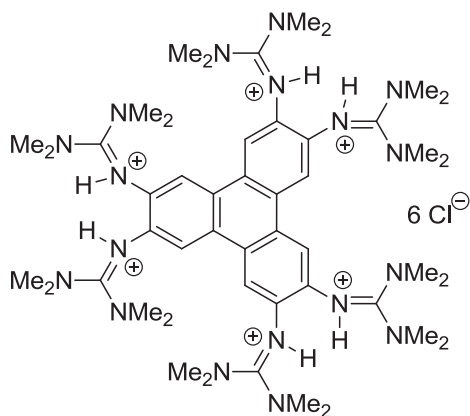
$[2(CuI)_2]$
 $C_{26}H_{40}Cu_2I_2N_{12}O_2$
 MW: 933.58



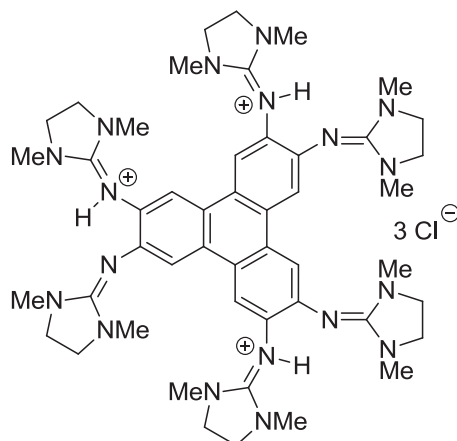
htmgt **3**
 $C_{48}H_{78}N_{18}$
 MW: 907.25



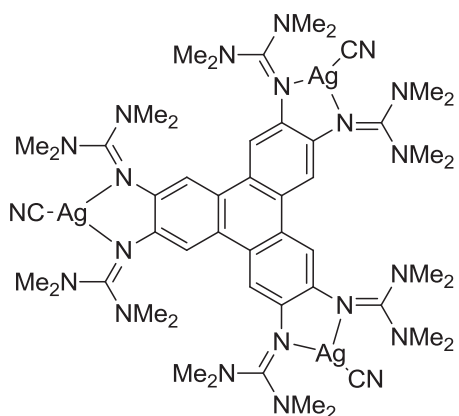
hdmegt **4**
 $C_{48}H_{66}N_{18}$
 MW: 895.16



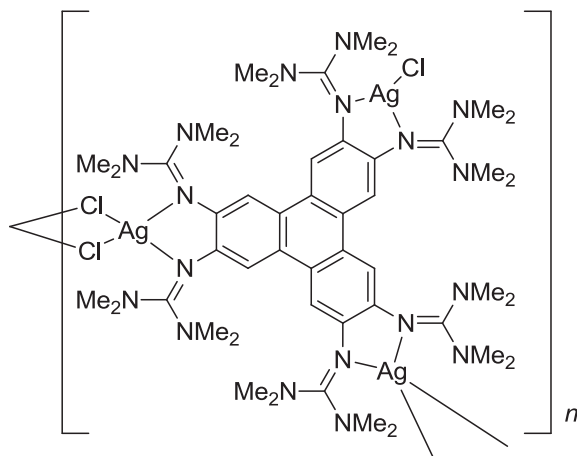
$[3H_6]Cl_6$
 $C_{48}H_{84}Cl_6N_{18}$
 MW: 1126.02



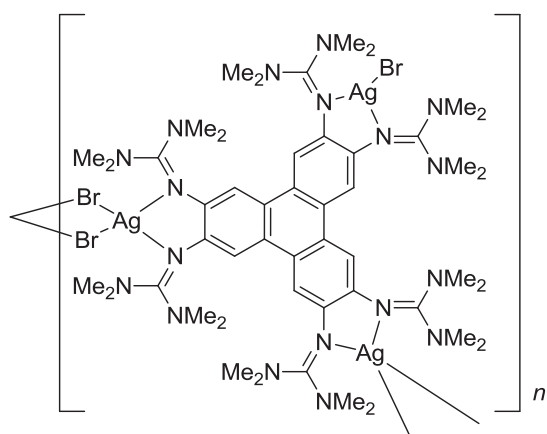
$[4H_3]Cl_3$
 $C_{48}H_{69}Cl_3N_{18}$
 MW: 1004.54



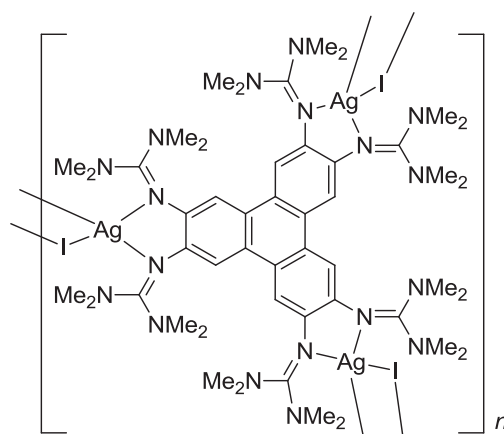
$[3(AgCN)_3]$
 $C_{51}H_{78}Ag_3N_{21}$
 MW: 1308.91



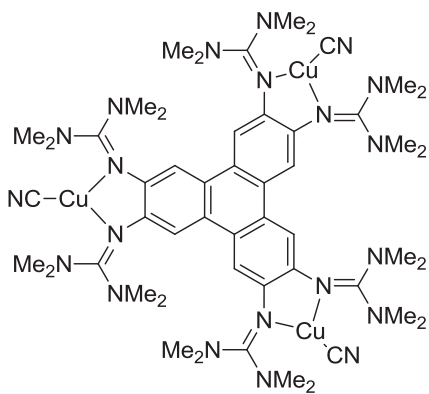
$[3(AgCl)_3]_n$
 $C_{48}H_{78}Ag_3Cl_3N_{18}$
 MW: 1337.22



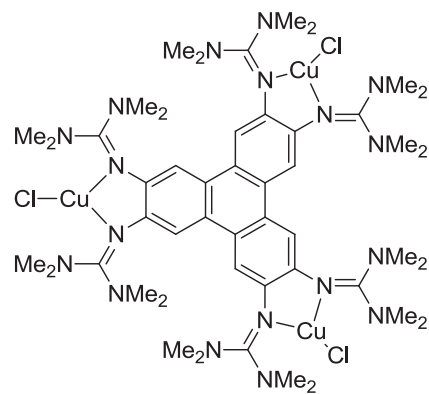
$[3(\text{AgBr})_3]_n$
 $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Ag}_3\text{Br}_3\text{N}_{18}$
 MW: 1470.57



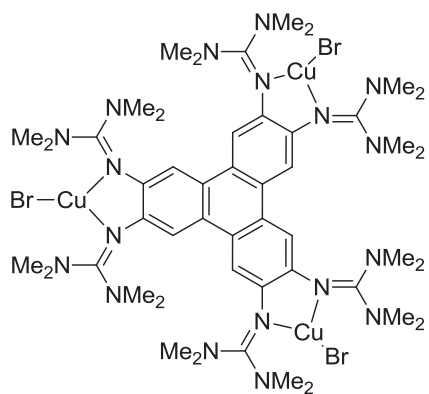
$[3(\text{AgI})_3]_n$
 $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Ag}_3\text{I}_3\text{N}_{18}$
 MW: 1611.57



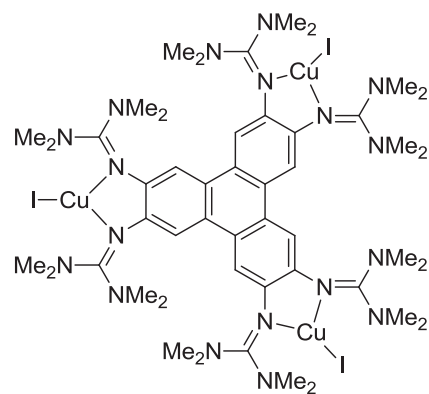
$[3(\text{CuCN})_3]$
 $\text{C}_{51}\text{H}_{78}\text{Cu}_3\text{N}_{21}$
 MW: 1175.94



