

**Vierfach Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten:
Synthese, optische Eigenschaften und Verwendung als
Liganden in Übergangsmetallkomplexen**

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Elvira Bindewald
aus Kijma, Kasachstan

2014

**Vierfach Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten:
Synthese, optische Eigenschaften und Verwendung als
Liganden in Übergangsmetallkomplexen**

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Elvira Bindewald
aus Kijma, Kasachstan

Tag der mündlichen Prüfung
30.10.14

**Vierfach Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten:
Synthese, optische Eigenschaften und Verwendung als
Liganden in Übergangsmetallkomplexen**

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

Abstract

This doctoral thesis deals with the synthesis and characterization of the new guanidinyll-functionalized aromatic compound (GFA-4) 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)phenazine (ttmgph) **1** and 2,3,6,7-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)fluorene (ttmgf) **2** and with their coordination chemistry. Both compounds represent strong nitrogen bases, whose $pK(\text{BH}^+)$ values (21.8 of **1** and 23.7 of **2** in CH_3CN) could be determined by quantum chemical calculations. Investigation of the redox behavior was carried out using cyclic voltammetry. The first oxidation potential relative to Fc/Fc^+ lie at -0.14 V for **1** and at -0.46 V for **2**, in both cases an irreversible redox behavior is observed. Both compounds show fluorescence, the quantum yield of **1** is 0.39 (Et_2O) and 0.02 (H_2O).

Reaction of **1** or **2** and $\text{Cu}(\text{I})$ salts furnished dinuclear coordination compounds which were fully characterized and analyzed concerning their redox behavior. Furthermore, ligand **1** was reacted with AgCN . Investigation of optical properties shows that unlike silver(I), the coordination of copper(I) leads to fluorescence quenching.

Ligand **1** and the strong Lewis acid ZnCl_2 form the dinuclear complex $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ in acetonitrile. The solvent plays an essential role. In contrast to acetonitrile, in the non-coordinating solvent dichloromethane one additional ZnCl_2 is coordinated at the phenazine nitrogen atoms leading to a pentanuclear complex with two phenazine units $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$. In acetonitrile solvent molecules coordinate to the additional bridged Zn and the complex $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ decomposes. ZnBr_2 shows a similar behavior, whereas the weaker Lewis acid ZnMe_2 does not lead to additional coordination at the phenazine nitrogen atoms.

Furthermore the formation of the bridged complex $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ was monitored by UV-Vis spectroscopy as ZnCl_2 was added to $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ solution in steps of 0.2 equivalents. The obtained data indicate the existence of an equilibrium of several different species in solution and also further bridging to oligomeric species with an excess of ZnCl_2 would be possible. The fluorescence emission spectra of the Zn-complexes of **1** were studied. $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ gives a signal of 506 nm and the bridged complex $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ additionally at 602 nm. Presumably there are even longer chains of bridged species present in dichloromethane.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung der neuen Guanidiny-funktionalisierten Aromaten (GFA-4) 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)phenazin (ttmgph) **1** und 2,3,6,7-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)fluoren (ttmgf) **2** sowie deren Koordinationschemie. Beide Liganden sind starke Stickstoffbasen, deren $pK(\text{BH}^+)$ -Werte (21.8 für **1** und 23.7 für **2** in CH_3CN) mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen bestimmt wurden. Das Redoxverhalten wurde mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Die erste Oxidation bezogen auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ liegt bei -0.14 V für **1** und bei -0.46 V für **2**. Die meisten Übergänge sind dabei irreversibler Natur. Beide Liganden zeigen Fluoreszenz, dabei wurde die Quantenausbeute des Liganden **1** in Diethylether (0.39) und Wasser (0.02) bestimmt.

Die Umsetzung der beiden Liganden mit Cu(I)-Salzen führte zur Bildung zweikerniger Koordinationsverbindungen, welche vollständig charakterisiert werden konnten und hinsichtlich ihres Redoxverhaltens untersucht wurden. Außerdem wurde der Ligand **1** mit Silbercyanid umgesetzt. Die Untersuchung optischer Eigenschaften zeigt, dass durch Kupfer(I) im Gegensatz zu Silber(I) die Fluoreszenz dieser Verbindungen gelöscht wird.

Der Ligand **1** wurde außerdem mit Zn(II)-Salzen, die starke Lewis-Säuren sind, umgesetzt. Wird ZnCl_2 eingesetzt, so ist die Wahl des Lösungsmittels für das entstehende Produkt entscheidend. In Acetonitril wird vergleichbar den Umsetzungen mit Cu(I)- bzw Ag(I)-Salzen ein zweikerniger Komplex [**1**(ZnCl_2)₂] erhalten. In Dichlormethan wird eine zusätzliche Koordination einer weiteren ZnCl_2 -Einheit am Stickstoffatom des Phenazinsystems und damit eine Verbrückung des zweikernigen Komplexes zu [**1**₂(ZnCl_2)₅] beobachtet. Wird dieser verbrückte Komplex in Acetonitril gelöst, einem im Gegensatz zu Dichlormethan koordinierenden Lösungsmittel, so verdrängen die Lösungsmittelmoleküle die zusätzliche ZnCl_2 -Einheit und mit der Zeit liegt in Lösung der zweikernige Komplex [**1**(ZnCl_2)₂] vor. Zinkbromid zeigt ein ähnliches Verhalten, während die deutlich schwächere Lewis-Säure Dimethylzink auch in Dichlormethan nicht fähig ist, an den Phenazinring zu koordinieren.

Außerdem konnte die Umsetzung des zweikernigen Komplexes durch Zusatz von Zinkchlorid in Schritten von 0.2 Äquivalenten zum verbrückten Komplex mittels UV-Vis-Spektroskopie beobachtet werden. Diese Spektren enthielten den ersten Hinweis auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes mehrerer Spezies in Lösung, wobei eine weitere Verknüpfung zu oligomeren Ketten durch Überschuss an ZnCl_2 denkbar wäre. Das Fluoreszenzverhalten von Zn(II)-Komplexen wurde ebenfalls untersucht. So emittiert [**1**(ZnCl_2)₂] bei 506 nm in Dichlormethan, dem verbrückten Komplex [**1**₂(ZnCl_2)₅] könnte die zusätzliche Emission bei 602 nm zugeordnet werden. Es wird vermutet, dass in Dichlormethan neben [**1**(ZnCl_2)₂] und [**1**₂(ZnCl_2)₅] noch längere über Zinkchlorid verbrückte Ketten vorliegen.

Für meine Familie

„Man ist von allen Zielen nur durch die Zeit getrennt.“

Hermann Hesse

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 Zielsetzung	1
2	Kenntnisstand.....	3
2.1	Guanidine und ihre Anwendung	3
2.1.1	Basizität	5
2.1.2	Koordinationschemie der Guanidine.....	8
2.1.3	GFA	11
2.2	Phenazin und seine Anwendungen	14
2.2.1	Synthese und Vorkommen	14
2.2.2	Farbstoffe.....	15
2.2.3	Anwendung	17
2.3	Fluoren und seine Anwendungen.....	20
2.4	Fluoreszenz.....	22
3	Ergebnisse und Diskussion.....	29
3.1	Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)phenazin (ttmgph).....	29
3.1.1	Synthese	29
3.1.2	Charakterisierung und Eigenschaften.....	31
3.2	Synthese der Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe	44
3.2.1	Kupfer(I)- und Silber(I)cyanid-Komplexe.....	45
3.2.2	Kupfer(I)halogenid-Komplexe.....	53
3.3	Synthese der Zn(II)-Komplexe.....	62
3.3.1	Zink(II)chlorid-Komplexe	62
3.3.2	Optische Eigenschaften von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$	69
3.3.3	Vergleich mit anderen Zink-Verbindungen bzw. Liganden.....	81
3.4	Fazit der Koordinationschemie von ttmgph.....	92
3.5	Weitere Umsetzungen von ttmgph	93
3.5.1	Oxidationsversuche.....	93
3.5.2	Alkylierungsversuche	96
3.6	2,3,6,7-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyl)fluoren (ttmgf)	98
3.6.1	Synthese	98

3.6.2	Charakterisierung und Eigenschaften.....	100
3.7	Synthese der Kupfer(I)-Komplexe mit ttmgf.....	107
3.7.1	Kupfer(I)cyanid-Komplex.....	107
3.7.2	Kupfer(I)halogenid-Komplexe.....	111
3.7.3	Fazit der Kupfer(I)-Komplexe von ttmgf.....	117
3.8	Komplexierungsversuche von ttmgf mit Silber(I)-Verbindungen.....	119
3.9	Oxidationsversuche von ttmgf und dessen Cu(I)-Komplexen	119
4	Zusammenfassung	123
5	Experimenteller Teil.....	129
5.1	Allgemeine Informationen.....	129
5.2	Synthese der Liganden	132
5.2.1	Synthese der Ligandenvorstufen.....	132
5.2.1.1	Synthese von 2,3,7,8-Tetraaminophenazin	132
5.2.1.2	Synthese von 2,7-Diaminofluoren Dihydrochlorid.....	134
5.2.1.3	Darstellung von 2,7-Diaminofluoren	135
5.2.1.4	Darstellung von 2,7-Diacetamidofluoren.....	136
5.2.1.5	Nitrierung von 2,7-Diacetamidofluoren	137
5.2.1.6	Darstellung von 3,6-Dinitro-2,7-Diaminofluoren.....	138
5.2.1.7	Reduktion zum 2,3,6,7-Tetraaminofluoren Tetrahydrochlorid.....	139
5.2.1.8	Aktivierung von Tetramethylharnstoff	140
5.2.2	Darstellung von ttmgph 1	141
5.2.3	Darstellung von ttmgf 2	144
5.3	Protonierungsreaktionen	146
5.3.1	[1 H ₂](PF ₆) ₂	146
5.3.2	[1 H ₄]Cl ₄	147
5.3.3	[2 H ₄]Cl ₄	148
5.4	Darstellung der Komplexe	149
5.4.1	[1 (CuCN) ₂].....	149
5.4.2	[1 (CuI) ₂].....	151
5.4.3	[1 (CuBr) ₂]	153
5.4.4	[1 (CuCl) ₂]	155

5.4.5	[1(AgCN) ₂]	156
5.4.6	[1(ZnCl ₂) ₂]	158
5.4.7	[1 ₂ (ZnCl ₂) ₅]	160
5.4.8	[1 ₂ (ZnBr ₂) ₅]	162
5.4.9	[1(ZnMe ₂) ₂]	164
5.4.10	[2(CuCN) ₂]	165
5.4.11	[2(CuI) ₂]	167
5.4.12	[2(CuBr) ₂]	169
5.4.13	[2(CuCl) ₂]	171
6	Abkürzungsverzeichnis	173
7	Formelanhang	175
8	Literaturverzeichnis	179
9	Röntgenstrukturdaten	187
	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	191

1 Einleitung und Zielsetzung

Natürliche Farbstoffe können tierischer oder pflanzlicher Herkunft sein. Beispiele hierfür sind Purpur oder Indigo. Da sie sehr teuer und schwer zugänglich sind, brachte die Entdeckung des ersten synthetisch hergestellten Farbstoffs einen Fortschritt und eine starke Veränderung der Textilfärbindustrie mit sich. Als erster Farbstoff wurde Mauvein, ein Phenazinderivat, 1856 von William Henry Perkin durch Zufall synthetisiert.¹ Es war ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren und Nebenprodukten, womit aufgrund der hohen Faseraffinität Textilien violett gefärbt werden konnten. Auch englische Briefmarken wurden die nächsten Jahrzehnte nach seiner Entdeckung damit gefärbt. Obwohl Mauvein als Farbstoff heute keine Bedeutung mehr hat, war seine Entdeckung jedoch sehr wichtig, denn bald wurden noch weitere Farbstoffe auf Anilinbasis gefunden. Somit begann v.a. in Deutschland die Entwicklung der chemischen Großindustrie,² es wurden die heute noch bekannten Unternehmen wie die Mannheimer Anilinwerke (1861), heute BASF, und der Hoechst-Vorgänger „Meister, Lucius & Co.“ (1863) gegründet.

Gegenwärtig werden Farbstoffe nicht nur in ihrer ersten Funktion eingesetzt, sondern finden auch vielseitige und zahlreiche Anwendung in der modernen Technologie. So können sie in Sensoren, Leuchtdioden und in der Photovoltaik eingesetzt werden. Fluoreszenzbildgebung mit chemischen Sensorschichten findet in der medizinischen Forschung und Diagnostik, der Aerodynamik oder der Meeresforschung ihre Anwendung.³ Auch die OLED-Technik (OLED, engl.: *organic light emitting diode*) findet immer mehr Verwendung, beispielsweise in Farbdisplays. In zahlreichen Farbstoffsolarzellen wird Licht nicht mehr durch anorganische Halbleiter wie beispielsweise Silizium, sondern durch organische Moleküle oder deren Komplexe absorbiert, wobei photochemische Reaktionen mit elektrochemischen Prozessen kombiniert werden. Außerdem kommen Farbstoffe in der Biochemie und Medizin zum Einsatz, beispielsweise um zu untersuchendes Gewebe oder Biomoleküle einzufärben. Bei vielen dieser Anwendungen spielen Phenazin- und Fluorenderivate eine wichtige Rolle.

Auch redoxaktive Liganden haben viele Einsatzmöglichkeiten. Sie spielen eine große Rolle in katalytischen Reaktionen⁴ und in biologischen Systemen.⁵ Aufgrund ihrer Beständigkeit in mehreren Oxidationsstufen sind sie außerdem bei der Herstellung neuer Funktionsmaterialien wichtig. Viele Vertreter weisen starke Elektronendonoreigenschaften auf.⁶ Sie koordinieren üblicherweise als neutrale oder anionische Liganden an Metalle. Koordinationsverbindungen mit Guanidinen und Übergangsmetallen sind schon seit 1965 bekannt,⁷ haben aber dennoch erst in den 1990er Jahren wieder an Interesse und Bedeutung gewonnen.⁸ Die Guanidine haben inzwischen vielfältige Einsatzmöglichkeiten

gefunden. So können sie als ionische Flüssigkeiten, als Protonenschwämme und in der Organokatalyse angewendet werden.⁹

In der Arbeitsgruppe Himmel wurde eine neue Ligandenklasse der Guanidinylfunktionalisierten Aromaten (GFA- n , n = Anzahl der Guanidinylgruppen) entwickelt. Diese gehören zu den starken Stickstoffbasen, sind sehr elektronenreich und zeigen ein reversibles Redoxverhalten.¹⁰ Daher ist deren Einsatz in der organischen Elektronik interessant. Die GFA weisen starke koordinierende Eigenschaften auf, dass sie selbst im oxidierten Zustand immer noch imstande sind Metallkationen zu komplexieren. Mit dem Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidiny)benzol (ttmgb) gelang es durch Verknüpfung über CuI und anschließende Oxidation ein Koordinationspolymer mit einer relativ geringen Bandlücke von 1.05 eV herzustellen.¹¹ So können durch Hintereinanderschaltung von GFA über koordinative Bindungen neue Leitermaterialien erhalten werden. Die Auswahl des besten Verknüpfungstyps für die molekularen Einheiten ist ein sehr wichtiger Aspekt, dabei sollen die Liganden möglichst kurze Abstände zueinander aufweisen, um die Leitfähigkeit zu gewährleisten. Die elektronischen Eigenschaften der Liganden können hierbei durch die Variation des Grundgerüsts, der Guanidinylgruppen und durch Substitution mit weiteren funktionellen Gruppen gezielt gesteuert und für mögliche Anwendungen über einen breiten Bereich eingestellt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die neuen in Abbildung 1 gezeigten GFA-4-Verbindungen 2,3,7,8-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidiny)phenazin (ttmgph) **1** und 2,3,6,7-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidiny)fluoren (ttmgf) **2** vorgestellt. Diese neuen Liganden sollten die Eigenschaften der Farbstoffe und die der Guanidinylliganden vereinen. Sie werden bezüglich ihrer basischen und optischen Eigenschaften sowie ihrer Redoxchemie untersucht. Außerdem werden sie als Liganden für Koordinationsverbindungen eingesetzt, wobei im Fall von **1** nicht nur Iminstickstoffatome der Guanidinylgruppen sondern auch Stickstoffatome des Phenazinsystems koordinieren könnten. Der Einfluss der Koordination auf die Redoxchemie und die optischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden untersucht.

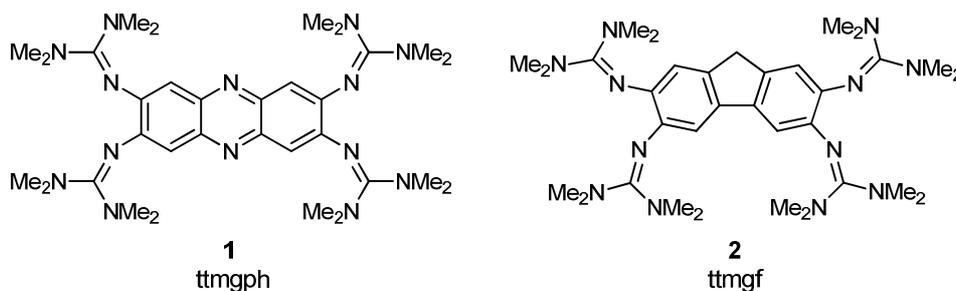


Abbildung 1: Die neuen GFA-4-Verbindungen 2,3,7,8-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidiny)phenazin (ttmgph) **1** und 2,3,6,7-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidiny)fluoren (ttmgf) **2**.

2 Kenntnisstand

2.1 Guanidine und ihre Anwendung

Guanidine kommen in vielen Naturstoffen vor, hauptsächlich in der proteinogenen Aminosäure Arginin und in Kreatin bzw. Kreatinin (Abbildung 2).¹² Arginin und Argininosuccinat spielen eine wichtige Rolle im Harnstoffzyklus und damit bei der Entgiftung des durch Stoffwechselprozesse gebildeten Ammoniaks. Außerdem bindet die essentielle Aminosäure L-Arginin Fe^{2+} im aktiven Zentrum der Biotinsynthase.¹³ Der einfachste Vertreter dieser Stoffgruppe ist das unsubstituierte Guanidin, das Iminoderivat des Harnstoffs. Es wurde erstmals von Strecker 1861 durch oxidativen Abbau der Purinbase Guanin synthetisiert, daraus erklärt sich auch der Name der Verbindung.¹⁴

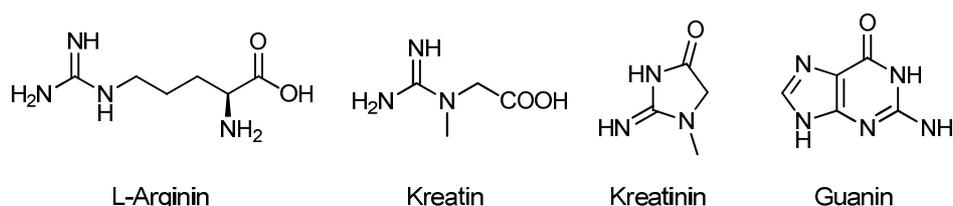


Abbildung 2: Einige natürlich vorkommende Guanidinderivate.

Synthetisch hergestellte Guanidine finden vielfältige Anwendung. Diese werden für die Herstellung von Harzen und Flammschutzmitteln eingesetzt, als Desinfektionsmittel und Arzneimittel verwendet. Auch einige Sprengstoffe basieren auf Guanidinen, z.B. Nitroguanidin, Guanidinnitrat und Tetrazen. Guanidine werden auch in ihrer Anwendung als Korrosionshemmer für Kupfer erforscht.¹⁵ Außerdem finden Guanidine Verwendung in der organischen oder Koordinationschemie, in dem sie entweder als Deprotonierungsreagenz¹⁶ dienen oder als Liganden eingesetzt werden.¹⁷

Guanidin hat eine charakteristische CN_3 -Struktureinheit, die aus einem quartären Kohlenstoffatom, einer Imin- und zwei Aminogruppen besteht. Sie bildet ein delokalisiertes π -Heterosystem, bei dem alle drei Stickstoffatome zur Konjugation befähigt sind (Abbildung 3).

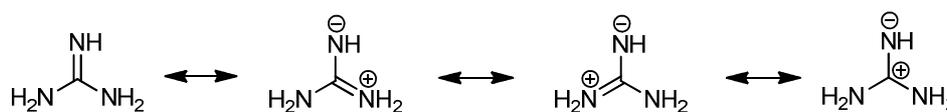


Abbildung 3: Mesomeriestabilisierung des Guanidins.

Bei substituierten Guanidinderivaten wird die *syn-anti*-Isomerisierung beobachtet, die zu der Äquivalenz der NMR-Signale bei höheren Temperaturen führt (Abbildung 4). Diese Isomerisierung ist einerseits durch eine Rotation um die C=N-Doppelbindung und andererseits nach einem Inversionsmechanismus über das sp^2 -hybridisierte N-Atom möglich.¹⁷ Bei der Rotation kommt es zur Polarisierung der C=N-Doppelbindung, wobei das Stickstoffatom negative Ladung aufweist. Der Substituent Z kann dabei eine Kreisbahn um die C-N-Bindungsachse beschreiben und somit kann es zu zwei Isomeren A und B kommen. Hier bleiben die sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffatoms und damit auch der Bindungswinkel C-N-Z durchgehend erhalten. Die Inversion kann abhängig von Substituenten erfolgen. Dabei vergrößert sich der Bindungswinkel auf 180° , die Hybridisierung am Stickstoffatom ändert sich von sp^2 über sp im linearen Übergangszustand wieder zu sp^2 . Das freie Elektronenpaar hat in der linearen Form reinen p-Charakter. Deswegen wird der Übergangszustand durch eine zusätzliche mesomere Wechselwirkung eines Substituenten Z, beispielsweise einer Arylgruppe, mit diesem Orbital stabilisiert und damit dieser Mechanismus begünstigt. Mittels NMR-Spektroskopie wurden die Tetramethylguanidinylderivate und der Einfluss des Substituenten am Stickstoffatom auf die Isomerisierung untersucht.¹⁸ Dabei stellte es sich heraus, dass bei Variation des Z-Substituenten die Inversionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge $OCH_3 \approx N(CH_3)_2 < \text{Alkyl} < \text{Aryl} < \text{Acyl}$ zunimmt.

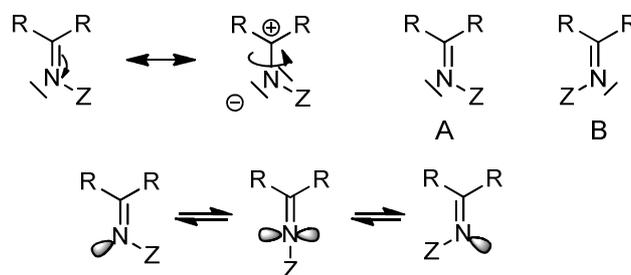


Abbildung 4: *Syn-anti*-Isomerisierung der Guanidine: Rotation (oben) und Inversion (unten).

So ist die *syn-anti*-Isomerisierung für Alkylgruppe erheblich gehindert, sodass die Koaleszenztemperatur meist weit über Raumtemperatur liegt und im ^1H -NMR-Spektrum getrennte Signale für die beiden Alkylreste auftreten.

Die Aryl- bzw. Acylsubstituenten verringern durch die Konjugation mit der C=N-Doppelbindung die Aktivierungsbarriere für Inversion. Solche Verbindungen liefern bei Raumtemperatur nur ein Resonanzsignal im ^1H -NMR-Spektrum. Erst beim Abkühlen auf eine tiefere Temperatur, d.h. unter die Koaleszenztemperatur treten zwei Signale auf. Aus der Koaleszenztemperatur und der Tieftempaturaufspaltung im ^1H -NMR kann mittels der Eyring-Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie der *syn-anti*-Isomerisierung berechnet werden.

2.1.1 Basizität

Guanidine sind sehr starke organische Basen und werden in der Natur deswegen als Protonenspeicher in Form von positiv geladenen Guanidinium-Kationen genutzt. Der pK_s -Wert der konjugierten Säure des Guanidinium-Kations, der sogenannte $pK(\text{BH}^+)$ -Wert, liegt bei 13.6 (in Wasser).¹⁹ Eine Protonierung erfolgt immer am Imino-Stickstoffatom und führt zur Ausbildung eines Guanidinium-Kations. Die positive Ladung ist über die gesamte Guanidinyleinheit delokalisiert, d.h. diese ist stark mesomeriestabilisiert und infolgedessen symmetrisch, sodass alle drei CN-Bindungen gleich lang sind (Abbildung 5). Die Kristallstruktur dieser Verbindung zeigt, dass die NH_2 -Gruppen symmetrisch angeordnet sind.²⁰ Man spricht hier sogar von γ -Aromatizität.²¹ Aufgrund ihrer hohen Basizität liegen Guanidine unter physiologischen Bedingungen fast ausschließlich in protonierter Form vor und tragen so maßgeblich zur Solvatisierung von Naturstoffen bei.

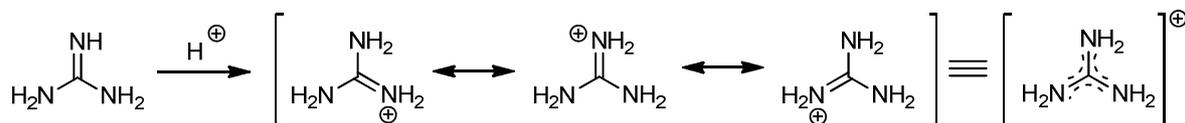


Abbildung 5: Mesomeriestabilisierung des Guanidinium-Kations.

Alkylierung steigert die Basizität der Guanidine stark, das unsubstituierte Guanidin hat deswegen einen niedrigeren pK_s -Wert (13.6 in Wasser) als das Pentamethylguanidinium-Kation (25.0 in Acetonitril).²² Elektronenziehende Gruppen wie Hydroxy- oder Nitrilreste verringern dagegen die Basenstärke.

Die Pentaalkylguanidine mit sterisch anspruchsvollen Alkylresten werden als Barton-Basen bezeichnet.²³ Diese finden eine breite Anwendung in der präparativen Chemie als Hilfsbasen, beispielsweise werden sie in der Katalyse von Ullmann-Reaktionen eingesetzt.²⁴ Mit dem Begriff der hohen Basizität ist der Begriff Protonenschwämme eng verknüpft. Dieser wurde von Alder *et al.* 1968 geprägt.²⁵ Die Substitution der Protonen durch Alkylgruppen führte bei diesen Systemen zu einer drastischen Erhöhung der Basizität. So liegt der $pK(\text{BH}^+)$ -Wert des 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalins (DMAN) bei 18.2 in Acetonitril. Bei Protonenschwämmen allgemein handelt es sich um aromatische Diamine mit Stickstoffatomen, deren freie Elektronenpaare sich in der neutralen Verbindung sterisch stark abstoßen. Die erhöhte Basizität beruht darauf, dass sich in der neutralen Diaminoverbindung, die freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Stickstoffatome stark abstoßen, was zu einer Destabilisierung führt. Diese sterische Spannung wird in Folge der Protonierung abgebaut. Zudem ermöglicht die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung eine Delokalisierung der positiven Ladung (Abbildung 6).²⁶

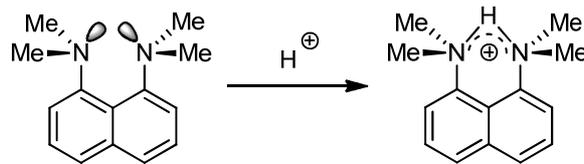


Abbildung 6: Protonierung des 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalins (DMAN).

Auch Bisguanidine mit Tetramethylguanidiny substituenten in räumlicher Nähe zueinander weisen eine erhöhte Basizität auf. Der 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)naphthalin wurde von Raab et al. 2002 synthetisiert.²⁷ Hier beträgt der theoretisch ermittelte $pK(\text{BH}^+)$ -Wert 25.4 in Acetonitril, experimentell wurde er auf 25.1 bestimmt, so stimmen beide Werte sehr gut überein.²⁸ Diese Verbindung ist somit um sieben $pK(\text{BH}^+)$ -Einheiten basischer als DMAN. Die $pK(\text{BH}^+)$ -Wert-Bestimmung kann sowohl experimentell als auch theoretisch erfolgen. Dazu kann dieser Wert mithilfe der quantenchemischen Rechnungen nach einer empirischen Gleichung von Kovačević und Maccić abgeschätzt werden.²⁹ Diese Methode wurde auch benutzt, um die Basizitätsstärke der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden **1** und **2** zu ermitteln. Außerdem weisen Bisguanidine eine hohe kinetische Aktivität und thermodynamische Basizität im Gegensatz zu den klassischen Protonenschwämmen wie Diaminen auf. Dies ermöglicht schnelle Protonenaustauschprozesse, die solche Verbindungen als potentielle Katalysatoren in salzfreien, basenkatalysierten Reaktionen interessant machen.²⁷ In der Arbeitsgruppe Himmel wurden auch tetrakis substituierte Guanidine hergestellt.^{30,31} Diese sind vergleichbar starke Basen. Im Fall von 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)benzol konnte eine Einfachprotonierung nicht beobachtet werden, da sofort Zweifach- bzw. Vierfachprotonierung eintritt. Dabei bildet diese Verbindung keine intramolekularen Wasserstoffbrücken aus, somit kann sie zwar nicht als Protonenschwamm bezeichnet werden, gehört jedoch zusammen mit den Bisguanidinen und den anderen Tetrakisguanidinen zu den organischen Superbasen.³² In Abbildung 7 sind einige ausgewählte Beispiele der Guanidine mit deren theoretisch bestimmten $pK(\text{BH}^+)$ -Werten dargestellt. Auch beim 4,5-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)fluoren stoßen sich die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome aufgrund räumlicher Nähe ab, die konjugierte Säure ist dagegen durch die Wasserstoffbrücke stabilisiert und infolge dessen erhöht sich die Basizität.^{28,33}

Guanidine können auf verschiedenen Synthesewegen hergestellt werden. Die Synthesemethode ausgehend von den entsprechenden primären Aminen durch eine Umsetzung mit den aktivierten Harnstoffderivaten hat sich vielfach bewährt. Die Aktivierung der Harnstoffe kann mit Oxalylchlorid³⁴ oder Phosgen³⁵ erfolgen. Als isolierbare Zwischenprodukte entstehen bei diesen Reaktionen Derivate des Vilsmeier-Salzes, Chloroformamidiniumchloride. Die freie Guanidiny lverbindung wird durch anschließende Deprotonierung erhalten. Die Ausbeute kann durch Zugabe einer Hilfsbase, z.B. Triethylamin

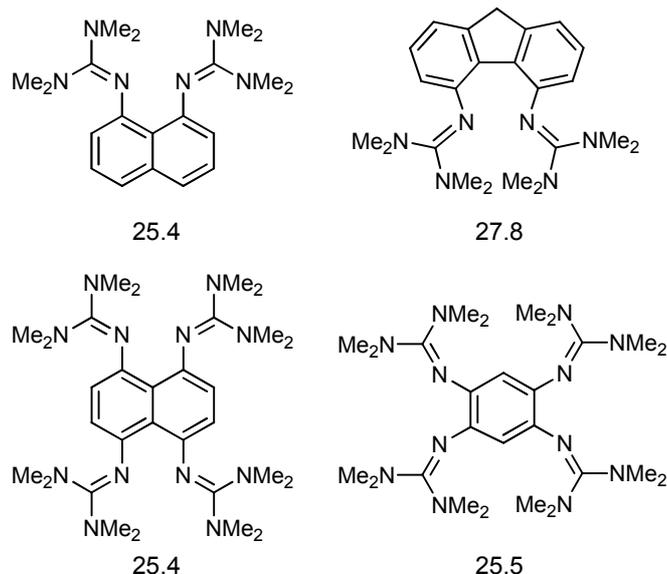


Abbildung 7: Ausgewählte Guanidine mit den theoretisch bestimmten $pK(\text{BH}^+)$ -Werten in Acetonitril.

deutlich gesteigert werden. Diese fängt die entstehende Salzsäure ab, die sonst zur Protonierung des Amins führen würde, so kann das Edukt weiterhin der Reaktion zur Verfügung stehen.³⁶ Zur Aktivierung kann ebenfalls Phosphoroxchlorid³⁷ eingesetzt werden. Es gibt noch weitere Syntheserouten. Die Stickstoffatome der Guanidinygruppe können aus einem 2-Iminoimidazolin stammen, das mit Bistosylaten umgesetzt wird, hierbei entstehen Guanidine mit ungesättigten Guanidinyeinheiten.^{38,39} Zuletzt können alle drei Stickstoffatome der Guanidinygruppen schon im Edukt vorhanden sein, so z.B. bei der Umsetzung von Tetramethylguanidin mit α,ω -Dibromoalkanen.⁴⁰

Je nach Rest am Iminstickstoffatom kann das Rückgrat der Guanidinyverbindungen und damit der Bisswinkel variiert werden. Durch Variation der Substituenten an den Aminstickstoffen können zusätzlich die Donoreigenschaften beeinflusst werden.⁴¹

Guanidinygruppen haben im Vergleich zu Aminogruppen eine höhere Basizität. Außerdem sind die Iminstickstoffatome der Guanidinygruppen in *ortho*-Position deutlich weniger sterisch abgeschirmt als es bei *o*-Dialkylaminen der Fall ist. Deshalb eignen sich die Guanidine viel besser als chelatisierende Liganden für die Koordination von Metallen.⁴²

So wurde über zahlreiche Beispiele von Komplexen mit Guanidinylliganden in der Literatur berichtet, diese Verbindungen und deren Anwendungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.1.2 Koordinationschemie der Guanidine

Schon 1965 berichteten Longhi *et al.* von der Umsetzung einiger Übergangsmetalle wie Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ni(II) und Cr(III) mit Tetramethylguanidin (TMG).⁷

Da die Eigenschaften der Katalysatoren auch von der Natur der Liganden abhängen, sind die Synthesen zahlreicher Liganden, unter anderem auch die der Guanidine, von großer Bedeutung. Guanidine koordinieren fast ausschließlich über das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffs an Metalle.⁸ Ein weiterer Aspekt der Synthese diverser multifunktionaler Liganden ist die Aussicht auf die Nutzung des Chelat-Effekts. Im Bereich der *N*-Donorliganden sind es vor allem Derivate des Ethylendiamins und des Porphins, die diesen Effekt aufweisen. Kuhn *et al.* berichteten von einem Palladiumdichlorokomplex mit einem zweizähligen Liganden, dem dimethylimidazolium-substituierten Ethylendiaminderivat (Abbildung 8).³⁸ Dieser Komplex ist aufgrund der Delokalisierung im Ligand in Verbindung mit dem Chelat-Effekt ungewöhnlich stabil, dabei ist Palladium quadratisch-planar koordiniert.

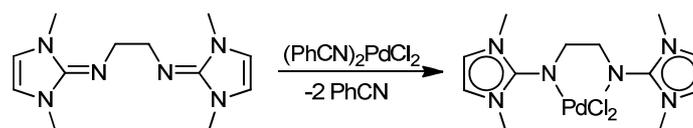


Abbildung 8: Palladiumkomplex der Bisguanidinylliganden.

Es gelang auch Trisguanidine mit Metallen zu komplexieren. Der in Abbildung 9 links gezeigte Ligand wurde mit $ZnCl_2$ und $MnCl_2$ in Acetonitril umgesetzt. Die Metallzentren sind tetraedrisch an nur zwei der Iminstickstoffe koordiniert, dabei ist die dritte Guanidinylfunktion nicht koordiniert und liegt als freie Base vor.²² Dies wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchung angedeutet: leicht verbreiterte Signale ließen auf den raschen Austausch koordinierter und nicht-koordinierter Donorzentren schließen. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse.

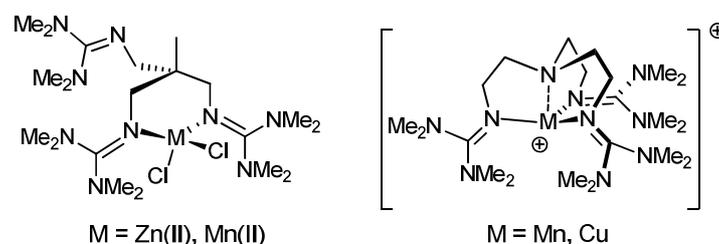


Abbildung 9: Übergangsmetallkomplexe mit Trisguanidinen.

Wird Tris(2-aminoethyl)amin als Brücke verwendet, so entsteht ein potentiell tripodales System, wobei auch das Brückenstickstoffatom an Metall koordiniert (Abbildung 9, rechts). Nach Umsetzung mit MnCl_2 erhält man das Ionenpaar $[\text{MnCl}]^+[\text{Cl}]^-$, dabei ist das Mn-Kation trigonal-bipyramidal durch drei Iminstickstoffatome äquatorial und durch das Brückenstickstoffatom und den Chloridoliganden axial koordiniert ist. Auch mit Cu(I) konnte dieser Ligand erfolgreich umgesetzt werden. Eine interessante Eigenschaft solcher Cu(I)-Komplexe ist die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs durch eine end-on-Koordination.⁴³

Es konnten auch Verbindungen mit Guanidinylliganden mit anderen Koordinationspolyedern synthetisiert werden. So wurde von Komplexen mit Cu(I) und Cu(II) von Henkel *et al.* berichtet (Abbildung 10).⁴⁰ In diesem Fall wurde propanverbrücktes Bisguanidin mit verschiedenen Salzen umgesetzt. Cu(I) koordiniert trigonal planar, Cu(II) ist in einer verzerrt quadratisch-planaren Konformation an den Liganden koordiniert. Diese chelatisierenden Sechsringe haben eine Sesselkonformation, wie man aus den Kristallstrukturdaten entnehmen kann.

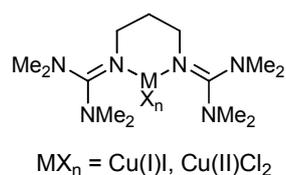


Abbildung 10: Von Henkel *et al.* synthetisierte Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe.

Komplexe mit Guanidinylliganden wurden in zahlreichen Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt. Von Coles *et al.* wurden chirale Guanidin-Amin-Komplexe, z.B. der Zink-Komplex des chiralen (*S*)-2-(*N,N*-dialkylaminomethyl)pyrrolidins A in der asymmetrischen Nitroaldol-Reaktion eingesetzt.¹⁷ Dabei werden die Produkte in guten Ausbeuten erhalten, an der Optimierung der Enantiomerenreinheit wird aber weiterhin geforscht.

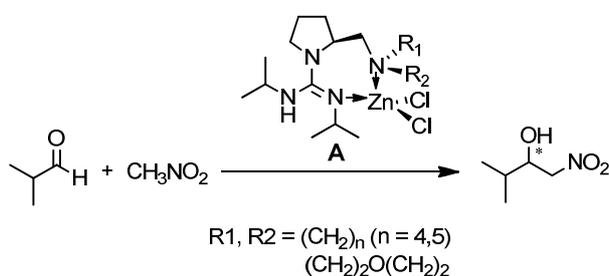


Abbildung 11: Asymmetrische Nitroaldol-Reaktion.

Auch zyklische Guanidinylliganden konnten synthetisiert und erfolgreich zu Komplexen umgesetzt werden. 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (hppH) ist ein bicyklischer Ligand, der deprotoniert werden kann und in anionischer Form an

Übergangsmetalle aber auch an Hauptgruppenelemente koordiniert (Abbildung 12). Seine Kupfer(I)- und Eisen(II)-Komplexe fungieren als Katalysatoren der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA).⁴⁴

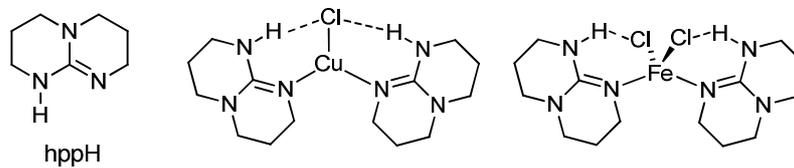


Abbildung 12: Der bicyklische Ligand hppH und seine Komplexe.

In der Arbeitsgruppe Himmel gelang die Synthese dimerer guanidinatstabilisierter Bor- und Galliumhydride mit bicyklischen Liganden (Abbildung 13). Diese lassen sich aus Monomeren thermisch und katalytisch, im Fall des Borhydrids unter Ausbildung einer B-B-Bindung, herstellen. Diese Verbindungen dienen als Hydridquelle oder sogar Wasserstoffspeicher.^{45,46} Die doppeltbasenstabilisierte Diboran(4)-Verbindung $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ konnte durch Abspaltung eines hydridischen Wasserstoffatoms durch die Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zum entsprechenden Kation umgesetzt werden. Dieses kann spontan zum dikationischen guanidinatstabilisierten Tetraboran $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_4\text{B}_2]^{2+}$ dimerisieren.⁴⁷

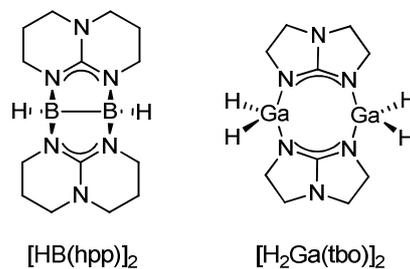


Abbildung 13: Dimerere guanidinatstabilisierter Bor- und Galliumhydride mit den bicyklischen Liganden, Htbo = (1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en) .

Zahlreiche Zink(II)-Komplexe mit Guanidinen konnten ebenfalls synthetisiert werden. Diese können beispielsweise als hochaktive, luft- und feuchtigkeitstabile Katalysatoren bei der ringöffnenden Lactid-Polymerisation eingesetzt werden.⁴⁸ So können Polymere mit Molmassen von mehr als $150\,000\text{ g mol}^{-1}$ hergestellt werden, wobei die Molmassen durch Optimierung der Katalysatoren einstellbar sind. Das biologisch abbaubare Polylactid ist ein Polyester, welches vielseitig einsetzbar ist, vom Verpackungsmaterial wie Folie bis zu speziellen Anwendungen in der Medizin und Pharmazie. Das Monomer lässt sich durch bakterielle Fermentierung aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen und das Polylactid kann wieder eingesetzt werden. Somit tragen die Guanidine zur Erforschung der Erhaltung

von Rohstoffen bei. In Abbildung 14 sind bei der Polymerisation eingesetzte Zink-Guanidin-Komplexe gezeigt.

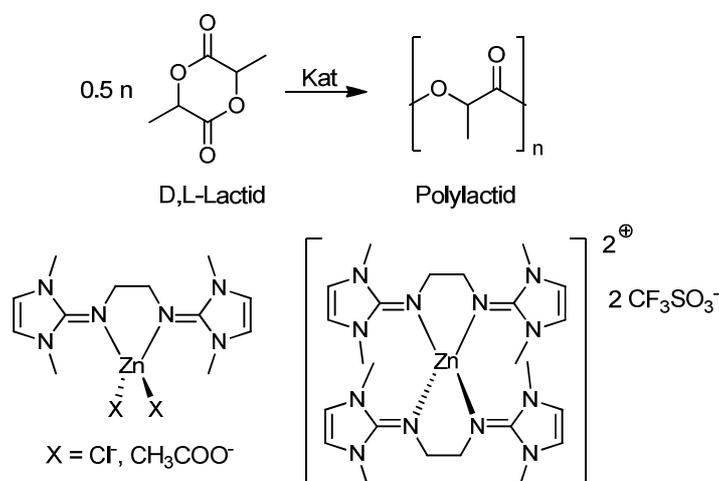


Abbildung 14: Polymerisation von D,L-Lactid und eingesetzte Katalysatoren.

2.1.3 GFA

In der Arbeitsgruppe Himmel wurden die ersten Tetrakisguanidine mit Benzolgrundgerüst synthetisiert: 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)benzol (ttmgb) und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidiny)benzol (tdmegb). Diese sind starke Basen, besitzen hervorragende chelatisierende Eigenschaften und sind zudem redoxaktiv. Es gelang ttmgb mit elementarem Iod zu oxidieren, wobei die Verbindung in abwechselnden Schichten von Triiodid-Anionen und ttmgb^{2+} -Dikationen auskristallisiert.³⁰ Der Ligand weist so starke koordinierende Eigenschaften, dass er auch im oxidierten Zustand immer noch imstande ist Metallkationen zu komplexieren.

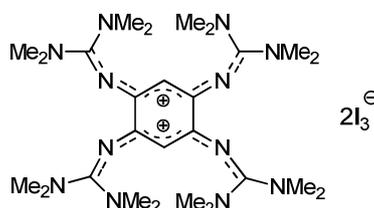


Abbildung 15: Oxidiertes ttmgb^{2+} mit Triiodid als Gegenion.

Für diese Klasse der Liganden wurde der Begriff Guanidiny-funktionalisierte Aromaten (GFA-*n*, mit $n \geq 4$) geprägt. Neben dem Liganden mit Benzolgerüst wurden noch weitere entsprechende Tetrakisguanidinylliganden mit Naphthalin,³¹ Pyridin,⁴⁹ Binaphthyl, Perylen⁵⁰ und anderen Grundgerüsten synthetisiert (Abbildung 16). Vor nicht langer Zeit wurde auch

das erste GFA-6 auf Basis des Triphenylensystems hergestellt.⁵¹ Durch Variation des Grundgerüsts, der Guanidinylfunktionen und Substituenten am aromatischen System kann eine große Breite der Liganden mit verschiedenen Eigenschaften erhalten werden. Durch dieses feine Tuning können sowohl optische als auch elektronische Eigenschaften gezielt verändert bzw. eingestellt werden.

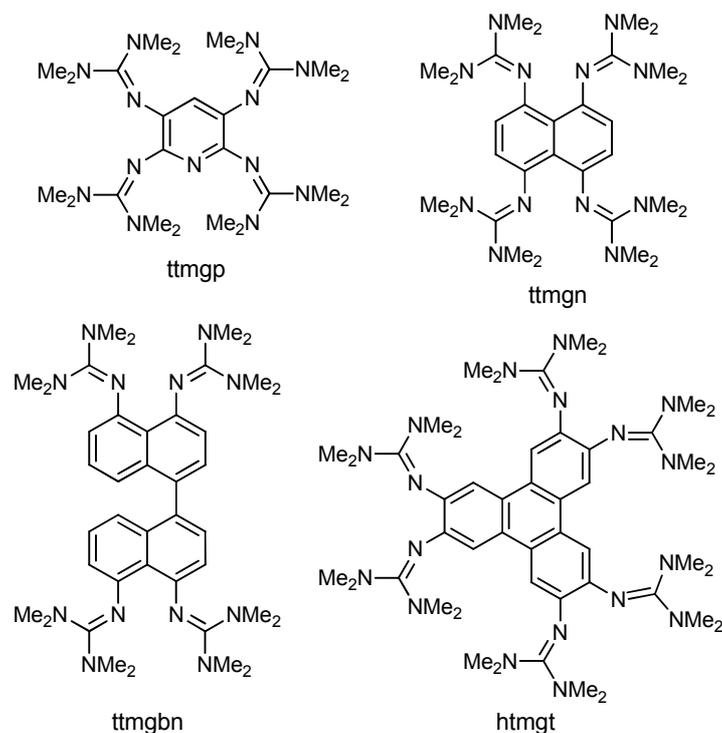


Abbildung 16: Ausgewählte in der Arbeitsgruppe Himmel synthetisierte GFA.

Neben dem neutralen komplexierten Liganden ttmgb gelang es auch einige Komplexe mit Cu(I) und Cu(II) mit dem zweifachoxidierten Liganden zu synthetisieren. Es ist sogar gelungen eine Eielektronenoxidation durchzuführen. Ausgehend von ttmgb und Cu(NO₃)₂ konnte ein Radikalkation mit NO₃⁻ als Gegenion synthetisiert werden.⁴² Diese Kupferkomplexe sind in Abbildung 17 gezeigt. Die Liganden in beiden Komplexen weisen eine bisallylische Struktur auf. Die positive Ladung ist über je zwei Guanidinylliganden und drei Kohlenstoffatome dazwischen delokalisiert. Im Unterschied zu vielen basischen Liganden, die neutral oder negativ vorliegen, können die Guanidinylliganden auch als positiv geladene Liganden die Metalle komplexieren und somit eine starke Ligand-Metall-Bindung eingehen.

Auch kettenförmige Polymere wurden auf Basis des ttmgb-Liganden hergestellt. Dafür wird der Ligand ttmgb zunächst mit Cu(I) umgesetzt, so dass ein Komplex mit neutralen Liganden erhalten werden kann. Dieser wird anschließend mit elementarem Iod zum bis 170 °C thermisch stabilen Polymer oxidiert. Ein Ausschnitt aus diesem Iodid-verbrückten

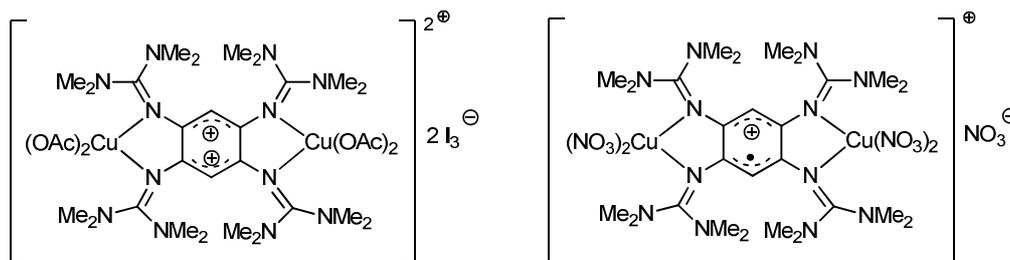


Abbildung 17: Kationische Komplexe mit ttmgb und Kupfer.

Polymer $[-\text{Cu}(\text{I})\text{-ttmgb-Cu}(\text{I})\text{-}(\mu\text{-I})_2\text{-}]_n(\text{I}_3)_2$ ist in Abbildung 18 gezeigt. Dieses Polymer ist ein Halbleiter, die Ladung kann durch den kationischen Strang fließen. Die experimentell bestimmte Bandlücke beträgt 1.05 eV, ist relativ klein und deswegen für praktische Anwendung von Bedeutung.¹¹ Mit Silber(I) wurden ebenfalls Koordinationspolymere hergestellt. Setzt man Silber(I)bromid ein, wird das in Abbildung 18 dargestellte Polymer mit einem neutralen Liganden erhalten. Wird dagegen Silber(I)chlorid eingesetzt, werden geladene über Ag_4Cl_6 -Einheiten verknüpfte Ketten erhalten.¹¹ Außerdem können $\text{Ag}(\text{I})$ -Koordinationspolymere mit schwach koordinierenden Anionen hergestellt werden.⁵² Diese bisher beschriebene Polymere sind eindimensionale Ketten, mit dem neuen GFA-6 gelang es sowohl Kettenpolymere als auch einen zweidimensionalen Polymer herzustellen.⁵¹

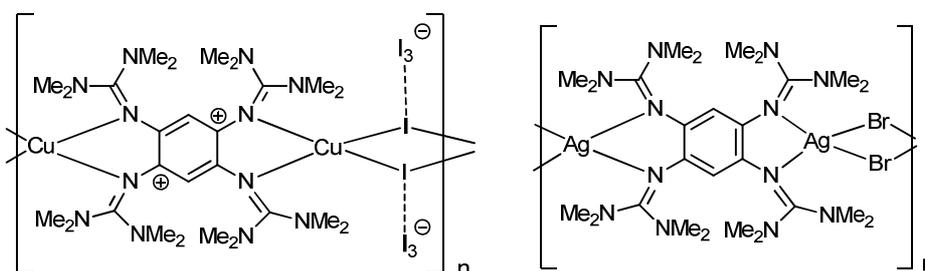


Abbildung 18: Kettenförmige Polymere auf Basis von ttmgb.

Heutzutage werden als Koordinationspolymere Metall-Ligand-Verbindungen bezeichnet, die eine unendliche Ausdehnung in eine oder mehrere Dimensionen zeigen. Das organische Molekül fungiert als Brücke zwischen den Metallzentren und ist ans Metall mit mindestens einem Donoratom koordiniert.⁵³ Die Definition dieses Begriffs hat sich im Laufe der Zeit verändert, ursprünglich wurden auch anorganische Einheiten als Brücke in Koordinationspolymeren angesehen. So wurde beispielsweise auch Berliner Blau zu dieser Klasse gezählt.⁵⁴ Im Allgemeinen bestehen die Koordinationspolymere meistens aus sich wiederholenden Metall-Ligand-Einheiten.⁵⁵ In der Literatur werden neben den Koordinationspolymeren oft Metallorganische Gerüste (MOF, engl.: *metalorganic frameworks*) erwähnt.⁵⁶ Diese bestehen ebenfalls aus metallischen Knotenpunkten, die über organische Linker verknüpft sind, werden jedoch oft mit Porosität und vor allem mit der Fähigkeit Gase beispielsweise Wasserstoff aufzunehmen bzw. zu speichern verknüpft.

Der Ligand 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)pyridin *ttmgp* konnte am Pyridinstickstoff funktionalisiert werden, dabei wurden verschiedene Alkylhalogenide eingesetzt. Bei Bestrahlung dieser Pyridiniumsalze mit UV-Licht und Zugabe eines weiteren Äquivalents *RX* konnte eine C-C-Bindungsknüpfung beobachtet werden.⁵⁷ Diese erfolgt im Gegensatz zu vielen in der Literatur beschriebenen Reaktionen ohne Beteiligung eines Metalls. Der Mechanismus dieser Reaktion verläuft radikalisch, es findet eine homolytische Spaltung der $N_{\text{pyridin}}\text{-C}$ -Bindung des alkylierten Guanidins statt. Die Radikale dimerisieren zum C-C-Kupplungsprodukt, während das Radikalkation *ttmgp*⁺ zu *ttmgp* und *ttmgp*²⁺ disproportioniert. Hier spielt die Redoxaktivität der GFA eine große Rolle, da der Ligand bei der Reaktion oxidiert wird. Aus CV-Experimenten wird ersichtlich, dass diese Oxidation vollständig reversibel ist und erste Reduktionsversuche zeigten, dass so der Kreisprozess geschlossen werden kann und die Guanidinyilverbindung in katalytischen Mengen eingesetzt werden könnte.

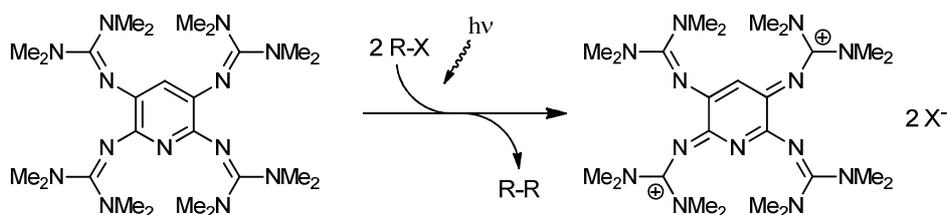


Abbildung 19: Metallfreie lichtinduzierte C-C-Kupplung mithilfe des Guanidinylliganden *ttmgp*.

2.2 Phenazin und seine Anwendungen

2.2.1 Synthese und Vorkommen

Die neuen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden sind vierfach Guanidinylfunktionalisierte Aromaten. Beide Systeme haben als Grundkörper polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: Phenazin und Fluoren. Phenazin, ein Dibenzopyrazin, ist ein gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 117 °C. Es handelt sich um eine schwache Base mit einem pK_s -Wert von 1.23.⁵⁸ Die ersten Synthesen von Phenazin wurden schon am Ende des neunzehnten Jahrhunderts durchgeführt und gingen von einer direkten Kondensation von *o*-Diaminobenzol und *o*-Benzochinon oder Catechol aus, die anschließende Dehydrierung führt zum Produkt (Abbildung 20, Gleichung I).^{58,59} Weitere Synthesemöglichkeit liefert eine Wohl-Aue-Reaktion von Anilin mit Nitrobenzol (Gleichung II).⁶⁰ Bei der Beirut-Reaktion wird ein Phenazin-5,10-dioxid im alkalischen Milieu gebildet, hier geht man von 1,2,3-Benzooxadiazol-1-oxid und 1,4-Dihydroxybenzol aus

(Gleichung III).⁶¹ Diese Reaktion findet zwar in erheblichem Umfang präparative Anwendung, der Mechanismus ist dennoch noch nicht vollständig aufgeklärt.

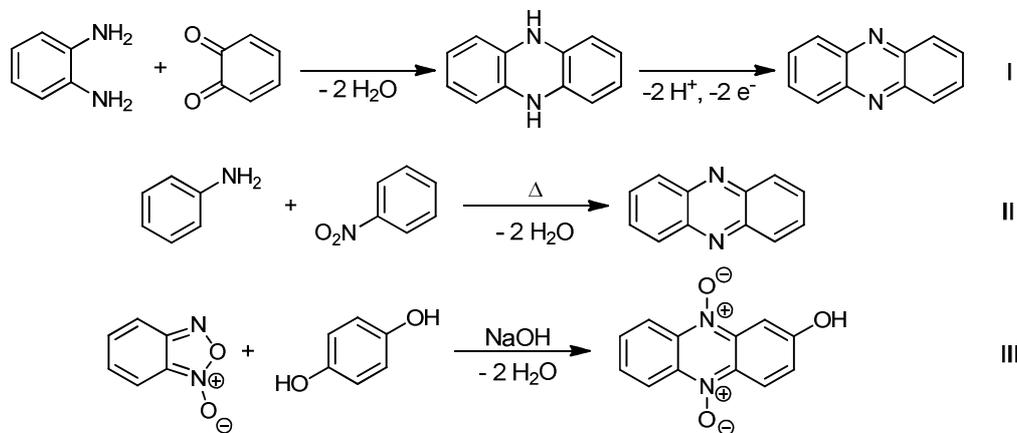


Abbildung 20: Synthesen von Phenazin und Derivaten.

Außer diesen gibt es noch weitere Möglichkeiten zur Synthese dieser Verbindung. Auch heute noch wird von weiteren effizienten und umweltfreundlichen Darstellungsmethoden berichtet, dabei werden z.B. 2-Halogenaniline kupferkatalysiert in Wasser zu Phenazinderivaten umgesetzt.⁶²

In der Natur kommen viele Phenazinderivate aufgrund ihrer antibiotischen Wirkung in verschiedenen Mikroorganismen und vor allem in Bakterien vor (Abbildung 21). Das 1859 zum ersten Mal in Reinform isolierte Pyocyanin kommt im Bakterium *Pseudomonas aeruginosa* natürlich vor. Dieses besitzt ausgeprägte reduktive Eigenschaften und erzeugt so oxidativen Stress in anderen Organismen.^{63,64} Dabei reduziert es Sauerstoff zum O₂-Radikal, dieses greift dann das Gewebe unter Entstehung von Wasserstoffperoxid an. Die Mengen an Wasserstoffperoxid können dabei gemessen werden.

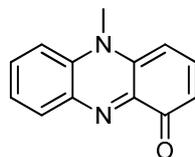


Abbildung 21: Natürlich vorkommendes Phenazinderivat Pyocyanin.

2.2.2 Farbstoffe

Die größte Bedeutung und Anwendung finden Phenazinderivate als Ausgangsverbindungen für Farbstoffe, deren bekannteste Vertreter in Abbildung 22 aufgeführt sind. Einer der bekanntesten Farbstoffe ist Mauvein, das 1856 von William Henry Perkin als ein Gemisch der verschiedenen Isomere und Nebenprodukte hergestellt wurde. Dieses zeigte eine hohe

Affinität zu Faserstoffen wie Textilien und färbte sie intensiv violett. Damit konnte die Textilindustrie auf teure Naturstoffe als Farbstoffe verzichten.¹ Mit Mauvein wurden die nächsten Jahrzehnte die Briefmarken in England gefärbt. Obwohl Mauvein als Farbstoff heute keine Bedeutung mehr hat, war seine Entdeckung jedoch sehr wichtig, denn bald wurden noch weitere Farbstoffe auf Anilinbasis gefunden und somit begann v.a. in Deutschland die Entwicklung der chemischen Großindustrie.² Beim Neutralrot handelt es sich um einen roten nicht toxischen Farbstoff, der als Indikator vor allem für die Untersuchung biologischer Systeme Verwendung gefunden hat. Der Farbumschlag von rot nach gelb findet bei pH 6.8 - 8.0 statt, dabei ist die gelbe unprotonierte Form membrandurchlässig, die rote ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) kationische dagegen nicht und lagert sich deswegen in der sauren Umgebung der Zellen an.^{65,66} Safranin T ist ebenfalls ein Derivat des Phenazins, das als Farbstoff aber auch als pH- und Redoxindikator verwendet wird. Seine oxidierte Form ist rot, die reduzierte farblos.⁶⁷

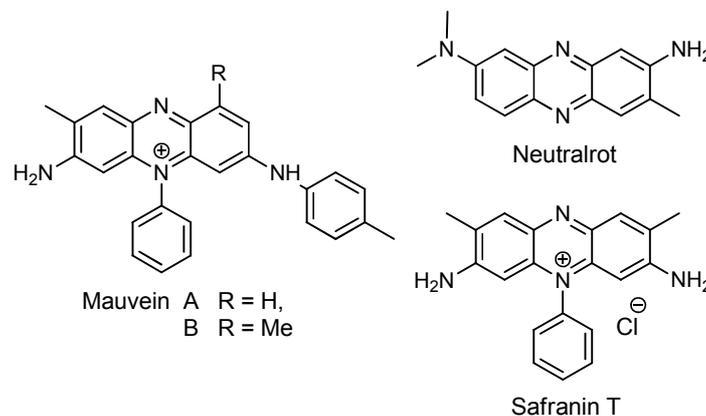


Abbildung 22: Ausgewählte Phenazinfarbstoffe.

Als Farbstoffe werden Phenazinderivate auch in der Biologie und Medizin eingesetzt, um Gewebe einzufärben. Außerdem werden Phenazinderivate als redoxaktive Antibiotika und als Tuberkulosemedikamente⁶⁸ oder aber auch in der photodynamischen Therapie (PDT) als Photosensibilisatoren zur Bekämpfung von Tumoren⁶⁶ in der Medizin verwendet.

Die Verbindung 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin (dmph) ist mit 16π -Elektronen sehr elektronenreich und kann in Eielektronenschritten reversibel oxidiert werden. Wird die Oxidation in Gegenwart von starken Nucleophilen durchgeführt, so findet eine Demethylierung während der zweiten Oxidation statt. Diese Reaktion kann auch in wässriger Lösung ablaufen, weswegen sie für biologische Redoxreaktionen von *N*-alkylierten Phenazinen von Bedeutung ist.⁶⁹ Außerdem konnte dieser Elektronendonator mit Elektronenakzeptoren wie Tetracyanochinodimethan (TCNQ) zu elektrisch leitfähigen Charge-Transfer-Komplexen umgesetzt werden.⁷⁰

2.2.3 Anwendung

Die Entdeckung zur Gewinnung von elektrischer Energie aus der Sonnenenergie geht auf Becquerel im Jahr 1839 zurück. Er beobachtete, dass eine Batterie unter Sonnenbelichtung eine höhere Leistung hat und dass der Strom zwischen zwei Elektroden in einer abgedunkelten und einer dem Sonnenlicht ausgesetzten Zellen fließt.⁷¹ Ursprünglich waren Solarzellen anorganischer Natur, dabei spielten Silicium, Indium oder Gallium eine große Rolle. Silicium kommt zwar sehr häufig in der Natur vor, die Massenproduktion solcher Solarzellen würde den weltweiten Verbrauch an anderen Metallen aber weit überschreiten. So weisen organische Solarzellen viele Vorteile auf: niedrigere Materialkosten, geringere Produktionskosten und energieeffiziente Herstellung. Der bisher relativ geringe Wirkungsgrad und die begrenzte Langzeitstabilität der organischen Solarzellen ist noch etwas ungenügend, dennoch ist dieses Gebiet aufgrund der vielen Vorteile eins der aktuellen Forschungsthemen. So wurde die erste organische Solarzelle von Tang *et al.* hergestellt.⁷² Diese bestand aus Kupfer-Phthalocyanin und einem Derivat des 3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäuredianhydrids. Als organische Halbleiter werden meist konjugierte Polymere mit leitenden Eigenschaften eingesetzt. Wird als Halbleiter dagegen ein Farbstoff eingesetzt, so spricht man von einer Farbstoffsolarzelle, der nach ihrem Erfinder genannten Grätzel-Zelle.⁷³ Diese wurde ein Jahr nach ihrer Veröffentlichung patentiert. Die Farbstoffmoleküle zeigen dabei eine Redoxaktivität und Lichtsensibilität.⁷⁴ Schon im Jahre 1961 wurden die ersten Studien dazu mit dem Phenazinfarbstoff Phenosafranin von Eisenberg und Silverman durchgeführt.⁷⁵ Hier wurde der Phenazinfarbstoff zusammen mit EDTA als Elektronendonator in der Solarzelle eingesetzt. Von Jana *et al.* wurden Farbstoffe auch als Kombination aus mehreren verschiedenen wie beispielsweise Phenazine, Xanthene und Acridine unter Leistungssteigerung der Solarzellen eingesetzt.⁷⁶ Auch andere Forschungsgruppen beschäftigen sich mit Phenazinen in diesem Zusammenhang.⁷⁷

Phenazine finden heute als Farbstoffe auch in der modernen Technologie zahlreiche Anwendungen. Fluoreszenzfarbstoffe können oft in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden (OLED, engl.: *organic light emitting diode*), welche elektrische Energie in Licht umwandeln. Die OLED-Technik findet heutzutage eine breite Anwendung in Bildschirmen für Computer und Fernsehgeräte. Im Vergleich zu herkömmlichen anorganischen Leuchtdioden (LED) sind bei OLEDs keine einkristallinen Materialien mehr erforderlich und diese sind in Dünnschichttechnik kostengünstiger herzustellen. Trotz der bisher erreichten eher geringeren Lebensdauer ist es eines der interessantesten aktuellen Forschungsgebiete. Ein anderes Ziel besteht darin, die Leuchtdichte zu maximieren.

Es können nicht nur organische Moleküle sondern auch Metallkomplexe dieser eingesetzt werden. Auch phenazinbasierte Moleküle wie Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz) wurden

in den letzten Jahren erforscht. So modifizierten Gordon *et al.* dieses Molekül und setzten es zu einem Re(I)-Komplex um (Abbildung 23).⁷⁸ Dieser Komplex weist drei wichtige Eigenschaften auf: das Rhenium-Zentrum mit Phenazin- und Pyridinliganden dient als emittierender Chromophor, die 1,3,4-Oxadiazolgruppe ist für Elektronentransport und die Terthiophengruppe für „Loch“-Transport zuständig. Dieser Komplex wird in dem Polymer PVK (Poly(*N*-vinylcarbazol)) eingebettet und dient als Dotiermittel. Er ist vielversprechender als seine Vorgänger,⁷⁹ so wurde gezeigt, dass aufgrund der drei funktionalen Gruppen dieses Komplexes seine elektronischen Eigenschaften beliebig variiert werden können. Der Ligand dppz wurde auch schon mit anderen Metallen wie z.B. Europium,⁸⁰ Iridium, Ruthenium und Kupfer⁸¹ zu Leuchtdioden umgesetzt.

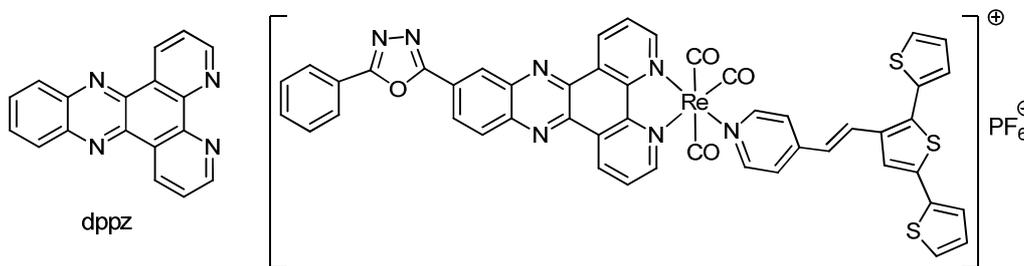


Abbildung 23: Ligand dppz und sein Rhenium(I)-Komplex.

Der erweiterte Ligand tppz (Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazin) wurde mit verschiedenen Metallen umgesetzt, wobei die neue Funktionalität bimetallische Komplexe ermöglicht (Abbildung 24). Diese sind photolytisch aktiv und ermöglichen eine Reduktion der Protonen zu Wasserstoff durch aufgenommene Photonen.⁸² Nach der elektrochemischen Reduktion kann lichtinduziert je nach Wellenlänge entweder ein Metall-Ligand-Charge-Transfer mit Involvierung der Pyridinliganden oder ein π - π^* -Übergang des tppz-Liganden angeregt werden. Mit diesen Modellsystemen sollen molekulare photosynthetische Systeme verstanden und optimiert werden.

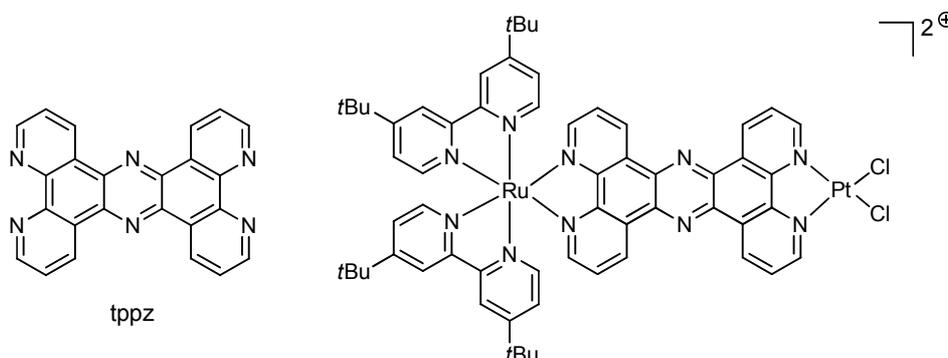


Abbildung 24: Ligand tppz und sein bimetallischer Komplex.

Phenazinderivate werden auch als Sensoren eingesetzt. Hierbei ist die optische analytische Bildgebung von großer Bedeutung. Diese ermöglicht eine Visualisierung von Substanzen wie Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoffperoxid, Metallkationen und Messgrößen wie den pH-Wert ohne dass diese eine Farbe oder Eigenfluoreszenz aufweisen.³ Eine wichtige Anwendung findet sie deshalb in der Medizin, so können Organe und Biomoleküle angefärbt oder markiert und damit erfolgreich untersucht werden.⁸³ Ein optischer chemischer Sensor besteht meistens aus einem Erkennungselement (Rezeptor), einer Lichtquelle und einem Photodetektor, wobei das Fluorophor als Rezeptor fungiert.³ Dabei werden Phänomene wie Fluoreszenzlöschung oder Fluoreszenzverstärkung ausgenutzt. Außerdem gibt es auch Zwei-Wellenlängen-Sonden, deren Farbstoffe sehr empfindlich sind und eine Verschiebung der Absorptions- und/oder Emissionsmaxima infolge einer Komplexierung oder Protonierung eingehen. Die Sensormaterialien bestehen oft aus einem Träger, einem Polymer, in dem der Farbstoff eingebettet ist. Der Träger ist dabei so gewählt, dass er nur für den zu bestimmenden Analyten durchlässig ist. Dynamische Fluoreszenzlöschung (siehe Abschnitt 2.4) ist ein für optische Sensoren häufig genutzter Prozess. Typische Akzeptoren und gleichzeitig Zielmoleküle sind Sauerstoff, Schwermetallionen oder Halogenidionen.

Es gibt zahlreiche Beispiele für Sauerstoffsonden, darunter auch welche mit Guanidinylliganden. So wurde in der Arbeitsgruppe Herres-Pawlis eine Fluoreszenzlöschung bei einem Kupfer(I)iodid-Komplex mit einem Bisguanidin nach einer Begasung mit Sauerstoff beobachtet, die Fluoreszenzintensität fiel dabei exponentiell ab. Dieser Guanidinylligand stellt einen verlässlichen O₂-Sensor dar.⁸⁴

Phenazinbasierte Harnstoff- und Thioharnstoffderivate sind imstande wichtige biologische Anionen wie F⁻, CH₃COO⁻, H₂PO₄⁻ in Gegenwart von anderen wie Cl⁻, Br⁻ und I⁻ und HSO₄⁻ zu erkennen und werden deshalb als Anionensensor verwendet (Abbildung 25, A).⁸⁵

Phenazinderivate als CT-Transferkomplexe mit TCNQ dienen als L-Lactatsensoren.⁸⁶ Das Phenazinderivat Neutralrot wurde mit Thionin für die Herstellung eines pH-Sensors kombiniert.⁸⁷ Dabei ist er durch einen weiten pH-Bereich von 0.5 bis 12, hohe Sensibilität, lange Stabilität und ohne Ausbleichen des Farbstoffs gekennzeichnet. Auch andere Phenazinderivate werden als pH-Sensoren eingesetzt, z.B. Imidazolderivate, auch mit Zucker wie Ribose oder Glucose funktionalisiert, die für biochemische Untersuchungen wichtig sind (Abbildung 25, B).⁸⁸

Außerdem können Phenazine auch als Metallsensoren eingesetzt werden. Dabei ist Phenazin mit funktionalisierten Triazolen substituiert, das Metallion kann so an N_{phenazin} und zusätzlich an den Stickstoffatom des Triazols koordinieren und es kommt zur Fluoreszenzlöschung durch Silber(I)ionen (Abbildung 25, C).⁸⁹ Es gibt auch ähnliche phenazinbasierte Metallsensoren, bei denen Fluoreszenzlöschung durch Komplexierung mit Silber(I)triflat beobachtet wird, mit Kupfer(I)triflat tritt eine Schwächung der Fluoreszenz auf.⁹⁰

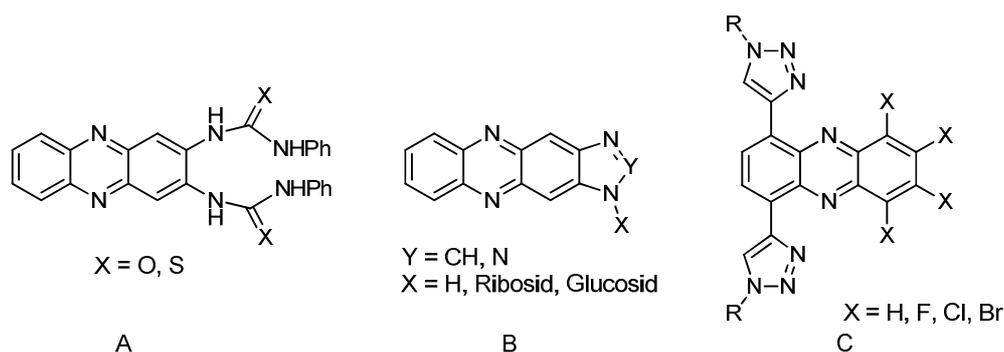


Abbildung 25: Ausgewählte phenazinbasierte Sensoren.

In diesem Abschnitt wurden einige Anwendungsmöglichkeiten von Phenazinderivaten aufgezeigt. Wichtige Anwendungen wie die Gewinnung von elektrischer Energie aus der Sonnenstrahlung in Solarzellen und die Umwandlung elektrischer Energie in Licht in Form von Leuchtdioden wurden teilweise verwirklicht, genauso wie der Einsatz von Sensoren in verschiedenen Bereichen. Die Leistung und Langzeitstabilität mancher dieser Elemente sollen noch verbessert werden, weshalb diese Gebiete weiterhin Gegenstand interessanter und aktueller Forschung bleiben.

2.3 Fluoren und seine Anwendungen

Fluoren ist ein trizyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoff, der in der Natur als das seltene Kratochvílit vorkommt, welches erstmals 1937 in Tschechien gefunden und beschrieben wurde. Technisch wird Fluoren aus Steinkohleteer gewonnen, kann aber auch durch Dehydrierung von Diphenylmethan oder durch Reduktion von Diphenylen mit Zink erhalten werden.⁹¹ Unter UV-Licht zeigt Fluoren eine violette Fluoreszenz, was auch zu dem Namen der Verbindung führte.

Die Protonen im Fluoren besitzen am C₉, d.h. am sp₃-hybridisierten Kohlenstoffatom des Fünfrings eine relativ hohe Azidität (pK_s = 22.9 in DMSO).^{92,93} Die Deprotonierung führt zu einem aromatischen Anion, das stark resonanzstabilisiert und dem Cyclopentadienylanion ähnlich ist.⁹⁴ Als Fluorenylanion wird es analog dem Cyclopentadienylanion als Ligand in der metallorganischen Chemie eingesetzt. Die Gruppe Fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc) wird als Schutzgruppe für Amine in der chemischen Peptidsynthese verwendet, sie kann aufgrund dieses aciden Protons im Basischen leicht abgespalten werden.⁹⁵ Es wird ebenfalls eine relativ leichte Oxidierbarkeit an dieser Stelle zum Fluorenon beobachtet, dessen Derivate als Virostatika eingesetzt werden.⁹⁶ Die Substitution in der 9-Position beispielsweise mit Alkylresten führt zu einer erhöhten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.⁹⁷

Organische Makromoleküle wie konjugierte Polymere haben aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit vielseitige Einsatzmöglichkeiten. Durch die zusätzliche Eigenschaft der Lumineszenz können sie in OLEDs, Photovoltaikanlagen und Sensoren eingesetzt werden. Für die Entdeckung und Weiterentwicklung leitender Polymere erhielten im Jahre 2000 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa den Nobelpreis der Chemie. In den letzten Jahrzehnten wurden konjugierte Polymere wie beispielsweise Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV), Polypyrrol (PPy), Polyfluoren (PF) und Polythiophen (PT) entwickelt und kommerziell angewendet (Abbildung 26).

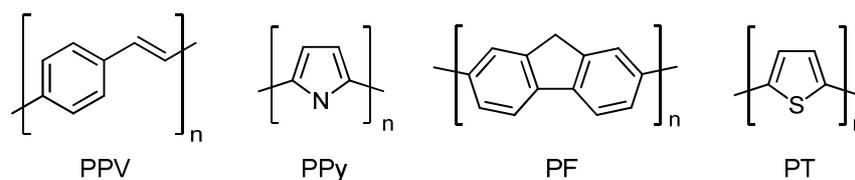


Abbildung 26: Oft verwendete konjugierte Polymere.

Lavigne *et al.* konnten ausgehend von Fluoren-2,7-diboronsäuren und Tetraolen eine neuartige Klasse blau emittierender konjugierter Polymere herstellen.⁹⁸ Auch andere Arbeitsgruppen synthetisierten auf der Basis von Fluoren-2,7-diboronsäuren vernetzte Polymere. Diese sind äußerst stabil, zeigen ebenfalls eine blaue Emission und wurden auf eine mögliche Anwendung als Materialien für OLEDs untersucht.⁹⁹ Außerdem wurden auch fluorenähnliche Systeme, bei denen die Methylengruppe formal durch einen Stickstoffatom substituiert wurde, verwendet.¹⁰⁰ Es gibt zahlreiche Beispiele für den Einsatz der Fluorenderivate als Luminophore in organischen Leuchtdioden.¹⁰¹

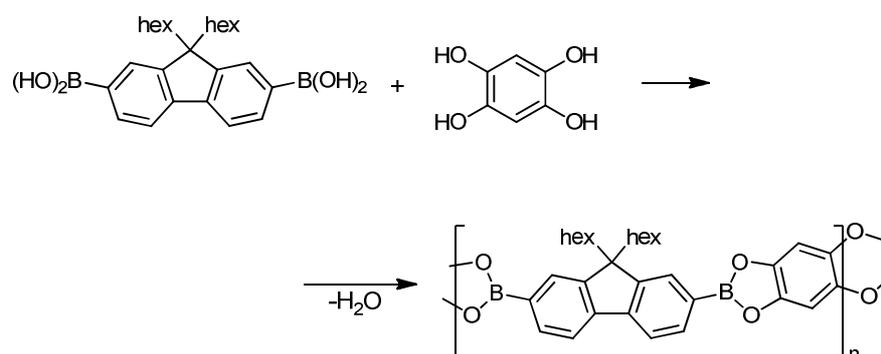


Abbildung 27: Ausgewähltes Beispiel der boronsäureverknüpften Polymere auf Fluorenbasis.

Fluorenderivate werden als Monomere metallvermittelter Polykondensationsreaktionen eingesetzt. Die Kupplungsreaktionen können mithilfe von Nickel oder Palladium erfolgen und führen zu zahlreichen Polymeren.⁹² Diese können auch abwechselnd mit Heteroaromaten polymerisiert werden. So kann die Absorption solcher konjugierten Polymere über den

ganzen sichtbaren Bereich variiert werden (Abbildung 28). Bei den Heteroaromaten kann es sich um schwefel- wie Thiophen oder unterschiedliche stickstoffhaltige Aromaten wie Pyridine und viele andere handeln. Aufgrund der optischen Eigenschaften können diese Polymere als Sensoren in biologischen Systemen eingesetzt werden.

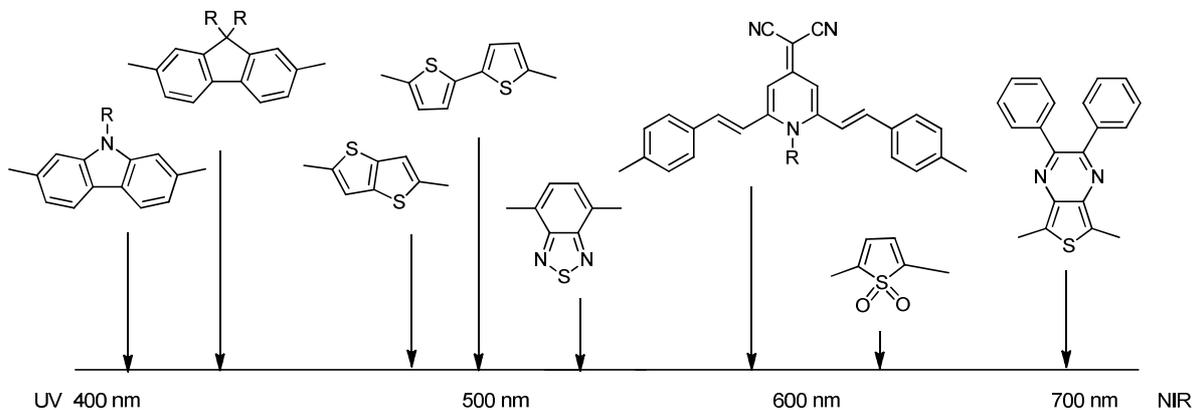


Abbildung 28: Lage der Fluoreszenzmaxima von alternierenden fluorenbasierten Kopolymeren im elektromagnetischen Spektrum.

Mit substituierten Polyfluorenen können auch Weißlicht-OLEDs (WOLEDs) hergestellt werden.¹⁰² Diese sind wichtig, da bei der Beleuchtungstechnik vorwiegend mit weißem Licht gearbeitet wird. Erscheint etwas weiß, so wird das Licht vollständig reflektiert. In der Herstellung sind sie komplizierter, denn es müssen drei den Grundfarben entsprechende Schichten übereinander liegen.

Kationische, konjugierte Polymere führen zu einer Leistungssteigerung der OLED-Bauelemente. Allerdings können die kleinen, beweglichen Gegenionen gleichzeitig zur Bildung von Raumladungszonen und so zur Störung beim Betrieb der Bauelemente führen. Es gelang jedoch dieses Problem zu umgehen, indem die Gegenionen direkt in die Alkylkette an C9-Position des Fluorengrundgerüsts innerhalb der kationischen Polymerkette eingebaut werden.¹⁰³

Die fluorenbasierten Materialien bieten mit ihrer Supramolekularen Chemie ein vielversprechendes und aussichtsvolles Gebiet, die Struktur und makroskopische Eigenschaften dieser Klasse der π -konjugierten Systeme zu steuern.

2.4 Fluoreszenz

Einige Moleküle zeigen bei Lichtbestrahlung eine Lichtemission, die Photolumineszenz. Bei dieser handelt es sich um Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Das Wort „Fluoreszenz“ leitet sich vom Mineral Flußspat ab, bei dem das Phänomen zum ersten Mal im Jahre 1565 beobachtet wurde. Dabei wird ein Photon absorbiert, das Molekül wird dabei in einen

höheren Zustand angeregt und erst durch Emission eines Photons kann es in den Grundzustand zurückfallen. Beide Arten der Lumineszenz unterscheiden sich lediglich in dem Ausgangszustand der angeregten Moleküle, bei Fluoreszenz ist es der erste angeregte Singulett- (S_1) und bei Phosphoreszenz ein Triplettzustand (T_1). Bei Anregung in einen höheren elektronischen Zustand relaxiert das Molekül innerhalb von 10^{-14} s strahlungslos in den Zustand S_1 (Ausnahme: Azulen). Von diesem Zustand aus kann der elektronische Grundzustand S_0 auf unterschiedliche Weisen erreicht werden, wobei ein Lichtquant der Energiedifferenz S_1-S_0 abgestrahlt wird z.B. im Falle der Fluoreszenz. Wenn ein Molekül keine Fluoreszenz zeigt, muss die Energie über einen anderen Mechanismus abgeführt worden sein. Zu den möglichen Mechanismen gehören die Fluoreszenzlöschung (engl.: *quenching*), (photo-)chemische Reaktionen z.B. Photosynthese und der „interne Energietransfer“, d.h. die Energieumverteilung im Molekül, beispielsweise durch die sog. interne Konversion (engl.: *internal conversion*, IC).

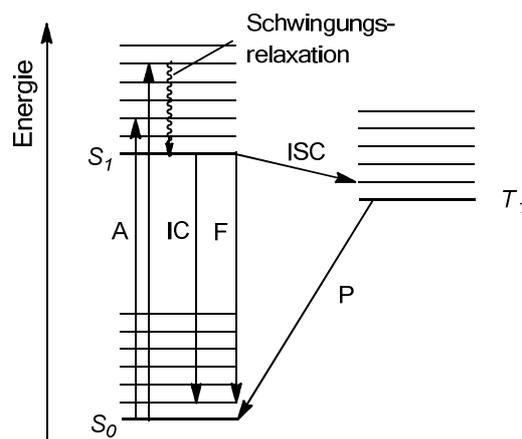


Abbildung 29: Elektronenzustände und Desaktivierungsprozesse (Jablonski-Diagramm; A Absorption, F Fluoreszenz, P Phosphoreszenz, IC interne Konversion, ISC intersystem crossing).

Die Fluoreszenzspektroskopie kann als Umkehrung der Absorptionsspektroskopie betrachtet werden. Die Behauptung stützt sich auf das Strahlungsgesetz von Gustav Robert Kirchhoff von 1859. Dieses besagt, dass Strahlungsabsorption und -emission bei gegebener Wellenlänge einander entsprechen, d.h. dass jedes Atom, welches für eine bestimmte Wellenlänge ein guter Absorber ist, generell auch Quanten dieser Wellenlänge emittieren kann.¹⁰⁴ Fluoreszenzbanden sind jedoch stets im Vergleich zu den entsprechenden Absorptionsbanden bathochrom verschoben (Stokes-Shift). Diese Stokes-Verschiebung ist somit die Differenz zwischen den Wellenlängenmaxima von Anregung und Emission und ist charakteristisch für das Molekül. Der Entdecker Sir George Gabriel Stokes formulierte 1858: „Das Anregungslicht ist stets kurzwelliger als das Emissionslicht.“

Die Fluoreszenzspektren hängen stark von äußeren Faktoren wie Temperatur, Polarität und Viskosität des Lösungsmittels ab. Im Allgemeinen wird die Emission schwächer und die

Emissionsmaxima erfahren eine Rotverschiebung mit steigender Polarität des Lösungsmittels. Das hat v.a. mit der Neuorientierung des Lösungsmittels um das angeregte Molekül zu tun. Die elektronische Anregung erfolgt innerhalb von ca. 10^{-15} s, das elektrische Dipolmoment ändert sich, was eine Reorientierung der Kerne des Fluorophors und der Lösungsmittelmoleküle zur Folge hat, dies ist dagegen mit 10^{-10} s deutlich langsamer (Franck-Condon-Prinzip). Das angeregte Molekül relaxiert aus dem „Franck-Condon-Zustand“ S_1 in einen energieärmeren „Gleichgewichtszustand“ S_1' . Aus diesem findet der vertikale Übergang in den Grundzustand S_0 statt. Das Molekül ist immer noch solvatisiert und besitzt eine höhere Energie. Deswegen findet eine weitere Relaxation in den „Gleichgewichtszustand“ S_0' (Abbildung 30) statt. Entsprechend ändern sich die Energieniveaus, die Übergänge für Absorption und Emission sind energetisch nicht gleich und somit sind auch die Maxima verschoben.

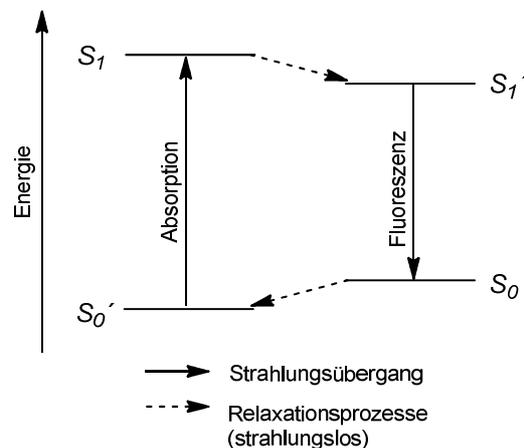


Abbildung 30: Absorption und Fluoreszenz von einem Molekül in einem polaren Lösungsmittel.¹⁰⁷

Die oben erwähnte Stokes-Verschiebung, d.h. die Differenz zwischen dem Absorptions- und Emissionsmaximum, kann Aufschluss über die Änderung während der Anregung geben. Eine große Stokes-Verschiebung deutet auf einen Modifizierungsschritt hin. Dieser kann in Form von intermolekularen Wechselwirkungen bei erhöhter Konzentration (Excimer- oder Exciplexbildung), durch Wasserstoffbrückenbindungen (Protonentransfer), durch eine veränderte Solvathülle ums Molekül im angeregten Zustand oder auch durch starke Konformationsänderungen erfolgen. Die Größe der Stokes-Verschiebung spielt beispielsweise bei der Fluoreszenzmikroskopie eine wichtige Rolle. Dabei wird ein Farbstoff meist mit einem Laser angeregt, dessen Wellenlänge möglichst nah am Absorptionsmaximum liegt. Um nun die Fluoreszenz beobachten zu können, ist es notwendig, das Anregungslicht herauszufiltern. Dies ist umso einfacher durch Filter abzutrennen, je weiter Anregungs- und Emissionswellenlänge voneinander entfernt sind (Stokes-Verschiebung).

Einen Spezialfall stellt die Anti-Stokes-Verschiebung dar, die auftritt, wenn bei der Emission eine bereits vorhandene Anregung vernichtet wird. Hier ist die Wellenlänge des emittierenden Photons kürzer als die des einfallenden. Sie wird beispielsweise bei der kohärenten Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (engl.: *coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*, CARS) zur Materialuntersuchung ausgenutzt. Vorteil von CARS ist, dass auch Raman-Übergänge bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hintergrundstrahlung untersucht werden können. Die Intensität der Übergänge hängt von der Temperatur ab. So konnten die Prozesse in Verbrennungsmotoren untersucht werden.¹⁰⁵

Das Ausmaß der Fluoreszenz wird durch die Quantenausbeute φ_{F} (engl.: *quantum yield* oder *fluorescence efficiency*) bestimmt. Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein absorbiertes Quant wieder als Lichtquant emittiert wird. Sie wird als ein Quotient aus der Anzahl der emittierten und der Anzahl der absorbierten Photonen dargestellt. Die Werte liegen nach der Definition zwischen 0 und 1 bzw. 0 und 100%. Ein anderer wichtiger Parameter ist die Lebensdauer. Sie gibt die Zeit an, nach der die Konzentration der Spezies auf $1/e$ des Wertes zum Zeitpunkt Null gesunken ist.¹⁰⁶ Die experimentelle Lebensdauer ist aufgrund verschiedener Löschprozesse immer etwas kleiner als die natürliche oder wahre Lebensdauer.

Es gibt viele Pigmente, die ebenfalls Fluoreszenz zeigen. Jedoch kann man sie nicht mit dem Farbton oder die Intensität der Farbe in einer Weise korrelieren. Es gibt einige Klassen stark fluoreszierender Farbstoffe, z.B. Xanthen-, Acridin- oder Phenazin-Gruppe. Dagegen zeigen Azofarbstoffe keine Fluoreszenz. Einige strukturelle Merkmale können jedoch Anhaltspunkte auf Fluoreszenz geben. Beispielsweise Flavin (Abbildung 31, E), ein in der Mitte „geknicktes“ Molekül, zeigt keine Fluoreszenz. Wenn es aber zu einem starren, flachen, aromatischen Molekül (A) oxidiert wird, ändert sich dies. Pyridin ist nicht fluoreszent (F), während Chinolin doch fluoresziert (B). Der Grund könnte hier ein weiter ausgedehntes π -System sein. Fluoreszein ist ein Fluorophor und wird als Fluoreszenzstandard zur Quantenausbeutebestimmung verwendet (C). Iodbenzol (G) ist aufgrund des Schweratoms, das durch sog. Spin-Bahnkopplung intersystem crossing (ISC) fördert und so den für die Fluoreszenz wichtigen ersten angeregten Singulett-Zustand entvölkert, nicht fluoreszent. Benzophenon fluoresziert nicht (H), während Stilben in *cis*- und *trans*-Form eine Fluoreszenz zeigt (D). Es scheint, dass eine gewisse räumliche Starre zusätzlich zum konjugierten System von großer Bedeutung für Fluoreszenz ist.

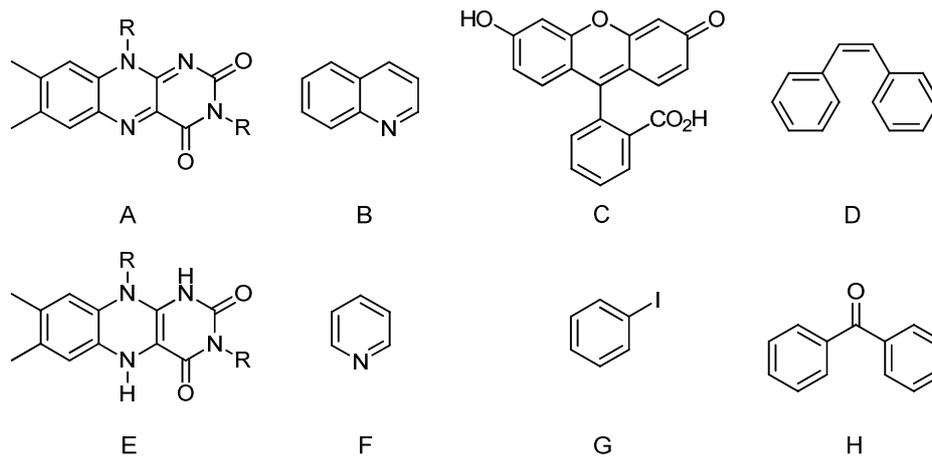


Abbildung 31: Ausgewählte Beispiele für fluoreszente (obere Zeile) und nicht fluoreszente (untere Zeile) Moleküle.

Die Fluoreszenzlöschung ist sehr wichtig für verschiedene Anwendungen. Diese tritt beispielsweise bei bimolekularen Prozessen auf, bei denen die Quantenausbeute bzw. die Intensität der Fluoreszenz infolge eines strahlungslosen Übergangs verringert wird. Wenn eine Löschesubstanz („Quencher“) mit der fluoreszierenden Substanz im Anregungszustand infolge eines Zusammenstoßes wechselwirkt, so wird dies als dynamische Fluoreszenzlöschung bezeichnet. Eine statische Fluoreszenzlöschung findet im Grundzustand statt, beispielsweise wenn durch Wechselwirkung eine neue nicht fluoreszierende Spezies entsteht, dabei wird die Lebensdauer ebenfalls reduziert.¹⁰⁷ Bei der dynamischen Löschung können drei verschiedene Mechanismen vorliegen: Intersystem crossing (ISC), Elektronenaustausch und photoinduzierter Elektronentransfer.

Wird der Fluorophor vom angeregten Singulett- S_1 in den Triplettzustand T_1 durch den Quencher überführt, bezeichnet man diesen Vorgang als Intersystem crossing. Durch einen strahlungslosen Übergang oder durch den gleichen Quencher erfolgt dann die Rückkehr in den Grundzustand. Beim Elektronenaustausch-Quenching wird ein Elektron aus dem LUMO des angeregten Donors auf den Akzeptor übertragen. Der Akzeptor überträgt anschließend ein Elektron aus dem HOMO zurück zum Donor. Dadurch befindet sich der Donor wieder im Grundzustand, der Akzeptor immer noch im angeregten Zustand. Beim photoinduzierten Elektronentransfers (PET) bilden der Donor und der Akzeptor einen Komplex. Dieser Charge-Transfer-Komplex kann ohne Emission zurück in den Grundzustand gelangen, ähnlich dem Elektronenaustausch-Mechanismus. Letztlich wird das zusätzliche Elektron des Akzeptors zurück zum Donor übertragen. Der angeregte Fluorophor kann bei diesem Mechanismus sowohl der Donor als auch der Akzeptor sein.

Oft wird die Fluoreszenz durch molekularen Sauerstoff, Xenon, Iodid und Schweratome gelöscht. Wie oben erwähnt induzieren diese durch Spin-Bahn-Kopplung einen $S_1 \rightarrow T_1$ Übergang.

Der oben erwähnte Farbstoff Fluoreszein wird als Natriumsalz unter dem Namen Uranin vertrieben. Es ist einer der leistungsstärksten fluoreszierenden Farbstoffe, die zur Markierung für die Bestimmung des Wasserstroms verwendet werden. Damit kann das Strömungsverhalten von Flüssen untersucht werden, da es in geringen Konzentrationen biologisch unbedenklich ist. Seine deutliche gelbgrüne Fluoreszenz in Wasser ermöglicht eine mühelose Erkennung. Es ist vielseitig einsetzbar, beispielsweise in Magensonde für den pH-Bereich 0 - 7.¹⁰⁸

Fluoreszenz findet generell eine breite Anwendung. Die Fluoreszenzspektroskopie bietet mit ihren vielen speziellen Methoden die Möglichkeit Fluorophore und ihre Eigenschaften zu untersuchen. In der Zellbiologie und Medizin spielt die Fluoreszenzmarkierung von Biomolekülen eine große Rolle. Aber auch die Beleuchtung durch Leuchtdioden, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, basiert auf Fluoreszenz. Viele Sensoren nutzen den Effekt der Fluoreszenzlöschung.

3 Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung neuer GFA-4-Verbindungen 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)phenazin (ttmgph) **1** und 2,3,6,7-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)fluoren (ttmgf) **2** (Abbildung 32). Weiterhin wurden die Liganden mit Metallsalzen zu zweikernigen Komplexen umgesetzt und vor allem deren optische Eigenschaften untersucht. Die im Arbeitskreis synthetisierten und gut untersuchten Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)benzol (ttmgb) **3** und 2,3,5,6-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)pyridin (ttmgp) **4** wurden ebenfalls zu verschiedenen zweikernigen Komplexen umgesetzt und werden daher zum Vergleich herangezogen.

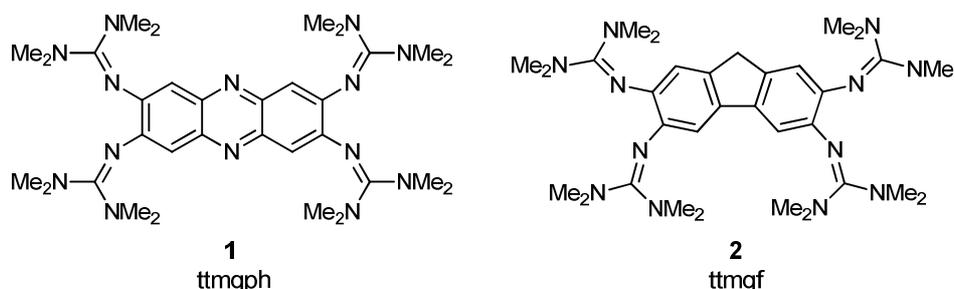


Abbildung 32: 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)phenazin (ttmgph) **1** und 2,3,6,7-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)fluoren (ttmgf) **2**.

3.1 Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)phenazin (ttmgph)

3.1.1 Synthese

2,3,7,8-Tetraaminophenazin Hydrochlorid wurde nach einer bekannten Literaturvorschrift synthetisiert.^{109,110} Dabei wurde das kommerziell erhältliche Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid als Ausgangsverbindung eingesetzt und als Base wurde Natriumacetat verwendet (Abbildung 33). Durch die wässrige Reaktionslösung wurde unter Rückfluss fünf Stunden Druckluft geleitet. Das gewünschte Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff in guten Ausbeuten erhalten (89 %), wobei der HCl-Gehalt etwas variieren kann und elementaranalytisch bestimmt wurde.

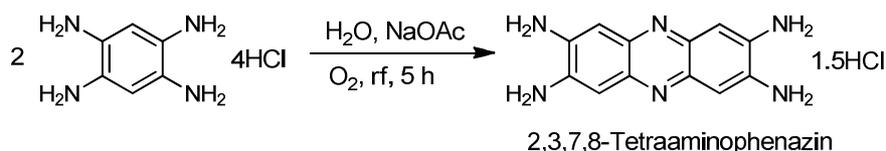


Abbildung 33: Synthese von 2,3,7,8-Tetraaminophenazin Hydrochlorid.

Das Amin wurde in einer zweistufigen Synthese in ein Guanidin überführt (Abbildung 34). Da *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff nicht elektrophil genug ist, wurde er im ersten Reaktionsschritt mit Hilfe von Oxalylchlorid zu dem Vilsmeiersalz-Derivat 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid aktiviert.¹³⁷ Dazu wurden beide Verbindungen sechzehn Stunden in Chloroform unter Rückfluss erhitzt. Das luft- und wasserempfindliche Salz wurde mit absolutem Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet und im zweiten Schritt mit Tetraaminophenazin umgesetzt. Das dazugegebene Triethylamin dient als Hilfsbase, um HCl aus dem Addukt B unter Bildung des Guanidiniumsalzes C zu eliminieren (Abbildung 35). Um dieses Salz in die neutrale Form zu überführen, muss das vorläufige Produkt alkalisch aufgearbeitet werden. Dafür wurde der Feststoff in Wasser mit Zugabe von 10 %iger HCl gelöst und mit 25 %iger NaOH versetzt, wobei das Produkt ausfällt.

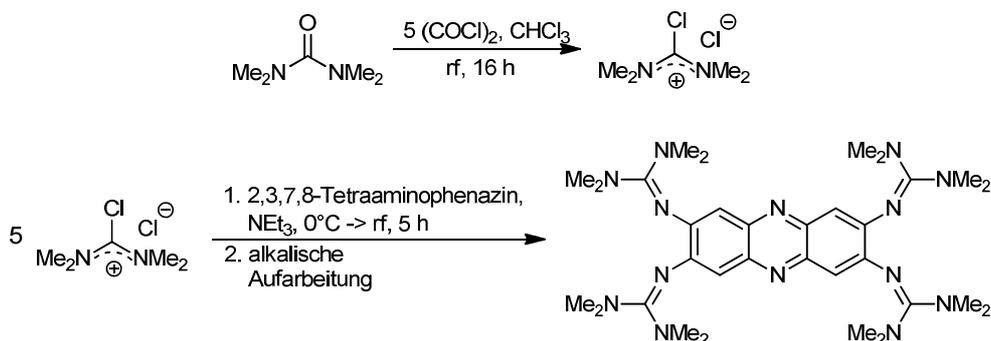


Abbildung 34: Synthese von ttmgph 1.

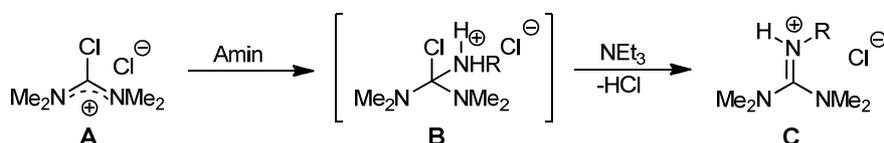


Abbildung 35: Bildung des Guanidiniumsalzes.