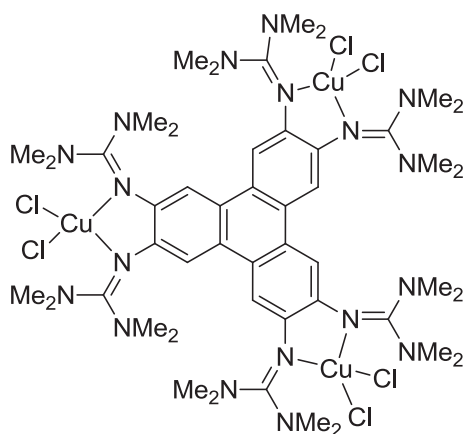
$[3(\text{CuCl})_3]$
 $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{N}_{18}$
 MW: 1204.25



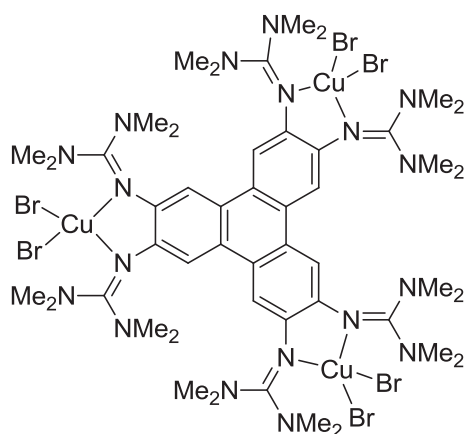
$[3(\text{CuBr})_3]$
 $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Cu}_3\text{Br}_3\text{N}_{18}$
 MW: 1337.60



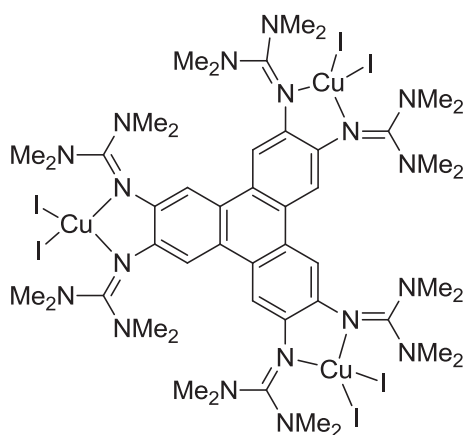
$[3(\text{CuI})_3]$
 $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Cu}_3\text{I}_3\text{N}_{18}$
 MW: 1478.60



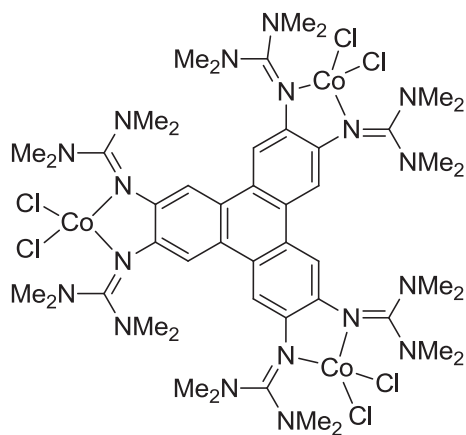
[3(CuCl₂)₃]
C₄₈H₇₈Cu₃Cl₆N₁₈
MW: 1310.61



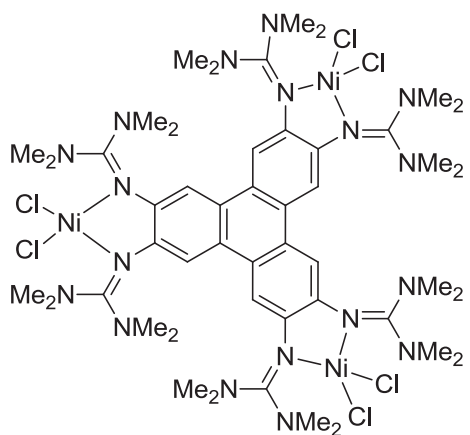
[3(CuBr₂)₃]
C₄₈H₇₈Cu₃Br₆N₁₈
MW: 1577.32



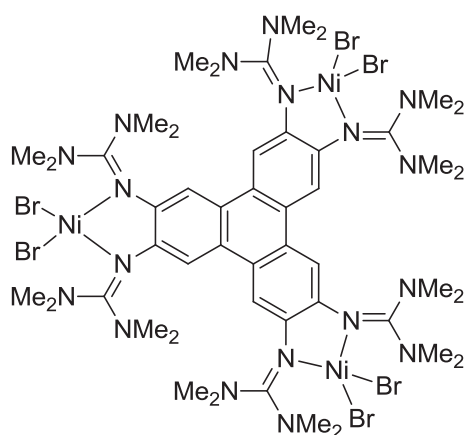
[3(CuI₂)₃]
C₄₈H₇₈Cu₃I₆N₁₈
MW: 1859.32



[3(CoCl₂)₃]
C₄₈H₇₈Co₃Cl₆N₁₈
MW: 1296.77



[3(NiCl₂)₃]
C₄₈H₇₈Ni₃Cl₆N₁₈
MW: 1296.05



[3(NiBr₂)₃]
C₄₈H₇₈Ni₃Br₆N₁₈
MW: 1562.76

C. Kristallographische Daten

Verbindung	1	2
Summenformel	C ₂₆ H ₄₈ N ₁₂ O ₂	C ₂₆ H ₄₀ N ₁₂ O ₂
Molmasse [g/mol]	560.74	552.67
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.35 x 0.32 x 0.25	0.50 x 0.40 x 0.40
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppen	C2/c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten		
a [Å]	24.037(5)	9.839(5)
b [Å]	12.855(3)	13.628(3)
c [Å]	10.874(2)	10.650(2)
α [°]	90.00(0)	90.00(0)
β [°]	113.58(3)	93.31(3)
γ [°]	90.00(0)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	3079.5(13)	1425.6(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Messbereich 2θ [°]	3.7 bis 64.1	4.9 bis 60.1
Indexbereich	-35 ≤ h ≤ 35 -18 ≤ k ≤ 19 -16 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13 -19 ≤ k ≤ 18 -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	10283	8134
Zahl der unabhängigen Reflexe	5331	4163
Zahl der verfeinerten Parameter	189	185
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.209	1.288
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.082	0.088
F ₀₀₀	1216	592
Goodness-of-fit F ²	1.037	1.062
Übereinstimmungsfaktoren		
R _I	0.056	0.046
wR ₂	0.171	0.132
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.47	0.32

Verbindung	[1H ₄]Cl ₄ ·10 H ₂ O	2-(β-Hydroxyethyl- amino)- <i>p</i> -benzochinon
Summenformel	C ₂₆ H ₇₂ Cl ₄ N ₁₂ O ₂	C ₁₀ H ₁₃ NO ₄
Molmasse [g/mol]	886.76	211.21
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.20 x 0.16 x 0.16	0.50 x 0.50 x 0.40
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppen	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten		
a [Å]	11.128(2)	8.498(2)
b [Å]	15.468(3)	12.451(3)
c [Å]	13.767(3)	8.999(2)
α [°]	90.00(0)	90.00(0)
β [°]	108.30(3)	93.14(3)
γ [°]	90.00(0)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	2249.8(9)	950.7(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Messbereich 2θ [°]	4.1 bis 55.0	5.8 bis 56.3
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 11
	-20 ≤ k ≤ 20	-16 ≤ h ≤ 16
	-17 ≤ l ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 11
Zahl der gemessenen Reflexe	10259	2546
Zahl der unabhängigen Reflexe	5145	2269
Zahl der verfeinerten Parameter	282	138
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.309	1.476
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.327	0.115
F ₀₀₀	952	448
Goodness-of-fit F ²	1.032	1.030
Übereinstimmungsfaktoren		
R _I	0.044	0.041
wR ₂	0.124	0.121
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.42	0.26