Führt man die Reaktion nach der üblichen Methode bei 0 °C durch, erhält man ein Gemisch aus den nicht vollständig umgesetzten Guanidinspezies, d.h. neben dem Produkt liegen auch Mono-, Bis- und Trisguanidinyilverbindungen vor. Deswegen wurde die Reaktionsmischung für 5 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach der alkalischen Aufarbeitung wurde das orange Rohprodukt abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das

Rohprodukt wurde in Ausbeuten von 70-80 % erhalten. Um das Produkt elementaranalysenrein zu bekommen, wurde der Feststoff wieder im organischen Lösungsmittel gelöst und die Lösung wurde über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in der Hitze getrocknet. Aus einer Lösung in Diethylether wurden orangefarbene Kristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

3.1.2 Charakterisierung und Eigenschaften

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** in deuteriertem Acetonitril zeigt zwei Singuletts mit dem Integralverhältnis 1:12. Das Singulett bei $\delta = 2.72$ ppm kommt von den 48 Methylprotonen und das Singulett für die aromatischen Protonen liegt bei $\delta = 6.78$ ppm. Das Signal der Methylgruppen liegt im ^{13}C -NMR-Spektrum in CD_3CN bei $\delta = 39.97$ ppm. Das Vorhandensein eines einzelnen Signals für die Methylgruppen bei Raumtemperatur sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum weist auf die freie Drehbarkeit der Guanidinygruppen in Lösung hin. Die Peaks der quartären aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 150.25 ppm und 141.34 ppm. Das Signal bei 160.34 ppm kann dem quartären Imin-Kohlenstoffatom der Guanidinygruppen zugeordnet werden, wobei es im charakteristischen Bereich für Guanidine liegt.³⁰ Das Signal bei 114.05 ppm kann mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Experimente den restlichen aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Diethylether erhalten, die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur besitzt im Festkörper C_2 -Symmetrie und ist in Abbildung 36 sowohl senkrecht zur Aromatenebene (links) als auch entlang dieser (rechts) dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Die C-N_{imin} -Bindungslängen liegen mit 1.302 Å (N1-C7) und 1.296 Å (N4-C8) im typischen Bereich der Bindungslängen der Guanidine,³⁰ Die C-N_{amin} -Einfachbindungen (C7-N2 1.383, C7-N3 1.375, C8-N5 1.367, C8-N6 1.385 Å) sind wie erwartet deutlich länger. Die C-C-Bindungslängen im aromatischen System liegen zwischen 1.368 und 1.496 Å und befinden sich somit im Längenbereich zwischen Einfach- (1.54 Å) und Doppelbindung (1.34 Å).¹¹¹ Die beiden direkt benachbarten Guanidinygruppen stehen *trans* zur Aromatenebene und der N1...N4-Abstand der Iminstickstoffatome beträgt 2.838 Å und somit für Komplexierung von verschiedenen Metallen geeignet.

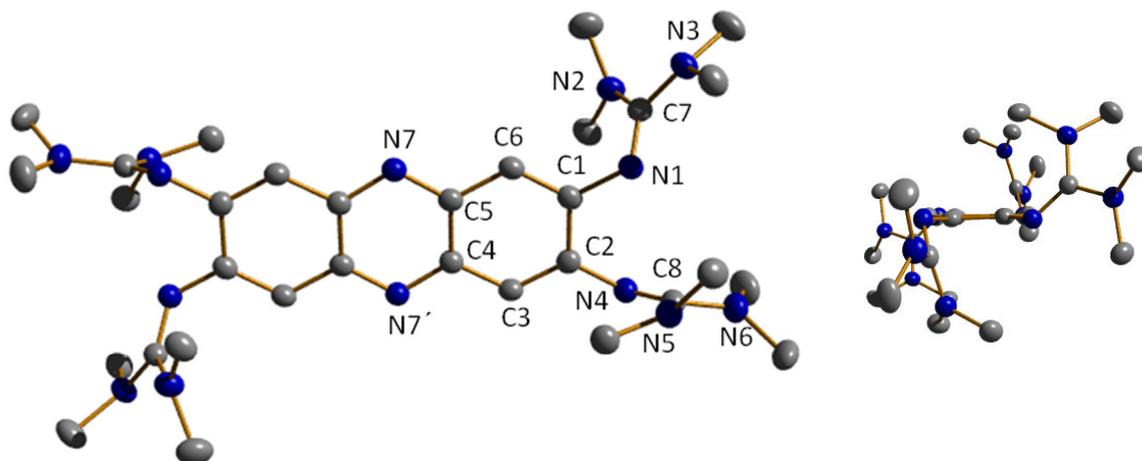


Abbildung 36: Molekülstruktur von ttmgph senkrecht (links) und mit Blickrichtung entlang der Aromatenebene (rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome dargestellt.

Die Struktur wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen mit dem Programm Gaussian optimiert. Dazu wurden das Hybrid-Funktional B3LYP und der Basissatz 6-311G** verwendet. Die berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Bei den berechneten Bindungswinkeln weichen einige etwas stärker von den gemessenen Werten ab. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zusammengefasst.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von ttmgph und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen der optimierten Struktur (DFT, B3LYP/6-311G**).

	Bindungslänge [Å]			Bindungslänge [Å]	
	exp.	theor.		exp.	theor.
C1-N1	1.389(2)	1.397	C1-C2	1.496(2)	1.458
N1-C7	1.302(2)	1.292	C2-C3	1.369(2)	1.377
C7-N2	1.383(2)	1.392	C3-C4	1.415(2)	1.420
C7-N3	1.375(2)	1.390	C4-C5	1.437(2)	1.443
C2-N4	1.399(2)	1.393	C5-C6	1.421(2)	1.421
N4-C8	1.296(2)	1.289	C1-C6	1.368(2)	1.378
C8-N5	1.367(2)	1.390	C5-N7	1.346(2)	1.341
C8-N6	1.385(1)	1.396	C4-N7'	1.348(2)	1.342
			N1...N4	2.838(2)	2.840
	Bindungswinkel [°]			Torsionswinkel [°]	
N1-C7-N2	125.0(1)	127.6	C6-C1-N1-C7	53.4	57.1
N2-C7-N3	115.2(1)	113.8	C3-C2-N4-C8	125.3	124.9
N1-C7-N3	119.7(1)	118.6			

Der Ligand ttmgph zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln eine gelbe bis orange Farbe. Um die optischen Eigenschaften der Verbindung genauer zu untersuchen, wurde ein UV-Vis-Spektrum in Acetonitril aufgenommen, welches in Abbildung 37 im Vergleich zu dem von Phenazin dargestellt ist. Der gelbe Feststoff Phenazin absorbiert sehr stark bei 246 nm und

weist zwei sich teilweise überlappende Banden bei 346 nm und 361 nm auf. Dies könnte als Schwingungsstruktur interpretiert werden. Mit $\lambda_1 = 361$ nm und $\lambda_2 = 346$ nm kann der Abstand der Schwingungsniveaus bestimmt werden ($\nu = 1/\lambda_2 - 1/\lambda_1$; $\nu = 1201$ cm⁻¹). Bei ttmgph **1** findet man stattdessen Absorptionen bei 221, 309 und 484 nm. Die Bande bei 484 nm ist relativ breit und unsymmetrisch, es könnten zwei sich stark überlappende Banden wie beim Phenazin vorliegen, die hier durch den Einfluss der Guanidinygruppen rotverschoben sind. Das Signal bei 221 nm könnte dem π - π^* -Übergang des aromatischen Systems zugeordnet werden. Außerdem werden noch zwei Signale bei 309 nm und 484 nm beobachtet. Mit der steigenden Größe des konjugierten Systems wird der energieärmste π - π^* -Übergang zu höheren Wellenlängen verschoben, dies trifft auf die Bande bei 484 nm zu (ttmgp **4** 360 nm, ttmgp **3** 329 nm).^{127,30} Die Form der unsymmetrischen Bande bei 484 nm könnte als Schwingungsstruktur interpretieren werden, wobei nicht aufgelöste Banden der Schwingungsprogression nicht zu sehen. Dies wird aber durch Koordination der Metalle deutlicher. Außerdem wird dies auch schon beim Phenazin beobachtet (s.o.). Im in Wasser aufgenommenen Spektrum von **1** sieht man im Gegensatz zu organischen Lösungsmitteln zwei Signale mit Maxima bei 432 nm und 484 nm in diesem Bereich. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die Protonierung des basischen Liganden im Wasser, diese wird ebenfalls bei der später besprochenen Titration der wässrigen Lösung des Liganden mit HCl beobachtet (siehe Abbildung 39). Auch im Absorptionsspektrum des protonierten Liganden in Acetonitril sind in diesem Bereich zwei Maxima bei 422 nm und 474 nm zu sehen.

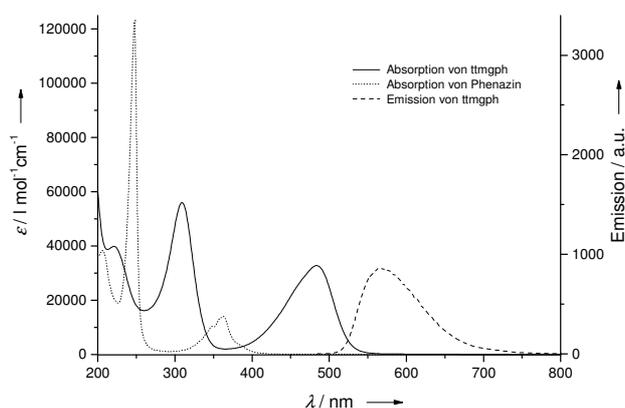


Abbildung 37: UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von ttmgph **1** und UV-Vis-Spektrum von Phenazin zum Vergleich in Acetonitril ($\lambda_{\text{anr}} = 484$ nm).

Es wurden außerdem UV-Vis-Spektren des neutralen Liganden in Diethylether und Dichlormethan aufgenommen, die sich allerdings sehr ähneln. Die Maxima der Absorptionsspektren, sowie der Emission und sich daraus resultierende Stokes-Verschiebungen sind in Tabelle 2 zu sehen.

Es wurde außer der intensiven Farbe der Lösungen des Liganden auch eine Fluoreszenz beobachtet (Abbildung 38). Deswegen wurden Fluoreszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen und das in Acetonitril ist in der Abbildung 37 dargestellt. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{anr}} = 484$ nm wird das Fluoreszenzmaximum von **1** bei 568 nm detektiert. Die Stokes-Verschiebung beträgt somit 84 nm. Nach der Stokes-Regel sollten sich Absorptions- und Emissionsbanden annähernd wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, da theoretisch dieselben Übergänge zwischen Energieniveaus an den Prozessen beteiligt sind.¹¹² Hier ist diese Bedingung relativ gut erfüllt, die Emissionsbande sieht wie ein Spiegelbild der Absorptionsbande bei 484 nm aus. Vergleicht man die Stokes-Verschiebungen mit anderen Phenazinsystemen wie z.B. bei Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz), das für die Herstellung von OLEDs eingesetzt wird, so beträgt sie in Dichlormethan 47 nm,⁷⁸ bei ttmgph **1** 59 nm, so stellt man fest, dass beide im ähnlichen Bereich liegen und relativ klein sind.



Abbildung 38: Der Ligand ttmgph **1** in verschiedenen Lösungsmitteln unter UV-Licht (Reihenfolge der Lösungsmittel: CH₃CN, Et₂O, Toluol, THF, DMF, CH₂Cl₂ und *n*-Hexan).

Tabelle 2: UV-Vis- und Fluoreszenzdaten der Verbindung ttmgph **1** in verschiedenen Lösungsmitteln.

	$\lambda_{\text{max, abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max, em}}$ [nm]	Stokes-Shift [nm]
Et ₂ O	302, 444s, 464	515	51
CH ₂ Cl ₂	311, 487	546	59
CH ₃ CN	221, 309, 484	568	84
H ₂ O	229, 300, 311s, 432, 484	640	156
pH > 7	493*	634	141
pH < 7	484*	583	99

* nur die energetisch niedrigste Bande aufgeführt

In der Tabelle 2 sind die Emissionsmaxima und Stokes-Verschiebungen für verschiedene Lösungsmittel aufgeführt. Die Fluoreszenzmaxima werden mit steigender Polarität des Lösungsmittels rotverschoben: von 515 nm in Et₂O bis 640 nm in H₂O. Das wird auch bei vielen anderen Verbindungen z.B. Safranin O, das ebenfalls einen Phenazinkern enthält, beobachtet.¹¹³ Die solvatochrome Verschiebung kommt in der Regel durch unterschiedliche

Wechselwirkungen des elektronischen Grundzustandes und des elektronisch angeregten Zustandes mit dem Lösungsmittel zustande, wobei der angeregte Zustand durch polare Lösungsmittel stärker stabilisiert wird als der Grundzustand.

In der Literatur findet man widersprüchliche Angaben zum Fluoreszenzverhalten von Phenazin. Unabhängig vom Lösungsmittel wird bei 448 nm eine sehr schwache Emission von Phenazin gefunden, die Quantenausbeute liegt in Dichlormethan kleiner als 0.01 und ist somit sehr gering.¹¹⁴ Andere geben vereinfacht an, dass die Verbindung Phenazin unter UV-Licht nicht fluoresziert.^{115,116} Werden dagegen vier Aminogruppen eingeführt, kommt es zur Fluoreszenz von Tetraaminophenazin. Da der Ligand **ttmgph 1** ebenfalls eine Fluoreszenz zeigt, wurde die Quantenausbeute ϕ der Verbindung mittels der vergleichenden Methode von Williams *et al.* bestimmt.¹¹⁷ Dazu wurde Fluoreszein, ein fluoreszierender Farbstoff aus der Gruppe der Xanthenfarbstoffe, als Standard ausgewählt. Standards besitzen normalerweise eine über einen großen Wellenlängenbereich von der Anregungswellenlänge unabhängige Quantenausbeute. Diese ist bei Fluoreszein in Wasser vom pH-Wert abhängig, im Säuren fällt die Intensität stark ab. Deswegen wird die Quantenausbeute in 0.1 M Natriumhydroxidlösung bestimmt und beträgt 0.82, dabei emittiert der Standard im selben Bereich wie der untersuchte Ligand. Die Quantenausbeute des Liganden wurde in zwei Lösungsmitteln bestimmt, in Wasser beträgt sie 0.02 und in Diethylether 0.39. Der letzte Wert ist relativ hoch und damit ist die neue Verbindung für eine mögliche Verwendung als Fluoreszenzfarbstoff qualifiziert. Die Quantenausbeute in Wasser ist deutlich niedriger, was wahrscheinlich durch eine Protonierung des Liganden zustande kommt. Zum Vergleich werden die Quantenausbeuten anderer Phenazine aufgeführt. Das Bisguanidin 2,3-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)-phenazin (**btmgph**), welches im Arbeitskreis im Rahmen der Masterarbeit von Roxana Lorenz synthetisiert wurde, hat eine Quantenausbeute von 0.17 in Tetrahydrofuran und 0.11 in Diethylether.¹¹⁸ Safranin O besitzt eine Quantenausbeute von 0.058 in Wasser und 0.292 in Ethanol,¹¹³ Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (**dppz**) 0.009 in Dichlormethan.^{78,79}

Um die pH-Abhängigkeit der optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde die wässrige Lösung des Liganden mit HCl- bzw. NaOH-Lösungen titriert und mittels UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie beobachtet. Die entsprechenden UV-Vis-Spektren der wässrigen Lösung von **ttmgph** sind in der Abbildung 39 gezeigt. Bei allen Peaks ist eine gegenläufige Tendenz zu beobachten: die im Säuren abnehmenden Banden werden im Basischen intensiver. Dies ist besonders deutlich bei den Banden bei 432 und 484 nm. Während der Peak bei 484 nm bei der Zugabe von fünften Äquivalenten HCl nicht mehr zu sehen ist, steigt er im Basischen stark an und erfährt dabei noch eine leichte Rotverschiebung zu 493 nm. Umgekehrt ist es bei dem Peak bei 432 nm, der im Basischen ab dem dritten Äquivalent nur als eine schwach ausgeprägte Schulter detektiert wird. Im Säuren dagegen

nimmt er an Intensität deutlich zu. So kann die Bande bei 432 nm dem protonierten und die Bande bei 484 nm dem freien Liganden zugeordnet werden.

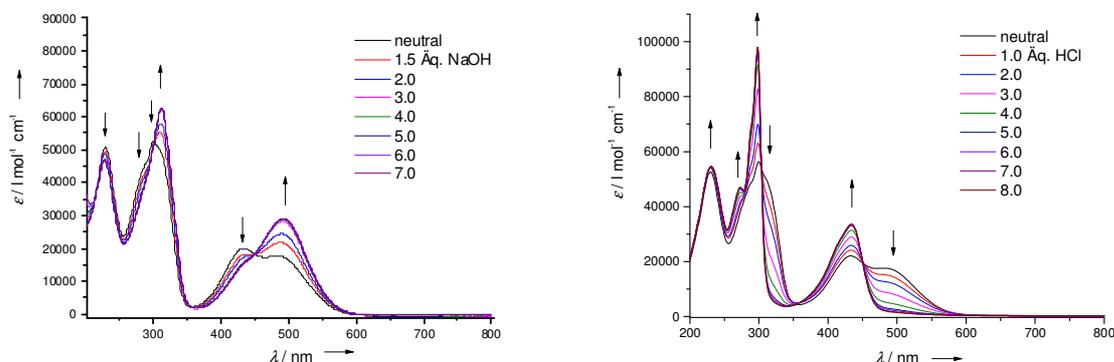


Abbildung 39: UV-Vis-Spektren der Titration des Liganden tmgh in einer wässrigen Lösung mit HCl (links) und NaOH (rechts).

Mit einem Überschuss an HCl wird die Löschung der Fluoreszenz beobachtet (Abbildung 40). Das Emissionsmaximum im Fluoreszenzspektrum liegt für den Liganden bei 640 nm. Nach der Zugabe von einem Äquivalenten HCl verliert die Emissionsbande drastisch an Intensität, dieser Trend wird auch bei der Zugabe weiterer drei Äquivalente beobachtet. Durch weitere Protonierung, ab fünf Äquivalenten, ändert sich die Intensität nur noch gering, dabei kommt es aber zur Blauverschiebung des Emissionsmaximums. Nach der Zugabe von 10 Äquivalenten erscheint das Maximum bei 583 nm und ist somit um 57 nm blauverschoben. Wird die wässrige Lösung des Liganden mit NaOH versetzt, sieht man unter UV-Licht eine deutlich intensivere Fluoreszenz. Auch im Fluoreszenzspektrum nimmt das Emissionsmaximum an Intensität zu. Wie auch bei der HCl-Zugabe ändert sich die Intensität nach der Zugabe des fünften Äquivalents nicht mehr so stark. Die Verschiebung des Maximums wird auch hier beobachtet, wobei sie viel geringer ist. Das Maximum liegt nach der Zugabe von 10 Äquivalenten NaOH bei 634 nm statt 640 nm. Damit beträgt die Stokes-Verschiebung im Basischen 141 nm unter Berücksichtigung der Verschiebung der Maxima nach Zugabe mehrerer Äquivalente NaOH. Mit 141 nm ist die Stokes-Verschiebung ziemlich groß und auch deutlich größer als im Sauren mit 99 nm.

Für alle Titrations gilt, dass die Zugabe von Säure oder Base sogar in 0.1-Äquivalentenschritten eine detektierbare Änderung mit sich bringt, diese Spektren mit einer eher geringen Veränderung wurden hier aber aufgrund der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

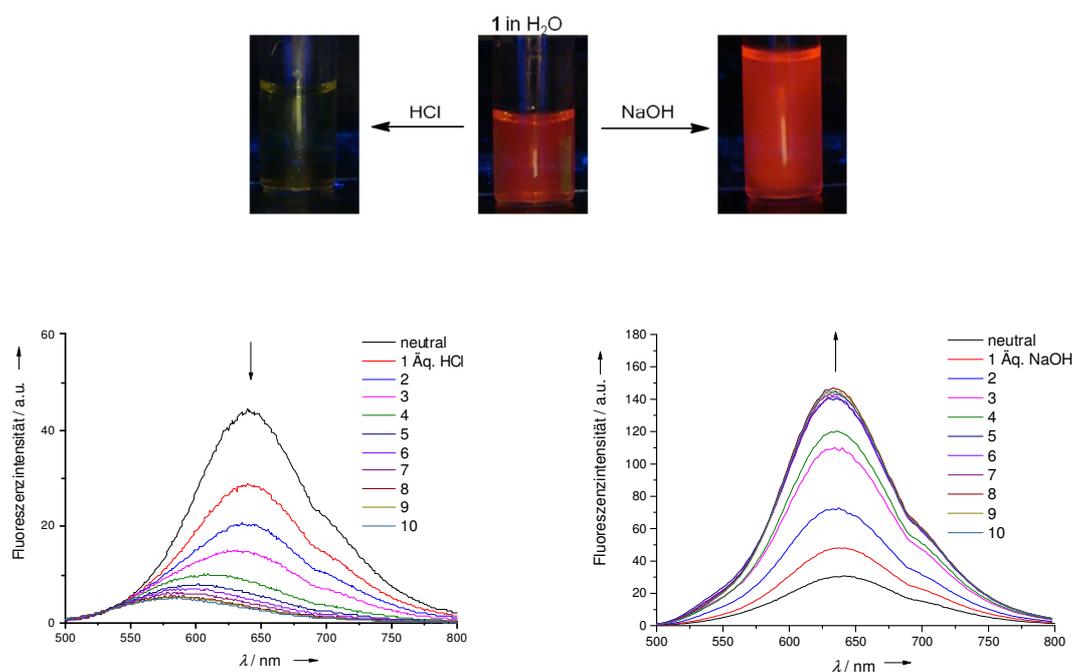


Abbildung 40: ttmgph **1** in H₂O, nach Zugabe von HCl und NaOH unter UV-Licht (oben) und die dazugehörigen Fluoreszenzspektren, $\lambda_{\text{anr}} = 484 \text{ nm}$ (unten).

Im IR-Spektrum der Verbindung findet man die für Guanidine charakteristische Bande der C=N-Streckschwingungen bei 1571 cm^{-1} . Die C-H-Streckschwingungen erscheinen bei typischen Werten von 2991 , 2930 , 2884 und 2794 cm^{-1} . Die symmetrische C-H-Deformationsschwingung der CH₃-Gruppen liegt bei 1379 cm^{-1} . Das Signal bei 867 cm^{-1} könnte dem isolierten Wasserstoffatom am Aromaten zugeordnet werden (Lit: 800-900)¹¹⁹.

GFA-Verbindungen sind elektronenreich und weisen eine hohe Elektronendonorkapazität auf. Deswegen wurde das Redoxverhalten experimentell mit Hilfe von Zyklovoltammetrie untersucht. Das gemessene Zyklovoltammogramm ist in Abbildung 41 dargestellt. Die Messung wurde in einer Dichlormethanolösung des Liganden mit dem Leitsalz *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Es wurde gegen eine Platinelektrode gemessen und auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc⁺) referenziert. Das Zyklovoltammogramm weist mehrere unterschiedlich intensive Übergänge auf, fünf Oxidations- und fünf Reduktionsübergänge. Die Oxidationsübergänge liegen bei $E_{\text{ox}1} = -0.14 \text{ V}$, $E_{\text{ox}2} = -0.01 \text{ V}$, $E_{\text{ox}3} = 0.34 \text{ V}$, $E_{\text{ox}4} = 0.64 \text{ V}$, $E_{\text{ox}5} = 0.93 \text{ V}$ und Reduktionspeaks bei $E_{\text{red}1} = -1.47 \text{ V}$, $E_{\text{red}2} = -0.38 \text{ V}$, $E_{\text{red}3} = -0.25 \text{ V}$, $E_{\text{red}4} = 0.13 \text{ V}$, $E_{\text{red}5} = \text{ca. } 0.24 \text{ V}$ (Schulter).

Bei dem homologen Bisguanidin btmgph liegt der erste Oxidationspeak, ebenfalls irreversibel, bei $E_{\text{ox}1} = 0.16 \text{ V}$.¹¹⁸ Die Guanidinygruppen schieben Elektronendichte in den Phenazinkern, btmgph ist aufgrund der zwei Guanidinygruppen weniger elektronenreich als ttmgph und die erste Oxidation erfolgt vermutlich deswegen bei einem noch höheren Potential als bei ttmgph mit vier Guanidinygruppen ($E_{\text{ox}1} = -0.14 \text{ V}$). Phenazin wird erst bei

0.81 V irreversibel oxidiert. So wird der Einfluss der Guanidinygruppen auf die Oxidation des Phenazins noch deutlicher, diese setzen das Oxidationspotential des gesamten Systems stark herab.

Außerdem ist das Phenazin als Dianion sehr stabil, es kann im CV reversibel zuerst zum Radikalanion und dann zum stabilen Dianion reduziert werden. Die Potentiale dafür liegen bei -1.23 V und -1.68 V¹²⁰ bzw. -1.17 V und ca. -1.85 V¹²¹ (in CH₃CN, gegen SCE, Leitsalz [NEt₄](ClO₄), nicht auf Ferrocen referenziert). Eigene Messungen ergaben $E_{1/2} = -1.25$ V in Dichlormethan gegen eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode, nach einer internen Referenzierung auf Fc/Fc⁺ wird der Wert $E_{1/2} = -1.73$ V erhalten. Der zweite in der Literatur beschriebene Übergang liegt vermutlich außerhalb des Lösungsmittelfensters. Auch beim Liganden ist ein Reduktionspeak im negativen Bereich zu erkennen ($E_{red1} = -1.47$ V) und könnte ebenfalls der Aufnahme eines Elektrons durch das Phenazinsystem entsprechen, dieser Übergang ist allerdings irreversibel.

Die Oxidation E_{ox5} bei 0.93 V verschwindet nach mehreren Messzyklen. Es wäre denkbar, dass diese höchstoxidierte Spezies sehr reaktiv ist, deswegen schnell abreagiert und dann nicht mehr auftritt. Die vier Oxidationsschritte könnten den Einelektronenoxidationen des Liganden zu den Oxidationsstufen 1⁺, 2⁺, 3⁺ und 4⁺ entsprechen.

Insgesamt sind alle Oxidationen viel stärker ausgeprägt als die Reduktionen. Zu den ersten drei Oxidationspeaks gehören wahrscheinlich die entsprechenden Reduktionpeaks. Aufgrund der unterschiedlichen Peakflächen und sehr unterschiedlich großen Peakströme kann man jedoch nicht von reversiblen Übergängen, deswegen werden hier keine Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ bestimmt. Die zwei Oxidationen der höchsten Potentiale ($E_{ox4} = 0.64$ V, $E_{ox5} = 0.93$ V) verlaufen vollständig irreversibel.

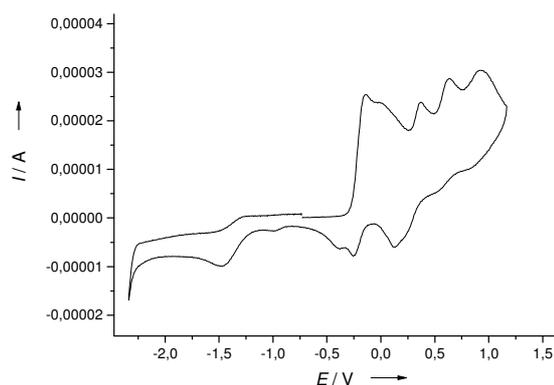


Abbildung 41: Zyklovoltammogramm von ttmgph **1** in CH₂Cl₂, Leitsalz [n-Bu₄N](PF₆), Vorsubgeschwindigkeit 100 mV/s, Referenzelektrode Platinelektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert.

Das Redoxverhalten von ttmgph wurde außer mit der Zyklovoltammetrie auch durch quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-311g**) untersucht. Dafür wurde Tetraazafulvalen, das sogenannte „organische Natrium“, als Referenzsystem verwendet.^{122,123} Der

ΔG° -Wert für die Zweielektronen-Reduktion des Tetraazafulvalen-Dikations zum neutralen Tetraazafulvalen wurden mit Hilfe von ttmgph in der Gasphase berechnet (Abbildung 42). Der ΔG° -Wert beträgt für ttmgph $21.01 \text{ kJ mol}^{-1}$, bei **3** liegt er bei $-62.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und bei **4** $-63.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Beide anderen Liganden besitzen folglich einen höheren Elektronendonorcharakter als Tetraazafulvalen, dagegen ist der ΔG° -Wert bei dem neuen Liganden ttmgph größer Null und deswegen besitzt ttmgph einen niedrigeren Elektronendonorcharakter als Tetraazafulvalen.

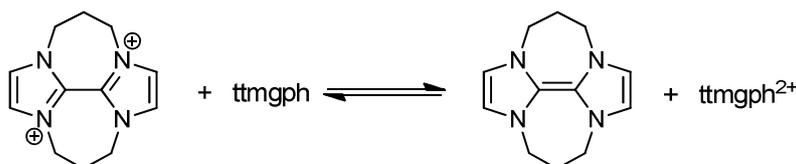


Abbildung 42: Bestimmung der Elektronendonorstärke von ttmgph **1** mit Hilfe von Tetraazafulvalen.

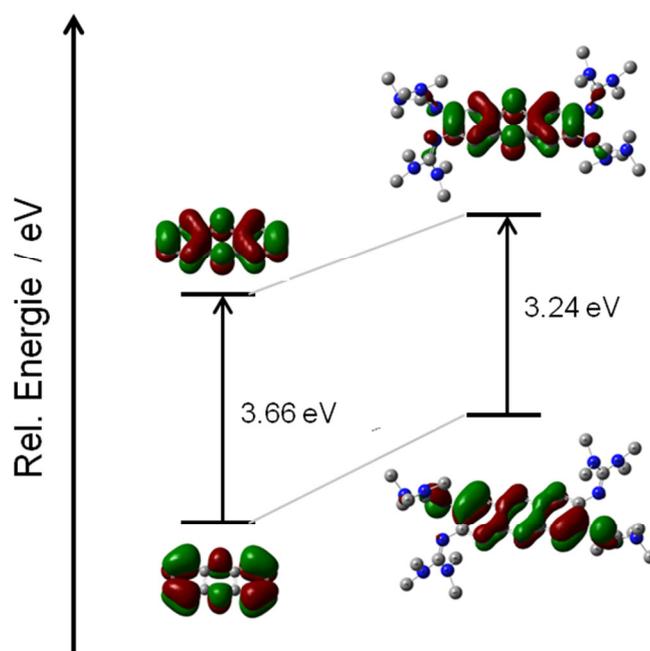


Abbildung 43: Grenzorbitaldarstellung von Phenazin und ttmgph **1**.

Für die Geometrieoptimierung und anschließende Frequenzrechnung der Struktur des Moleküls wurden das Hybrid-Funktional B3LYP und der Basissatz 6-311/G** benutzt. In der Abbildung 43 sind Grenzorbitale von Phenazin und ttmgph dargestellt, sie sind für viele chemische Reaktionen wie z.B. die Oxidation wichtig. Dabei gelangt ein Elektron durch Energiezufuhr aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO, engl.: *highest occupied molecular orbital*) ins tiefste unbesetzte Orbital (LUMO, engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*), Je energiereicher das HOMO eines Moleküls ist, desto leichter kann dieses oxidiert werden. Dementsprechend ist ein Oxidationsmittel um so stärker, je energetisch tiefer sein LUMO liegt. Die absoluten Energien für LUMOs können nicht korrekt aus den DFT-

Rechnungen erhalten werden. Deswegen kann über diese keine quantitative Aussage getroffen werden, die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen gibt aber qualitativ Informationen beim Vergleich der Moleküle. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass die Guanidinyllgruppen eine Anhebung der Energien beider Grenzorbitale bewirken, wobei diese bei der HOMO-Energie stärker ausgeprägt ist. Infolge dessen ist die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen bei dem Liganden *ttmgph* kleiner. Da diese Gruppen sehr elektronenreich sind, wird auch das gesamte Molekül wie erwartet energiereicher. Das bestätigt die experimentellen aus der Zyklovoltammetrie erhaltenen Ergebnisse.

Basizität

Die Guanidinylliganden erwiesen sich vielfach als starke Basen, wobei die Protonierung an den Iminstickstoffatomen der Guanidinyllgruppen erfolgt. Der in unserer Arbeitsgruppe viel untersuchte Tetrakisguanidinylligand **3** kann sowohl zweifach als auch vierfach protoniert werden.

Entsprechend der Synthese von $[\mathbf{3H}_2](\text{PF}_6)_2$ wurde der Ligand **1** mit zwei Äquivalenten Ammoniumhexafluorophosphat umgesetzt, dabei wird auf jeder Seite nur eine der beiden Guanidinyllgruppen protoniert. Die Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ ändern sich durch die Protonierung deutlich im Vergleich zum freien Liganden. In CD_3CN tritt ein Singulett der Methylprotonen bei 2.95 ppm (*ttmgph* 2.72 ppm) auf. Das Singulett der aromatischen Protonen wird auch ins Tieffeld verschoben und erscheint bei 6.99 ppm, bei dem freien Liganden liegen sie bei 6.78 ppm. Die Protonen an den N_{imin} -Atomen sind im Bereich von 0 - 15 ppm nicht detektierbar, dies steht im Einklang mit $[\mathbf{3H}_2]^{2+}$. Bei dieser Verbindung ist das Signal der entsprechenden Protonen ebenfalls nicht im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sehen, dabei erfahren andere Signale auch eine Tieffeldverschiebung.

Sollte der Ligand vierfach protoniert werden, muss eine stärkere Säure verwendet werden. Hierfür setzt man den Liganden mit vier Äquivalenten HCl in Ethanol um, so beobachtet man ein breites Signal bei 11.50 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN , allerdings ist es weniger intensiv als erwartet. Das Integralverhältnis ist 1:4:48. Die Signale der Methylgruppen und der aromatischen Protonen erscheinen bei 3.01 und 7.40 ppm und sind damit noch stärker tieffeldverschoben als die der zweifach protonierten Spezies. Auch diese Tendenz wird bei $[\mathbf{3H}_4]^{4+}$ beobachtet, die Protonen der Methylgruppen und aromatische Wasserstoffatome sind noch stärker tieffeldverschoben als bei $[\mathbf{3H}_2]^{2+}$. Jedoch ist das Signal der vier Protonen an den Iminstickstoffatomen intensiv und das Integral beträgt genau zu erwartende vier Protonen.

Im Zuge einer anderen Reaktion, bei der der Ligand **1** mit NOBF_4 umgesetzt wurde, kristallisierte durch eine langsame Diffusion von Acetonitril mit Diethylether $[\mathbf{1H}_2](\text{BF}_4)_2$ als

Nebenprodukt und die entsprechende Molekülstruktur wird hier besprochen. Diese ist in der Abbildung 44 dargestellt, dabei wurden die Wasserstoffatome bis auf die zwei Protonen am Iminstickstoff zur besseren Übersicht weggelassen. Die Signalverschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ von einer Lösung dieser Kristalle entsprachen denen von $[\text{1H}_2](\text{PF}_6)_2$. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P21/n$ mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. In Tabelle 3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{1H}_2](\text{BF}_4)_2$ und vom freien Liganden **1** im Vergleich aufgeführt, außerdem sind noch die Daten des quantenchemisch ermittelten zweifach protonierten ttmgphH₂-Dikations aufgeführt (DFT, B3LYP/6-311G**). Die Tetrafluoroboratanionen bilden über die Fluoridatome Wasserstoffbrücken mit den Protonen an den beiden N_{imin}-Atomen. Der NH \cdots F-Abstand beträgt 2.338 Å (N1 \cdots F3). Die B-F-Bindungsabstände im Tetrafluoroborat liegen im Durchschnitt bei 1.386 Å und die Winkel liegen wie erwartet im Bereich von 108.5° und 110.3°. Der N1 \cdots N4-Abstand verringert sich durch die Protonierung von 2.838 Å auf 2.607 Å. Durch die Protonierung ändern sich die Bindungslängen im aromatischen System kaum, das aromatische System bleibt somit erhalten. Auf die Bindungslängen im Guanidinylrest hat die Protonierung dagegen größere Auswirkung. Die C-N_{imin}-Bindung mit 1.355(2) Å ist deutlich länger als im freien Liganden (1.302 Å (N1-C7)). Die zweite nicht protonierte C-N_{imin}-Doppelbindung liegt auch in $[\text{1H}_2](\text{BF}_4)_2$ bei 1.306 Å (N4-C8) und ist im Vergleich zum freien Liganden mit 1.296 Å (N4-C8) nur minimal länger. Die C-N_{amin}-Bindungen zwischen N2-C7 mit 1.325 Å und N3-C7 mit 1.340 Å sind dagegen etwas verkürzt im Vergleich zu den Bindungen der nicht protonierten Guanidinylgruppe zwischen N5-C8 (1.367 Å) und N6-C8 (1.368 Å). Diese Änderungen der Bindungslängen innerhalb der Guanidinylreste sprechen für eine Delokalisierung der positiven Ladung über den ganzen Guanidinylrest. Auch die Bindungswinkel ändern sich und nähern sich in etwa 120° an. Der Winkel zwischen den N_{Amin}-Atomen vergrößert sich deutlich

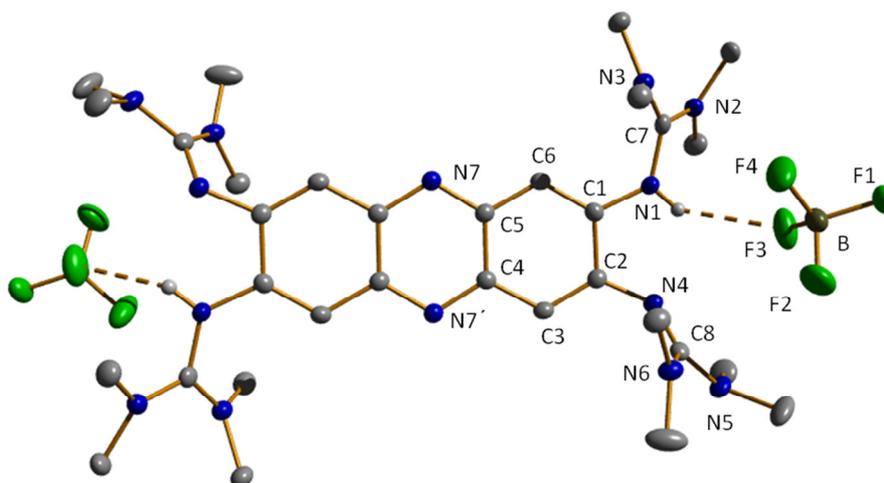


Abbildung 44: Molekülstruktur von $[\text{1H}_2](\text{BF}_4)_2$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome bis auf die zwei Protonen am Iminstickstoff dargestellt.

von 115.2° (N2-C7-N3) im freien Liganden auf 121.4° innerhalb der protonierten Guanidinylgruppe, der N1-C7-N2-Winkel verringert sich 125.0° stark auf 118.2°, bei dem N1-C7-N3-Winkel beobachtet man die geringste Änderung von 119.7° auf 120.4°. Die Tendenz zum Winkel 120° ist in der berechneten Struktur des Kations noch deutlicher zu sehen. Die Bindungslängen der berechneten Struktur stimmen gut mit denen der erhaltenen Molekülstruktur überein.

Die Struktur wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen mit dem Programm Gaussian optimiert (B3LYP/6-311G**). Die berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. In Tabelle 3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel verglichen mit neutralem Liganden sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zusammengefasst.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1**, [1H₂](BF₄)₂ und des berechneten Dikations [1H₂]²⁺ (DFT, B3LYP/6-311G**).

	Bindungslänge [Å]		
	1	[1H ₂](BF ₄) ₂	theor. [1H ₂] ²⁺
C1-N1	1.389(2)	1.400(2)	1.427
N1-C7	1.302(2)	1.355(2)	1.352
C7-N2	1.383(2)	1.325(2)	1.348
C7-N3	1.375(2)	1.340(2)	1.350
C2-N4	1.399(2)	1.387(2)	1.383
N4-C8	1.296(2)	1.306(2)	1.295
C8-N5	1.367(2)	1.367(2)	1.412
C8-N6	1.385(1)	1.368(2)	1.375
C1-C2	1.496(2)	1.451(2)	1.452
C2-C3	1.369(2)	1.373(2)	1.383
C3-C4	1.415(2)	1.417(2)	1.417
C4-C5	1.437(2)	1.436(2)	1.444
C5-C6	1.421(2)	1.422(2)	1.423
C1-C6	1.368(2)	1.360(2)	1.369
C5-N7	1.346(2)	1.343(2)	1.336
C4-N7'	1.348(2)	1.348(2)	1.343
N1...N4	2.838	2.607	2.881
N...HN		2.156	2.749
	Bindungswinkel [°]		
N1-C7-N2	125.0(1)	118.2(1)	118.4
N2-C7-N3	115.2(1)	121.4(1)	120.6
N1-C7-N3	119.7(1)	120.4(1)	120.9

Es wurde auch ein IR-Spektrum dieser Verbindung als CsI-Pressling aufgenommen. Im Vergleich zur charakteristischen Streckschwingung der C-N_{imin}-Bindung im freien Liganden (1571 cm⁻¹) erscheinen hier zwei Streckschwingungsbanden bei 1633 und 1570 cm⁻¹.

Außerdem erscheinen zwei starke scharfe Banden des Hexafluorosphatanions: die Streckschwingung bei 842 cm^{-1} und die Deformationsschwingung bei 558 cm^{-1} .

Eine Einfachprotonierung wurde quantenchemisch untersucht (B3LYP/6-311G**). Hier muss beachtet werden, dass neben dem N_{imin} -Atom der Guanidinygruppen auch das Stickstoffatom im Phenazinkern ein weiteres basisches Zentrum darstellt. Dabei stellte sich heraus, dass die berechnete am N_{phenazin} -Atom protonierte Struktur um $23\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger ist als die am N_{imin} -Atom der Guanidinygruppe protonierte Struktur. Ein ähnliches Ergebnis brachte die quantenchemische Untersuchung des Liganden ttmgp **4**: die Protonierung am N-Atom des Pyridins ist danach um $24\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als am N_{imin} -Atom der Guanidinygruppe. Bei beiden Liganden aber wird experimentell ausschließlich eine Protonierung der Guanidinygruppen und nicht des Stickstoffatoms im aromatischen Gerüst beobachtet.

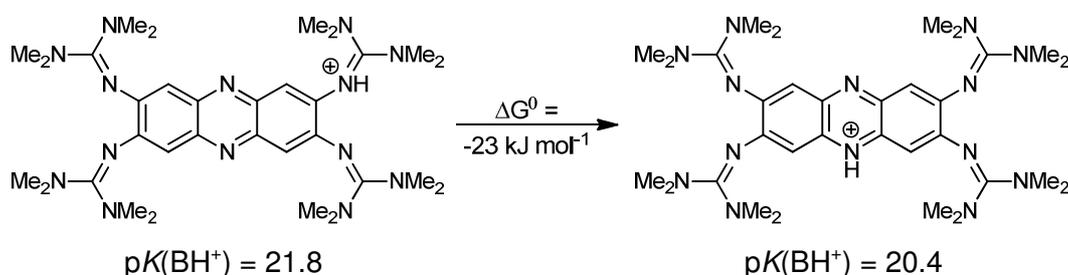


Abbildung 45: Einfachprotonierung von ttmgph. Zum Vergleich ttmgp **4**: $\Delta G^0 = -24\text{ kJ mol}^{-1}$.

Die experimentelle Bestimmung des pK_s -Wertes der korrespondierenden Säure ist aufgrund mehrerer Guanidinyfunktionen nicht möglich. Die Titrationskurve des in unserem Arbeitskreis gut untersuchten Liganden **3** zeigte zu starke Überlappung der einzelnen Protonierungsstufen.³⁰ Deswegen wurden die $pK(\text{BH}^+)$ -Werte dieses Liganden und ähnlicher Systeme quantenchemisch nach der empirisch aufgestellten Gleichung von Macsić *et al.* ermittelt:²⁹

$$pK_s(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.4953 \cdot PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7$$

Zuerst wurde dazu eine Grundzustandsenergierechnung der neutralen Base und ihres einfachprotonierten Kations in der Gasphase mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311G** durchgeführt. Anschließend wurden die Frequenzanalyse zur Ermittlung der Nullpunktsschwingungskorrektur (*ZPVE*, engl.: *zero point vibrational energy*) berechnet. Schließlich wurde mit diesen optimierten Strukturen eine Single Point Rechnung unter Lösungsmiteleinfluss, für CH_3CN mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 36.64$, durchgeführt. Dabei wurde das Conductor-Like Polarizable Continuum Modell (CPCM) mit dem größeren Basissatz 6-311+G** verwendet. Die Protonenaffinität in Acetonitril ($PA(\text{CH}_3\text{CN})$) wurde nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$PA(\text{CH}_3\text{CN}) = \Delta E_{el} - \Delta ZPVE$$

$$\Delta E_{el} = E_{el}(B) - E_{el}(BH^+)$$

$$\Delta ZPVE = ZPVE(B) - ZPVE(BH^+)$$

Die Energiewerte $E_{el}(B)$ und $E_{el}(BH^+)$ wurden den Single Point Rechnungen in Acetonitril und die $ZPVE$ -Werte den Gasphasenrechnungen der beiden Spezies entnommen. Die $pK(BH^+)$ -Werte wurden aus den Werten der Protonenaffinität ermittelt. Tetramethylguanidin (TMG) und Pentamethylguanidin (PMG) wurden als Referenz verwendet, da deren $pK(BH^+)$ -Werte experimentell und quantenchemisch bestimmt wurden. Diese stimmen für den Basissatz 6-311+G** gut mit den experimentell bestimmten überein. Der $pK(BH^+)$ -Wert von TMG liegt experimentell bei 23.3 und der theoretische bei 24.3. Bei PMG liegt der experimentell bestimmte Wert bei 25.0 und der berechnete bei 25.6. Bei beiden Verbindungen sind die experimentell ermittelten Werte etwas niedriger als die berechneten, stimmen aber dennoch relativ gut mit diesen überein. Der berechnete $pK(BH^+)$ -Wert von ttmgph liegt bei 21.8, hierbei wurde von der Protonierung am N_{imin} -Atom der Guanidinygruppe ausgegangen. Wird die Protonierung am N-Atom des Phenazinsystems betrachtet, wird ein um mehr als eine $pK(BH^+)$ -Einheit niedriger Wert 20.4 erhalten, somit ist dies eine stärkere Säure und damit stellt das N_{imin} -Atom ein schwächeres basisches Zentrum dar. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Untersuchungen, dass der Ligand zuerst an N_{imin} -Atomen der Guanidinygruppen protoniert wird.

Tabelle 4: Quantenchemisch ermittelte $pK(BH^+)$ -Werte (pK_s -Werte der korrespondierenden Säuren der Verbindungen), (B3LYP/6-311G**).

	$pK(BH^+)$
ttmgph 1	21.8
ttmgph* 1	20.4
ttmgb 3	25.5
ttmgp 4	24.6
TMG	24.3
PMG	25.6

* Protonierung am N im Phenazinkern, sonst am N_{imin} -Atom der Guanidinygruppen.

3.2 Synthese der Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe

In Kapitel 2.1 wurde bereits ausführlich berichtet, dass GFA-4 gute Liganden zur Synthese zweikerniger Metallkomplexe darstellen. Wegen ihrer starken Lewis-Basizität und ihrer guten Elektronendonoreneigenschaft können sie als gute σ - und π -Donoren fungieren. Der Ligand wurde mit Salzen der d^9 - und d^{10} -Metalle wie Kupfer, Silber und Zink umgesetzt. Dieser

Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung der Kupfer(I)cyanid-, Silber(I)cyanid-, Kupfer(I)halogenid- und Zink(II)-Komplexe.

3.2.1 Kupfer(I)- und Silber(I)cyanid-Komplexe

Zur Synthese des Komplexes $[1(\text{CuCN})_2]$ wurde der Ligand in Dichlormethan vorgelegt und mit Kupfer(I)cyanid bei Raumtemperatur versetzt. Für die Umsetzung wurde die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Der Komplex konnte in einer Ausbeute von 86 % hergestellt werden. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die Dichlormethanolösung des Komplexes wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Acetonitril erscheinen zwei Singulets mit einem Integralverhältnis von 4:48. Das Singulett der Methylgruppen erscheint bei 2.92 ppm und ist durch die Koordination an das Kupferatom im Vergleich zum Liganden ($\delta = 2.72$ ppm) stark tieffeldverschoben. Das Signal der vier aromatischen Wasserstoffatome liegt bei 6.72 ppm, hier ist eine leichte Hochfeldverschiebung zu erkennen (ttmgph: $\delta = 6.78$ ppm). Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sieht man Folgen der Koordination. Sowohl die Signale der Methylgruppen ($\delta = 40.44$ ppm, ttmgph: $\delta = 39.97$ ppm) als auch die quartären Kohlenstoffatome der Guanidinyllgruppen und des aromatischen Systems sind im Vergleich zum freien Liganden etwas tieffeldverschoben. Dabei erscheinen die Guanidinyll-C-Atome bei 163.60 ppm (ttmgph: $\delta = 160.34$ ppm) und die Signale der quartären aromatischen C-Atome bei 147.27 ppm bzw. 140.82 ppm (ttmgph: $\delta = 150.25$ ppm, 141.34 ppm). Das $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ -Atom erfährt allerdings eine Hochfeldverschiebung und liegt bei 110.94 ppm, im freien Liganden bei 114.05 ppm. Im ESI^+ -Massenspektrum entspricht der 100%-Peak bei 722.3 u dem einfach protonierten einkernigen Komplex. Der Molpeak liegt mit 4.23 % bei 812.9 u. Außerdem ist noch der einfach protonierte Ligand bei 633.3 u mit der Intensität 74.11 % zu sehen.

Die aus den Kristallen erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 46 dargestellt, dabei ist sie frontal (oben) und in der Ansicht entlang der Aromatenebene (unten) abgebildet. Auf Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Verbindung kristallisierte triklin in der Raumgruppe P-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex und Ligand sind zum Vergleich in Tabelle 5 dargestellt. Die Kupferatome ragen jeweils um 11.23° aus der Aromatenebene heraus und stehen *trans* zueinander. Die benachbarten Guanidinyllgruppen stehen *cis* zueinander, jedoch stehen sie *trans* bezüglich des koordinierenden Cu-Atoms. Die relativ niedrige Koordinationszahl 3 von Cu(I) wird durch die hohe Elektronendonorfähigkeit des Liganden stabilisiert, dabei ist das Kupfer leicht verzerrt trigonal-planar koordiniert. Die Winkel um Cu betragen 135.7° (N1-Cu-C9), 142.3° (C9-Cu-N4) und 81.97° (N1-Cu-N4). Die

Cu-N_{imin}-Bindungsabstände betragen mit Cu-N1 2.023 Å und Cu-N4 2.013 Å. Durch die N-Koordination entsteht eine starke Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Metallzentrum. Aufgrund der zusätzlichen zur σ -Wechselwirkung auftretenden π -Wechselwirkung verlängern sich die C-N_{imin}-Bindungen deutlich und messen 1.327 (N1-C7) bzw. 1.334 Å (N4-C8). Im freien Liganden betragen sie 1.302 (N1-C7) und 1.296 Å (N4-C8). Die C-N_{amin}-Bindungen dagegen werden im Zuge der Koordination kürzer und liegen im Durchschnitt bei 1.362 Å. Im freien Liganden liegen sie bei 1.378 Å. Dies spricht für eine Elektronendichteverchiebung, da Guanidine sowohl gute σ - als auch gute π -Donoren sind. Die Bindungslängen im aromatischen System liegen zwischen 1.373 und 1.459 Å und damit im erwarteten Bereich. Die Koordination an Cu(I) zeigt hier kaum Einfluss. Der N1...N4-Abstand der Iminstickstoffatome zweier benachbarter Guanidinyllgruppen beträgt im freien Liganden 2.838 Å. Durch die Koordination werden die N_{imin}-Atome näher zueinander gerückt und der Abstand beträgt nur 2.647 Å. Der Bisswinkel beträgt 81.9° und unterscheidet sich nur geringfügig von z.B. [3(CuCN)₂] mit 82.3°.¹²⁷ Der Cu-C9-Abstand beträgt 1.862 und der C9-N8-Abstand 1.149 Å und stimmen gut mit denen im Komplex [3(CuCN)₂] überein.