Verbindung	[1]I ₂ ·2 CH ₂ Cl ₂	[2]I ₂ ·2 CH ₃ CN
Summenformel	C ₂₈ H ₅₂ Cl ₄ I ₂ N ₁₂ O ₂	C ₃₀ H ₄₆ I ₂ N ₁₄ O ₂
Molmasse [g/mol]	984.42	888.61
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.20 x 0.20 x 0.12	0.70 x 0.50 x 0.50
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppen	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
a [Å]	9.734(2)	9.776(2)
b [Å]	10.415(2)	10.030(2)
c [Å]	10.673(2)	10.209(2)
α [°]	106.70(3)	90.82(3)
β [°]	91.28(3)	109.23(3)
γ [°]	100.37(3)	93.73(3)
Zellvolumen [Å ³]	1016.3(4)	942.5(3)
Formeleinheiten pro Zelle	1	1
Messbereich 2θ [°]	4.0 bis 58.0	5.8 bis 70.0
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 14	-15 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 16
Zahl der gemessenen Reflexe	9568	14600
Zahl der unabhängigen Reflexe	5317	8163
Zahl der verfeinerten Parameter	225	223
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.608	1.566
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.852	1.716
F ₀₀₀	494	446
Goodness-of-fit F ²	1.021	1.032
Übereinstimmungsfaktoren		
R ₁	0.039	0.037
wR ₂	0.085	0.100
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.56	1.27

Verbindung	$[\text{I}(\text{CuI})(\text{CuI}_2)\text{I}]_n \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{2}(\text{CuI})_2] \cdot 0.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{Cu}_2\text{I}_4\text{N}_{13}\text{O}_2$	$\text{C}_{26.75}\text{H}_{41.50}\text{Cu}_2\text{Cl}_{1.5}\text{I}_2\text{N}_{12}\text{O}_2$
Molmasse [g/mol]	1236.50	997.27
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.25 x 0.15 x 0.15	0.25 x 0.25 x 0.25
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppen	$P\bar{1}$	Cc
Gitterkonstanten		
a [Å]	13.057(3)	14.241(3)
b [Å]	13.461(3)	15.656(3)
c [Å]	13.699(3)	26.921(3)
α [°]	75.89(3)	90.00(0)
β [°]	74.74(3)	96.30(3)
γ [°]	89.67(3)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	2248.3(10)	3749.9(13)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Messbereich 2θ [°]	4.4 bis 55.1	3.9 bis 60.0
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 17$	$-19 \leq h \leq 20$ $-22 \leq k \leq 22$ $-23 \leq l \leq 23$
Zahl der gemessenen Reflexe	18829	10924
Zahl der unabhängigen Reflexe	10273	10729
Zahl der verfeinerten Parameter	459	433
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.826	1.766
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.732	2.930
F_{000}	1192	1966
Goodness-of-fit F^2	0.998	1.026
Übereinstimmungsfaktoren		
R_1	0.060	0.035
wR_2	0.166	0.089
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	1.46	1.11

Strukturdaten der Nebenprodukte bei der Synthese von **1**

Verbindung	(i)	(ii)
Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ N ₁₂ Na ₂ O ₁₂	C ₁₂ H ₂₂ N ₆ O ₆
Molmasse [g/mol]	734.63	346.36
Messtemperatur [K]	110	100
Wellenlänge [Å]	1.5418	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.10 x 0.10 x 0.10	0.20 x 0.15 x 0.10
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppen	P $\bar{1}$	C2/c
Gitterkonstanten		
a [Å]	5.054(1)	21.737(4)
b [Å]	12.384(2)	9.0940(18)
c [Å]	13.416(2)	8.7910(18)
α [°]	95.73(1)	90.00(0)
β [°]	99.02(1)	112.01(3)
γ [°]	99.02(1)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	812.4(2)	1611.1(6)
Formeleinheiten pro Zelle	1	2
Messbereich 2θ [°]	3.6 bis 71.6	4.0 bis 55.8
Indexbereich	-6 $\leq h \leq$ 6 -15 $\leq k \leq$ 15 -16 $\leq l \leq$ 16	-28 $\leq h \leq$ 28 -11 $\leq k \leq$ 11 -11 $\leq l \leq$ 11
Zahl der gemessenen Reflexe	14646	3817
Zahl der unabhängigen Reflexe	3092	1920
Zahl der verfeinerten Parameter	230	131
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.551	1.428
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.452	0.115
F ₀₀₀	398	736
Goodness-of-fit F ²	1.101	1.002
Übereinstimmungsfaktoren		
R _I	0.058	0.048
wR ₂	0.176	0.130
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.73	0.22

Strukturdaten des Nebenprodukts bei der $\text{ttmgb}(\text{OH})_2$ -Synthese

Verbindung	(iii)
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{Cl}_{12}\text{N}_{20}\text{O}_2\text{Sn}_2$
Molmasse [g/mol]	1588.13
Messtemperatur [K]	100
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.33 x 0.26 x 0.26
Kristallsystem	triklin
Raumgruppen	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	
a [Å]	11.322(2)
b [Å]	12.418(3)
c [Å]	13.868(3)
α [°]	71.90(3)
β [°]	72.29(3)
γ [°]	75.12(3)
Zellvolumen [Å ³]	1736.9(6)
Formeleinheiten pro Zelle	1
Messbereich 2θ [°]	4.3 bis 60.0
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 15$ $-17 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 19$
Zahl der gemessenen Reflexe	20836
Zahl der unabhängigen Reflexe	10111
Zahl der verfeinerten Parameter	375
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.518
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.230
F_{000}	808
Goodness-of-fit F^2	1.105
Übereinstimmungsfaktoren	
R_1	0.047
wR_2	0.120
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	1.62

Verbindung	4	$[4\text{H}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_{18}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{Cl}_3\text{N}_{19}\text{O}$
Molmasse [g/mol]	895.19	1063.63
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.40 x 0.35 x 0.35	0.40 x 0.35 x 0.20
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppen	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten		
a [Å]	14.456(3)	8.599(2)
b [Å]	14.472(3)	26.487(5)
c [Å]	14.563(3)	24.255(5)
α [°]	61.21(3)	90.00(0)
β [°]	61.02(3)	96.62(3)
γ [°]	60.84(3)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	2203.8(82)	5487.5(19)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Messbereich 2θ [°]	5.5 bis 55.0	4.6 bis 54.9
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$	$-11 \leq h \leq 11$
	$-18 \leq k \leq 18$	$-33 \leq k \leq 34$
	$-18 \leq l \leq 18$	$-31 \leq l \leq 31$
Zahl der gemessenen Reflexe	18845	24582
Zahl der unabhängigen Reflexe	9925	12516
Zahl der verfeinerten Parameter	626	686
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.349	1.287
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.086	0.223
F_{000}	960	2264
Goodness-of-fit F^2	1.048	1.094
Übereinstimmungsfaktoren		
R_1	0.156	0.047
wR_2	0.399	0.135
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.76	0.42