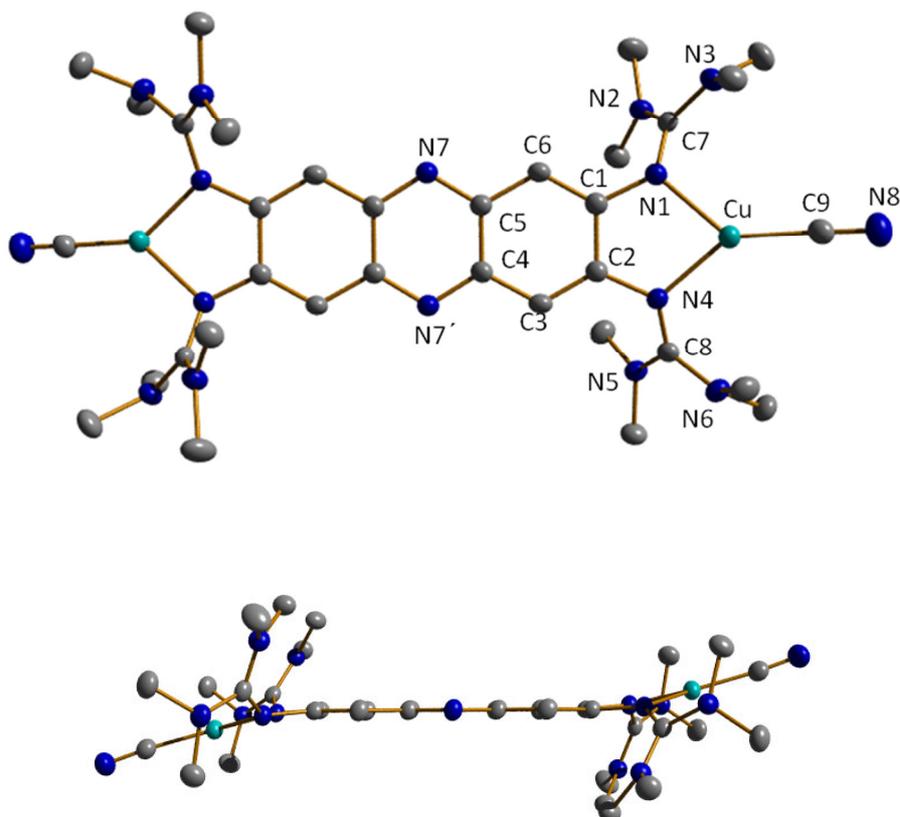


Abbildung 46: Molekülstruktur von [1(CuCN)₂] (oben) und Seitenansicht (unten). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome dargestellt.

Tabelle 5: : Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[1(\text{CuCN})_2]$ und dem freien Liganden **1** im Vergleich.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]		
	1	$[1(\text{CuCN})_2]$	1	$[1(\text{CuCN})_2]$	
C1-N1	1.389(2)	1.394(3)	C1-C2	1.496(2)	1.459(3)
N1-C7	1.302(2)	1.327(3)	C2-C3	1.369(2)	1.373(3)
C7-N2	1.383(2)	1.353(3)	C3-C4	1.415(2)	1.418(3)
C7-N3	1.375(2)	1.371(3)	C4-C5	1.437(2)	1.444(3)
C2-N4	1.399(2)	1.400(3)	C5-C6	1.421(2)	1.416(3)
N4-C8	1.296(2)	1.334(3)	C1-C6	1.368(2)	1.378(3)
C8-N5	1.367(2)	1.374(3)	C5-N7	1.346(2)	1.345(3)
C8-N6	1.385(1)	1.350(3)	C4-N7'	1.348(2)	1.351(3)
N1...N4	2.838	2.647	Cu-C9		1.862(3)
			C9-N8		1.149(3)
			Cu-N1		2.023(2)
			Cu-N4		2.013(2)
		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N1-C7-N2	125.0(1)	123.9(2)	N1-Cu-C9	135.7(1)	
N2-C7-N3	115.2(1)	116.9(2)	N1-Cu-N4	81.9(1)	
N1-C7-N3	119.7(1)	119.1(2)	C9-Cu-N4	142.3(1)	
			Aromatenebene-Cu	11.2	

In Abbildung 47 sind UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von $[1(\text{CuCN})_2]$ in Acetonitril dargestellt. Im UV-Vis-Spektrum sind die Banden bei 227 nm und 319 nm bezüglich des freien Liganden leicht rotverschoben (ttmgph: 221 nm, 309 nm). Die beim Liganden ttmgph unsymmetrische Bande bei 484 nm erfährt ebenfalls eine Rotverschiebung, das Maximum liegt im Komplex bei 495 nm. Außerdem ist deutlich eine Schulter bei ca. 468 nm zu erkennen. Diese könnte als Schwingungsstruktur interpretiert werden. Mit $\lambda_1 = 495$ nm und $\lambda_2 = 468$ nm kann der Abstand der Schwingungsniveaus bestimmt werden ($\nu = 1/\lambda_2 - 1/\lambda_1$; $\nu = 1165 \text{ cm}^{-1}$). Das Fluoreszenzspektrum wurde ebenfalls in Acetonitril aufgenommen. Das Signal ist im Vergleich zum freien Liganden viel schwächer, aber kann dennoch detektiert werden. Wird es mit einer Wellenlänge von 495 nm angeregt, liegt das Maximum bei 575 nm. Die Stokes-Verschiebung beträgt somit 80 nm. Da bei den Fluoreszenzspektren die Intensität von der Konzentration der Lösung und den Aufnahmeeinstellungen abhängt und es desweiteren keine vergleichbare Größe wie Extinktionskoeffizienten bei UV-Vis-Spektren gibt, ist es erschwert quantitative Aussagen über die Intensität zu machen, ohne Quantenausbeute zu bestimmen. Um die Fluoreszenzintensität von verschiedenen Spezies zu vergleichen, wurden hier und in den nachfolgenden Messungen die Proben mit einer Konzentration von 10^{-5} M hergestellt, welche im Bereich der UV-Vis-Messungen liegt. Dabei werden die Messeinstellungen identisch gehalten. Da die Intensität des Signals im Komplex viel schwächer als bei dem freien Liganden ist, kann man hier von einer Fluoreszenzlöschung durch Komplexbildung mit Kupfer sprechen. Es wurde in der Literatur vielfach von der Fluoreszenzlöschung verschiedener Verbindungen durch Kupfer berichtet.

Der Grund dafür wird in einem lichtinduzierten Elektronentransfer vom Metallzentrum zum Fluorophor vermutet.¹²⁴

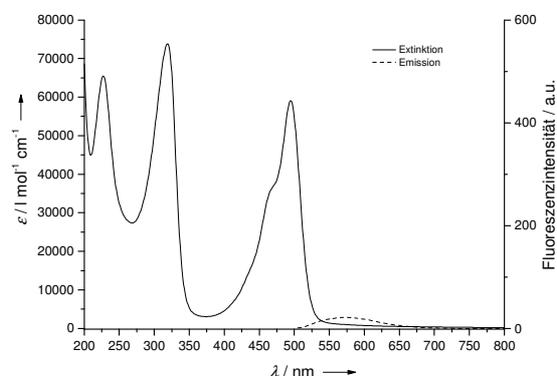


Abbildung 47: UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von $[1(\text{CuCN})_2]$ in CH_3CN . Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{anr}} = 495 \text{ nm}$ aufgenommen.

Die Komplexierung der Iminstickstoffatome an das Kupferzentrum wirkt sich auch auf die C-N_{imin} -Streckschwingung aus. Diese wird deutlich geschwächt und im IR-Spektrum zu kürzeren Wellenzahlen verschoben. Bei dem freien Liganden *ttmgph* liegt sie bei 1571 cm^{-1} , in diesem Komplex erscheint die starke Bande bei 1540 cm^{-1} . Die Valenzschwingung der CN-Dreifachbindung des Cyanidliganden erscheint bei 2105 cm^{-1} . Die Bande von freiem CuCN ist in der Literatur bei 2168 cm^{-1} zu finden.¹²⁵ Durch die Koordination ist die Schwingung etwas geschwächt. Die C-H-Streckschwingungen erscheinen zwischen 3048 und 2793 cm^{-1} und sind somit wenig von der Koordination beeinflusst.

Das Zyklovoltammogramm von $[1(\text{CuCN})_2]$ ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Messung wurde in einer Dichlormethanolösung mit dem Leitsalz *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Es wurde gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode gemessen und auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+) referenziert. Das Zyklovoltammogramm weist mehrere unterschiedlich intensive Übergänge auf. Insgesamt sind jeweils vier Oxidations- und vier Reduktionsübergänge zu erkennen. Der erste Oxidationsübergang erfolgt erst bei $E_{\text{ox1}} = \text{ca. } 0.13 \text{ V}$ und ist irreversibel. Dieses Potential liegt deutlich höher als im freien Liganden **1** ($E_{\text{ox1}} = -0.14 \text{ V}$), d.h. die Elektronendichte wird durch Komplexierung von Liganden abgezogen und das System ist dadurch schwerer zu oxidieren. Sie könnte aber auch von der Oxidation des Cu(I) -Zentrums zu Cu(II) stammen, in der Literatur berichtete $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ -Oxidation am Iminstickstoff koordinierten Cu -Zentrums wird ebenfalls bei $\text{ca. } 0.0 \text{ V}$ beobachtet.¹²⁶ Die nächsten drei Oxidationsübergänge $E_{\text{ox2}} = 0.34 \text{ V}$, $E_{\text{ox3}} = 0.61 \text{ V}$, $E_{\text{ox4}} = 0.83 \text{ V}$ weisen ebenfalls einen irreversiblen Verlauf auf. In diesem Bereich zeigt das Zyklovoltammogramm nur einen Reduktionsübergang bei $E_{\text{red4}} = 0.63 \text{ V}$. Dieser könnte zum letzten Oxidationspeak

$E_{\text{ox}4} = 0.83 \text{ V}$ gehören, da die Fläche und die Form der Peaks annähernd gleich sind, somit läge das Halbstufenpotential bei $E_{1/2} = 0.73 \text{ V}$. Diese Übergänge stammen vermutlich vom Liganden und sind alle zu höheren Potentialen verschoben. Außerdem sind bei negativen Potentialen drei irreversible Reduktionsübergänge zu sehen: $E_{\text{red}1} = -1.48 \text{ V}$, $E_{\text{red}2} = -1.35 \text{ V}$, $E_{\text{red}3} = -1.22 \text{ V}$. Da im freien Liganden bei $E_{\text{red}1} = -1.47 \text{ V}$ eine irreversible allerdings weniger intensive Reduktion vorliegt, könnten die beiden anderen Reduktionen im Komplex vermutlich von den Kupferzentren stammen, allerdings liegen die vermuteten Übergänge des Cu-Zentrums sehr weit auseinander. Auffällig ist die Tatsache, dass sich die Oxidationsübergänge bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten nicht verschieben, während die Potentiale der Reduktionspeaks sich deutlich ändern. Der erste Reduktionspeak $E_{\text{red}1}$ verschiebt sich mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit im Gegensatz zu $E_{\text{red}2}$ und $E_{\text{red}3}$ regelmäßig zu höherem Potential. Er erscheint bei -1.43 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s , bei -1.48 V bei 100 mV/s und schließlich bei -1.56 V bei 200 mV/s . Außerdem treten bei 200 mV/s nur noch zwei Reduktionspeaks auf. Die Geschwindigkeit dieser Reduktionsübergänge scheint ähnlich schnell zu sein wie die Messgeschwindigkeit.

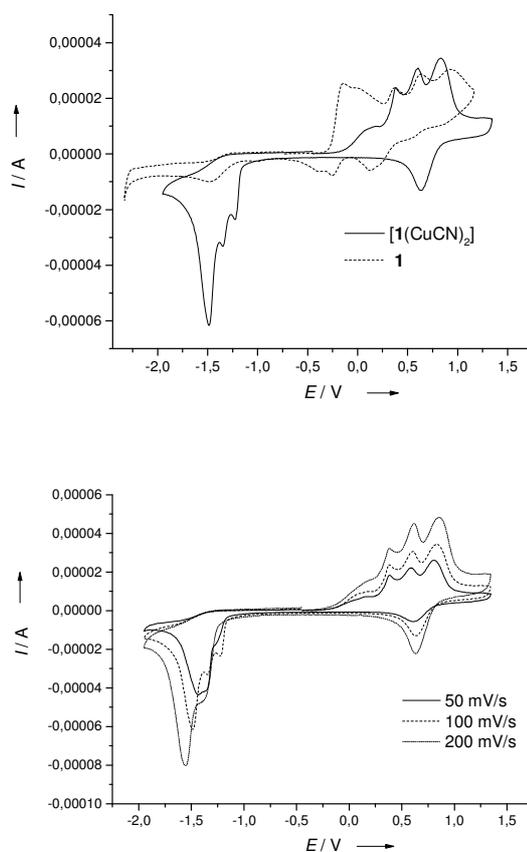


Abbildung 48: Zyklovoltammogramme von **1** und **[1(CuCN)₂]** in Dichlormethan (oben) und von **[1(CuCN)₂]** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (unten), Leitsalz $[n\text{-Bu}_4\text{N}](\text{PF}_6)$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s , Referenzelektrode Ag/AgCl , auf Fc/Fc^+ referenziert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das komplexierte System erst bei höherem Potential oxidiert wird. Dies ist die Folge der Komplexbildung. Hierbei wird Elektronendichte vom Liganden abgezogen und somit die Oxidation erschwert. Die Übergänge sind im Allgemeinen irreversibler Natur.

Zur Synthese des Komplexes $[1(\text{AgCN})_2]$ wurde der Ligand in Acetonitril vorgelegt und Silber(I)cyanid dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein dunkelroter bis brauner Feststoff aus. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die Acetonitrillösung des Komplexes konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete dunkelrote Kristalle erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Acetonitril zeigt zwei Singulets mit dem Integralverhältnis 1:12 bzw. 4:48. Das Signal der Methylgruppen erscheint bei 2.87 ppm und ist wegen der Koordination an das Silberatom deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zum Liganden ($\delta = 2.72$ ppm). Das Signal der vier aromatischen Wasserstoffatome liegt bei 6.73 ppm und ist damit leicht hochfeldverschoben (ttmgh: $\delta = 6.78$ ppm). Die chemische Verschiebung der Signale ähnelt der in $[1(\text{CuCN})_2]$. Auch die Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ändern sich durch die Koordination der Guanidinyllgruppen an das Metallzentrum. Die Signale der Methylgruppen sind etwas tieffeldverschoben ($\delta = 40.42$ ppm, ttmgh: $\delta = 39.97$ ppm). Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung reicht nicht aus um alle C-Atome im Spektrum zu sehen. Mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektren konnte das Signal bei 112.50 ppm den $\text{C}_{\text{ar-H}}$ -Atomen zugeordnet werden. Dieses ist wie auch bei Koordination an das Kupferzentrum hochfeldverschoben. Im freien Liganden erscheint das Signal bei 114.05 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome sind auch bei $[1(\text{CuCN})_2]$ deutlich weniger intensiv als die der Methylgruppen und sind bei diesem Komplex gar nicht zu sehen. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum sind die Signale des protonierten einkernigen Komplexes bei 766.3661 u mit der Intensität von 20.2 % detektierbar, außerdem ist diese Spezies mit einer abgespaltenen Dimethylaminogruppe bei 722.3899 u mit der Intensität 100.0 % zu sehen. Die angenommene Zusammensetzung der Verbindung wird zusätzlich durch das Isotopenmuster bestätigt. Im FAB⁺-Massenspektrum sieht man zusätzlich die zweifach koordinierte Spezies aus der eine Cyanidgruppe abgespalten wurde $[\text{M-CN}]^+$ bei 874.6 u mit der Intensität 32.7 %. Die Formel wird zusätzlich durch das Isotopenmuster bestätigt.

Die dunkelroten Einkristalle waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet und die dazugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 49 dargestellt, dabei wurden die Wasserstoffatome zur Übersichtlichkeit weggelassen. Der Komplex kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit einem Molekül Acetonitril. Die ausgewählten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 gezeigt, zum Vergleich sind Werte des homologen Kupferkomplexes aufgeführt. Die relativ niedrige Koordinationszahl 3 am Ag-Zentrum wird durch die hohe Lewis-Basizität des Liganden stabilisiert, dabei ist die Geometrie um das

Silberatom leicht verzerrt trigonal-planar. Im Gegensatz zu $[1(\text{CuCN})_2]$ liegen die Silberatome nahezu in einer Ebene mit dem aromatischen System (Abbildung 49, unten). Der Winkel zwischen den Ag-Atomen und der Aromatenebene mit den N_{imin} -Atomen beträgt hier 3.22° , im Fall von $[1(\text{CuCN})_2]$ 11.23° . Dies ist etwas verwunderlich, denn aufgrund des größeren Ionenradius des Silberatoms würde man einen noch größeren Winkel zur Aromatenebene erwarten. Dieser Fall tritt bei **4** ($[4(\text{CuCN})_2]$ 5.3° , $[4(\text{AgCN})_2]$ 22.0°) auf.¹²⁷ Die Bindungsabstände zum Silber sind wie erwartet länger als im homologen Kupferkomplex und betragen 2.077 (Ag-C9; 1.862 Cu-C9), 2.258 (Ag-N1; 2.023 Cu-N1) und 2.299 Å (Ag-N4; 2.013 Cu-N4). Ebenso ist der $\text{N1}\cdots\text{N4}$ -Abstand mit 2.714 Å deutlich größer als im Kupferkomplex (2.647 Å). Aufgrund der starken Ligand-Metall-Wechselwirkung sind die C- N_{imin} -Bindungen im Vergleich zum freien Liganden deutlich verlängert. Sie messen 1.328 (N1-C7) bzw. 1.326 Å (N4-C8), im freien Liganden betragen sie 1.302 (N1-C7) und 1.296 Å (N4-C8). Die C- N_{amin} -Bindungen sind durch die Koordination dagegen deutlich verkürzt, sie messen im Durchschnitt 1.362 Å im Komplex und im Fall des freien Liganden 1.378 Å. Der Bisswinkel beträgt 73.1° und ist deutlich kleiner als im Kupferkomplex (81.9°).

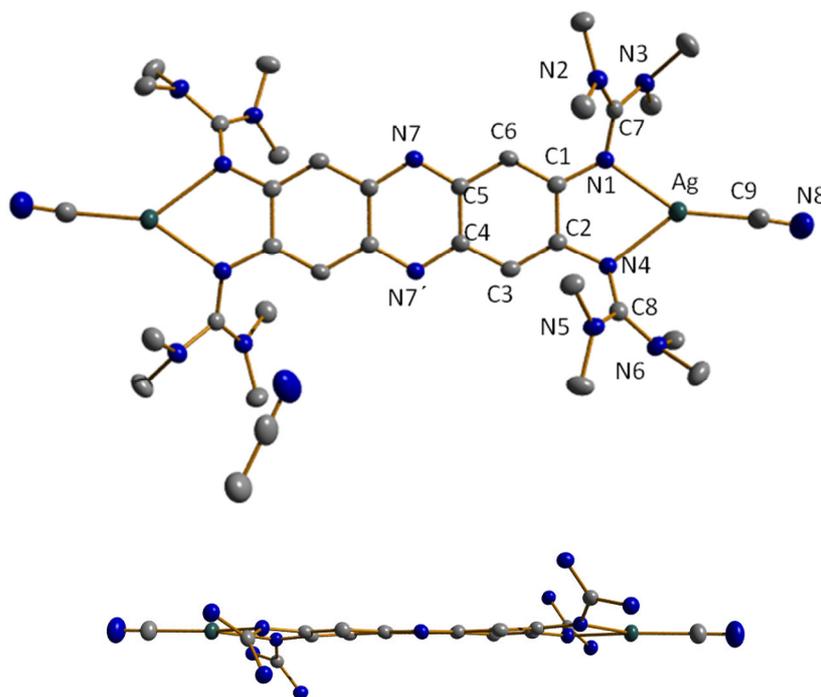


Abbildung 49: Molekülstruktur von $[1(\text{AgCN})_2]$ (oben) und Seitenansicht (unten). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome dargestellt.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [1(AgCN)₂] und [1(CuCN)₂].

	Bindungslänge [Å]			Bindungslänge [Å]	
	[1(AgCN) ₂]	[1(CuCN) ₂]		[1(AgCN) ₂]	[1(CuCN) ₂]
C1-N1	1.396(4)	1.394(3)	M-C9	2.077(3)	1.862(3)
N1-C7	1.328(3)	1.327(3)	C9-N8	1.117(4)	1.149(3)
C7-N2	1.367(3)	1.353(3)	M-N1	2.258(2)	2.023(2)
C7-N3	1.359(3)	1.371(3)	M-N4	2.299(2)	2.013(2)
C2-N4	1.396(3)	1.400(3)	N1...N4	2.714	2.647
N4-C8	1.326(3)	1.334(3)			
C8-N5	1.364(3)	1.374(3)			
C8-N6	1.357(3)	1.350(3)			
Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]		
N1-C7-N2	118.6(2)	123.9(2)	N1-M-C9	149.3(1)	135.7(1)
N2-C7-N3	116.3(2)	116.9(2)	N1-M-N4	73.1(1)	81.9(1)
N1-C7-N3	125.0(2)	119.1(2)	C9-M-N4	137.4(1)	142.3(1)
			Aromatenebene-M	3.2	11.2

M = Ag, Cu.

Aufgrund der intensiv roten Färbung des Komplexes in Lösung wurden auch hier die optischen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 50 sind UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von [1(AgCN)₂] in Acetonitril dargestellt. Die Banden bei 223 nm und 313 nm zeigen eine leichte Rotverschiebung durch die Koordination. Die Bande bei 484 nm ändert sich im Vergleich zum freien Liganden weder in der Lage des Maximums noch in ihrer unsymmetrischen Form. Im Komplex [1(CuCN)₂] weist sie dagegen einen scharfen Peak bei 495 nm und eine Schulter bei ca. 468 nm auf, was als eine Schwingungsstruktur interpretiert werden kann ($\nu = 1165 \text{ cm}^{-1}$).

Wird die Lösung des Komplexes mit einer Wellenlänge von 484 nm angeregt, kann Fluoreszenz beobachtet werden. Das Maximum wird bei $\lambda_{\text{max}} = 587 \text{ nm}$ detektiert. Die Stokes-Verschiebung beträgt 103 nm, ist somit relativ groß und deutet auf eine relativ starke Geometrieänderung des Moleküls im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand hin. Im Gegensatz zum analogen CuCN-Komplex wird hier keine Fluoreszenzlöschung beobachtet. Es gibt andere Phenazinsysteme bei denen eher umgekehrtes Verhalten festgestellt wird. Beispielsweise wird bei einem *t*Bu-substituierten Oktaethylphenazin Fluoreszenzlöschung durch Komplexbildung mit AgOTf beobachtet, dagegen tritt nur eine Schwächung mit Cu(OTf)₂ auf.⁹⁰

Die Komplexbildung der Iminstickstoffatome an das Silberzentrum wirkt sich auch auf die C-N_{imin}-Strettschwingung aus. Diese wird deutlich geschwächt und im IR-Spektrum zu kürzeren Wellenzahlen verschoben. Bei dem freien Liganden ttmgph liegt sie bei 1571 cm^{-1} , im Komplex erscheint die starke Bande bei 1531 cm^{-1} . Die Valenzschwingung der CN-

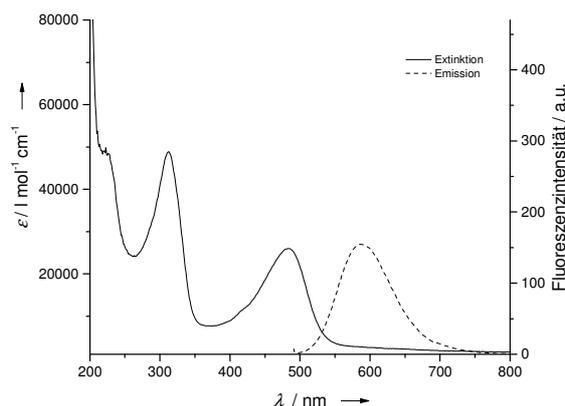


Abbildung 50: UV-Vis- und Fluoreszenzspektr von $[1(\text{AgCN})_2]$ in CH_3CN . Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{anr}} = 484 \text{ nm}$ aufgenommen.

Dreifachbindung des Cyanidliganden erscheint bei 2138 cm^{-1} . Durch die Koordination wird die Schwingung etwas geschwächt und verschiebt sich zu niedrigen Wellenzahlen. Im freien AgCN ist diese Schwingung bei 2170 cm^{-1} zu finden. Die Schwingung bei 2159 cm^{-1} kommt wahrscheinlich durch leichte Verunreinigung des Komplexes mit dem nicht umgesetzten Silbercyanid zustande. Die C-H-Streckschwingungen erscheinen zwischen 3003 und 2794 cm^{-1} und sind somit wenig von der Koordination beeinflusst.

3.2.2 Kupfer(I)halogenid-Komplexe

Entsprechend $[1(\text{CuCN})_2]$ wurde der Ligand **1** auch mit den Cu(I)-Halogeniden umgesetzt. Wie auch mit anderen Tetrakisguanidinylliganden wie **3** oder **4** konnte der zweikernige Komplex $[1(\text{CuI})_2]$ erhalten werden. Dazu wurde der Ligand in Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und Cu(I)-Iodid dazugegeben. Der dunkelrote Feststoff fiel mit einer Ausbeute von 51 % als verunreinigtes Rohprodukt an. Nach der aufwendigen Reinigung konnte der elementaranalysenreine Komplex erhalten werden.

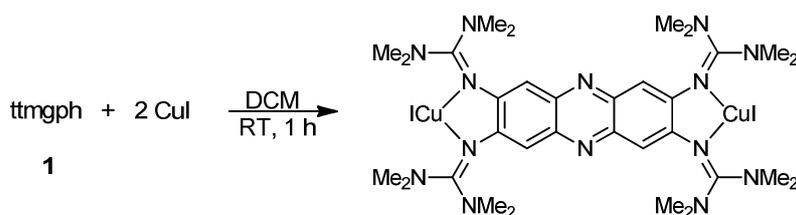


Abbildung 51: Synthese von $[1(\text{CuI})_2]$.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Acetonitril zeigt zwei Singulett mit dem Integralverhältnis 4:48 bzw. 1:12. Durch die Koordination an das Kupferatom wird das

Singulett der Methylprotonen tieffeldverschoben und erscheint bei 3.22 ppm, im freien Liganden dagegen bei 2.72 ppm. Das Singulett der aromatischen Protonen erfährt ebenfalls eine Tieffeldverschiebung und erscheint bei 7.05 ppm im Vergleich zum freien Liganden bei 6.78 ppm. Der Komplex scheint in Lösung nicht lange stabil zu sein. Bei längerem Stehen der Messlösung erscheint neben den Signalen des Komplexes $[1(\text{CuI})_2]$ ein zusätzliches Singulett bei 2.72 - 2.73 ppm, welches dem freien Liganden zugeordnet werden kann und wahrscheinlich auf die Zersetzung des Komplexes hindeutet. Im Gegensatz dazu wurde dies bei dem in Lösung stabilerem $[1(\text{CuCN})_2]$ nicht beobachtet.

Im FAB⁺-Massenspektrum kann der Molpeak bei 1012.7 u mit der Intensität 9.6 % detektiert werden. Das Fragment $[1+\text{Cu}^+]^+$ wird bei 696.1 u mit der Intensität 17.3 % detektiert. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum kann auch die einfach umgesetzte Spezies $([1+\text{CuI}+\text{H}^+])^+$ bei 823.29278 u mit der Intensität 20.5 % beobachtet werden. Außerdem sind noch Peaks von freiem Liganden zu sehen.

In Abbildung 52 sind UV-Vis-Spektren der Verbindung $[1(\text{CuI})_2]$ in Acetonitril und Dichlormethan dargestellt. Beide Spektren ähneln sich sehr, d.h. das Lösungsmittel hat auf die Absorption des Kupfer(I)-Komplexes keinen großen Einfluss. Der Peak bei 317 nm in Acetonitril und 321 nm in Dichlormethan ist im Vergleich zum freien Liganden (309 nm) durch die Koordination an das Kupferzentrum leicht rotverschoben. Die energetisch niedrigste Bande weist auch hier eine ähnliche Form wie bei anderen zweikernigen Komplexen auf, d.h. ein Maximum bei 493 nm mit der Schulter bei ca. 465 nm in Acetonitril und ein Maximum bei 501 nm mit der Schulter bei ca. 474 nm in Dichlormethan vor. Dies könnte als Schwingungsstruktur interpretieren werden ($\nu = 1221 \text{ cm}^{-1}$ in CH_3CN ; $\nu = 1137 \text{ cm}^{-1}$ in CH_2Cl_2).

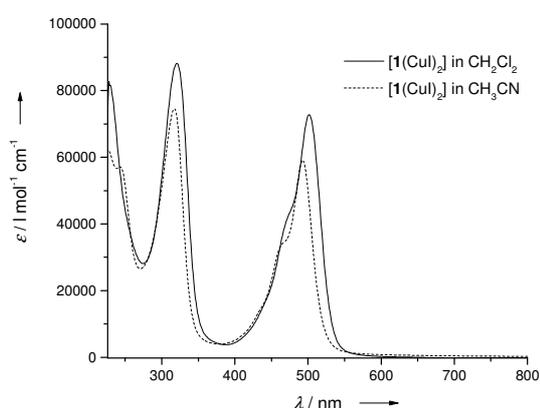


Abbildung 52: UV-Vis-Spektren von $[1(\text{CuI})_2]$ in Dichlormethan und Acetonitril.

Ebenso wurde die Fluoreszenzemission in den beiden Lösungsmitteln gemessen. Diese ist sehr schwach ausgeprägt, es kann ein Emissionsmaximum bei ca 533 nm in Acetonitril

($\lambda_{\text{anr}} = 493 \text{ nm}$) und bei ca. 519 nm in Dichlormethan ($\lambda_{\text{anr}} = 474 \text{ nm}$) detektiert werden. Da die Intensität des Emissionssignals im Vergleich zum freien Liganden sehr stark abnimmt und gerade noch als breites Maximum detektiert werden kann, kann man hier von einer Fluoreszenzlöschung sprechen.

Die Komplexierung der Iminstickstoffatome an das Kupferzentrum wirkt sich auch auf die C-N_{imin}-Streckschwingung aus. Diese wird deutlich geschwächt und zu kürzeren Wellenzahlen im IR-Spektrum verschoben. Im freien Liganden ttmgph liegt sie bei 1571 cm^{-1} , im Komplex erscheint die starke Bande bei 1515 cm^{-1} . Die C-H-Streckschwingungen erscheinen zwischen 3047 und 2793 cm^{-1} und sind somit wenig von der Koordination beeinflusst.

Das Zyklovoltammogramm von $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$ ist in Abbildung 53 dargestellt. Die Messung wurde in einer Dichlormethanolösung mit dem Leitsalz *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Es wurde gegen eine Platinelektrode gemessen, da der Komplex bei der Verwendung der Ag/AgCl-Referenzelektrode in der Lösung nicht stabil war und sich zersetzte. Anschließend wurde auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+) referenziert. Das Zyklovoltammogramm weist mehrere unterschiedlich intensive Übergänge auf. Insgesamt sind jeweils vier Oxidations- und vier Reduktionsübergänge zu erkennen. Der erste Oxidationsübergang erfolgt bei ca. $E_{\text{ox}1} = 0.02 \text{ V}$ und ist irreversibel. Diese Oxidation erfolgt somit bei deutlich höherem Potential als im freien Liganden **1** ($E_{\text{ox}1} = -0.13 \text{ V}$). Wie im vorher beschriebenen Fall von $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ wird die Elektronendichte vom komplexierenden Liganden abgezogen und das System ist dadurch schwerer zu oxidieren. Denkbar wäre auch, dass es sich bei diesem Peak um die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) handeln könnte, da die in der Literatur beschriebene Cu(I)/Cu(II)-Oxidation bei ca. 0.0 V erfolgt.¹²⁶ Der Komplex $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$ ist jedoch im Vergleich zu $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ mit $E_{\text{ox}1} = 0.13 \text{ V}$ etwas leichter oxidierbar. Die nächsten drei Oxidationsübergänge $E_{\text{ox}2} = 0.62 \text{ V}$, $E_{\text{ox}3} = 0.74 \text{ V}$, $E_{\text{ox}4} = 1.02 \text{ V}$ weisen ebenfalls einen irreversiblen Verlauf auf. In diesem Bereich zeigt das Zyklovoltammogramm nur zwei Reduktionsübergänge bei $E_{\text{red}3} = 0.60 \text{ V}$ und $E_{\text{red}4} = 0.91 \text{ V}$. Der Übergang $E_{\text{red}3} = 0.60 \text{ V}$ könnte zum Oxidationspeak $E_{\text{ox}3} = 0.74 \text{ V}$ und der Übergang $E_{\text{red}4} = 0.91 \text{ V}$ zu $E_{\text{ox}4} = 1.02 \text{ V}$ gehören, obwohl bei beiden Übergängen die Reduktion schwächer ausgeprägt ist. Somit kann man hier nicht von reversiblen Elektronenübergängen sprechen. Diese Übergänge stammen vermutlich vom Liganden und sind alle zu höheren Potentialen relativ zum freien Liganden verschoben. Außerdem sind im negativen Bereich des Zyklovoltammogramms zwei irreversible Reduktionsübergänge zu beobachten: $E_{\text{red}1} = -1.77 \text{ V}$ und $E_{\text{red}2} = -1.50 \text{ V}$. Da im freien Liganden in diesem Bereich nur eine irreversible Reduktion vorliegt ($E_{\text{red}1} = -1.47 \text{ V}$), könnte der andere Übergang zum Cu-Zentrum gehören, allerdings würden somit die beiden möglicherweise von Kupfer stammenden Übergänge sehr weit auseinander liegen.

Eine intensive Untersuchung des Redoxverhaltens mittels CV ist leider nicht weiter möglich, da die Übergänge mit fortschreitender Anzahl gemessener Zyklen sich stark verschieben und auch teilweise überlagern. Schon nach 4 Messungen wird aus $E_{\text{ox}2}$ und $E_{\text{ox}3}$ ein viel intensiverer Peak und die Reduktionsübergänge bei den negativen Potentialen verschwinden völlig. Zusammenfassend lässt sich dennoch sagen, dass auch dieser Komplex erst bei höherem Potential oxidiert wird. Dies ist die Folge der Komplexbildung, da die Elektronendichte vom Liganden abgezogen wird, was die Oxidation erschwert. Alle Übergänge zeigen einen irreversiblen Verlauf.

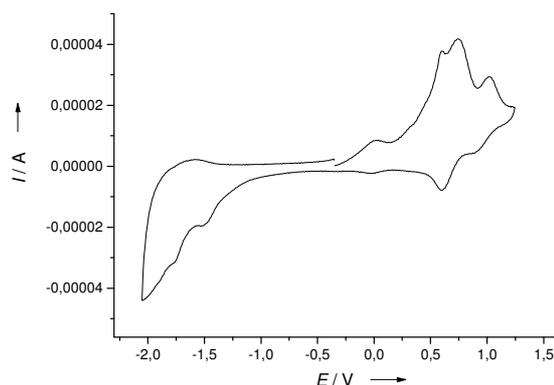


Abbildung 53: Zyklovoltammogramm von $[1(\text{CuI})_2]$ in Dichlormethan, Leitsalz $[n\text{-Bu}_4\text{N}](\text{PF}_6)$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Referenzelektrode Platinelektrode, auf Fc/Fc^+ referenziert.

Auf analoge Weise konnte auch ein entsprechender Komplex des Liganden mit Kupfer(I)-bromid hergestellt werden. Dazu wurde der Ligand in Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und Cu(I)-Bromid dazugegeben (Abbildung 54). Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt erhalten. Dieser Komplex ist auch wie $[1(\text{CuI})_2]$ dunkelrot und kann in einer Ausbeute von 63 % in Form eines dunkelroten Feststoffs erhalten werden. Es gelang leider nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[1(\text{CuBr})_2]$ zu erhalten.

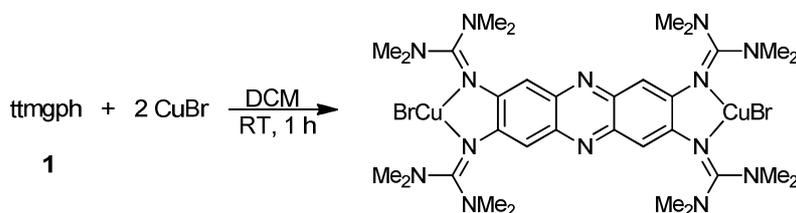


Abbildung 54: Synthese von $[1(\text{CuBr})_2]$.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Acetonitril ist nur ein Singulett bei 2.86 ppm zu erkennen. Dies deutet auf die Tieffeldverschiebung der Methylprotonen durch die Koordination an das Kupfer hin. Im freien Liganden erscheinen diese bei 2.72 ppm. Dieser

Komplex weist ebenfalls die oben erwähnte Instabilität in Lösung wie $[1(\text{CuI})_2]$ auf. Aufgrund dieser sind im Spektrum auch die Signale der Protonen des freien Liganden bei 2.72 - 2.73 ppm zu sehen, er ist vermutlich durch die Zersetzung des Komplexes in der Lösung entstanden. Außerdem ist der Komplex schwer löslich, im aromatischen Bereich erscheinen wahrscheinlich in Folge der Zersetzung mehrere Signale, die aber so stark verrauscht sind, dass eine Integration und eine entsprechende Zuordnung nicht möglich sind. Im HR-FAB⁺-Massenspektrum wird der Molpeak $[\text{M}+\text{H}]^+$ bei 921.1466 u mit der Intensität 35.2 % detektiert. Außerdem sind die zwei intensiven Peaks der Zerfallsprodukte $[\text{M}-\text{Br}]^+$ bei 839.2275 u (63.5 %) und $[1+\text{CuBr}+\text{H}]^+$ bei 777.3104 u (83.6 %) zu sehen.

In Abbildung 55 ist ein UV-Vis-Spektrum der Verbindung $[1(\text{CuBr})_2]$ in Acetonitril dargestellt. Wie auch bei anderen oben beschriebenen Kupfer(I)-Komplexen $[1(\text{CuCN})_2]$ und $[1(\text{CuI})_2]$ sind die energiereicheren Banden bei 224 nm und 318 nm im Vergleich zum freien Liganden (221 nm, 309 nm) leicht bathochrom verschoben. Die energetisch niedrigste Bande weist auch hier eine ähnliche Form wie bei anderen zweikernigen Komplexen auf. Identisch zu $[1(\text{CuI})_2]$ liegt auch hier ein Maximum bei 493 nm mit einer Schulter bei ca. 465 nm vor, dies kann als Schwingungsstruktur interpretiert werden ($\nu = 1221 \text{ cm}^{-1}$). Allerdings ist hier im Vergleich zu $[1(\text{CuI})_2]$ die Intensität aller Banden etwas geringer, was auf die leichten Verunreinigungen durch den Rest des Lösungsmittels zurückzuführen ist.

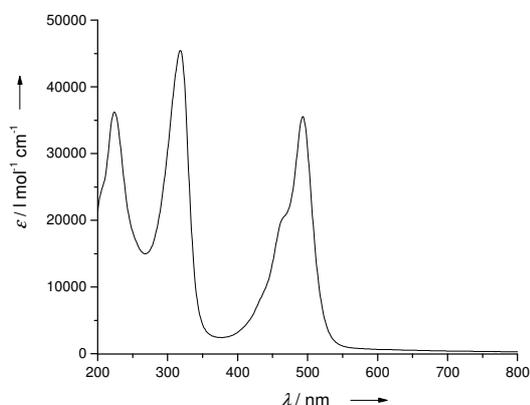


Abbildung 55: UV-Vis-Spektrum von $[1(\text{CuBr})_2]$ in Acetonitril.

Es wurde ebenfalls ein Fluoreszenzspektrum des Komplexes aufgenommen. In Acetonitril liegt das Emissionmaximum bei ca 531 nm, wobei mit 493 nm angeregt wurde. Die Stokes-Verschiebung beträgt somit 38 nm. Allerdings ist die Fluoreszenz wiederum sehr gering, so dass man von einer Fluoreszenzlöschung sprechen kann.

Im IR-Spektrum wird die Komplexbildung der Iminstickstoffatome an das Kupferzentrum ebenfalls deutlich. Die $\text{C}-\text{N}_{\text{imin}}$ -Streckschwingung wird deutlich geschwächt und zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im freien Liganden ttmgph liegt eine starke Bande bei

1571 cm^{-1} , im Komplex erscheint sie bei 1517 cm^{-1} . Die C-H-Streckschwingungen erscheinen zwischen 3046 und 2795 cm^{-1} und sind somit wenig von der Koordination beeinflusst.

Das Zyklovoltammogramm von $[\mathbf{1}(\text{CuBr})_2]$ ist in Abbildung 56 abgebildet. Die Messung wurde in einer Dichlormethanolösung mit dem Leitsalz *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Es wurde ebenfalls gegen eine Platinelektrode gemessen, da der Komplex bei der Verwendung der Ag/AgCl-Referenzelektrode in der Lösung nicht stabil war und sich zersetzte. Anschließend wurde auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+) referenziert. Das Zyklovoltammogramm weist mehrere unterschiedlich intensive Übergänge irreversibler Natur auf. Das Potential der ersten Oxidation erfolgt bei ca. 0.18 V und somit bei einem höheren Potential als im freien Liganden ($E_{\text{ox}1} = -0.14$ V). Dies wurde bei vorher beschriebenen Komplexen auch beobachtet. Dieser Oxidationsübergang könnte wie auch bei anderen Cu-Komplexen eventuell von Cu(I)/Cu(II) stammen.¹²⁶ Im negativen Bereich kann man bei diesem Komplex im Gegensatz zu anderen Cu(I)-Komplexen nur ein Potential bei $E_{\text{red}1} = -1.57$ V erkennen, dieses könnte von dem Redoxpaar Cu(II)/Cu(I) stammen. Im freien Liganden ist ein schwach ausgeprägter Übergang bei $E_{\text{red}1} = -1.47$ V, der hier möglicherweise unter dem intensiven Reduktionspeak liegen könnte. Der Oxidationspeak bei -1.50 V ist sehr schwach ausgeprägt und bei homologen CuI-Komplex kaum zu sehen.

Wie auch bei $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$ ist eine intensive Untersuchung des Redoxverhaltens mittels CV leider nicht möglich, da die Übergänge mit fortschreitender Anzahl gemessener Zyklen sich stark verschieben und auch teilweise überlagern. Zusammenfassend lässt sich dennoch sagen, dass auch dieses komplexierte System erst bei höherem Potential oxidiert wird. Dies ist die Folge der Komplexbildung, da die Elektronendichte vom Liganden abgezogen wird, was die Oxidation erschwert.

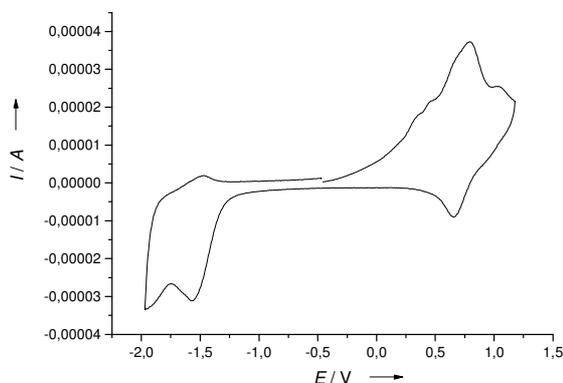


Abbildung 56: Zyklovoltammogramm von $[\mathbf{1}(\text{CuBr})_2]$ in Dichlormethan, Leitsalz [*n*-Bu₄N](PF₆), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Referenzelektrode Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert.

Die Synthese von $[\mathbf{1}(\text{CuCl})_2]$ gestaltete sich im Gegensatz zu den homologen Kupferbromid- und Kupferiodid-Komplexen schwierig. Die Reaktion wurde wie üblich in Dichlormethan durchgeführt und ein dunkelroter Feststoff wurde erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Acetonitril zeigt mehrere Signale welche vermutlich von Zersetzungsprodukt stammen. Die Methylprotonen des freien Liganden können den Signalen bei 2.72 - 2.73 ppm zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich ist wegen des starken Untergrundrauschens keine Integration und Zuordnung möglich. Im Gegensatz zu $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ scheinen die Kupfer(I)-Halogenidkomplexe in Lösung nicht stabil zu sein. Die Instabilität nimmt von $[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$ über $[\mathbf{1}(\text{CuBr})_2]$ zu $[\mathbf{1}(\text{CuCl})_2]$ zu. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum ist der Molpeak bei 415.12317 u für $[\mathbf{1}+2\text{CuCl}]^{2+}$ mit der Intensität 13.5 % zu sehen. Außerdem konnte der Hauptpeak mit 865.21524 u der Spezies $[\mathbf{1}+2\text{CuCl}+\text{Cl}]^+$ zugewiesen werden. Die Tatsache, dass der Hauptpeak einen Chloridoliganden zu viel aufweist, könnte eventuell auf das bei der Reaktion verwendete Dichlormethan zurückzuführen sein. Deswegen wurde die Reaktion in Acetonitril wiederholt und das erhaltene Produkt erneut mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht. Diese gab auch hier Hinweise auf das Vorliegen derselben Spezies. Der Hauptpeak bei 766.30735 u konnte der Spezies $[\mathbf{1}+\text{CuCl}_2-\text{H}]^+$ zugeordnet werden. Der Peak bei 865.21493 u mit einer Intensität 25.5 % zeigt ebenfalls wie bei der in Dichlormethan durchgeführten Reaktion das Vorhandensein der Spezies $[\mathbf{1}+2\text{CuCl}+\text{Cl}]$.

Die Ergebnisse der Massenspektrometrie können durch eine Oxidation der Verbindung erklärt werden, wobei bei dem erhaltenen Produkt Cu(II)-Zentrum vorliegen könnte. Dabei wäre denkbar, dass das eingesetzte CuCl zu Cu(0) und Cu(II) disproportioniert ist. Das erhaltene Produkt hat eine intensive dunkelrote Farbe mit einem metallischen Glanz, der eventuell von den Spuren des elementaren Kupfers verursacht wurde.

Aus der CD_3CN -Lösung konnten dunkelrote Kristalle erhalten werden. Diese waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet und die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 57 dargestellt. dabei wurden die Wasserstoffatome zur Übersichtlichkeit weggelassen. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/c$ mit 1.5 Molekülen Acetonitril in der Zelle. Die ausgewählten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 im Vergleich zu $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ zusammengefasst. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Metallzentrum verlängern sich die C-N_{imin} -Bindungen deutlich und messen 1.347 (N1-C7) bzw. 1.354 Å (N4-C8). Im freien Liganden betragen sie 1.302 (N1-C7) und 1.296 Å (N4-C8). Die C-N_{amin} -Bindungen werden im Zuge der Koordination dagegen kürzer und messen im Durchschnitt 1.342 Å. Sie sind deutlich kürzer als im CuCN-Komplex (1.362 Å), im freien Liganden liegen sie bei 1.378 Å. Dies spricht für eine Elektronendichteverchiebung vom Ligand auf das Metall, da Guanidine gute σ - und π -Donoren sind. Die Bindungslängen im aromatischen System liegen zwischen 1.358 und

1.442 Å und damit im erwarteten Bereich. Die Koordination an Cu(II) zeigt somit hier kaum Einfluss. Die Unterschiede zu den Cu(I)-Komplexen wurden vor allem durch die Geometrie am Kupferzentrum deutlich. Die Kupferatome sind nur etwas aus der Aromatenebene herausgedreht, bei Cu1 um 4.60° und bei Cu2 um 4.11°. Die benachbarten Guanidinyllgruppen stehen *trans* zueinander. Das Cu(II)-Zentrum ist verzerrt tetraedrisch von beiden N_{imin}-Atomen und Chloridoliganden koordiniert. Die Winkel um Cu(II) betragen 97.91° (N1-Cu1-Cl1), 143.8° (N1-Cu1-Cl2), 146.38° (N4-Cu1-Cl1), 97.94° (N4-Cu1-Cl2) und 83.37° (N1-Cu1-N4). Die Cu-N_{imin}-Bindungsabstände betragen mit Cu1-N1 1.969 Å und Cu1-N4 1.975 Å und sind somit aufgrund des kleineren Durchmessers des Metallkations deutlich kürzer als bei [1(CuCN)₂] mit 2.023 Å und 2.013 Å. Hier wird der Unterschied zwischen der

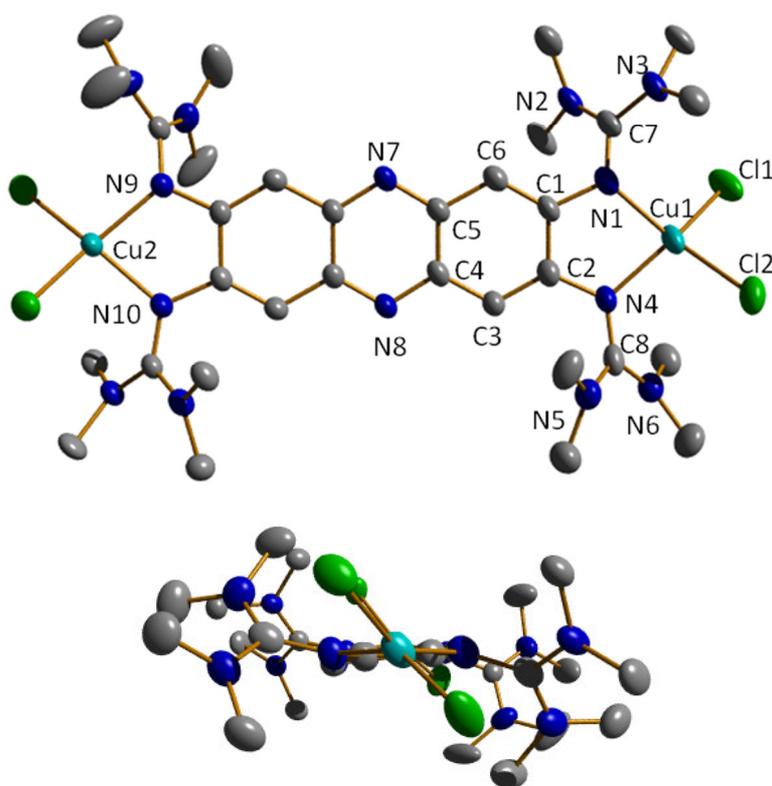


Abbildung 57: Molekülstruktur von [1(CuCl₂)₂] (oben) und Seitenansicht (unten). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome dargestellt.

Koordination an Cu(I) und Cu(II) deutlich. Durch die N-Koordination entsteht eine starke Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Metallzentrum. Der N1...N4-Abstand der Iminstickstoffatome zweier benachbarter Guanidinyllgruppen beträgt im freien Liganden 2.838 Å, durch die Koordination werden die N_{imin}-Atome näher zueinander gerückt und der Abstand beträgt nur 2.623 Å (N1...N4) bzw. 2.613 Å (N9...N10). Im Komplex [1(CuCN)₂] beträgt dieser Abstand 2.647 Å und ist somit etwas größer, was sich auch durch die Größe

des Cu(I)-Kations im Vergleich zum Cu(II)-Kation erklären lässt. Der Bisswinkel beträgt 83.37° (N1-Cu1-N4) bzw. 82.80° (N9-Cu2-N10) und unterscheidet sich nur geringfügig von dem in $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ 81.97°.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$ und $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ im Vergleich.

	Bindungslänge [Å]			Bindungslänge [Å]	
	$[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$	$[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$		$[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$	$[\mathbf{1}(\text{CuCl}_2)_2]$
C1-N1	1.394(3)	1.409(4)	C1-C2	1.459(3)	1.442(5)
N1-C7	1.327(3)	1.347(5)	C2-C3	1.373(3)	1.379(4)
C7-N2	1.353(3)	1.337(4)	C3-C4	1.418(3)	1.404(5)
C7-N3	1.371(3)	1.346(5)	C4-C5	1.444(3)	1.433(4)
C2-N4	1.400(3)	1.397(4)	C5-C6	1.416(3)	1.426(4)
N4-C8	1.334(3)	1.354(5)	C1-C6	1.378(3)	1.358(5)
C8-N5	1.374(3)	1.331(5)	C5-N7	1.345(3)	1.344(4)
C8-N6	1.350(3)	1.354(5)	C4-N8	1.351(3)	1.354(4)
N...N	2.647	2.623/2.613	Cu1-N1	2.023(2)	1.969(3)
			Cu1-N4	2.013(2)	1.975(3)
			Cu1-Cl1		2.242(1)
			Cu1-Cl2		2.241(1)
	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
N1-C7-N2	123.9(2)	119.0(3)	N1-Cu1-N4	81.9(1)	83.4(1)
N2-C7-N3	116.9(2)	117.2(3)	N1-Cu1-Cl1		97.9(1)
N1-C7-N3	119.1(2)	123.8(3)	N4-Cu1-Cl1		146.4(1)
Ebene _{ph} -Cu	11.2	4.6/4.1	N4-Cu1-Cl2		97.9(1)
			N1-Cu1-Cl2		143.8(1)

In Abbildung 58 ist das qualitative UV-Vis-Spektrum von $[\mathbf{1}(\text{CuCl})_2]$ in Dichlormethan dargestellt. Es weist eine große Ähnlichkeit mit anderen Cu(I)-Komplexen auf. Die unsymmetrische Bande bei 487 nm im freien Liganden erscheint auch hier im Zuge der Koordination als ein Peak bei 493 nm mit einer deutlich ausgeprägten Schulter bei 466 nm. Dies kann man wie auch bei anderen Komplexen als Schwingungsstruktur interpretieren ($\nu = 1175 \text{ cm}^{-1}$). Eine gezielte Umsetzung des Liganden mit Cu(II)Cl_2 zeigte ebenfalls ein ähnliches Absorptionsspektrum, die Banden erscheinen bei 490 und 460 nm. Somit kann man aus den Absorptionsspektren nur schwer eine Aussage treffen, ob es sich bei dieser Verbindung um einen Cu(I)-Komplex mit dem oxidierten Nebenprodukt handelt oder ob die Reaktion vollständig zum Cu(II)-Komplex führt.

Das Fluoreszenzspektrum wurde in Dichlormethan aufgenommen. Es zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 493 nm nur eine sehr schwache Fluoreszenz mit dem Maximum bei ca. 562 nm ($\lambda_{\text{anr}} = 493 \text{ nm}$). Im Vergleich zum freien Liganden (546 nm, $\lambda_{\text{anr}} = 487 \text{ nm}$) ist die Emissionsbande um 16 nm zu höheren Wellenlängen verschoben, die Stokes-

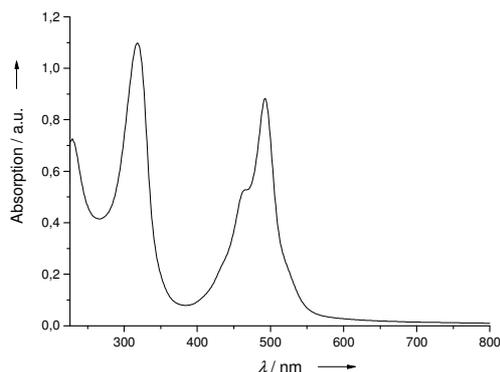


Abbildung 58: UV-Vis-Spektrum von der Umsetzung von **1** mit Cu(I)Cl in Dichlormethan.

Verschiebung beträgt somit 69 nm. Die Umsetzung sowohl mit Kupfer(I)chlorid als auch mit Kupfer(II)chlorid führt zu Fluoreszenzlöschung der Emission.

3.3 Synthese der Zn(II)-Komplexe

3.3.1 Zink(II)chlorid-Komplexe

Bei der Synthese von Zink(II)chlorid-Komplexen mit ttmgph **1** spielt die Lösungsmittelwahl eine entscheidende Rolle. Wird die Reaktion in Acetonitril durchgeführt, entsteht der erwartete zweikernige Komplex (Abbildung 59). Die Zinkzentren werden von N_{imin}-Atomen koordiniert, entsprechend den Cu(I)- und Ag(I)-Komplexen. Werden der Ligand und Zinkchlorid dagegen in Dichlormethan zur Reaktion gebracht, koordiniert Zink zusätzlich an das Stickstoffatom des Phenazinsystems. Im Folgenden werden diese zwei Systeme und die daraus entstehende unterschiedliche optische Eigenschaften beschrieben.

Nach vielen Versuchen stellte sich heraus, dass die Synthese des ZnCl₂-Komplexes in Dichlormethan immer zum verbrückten Komplex führt. Die Zugabe des Liganden im Überschuss, d.h. 1 Äquivalent des Liganden mit 2, 1,8 oder sogar 1,5 Äquivalenten ZnCl₂, führte dennoch immer zur Koordination des Zinkchlorids an den Phenazinring. Die koordinierende Eigenschaft des Lösungsmittels Acetonitril ist vermutlich der entscheidende Faktor, der der Koordination der weiteren Zinkeinheit am Stickstoffatom des Phenazinkerns entgegenwirkt.

Der Ligand ttmgph **1** wird in Acetonitril vorgelegt und mit Zinkchlorid versetzt. Dabei kann Zinkchlorid als Feststoff oder in Lösung zugegeben werden. Wird Zinkchlorid in Lösung (2 M in 2-MeTHF in Dichlormethan gelöst) zugegeben, reagieren die Komponenten schon bei

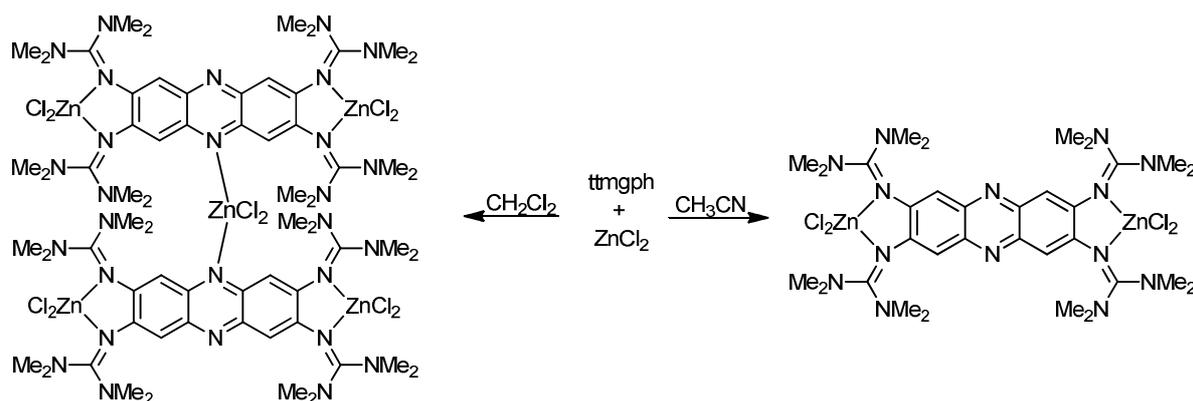


Abbildung 59: Synthese von Zinkchlorid-Komplexen kontrolliert durch die Lösungsmittelwahl.

Raumtemperatur, bei Verwendung des Feststoffs muss die Reaktionsmischung für eine Stunde erhitzt werden. Das so erhaltene Produkt konnte mit einer Ausbeute von 53 % hergestellt werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril sind zwei Singulett bei 3.03 und 2.84 ppm zu sehen. Diese sind im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = 2.72$ ppm) deutlich tieffeldverschoben und zusätzlich, aufgrund der durch die Koordination eingeschränkten Drehbarkeit der Guanidinygruppen um die C-N_{imin}-Doppelbindung, in zwei Signale aufgespalten. Durch die Koordination von Kupfer(I) und Silber(I) dagegen, wird die Drehbarkeit der Guanidinygruppen weniger eingeschränkt und es erscheint im NMR-Spektrum nur ein Singulett der Methylprotonen. Das Signal für die vier aromatischen Wasserstoffatome liegt bei 6.89 ppm und ist damit ebenfalls tieffeldverschoben ($\delta = 6.78$ ppm für ttmgph). Auch die Signale im ¹³C-NMR-Spektrum ändern sich durch die Koordination der Guanidinygruppen an das Metallzentrum. Die Signale der Methylgruppen sind etwas tieffeldverschoben und erscheinen bei 41.21 und 40.52 ppm, im freien Liganden liegen sie bei 39.97 ppm. Das Imin-Kohlenstoff der Guanidinygruppen erscheint bei 166.23 ppm und ist somit ebenfalls tieffeldverschoben ($\delta = 160.34$ ppm für ttmgph), die quartären Kohlenstoffatome erscheinen bei 145.49 und 141.51 ppm, im freien Liganden bei 150.25 ppm und 141.34 ppm. Das C_{ar}-H_{ar}-Signal kann mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Experimente zugeordnet werden und liegt hier bei 113.02 ppm (im freien Liganden bei 114.05 ppm) und ist damit etwas hochfeldverschoben. Die in deuteriertem Dichlormethan aufgenommenen NMR-Spektren weisen dieselbe Anzahl der Signale auf, die sich in ihrer Verschiebung minimal von der in CD₃CN unterscheiden.

In Abbildung 60 sind UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von [1(ZnCl₂)₂] in Acetonitril dargestellt. Das UV-Vis-Spektrum von diesem Komplex ähnelt sehr dem von [1(CuCN)₂]: es weist im Vergleich zum freien Liganden rotverschobene Banden bei 228 nm und 316 nm auf, bei [1(CuCN)₂] liegen diese Übergänge bei 227 nm und 319 nm. Auch der energetisch

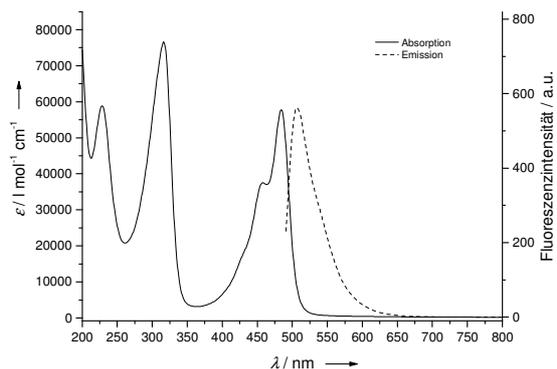


Abbildung 60: UV-Vis- und Fluoreszenzspektrern von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ in Acetonitril. Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{anr}} = 484 \text{ nm}$ aufgenommen.

niedrigste Übergang ist rotverschoben und es sind zwei Signale bei 458 und 484 nm detektierbar ($[1(\text{CuCN})_2]$: 468/495 nm). Dies könnte wie auch beim Cu-Komplex als Schwingungsstruktur interpretiert werden ($\nu = 1173 \text{ cm}^{-1}$ in CH_3CN , $\nu = 1210 \text{ cm}^{-1}$ in CH_2Cl_2). Die Spektren von $[1(\text{CuCN})_2]$ und $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ in Dichlormethan unterscheiden sich wenig, das Lösungsmittel hat hier wie bei anderen zweikernigen Komplexen nur einen geringen Einfluss. Im Fluoreszenzspektrum sind die Unterschiede zwischen den Komplexen deutlich größer. Sie unterscheiden sich zum einen in der Lage des Maximums und der daraus resultierenden Stokes-Verschiebung und zum anderen in der Intensität. Wird die Lösung des ZnCl_2 -Komplexes mit einer Wellenlänge von 484 nm angeregt, liegt das Emissionsmaximum bei 506 nm, bei $[1(\text{CuCN})_2]$ liegt das Maximum bei 575 nm ($\lambda_{\text{anr}} = 495 \text{ nm}$). Die Stokes-Verschiebung beträgt somit im Fall von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ 22 nm, bei $[1(\text{CuCN})_2]$ sind es 80 nm. In beiden Fällen wurde eine Lösung mit der Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ vermessen, wobei die Fluoreszenz im Falle des Cu-Komplexes gelöscht wird, während sie bei $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ ähnlich intensiv bleibt.

Um die Fluoreszenz auch quantitativ zu untersuchen, wurde die Quantenausbeute ϕ der Verbindung in Acetonitril bestimmt. Als Standard wurde wie auch bei ttmgph **1** Fluoreszein in 0.1 M NaOH-Lösung eingesetzt ($\phi = 0.82$). Eine Quantenausbeute von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ wurde auf 0.36 in Acetonitril bestimmt. Zum Vergleich dazu liegt sie für das freie ttmgph **1** bei 0.02 in Wasser und bei 0.39 in Diethylether. Die Werte von ϕ des ZnCl_2 -Komplexes und des freien Liganden in beiden organischen Lösungsmitteln sind vergleichbar hoch, somit ist der Ligand auch in komplexierter Form für eine eventuelle Verwendung als Fluoreszenzfarbstoff geeignet.

Die Koordination des Zinkzentrums durch die Iminstickstoffatome wirkt sich auch auf die C-N_{imin} -Strettschwingung aus. Diese wird deutlich geschwächt und deswegen zu kürzeren Wellenzahlen im IR-Spektrum verschoben. Beim freien Liganden ttmgph **1** liegt sie bei 1571 cm^{-1} , in untersuchtem Komplex erscheint diese bei 1522 cm^{-1} . Die C-H-

Stretkschwingungen erscheinen zwischen 3049 und 2799 cm^{-1} und sind somit wenig von der Koordination beeinflusst.

Bei der Synthese des verbrückten Komplexes geht man ähnlich vor. Der Ligand wird in Dichlormethan vorgelegt und mit Zinkchlorid versetzt. Auch hier kann Zinkchlorid als Feststoff oder in Lösung zugegeben werden. Wird Zinkchlorid in Lösung (2 M in 2-MeTHF in Dichlormethan gelöst) zugegeben, reagieren die Komponenten schon bei Raumtemperatur, mit dem Feststoff muss die Reaktionsmischung erst erhitzt werden. Das so erhaltene Produkt konnte mit einer Ausbeute von 28 % hergestellt werden. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die Dichlormethanolösung des Komplexes konnten dunkelrote bis dunkelviolette Kristalle erhalten werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt unterschiedliche Signale bzw. unterschiedliche Signalanzahl je nach gewähltem Lösungsmittel. Wird ein NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril aufgenommen sind drei Signale mit dem Integralverhältnis etwa 1:6:6 zu sehen (Abbildung 61, oben). Das Signal der Methylgruppen ist in zwei Singulets bei 3.07 und 2.88 ppm aufgespalten, die freie Drehbarkeit der Guanidnylgruppen um die C-N-Doppelbindung ist im Komplex im Vergleich zum freien Liganden eingeschränkt. Das Singulett bei 6.89 ppm entspricht den vier chemisch äquivalenten aromatischen Wasserstoffatomen. Die chemischen Verschiebungen stimmen mit den von $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ (6.89, 3.03 und 2.84 ppm) überein. Wird die Verbindung in Acetonitril gelöst, koordinieren vermutlich die Lösungsmittelmoleküle an das etwas schwächer gebundene Zinkchlorid am Phenazinring, dadurch zerfällt der verbrückte Komplex zum zweikernigen Komplex und Zinkchlorid.

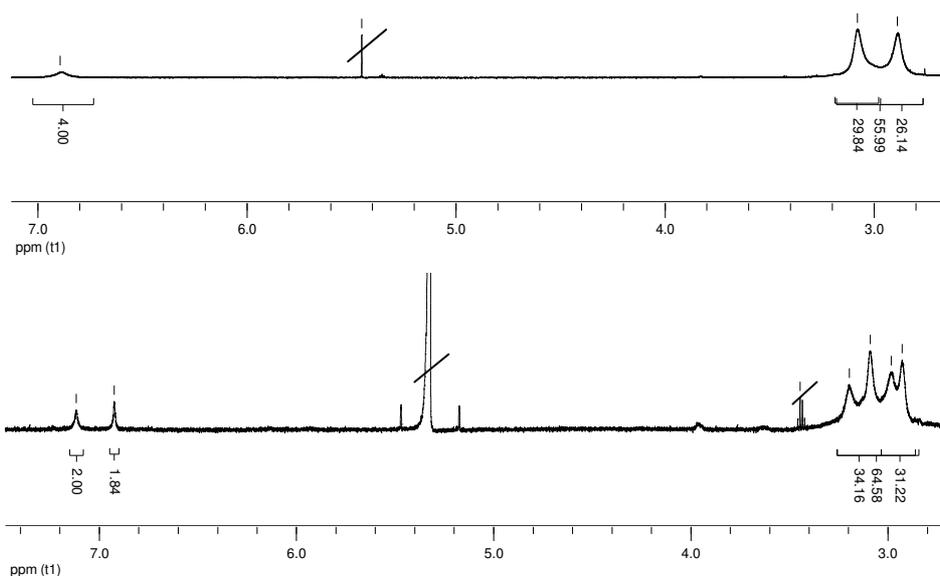


Abbildung 61: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600.13 MHz, 30°C) von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in CD_3CN (oben) und CD_2Cl_2 (unten), die Signale der Lösungsmittel sind durchgestrichen.

Wird ein ^1H -NMR-Spektrum dagegen in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen, so erscheinen mehr Signale (Abbildung 61, unten). Das Intensitätsverhältnis liegt etwa bei 1:1:12:12. Im aromatischen Bereich sind im Vergleich zu CD_3CN zwei Singulets bei 7.12 und 6.92 ppm zu sehen. Die Methylgruppen ergeben vier relativ breite nah beieinander auftretende Singulets bei 3.19, 3.08, 2.97 und 2.92 ppm. Wegen der Breite der Signale können die Singulets einzeln nicht gut integriert werden. Der doppelte Satz an Signalen sowohl im aromatischen als auch im Methylbereich kommt durch die zusätzliche Komplexierung des weiteren Zinkchlorids an die Stickstoffatome des Phenazins zustande. Durch diese Verknüpfung der beiden zweikernigen Komplexe sind die aromatischen Wasserstoffatome genauso wie die Methylgruppen nicht mehr chemisch äquivalent. In Dichlormethan als nicht koordinierendem Lösungsmittel liegt wahrscheinlich auch in Lösung der Komplex verbrückt vor.

Es wurden ebenfalls die NMR-Spektren dieser Verbindung in deuteriertem Dichlormethan bei tiefen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 62). Bei Raumtemperatur verursachen die Protonen der Methylgruppen bei geringerer Auflösung, hier bei 200.13 MHz, ein gemittelt breiteres Signal der schnell austauschenden Methylgruppen bei ca. 3.04 ppm. Im aromatischen Bereich sind zwei Singulets bei 7.14 und 6.97 ppm zu sehen. Beim Abkühlen der Probe wird die Drehbarkeit der Guanidinygruppen „eingefroren“ und es kommt zur Aufspaltung des Signals. Die erste Aufspaltung in zwei Signale und damit die erste Koaleszenztemperatur ist bei $+10^\circ\text{C}$. Eine weitere Aufspaltung der zwei Signale im Methylbereich findet nicht vollständig statt. Es ist aber deutlich zu sehen, dass insgesamt vier Signale ab 0°C und tiefer auftreten, dies wird bei -10°C noch deutlicher. Integrieren der Signale ergibt ein Verhältnis von etwa 1:1:12:12. Wobei die Aufspaltung in vier gut integrierbare Singulets nicht vollständig ist und die Signale der Methylgruppen daher als zwei integriert werden. Das so erhaltene Integrationsverhältnis stimmt gut mit dem erwarteten überein.

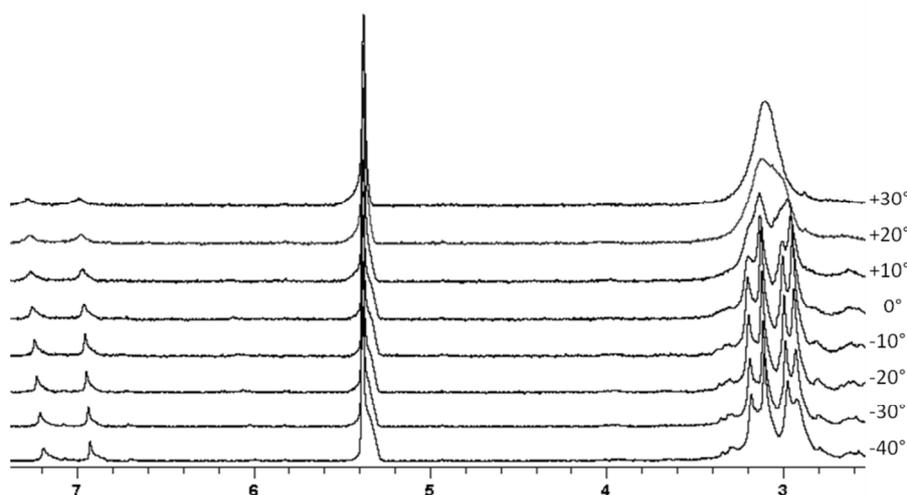


Abbildung 62: VT- ^1H -NMR-Spektren (200.13 MHz) von $[\text{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in CD_2Cl_2 .

Im FAB⁺-Massenspektrum der Verbindung ist ebenfalls die Koordination von Zink an den Liganden zu beobachten. Bei $m/z = 731.5$ u tritt ein Peak für den einfach koordinierten Liganden ohne einen Chloridoliganden $[\text{ttmgph}+\text{ZnCl}]^+$ mit der Intensität 65.4 % auf. Der Peak bei 903.8 u mit der Intensität 36.5 % kann der Spezies $[\text{ttmgph}+2\text{ZnCl}_2-\text{H}]^+$ zugeordnet werden. Die Koordination eines weiteren Zinkatoms wird allerdings in keinem der gemessenen Massenspektren beobachtet. Somit kann die Synthese dieses Produkts mit der massenspektrometrischen Analyse leider nicht bestätigt werden.

Die aus Dichlormethan/Diethylether gezüchteten dunkelroten bis dunkelvioletten Kristalle waren für Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 63 dargestellt. Links in der Abbildung wurden alle Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Methylgruppen, rechts auch zusätzlich die Guanidinygruppen bis auf die N_{imin} -Atome aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen pro Zelle und mit 4.7 Molekülen Dichlormethan. Die ausgewählten Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 8, teilweise im Vergleich zum freien Liganden, aufgeführt. Der Ligand ist jeweils zweifach an Zinkchlorid koordiniert. Im Unterschied zu Kupfer- bzw. Silberkomplexen des Liganden koordiniert in diesem Fall ein weiteres Zinkchlorid an die Stickstoffatome des Phenazinsystems und verbindet so zwei zweikernige Komplexe zu dem verbrückten Komplex.

Die Zinkzentren sind verzerrt tetraedrisch von je zwei Stickstoffatomen und zwei Chloridoliganden koordiniert. Die Winkel am Zink zwischen den N_{imin} -Atomen betragen 82.7° (N1-Zn1-N4) und 82.6° (N7-Zn2-N8), bei $[\mathbf{3}(\text{ZnCl}_2)_2]$ beträgt der Bisswinkel 82.9° ¹²⁸ und unterscheidet sich somit nur wenig von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$. Dagegen ist der Bisswinkel der an die $\text{N}_{\text{phenazin}}$ -Atome koordinierenden Zinkchlorideinheit aufgrund der Sterik deutlich größer und beträgt 107.7° (N9-Zn3-N10). Dies ist zu erwarten, da dieses Zinkzentrum an die Stickstoffatome zweier großer Ligandenmoleküle koordiniert. Die Winkel zwischen den Chloridoliganden der Zinkzentren sind auch sehr unterschiedlich, zeigen allerdings keinen festen Trend im Gegensatz zu den Winkeln zwischen den Stickstoffatomen. Der Cl1-Zn1-Cl2 -Winkel beträgt 117.6° , der Cl3-Zn2-Cl4 -Winkel 113.9° , der Cl5-Zn3-Cl6 -Winkel liegt dazwischen und beträgt 115.7° .

Der $\text{N1}\cdots\text{N4}$ -Abstand der Iminstickstoffatome zweier benachbarter Guanidinygruppen beträgt im freien Liganden 2.838 \AA , durch die Koordination an Zink werden die N_{imin} -Atome näher zueinander gerückt und der Abstand beträgt nur 2.692 \AA . Durch die Koordination von Kupfer sind die N_{imin} -Atome auf den Abstand von 2.647 \AA und bei Silber auf 2.714 \AA zusammengerückt. Die Ionenradien können der Größe nach in der Reihenfolge $\text{Ag(I)} > \text{Cu(I)} > \text{Zn(II)}$ ¹²⁹ aufgestellt werden, wobei die Ionenradien von Cu(I) mit 77 pm und Zn(II) mit 74 pm sich von einander weniger unterscheiden als von Ag(I) (115 pm), was sich auch in den $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abständen widerspiegelt. Der Abstand im Ag(I)-Komplex ist mit 2.714 \AA am

größten. Die Radienangaben gelten für Koordinationszahl 6 und sollten hier nur zur groben Orientierung dienen. Durch die zusätzliche Koordination vom Zinkzentrum (Zn3) an beide Liganden rücken diese zusammen und der N9···N10-Abstand beträgt 3.388 Å, wobei die beiden Liganden wegen den sterisch anspruchsvollen Guanidinygruppen gegeneinander verdreht sind.

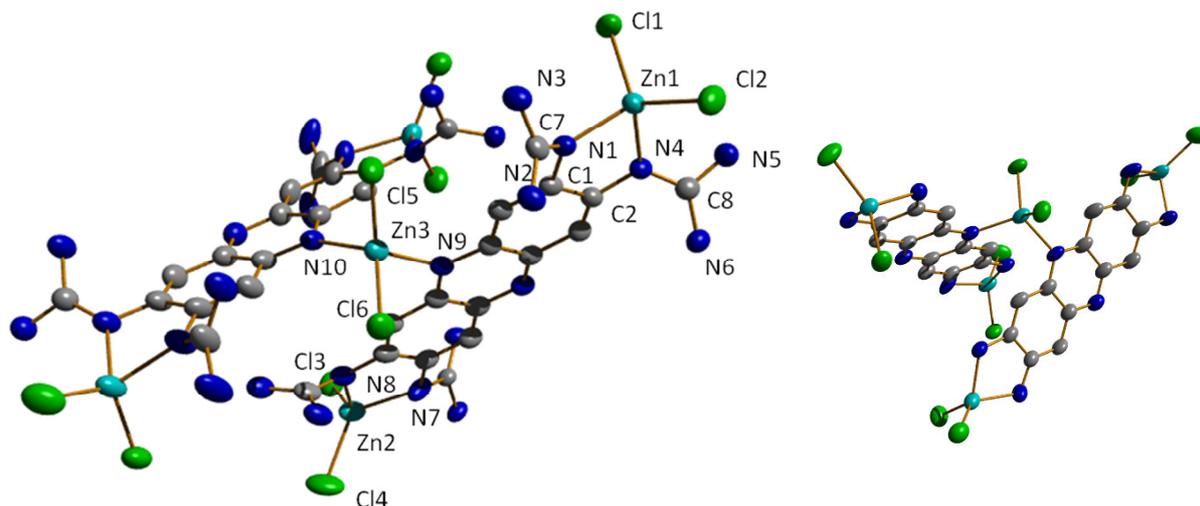


Abbildung 63: Molekülstruktur von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome der Methylgruppen (links) und zusätzlich ohne Guanidinygruppen (rechts) dargestellt.

Die Bindungslängen zwischen den Zinkzentren und N_{imin} -Atomen betragen im Durchschnitt 2.034 Å (bei Zn1 und Zn2), die Abstände bei dem zusätzlichen Zinkzentrum sind deutlich länger und betragen 2.104 (Zn3-N9) und 2.093 Å (Zn3-N10). Die Bindungsabstände zwischen Zink und den Chloratomen zeigen keine großen Unterschiede und liegen im Durchschnitt zwischen 2.22 und 2.23 Å. Wie auch in den zuvor beschriebenen Komplexen entsteht durch die *N*-Koordination eine starke Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Metallzentrum. Dadurch verlängern sich die C- N_{imin} -Bindungen deutlich und messen 1.340 (N1-C7) bzw. 1.343 Å (N4-C8), bei dem freien Liganden betragen sie 1.302 (N1-C7) und 1.296 Å (N4-C8). Die C- N_{amin} -Bindungen werden im Zuge der Koordination dagegen kürzer und messen im Durchschnitt 1.350 Å, bei dem freien Liganden liegen sie bei 1.378 Å. Dies spricht für eine Elektronendichteverchiebung bzw. -delokalisierung in der Guanidinygruppe, da Guanidine gute σ - und π -Donoren sind. Die Bindungslängen im aromatischen System liegen zwischen 1.357 bis 1.458 Å und sind somit von der Koordination kaum beeinflusst.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ und freiem **1** im Vergleich.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]		
	1	$[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$	Zn1-N1	$[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$	
C1-N1	1.389(2)	1.406(5)	Zn1-N4	2.036(4)	
N1-C7	1.302(2)	1.340(6)	Zn2-N7	2.037(3)	
C7-N2	1.383(2)	1.351(6)	Zn2-N8	2.025(5)	
C7-N3	1.375(2)	1.353(6)	Zn3-N9	2.037(4)	
C2-N4	1.399(2)	1.405(5)	Zn3-N10	2.104(4)	
N4-C8	1.296(2)	1.343(6)	Zn1-Cl1	2.093(4)	
C8-N5	1.367(2)	1.342(6)	Zn1-Cl2	2.247(2)	
C8-N6	1.385(1)	1.354(6)	Zn1-Cl5	2.208(2)	
N1 \cdots N4	2.838	2.692	Zn3-Cl5	2.246(1)	
N9 \cdots N10		3.388	Zn3-Cl6	2.238(1)	
		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N1-Zn1-N4		82.7(1)	N9-Zn3-N10		107.7(1)
N1-Zn1-Cl1		111.3(1)	N9-Zn3-Cl5		120.1(1)
N1-Zn1-Cl2		116.3(1)	N9-Zn3-Cl6		97.1(1)
Cl1-Zn1-Cl2		117.6(1)	Cl5-Zn3-Cl6		115.7(1)
Cl2-Zn1-N4		107.0(1)	Cl5-Zn3-N10		98.6(1)
Cl1-Zn1-N4		116.9(1)	Cl6-Zn3-N10		118.9(1)

Auch das IR-Spektrum des Komplexes zeigt, dass die C-N_{imin}-Streckschwingung zu kürzeren Wellenzahlen verschoben ist und damit durch die Komplexierung der Iminstickstoffatome an das Zinkzentrum geschwächt wird. Beim freien Liganden **1** liegt sie bei 1571 cm⁻¹, im $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ erscheint sie bei 1521 cm⁻¹, im zweikernigen Komplex $[1_2(\text{ZnCl}_2)_2]$ bei 1522 cm⁻¹. Die C-H-Streckschwingungen erscheinen zwischen 3050 und 2800 cm⁻¹, bei $[1_2(\text{ZnCl}_2)_2]$ zwischen 3049 und 2799 cm⁻¹, hier sind keine deutlichen Unterschiede zu sehen.

Leider konnte dieser Komplex nicht elementaranalytisch rein hergestellt werden. Nach vielen Versuchen konnte dieser in einer knapp über dem Toleranzgrenzwert Reinheit erhalten werden. Diese Tatsache erschwert es, genaue Aussagen über seine interessanten optischen Eigenschaften zu machen.

3.3.2 Optische Eigenschaften von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$

Absorption

Die Verbindung $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ ist im festen Zustand intensiv rotviolett gefärbt. Die Lösung dieses Komplexes ist in Dichlormethan rotviolett, in Acetonitril dagegen gelb. Um die optischen Eigenschaften genauer zu untersuchen, wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. In Abbildung 64 sind die Absorptionsspektren in Dichlormethan und Acetonitril dargestellt. Zur Erinnerung, die

Banden von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ liegen bei 228 nm, 319 nm, 459 nm und 486 nm in Dichlormethan, die Lage der Banden in Acetonitril unterscheidet sich nur wenig. Der verbrückte Komplex dagegen weist im Absorptionsspektrum in Dichlormethan zwei Absorptionsbanden mehr auf: zu den Banden bei 229 nm, 320 nm, 460/487 nm (Schwingungsstruktur mit $\nu = 1205 \text{ cm}^{-1}$) ähnlich dem zweikernigen Komplex sind noch Banden bei 535 nm und 577 nm detektierbar. Das deutet zunächst darauf hin, dass die Koordination von Zink an den Phenazinring zwei zusätzliche Absorptionsbanden hervorruft. Das wurde in keinem anderen zweikernigen nicht verbrückten Komplex von ttmgph **1** beobachtet. Die Absorption von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in Acetonitril ist ebenfalls in der Abbildung 64 (unten) dargestellt. Erstaunlicherweise ändert sich das Spektrum hier mit der Zeit. Wird die frisch hergestellte Lösung gemessen, werden die Banden bei 228 nm, 316 nm, 458 nm und 484 nm (Schwingungsstruktur mit $\nu = 1173 \text{ cm}^{-1}$), aber auch die zusätzliche Bande bei 577 nm mit einer Schulter bei 537 nm. Nach 20 Minuten nimmt die Intensität dieser Banden bei 537 und 577 nm etwas ab. Wird die Lösung nach mehreren Stunden oder Tagen nochmal gemessen, sind diese zusätzlichen Banden nicht

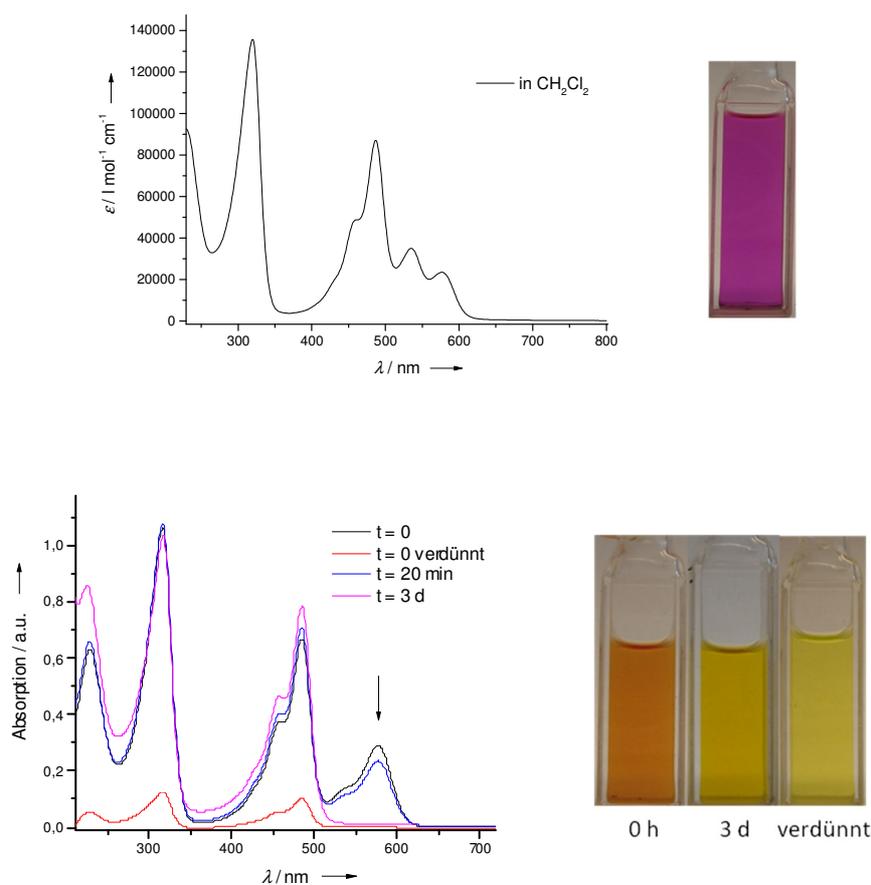


Abbildung 64: UV-Vis-Spektren von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in Dichlormethan (oben) und in Acetonitril zu verschiedenen Zeiten (unten).

mehr detektierbar und es wird das Absorptionsspektrum ähnlich dem zweikernigen Komplex erhalten. Da diese zusätzlichen Banden von der Verbrückung durch Zinkchlorid zustande kommen, lässt sich somit vermuten, dass der verbrückte Komplex nicht mehr vorliegt. Das kann man durch koordinierende Eigenschaft des Lösungsmittels Acetonitril erklären. Mit fortschreitender Zeit koordinieren immer mehr Lösungsmittelmoleküle an das schwächer gebundene verbrückende Zinkchlorid, was zur Zersetzung von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ zu zwei Molekülen des zweikernigen Komplexes $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ und Zinkchlorid- CH_3CN -Addukt führt. Dies wurde schon nach NMR-Untersuchung vermutet und wird durch Absorptionsspektren bestätigt. Deswegen werden nach drei Tagen nur die Banden des zweikernigen Komplexes detektiert. Verdünnung der Lösung zeigt denselben Effekt, die Bande 537/577 nm wird in der frisch hergestellten und nochmal verdünnten Lösung nicht detektiert (rote Kurve). Die Lösung in Dichlormethan ist violett, die Lösung in Acetonitril ist dagegen rotorange und wird mit der Zeit oder Verdünnung gelb. Der zweikernige Komplex löst sich dagegen mit gelber Farbe in beiden Lösungsmitteln.

Es wurden ebenfalls UV-Vis-Untersuchungen in Tetrahydrofuran durchgeführt, da Tetrahydrofuran wie Acetonitril auch koordinierende Eigenschaften aufweist. Absorptionsexperimente in diesem Lösungsmittel sollten ein ähnliches Verhalten zeigen wie in Acetonitril. Die Abbildung 65 zeigt Absorptionsspektren von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in Tetrahydrofuran. Die erste Messung erfolgte innerhalb einiger Minuten nachdem die Lösung hergestellt wurde. Die nächste Messung nach 3 Stunden zeigt, dass die Intensität der Banden bei 543 und 583 nm, die für die Verbrückung durch Zinkchlorid charakteristisch sind, geringer wird, während die Intensität der Banden bei 455 nm und 485 nm zunimmt. Die Tatsache, dass die Intensität der Banden des verbrückten Moleküls mit der Zeit auch in THF abnimmt, unterstützt nochmal die Vermutung, dass $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ durch koordinierendes Lösungsmittel zum zweikernigen Komplex und ZnCl_2 zersetzt wird. Die Koordination des Lösungsmittels an das verbrückende Zinkchlorid scheint bei Tetrahydrofuran langsamer zu

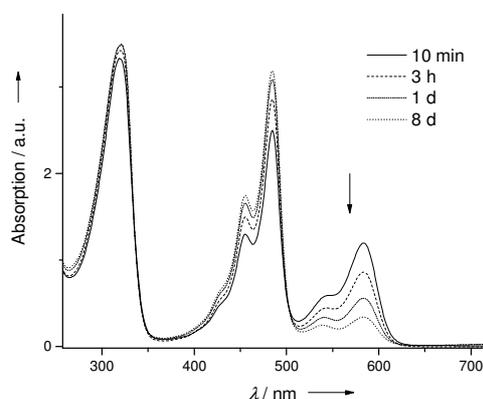


Abbildung 65: UV-Vis-Spektren von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in THF zu verschiedenen Zeiten.

erfolgen als bei Acetonitril, denn nach 8 Tagen weist das Absorptionsspektrum immer noch die Banden bei 543 und 583 nm auf.

Die Entstehung von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in Lösung kann mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Das sollte zur Unterstützung der Untersuchung von optischen Eigenschaften von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ herangezogen werden, da dieser Komplex im Rahmen dieser Arbeit in einer Reinheit erhalten werden konnte, die knapp über der Toleranzgrenze liegt. Dazu wurde die Lösung des Komplexes $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ in Dichlormethan mit ZnCl_2 -Lösung titriert und mittels UV-Vis-Spektroskopie beobachtet. Zu Anfang der Titration liegen die Banden bei 319 nm, 459 nm und 486 nm von $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ vor. Die in 2-Me-THF erhältliche Zinkchloridlösung wurde in Dichlormethan gelöst und in Schritten von 0.2 Äquivalenten dazugegeben. Schon bei der ersten Zugabe von Zinkchlorid entstehen zwei neue Banden bei 532 nm und 567 nm, gleichzeitig nimmt die Intensität der Banden bei 459 nm und 486 nm von $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ etwas ab (Abbildung 66, oben). Mit der Entstehung neuer Absorptionsbanden ändert sich die Farbe langsam von gelb zu violett (Abbildung 67), auf diese Farbunterschiede wurde schon oben hingewiesen, dies bestätigt die Entstehung des verbrückten Komplexes in Dichlormethan zusätzlich. Bei der weiteren Zugabe von Zinkchlorid nimmt die Intensität der neuen Banden zu, die der schon vorhandenen bei 459/486 nm von $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ dagegen ab. Bei der Titration mit der Anfangskonzentration von $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ $c_0 = 1.2811 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (Abbildung 66, oben) werden die neu entstehenden Banden bei der Zugabe von 1.0 Äquivalenten intensiver als die schon zuvor vorhandenen (459/486 nm). Diese Tendenz setzt sich weiter fort, nach der Zugabe von 2.0 Äquivalenten sind die Banden von $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ nur noch als eine schwach ausgeprägte Schulter angedeutet, während die Banden bei 543 nm und 581 nm deutlich an Intensität gewonnen haben und damit eine mit den ursprünglichen Banden von $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ vergleichbare Intensität aufweisen. Weitere Zugabe von Zinkchlorid bewirkt ab 4.0 Äquivalenten eine Überschreitung der Löslichkeit der entstandenen Verbindung und es fällt ein intensiver rotvioletter Feststoff aus, auf dessen optische Eigenschaften später eingegangen wird.

Die Titration wurde wiederholt, wobei die Anfangskonzentration des Edukts um Faktor 2 niedriger war ($c_0 = 0.6405 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; Abbildung 66, unten). Dabei stellt man fest, dass sich das neue Produkt langsamer bildet und man 2.0 Äquivalente benötigt (erste Titration 1.0 Äq.), um zur etwa gleichen Intensität der vorhandenen und der neuen Banden zu gelangen. Ab 2.4 Äquivalenten werden die neuen Banden intensiver als die des Edukts. Hier fällt der Feststoff erst nach Zugabe von mehr als 8.0 Äquivalenten Zinkchlorid aus.

Beim Vergleich der beiden Titrationen fällt auf, dass das Verhältnis der Intensitäten der Banden bei 543 nm und 581 nm zueinander je nach Konzentration unterschiedlich ist. Dies könnte auf die Existenz zweier verschiedener Spezies in Lösung hindeuten, die eventuell im

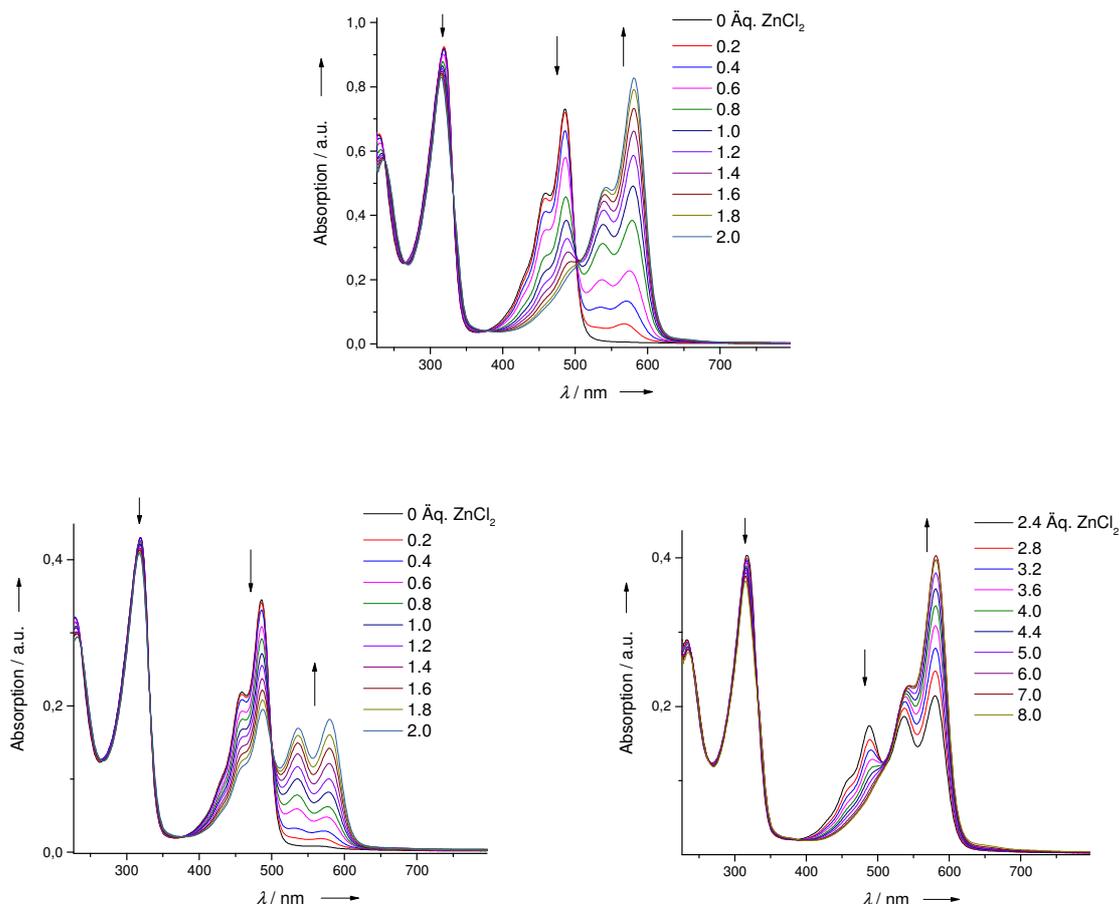


Abbildung 66: UV-Vis-Titrationen von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ mit ZnCl_2 in Dichlormethan bei verschiedenen Anfangskonzentrationen (oben: $c_0 = 1.2811 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, unten: $c_0 = 0.6405 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$).



Abbildung 67: UV-Vis-Titration von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ mit ZnCl_2 in Dichlormethan mit jeweiliger Angabe der zugegebenen Äquivalente von ZnCl_2 ($c_0 = 1.2811 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$).

Gleichgewicht miteinander stehen. Wenn die Maxima bei 459/486 nm des zweikernigen Komplexes und die Maxima bei 543 nm und 581 nm der neu entstandenen Spezies im Titrationsspektrum etwa gleiche Intensität aufweisen, sieht dieses dem Spektrum von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ sehr ähnlich. Dieser Komplex wurde in Dichlormethan synthetisiert und aus dem gleichen Lösungsmittel kristallisiert. Somit beweist seine Existenz die Tatsache, dass das

überschüssige Zinkchlorid sich an die Stickstoffatome des Phenazinringes koordiniert, was zu der Entstehung neuer Banden und zur beobachteten violetten Farbe führt. Allerdings weist das UV-Vis-Spektrum dieses Komplexes auch die Bande 459/486 des zweikernigen Komplexes auf. Dies könnte bedeuten, dass $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in Lösung teilweise zum zweikernigen Komplex $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ dissoziiert. Diese Möglichkeit wird später noch ausführlicher diskutiert.

Es wäre außerdem denkbar, dass sich bei der weiteren Zugabe von Zinkchlorid längere Ketten aus über ZnCl_2 verbrückten $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ -Einheiten bilden könnten (Abbildung 68).

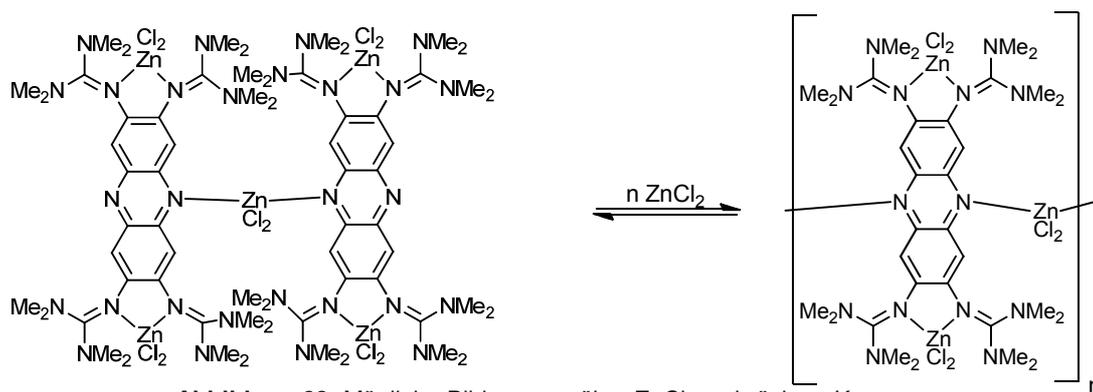


Abbildung 68: Mögliche Bildung von über ZnCl_2 verbrückten Ketten.

Die optischen Eigenschaften dieses bei der Titration ausgefallenen Feststoffes wurden mittels UV-Vis-Feststoff-Spektroskopie untersucht. Dafür wurde die diffuse Reflexion des Feststoffs in einer Bariumsulfat-Matrix gemessen. Dieses Spektrum und das in Acetonitril aufgenommene UV-Vis-Spektrum vom freien Liganden **1** zum Vergleich sind in Abbildung 69 gezeigt. Der Feststoff absorbiert in weiten Teilen des sichtbaren Bereichs, die Banden bei 305 nm und 459 nm stimmen mit denen des Liganden (310 nm und 481 nm) recht gut überein. Außerdem ist eine Schulter bei ca. 551 nm zu sehen, die gut mit dem Signal bei 543 nm in Dichlormethanolösung des Komplexes $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ übereinstimmt. Die Bande bei 1931 nm entspricht 5178.7 cm^{-1} und liegt somit nicht im Schwingungsbereich, in dem die für die Strukturaufklärung vieler organischer Moleküle wichtigen Banden liegen, deswegen ist es erschwert eine Zuordnung dieser Bande zu treffen. Es könnte eine Kombinationsschwingung sein, diese treten bei Frequenzen auf, die einer Kombination von zwei oder mehreren Normalschwingungen entsprechen.¹¹⁹ In dem Falle könnte beispielsweise die intensive C=N-Schwingung zu einer anderen Schwingung addiert werden, allerdings ist es schwer zu sagen, um welche es sich dabei handelt. Diese von Kombinationsschwingungen herrührenden Banden sind im Normalfall nicht besonders intensiv, dies ist schon im UV-Vis-Spektrum ersichtlich. Da der Feststoff bei der Titration mit dem Überschuss an Zinkchlorid entstanden ist, stellt sich trotz dessen intensiver violetter Farbe die Frage, ob dieser Feststoff den Liganden enthält oder gänzlich aus

Zinkchloridclustern bestehen könnte. Die Tatsache, dass das Feststoff-UV-Vis-Spektrum gut mit dem des Liganden übereinstimmt, deutet auf die Entstehung eines den Liganden enthaltenen Polymers bzw. Oligomers hin.

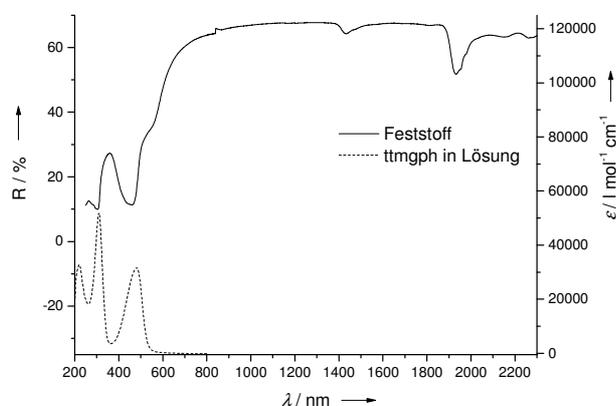


Abbildung 69: UV-Vis-Spektren vom vermuteten Oligomer als Feststoff in BaSO₄ und von ttmgph **1** in Lösung (CH₃CN).

Fluoreszenz

Die Lösungen des Komplexes $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ fluoreszieren unter UV-Licht. Um die Emission quantitativ und qualitativ untersuchen zu können, wurden Fluoreszenzspektren in Dichlormethan und in Acetonitril aufgenommen. Diese sind in der Abbildung 70 dargestellt. Mit den Anregungswellenlängen 317 nm, 460 nm und 486 nm, die den Absorptionsmaxima entsprechen, können in Dichlormethan zwei Fluoreszenzemissionen bei 506 nm und 602 nm detektiert werden (Abbildung 70, links), wobei diese sich je nach Wellenlänge um wenige Nanometer (ca. 1-4 nm) unterscheiden können. Das Maximum bei 506 nm stimmt gut mit dem vom zweikernigen Komplex überein und stammt eventuell auch von diesem. Die Stokes-Verschiebung beträgt somit 20 nm ($\lambda_{\text{anr}} = 486 \text{ nm}$). Die längerwellige Emission bei 602 nm kann mit den zusätzlichen Wellenlängen aus dem Absorptionsspektrum (543 und 581 nm) angeregt werden, wobei sie für $\lambda_{\text{anr}} = 581 \text{ nm}$ maximal wird. Somit beträgt die Stokes-Verschiebung 21 nm. Die Stokes-Verschiebungen sind mit 20 bzw. 21 nm relativ klein. Dies deutet darauf hin, dass die Geometrie des Moleküls im angeregten Zustand sich nicht stark von dem im Grundzustand unterscheidet. Aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Absorption bei 581 nm und die Emission bei 602 nm zu einer Verbindung gehören, diese könnte der verbrückte Komplex $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ sein.