Verbindung	$[3\text{H}_6]\text{Cl}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{3}(\text{AgCN})_3] \cdot 1.15 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{94}\text{Cl}_6\text{N}_{18}\text{O}_5$	$\text{C}_{52.15}\text{H}_{80.30}\text{Ag}_3\text{Cl}_{2.30}\text{N}_{21}$
Molmasse [g/mol]	1216.11	1406.62
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.22 x 0.20 x 0.20
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppen	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten		
a [Å]	16.938(3)	17.508(4)
b [Å]	12.940(3)	17.583(4)
c [Å]	30.764(6)	25.244(5)
α [°]	90.00(0)	79.13(3)
β [°]	90.87(3)	73.60(3)
γ [°]	90.00(0)	60.14(3)
Zellvolumen [Å ³]	6742(2)	6455(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Messbereich 2θ [°]	4.0 bis 55.2	1.7 bis 55.1
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-16 \leq k \leq 16$ $-39 \leq l \leq 39$	$-22 \leq h \leq 22$ $-21 \leq k \leq 22$ $-32 \leq l \leq 32$
Zahl der gemessenen Reflexe	117363	56287
Zahl der unabhängigen Reflexe	15489	29645
Zahl der verfeinerten Parameter	750	1480
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.198	1.447
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.308	1.047
F_{000}	2600	2881
Goodness-of-fit F^2	1.032	1.047
Übereinstimmungsfaktoren		
R_1	0.050	0.068
wR_2	0.134	0.178
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.82	3.47

Verbindung	$[3(\text{AgCl})_3]_n$	$[3(\text{AgBr})_3]_n$ $\cdot 1.75 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Ag}_3\text{Cl}_3\text{N}_{18}$	$\text{C}_{49.75}\text{H}_{81.50}\text{Ag}_3\text{Br}_3\text{Cl}_{3.50}\text{N}_{18}$
Molmasse [g/mol]	1337.24	1619.24
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.40 x 0.30 x 0.30	0.30 x 0.28 x 0.25
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppen	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten		
a [Å]	13.099(3)	13.158(3)
b [Å]	17.406(4)	18.088(4)
c [Å]	17.403(4)	28.453(6)
α [°]	61.82(3)	90.00(0)
β [°]	71.91(3)	96.22(3)
γ [°]	74.91(3)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	3293.8(11)	6732(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Messbereich 2θ [°]	4.5 bis 55.0	4.2 bis 57.4
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-22 \leq k \leq 22$ $-22 \leq l \leq 22$	$-17 \leq h \leq 17$ $-24 \leq k \leq 24$ $-38 \leq l \leq 38$
Zahl der gemessenen Reflexe	27392	34711
Zahl der unabhängigen Reflexe	14858	17371
Zahl der verfeinerten Parameter	737	781
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.348	1.598
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.048	2.830
F_{000}	1368	3246
Goodness-of-fit F^2	1.052	1.096
Übereinstimmungsfaktoren		
R_1	0.086	0.052
wR_2	0.223	0.151
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	3.15	1.81

Verbindung	$[3(\text{AgI})_3]_n$	$[\text{3}(\text{CuCN})_3]$ $\cdot 2.3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Ag}_3\text{I}_3\text{N}_{18}$	$\text{C}_{53.3}\text{H}_{82.6}\text{Cl}_{4.6}\text{Cu}_3\text{N}_{21}\text{O}_{0.4}$
Molmasse [g/mol]	1611.59	1377.69
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.25 x 0.20 x 0.20	0.35 x 0.20 x 0.15
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppen	I2/m	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
a [Å]	14.8912(1)	15.275(3)
b [Å]	29.8096(3)	15.419(3)
c [Å]	18.5920(2)	17.478(4)
α [°]	90.00(0)	104.69(3)
β [°]	94.588(1)	108.99(3)
γ [°]	90.00(0)	109.05(3)
Zellvolumen [Å ³]	8226.6(2)	3368.1(12)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Messbereich 2θ [°]	6.5 bis 50.2	4.3 bis 58.2
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-35 \leq k \leq 35$ $-22 \leq l \leq 22$	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 21$ $-23 \leq l \leq 23$
Zahl der gemessenen Reflexe	116949	33156
Zahl der unabhängigen Reflexe	7491	17928
Zahl der verfeinerten Parameter	368	790
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.301	1.358
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.868	1.173
F_{000}	2168	1436
Goodness-of-fit F^2	1.065	1.022
Übereinstimmungsfaktoren		
R_1	0.076	0.055
wR_2	0.239	0.162
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	2.21	1.96

Verbindung	[3(CuCl) ₃] ·1.7 CH ₂ Cl ₂	[3(CuBr) ₃] ·2.8 CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C _{49.7} H _{81.4} Cl _{6.4} Cu ₃ N ₁₈	C _{50.8} H _{83.6} Br ₃ Cl _{5.6} Cu ₃ N ₁₈
Molmasse [g/mol]	1348.63	1575.43
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.40 x 0.30 x 0.22	0.35 x 0.30 x 0.28
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppen	C2/c	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
a [Å]	30.408(6)	15.234(3)
b [Å]	17.433(4)	15.525(3)
c [Å]	29.641(6)	17.541(4)
α [°]	90.00(0)	109.20(3)
β [°]	120.29(3)	104.86(3)
γ [°]	90.00(0)	109.32(3)
Zellvolumen [Å ³]	13568(5)	3372.3(12)
Formeleinheiten pro Zelle	8	2
Messbereich 2θ [°]	4.7 bis 55.1	5.0 bis 55.2
Indexbereich	-39 \leq h \leq 39 -22 \leq k \leq 22 -38 \leq l \leq 38	-19 \leq h \leq 19 -20 \leq k \leq 20 -22 \leq l \leq 22
Zahl der gemessenen Reflexe	15539	27739
Zahl der unabhängigen Reflexe	15539	15189
Zahl der verfeinerten Parameter	736	754
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.320	1.552
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.230	2.985
F ₀₀₀	5611	1603
Goodness-of-fit F ²	1.096	1.049
Übereinstimmungsfaktoren		
R ₁	0.057	0.070
wR ₂	0.185	0.203
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	1.90	2.94

Verbindung	[3(CuCl ₂) ₃] ·3 CH ₂ Cl ₂	[3(CuI ₂) ₃] ·0.8 CH ₂ Cl ₂ ·4.45 CHCl ₃
Summenformel	C ₅₁ H ₈₄ Cl ₁₂ Cu ₃ N ₁₈	C _{53.25} H _{84.05} Cl _{14.95} Cu ₃ I ₆ N ₁₈
Molmasse [g/mol]	1565.38	2458.43
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.50 x 0.50 x 0.45	0.30 x 0.20 x 0.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppen	C2/c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten		
a [Å]	28.949(6)	28.958(6)
b [Å]	17.537(4)	17.326(4)
c [Å]	15.714(3)	20.477(4)
α [°]	90.00(0)	90.00(0)
β [°]	96.85(3)	107.67(3)
γ [°]	90.00(0)	90.00(0)
Zellvolumen [Å ³]	7921(3)	9789(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Messbereich 2θ [°]	5.3 bis 55.0	1.5 bis 55.4
Indexbereich	-37 ≤ h ≤ 37 -22 ≤ k ≤ 22 -20 ≤ l ≤ 20	-37 ≤ h ≤ 37 -22 ≤ k ≤ 22 -26 ≤ l ≤ 26
Zahl der gemessenen Reflexe	17404	155781
Zahl der unabhängigen Reflexe	8979	22583
Zahl der verfeinerten Parameter	405	916
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.313	1.668
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.246	2.986
F ₀₀₀	3228	4755
Goodness-of-fit F ²	1.058	1.047
Übereinstimmungsfaktoren		
R _I	0.063	0.061
wR ₂	0.191	0.191
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	2.00	3.94