Aufgrund der Hinweise auf das Vorliegen mehrerer Spezies aus den Absorptionsspektren können die Fluoreszenzspektren möglicherweise so erklärt werden. Es kann jedoch nicht

ausgeschlossen werden, dass diese zwei Emissionsbanden zu einer Spezies gehören könnten. Diese Thematik wird im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

Dieses Verhalten wird mit dem in Acetonitril verglichen. Hier wird ebenfalls mit drei verschiedenen Wellenlängen, die den Absorptionsbanden entsprechen, angeregt, aber nur eine Fluoreszenz bei 507 nm beobachtet, bei der $\lambda_{\text{anr}} = 576 \text{ nm}$ wird keinerlei Fluoreszenz detektiert (Abbildung 70, rechts, blaue Kurve). Das Fluoreszenzverhalten des verbrückten Komplexes in Acetonitril ist dem von $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ sehr ähnlich ($\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{anr}} = 484 \text{ nm}$). Auch die Beobachtungen des Fluoreszenzverhaltens von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in Acetonitril bestätigen somit, dass dieser Komplex durch die Koordination dieses Lösungsmittels an das verbrückende Zinkzentrum zu zwei Molekülen des zweikernigen Komplexes $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ dissoziiert.

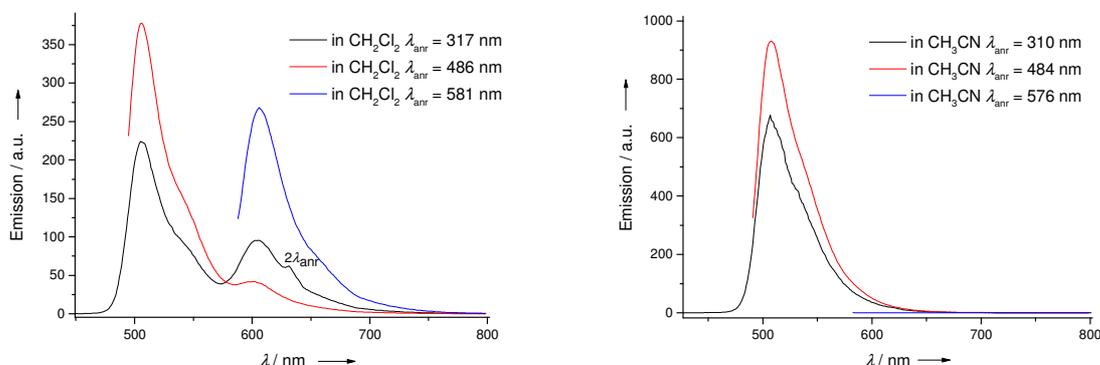


Abbildung 70: Fluoreszenzspektren von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in Dichlormethan und Acetonitril bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

Es wurde auch die Quantenausbeute von $\phi = 0.38$ von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ in Acetonitril bestimmt, für $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ wurde der Wert $\phi = 0.36$ erhalten. Der fast gleich hohe Wert für ϕ könnte ebenfalls zur Bestätigung der Annahme dienen, dass der Komplex $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ sich in Acetonitril zersetzt und in Lösung ausschließlich der zweikernige Komplex $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ vorhanden ist. Wegen der oben erwähnten Werte der Elementaranalyse wurde auf Bestimmung der Quantenausbeute in weiteren Lösungsmitteln im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Erklärungsansatz zum verbrückten Komplex $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$: Lewis-Struktur und optische Eigenschaften

Ähnlich der Beobachtung zweier Emissionsmaxima bei einer Anregung mit einer bestimmten Wellenlänge im Fall von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$, wird bei manchen Molekülen eine sogenannte

duale Fluoreszenz detektiert. Als Erklärung dafür findet man in der Literatur drei Modelle, die mit Beispielen belegt sind.¹³⁰ Die zweite kürzerwellige Emission kann aus dem S_2 Zustand (Anti-Kasha Regel beim Azulen) erfolgen. Aufgrund im Grundzustand vorliegender Isomere, Konformere bzw. Tautomere¹³¹ könnte dies eventuell ebenfalls beobachtet werden. Außerdem könnte die zweite Emission von derselben Verbindung, die im angeregten Zustand durch einen TICT-Zustand (engl.: *twisted intramolecular charge transfer*) zwei Minima aufweist, z.B. *p*-Cyano-*N*-Dimethylanilin, stammen.¹³²

Wird bei $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ angenommen, dass die zwei Emissionen aus zwei Minima im angeregten Zustand erfolgen, stellt sich die Frage, ob diese aus einem Grundzustand bevölkert werden oder aus zwei im Gleichgewicht stehenden Spezies. Diese zwei Möglichkeiten werden im Folgenden diskutiert.

Es wäre denkbar, dass aufgrund seiner starken Lewis-Acidität das Zinkzentrum einen gewissen Anteil der Elektronendichte vom Phenazinring an sich zieht und eventuell eine negative partielle Ladung aufweist, während der Guanidinylligand eine positive Partialladung trägt (Abbildung 71). Sollte diese gewisse Ladungstrennung bereits im Grundzustand stattfinden, würden beide Spezies in einem Gleichgewicht miteinander stehen, dabei würde die Aromatizität zu einem gewissen Grad aufgehoben. Für die Struktur rechts kann eine zweite mesomere Formel formuliert werden, dabei wäre die Ladung auf der anderen Seite des Liganden. Wenn es aber im Grundzustand nur eine Spezies gibt, dann würden die beiden in der Abbildung 71 dargestellten Strukturen mesomere Grenzstrukturen des Komplexes darstellen. Da es zum aktuellen Zeitpunkt nicht festgelegt werden kann, in welcher Beziehung diese Formeln zueinander stehen, wird hier auf einen Gleichgewichts- bzw. Mesomeriepfeil verzichtet.

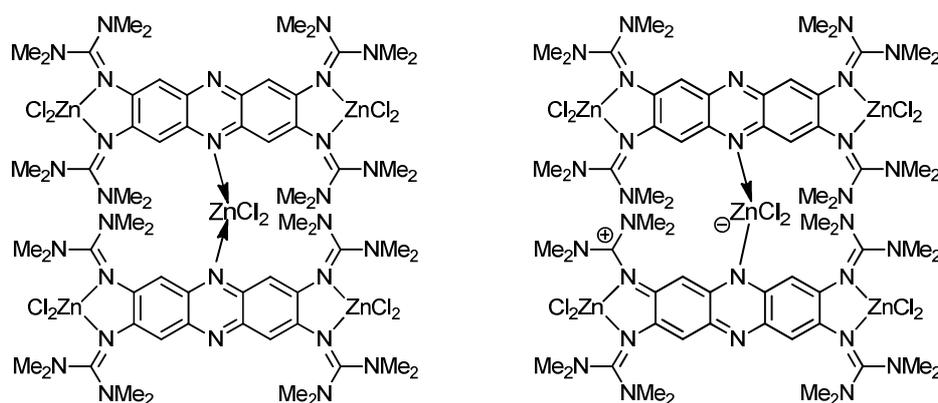


Abbildung 71: postulierte Strukturen von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_2]$.

Wenn es sich um ein thermisches Gleichgewicht handelt, sollte es im TT-NMR-Experiment Hinweise darauf geben. Dazu werden die Verschiebungen des Komplexes im NMR in CD_2Cl_2 bei tiefen Temperaturen aus dem vorherigen Abschnitt nochmal genauer betrachtet.

Bei Raumtemperatur liegen die Signale der Methylprotonen bei ca. 3.04 ppm, die aromatischen Protonen bei 7.12 und 6.92 ppm. Bei -40 °C liegen die Signale der aromatischen Protonen bei 7.13 und 6.87 ppm, bei -70 °C liegen sie bei 7.06 und 6.83 ppm, somit wandern sie leicht in Richtung Hochfeld, liegen allerdings immer noch im aromatischen Bereich. Bei dem Komplex $[3(\text{ZnCl}_2)_2]$ im deuterierten Dichlormethan wurde auch bei -50°C bzw. -70°C keine Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen beobachtet. Ob das ein Hinweis auf die Aufhebung der Aromatizität ist, ist jedoch fraglich. Für ein Gleichgewicht zweier Spezies sollte es zwei Sätze von Signalen geben, deren Intensität sich bei tiefer Temperatur gegensätzlich verhalten sollte. Da das nicht der Fall ist, könnte es als Hinweis entweder auf die Abwesenheit der zwei im Gleichgewicht stehenden Spezies oder auf ein Gleichgewicht, das weit auf einer Seite liegt, dienen. Somit kann aus der TT-NMR-Untersuchung keine eindeutige Aussage gemacht werden.

Weitere Hinweise zu dieser Thematik könnte die Molekülstruktur liefern. Werden die C-N_{phenazin}-Bindungslängen im verbrückten Komplex betrachtet, so muss zwischen zwei verschiedenen Seiten des Liganden unterschieden werden: die der abgewandten d.h. nicht verbrückten Seite und die der verbrückten Seite des Phenazins. Wie erwartet kommt es im Zuge der Koordination von Zinkchlorid bei der verbrückten Seite des Liganden zur Verlängerung der C-N_{phenazin}-Bindungen. Im freien Liganden liegen diese Bindungslängen bei 1.347 Å, auf der „freien“ Seite des Liganden haben die Bindungen ebenfalls eine ähnliche Länge (1.336 - 1.341 Å). Bei der verbrückten Seite werden die Bindungslängen von 1.348 und 1.352 Å bei einem Ligandenmolekül und 1.354 und 1.374 Å bei dem anderen Ligandenmolekül gemessen. Die Bindungen sind durch Koordination verlängert, die letzte Bindung mit 1.374 Å ist deutlich länger als im freien Liganden (1.347 Å) (Abbildung 72) und liegt eher bei einer C_{sp2}-N_{sp2}-Einfachbindung (1.400 - 1.480 Å) als bei einer C_{sp2}-N_{sp2}-

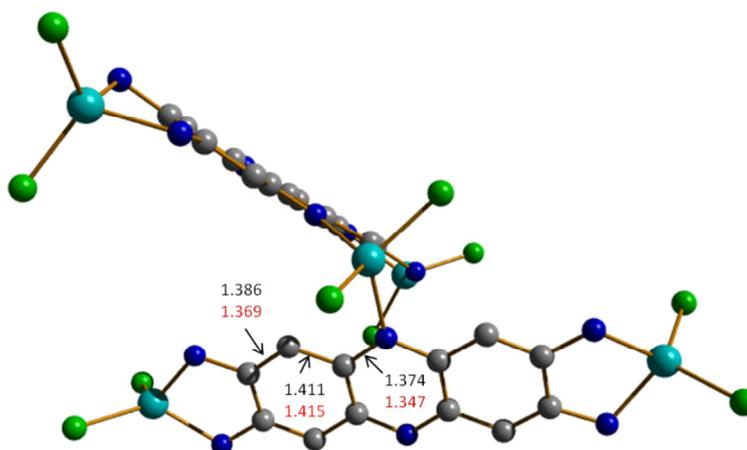


Abbildung 72: Molekülstruktur von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome und ohne Guanidinyllgruppen dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Ångström: von diesem Komplex (schwarz) und vom freien Liganden (rot).

Doppelbindung (1.235 - 1.295 Å).¹³³ Die nächste zu dieser C-N_{phenazin}-Bindung liegende C-C-Bindung beträgt 1.441 Å (freier Ligand: 1.415 Å), die übernächste 1.386 Å (freier Ligand: 1.369 Å), die erste ist minimal verkürzt, die zweite etwas verlängert. Eine gewisse Tendenz zur Alternierung der Bindungen kann hier gesehen werden. Da die Bindungsänderungen aber sehr gering sind, würde man vermuten, dass die Struktur aus der Abbildung 71 (rechts) nur eine mögliche Grenzstruktur ist, folglich stellen beiden Strukturen mesomere Grenzformeln dar.

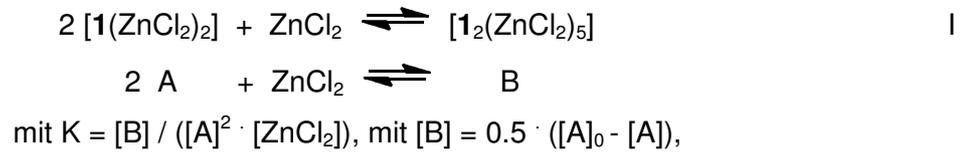
Um mit Gewissheit sagen zu können, warum zwei Fluoreszenzemissionen detektiert werden, müssen noch weitere Experimente durchgeführt werden. Erst aus vielen experimentellen Untersuchungen kann der Schluss gezogen werden, was genau dieser Beobachtung zugrunde liegt. Um aussagekräftige Schlussfolgerungen aus den weiteren Experimenten ziehen zu können, muss der Komplex elementaranalysenrein hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit kann an dieser Stelle lediglich diskutiert werden, welche Experimente noch notwendig wären und welche Aussagen man aus diesen erhalten könnte.

Das Verhältnis der Emissionsintensitäten ist stark von der Anregungswellenlänge abhängig, die Positionen der Fluoreszenzmaxima jedoch nicht. Würden die Fluoreszenzspektren mit variierender Anregungswellenlänge aufgenommen, z.B. in Schritten von 5 nm, könnte man unterscheiden, ob in einem Bereich eine Emission geringer und die andere intensiver ist. Sollten sich alle Kurven in einem Punkt schneiden, einem sogenannten isoemissiven Punkt,¹³⁰ könnte man von einer Spezies im Grundzustand ausgehen, aus dem die zwei angeregten Zustände je nach Anregungswellenlänge unterschiedlich bevölkert werden bzw. miteinander um die Besetzung konkurrieren. Die Hinweise für ein solches Verhalten liefern bereits die Fluoreszenzspektren in Dichlormethan. In Abbildung 70 bei $\lambda_{\text{anr}} = 317$ nm ist die erste Emission geringer und die zweite intensiver als bei $\lambda_{\text{anr}} = 486$ nm. Ob alle Kurven sich genau in dem Punkt schneiden, wie diese zwei gemessenen Spektren, muss allerdings noch gezielt überprüft werden.

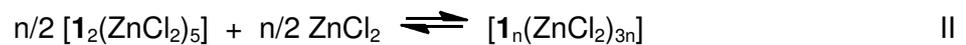
Einen wichtigen Hinweis zur Interpretation geben die in diesem Abschnitt oben beschriebenen UV-Vis-Titrationen des zweikernigen Komplexes mit Zinkchlorid (Abbildung 66). Diese wurden bei zwei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen durchgeführt. Beide Experimente weisen etwas unterschiedliche Verhältnisse der neu erscheinenden Banden bei 543 nm und 581 nm. Diese Tatsache deutet auf das Vorhandensein nicht nur einer Spezies, sondern auf ein Gleichgewicht zweier in Lösung vorhandener Spezies hin.

Mit der elementaranalysenreinen Substanz könnte außerdem die Absorption des verbrückten Komplexes bei verschiedenen Konzentrationen in Dichlormethan aufgenommen und verglichen werden. Ob das Verhältnis der Banden bei 543 und 581 nm gleich bleibt oder sich stark ändert, könnte Aufschluss darüber geben, ob es sich um ein Gleichgewicht handelt.

Zusätzlich wäre eine Untersuchung der Absorption des Komplexes bei verschiedenen Temperaturen notwendig, um das eventuell vorliegende thermische Gleichgewicht beobachten zu können. Bei der oben beschriebenen UV-Vis-Titration (Abbildung 66) wird der verbrückte Komplex in der Lösung gemäß Gleichung I gebildet:



wobei bei Überschuss an Zinkchlorid ein Oligomer bzw. Polymer ausfallen könnte:



Dieses Oligomer und dessen Feststoff-UV-Vis-Spektrum wurden oben bereits beschrieben. Die graphische Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K für Reaktion I sollte möglich sein. Durch Auftragen des Ausdrucks $(0.5 ([\text{A}]_0 - [\text{A}]) / [\text{A}]^2)$ gegen die ZnCl_2 -Konzentration sollte die Konstante K die Steigung der Geraden sein. Wie in Abbildung 73 dargestellt, ergibt eine solche Auftragung keine Gerade. Dies spricht gegen die Existenz dieses Gleichgewichts und für eine kompliziertere Kinetik als angenommen bzw. noch mehr Spezies, die miteinander in einem anderen Gleichgewicht stehen.

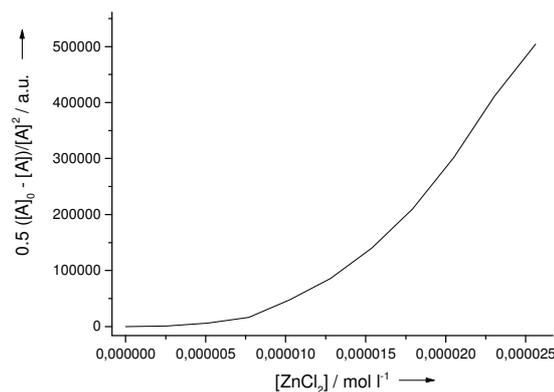
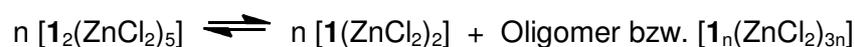


Abbildung 73: Graphische Bestimmung von K.

Da im Laufe dieser Titration das Verhältnis der neuen Banden bei 543/581 nm sich ändert, kann man von mehreren verschiedenen Spezies in Lösung ausgehen, diese könnten in einem anderen Gleichgewicht zueinander stehen. Es wäre denkbar, dass der verbrückte Komplex auch in Dichlormethan zu einem geringen Teil zum zweikernigen Komplex

dissoziiert und mit dem freien Zinkchlorid zusätzlich das oben beschriebene Oligomer d.h. längere über Zinkchlorid verbrückte Ketten bildet:



Sollte dieses Gleichgewicht in Lösung vorliegen, könnten die Banden im UV-Vis-Spektrum mit Hilfe von Fluoreszenzspektren folgendermaßen erklärt werden. Die Bande bei 486/459 nm stammt von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$. Dies kann aufgrund des entsprechenden synthetisierten und vollständig charakterisierten zweikernigen Komplexes sicher zugewiesen werden. Die neue Bande bei 581 nm könnte von dem verbrückten Komplex $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ stammen, denn diese führt zum Emissionsmaximum bei 602 nm. Die weitere Bande bei 543 nm könnte eventuell von einem Oligomer stammen, ob dieses ein über eine weitere ZnCl_2 -Einheit verbrücktes „Trimer“ oder doch eine längere Kette ist, bleibt an dieser Stelle noch ungelöst.

3.3.3 Vergleich mit anderen Zink-Verbindungen bzw. Liganden

Es wäre interessant zu untersuchen, ob die Koordination an N_{phenazin} und die damit verbundene Verbrückung der zwei zweikernigen Zn-Komplexe nur auf ZnCl_2 begrenzt ist oder ob andere Komplexe von **ttmgph 1** umgesetzt mit ZnCl_2 ähnliche optische Eigenschaften aufweisen. Außerdem stellt sich die Frage, ob andere dem **ttmgph 1** ähnliche Liganden ebenfalls die Möglichkeit bieten und einen analogen verbrückten Komplex bilden zu können (Abbildung 74). Um diese Fragen beantworten zu können wurde der Ligand **ttmgph 1** mit Zinkbromid und Dimethylzink sowie $[1(\text{CuCN})_2]$ mit Zinkchlorid in Dichlormethan umgesetzt. Ferner wurde der Bisguanidinligand 2,3-Bis(N,N,N',N' -tetramethylguanidinyloxy)phenazin (**btmgph**) ebenfalls mit Zinkchlorid umgesetzt.

Die ersten Umsetzungen des Liganden **ttmgph 1** mit Zinkbromid zeigten ähnliche Ergebnisse wie mit Zinkchlorid. Bei der Synthese in Dichlormethan weist die Reaktionsmischung ebenfalls eine violette Farbe auf. Die NMR- und Massenspektren deuten auf die Komplexierung des Liganden hin. Auch die Untersuchung der optischen Eigenschaften von $[1_2(\text{ZnBr}_2)_5]$ führt zu ähnlichen Ergebnissen wie bei $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$. Die UV-Vis-Spektren in Acetonitril und in Dichlormethan unterscheiden sich um das Vorhandensein der zwei zusätzlichen Banden in Dichlormethan bei 539 nm und 576 nm (Abbildung 75). Bei $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ liegen diese Banden in Dichlormethan bei 535 nm und 579 nm. Bei $[1_2(\text{ZnBr}_2)_5]$ sind diese Banden (bei 578 nm mit der Schulter bei 539 nm) in Acetonitril bei der ersten Messung der frisch hergestellten Lösung weit weniger intensiv als in Dichlormethan. Wird die Absorption derselben Lösung nach einer halben Stunde nochmal gemessen, nimmt die

Intensität dieser Banden deutlich ab, während die der Banden (458 und 485 nm) des zweikernigen Komplexes etwas zunehmen (Abbildung 75, rechts, gestrichelte Linie). Das

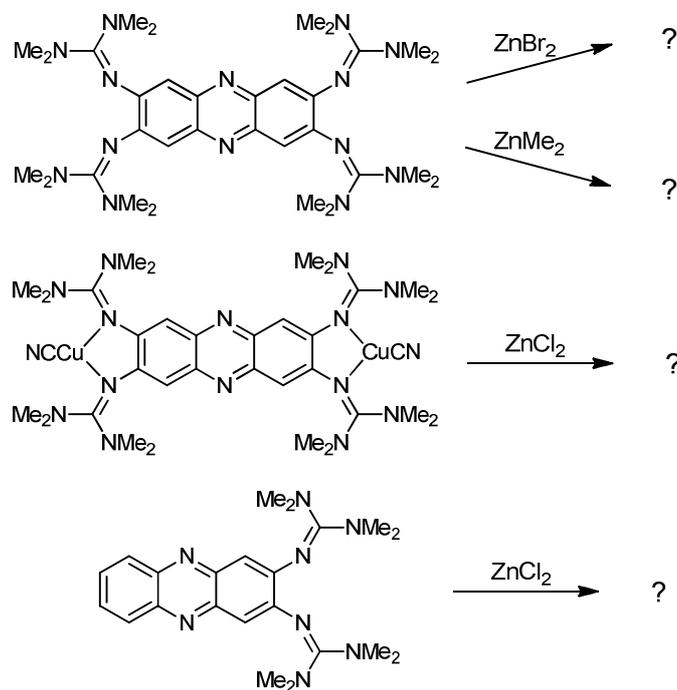


Abbildung 74: Durchgeführte Reaktionen um den Einfluss von Zink(II)-Spezies und Liganden zu untersuchen.

UV-Vis-Spektrum in Dichlormethan ändert sich mit der Zeit dagegen nicht. Diese Tatsache kann man auch hier durch die Koordination des Lösungsmittels Acetonitril an das verbrückende Zinkchlorid erklären, die Folge ist der Zerfall des „Dimers“ $[1_2(\text{ZnBr}_2)_5]$ und das vermutlich ausschließliche Vorhandensein des zweikernigen Komplexes $[1(\text{ZnBr}_2)_2]$ in Lösung.

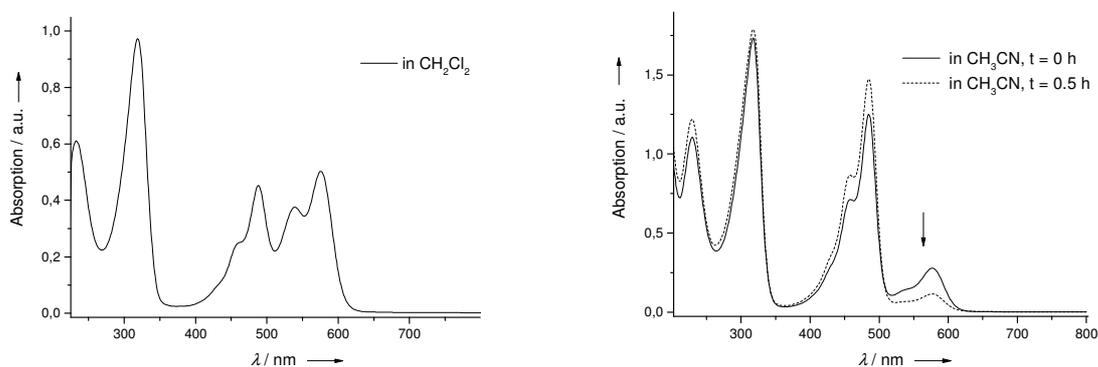


Abbildung 75: UV-Vis-Spektren von $[1_2(\text{ZnBr}_2)_5]$ in Dichlormethan und zu zwei verschiedenen Zeiten in Acetonitril.

In der Abbildung 76 sind die Fluoreszenzspektren von $[1_2(\text{ZnBr}_2)_5]$ in Dichlormethan und Acetonitril dargestellt. Werden beide Lösungen mit $\lambda = 318$ bzw. 319 nm angeregt, sieht man in Dichlormethan eindeutig zwei Emissionen während in Acetonitril nur eine Emission detektierbar ist. Die Fluoreszenz bei 507 nm (CH_2Cl_2) bzw. 508 nm (CH_3CN) kann ebenfalls mit der Wellenlänge $488/485$ nm angeregt werden, für diese Emission beträgt die Stokes-Verschiebung somit lediglich 19 nm (CH_2Cl_2) bzw. 23 nm (CH_3CN). Die zweite Emission in Dichlormethan bei 601 nm wird mit einer Anregungswellenlänge von 576 nm maximal (Abbildung 76, punktierte Linie), die Stokes-Verschiebung ist hier auch gering und beträgt nur 25 nm.

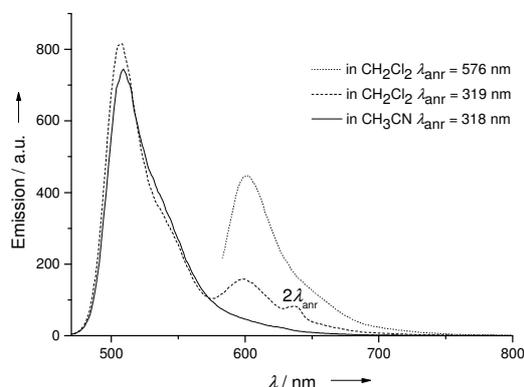


Abbildung 76: Fluoreszenzspektren von $[1_2(\text{ZnBr}_2)_5]$ in Acetonitril und Dichlormethan.

Der Ligand **1** wurde desweiteren mit Dimethylzink in Dichlormethan umgesetzt. Hierbei wurde kein Farbumschlag von gelb nach violett beobachtet. Die $^1\text{H-NMR}$ - und Massen-Spektren deuten dennoch auf eine Komplexierung des Liganden hin. Um die optischen Eigenschaften zu vergleichen, wurde auch von diesem Produkt ein UV-Vis- und ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Diese Spektren sehen sowohl in Acetonitril als auch in Dichlormethan sehr ähnlich aus, die Spektren in Dichlormethan sind in der Abbildung 77 dargestellt. Im Absorptionsspektrum liegen die Banden bei 316 nm, eine Schulter bei ca. 464 nm und 490 nm (Schwingungsprogression: $\nu = 1143$ cm^{-1}). Wird mit der Wellenlänge 490 nm angeregt, wird eine Emission bei 512 nm detektiert, somit beträgt die Stokes-Verschiebung 22 nm. Wie auch im UV-Vis-Spektrum wird eine Schulter bei ca. 538 nm angedeutet, aber es gibt kein zweites um ca. 100 nm rotverschobenes Maximum wie bei den untersuchten Zinkhalogenidkomplexen zu beobachten ist.

Diese experimentellen Daten deuten darauf hin, dass die schwächere Lewis-Säure Dimethylzink nicht sauer genug ist um an die Stickstoffatome des Phenaziringes zu koordinieren. Deswegen dürfte sich ausschließlich der zweikernige ZnMe_2 -Komplex $[1(\text{ZnMe}_2)_2]$ bilden.

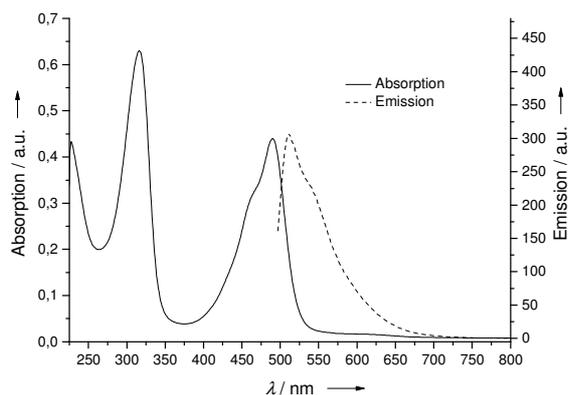


Abbildung 77: UV-Vis- und Fluoreszenzspektrern von dem Umsetzungsprodukt von ttmgph **1** mit ZnMe_2 in Dichlormethan, $\lambda_{\text{anr}} = 490 \text{ nm}$.

Wird der Komplex $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ mit ZnCl_2 in Dichlormethan umgesetzt, verfärbt sich die rotbraune Reaktionsmischung nach dunkelrot. Die optischen Eigenschaften des so erhaltenen Feststoffes wurden ebenfalls mittels UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Tatsächlich werden im UV-Vis-Spektrum in Dichlormethan (schwarze Kurve) zu $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ zusätzliche Banden bei 530 nm und 575 nm detektiert, dagegen nicht in Acetonitril (rote Kurve in Abbildung 78). Zum direkten Vergleich ist das Absorptionsspektrum von $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ in Acetonitril (blaue Kurve) dargestellt. Nach der Umsetzung mit ZnCl_2 sind die Banden etwas blauverschoben.

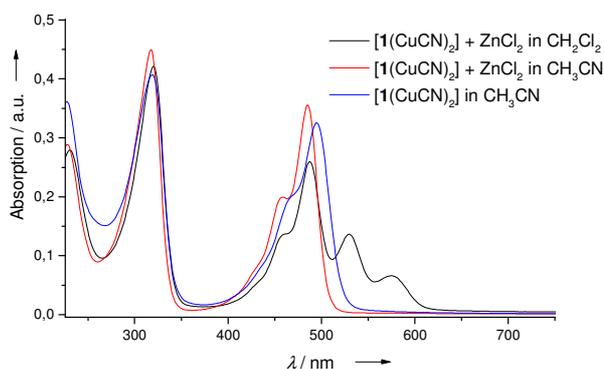


Abbildung 78: UV-Vis-Spektren von der Umsetzung von $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ mit ZnCl_2 und von $[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$ zum Vergleich.

Bei Anregung des Produkts in Acetonitril wird eine einzige Fluoreszenzemission bei 508 nm detektiert. In Dichlormethan findet man wie auch bei $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ zwei Emissionsmaxima bei 507 nm und bei 600 nm. Die zweite Emission kann mit 575 nm angeregt werden, der Stokes-Shift beträgt somit 25 nm. Aus den Fluoreszenzspektrern kann man schließen, dass die

Verbrückung durch ZnCl_2 auch bei anderen Komplexen stattfinden kann und ähnliche optische Eigenschaften hervorruft.

Im Rahmen der Masterarbeit von Roxana Lorenz wurde auch der synthetisierte Ligand 2,3-Bis(N,N,N',N' -tetramethylguanidinyl)phenazin (btmgph) mit Zinkchlorid umgesetzt. Die erhaltene Verbindung wurde eingehend untersucht, dabei koordiniert Zinkchlorid ausschließlich an die Iminstickstoffatome der Guanidinylgruppen. Auch bei Variation der Reaktionsbedingungen (ZnCl_2 in Überschuss, verschiedene Lösungsmittel) konnte keine Koordination an $\text{N}_{\text{phenazin}}$ -Atom von btmgph beobachtet werden. Die Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle bestätigt dies noch zusätzlich. Abbildung 79 zeigt das UV-Vis- und Fluoreszenzspektrum von $[(\text{btmgph})\text{ZnCl}_2]$ in Tetrahydrofuran. Die energieniedrigste Bande liegt bei 445 nm und ist im Vergleich zum Liganden bei 435 nm nur etwas rotverschoben. Es kommt bei der Komplexbildung nicht zum Auftreten zusätzlicher Banden im Bereich längerer Wellenlängen, wie bei $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$. Das Emissionsmaximum liegt bei $[(\text{btmgph})\text{ZnCl}_2]$ bei 498 nm ($\lambda_{\text{anr}} = 445$ nm). Die Stokes-Verschiebung beträgt 53 nm.

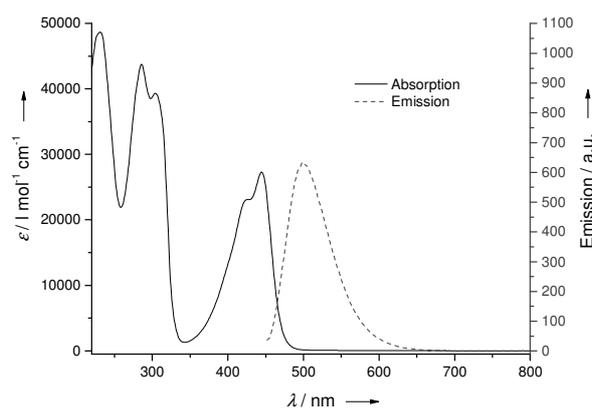


Abbildung 79: UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von $[(\text{btmgph})\text{ZnCl}_2]$ in THF ($\lambda_{\text{anr}} = 445$ nm).

Der Unterschied zwischen den Liganden und den daraus hervorgehenden Koordinationsverbindungen liegt in den zwei zusätzlichen Guanidinylgruppen des btmgph **1**, die sehr elektronenreich sind. Diese schieben so viel Elektronendichte in den aromatischen Kern und erhöhen somit dessen Lewisbasizität, dass die starke Lewis-Säure ZnCl_2 auch an den Phenazinkern koordinieren kann.

Quantenchemische Untersuchung der Zink-Komplexe

Die Bildungsreaktionen der oben beschriebenen ZnCl_2 -Komplexe wurden quantenchemisch untersucht und deren energetische Bilanz in der Gasphase berechnet. Dazu wurden die Strukturen der in den Gleichungen I und II aufgeführten Verbindungen optimiert. Die

Reaktionen der starken Lewis-Säure Zinkchlorid und der schwächeren Lewis-Säure Dimethylzink zum Vergleich herangezogen. Die Werte für die freie Reaktionsenthalpie ΔG° wurden mit den Funktionalen BP und B3LYP berechnet und sind in der Tabelle 9 aufgeführt.

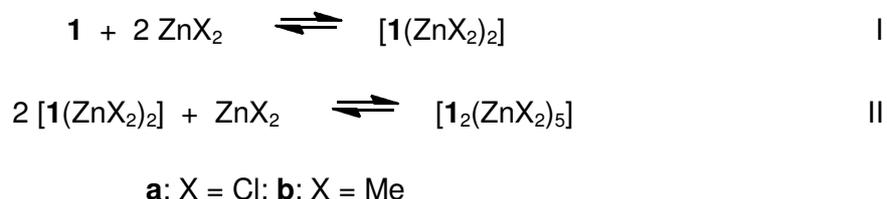


Tabelle 9: Quantenchemische Berechnungen von ΔG° in kJ mol^{-1} für die Reaktionen I und II (Turbomole).

	BP/def2-SV(P)		B3LYP/def2-SV(P)	
	I	II	I	II
a	-367.4	-140.9	-365.0	-162.2
b	-20.4	50.8	-28.3	40.8

Die Energiebilanz der Reaktion des freien Liganden **1** mit Zinkchlorid zum zweikernigen Komplex $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ ist stark negativ, der ΔG° -Wert beträgt für das Funktional BP $-367.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $-365.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ für B3LYP. Dennoch geht die Verknüpfung von zwei zweikernigen Zinkchlorid-Komplexen von **1** mit der fünften ZnCl_2 -Einheit zum verbrückten Komplex (Gleichung II) mit einer weiteren Energiegewinnung einher, für BP bzw. B3LYP ist $\Delta G^\circ = -140.94$ bzw. $-162.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Allerdings muss beachtet werden, dass alle Rechnungen in der Gasphase durchgeführt wurden und damit ohne Lösungsmiteleinflüsse, diese können sehr stark auf die Werte vor allem der Edukte auswirken und den Energiegewinn somit stark minimieren. Diese Werte dienen nur zur Orientierung und schließen somit ein Gleichgewicht der Reaktion (Gleichung II) nicht aus. Da aber für alle Reaktionen gleiche Annahmen gemacht werden, können die Ergebnisse zum Vergleich dennoch herangezogen werden. Die Rechnungen wurden mit zwei verschiedenen Funktionalen durchgeführt, die ähnliche Werte lieferten (siehe Tabelle). Der Basissatz def2-SV(P) ist jedoch etwas zu klein um einen genaueren Wert der Energie zu erhalten, wird aber aufgrund der kürzeren Rechenzeit dennoch verwendet.

Im Fall der schwächeren Lewis-Säure ZnMe_2 wird auch quantenchemisch ein deutlich anderes chemisches Verhalten gefunden. Die Reaktion des freien Liganden mit Dimethylzink ist mit dem ΔG° -Wert von $-20.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (BP) bzw. $-28.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP) zwar begünstigt, aber bei weitem nicht so stark wie mit Zinkchlorid ($-367.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, BP). Noch gravierender ist der Unterschied der freien Energie für die Reaktion zum verbrückten Komplex. Die

Verknüpfung durch eine weitere Dimethylzink-Einheit weist einen positiven ΔG° -Wert ($50.81 \text{ kJ mol}^{-1}$ BP, 40.8 kJ mol^{-1} B3LYP) und ist damit energetisch ungünstig. Dies bestätigt die Reaktion des Liganden mit dem Dimethylzink zum zweikernigen Komplex und nicht weiter zum über Stickstoffatome des Phenazinsystems verknüpften Produkt. Die Struktur des über Dimethylzink verbrückten Komplexes konnte allerdings nicht vollständig optimiert werden. Es wurde eine Struktur mit einer kleinen negativen Frequenz erhalten, die aber höchstwahrscheinlich auf die Gesamtenergie dieses großen Moleküls und damit für die Energiebilanz der Reaktion keinen großen Einfluss hat.

Es wurden auch TD-DFT-Rechnungen (TD, engl.: *time dependent*) durchgeführt um die Übergänge mit denen bei der Absorption beobachteten vergleichen zu können. Dabei wurde das Programm Turbomole mit den Funktionalen BP und B3LYP und dem Basissatz def2-SV(P) benutzt. Das berechnete UV-Vis-Spektrum wird in Abbildung 80 dargestellt.

Die berechneten Übergänge werden mit den UV-Vis-Spektren in Dichlormethan verglichen. Da das Lösungsmittel selbst bis ca 220 nm absorbiert, wurden die Übergänge im Bereich unter 250 nm für $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ aufgrund der Größe des Moleküls und der damit verbundenen Rechenzeit nicht berechnet, die energetisch höchste Bande wird somit dem Vergleich nicht unterzogen. Die nächste Bande liegt beim freien Liganden in Dichlormethan bei 310 nm, berechnet bei 350 bzw. 306 nm (BP bzw. B3LYP). Durch die Koordination des Zinkzentrums an die Guanidinyllgruppen wird diese Bande rotverschoben. In den gemessenen UV-Vis-Spektren nur um 9 nm, mit dem BP Funktional berechnet um 36 nm, mit B3LYP um 21 nm. Die Koordination einer weiteren Zinkchlorid-Einheit an die Stickstoffatome des Phenazinsystems wirkt sich auf diese Bande im experimentell erhaltenen Spektrum kaum aus, die berechneten Banden für $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ liegen aber deutlich weniger rotverschoben zum Liganden im Vergleich zum zweikernigen Komplex (363 nm für BP bzw. 314 nm für B3LYP). Auffällig ist die Tatsache, dass die Intensität des verbrückten Komplexes mit beiden Funktionalen berechnet deutlich höher als bei freiem Liganden oder dem zweikernigen Komplex ist.

Wird die energieniedrigste Bande in den Spektren betrachtet, fällt dessen Rotverschiebung vom freien Liganden über den zweikernigen Komplex $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ zum verbrückten Komplex $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ auf. Für das Funktional BP liegt das Maximum für $\mathbf{1}$ bei 503 nm, für $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ bei 541 nm und für $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ bei 588 nm. Mit dem Funktional B3LYP wurde eine ähnliche Tendenz erhalten, allerdings sind die Banden weniger rotverschoben und liegen für $\mathbf{1}$ bei 441 nm, für $[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$ bei 461 nm und für $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ bei 501 nm. Das gemessene UV-Vis-Spektrum von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ weist in diesem Bereich jedoch mehrere sich überlagernde Banden auf, bei 459 nm und 488 nm vergleichbar zum zweikernigen Komplex $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ und zusätzlich bei 535 nm und 579 nm. Dies könnte bedeuten, dass der verbrückte Komplex möglicherweise in der Lösung teilweise dissoziiert und diese zusätzlichen Banden vom

zweikernigen Komplex und von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ kommen. Die quantenchemische Untersuchung zeigt somit, dass der Komplex $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ eine rotverschobene Bande bei 588 (BP) bzw. 501 nm (B3LYP) aufweist. Da die Lösung dieses Komplexes jedoch mehrere Banden in diesem Bereich aufweist, wird hiermit die Vermutung eines Gleichgewichts mit mehreren Spezies aus den experimentellen Daten bestätigt.

Die berechneten Werte und die in Dichlormethan gemessenen Absorptionsmaxima sind in der Tabelle 10 zusammengefasst.

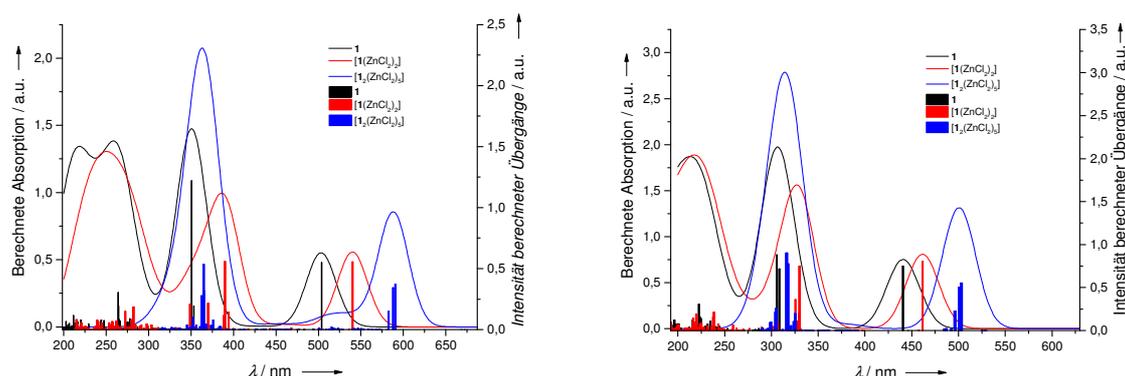


Abbildung 80: Berechnete Absorptionsübergänge und daraus ermittelte UV-Vis-Spektren von ttmgph 1, $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ und $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ (TD-DFT, BP(links) bzw. B3LYP(rechts)/def2-SV(P)), die Übergänge unter 250 nm wurden für $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ nicht berechnet.

Tabelle 10: Absorptionsbanden (nm) von ttmgph 1, $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ und $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ berechnet und experimentell ermittelt.

	BP/def2-SV(P)	B3LYP/def2-SV(P)	exp. (in CH_2Cl_2)
ttmgph 1	350, 503	306, 441	311,487
$[1(\text{ZnCl}_2)_2]$	386, 541	327, 461	319, 459/486
$[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$	363, 588	314, 501	320, 459/488, 535, 579

So lässt sich zusammenfassen, dass die mit beiden Funktionalen berechneten Absorptionen eine Rotverschiebung der Maxima der beiden betrachteten Zinkchlorid-Komplexe aufweisen und somit gut mit der Tendenz der gemessenen Werte übereinstimmen. Im Vergleich zu experimentellen Werten liegen die mit BP-Funktional berechneten Werte bei höheren und mit B3LYP-Funktional bei niedrigeren Wellenlängen für alle drei Verbindungen.

Als nächstes werden die Übergänge betrachtet, die zu der energieniedrigsten Bande beitragen. In Tabelle 11 sind diese Übergänge mit den dazu gehörigen Orbitalen und dem Beitrag zum jeweiligen Übergang dargestellt. Dabei ist auffällig, dass bei dem freien Liganden und $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ für die Bande nur ein Übergang verantwortlich ist, während es bei $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ drei Übergänge (496 nm, 501 nm und 503 nm) sind. Außerdem handelt es sich bei 1 und $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ um eine Anregung von HOMO ins LUMO mit einem Beitrag von über

90 %. Bei $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ sind an jedem der drei Übergänge mehrere unterschiedliche Anregungen stark beteiligt. Zum Beispiel beim Übergang bei 503.02 nm trägt die Anregung von HOMO ins LUMO+1 mit 44.4 % bei, mit 37.4 % trägt die Anregung von HOMO-1 ins LUMO etwas weniger zum gesamten Übergang bei. Deutlich weniger sind HOMO-LUMO- und HOMO-1-LUMO+1-Übergänge mit nur 7.2 und 5.4 % beteiligt.

Tabelle 11: Berechnete Absorptionsübergänge, die beteiligten Orbitale und der Beitrag zum Übergang (B3LYP/def2-SV(P)).

	Übergang (nm)	Intensität	Orbital, besetzt	Orbital, nicht besetzt	Beitrag (%)
ttmgph 1	440.76	0.75	HOMO	LUMO	92.6
$[1(\text{ZnCl}_2)_2]$	461.57	0.81	HOMO	LUMO	94.0
$[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$	503.02	0.56	HOMO	LUMO+1	44.4
			HOMO-1	LUMO	37.4
			HOMO	LUMO	7.2
			HOMO-1	LUMO+1	5.4
	500.78	0.51	HOMO-1	LUMO	19.7
			HOMO-1	LUMO+1	19.2
			HOMO	LUMO+1	18.4
			HOMO	LUMO	13.1
			HOMO-3	LUMO+1	11.9
			HOMO-2	LUMO	5.7
			HOMO-3	LUMO	4.5
			496.16	0.23	HOMO-2
	HOMO-3	LUMO+1			15.7
	HOMO-2	LUMO+1			11.9
HOMO-3	LUMO	7.7			
HOMO-1	LUMO+1	7.0			
HOMO-1	LUMO	6.6			
			HOMO	LUMO+1	6.1

In Abbildung 81 sind die berechneten Orbitale von $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$, die an den Übergängen der Absorptionsbande bei 501 nm beteiligt sind, dargestellt. Bei Betrachtung dieser Orbitale stellt man fest, dass es sich um die Anregung der Elektronendichte im Ligandenmolekül handelt, dabei scheinen die Zink-Zentren fast gänzlich unbeteiligt zu sein. In den Orbitalen HOMO und HOMO-1, d.h. die aus denen die Elektronendichte bei der Anregung abgezogen wird, ist diese auf ein Ligandenmolekül begrenzt. In den Orbitalen, in die angeregt wird, d.h. LUMO und LUMO+1, ist die Elektronendichte fast gleichmäßig auf beide Liganden verteilt. In HOMO-2 und HOMO-3 ist die Verteilung der Elektronendichte zwar nicht ganz gleichmäßig, dennoch ist diese auf beide Ligandenmoleküle deutlich verteilt.

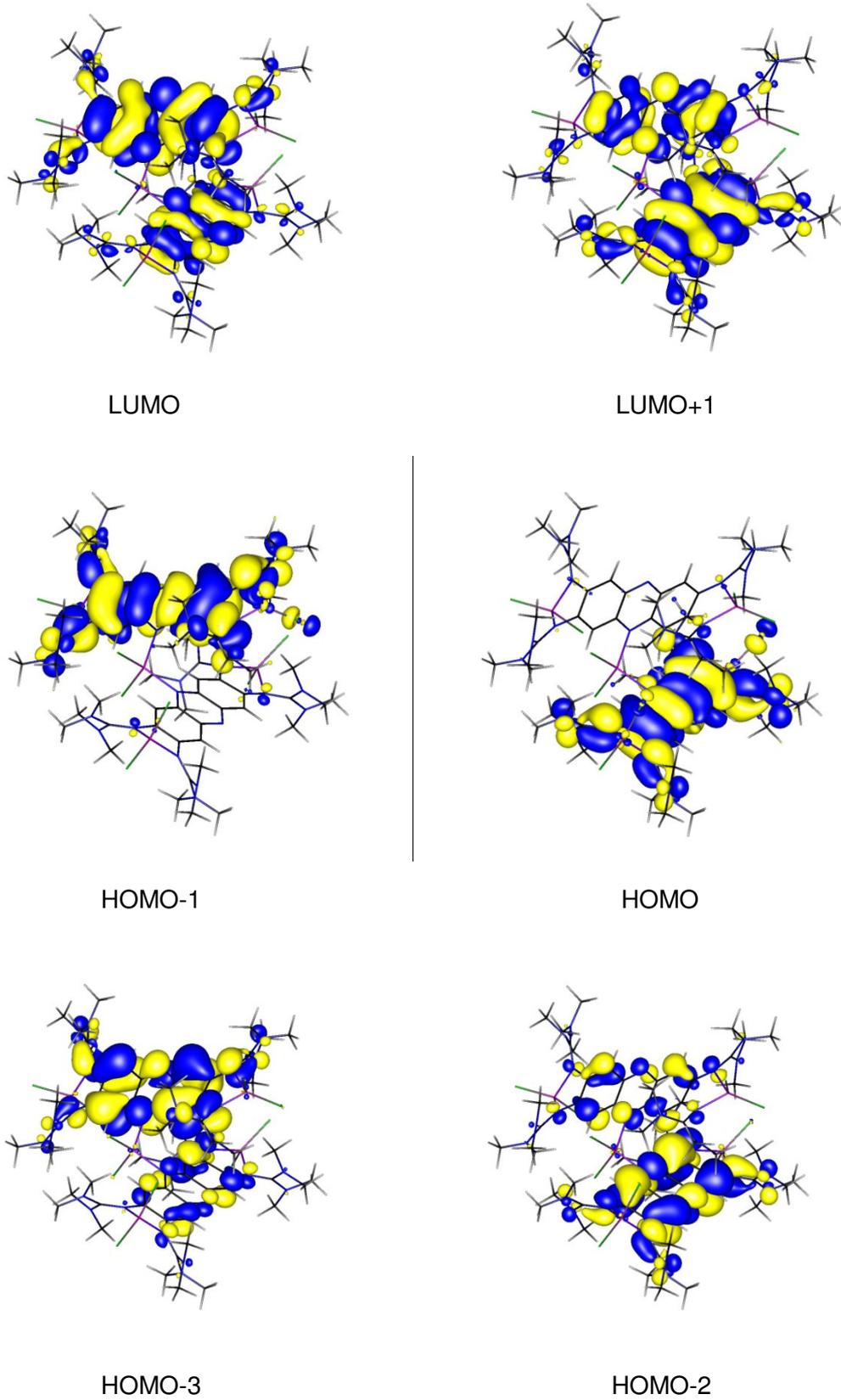


Abbildung 81: Berechnete Isooberflächen (± 0.002 a. u.) der am Übergang bei 501 nm beteiligten Orbitale (Turbomole, B3LYP/def2-SV(P)).

An dieser Stelle sollen außerdem noch die Grenzorbitale des Liganden und zweikernigen Komplexes $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ im Vergleich zum verbrückten Komplex gezeigt werden. Da die absoluten Energien von LUMO nur schlecht durch Rechnungen vorausgesagt werden können, werden hier nur die Abstände zwischen den Grenzorbitalen diskutiert. Die Komplexbildung des Liganden zum zweikernigen Komplex führt zur Absenkung der Grenzorbitale, dabei wird die Energielücke dazwischen etwas kleiner und beträgt statt 3.14 eV nur noch 3.04 eV. Die Verbrückung der zwei Moleküle von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ zu $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ senkt die Energien der Orbitale zusätzlich und der HOMO-LUMO-Abstand wird mit 2.76 eV noch etwas geringer. Die Verringerung dieses Abstandes stimmt mit der Rotverschiebung des energetisch niedrigsten Übergangs in den experimentell erhaltenen Absorptionsspektren überein.

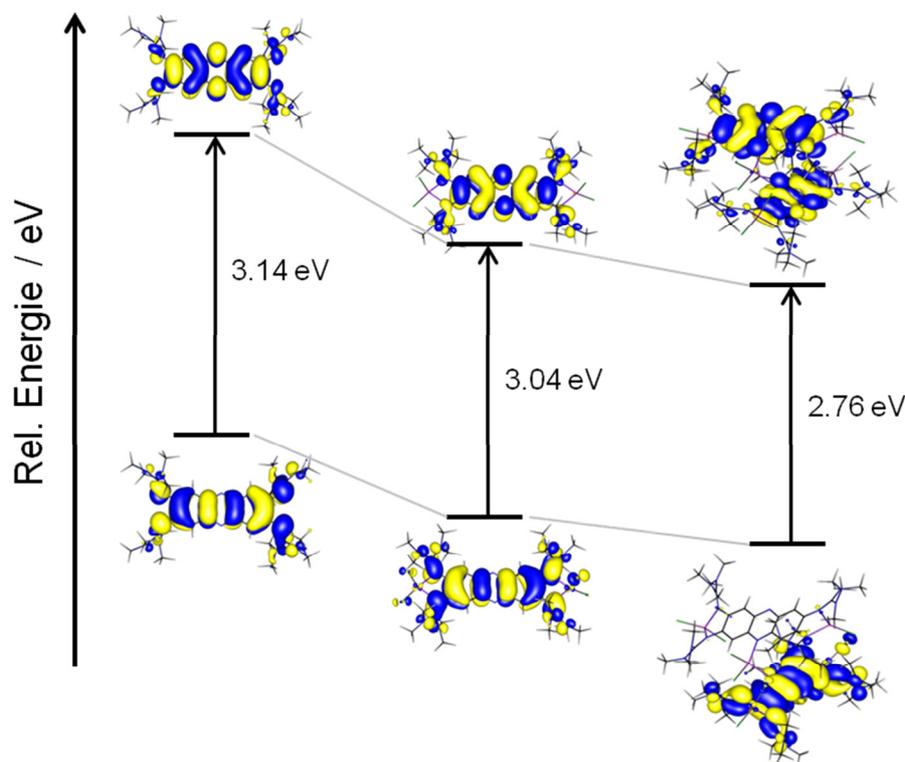


Abbildung 82: Grenzorbitaldarstellung von **1**, $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ und $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ (Turbomole, B3LYP/def2-SV(P)).

Außerdem zeigen die dargestellten Orbitale, dass die HOMOs und LUMOs vom freien Liganden und dem zweikernigen Komplex sich kaum unterscheiden, d.h. die Komplexbildung von Zinkchlorid an die Iminstickstoffatome hat auf die Lokalisierung keinen Einfluss. Bei dem verbrückten Komplex $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ ist das HOMO nur auf einen Liganden lokalisiert, während das LUMO auf beide Liganden beinahe gleichmäßig lokalisiert ist.

3.4 Fazit der Koordinationschemie von ttmgph

In vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass der Ligand ttmgph **1** erfolgreich mit Cu(I)-Salzen wie CuCN, CuI und CuBr zu den entsprechenden zweikernigen Komplexen umgesetzt werden konnte. Außerdem wurde ein AgCN-Komplex des Liganden synthetisiert. Mit Zinkchlorid gelang es sowohl einen zweikernigen als auch einen über ein weiteres Zinkchlorid verbrückten Komplex zu synthetisieren. Alle Komplexe sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Die Redoxeeigenschaften wurden mittels Zyklovoltammetrie untersucht und zeigen wie erwartet, dass die Komplexe bei einem höheren Potential oxidiert werden als der freie Ligand. Dies ist die Folge der Koordination, da Elektronendichte vom Liganden abgezogen wird und somit das gesamte System schwieriger zu oxidieren ist.

Als Nächstes wurden die optischen Eigenschaften dieser Systeme näher betrachtet. Die aufgenommenen Absorptionsspektren der zweikernigen Komplexe zeigen drei im Vergleich zum freien Liganden rotverschobene Banden. Bei allen Komplexen kann eine Schwingungsprogression beobachtet werden ($\nu = 1137\text{-}1221\text{ cm}^{-1}$). Dagegen weist das Absorptionsspektrum des verbrückten Zinkchloridkomplexes zwei zusätzliche längerwellige Banden auf. Diese Banden zeigen konzentrationsabhängig ein unterschiedliches Verhältnis zueinander. Dies deutet auf das mögliche Vorliegen mehrerer im Gleichgewicht stehender Spezies in Lösung hin.

Die Komplexierung hat einen großen Einfluss auf die Emission (Tabelle 12). Im Allgemeinen löscht die Koordination von Kupfer die Fluoreszenz des Liganden. Dagegen wird bei Silber- und Zinkkomplexen keine Fluoreszenzlöschung beobachtet. Alle zweikernigen Komplexe von **1** weisen eine Emissionsbande im Fluoreszenzspektrum auf, während die Dichlormethanolösung des Komplexes $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ zwei unterschiedlich intensive Banden aufweist. Die kürzerwellige Emission stimmt jedoch mit der des zweikernigen Komplexes gut überein. Im angenommenen Gleichgewicht könnten somit diese beiden Komplexe mit weiter verbrückten Homologen z.B. $[\mathbf{1}_n(\text{ZnCl}_2)_{3n}]$ stehen. Dagegen liefern die NMR-spekto-

Tabelle 12: Fluoreszenzdaten von ttmgph **1** und dessen Komplexen in Acetonitril.

	$\lambda_{\text{emission}}$ [nm]	Stokes-Shift [nm]
ttmgph 1	568	84
$[\mathbf{1}(\text{CuCN})_2]$	575	80
$[\mathbf{1}(\text{CuI})_2]$	533	40
$[\mathbf{1}(\text{CuBr})_2]$	531	38
$[\mathbf{1}(\text{AgCN})_2]$	587	103
$[\mathbf{1}(\text{ZnCl}_2)_2]$	506	22
$[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]^*$	506, 602	20, 21

* in Dichlormethan, wegen der Zersetzung in Acetonitril

skopischen Untersuchungen keine eindeutigen Hinweise auf das Vorliegen eines Gleichgewichts. Der Grund dieser Beobachtungen konnte noch nicht geklärt werden und diese Thematik wurde im Abschnitt 3.3.2 ausführlich diskutiert.

In Tabelle 12 sind außerdem die Stokes-Verschiebungen der Verbindungen des Liganden **1** aufgeführt. Die Größe der Stokes-Verschiebung gibt einen Hinweis auf die Geometrieänderung des Systems im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand. Dabei scheint bei Zinkchlorid-Komplexen keine große Geometrieänderung bei Anregung zu erfolgen (Stokes-Verschiebungen ca. 20 nm), während die Stokes-Verschiebung des AgCN-Komplexes mit 103 nm relativ groß ist und somit auf eine große Geometrieänderung des Moleküls im angeregten Zustand hindeutet.

Eine Verschiebung von Emissionsmaxima durch Metallkoordination oder Protonierung findet eine breite Anwendung bei der Herstellung von pH- und Metallsensoren.^{87,88} Dabei werden Effekte wie die Verschiebung der Emissionsbanden oder die Fluoreszenzlöschung genutzt, um geringe Konzentrationen von Metallen zu bestimmen.³

3.5 Weitere Umsetzungen von ttmgph

3.5.1 Oxidationsversuche

Tetrakisguanidinylliganden sind in der Regel sehr elektronenreich und können normalerweise leicht elektrochemisch aber auch auf chemischem Weg oxidiert werden. Hierfür sind viele Beispiele bekannt, wobei die GFA mit verschiedenen Oxidationsmitteln z.B. mit Iod oder Brom umgesetzt werden.^{30,31} Die quantenchemischen Rechnungen und das CV-Experiment zeigen, dass speziell die Verbindung ttmgph **1** schwieriger zu oxidieren ist als der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit beschriebene Ligand ttmgf **2** oder der ausführlich untersuchte Ligand **3**. Dennoch sollte versucht werden diese Verbindung zu oxidieren. In der Abbildung 83 ist eine mögliche Reaktion von **1** mit einem Oxidationsmittel dargestellt.

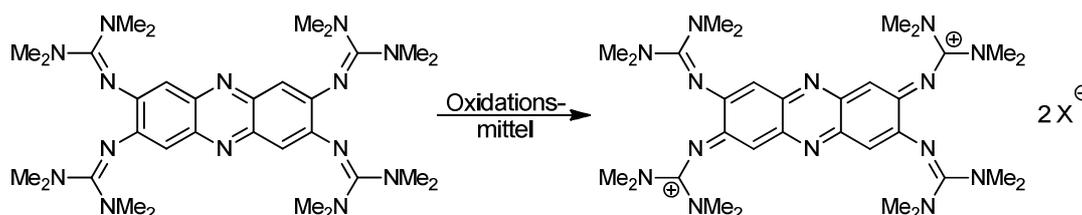


Abbildung 83: Mögliche Oxidation von **1**, X⁻ stellt ein bei der Reaktion entstandenes Gegenion des Oxidationsmittels dar.

Der erste Oxidationspeak der hier untersuchten Verbindung **1** tritt im Zyklovoltammogramm bei $E_{\text{ox1}} = -0.14$ V in Dichlormethan auf (siehe Abschnitt 3.1.2). Somit wird **1** erst bei deutlich höherem Potential oxidiert im Gegensatz zu anderen GFA-4, z.B. ttmg**3** ($E_{\text{ox1}} = -0.71$ V).³⁰ Dennoch wurden einige Oxidationsversuche dieser Verbindung unternommen.

Dazu wurde meistens **1** im jeweiligen Lösungsmittel vorgelegt bevor das Oxidationsmittel bei Raumtemperatur zugegeben wurde. Die Lösungsmittelwahl beschränkte sich auf Acetonitril, Dichlormethan und Toluol. Als Oxidationsmittel wurden Iod, Ferroceniumhexafluorophosphat, Chloranil, Diacetoxyiod-benzol, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan, Nitrosyltetrafluoroborat und Silberhexafluorophosphat eingesetzt. Es wurde bei Zugabe der Oxidationsmittel eine Farbänderung beobachtet, bei den meisten Reaktionen von orange nach braun, bei der Oxidation mit TCNQ nach dunkelgrün. Zunächst wurden die Oxidationen in Acetonitril durchgeführt, dabei wurde oft das Vorhandensein eines Gemisches beobachtet. Um dieses Problem zu umgehen, wurden einige Oxidationen in Toluol durchgeführt. Dabei sollte sich das Produkt, eine zweifachpositive geladene Guanidynylspezies und die Gegenionen also ein Salz, in Toluol deutlich schlechter lösen und deswegen ausfallen. Dies war allerdings auch nicht erfolgreich.

Die Reaktionslösung und der gegebenenfalls ausgefallene Niederschlag wurden mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ und Massenspektrometrie untersucht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN aller Oxidationsversuche wurde die Tieffeldverschiebung der Signale beobachtet. Dies deutet auf eine mögliche Oxidation des Liganden hin. Allerdings verliefen die Reaktionen nicht sauber ab, da oft viel mehr Signale als erwartet detektiert wurden. Dies deutet auf sich bildende Gemische hin, die sich unglücklicherweise nicht mit Erfolg trennen ließen. Außerdem wurden ESI⁺/ESI⁻-Massenspektren aufgenommen, um das Kation und das jeweilige Anion detektieren zu können. Bei den meisten Reaktionen konnte das Anion detektiert werden, was auf die erfolgreiche Reduktion des eingesetzten Oxidationsmittels und damit erfolgreiche Oxidation des Liganden hindeutet. Im Fall von $(\text{FeCp}_2)\text{PF}_6$, Chloranil, Iod und Diacetoxyiod-benzol konnte im ESI-Spektrum entweder das Anion oder der Ligand als Kation nicht nachgewiesen werden. Die Aussage über eine Umsetzung ist hiermit für diese Oxidationsversuche aus dem Massenspektrum nicht möglich. Es ist auch nicht gelungen, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten, um eindeutige Aussage über das Oxidationsprodukt zu machen.

Bei Silber(I) z.B. in Silberhexafluorophosphat hängt das Oxidationspotential stark vom Lösungsmittel ab. In Acetonitril liegt es bei 0.04 V, in Dichlormethan dagegen bei 0.65 V und ist damit deutlich höher.¹³⁴ Dennoch verliefen beide Reaktionen unabhängig vom Lösungsmittel nahezu identisch. Eine drastische Farbänderung nach violett könnte auf eine Komplexbildung hindeuten. Allerdings konnten aus dem ESI⁺-Massenspektrum keine

Hinweise darauf gefunden werden. Es wurde dieselbe Tendenz der Tieffeldverschiebung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ wie bei anderen Oxidationsversuchen beobachtet.

Die Oxidation mit Iod wurde auch mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. In der Abbildung 84 sind UV-Vis-Spektren von ttmgh in Acetonitril bei Zugabe von Iod gezeigt. Zunächst wurde zur Lösung des Liganden je 0.1 Äquivalent Iod bis zu 2 Äquivalenten zugetropft. Diese wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Anschließend wurden weiter je 1 Äquivalent Iod bis zu 5 Äquivalenten zugegeben.

Dabei verliert der Peak bei 474 nm kontinuierlich an Intensität und die Bande bei 363 nm wird sichtbar und mit steigender Zugabe von Iod intensiver. Die Bande bei 311 nm ändert sich zunächst nicht, ab einem Äquivalent und weiterer Zugabe von 0.1 Äquivalent bildet sich langsam eine Schulter und es entsteht eine blauverschobene Bande bei 293 nm. Die Veränderung des Spektrums, z.B. die starke Abnahme der Bande bei 474 nm, und der isosbestische Punkt bei 446 nm sprechen für die Umsetzung des Liganden in einer Reaktion. Bei der Oxidation des GFA **3** bildet sich Triiodid als Gegenion. Dieses weist in UV-Vis charakteristische Banden bei 294 und 367 nm auf.³⁰ Wird der Ligand ttmgp **4** oxidiert findet man die Banden bei 290 und 366 nm,¹²⁷ andere Lösungen mit Triiodidanionen, die z.B. durch die Reaktion von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ mit Iod in Acetonitril entstehen, weisen zwei starke Absorptionsbanden bei 292 und 363 nm auf.¹³⁵ Die Banden bei 293 nm und 363 nm könnten von dem Triiodidanion stammen, dies würde darauf hinweisen, dass eine Redoxreaktion stattgefunden hat und infolgedessen möglicherweise **1** oxidiert wurde. In Abbildung 84 ist die Absorption einer Iodlösung in Acetonitril zum Vergleich aufgetragen (246 nm, 292 nm, 362 nm).

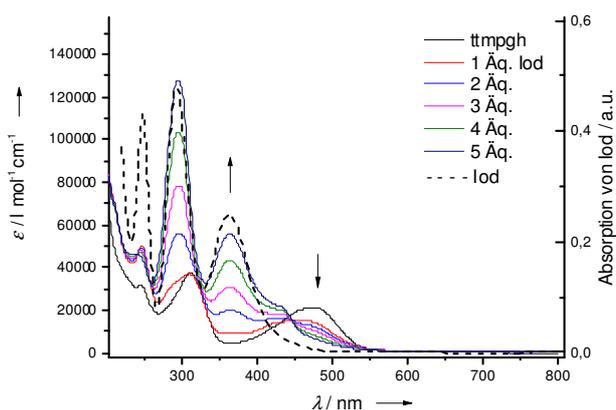


Abbildung 84: UV-Vis-Spektren von ttmgh in Acetonitril bei Zugabe von Iod und Iod in Acetonitril.

Da Guanidine auch im oxidierten Zustand an Metallzentren koordinieren können, wurde bei der Oxidation mit Iod zusätzlich Kupfer(I)iodid eingesetzt, um den oxidierten Liganden abzufangen. Das so erhaltene Produkt ist schwerlöslich, dennoch ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

ein Singulett im Methylbereich detektierbar, ein Signal des Protons des Phanzinsystems ist dagegen nicht detektierbar. Unglücklicherweise konnte das Anion (Iodid- bzw. Triiodidanion) im ESI⁻-Massenspektrum nicht nachgewiesen werden. Im ESI⁺-Massenspektrum konnte nur **1** nachgewiesen werden, nicht die Komplexierung ans Kupferzentrum.

Als Fazit kann man sagen, dass die laut CV-Experimentes schwerer oxidierbare GFA-Verbindung **1** auf chemischem Weg nicht oxidiert werden konnte. Es findet eine Umsetzung in Laufe der Reaktion statt, allerdings konnte das gewünschte Produkt aus dem Gemisch nicht rein isoliert werden. Ferner konnte auch nicht geklärt werden, welche Nebenprodukte dabei entstehen. Aus diesen Gründen ist keine eindeutige Aussage über die Oxidation der Verbindung möglich.

3.5.2 Alkylierungsversuche

Es ist gelungen den Liganden **4** am Pyridin-Stickstoffatom zu funktionalisieren, die Alkylierung ist mit Methyl-, Benzyl- und Allylhalogeniden möglich (Abbildung 85, oben). Weiterhin dienen diese Verbindungen als Reagens in einer metallfreien C-C-Kupplungsreaktion mit Alkylhalogeniden, wobei die Guanidinyilverbindung im Laufe der Reaktion oxidiert wird.^{127,57} Da das Phenazinsystem zwei Stickstoffatome im aromatischen System aufweist, wäre eine Zweifachalkylierung des Liganden ttmgph denkbar.

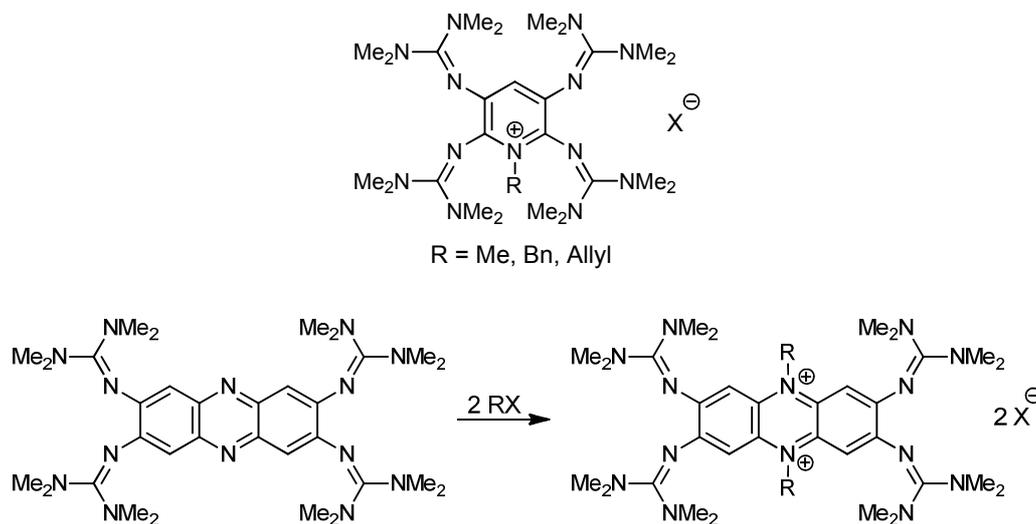


Abbildung 85: Alkylierung von ttmgph **4** und eine denkbare Zweifachalkylierung von ttmgph **1**.

Zur Alkylierung des Liganden wurde ttmgph zunächst mit Methyltriflat, -iodid und Meerweinsalz umgesetzt. Der Ligand wurde dabei in Diethylether gelöst und das Methylierungsmittel zugegeben, wobei ein schwarzes Produkt aus einer orangen Lösung

ausgefallen ist. Das Methyltriflat reagiert schon bei 0 °C, Methyljodid erst bei 80 °C. Sonst brachten diese zwei Methylierungsreagenzien ähnliche Ergebnisse.

Das ^1H -NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril zeigt allgemein eine Tieffeldverschiebung der Signale, allerdings wurde im Methylbereich immer ein Gemisch beobachtet. Auch ein neues bzw. zwei neue Signale bei ca. 3.4 - 3.5 ppm konnten detektiert werden, was der Methylgruppen am Stickstoffatom des Phenazinsystems entsprechen könnte. Dies und auch das nicht passende Integral dieser Signale deutet auf ein Gemisch aus dem einfach und zweifach alkylierten Produkt hin. Auch in den ESI-Massenspektren kann sowohl das Anion, als auch das gewünschte Produkt, einfach methyliertes ttmgph und das Edukt nachgewiesen werden. Da bei dieser Ionisierungsmethode die Methylgruppen abgespalten werden können, könnten auch alle Signale vom entstandenen zweifachalkylierten Produkt stammen. Es ist daher nicht möglich mittels Massenspektrometrie eine Aussage über die Zusammensetzung des erhaltenen Produkts zu treffen. Auch die gemessenen Elementaranalysenwerte weichen stark von den berechneten ab. Die Variation der Äquivalentenzahl brachte auch nicht den erhofften Erfolg, denn mit 3 Äquivalenten sollte durch Überschuss an Alkylierungsmittel ausschließlich die zweifach alkylierte Spezies hergestellt werden. Mit einem Äquivalent in starker Verdünnung und unter langsamer Zugabe des Alkylierungsmittels sollte die einfach alkylierte Spezies hergestellt werden. Anscheinend läuft jedoch die Reaktion zum zweifach alkylierten Produkt sehr schnell ab, so dass es nicht möglich ist, den Liganden ausschließlich einfach zu alkylieren.

Als letztes wurde das Meerweinsalz Trimethyloxoniumtetrafluoroborat für die Methylierungsreaktion mit **1** eingesetzt. Hier wurden viel längere Reaktionszeiten benötigt, wobei sich das Produkt nur schwer nachweisen ließ. Im ^1H -NMR-Spektrum passt das Integral des zusätzlichen Signals nicht zum Produkt. Im ESI⁺-Massenspektrum konnte nur das Edukt eindeutig nachgewiesen werden, im FAB⁺-Massenspektrum konnte weder das Produkt noch das einfach methylierte ttmgph detektiert werden.

Wie oben beschrieben, konnte mit der alkylierten Spezies des Liganden **4** durch Bestrahlung mit einer 150 W Mitteldruck Quecksilberdampflampe eine metallfreie C-C-Kupplungsreaktion mit einer einhergehenden Oxidation des Liganden zu ttmgp²⁺ durchgeführt werden. Diese Kupplungsprodukte wurden mittels GC/MS-Untersuchungen nachgewiesen, z.B. im Falle von [ttmgpBn]Br konnte 1,2-Diphenylethan detektiert werden.¹²⁷

Dem entsprechend wurde auch ttmgph mit Benzylbromid umgesetzt, bestrahlt und mittels GC/MS untersucht. Die Kontrolle der Umsetzung zum benzylierten Produkt erfolgte über ESI⁺-Massenspektrometrie, dabei wurden sowohl einfach als auch zweifach benzylierte Spezies nachgewiesen. Allerdings konnte durch Bestrahlung nicht die erwünschte Reaktion beobachtet werden. Die Bestrahlungsdauer (1h, 2h, 5h und 20h) und die Äquivalentenzahl des Alkylierungsmittels (2 und 4 Äquivalente) wurden variiert, wobei im GS/MS nur das

Benzylkation bzw. Benzylbromid detektiert wurde. Als mögliche Erklärung wäre denkbar, dass die Oxidation der GFA-Verbindung **1** nicht möglich bzw. schwieriger ist (Abschnitt 3.1.2). Diese ist notwendig um die Elektronen für die entstehende Bindung im Kupplungsprodukt zu liefern.

3.6 2,3,6,7-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidiny)fluoren (ttmgf)

3.6.1 Synthese

Das zur Guanidinsynthese benötigte 2,3,6,7-Tetraaminofluoren ist nicht kommerziell erhältlich und wurde in vier Schritten aus 2,7-Dinitrofluoren in Form seines Tetrahydrochlorids hergestellt. Die Synthese orientierte sich grob an einer Veröffentlichung von Namkung und Fletcher, in der sie verschiedene Aminofluorene zum ersten Mal hergestellt haben¹³⁶ und ist in der Abbildung 86 dargestellt. Die anschließende Umsetzung zum Guanidin erfolgte nach einem literaturbekannten Verfahren und nach einer im Arbeitskreis erprobten Methode.^{30,137,97}

Das 2,7-Dinitrofluoren wurde zuerst mit einem Überschuss an Zinnchlorid in Salzsäure zu dem entsprechenden 2,7-Diaminofluoren Dihydrochlorid reduziert. Durch eine basische Aufarbeitung wurde im folgenden Schritt das freie Diamin hergestellt. Um zwei weitere Aminogruppen am Fluorengrundgerüst in 3- und 6-Position einzuführen, mussten die vorhandenen freien Aminogruppen durch Acetylgruppen geschützt werden. Dies erfolgte durch eine Reaktion mit Acetanhydrid in Eisessig unter Rückfluss, wobei 2,7-Diacetamidofluoren entstand. Die Nitrierung wurde bei -10 °C durchgeführt. Die Ausbeute über die ersten vier Stufen betrug 78 %.

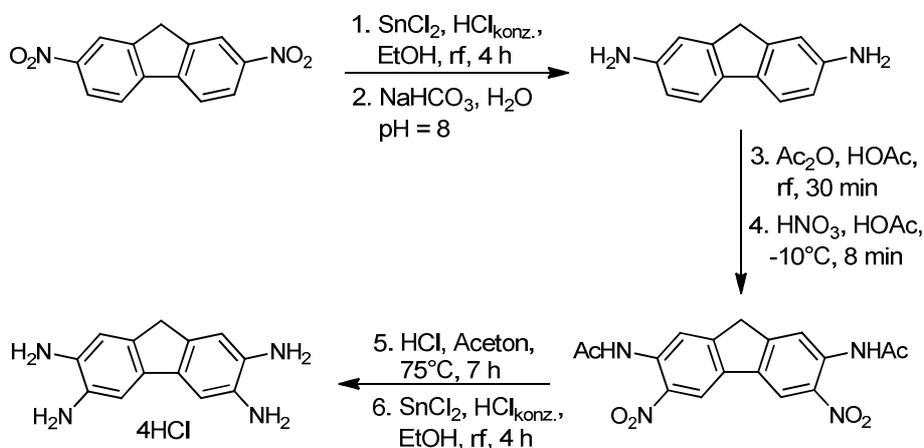


Abbildung 86: Synthese von 2,3,6,7-Tetraaminofluoren Tetrahydrochlorid.

Die Entschützung der Verbindung durch Erhitzen auf 90 °C in Schwefelsäure erwies sich als nicht erfolgreich. Auch eine Variation der Reaktionsbedingungen führte nicht zum gewünschten Produkt. Erst eine deutlich mildere Umsetzung brachte Erfolg. Dabei wurde das Edukt für 7 Stunden in Aceton und konzentrierter Salzsäure unter Rückfluss erhitzt, die Reaktionsmischung auf Eis gegeben und der rote Feststoff abfiltriert. Die Ausbeute betrug 65 %, wobei das Produkt vermutlich durch Nebenprodukte der säurekatalysierten Aldolreaktion des Acetons leicht verunreinigt war. Im letzten Syntheseschritt des Amins wurde zuerst eine katalytische Reduktion mit Hydrazin und Palladium auf Aktivkohle (10 %) in einer Ausbeute von 45 % durchgeführt. Da das freie 2,3,6,7-Tetraaminofluoren sehr instabil und oxidationsempfindlich ist, wurde jedoch eine andere Synthese genutzt. Die Reduktion erfolgte schließlich mit einem Überschuss von Zinnchlorid in Salzsäure zum entsprechenden 2,3,6,7-Tetraaminofluoren Tetrahydrochlorid mit einer Ausbeute von 94 %. Die im Laufe der Synthese isolierten aminosubstituierten Fluorenderivate (2,7-Diaminofluoren, 2,7-Diamino-3,6-dinitrofluoren, 2,3,6,7-Tetraaminofluoren) sind sehr luftempfindlich und färben sich relativ schnell dunkelgrün. Da beispielsweise auch die Phenylendiamine, z.B. *o*-Diaminophenylen unter formaler Wasserstoffabspaltung an Luftsauerstoff leichter zu den entsprechenden Iminen oxidiert werden, kann eine Analogie zu diesen bekannten chinoiden Systemen vermutet werden (Abbildung 87). Auch Ein-Elektronen-Oxidationen zu intensiv gefärbten Semichinondiimin-Radikal-Kationen sind bekannt.¹³⁸ Analog zu den bekannten Phenylendiaminen ist dies auch bei Diamino- bzw. Tetraaminofluoren vorstellbar. Im Massenspektrum des 2,7-Diaminofluorens sind sowohl im FAB⁺- als auch im EI⁺-Spektrum deutliche [M-2H]⁺-Signale detektierbar. Als Triebkraft dafür wäre eine deutliche Stabilisierung durch Erweiterung des π -Systems denkbar. Durch Überführung in das entsprechende Hydrochlorid sollte diese Reaktion erschwert sein.

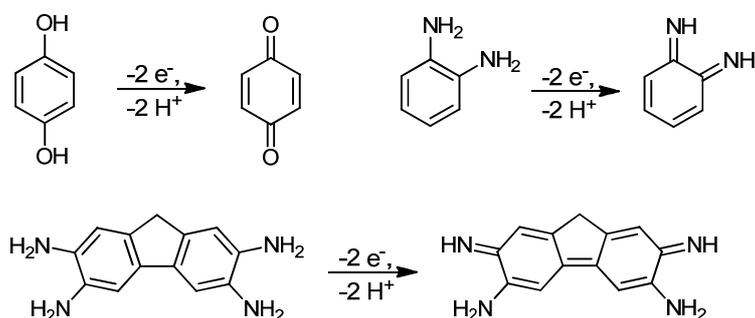


Abbildung 87: Bekannte Oxidationen zu chinoiden Systemen und eine mögliche Iminbildung im Fluorensystem.

Wie auch bei **1** wurde das Amin mit dem durch Oxalylchlorid aktivierten Harnstoffderivat umgesetzt (Abbildung 88). Diese Reaktion erfolgte nach dem im Arbeitskreis bewährten und literaturbekannten Verfahren. Dazu wurde die Reaktionsmischung unter Zugabe von

Triethylamin als Hilfsbase zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Diese Hilfsbase dient dabei zuerst zur Deprotonierung des Tetrahydrochlorids zum freien 2,3,6,7-Tetraaminofluoren und dann zur Abstraktion von HCl auf dem Weg zum Guanidiniumsalz. Dieses wird alkalisch aufgearbeitet und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die endgültige Aufreinigung erfolgt durch Sublimation in Ausbeuten bis zu 24 %. Aus Acetonitril konnten farblose Kristalle erhalten werden.

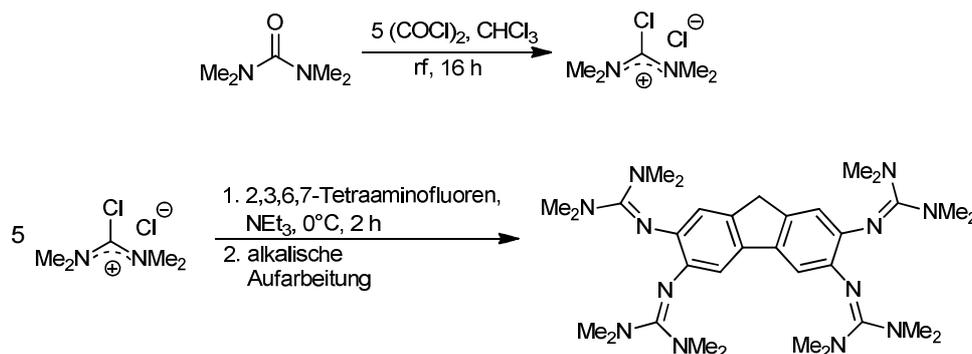


Abbildung 88: Synthese von ttmgf 2.

3.6.2 Charakterisierung und Eigenschaften

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden ttmgf **2** in deuteriertem Acetonitril erscheinen wie erwartet mehrere Signale. Das Signal der Methylgruppen liegt bei 2.64 ppm, das der Methylengruppe erscheint bei 3.55 ppm, zwei weitere Singulets der vier aromatischen Wasserstoffatome sind bei 6.51 und 6.63 ppm zu finden. Das Signal der Methylgruppen liegt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN bei $\delta = 39.76$ ppm, das Singulett der Methylengruppe bei 36.32 ppm. Die Peaks der quartären aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 136.30, 136.47, 143.13 und 143.88 ppm, die Signale der aromatischen Kohlenstoffe C1 und C4 bei 118.57 und 111.98 ppm. Das Signal bei 159.01 ppm kann dem quartären Imin-Kohlenstoffatom der Guanidinygruppen zugeordnet werden, wobei es im charakteristischen Bereich für Guanidine liegt.³⁰

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Acetonitril erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1, wobei eine Elementarzelle zwei Moleküle mit einem Molekül Acetonitril enthält. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 89 dargestellt, dabei wurden bei ttmgf **2** zur besseren Übersicht die Wasserstoffatome entfernt. Die C-N_{imin}-Doppelbindungen liegen mit 1.293 Å (N1-C14) und 1.299 Å (N4-C15) im typischen Bereich der Bindungslängen der Guanidine,³⁰ Die C-N_{amin}-Einfachbindungen (C14-N2 1.381, C14-N3 1.382, C15-N5 1.367, C15-N6 1.391 Å) sind wie erwartet deutlich länger. Die C-C-Bindungslängen im aromatischen System liegen zwischen 1.369 und 1.416 Å und

somit im Längenbereich zwischen Einfach- (1.54 Å) und Doppelbindung (1.34 Å).¹¹¹ Die Bindungslängen des Fünfringes im Fluorenkern sind etwas länger (C4-C5 1.470, C10-C11 1.525, C11-C12 1.508 Å) und weisen somit eher Einfachbindungscharakter auf. Die benachbarten Guanidinylgruppen sind jeweils *anti* zur Aromatenebene angeordnet und der N1...N4-Abstand der Iminstickstoffatome zweier benachbarter Guanidinylgruppen beträgt 2.806 (N1...N4) bzw. 2.867 Å (N7...N10).

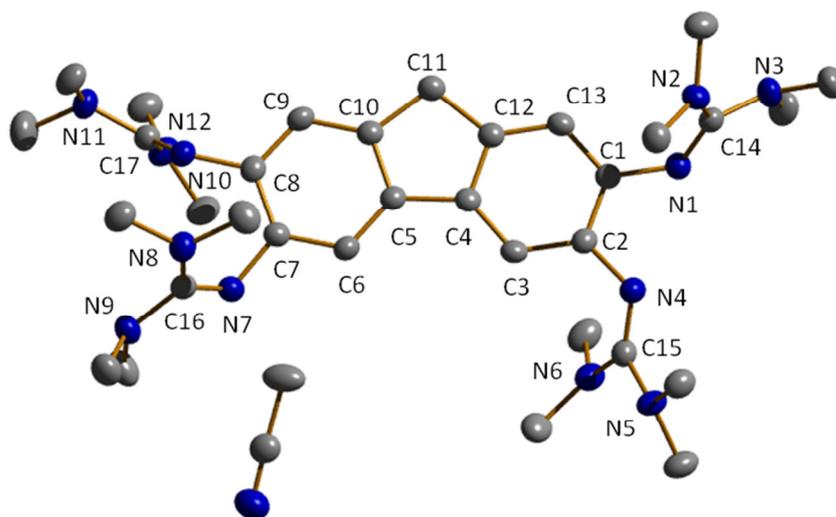


Abbildung 89: Molekülstruktur von ttmgf **2** (links) und mit Blickrichtung entlang der Aromatenebene (rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome dargestellt.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von ttmgf und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen der optimierten Struktur (DFT, B3LYP/6-311G**).

	Bindungslänge [Å]			Bindungslänge [Å]	
	exp.	theor.		exp.	theor.
C1-N1	1.412(3)	1.407	C1-C2	1.416(3)	1.421
N1-C14	1.293(3)	1.290	C2-C3	1.369(2)	1.402
C14-N2	1.381(3)	1.394	C3-C4	1.382(3)	1.392
C14-N3	1.382(3)	1.395	C4-C12	1.405(3)	1.407
C2-N4	1.406(3)	1.403	C12-C13	1.386(3)	1.385
N4-C15	1.299(3)	1.297	C13-C1	1.398(3)	1.407
C15-N5	1.367(3)	1.391	C4-C5	1.470(3)	1.468
C15-N6	1.391(3)	1.400	C10-C11	1.525(3)	1.516
			C11-C12	1.508(3)	1.516
			N1...N4	2.806	2.875
			N7...N10	2.867	2.809
	Bindungswinkel [°]			Torsionswinkel [°]	
N1-C14-N2	126.0(2)	126.9	C13-C1-N1-C14	62.35	59.96
N2-C14-N3	114.8(2)	113.7	C3-C2-N4-C15	46.44	125.2
N1-C14-N3	119.1(2)	119.4			

Die Struktur wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311G** optimiert. Die berechneten Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. In Tabelle 13 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der gemessenen Struktur sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zusammengefasst.

Abbildung 90 zeigt UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von **2** in Acetonitril. Im Absorptionsspektrum könnten der Peak bei 226 nm und die Schulter bei 269 nm durch π - π^* -Übergänge des aromatischen Systems hervorgerufen werden. Außerdem sind noch Banden bei 319 nm und 371 nm zu sehen. Die beobachtete Fluoreszenz von ttmgf ist viel schwächer als die von ttmgph **1**, ein Signal kann dennoch bei 428 nm ($\lambda_{\text{anr}} = 342$ nm) detektiert werden. Das Signal bei 684 nm (die doppelte Anregungswellenlänge) tritt dagegen aufgrund einer Lichtbeugung zweiter Ordnung des Monochromators auf und wird nicht weiter beachtet. Auch bei Anregung mit 371 nm emittiert die Verbindung bei 428 nm, somit beträgt die Stokes-Verschiebung 57 nm. Die Versuche zur Quantenausbeutebestimmung wurden sowohl in Acetonitril als auch in Diethylether unternommen, waren aber nicht erfolgreich. Da die Fluoreszenzintensität sehr gering ist im Vergleich zum verwendeten Standard 9,10-Diphenylanthracen (DPA), war es nicht möglich die Quantenausbeute ϕ nach der vergleichenden Methode von Williams *et al.* zu bestimmen.¹¹⁷ Dazu werden Verdünnungsreihen von beiden Verbindungen mittels UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie vermessen, wobei Einstellungen identisch sein müssen. Standards besitzen normalerweise eine über einen großen Wellenlängenbereich von der Anregungswellenlänge unabhängige relativ hohe Quantenausbeute, bei DPA beträgt diese 0.90 in Cyclohexan. So wird das Signal-Rausch-Verhältnis von ttmgf aber so schlecht, dass keine Integration des Fluoreszenzsignals und weitere Verwendung dieser Daten möglich ist. Somit wird die Quantenausbeute auf < 0.01 geschätzt.

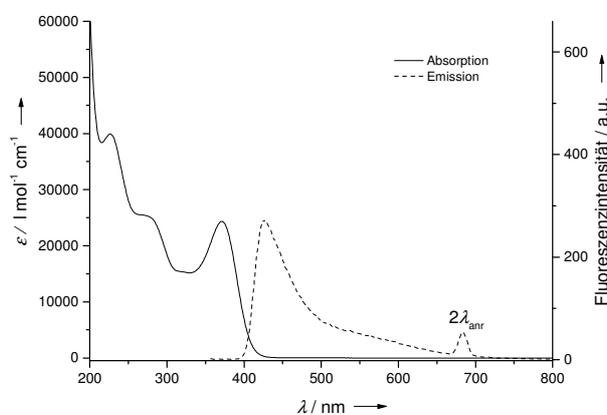


Abbildung 90: UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von ttmgf **2** in CH₃CN. Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{anr}} = 342$ nm aufgenommen.

Im IR-Spektrum von ttmgf findet man eine sehr starke Bande bei 1585 cm^{-1} . Diese ist für Guanidine charakteristisch und kann der C=N-Streckschwingung zugewiesen werden. Die C-H-Streckschwingungen erscheinen bei typischen Werten von 2999, 2924, 2886 und 2803 cm^{-1} . Die symmetrische C-H-Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen liegt bei 1371 cm^{-1} . Das Signal bei 858 cm^{-1} könnte dem isolierten Wasserstoffatom am Aromaten zugeordnet werden (Lit: $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$)¹¹⁹, die schwache Bande bei 719 cm^{-1} kann der CH_2 -rocking-Deformationsschwingung zugeordnet werden (Lit: $\sim 720\text{ cm}^{-1}$).¹¹⁹

Wie im Kapitel 2 erläutert wurde, handelt es bei GFA um redoxaktive Liganden mit Guanidinylfunktionen. Diese besitzen im Allgemeinen eine besonders starke Elektronendonorkapazität, wobei sie selbst in ihrer oxidierten Form immer noch Metalle über das Iminstickstoffatom der Guanidinylfunktionen koordinieren können.

Das Redoxverhalten von **2** wurde experimentell mit Hilfe von Zyklovoltammetrie untersucht. Das gemessene Zyklovoltammogramm ist in der Abbildung 91 dargestellt. Die Messung wurde in einer Dichlormethanolösung des Liganden mit dem Leitsalz *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Es wurde gegen eine Platinelektrode gemessen und auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) referenziert. Das Zyklovoltammogramm weist mehrere unterschiedlich intensive Übergänge auf, drei Oxidations- und drei Reduktionsübergänge. Die Oxidationsübergänge liegen bei $E_{\text{ox}1} = -0.46\text{ V}$, $E_{\text{ox}2} = 0.25\text{ V}$ und $E_{\text{ox}3} = 0.54\text{ V}$ und die Reduktionspeaks bei $E_{\text{red}1} = -1.61\text{ V}$, $E_{\text{red}2} = -0.65\text{ V}$ und $E_{\text{red}3} = 0.39\text{ V}$, wobei der letzte Reduktionspeak sehr schwach ausgeprägt ist. Hierbei kann man nur ein Halbstufenpotential, d.h. einen Mittelwert aus den zusammengehörigen Peakpotentialen $E_{\text{ox}1}$ und $E_{\text{red}2}$, bestimmen, welches bei $E_{1/2} = -0.56\text{ V}$ liegt. Bei diesem Übergang ist deutlich zu sehen, dass die anodischen und kathodischen Peakströme unterschiedlich sind und die Fläche des Oxidationspeaks größer als die des Reduktionspeaks ist. Außerdem vergrößert sich die Differenz der Peakpotentiale E_{ox} und E_{red} , wenn die Messung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (50 , 100 und 200 mV/s) durchgeführt wird. Für einen reversiblen Einelektronen-Übergang muss nach der Nernstgleichung die Differenz 0.057 V betragen.¹³⁹ Diese Hinweise deuten darauf hin, dass dieser Übergang quasireversibler Natur ist. Die zykovoltammetrischen Übergänge werden durch die Tatsache erschwert, dass sich nach nur wenigen Messungen auf den Elektroden eine Substanz abscheidet und somit weiteres Messen nicht mehr möglich ist. Nishihara *et al.* haben 1994 von einer elektrochemischen Oxidation von 9-Hexylfluoren berichtet.¹⁴⁰ Dabei entstand das Polymer Poly(9-hexyl-1,4-fluorenyl), das in den Positionen 1 und 4 durch 9-Hexylfluoren-Einheiten verknüpft ist. Als Gegenelektrode wurde Platindraht, als Referenzelektrode eine Ag/Ag^+ -Elektrode eingesetzt, aber das Material der Arbeitselektrode wurde von Glaskohlenstoff (GC, engl.: *glassy carbon*) über ITO (Indiumzinnoxid) bis Zinnoxid variiert. Dabei sind die physikalischen Eigenschaften

der untersuchten Polymere wie das Molekulargewicht und der Schmelzpunkt sehr stark vom Material der Elektroden abhängig. Diese 1- und 4-Positionen sind auch bei dem hier untersuchten Liganden ttmgf nicht substituiert und somit könnte der Ligand eventuell eine ähnliche Reaktion eingehen.

Zum Vergleich liegen die Halbstufenpotentiale des ersten Übergangs der Liganden **3** und **4** bei -0.76 V .¹²⁷ Somit zeigen die zykl voltammetrischen Untersuchungen, dass der Ligand ttmgf etwas schwerer oxidierbar ist als **3** oder **4**.

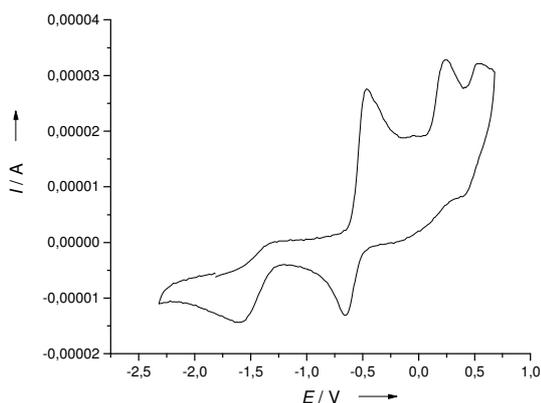


Abbildung 91: Zykl voltammogramm von ttmgf in CH_2Cl_2 , Leitsalz $[\text{n-Bu}_4\text{N}](\text{PF}_6)$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s , Referenzelektrode Platinelektrode, auf Fc/Fc^+ referenziert.

Um das Redoxverhalten weiterhin zu untersuchen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt (B3LYP/6-311G**). Dazu können verschiedene Ansätze gemacht werden: die Lage des HOMO's kann berechnet werden oder die Energieänderung der Elektronenübertragungsreaktionen wird betrachtet. Dazu wird eine Reaktion des Liganden mit Tetraazafulvalen in der Gasphase betrachtet (Abbildung 92). Dabei oxidiert formell das Dikation des sogenannten „organischen Natriums“ die neutrale GFA-Verbindung, welches dann ebenfalls als Dikation auftritt. Der ΔG° -Wert beträgt $-28.95\text{ kJ mol}^{-1}$, wobei ein negativer Wert einen höheren Elektronendonorcharakter bezüglich des Tetraazafulvalens bedeutet. Dabei sind die Liganden **3** (-62.0 kJ mol^{-1}) und **4** (-63.5 kJ mol^{-1}) etwas stärkere Elektronendonoren. Diese Werte gehen mit den experimentellen Beobachtungen einher.

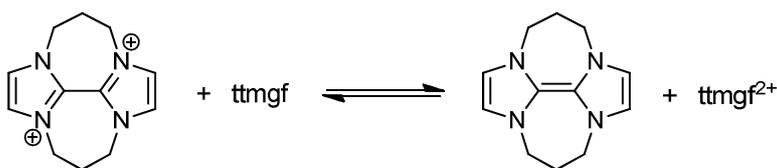


Abbildung 92: Bestimmung der Elektronendonorstärke von ttmgf mit Tetraazafulvalen.

Es wurden ebenfalls quantenchemische DFT-Rechnungen durchgeführt, um die Lage der Grenzorbitale zu bestimmen. Die Geometrieoptimierung und anschließende Frequenzrechnung wurden mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311/G** durchgeführt. In Abbildung 93 sind Grenzorbitale von Fluoren und ttmgf dargestellt. Je energiereicher das HOMO (HOMO, engl.: *highest occupied molecular orbital*) eines Moleküls ist, desto leichter kann dieses oxidiert werden. Dementsprechend ist ein Oxidationsmittel um so stärker, je energetisch tiefer sein LUMO (LUMO, engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*) liegt. Die absoluten Energien für LUMOs können nicht korrekt aus den DFT-Rechnungen erhalten werden, die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen gibt aber qualitative Informationen beim Vergleich der Moleküle. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass die Guanidinygruppen wie auch bei ttmgph **1** eine Anhebung der Energien beider Grenzorbitale bewirken, wobei dies bei der HOMO-Energie stärker ausgeprägt ist. Infolge dessen ist die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen bei dem Liganden ttmgf kleiner. Da diese Gruppen sehr elektronenreich sind, wird auch das gesamte Molekül wie erwartet energiereicher.

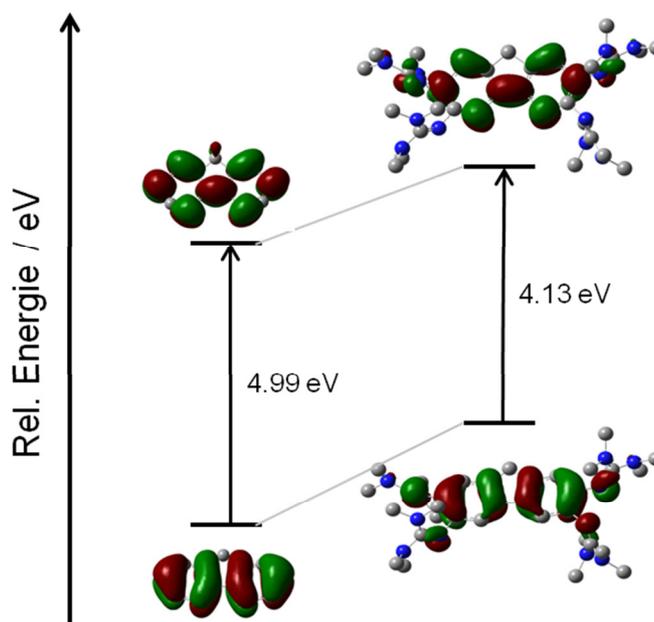


Abbildung 93: Grenzorbitaldarstellung von Fluoren und ttmgf 2.

Basizität

Wird der Ligand mit vier Äquivalenten einer starken Säure, wie z.B. HCl in Ethanol umgesetzt, fällt sofort ein hellbeiger Feststoff aus. Das ¹H-NMR-Spektrum deutet durch die Tieffeldverschiebung aller Signale auf eine Protonierung hin. Die Signale der Methylprotonen und der Methylengruppe erscheinen hier bei 3.04 ppm und 3.98 ppm statt wie beim neutralen Liganden bei 2.64 ppm und 3.55 ppm. Die aromatischen Protonen sind bei 7.60

und 7.16 ppm zu sehen und sind damit auch deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zu ttmgf (6.51 und 6.63 ppm). Außerdem ist noch ein zusätzliches Signal der Protonen an den Iminstickstoffatomen zu sehen, dieses ist sehr breit und ist durch Überlappung zweier Signale bei 11.25 und 11.19 ppm entstanden. Das Integralverhältnis von diesem Signal und der vier aromatischen Protonen beträgt 1:1, deswegen kann von einer Vierfachprotonierung des Liganden ausgegangen werden.

Wie im Kapitel 3.1.2. bereits beschrieben wurde, ist die experimentelle Bestimmung des pK_s -Wertes der korrespondierenden Säure aufgrund mehrerer Guanidinylfunktionen nicht möglich. Die Titrationskurven solcher Systeme zeigten eine zu starke Überlappung der einzelnen Protonierungsstufen.³⁰ Deswegen wurden die $pK(\text{BH}^+)$ -Werte dieses Liganden und ähnlicher Systeme quantenchemisch nach der empirisch aufgestellten Gleichung von Macsić *et al.* ermittelt.²⁹

$$pK_s(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.4953 \cdot PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7$$

Zuerst wurde dazu eine Grundzustandsenergierechnung der neutralen Base und ihres einfachprotonierten Kations in der Gasphase mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311G** durchgeführt. Anschließend wurde mittels einer Frequenzanalyse die Nullpunktsschwingungskorrektur (ZPVE, engl.: *zero point vibrational energy*) bestimmt. Schließlich wurde mit diesen optimierten Strukturen eine Single Point Rechnung unter Lösungsmiteleinfluss, für CH_3CN mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 36.64$, durchgeführt. Dabei wurde das Conductor-Like Polarizable Continuum Model (CPCM) mit dem größeren Basissatz 6-311+G** verwendet. Die Protonenaffinität in Acetonitril ($PA(\text{CH}_3\text{CN})$) wurde nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$PA(\text{CH}_3\text{CN}) = \Delta E_{el} - \Delta ZPVE$$

$$\Delta E_{el} = E_{el}(\text{B}) - E_{el}(\text{BH}^+)$$

$$\Delta ZPVE = ZPVE(\text{B}) - ZPVE(\text{BH}^+)$$

Die Energiewerte $E_{el}(\text{B})$ und $E_{el}(\text{BH}^+)$ wurden den Single Point Rechnungen in Acetonitril und die ZPVE-Werte den Gasphasenrechnungen der beiden Spezies entnommen. Die $pK(\text{BH}^+)$ -Werte wurden aus den Werten der Protonenaffinität ermittelt. Tetramethylguanidin (TMG) und Pentamethylguanidin (PMG) wurden als Referenz verwendet, da deren $pK(\text{BH}^+)$ -Werte experimentell und quantenchemisch bestimmt wurden. Diese stimmen für den Basissatz 6-311+G** gut mit den experimentell bestimmten überein. Der experimentelle $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von TMG liegt bei 23.3 und der theoretische bei 24.3. Bei PMG liegt der experimentell bestimmte Wert bei 25.0 und der berechnete bei 25.6. Bei beiden Verbindungen sind die experimentell ermittelten Werte etwas niedriger als berechnet, stimmen aber dennoch relativ gut mit diesen überein. Der berechnete $pK(\text{BH}^+)$ -Wert von ttmgf liegt bei 23.7, ist somit etwas niedriger als bei **3**, liegt aber im Bereich der anderen Guanidine (Tabelle 14).

Tabelle 14: Quantenchemisch ermittelte $pK(\text{BH}^+)$ -Werte (pK_s -Werte der korrespondierenden Säuren der Verbindungen), (B3LYP/6-311G**).