Verbindung	[3(CoCl ₂) ₃] ·2.6 CH ₂ Cl ₂	[3(NiCl ₂) ₃] ·4 CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C _{50.6} H _{83.2} Cl _{11.2} Co ₃ N ₁₈	C ₅₂ H ₈₆ Cl ₁₄ N ₁₈ Ni ₃
Molmasse [g/mol]	1517.58	1635.82
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.60 x 0.40 x 0.35	0.40 x 0.30 x 0.30
Kristallsystem	trikin	trikin
Raumgruppen	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
a [Å]	16.346(3)	1623.4(3)
b [Å]	17.176(3)	1732.5(4)
c [Å]	17.458(4)	1743.0(4)
α [°]	92.82(3)	93.05(3)
β [°]	107.05(3)	106.58(3)
γ [°]	117.15(3)	117.31(3)
Zellvolumen [Å ³]	4072.0(14)	4076.10(14)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Messbereich 2θ [°]	4.7 bis 55.2	4.1 bis 57.0
Indexbereich	-20 \leq h \leq 21 -22 \leq k \leq 22 -22 \leq l \leq 22	-21 \leq h \leq 21 -23 \leq k \leq 23 -23 \leq l \leq 23
Zahl der gemessenen Reflexe	67261	69667
Zahl der unabhängigen Reflexe	18530	20626
Zahl der verfeinerten Parameter	782	808
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.238	1.333
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.012	1.188
F ₀₀₀	1568	1692
Goodness-of-fit F ²	1.438	1.022
Übereinstimmungsfaktoren		
R _I	0.132	0.092
wR ₂	0.351	0.286
maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	3.60	3.29

D. Einzelheiten zu den TD-DFT-Rechnungen

i. Ausgewählte berechnete Übergänge von [3(CuI)₃] (B3LYP/def2-SV(P)).

λ / nm	Oscillator strength	beteiligte MOs	Beteiligung / %
456	0.00229	327 → 328*	47.5
		326 → 329	38.8
453	0.00173	325 → 329	43.6
432	0.02944	325 → 329	34.6
432	0.02954	325 → 328	43.3
380	0.24548	324 → 329	27.6
		323 → 328	27.6
380	0.25333	323 → 329	28.2
		324 → 328	27.3
344	0.44201	320 → 328	22.3
		321 → 329	21.4
343	0.43983	320 → 329	21.8
		321 → 328	21.4

* = HOMO → LUMO-Übergang

Die Darstellung des simulierten Absorptionsspektrums und der an den Übergängen beteiligten Orbitale befindet sich in Kapitel 3.2.5.2 (Abbildung 3.2.29 und Abbildung 3.2.30).

ii. Ausgewählte berechnete Übergänge von $[3(\text{CuL}_2)_3]$

mit $M = 2$, *broken-symmetry*-Konfiguration (B3LYP/def2-SV(P)).

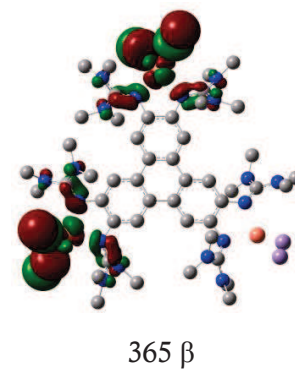
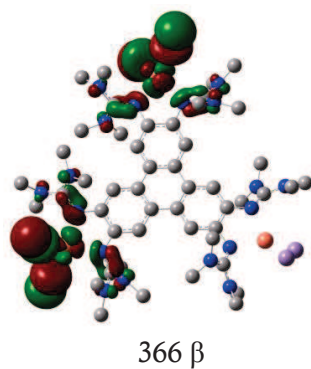
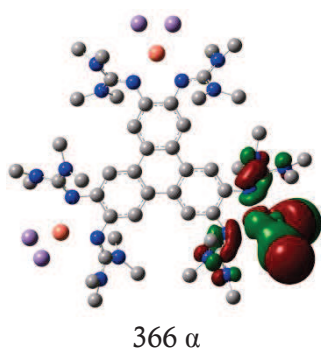
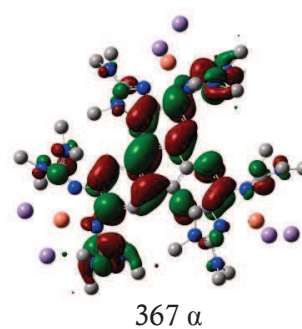
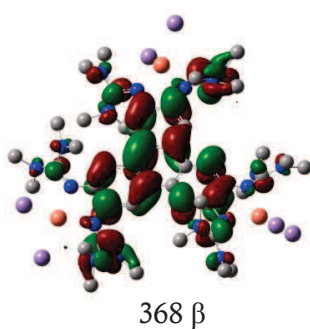
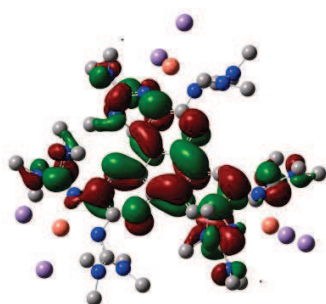
λ / nm	Oscillator strength	beteiligte MOs	Beteiligung / %
1980	0.00080	361 β \rightarrow 365 β	12.5
		361 β \rightarrow 366 β	8.8
1977	0.00083	363 α \rightarrow 366 α	31.1
		357 α \rightarrow 366 α	15.5
1975	0.00040	361 β \rightarrow 366 β	13.0
		361 β \rightarrow 365 β	8.3
1384	0.01455	365 α \rightarrow 366 α	19.5
		363 α \rightarrow 366 α	18.4
1383	0.01455	363 β \rightarrow 365 β	20.1
		362 β \rightarrow 366 β	17.4
833	0.00376	333 α \rightarrow 366 α	24.9
		344 α \rightarrow 366 α	20.9
698	0.01904	347 β \rightarrow 365 β	21.4
		346 β \rightarrow 366 β	16.9
651	0.02565	350 α \rightarrow 366 α	12.8
		329 α \rightarrow 366 α	12.7
543	0.00930	319 β \rightarrow 365 β	13.8
		319 β \rightarrow 366 β	11.8
468	0.04611	344 β \rightarrow 365 β	46.6
436	0.06424	347 β \rightarrow 365 β	27.0
420	0.09128	354 β \rightarrow 366 β	10.2
		324 β \rightarrow 365 β	9.9
391	0.03771	365 α \rightarrow 368 α	20.8
		363 β \rightarrow 368 β	18.2
		364 α \rightarrow 367 α	18.1

Die Darstellung des simulierten Absorptionsspektrums und einiger weniger an den Übergängen beteiligten Orbitale befindet sich in Kapitel 3.2.5.3 (Abbildung 3.2.39).

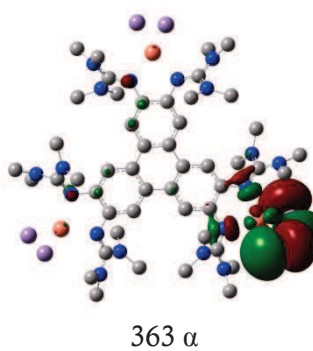
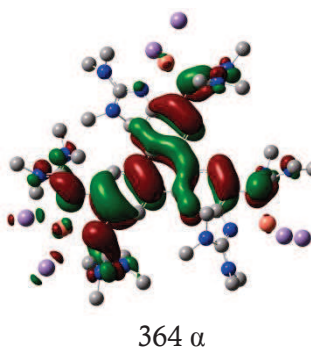
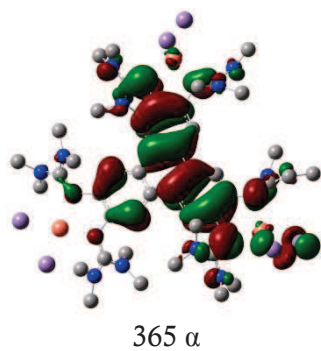
iii. Visualisierung beteiligten Spinorbitale

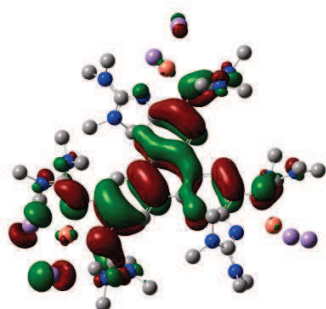
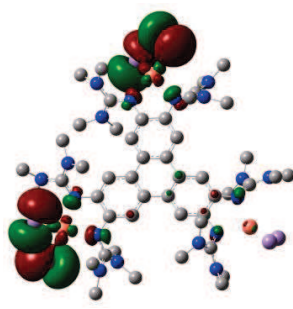
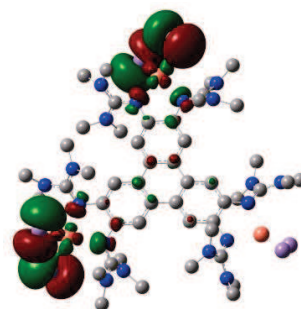
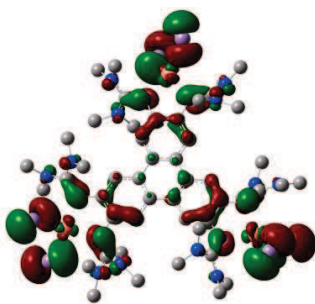
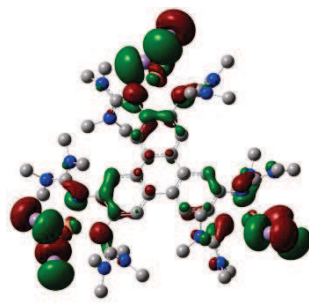
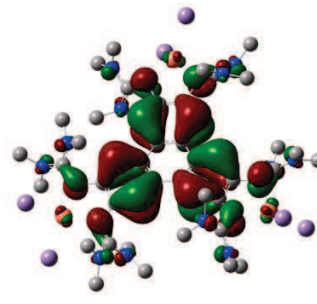
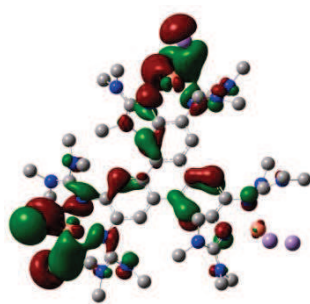
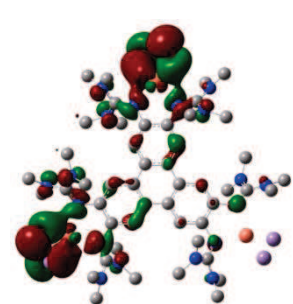
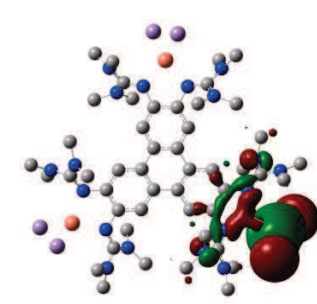
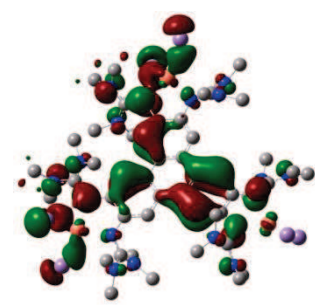
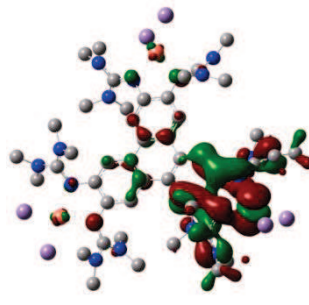
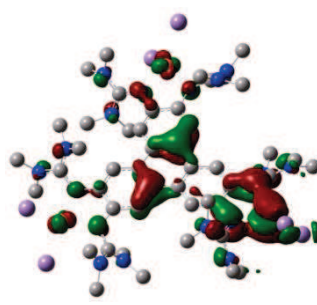
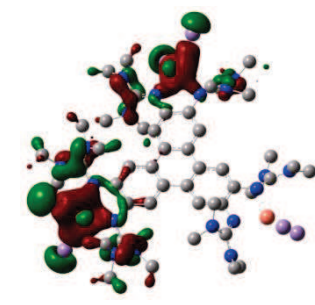
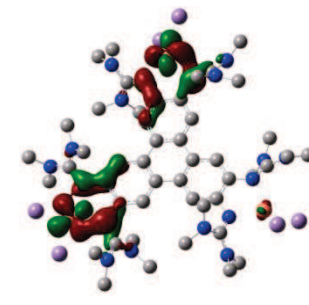
[3(CuI₂)₃] mit M = 2, *broken-symmetry*-Konfiguration (B3LYP/def2-SV(P)).

Unbesetzte Orbitale:



Besetzte Orbitale:



363 α 362 β 361 β 357 α 354 β 350 α 347 β 346 β 344 α 344 β 333 α 329 α 324 β 319 β

E. Bestimmung der Kopplungskonstante J aus den DFT-Rechnungen

Die Bestimmung der magnetischen Kopplungskonstante der Komplexe $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ und $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ wurde auf der Basis der erhaltenen Energien aus den DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-SV(P)) durchgeführt. Hierfür wurde der Ising-Hamilton-Operator betrachtet:^[156,157]

$$\hat{H}_{\text{Ising}} = -2 \sum_{i < j}^N J_{ij} \hat{S}_{z,i} \cdot \hat{S}_{z,j}$$

Verglichen mit dem HDV-Hamilton-Operator wurde hier anstelle des Spin-Operators $\hat{\mathbf{S}}_i$ dessen z-Komponente $\hat{S}_{z,i}$ verwendet. Unter Annahme der Orthogonalität sind sowohl die *high-spin*-Konfiguration φ^{HS} als auch die *broken-symmetry*-Konfigurationen φ^{BS} Eigenfunktionen des Ising-Hamilton-Operators.

Mit
$$\hat{S}_{z,i} |\phi^{\text{BS}}\rangle = \pm S_i |\phi^{\text{BS}}\rangle$$

können die Eigenwerte des Ising-Hamiltonians
$$\hat{H}_{\text{Ising}} |\phi^{\text{BS}}\rangle = \pm E^{\text{BS}} |\phi^{\text{BS}}\rangle$$

aus den J_{ij} -Werten berechnet werden.

Vier verschiedene Spin-Zustände werden betrachtet:

	S_1	S_2	S_3
φ_1^{HS}	α	α	α
φ_2^{BS}	α	α	β
φ_3^{BS}	α	β	α
φ_4^{BS}	β	α	α

Ihre Eigenwerte bzgl. J_{ij} lauten:

$$E_1^{\text{HS}} = -2 \left[\frac{1}{4} J_{12} + \frac{1}{4} J_{23} + \frac{1}{4} J_{13} \right] = -\frac{1}{2} J_{12} - \frac{1}{2} J_{23} - \frac{1}{2} J_{13}$$

$$E_2^{\text{BS}} = -2 \left[\frac{1}{4} J_{12} - \frac{1}{4} J_{23} - \frac{1}{4} J_{13} \right] = -\frac{1}{2} J_{12} + \frac{1}{2} J_{23} + \frac{1}{2} J_{13}$$

$$E_3^{\text{BS}} = -2 \left[-\frac{1}{4} J_{12} - \frac{1}{4} J_{23} + \frac{1}{4} J_{13} \right] = +\frac{1}{2} J_{12} + \frac{1}{2} J_{23} - \frac{1}{2} J_{13}$$

$$E_4^{\text{BS}} = -2 \left[-\frac{1}{4} J_{12} + \frac{1}{4} J_{23} - \frac{1}{4} J_{13} \right] = +\frac{1}{2} J_{12} - \frac{1}{2} J_{23} + \frac{1}{2} J_{13}$$

Unter der vereinfachten Annahme, dass

$$J_{12} = J_{23} = J_{13} = J$$

ergibt sich:

$$E_1^{\text{HS}} = -\frac{3}{2} J$$

$$E_2^{\text{BS}} = E_3^{\text{BS}} = E_4^{\text{BS}} = \frac{1}{2} J.$$

Daraus folgt $E^{\text{HS}} - E^{\text{BS}} = -\frac{3}{2} J - \frac{1}{2} J = -2J$ bzw. $E^{\text{BS}} - E^{\text{HS}} = 2 J$

Für $[\mathbf{3}(\text{CuCl}_2)_3]$ resultiert daraus mit

$$E^{\text{HS}} = -10538.58267012144 \text{ H und}$$

$$E^{\text{BS}} = -10538.58267087008 \text{ H}$$

eine Kopplung von $J = -0.16 \text{ cm}^{-1}$.

Für $[\mathbf{3}(\text{CuI}_2)_3]$ resultiert mit

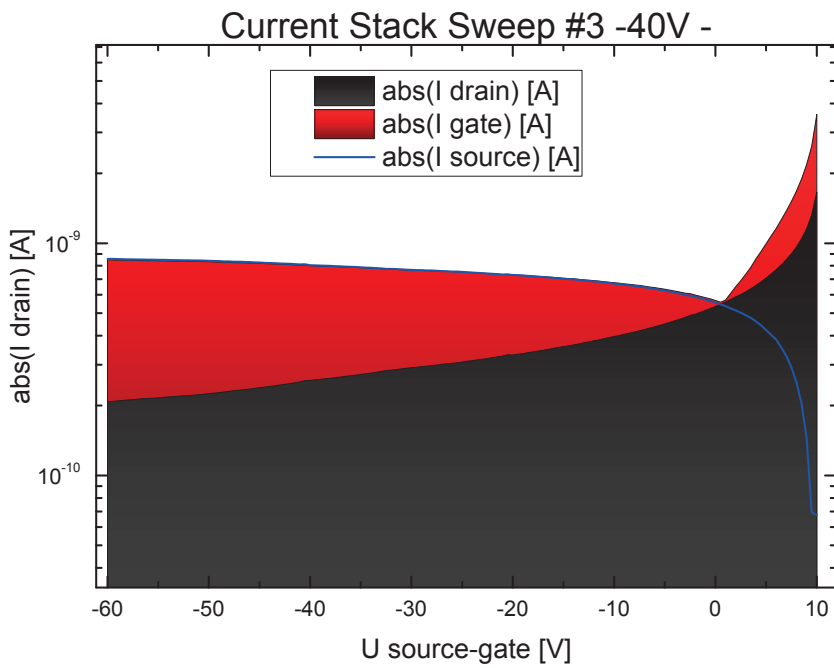
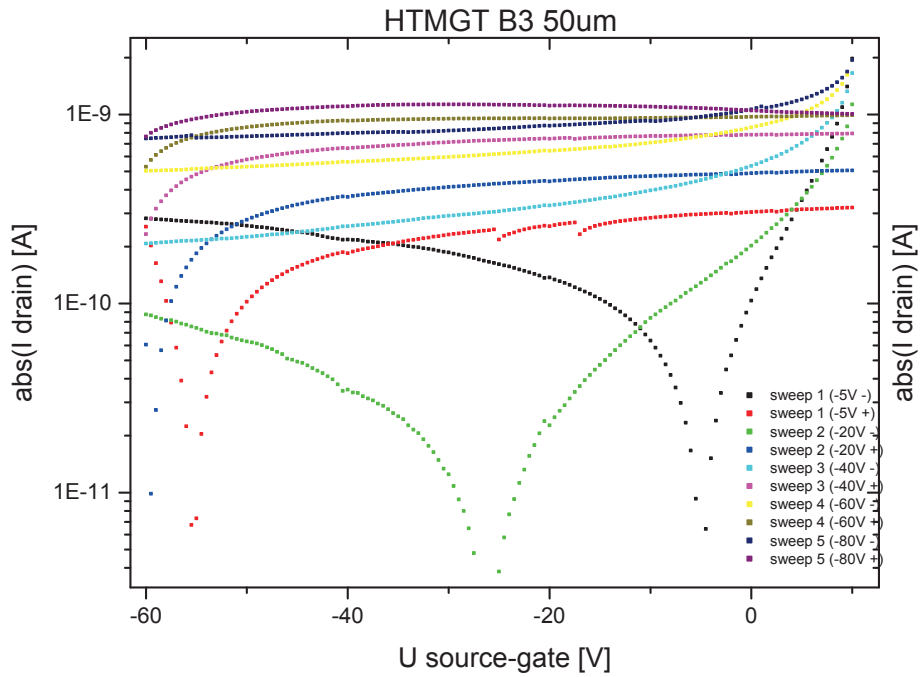
$$E^{\text{HS}} = -9564.77933026398 \text{ H und}$$

$$E^{\text{BS}} = -9564.77933071042 \text{ H}$$

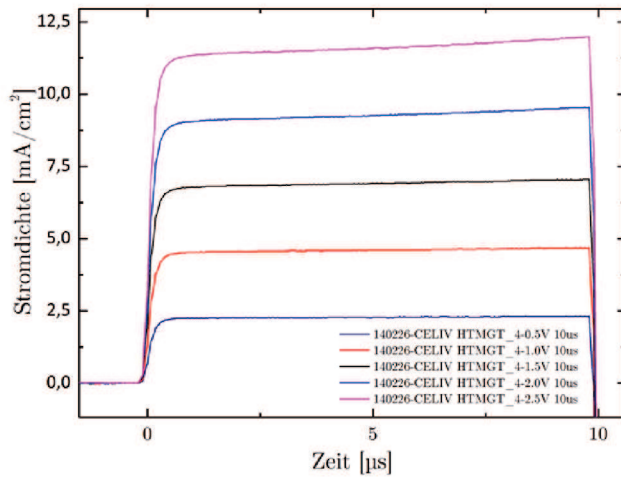
eine Kopplung von $J = -0.05 \text{ cm}^{-1}$.

F. OFETs und Dioden

- OFETs: ($V_{SD} = \text{const.}$)



- Dioden: CELIV-Messungen



Dark-CELIV

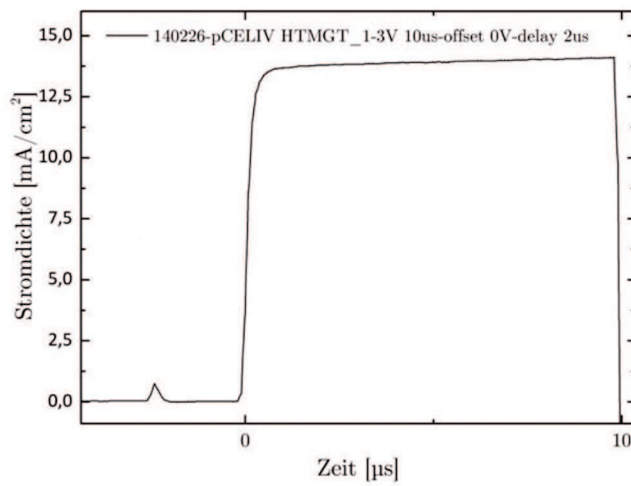
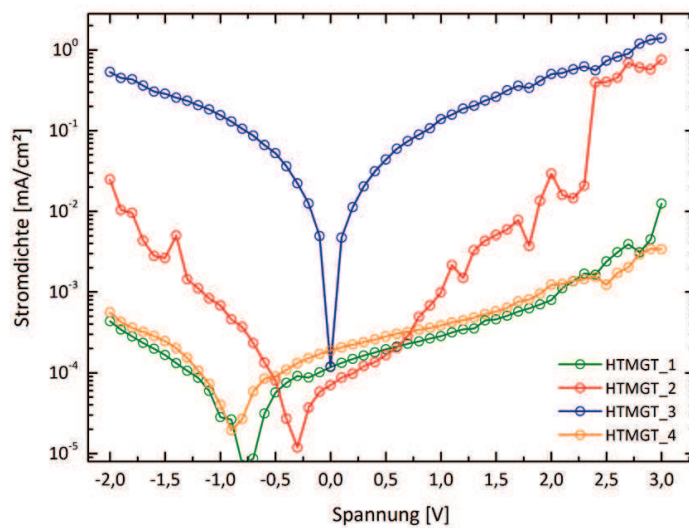


Photo-CELIV (Laser 355 nm)



IV-Kennlinien

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen

- *Trinuclear Complexes and Coordination Polymers of a New Redox-active Guanidino-Functionalized Aromatic Compound (GFA) with Triphenylene Core*
A. Lebkücher, Christoph Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, **2014**, zur Veröffentlichung eingereicht.
- *Synthesis of Redox-Active Guanidine Ligands with Pyridine and p-Benzoquinone Backbones*
S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833-4845.
- *A Fluorescent Blue Phosphazene Dye: Synthesis, Structure and Optical Properties of 1,6-Bis(Dimethylamino)-2,5,7,10-Tetraazo-1,6 λ^5 -Diphosphapyrene*
A. Lebkücher, A. Rybina, D.-P. Herten, O. Hübner, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **2011**, 637, 547-555.
- *Reactions between Boron and Magnesium Halides and the Bicyclic Guanidine hppH (1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine): Guanidines with New Structural Motifs*
O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 543-550.

Poster

- *Der erste GFA-6 Hexakis(tetramethylguanidinyl)triphenylen: Elektronische und koordinative Eigenschaften*
A. Lebkücher, E. Kaifer, H.-J. Himmel, Koordinationschemietreffen 2013, Bayreuth.
- *Steuerung der Eigenschaften von redoxaktiven Guanidinliganden durch Variation des π -Systems*
A. Lebkücher, E. Kaifer, H.-J. Himmel, Wöhler-Tagung 2012, Göttingen.

Danksagung

Es ist soweit: Eine lange, aber auch schöne Zeit an der Universität neigt sich dem Ende zu. Daher möchte ich mich bei all jenen, die mich auf dem Weg vom Studium bis hin zu meiner Promotion begleitet und unterstützt haben, bedanken.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für das interessante und herausfordernde Thema meiner Dissertation danken, für seine stete Unterstützung und motivierende Betreuung sowie die immer gewährte Freiheit bei der Ausführung dieser Arbeit.

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

Ich danke Prof. Dr. Markus Enders und Beate Termin für die Messung der NMR-Spektren. Danke auch an die Mitarbeiter der Massen- und Elementaranalysenabteilung. Heidrun Haungs und Prof. Dr. Hubert Wadepohl möchte ich für das Messen und Lösen einiger Kristallstrukturen danken. Dem Werkstättenteam und den Glasbläsern danke ich für die Ausführung mancher noch so kurioser Aufträge (und die Verleihung der goldenen Kundenkarte).

Martin Dörner danke ich für die Versorgung mit Chemikalien, Cyanobärchen und Schokolade sowie für seine Freundschaft.

Marius Kuhn danke ich für die Thermogravimetriemessungen, Gang Zhang und Sven Elbert für die Messungen der Adsorptions- und Desorptionsisothermen.

Vielen Dank an die Physiker im KIP und InnovationLab für die Präparation und Untersuchung der OFETs und Dioden sowie für die Oberflächenuntersuchungen.

Ein besonderer Dank gilt hierbei Jan für die tolle Zusammenarbeit, seine geduldigen und ausführlichen Antworten auf jede noch so dumme physikalische Frage und die von ihm investierte Zeit am iL. Das „über den chemischen Tellerrand-Schauen“ hat viel Spaß gemacht!

Herzlichen Dank an alle ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises für die herzliche Aufnahme, die gute Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft bei diversen Problemen und vor allem für die lustigen Stunden im Labor und danach bei Grillabenden, Kino, sportlichen Aktivitäten und FABs.

Danke dem „Team X-Ray“: Ute, Matze und Lizzy für die Einführung in die Kristallographie und das Arbeiten am Diffraktometer, Lizzy für die Hilfe beim Strukturlösen,

Ute, Hendrik und Jana für die vielen gemeinsamen Stunden im Diffraum mit Problemkristallen, NaCl oder Glas.

Olaf, Arne und Alex danke ich für ihre Hilfe bei Computerproblemen, vor allem für die Unterstützung bei den quantenchemischen Rechnungen und die geduldige Beantwortung meiner Fragen. Danke an David, Christoph und Christine für die Hilfe mit den SQUID-Messungen. Ich danke Simone L. für das Ausleihen von Chemikalien und Lösungsmitteln sowie die großartige Unterstützung bei der Ligand- und Komplexsynthese in der Endphase dieser Arbeit. Auch Ute und Petra danke ich für ihr offenes Ohr bei allen labortechnischen Problemen. Vielen Dank an Thomas für das Messen der Massenspektren, die Fußballgespräche und das Trainieren unserer Mädelsmannschaft. Ein besonderes Dankeschön gebührt Karin, der guten Seele des AKs, für ihre herzliche Art und die Unterstützung bei allen organisatorischen Problemen. Meinen Forschungspraktikanten Christoph und Pi danke ich für ihren Einsatz im Labor und am PC.

Vielen Dank an Simone, Christine, David, Roxi und Jan für das schnelle und kompetente Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Mädels Simone, Alex, Caro, Lena und Uli danke ich für ihre Freundschaft und die vielen schönen gemeinsamen Erlebnisse während des Studiums. Simone, Lydia, Elvira und Christine danke ich dafür, dass sie mich gerade in stressigen Zeiten ertragen mussten und immer wieder aufgebaut haben. Elvi danke ich zudem für die tolle Atmosphäre im Labor und die lustigen Diskussionen über die Magie der Chemie. Ein besonderer Dank geht außerdem an die Bohnanza- und Theaterrunde. Freunde sind wie Sterne: Du kannst sie nicht immer sehen, aber sie sind immer da. Danke an Lena, Caro, Kerstin, Vika und Jeanette, dass unsere Freundschaft trotz der räumlichen Distanz immer noch fortbesteht.

Das Beste kommt zum Schluss: Meiner Familie, die immer für mich da war und der diese Arbeit gewidmet ist, möchte ich besonders danken. Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir diese Ausbildung ermöglicht haben und mir immer vollstes Vertrauen und Unterstützung auf meinem Weg entgegengebracht haben. Meiner Schwester Katharina danke ich für die Ablenkungen und steten Erinnerungen, dass es auch ein Leben abseits der Chemie gibt.

Mein größter Dank gilt Stefan. Dafür, dass Du in den letzten zehn Jahren für mich da warst und mir bedingungslosen Rückhalt gegeben hast, wenn ich ihn brauchte. Für Dein unendliches Verständnis und Dein Talent meine Stimmung zu heben sowie dafür, dass ich mit Dir Pferde stehlen und so viel lachen kann. Du warst und bist mein Ruhepol und gleichzeitig meine Antriebskraft und Energiequelle.

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Redoxaktive Guanidinylfunktionalisierte Benzochinone und Triphenylene: Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und Anwendungsmöglichkeiten“ 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- und Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

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

Ort und Datum

Unterschrift