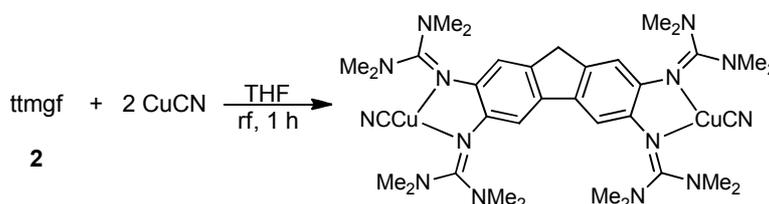
	$pK(\text{BH}^+)$
ttmgf 2	23.7
ttmgph 1	21.8
ttmgb 3	25.5
ttmgp 4	24.6
TMG	24.3
PMG	25.6

3.7 Synthese der Kupfer(I)-Komplexe mit ttmgf

3.7.1 Kupfer(I)cyanid-Komplex

Die Guanidinylverbindungen stellen gute Liganden für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen dar. Bei den Liganden handelt sich sowohl um starke Lewis-Basen als auch um gute Elektronendonoren. Einige erfolgreiche Beispiele der Komplexe sind im Kapitel 2 aufgeführt. Mit dem Liganden ttmgf ergibt sich eine weitere Möglichkeit neue zweikernige Komplexe herzustellen. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese von Cu(I)-Cyanid- und Cu(I)-Halogenidkomplexen. Weiterhin wurde versucht, diese zu oxidieren mit dem Ziel zu Koordinationspolymeren zu gelangen.

Wie in Abbildung 94 dargestellt wurde der Ligand in Tetrahydrofuran vorgelegt und mit Kupfer(I)cyanid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und abgekühlt, das Lösungsmittel des Filtrats wurde am Vakuum entfernt. Der dunkelbraune Feststoff wurde charakterisiert und das Produkt in einer Ausbeute von 62 % erhalten. Aus Acetonitril kristallisierte der Komplex in Form hellgelber Nadeln.

**Abbildung 94:** Synthese von $[2(\text{CuCN})_2]$.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Acetonitril weist Signale im Integralverhältnis 2.2:2:2:48 auf. Alle Signale erfahren eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden. Das Singulett der Methylprotonen erscheint bei 2.87 ppm und ist folglich am stärksten tieffeldverschoben (ttmgf 2.64 ppm). Das Signal der Methylengruppe liegt im Komplex bei 3.62 ppm. Die Singuletts der aromatischen Protonen erscheinen bei 6.64 und

6.55 ppm und sind somit am schwächsten tieffeldverschoben. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Koordination ihren Einfluss. Die Kohlenstoffatome der Methyl- und der Methylengruppen weisen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung auf und treten bei 40.26 und 36.66 ppm auf, im freien Liganden liegen sie bei 39.76 und 36.32 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome C1 und C2 mit 115.81 und 109.05 ppm erfahren eine Hochfeldverschiebung (ttmgf: 118.57 und 111.98 ppm). Die quartären Kohlenstoffatome sind auch etwas verschoben, die größte Tieffeldverschiebung im Zuge der Koordination erfahren die Kohlenstoffatome der Guanidinyllgruppen C_{guan} und treten im Komplex bei 164.48 ppm auf, im freien Liganden dagegen bei 159.01 ppm.

Auch aus dem HR-ESI⁺-Massenspektrum wird die Komplexierung der Liganden ersichtlich. Der Hauptpeak bei 708.40040 u entspricht der Spezies $[\text{ttmgf}+\text{CuCN}+\text{H}]^+$. Der Molpeak bei 797.33383 u mit einer Intensität von 42.00 % liefert den endgültigen Beweis der Komplexierung des Liganden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete hellgelbe Kristalle des Komplexes wurden aus Acetonitril erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c mit einem Molekül Wasser. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 95 frontal (oben) und in der Ansicht entlang der Aromatenebene (unten) dargestellt, dabei wurden zur besseren Übersicht die Wasserstoffatome entfernt. Es wurden die Bindungslängen der zwei benachbarten Guanidinyllgruppen in Tabelle 15 aufgeführt, zwei andere Gruppen zeigen denselben Trend. Die Kupferatome ragen unterschiedlich stark aus der Aromatenebene heraus, Cu1 liegt nahezu in der Ebene, der Winkel beträgt nur 0.2°. Das zweite Kupferatom ragt um 11.4° aus der durch den Aromaten und die N_{imin} -Atome aufgespannten Ebene heraus. Alle vier Guanidinyllgruppen sind dabei auf eine andere Seite bezüglich der Aromatenebene gerichtet und stehen somit *trans* zu Cu-Atomen. Dies ist gut aus der seitlichen Ansicht des Komplexes ersichtlich (Abbildung 95, unten). Der $\text{N1}\cdots\text{N4}$ -Abstand der Iminstickstoffatome zweier benachbarter Guanidinyllgruppen verringert sich durch die Koordination von 2.806 bzw. 2.867 Å im freien Liganden zu 2.646 bzw. 2.673 Å ($\text{N1}\cdots\text{N4}$, $\text{N7}\cdots\text{N10}$) im Komplex. Aufgrund der starken Lewis-Basizität des Liganden wird die relativ niedrige Koordinationszahl 3 des Kupferzentrums stabilisiert, dabei koordiniert Cu(I) leicht verzerrt trigonal-planar. Die Winkel an den Cu-Atomen messen 139.6° (N1-Cu1-C18), 137.3° (C18-Cu1-N4) und 82.6° (N1-Cu1-N4). Die C- N_{imin} -Bindungen sind im Zuge der Koordination und dadurch einer starken Ligand-Metall-Wechselwirkung deutlich verlängert und liegen bei 1.327 Å (N1-C14) und 1.324 Å (N4-C15), im freien Liganden betragen sie dagegen 1.293 und 1.299 Å. Die C- N_{amin} -Einfachbindungen des freien Liganden (C14-N2 1.381, C14-N3 1.382, C15-N5 1.367, C15-N6 1.391 Å) wurden durch die Koordination etwas kürzer und betragen 1.355, 1.365, 1.362 und 1.349 Å. Somit wird deutlich, dass die positive Ladung innerhalb der Guanidinyllgruppen delokalisiert wird. Auf die Bindungslängen des

aromatischen Systems hat die Koordination keinen Einfluss. Die Cu-N-Bindungsabstände liegen im Durchschnitt bei 2.016 Å, die C-N-Dreifachbindungen in den Cyanidliganden weichen mit 1.161 Å bei C18-N13 und 1.148 Å bei C19-N14 nicht stark voneinander ab.

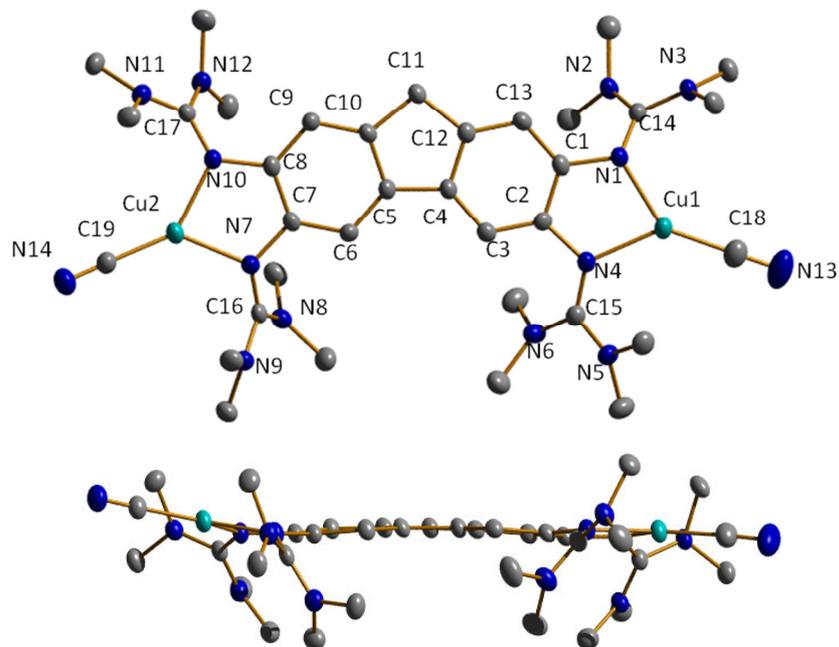


Abbildung 95: Molekülstruktur von $[2(\text{CuCN})_2]$ (oben) und Seitenansicht (unten). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome dargestellt.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[2(\text{CuCN})_2]$ und Vergleich mit dem freien Liganden.

	Bindungslänge [Å]		Bindungslänge[Å]	
	2	$[2(\text{CuCN})_2]$	2	$[2(\text{CuCN})_2]$
C1-N1	1.412(3)	1.415(3)	Cu1-N1	1.995(2)
N1-C14	1.293(3)	1.327(4)	Cu1-N4	2.014(2)
C14-N2	1.381(3)	1.355(4)	Cu2-N7	2.019(2)
C14-N3	1.382(3)	1.365(4)	Cu2-N10	2.034(2)
C2-N4	1.406(3)	1.414(3)	Cu1-C18	1.844(3)
N4-C15	1.299(3)	1.324(4)	Cu2-C19	1.868(3)
C15-N5	1.367(3)	1.349(4)	C18-N13	1.161(5)
C15-N6	1.391(3)	1.362(4)	C19-N14	1.148(4)
N1...N4	2.806	2.646		
N7...N10	2.867	2.673		
	Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N1-C14-N2	126.0(2)	124.3(3)	N1-Cu1-C18	139.6(1)
N2-C14-N3	114.8(2)	116.8(3)	N1-Cu1-N4	82.6(1)
N1-C14-N3	119.1(2)	118.9(3)	C18-Cu1-N4	137.3(1)
Aromatenebene-Cu1		0.2	N7-Cu2-C19	136.1(1)
Aromatenebene-Cu2		11.4	N7-Cu2-N10	82.5(1)
			C19-Cu2-N10	141.3(1)

Abbildung 96 zeigt UV-Vis-Spektren von ttmgf **2** und $[2(\text{CuCN})_2]$ in Acetonitril. Auf den energiereichsten Peak des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs hat die Koordination kaum Einfluss, dieser verschiebt sich nur um einen Nanometer. Die restlichen drei Banden werden durch die Koordination deutlich rotverschoben. Die Absorption bei 301 nm mit einer Schulter bei ca. 343 nm ist um 32 bzw. 24 nm verschoben. Die energieniedrigste Bande wird ebenfalls ähnlich stark rotverschoben, erscheint bei 395 nm (ttmgf 371 nm). Die Koordination beeinflusst die Intensitäten der Übergänge fast gar nicht und die Extinktionskoeffizienten bleibt nahezu konstant.

Die beobachtete sehr schwache Fluoreszenz wird bei 443 nm bei der Anregung mit 395 nm detektiert und ist im Vergleich zum freien Liganden ebenfalls rotverschoben (ttmgf 428 nm, $\lambda_{\text{anr}} = 342$ nm). Die Stokes-Verschiebung beträgt somit 48 nm. Im Allgemeinen kann man von einer Fluoreszenzlöschung sprechen.

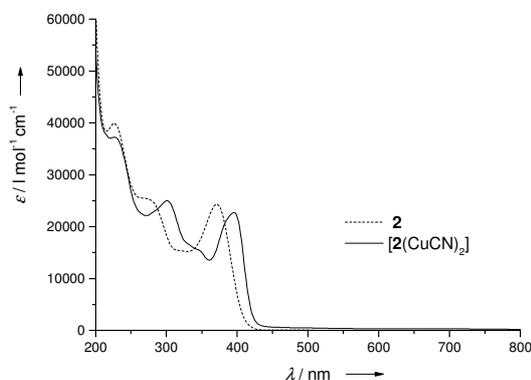


Abbildung 96: UV-Vis-Spektren von ttmgf **2** und $[2(\text{CuCN})_2]$ in CH_3CN .

Das Redoxverhalten des Komplexes wurde mit Hilfe von Zyklovoltammetrie untersucht. Die Messung wurde in einer Dichlormethanolösung mit dem Leitsalz *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Es wurde gegen eine Platinelektrode gemessen und auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+) referenziert. Das Zyklovoltammogramm weist mehrere Übergänge auf, vier Oxidations- und fünf Reduktionsübergänge. Die Oxidationsübergänge liegen bei $E_{\text{ox}1} = \text{ca. } -0.17$ V (Schulter), $E_{\text{ox}2} = 0.01$ V, $E_{\text{ox}3} = 0.39$ V und $E_{\text{ox}4} = 0.53$ V und die Reduktionsübergänge bei $E_{\text{red}1} = -1.46$ V, $E_{\text{red}2} = -0.93$ V, $E_{\text{red}3} = -0.73$ V, $E_{\text{red}4} = -0.16$ V und $E_{\text{red}5} = 0.28$ V. Die erste Oxidation bei ca. 0.17 V könnte von der Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) stammen, auch bei anderen an N_{imin} -Atome koordinierenden Cu(I)-Verbindungen wird die Cu(I)/Cu(II)-Oxidation bei ca. 0.0 V beobachtet.¹²⁶ Die Reduktion des Kupferzentrums könnte bei Potentialen $E_{\text{red}2} = -0.93$ V oder $E_{\text{red}3} = -0.73$ V erfolgen, eine genauere Angabe ist jedoch schwer zu machen. Die meisten Übergänge sind irreversibler Natur, man kann nur im Fall von $E_{\text{ox}2} = 0.01$ V und $E_{\text{red}4} = -0.16$ V ($E_{1/2} = -0.08$ V) von einem quasireversiblen

Übergang sprechen. Hier ist das Verhältnis der anodischen und kathodischen Peakströme etwa eins und die Fläche der Peak ähnlich groß, dennoch wird die Differenz der Maxima bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten etwas größer. Insgesamt kann man sagen, dass die Oxidation des Systems durch die Koordination aufgrund der vom Liganden abgezogenen Elektronendichte erschwert wird.

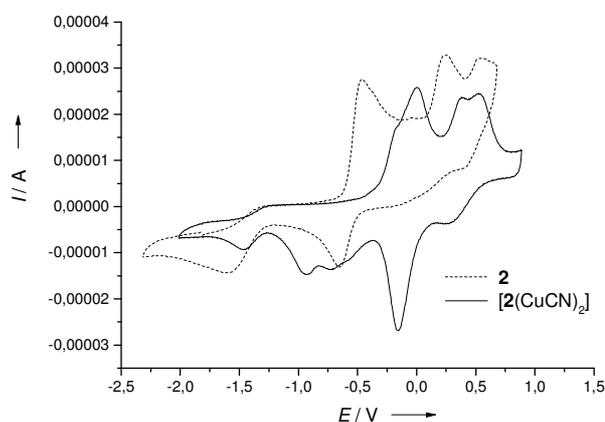


Abbildung 97: Zyklovoltammogramm von **2** und $[2(\text{CuCN})_2]$ in CH_2Cl_2 , Leitsalz $[\text{n-Bu}_4\text{N}](\text{PF}_6)$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Referenzelektrode Platinelektrode, auf Fc/Fc^+ referenziert.

3.7.2 Kupfer(I)halogenid-Komplexe

Neben dem CuCN-Komplex von ttmgf konnten ebenfalls Cu(I)halogenid-Komplexe mit diesem Liganden synthetisiert und charakterisiert werden, dazu wurden CuI, CuBr und CuCl verwendet. Im Gegensatz zum Kupfer(I)cyanid-Komplex findet allerdings die Umsetzung des Liganden mit Kupfer(I)halogeniden schon bei Raumtemperatur statt (Abbildung 98). Als Lösungsmittel wurde schließlich Dichlormethan gewählt, da die Stabilität der Kupferhalogenidkomplexe in diesem Lösungsmittel deutlich höher ist als z.B. in Acetonitril oder Tetrahydrofuran. Dagegen ist der CuCN-Komplex auch in diesen beiden Lösungsmitteln längere Zeit stabil. Die Farbe aller drei Halogenidkomplexe ist dunkelgrün,

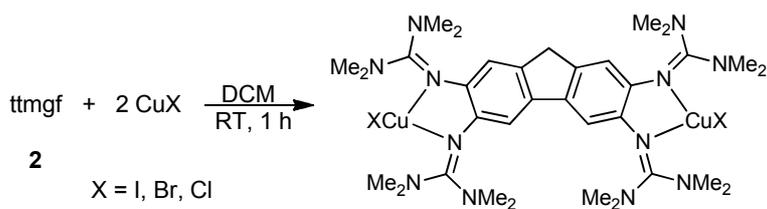


Abbildung 98: Allgemeine Synthese der Komplexe $[2(\text{CuX})_2]$, X = I, Br, Cl.

während der Komplex $[\mathbf{2}(\text{CuCN})_2]$ gelb bis braun gefärbt ist. Dieser Unterschied wird jedoch aus den UV-Vis-Spektren nicht ersichtlich.

Der Ligand **2** wurde in Dichlormethan vorgelegt und mit Kupfer(I)iodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Lösung sofort grün und wurde mit der Zeit dunkler. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der dunkelgrüne Feststoff mit Diethylether gewaschen und charakterisiert. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 82 % erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Acetonitril weist keine Signale auf, die dem Komplex zugeordnet werden können. Vermutlich zersetzt sich der Komplex in Lösung relativ schnell. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum wird bei 998.12852 u der Molpeak mit einer Intensität von 5.2 % detektiert. Der Hauptpeak mit 808.29322 u kann einem Fragment des Komplexes, der Spezies $[\text{ttmgf}+\text{CuI}]^+$, zugeordnet werden. Außerdem werden noch weitere Signale detektiert, diese sind dem einfach oder zweifach protonierten Liganden zuzuordnen. Im FAB⁺-Massenspektrum ist zusätzlich noch ein weiteres Fragment $[\text{M-I}]^+$ bei 873.1 u mit einer Intensität von 19.2 % detektierbar.

Die Abbildung 99 zeigt das UV-Vis-Spektrum von $[\mathbf{2}(\text{CuI})_2]$ in Acetonitril. Das Spektrum sieht dem von $[\mathbf{2}(\text{CuCN})_2]$ ähnlich, die Koordination von Kupfer bewirkt auch hier eine bathochrome Verschiebung der Banden. Im Gegensatz zu $[\mathbf{2}(\text{CuCN})_2]$ hat die Koordination auch auf den energiereichsten Peak des $\pi-\pi^*$ -Übergangs einen Einfluss, dieser erscheint bei 245 nm und verschiebt sich somit um 19 nm. Im CuCN-Komplex gibt es eine scharfe Bande bei 301 nm, hier sieht man aber eine Bande bei 283 nm mit einer Schulter bei 301 nm. Die energetisch niedrigste Bande ist ebenfalls rotverschoben und erscheint bei 389 nm im Vergleich zum freien Liganden (371 nm). Die beobachtete sehr schwache Fluoreszenz wird bei 379 nm bei einer Anregungswellenlänge von 336 nm detektiert und ist somit im Vergleich zum freien Liganden anders als bei $[\mathbf{2}(\text{CuCN})_2]$ ($\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$) blauverschoben (ttmgf 428 nm, $\lambda_{\text{anr}} = 342 \text{ nm}$). Die Stokes-Verschiebung beträgt somit 43 nm.

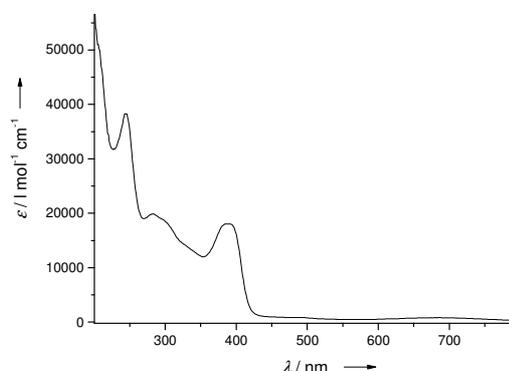


Abbildung 99: UV-Vis-Spektrum von $[\mathbf{2}(\text{CuI})_2]$ in Acetonitril.

Im IR-Spektrum wird die Komplexierung der Iminstickstoffatome an das Kupferzentrum vor allem durch die C-N_{imin}-Streckschwingung deutlich. Diese wird geschwächt und zu kürzeren Wellenzahlen verschoben. Bei dem freien Liganden ttmgf liegt sie bei 1585 cm⁻¹, im Komplex [2(CuI)₂] erscheint die starke Bande bei 1520 cm⁻¹. Die C-H-Streckschwingungen erscheinen zwischen 3005 und 2797 cm⁻¹ und werden somit wenig durch die Koordination beeinflusst. Das Signal bei 853 cm⁻¹ könnte dem isolierten Wasserstoffatom am Aromaten zugeordnet werden und ist somit nur geringfügig im Vergleich zum freien Liganden verschoben (858 cm⁻¹).

Das Redoxverhalten des Komplexes wurde mit Hilfe von Zyklovoltammetrie untersucht. In Abbildung 100 ist das Zyklovoltammogramm von [2(CuI)₂] gezeigt. Dieses weist mehrere Übergänge auf, vier Oxidations- und nur zwei Reduktionsübergänge. Die Oxidationsübergänge liegen bei E_{ox1} = ca. -0.24 V (Schulter), E_{ox2} = 0.01 V, E_{ox3} = 0.57 V und E_{ox4} = 1.04 V, die Reduktionsübergänge sind bei E_{red1} = ca. -0.61 V (Schulter) und E_{red2} = -0.21 V zu finden. Auch hier ist die Oxidation schwieriger als beim freien Liganden ttmgf und findet bei einem höheren Potential statt: E_{ox1} = -0.24 V (ttmgf: E_{ox1} = -0.46 V).

Diese Oxidation (E_{ox1} = ca. -0.24 V) könnte eventuell der Oxidation des Metallzentrums gehören, wie schon bei Kupferkomplexen des Liganden **1** angenommen wurde.¹²⁶ Die ebenfalls sehr schwach ausgeprägte Reduktion bei ca. -0.61 V könnte die dazugehörige Cu(II)/Cu(I)-Reduktion sein. Beide Signale sind lediglich als eine Schulter zu erkennen.

Auffällig ist, dass es zu den drei stark ausgeprägten Oxidationsübergängen nur einen intensiven Reduktionspeak gibt. Die Übergänge weisen einen irreversiblen Charakter auf. Die Peaks E_{ox2} = 0.01 V und E_{red2} = -0.21 V könnten von einem Redoxübergang stammen, dennoch ist die Differenz der Maxima recht groß und wird bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten etwas größer, was auf einen quasireversiblen Übergang hindeuten würde.

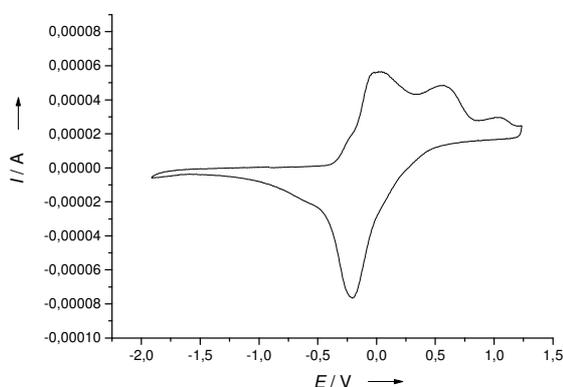


Abbildung 100: Zyklovoltammogramm von [2(CuI)₂] in CH₂Cl₂, Leitsalz [*n*-Bu₄N](PF₆), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Referenzelektrode Platinelektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert.

Eine intensivere Untersuchung des Redoxverhaltens mittels CV ist aufgrund der Instabilität des Komplexes in Lösung nicht möglich. Die Übergänge verschieben sich mit fortschreitender Anzahl der gemessenen Zyklen stark und es kommt zur Überlagerung dieser. Im Allgemeinen wird das gesamte System infolge der Komplexierung bei einem höheren Potential oxidiert, was bereits bei anderen Komplexen beobachtet wurde.

Auch für die Synthese von $[2(\text{CuBr})_2]$ wurde der Ligand in Dichlormethan vorgelegt und mit Kupfer(I)bromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde wie bei der Umsetzung mit Kupfer(I)iodid eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung sofort grün und mit der Zeit dunkelgrün. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der dunkelgrüne Feststoff mit Diethylether gewaschen und charakterisiert. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 68 % erhalten. Wie auch beim homologen CuI-Komplex zeigt das ^1H -NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril keine Signale des Komplexes, vermutlich zersetzt sich der Komplex in Lösung relativ schnell. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum sieht man bei 762.30656 u einen Peak für $[\text{ttmgf}+\text{CuBr}]^+$ mit einer Intensität von 4.4 %, was auf die Komplexierung des Liganden hindeutet. Der Hauptpeak mit 310.23746 u kann dem zweifach protonierten Liganden $[\text{ttmgf}+2\text{H}]^{2+}$ zugewiesen werden. Außerdem wird noch ein Peak bei 619.46804 u mit einer Intensität von 36.4 % für den einfach protonierten Liganden $[\text{ttmgf}+\text{H}]^+$ detektiert.

Abbildung 101 zeigt ein UV-Vis-Spektrum von $[2(\text{CuBr})_2]$ in Acetonitril. Alle Banden verschieben sich durch die Koordination deutlich zu längeren Wellenlängen. Die Absorption bei 296 nm mit einer Schulter bei ca 336 nm ist deutlich rotverschoben. Die energetisch niedrigste Bande bei 390 nm ist ebenfalls im Vergleich zum freien Liganden (371 nm) stark rotverschoben. Die Koordination beeinflusst die Intensitäten der Übergänge fast gar nicht und die Extinktionskoeffizienten bleiben nahezu konstant. Insgesamt sieht das UV-Vis-Spektrum dem von $[2(\text{CuCN})_2]$ sehr ähnlich.

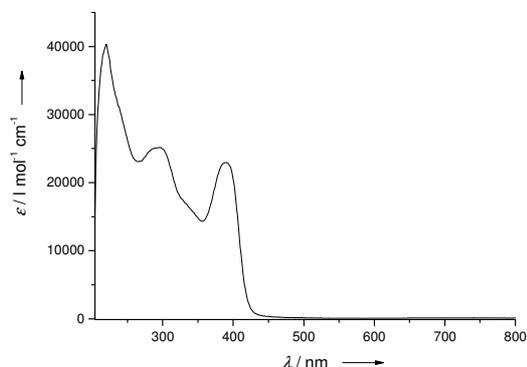


Abbildung 101: UV-Vis-Spektrum von $[2(\text{CuBr})_2]$ in CH_3CN .

Die beobachtete sehr schwache Fluoreszenz wird bei 380 nm bei der Anregung mit 335 nm detektiert und ist somit im Vergleich zum freien Liganden wie auch bei CuI-Komplex blauverschoben. Die Stokes-Verschiebung beträgt 45 nm und ist somit recht gering.

Im IR-Spektrum wird die Komplexbildung der Iminstickstoffatome an das Kupferzentrum vor allem durch die C-N_{imin}-Streckschwingung deutlich. Diese verschiebt sich aufgrund der Schwächung der Bindung zu kürzeren Wellenzahlen. Bei dem freien Liganden ttmgf liegt sie bei 1585 cm⁻¹, im Komplex [2(CuBr)₂] erscheinen zwei stark sich überlappende Banden bei 1555 und 1520 cm⁻¹. Auf die C-H-Streckschwingungen zeigt die Koordination nur wenig Einfluss und die Banden erscheinen zwischen 3007 und 2798 cm⁻¹. Das Signal bei 854 cm⁻¹ könnte dem isolierten Wasserstoffatom am Aromaten zugeordnet werden und ist somit im Vergleich zum freien Liganden (858 cm⁻¹) nur unwesentlich verschoben.

Auch für die Synthese von [2(CuCl)₂] wurde der Ligand in Dichlormethan vorgelegt und mit Kupfer(I)chlorid versetzt. Es wurde genauso verfahren wie bei der Synthese der anderen Kupfer(I)halogenid-Komplexe. Die Reaktionsmischung wurde wie bei der Umsetzung mit Kupfer(I)iodid eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Lösung sofort grün und mit der Zeit dunkelgrün. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der dunkelgrüne Feststoff mit Diethylether gewaschen und charakterisiert. Das Produkt [2(CuCl)₂] wurde in einer vergleichbar geringeren Ausbeute von 37 % erhalten.

Im ¹H-NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril werden Signale mit dem Integralverhältnis 2:2:2:48 gefunden. Alle Signale sind tieffeldverschoben, wobei das Singulett der Methylprotonen die stärkste Tieffeldverschiebung erfährt. Dieses erscheint bei 2.82 ppm, im freien Liganden ist es bei 2.64 ppm. Die Methylenprotonen sind im Komplex bei 3.64 ppm zu sehen und sind somit ebenfalls tieffeldverschoben. Auf die aromatischen Protonen wirkt sich die Komplexbildung am wenigsten aus, sie liegen bei 6.66 und 6.58 ppm, im freien Liganden bei 6.63 und 6.51 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Methyl- und Methylenprotonen ebenfalls tieffeldverschoben und liegen bei 40.15 bzw. 36.75 ppm, im freien Liganden bei 39.76 bzw. 36.32 ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit sieht man im Spektrum nur noch die Signale der C1- und C4-Atome bei 116.13 und 109.38 ppm, diese sind allerdings leicht hochfeldverschoben.

Im HR-ESI⁺-Massenspektrum findet man den Molpeak bei 816.25824 u mit einer Intensität von 2.5 % und den Peak [ttmgf+CuCl]⁺ bei 716.35838 u mit einer Intensität von 4.4 %. Außer dem protonierten Liganden wird noch der Peak bei 886.19567 u detektiert, dieser kann der Spezies [M+2Cl]⁺ zugeordnet werden. Wie auch bei dem zuerst beschriebenen Liganden ttmgph **1** scheint die Umsetzung mit Cu(I)Cl teilweise zum Nebenprodukt zu führen. Dabei wird anscheinend Kupfer(I) zu Kupfer(II) oxidiert, es werden dazu gehörige Signale in HR-Massenspektren bei beiden Liganden detektiert, außerdem bestätigt die Molekülstruktur von [1(CuCl₂)₂] diese Vermutung.

In Abbildung 102 ist ein UV-Vis-Spektrum von $[2(\text{CuCl})_2]$ in Acetonitril dargestellt. Wie auch bei anderen Cu(I)-Komplexen verschieben sich alle Banden durch die Koordination deutlich zu längeren Wellenlängen. Der Unterschied beim energetisch niedrigsten Übergang liegt darin, dass es bei $[2(\text{CuI})_2]$ (389 nm) und bei $[2(\text{CuBr})_2]$ (390 nm) ein etwas breiterer Peak ist, hier aber liegen zwei sich beinahe überlappende Banden (384 nm, 395 nm) vor.

Eine sehr schwache Fluoreszenzemission wird bei 380 nm ($\lambda_{\text{anr}} = 343 \text{ nm}$) beobachtet, die Stokes-Verschiebung beträgt 37 nm und ist somit relativ klein.

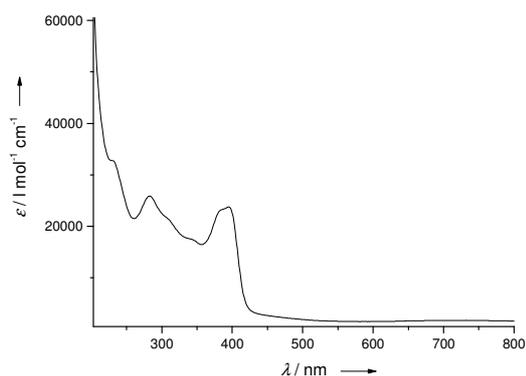


Abbildung 102: UV-Vis-Spektrum von $[2(\text{CuCl})_2]$ in Acetonitril.

Im IR-Spektrum wird die C-N_{imin}-Streckschwingung deutlich geschwächt und zu kürzeren Wellenzahlen verschoben, was durch die Koordination an das Kupferzentrum zustande kommt. Beim freien Liganden liegt sie bei 1585 cm^{-1} , im Komplex $[2(\text{CuCl})_2]$ erscheinen zwei starke sich überlappende Banden bei 1556 und 1517 cm^{-1} . Auf die C-H-Streckschwingungen hat die Koordination nahezu keinen Einfluss, diese erscheinen zwischen 3010 und 2798 cm^{-1} . Das Signal bei 854 cm^{-1} könnte dem isolierten Wasserstoffatom am Aromaten zugeordnet werden und ist somit im Vergleich zum freien Liganden (858 cm^{-1}) nur leicht verschoben.

Das Redoxverhalten der Komplexe $[2(\text{CuBr})_2]$ und $[2(\text{CuCl})_2]$ wurde mit Hilfe von Zyklovoltammetrie untersucht und ist sehr ähnlich, daher wird es hier zusammen diskutiert. Die dazu gehörigen Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 103 dargestellt. Die Messungen wurden in einer Dichlormethanolösung mit dem Leitsalz *n*-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Es wurde gegen Platinelektrode gemessen und auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion Fc/Fc^+ referenziert. Diese Spektren weisen mehrere Übergänge auf, je vier Oxidations- und fünf Reduktionsübergänge. Die Oxidationspeaks könnten durch die Oxidation des Liganden zustande kommen, wobei die ersten drei Oxidationspeaks sehr nah beieinander liegen. Die erste Oxidation im $[2(\text{CuBr})_2]$ -Komplex erfolgt bei $E_{\text{ox1}} = -0.22 \text{ V}$, im Falle von $[2(\text{CuCl})_2]$ bei einem etwas höherem Potential von $E_{\text{ox1}} = -0.18 \text{ V}$. Der freie Ligand wird bei einem

niedrigeren Potential oxidiert ($E_{\text{ox}1} = -0.46 \text{ V}$). Durch die Komplexierung und der damit verbundenen starken Wechselwirkung des Liganden mit dem Metall wird Elektronendichte vom Liganden abgezogen und deswegen findet die Oxidation bei einem höheren Potential statt. Ebenfalls wäre denkbar, dass der erste Oxidationspeak zu der Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) gehören könnte, wie auch schon bei den Cu-Komplexen von **1** vermutet wurde. Da liegt die erste Oxidation bei ca. 0 V und stimmt gut mit der in der Literatur beschriebenen Cu(I)/Cu(II)-Oxidation des Cu(I)-Zentrums überein.¹²⁶ Der elektronenreichere Komplex $[\mathbf{2}(\text{CuBr})_2]$ wird etwas leichter oxidiert als der homologe CuCl-Komplex, wobei beide Oxidationsübergänge sich nur minimal unterscheiden. Die vermuteten dazugehörigen Reduktionspeaks Cu(II)/Cu(I) unterscheiden sich jedoch deutlicher voneinander. Der Reduktionspeak erfolgt im Fall von $[\mathbf{2}(\text{CuBr})_2]$ bei $E_{\text{red}1} = -0.83 \text{ V}$ und im Fall von $[\mathbf{2}(\text{CuCl})_2]$ bei $E_{\text{red}1} = -1.30 \text{ V}$. Somit kann der elektronenreichere Komplex $[\mathbf{2}(\text{CuBr})_2]$ leichter reduziert werden.

Beide Komplexe weisen eine vierte Reduktion bei einem deutlich höheren Potential auf: 1.01 V bei $[\mathbf{2}(\text{CuBr})_2]$ und bei ca. 1.02 V einen breiteren Oxidationspeak bei $[\mathbf{2}(\text{CuCl})_2]$, diese könnte vom Liganden stammen und weist einen irreversiblen Charakter auf.

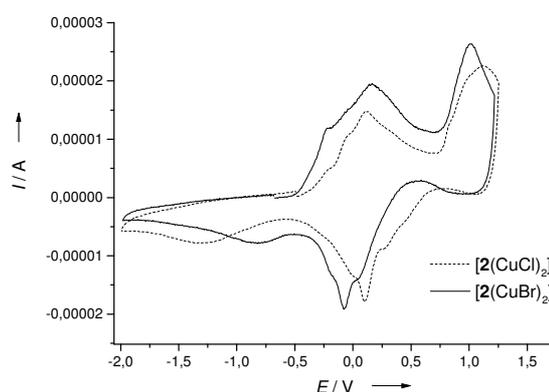


Abbildung 103: Zyklovoltammogramme von $[\mathbf{2}(\text{CuCl})_2]$ und $[\mathbf{2}(\text{CuBr})_2]$ in CH_2Cl_2 , Leitsalz $[n\text{-Bu}_4\text{N}](\text{PF}_6)$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Referenzelektrode Platinelektrode, auf Fe/Fe^+ referenziert.

3.7.3 Fazit der Kupfer(I)-Komplexe von ttmgf

Es wurde gezeigt, dass der Ligand erfolgreich mit Cu(I)-Salzen zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt werden konnte. Der Kupfercyanid-Komplex unterscheidet sich etwas von den drei Kupferhalogenid-Komplexen aufgrund seiner braunen Farbe und seiner Stabilität in Lösung, die auch im CV-Experiment bestätigt wurde.

In Tabelle 16 sind die gemessenen Oxidationspotentiale $E_{\text{ox}1}$ vom freien Liganden ttmgf **2** und den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupfer(I)halogenid-Komplexen aufgeführt. Die Potentiale der ersten Oxidation der Komplexe sind deutlich höher als das Potential des

freien Liganden. Im Zuge der Koordination wird Elektronendichte vom Liganden abgezogen und somit ist das gesamte System schwieriger zu oxidieren. Außerdem scheint das Oxidationspotential von CuI- zum CuCl-Komplex zuzunehmen, wobei die Differenzen sehr gering sind und diese Übergänge meist lediglich als eine Schulter vorliegen, was die Bestimmung des Maximums erschwert. Somit könnte man trotzdem sagen, dass der Komplex $[2(\text{CuI})_2]$ leichter zu oxidieren als $[2(\text{CuCl})_2]$ ist. Der CuCN-Komplex zeigt ein etwas anderes elektrochemisches Verhalten, wobei seine erste Oxidation erst bei -0.17 V erfolgt, womit sich eventuell seine deutlich höhere Stabilität in Lösung erklären lässt. Vergleicht man die Reduktionspeaks des Kupfers der Cu(I)halogenid-Komplexe, so stellt man fest, dass Kupfer im elektronenreicheren System leichter reduziert wird.

Tabelle 16: Die Potentiale E_{ox1} bzw. E_{red1} von **2** und dessen Kupfer(I)-Komplexen (CH_3CN , referenziert auf Fc/Fc^+).

	E_{ox1} [V]	E_{red1} [V] Cu(II)/Cu(I)
ttmgf 2	-0.46	-
$[2(\text{CuI})_2]$	-0.24	-0.61
$[2(\text{CuBr})_2]$	-0.22	-0.83
$[2(\text{CuCl})_2]$	-0.18	-1.30
$[2(\text{CuCN})_2]$	-0.17	-*

* Zuordnung nicht eindeutig

Als Nächstes werden die optischen Eigenschaften dieser Systeme verglichen. Die aufgenommenen Absorptionsspektren sehen alle dem des freien Liganden sehr ähnlich, die Banden sind allerdings bei den Komplexen wie erwartet rotverschoben.

In Tabelle 17 sind die Daten aus den Fluoreszenzspektren zusammengefasst. Im Allgemeinen löscht die Koordination von Kupfer die Fluoreszenz des Liganden. Hier werden dennoch die Emissionsmaxima aufgeführt, um die Stokes-Verschiebungen vergleichen zu können. Auffällig ist die Tatsache, dass das Emissionsmaximum des Kupfercyanid-Komplexes rotverschoben ist, während die Emissionen der Kupferhalogenid-Komplexe blauverschoben im Vergleich zum freien Liganden sind. Dies wird ebenfalls bei dem Liganden ttmgph **1** und dessen Cu(I)-Komplexe beobachtet. Alle Stokes-Verschiebungen liegen zwischen 37 und 57 nm und sind somit relativ klein. Dies spricht für eine geringe

Tabelle 17: Fluoreszenzdaten von ttmgf **2** und dessen Kupfer(I)-Verbindungen in Acetonitril.

	$\lambda_{\text{emission}}$ [nm]	Stokes-Shift [nm]
ttmgf 2	428	57
$[2(\text{CuCN})_2]$	443	48
$[2(\text{CuI})_2]$	379	43
$[2(\text{CuBr})_2]$	380	45
$[2(\text{CuCl})_2]$	380	37

Geometrieänderung des Grund- und des angeregten Zustandes der Verbindungen, dies scheint sowohl bei dem freien Liganden als auch in den komplexierten Systemen so zu sein. Die Verschiebung der Emissionsmaxima und die Fluoreszenzlöschung durch Koordination findet ihre Anwendung bei der Herstellung von Sensoren.³ So können sogar geringe Mengen der Metalle bestimmt werden.

3.8 Komplexierungsversuche von ttmgf mit Silber(I)-Verbindungen

Der Ligand wurde auch mit Silber(I)-Verbindungen umgesetzt. Dies erwies sich jedoch als schwierig. Dabei scheint der Ligand wie im nächsten Kapitel beschrieben ist zumindest teilweise oxidiert zu werden. In diesem Kapitel werden die Reaktionen des Liganden mit Silberhexafluorophosphat und –triflat beschrieben. Wird der Ligand mit Silbercyanid umgesetzt, fällt ein grauer Feststoff aus der Reaktionsmischung aus, was auf die Entstehung von elementarem Silber hindeutet. Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen eine Komplexierung des Liganden. Im ¹H-NMR-Spektrum sind jedoch mehrere Sätze von Signalen vorhanden. Auch durch Variation des Lösungsmittels und damit des Redoxpotentials von Silber(I) konnte das gewünschte Produkt, der AgCN-Komplex, nicht erhalten werden.

Die Silber(I)-Halogenide wurden auch mit dem Liganden umgesetzt. Durch Erhitzen in Toluol für zwei Stunden gibt es in Massenspektren keine Hinweise auf eine mögliche Umsetzung. Durch Variation des Lösungsmittels ist schließlich eine Umsetzung des Liganden mit Silberbromid in Dichlormethan gelungen. In HR-ESI⁺- aber auch in FAB⁺-Spektren wurden einfach und zweifach komplexierte Spezies detektiert. Dennoch konnte der Komplex bisher nicht rein hergestellt werden. Dies zeigt jedoch, dass die Umsetzung des Liganden mit Silber(I)halogeniden grundsätzlich möglich ist.

3.9 Oxidationsversuche von ttmgf und dessen Cu(I)-Komplexen

Tetrakisguanidinylliganden sind sehr elektronenreich und können leicht elektrochemisch aber auch auf chemischem Weg oxidiert werden. Hierfür sind viele Beispiele bekannt, dabei fungieren beispielsweise Iod oder Brom als Oxidationsmittel und als Produkt liegen die zweifachkationische Guanidinylspezies und Triiodid oder mehrere Iodid-Anionen als Gegenionen vor.³⁰ Es sollte aufgrund der quantenchemischen Rechnungen und der CV-Experimente ebenfalls möglich sein den Liganden ttmgf **2** zu oxidieren. In diesem Kapitel

sollen die Oxidationsversuche zum einen des Liganden und zum anderen der Komplexe dieses Liganden, um eventuell zum Polymer zu gelangen, beschrieben werden.

Als vielfach bewährtes Oxidationsmittel sollte Iod eingesetzt werden. Die Reaktion wurde sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril durchgeführt. Auch die Reaktionsbedingungen wie Temperatur oder Zeit wurden variiert. Bei der Zugabe von Iod fand immer sofort der Farbumschlag der Reaktionsmischung nach dunkelgrün statt. Mit einer relativ kurzen Zeit verfärbte sie sich braun, was mit der Zersetzung des Produkts einherging. Außerdem fiel bei der Reaktion ein dunkler Feststoff aus, der sehr schwerlöslich war und somit schwierig zu untersuchen war. Dennoch wurden dieser Feststoff und das Filtrat getrennt voneinander untersucht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden deutlich mehr Signale für die Methylprotonen als erwartet beobachtet, diese waren tieffeldverschoben, was auf die Oxidation hindeuten würde. Auch im aromatischen Bereich waren es mehrere Signale zu sehen, diese waren ebenfalls tieffeldverschoben. Dies spricht eher gegen eine Oxidation, da dabei die Aromatizität des Ringsystems aufgehoben wird und die Signale hochfeldverschoben werden. Die starke Überlappung der Signale im Methylbereich und die schwache Intensität der Signale im aromatischen Bereich machten es unmöglich, die verschiedenen Spezies der Reaktionsmischung einzeln zu integrieren um eine eindeutige Aussage über diese treffen zu können. Die massenspektrometrischen Untersuchungen waren auch nicht eindeutig. Es wurden teilweise Signale bei 127.2 u und 381.1 u für das Iodid- und Triiodidanion im ESI^- beobachtet, was für eine Oxidation spricht. Im ESI^+ -Spektrum kann allerdings nicht eindeutig zwischen einem neutralen oder oxidierten Liganden unterschieden werden. Trotz mehrfacher Filtration ist es nicht gelungen, das entstandene Gemisch zu trennen und die Struktur einzelner Komponenten aufzuklären.

Es wurden auch andere Oxidationsmittel eingesetzt, so wurde der Ligand mit TCNQ, Chloranil, Ferroceniumhexafluorophosphat, Silberhexafluorophosphat und Silbertriflat in Dichlormethan umgesetzt. Auch bei diesen Reaktionen wurde ein Farbumschlag zuerst nach grün und später nach braun beobachtet. Die NMR-Spektren zeigten leider ebenfalls ein Gemisch und die massenspektrometrischen Untersuchungen waren nicht eindeutig.

Es wurden auch Komplexe wie $[\mathbf{2}(\text{CuCN})_2]$, $[\mathbf{2}(\text{CuI})_2]$ oder $[\mathbf{2}(\text{CuBr})_2]$ mit Oxidationsmitteln umgesetzt, um zu einem Polymer zu gelangen. So wurde der Komplex $[\mathbf{2}(\text{CuCN})_2]$ mit Silberhexafluorophosphat in Dichlormethan bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind drei schwach ausgeprägte tieffeldverschobene Signale im Bereich der Methylprotonen zu sehen, im aromatischen Bereich sind wahrscheinlich aufgrund der schlechten Löslichkeit keine Signale zu sehen. Im ESI^+ -Spektrum ist außer den Signalen des Liganden auch ein Peak bei 1417.02 u mit der Intensität von 57.54 % detektierbar, dieser könnte der Spezies $2[\text{ttmgf}+\text{CuCN}+\text{H}]^+$ entsprechen. Dies könnte ein Fragment eines Oligomers bzw. Polymers sein. Um dies eindeutig bestätigen zu können, sollten für

Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden. Dies ist jedoch trotz mehrmaliger Versuche nicht gelungen. Ähnlich verlief die Reaktion von $[2(\text{CuBr})_2]$ mit Silbertetrafluoroborat, wobei das elementare Silber als grauer Feststoff ausfiel.

Der Komplex $[2(\text{CuI})_2]$ wurde mit Iod in Dichlormethan umgesetzt. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum sind Signale bei 809.30203 u für $[\text{ttmgf}+\text{CuI}+\text{H}]^+$ und bei 936.20681 u für $[\text{ttmgf}+\text{CuI}+\text{I}+\text{H}]^+$ detektierbar, im HR-ESI-Spektrum wurde das Triiodid-Anion bei 380.71374 u gemessen. Außerdem wurde der Komplex $[2(\text{CuI})_2]$ in situ hergestellt und gleich mit Iod oxidiert. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelgrün und es fällt ein schwerlöslicher Niederschlag aus. Die dunkelgrüne Farbe spricht für die Oxidation des Liganden. Im ESI⁻-Spektrum ist das Triiodid-Anion detektierbar (381.0 u, 5.85 %). Im ¹H-NMR-Spektrum des Filtrats erscheinen mehrere Signale im Bereich der Methylprotonen, die Signale der Ringprotonen sind wahrscheinlich wegen der Schwerlöslichkeit des Produkts nicht detektierbar. Die Reaktion wurde auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt: zuerst sollte der Ligand mit Iod oxidiert und anschließend in situ mit CuI umgesetzt werden. Hier fiel ein olivgrüner schwerlöslicher Feststoff aus. In ESI⁻-Spektren ist hier anstelle des Triiodid-Anions ein Iodid-Anion detektierbar. In ESI⁺-Spektren des Niederschlags sieht man eine mit CuI komplexierte Spezies, bei dem Filtrat noch zusätzlich die iodierte Spezies des Liganden $[\text{ttmgf}+\text{I}+\text{H}^+]$. Dies könnte für eine mögliche Oxidation des Liganden sprechen, aber auch auf eine Iodierung des aromatischen Systems des Liganden hindeuten. Daraus lässt sich deswegen keine eindeutige Aussage treffen. Es ist nicht gelungen, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten, die Elementaranalysenwerte deuteten leider auch darauf hin, dass kein reines Produkt erhalten werden konnte.

Zusätzlich zu den Versuchen, das Polymer durch die Oxidation der Komplexe herzustellen, wurde eine andere Route ausprobiert. Der Ligand wurde dafür mit Cu(I)-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen wie Hexafluorophosphat und Tetrafluoroborat umgesetzt. Es wäre denkbar, dass der neutrale Ligand über die Kupferzentren verknüpft wird und so eine Kette bilden könnte. Die Reaktionsmischungen färbten sich ebenfalls grün, in den Massenspektren wurden Fragmente des komplexierten Liganden detektiert. Ein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein von Ketten durch die Röntgenstrukturanalyse ist leider nicht gelungen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es durchaus Hinweise für die Umsetzung zum gewünschten Produkt gibt. Allerdings gelang es leider nicht, einen endgültigen Beweis dafür z.B durch die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Auch die Untersuchung mittels der C,H,N-Elementaranalyse brachte leider keine eindeutigen Ergebnisse.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zwei neuen Guanidinylliganden 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)phenazin (**1**) und 2,3,6,7-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinyl)fluoren (**2**) synthetisiert und vollständig charakterisiert. Beide Liganden wurden bezüglich ihrer basischen und optischen Eigenschaften und des Redoxverhaltens untersucht. Außerdem wurden die Liganden mit verschiedenen Metallsalzen zu Cu(I)-, Ag(I)- und Zn(II)-Komplexen umgesetzt.

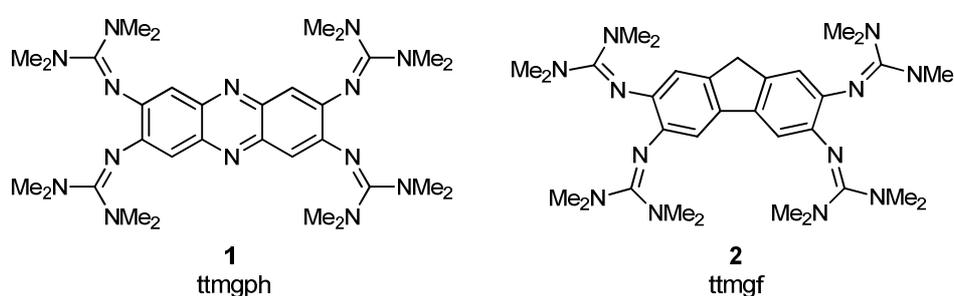


Abbildung 104: Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten neuen GFA-4-Verbindungen.

Beide Liganden wurden ausgehend von der entsprechenden Tetraaminoverbindung durch Umsetzung mit dem zuvor aktivierten Harnstoffderivat *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff synthetisiert. Es handelt sich um starke Stickstoffbasen, deren $pK(\text{BH}^+)$ -Werte (21.8 für **1** und 23.7 für **2** in CH_3CN) mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen bestimmt wurden. Das Redoxverhalten wurde mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Die erste Oxidation bezogen auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ erfolgt bei -0.14 V für **1** und bei -0.46 V für **2**. Insgesamt zeigen beide Liganden ein irreversibles Redoxverhalten.

Mit Hilfe von DFT-Methoden wurden die Grenzorbitale beider Liganden, Phenazin und Fluoren dargestellt. Dabei zeigte sich, dass das Einführen der vier Guanidinyllgruppen die Energien des HOMOs und LUMOs erhöhen, was im Einklang mit den CV-Experimenten steht. Dagegen wird der Energieabstand zwischen den Grenzorbitalen, die HOMO-LUMO-Lücke, durch die Guanidinyllgruppen deutlich verringert (bei **1** von 3.66 eV auf 3.24 eV, bei **2** von 4.99 eV auf 4.13 eV).

Es wurden ebenfalls die optischen Eigenschaften der beiden Liganden untersucht, wobei diese Fluoreszenz zeigen. Die Quantenausbeute des Liganden **1** wurde in Diethylether (0.39) und Wasser (0.02) bestimmt, die Quantenausbeute von **2** liegt in Acetonitril und Diethylether unter 0.01.

Die Tetrakisguanidinylliganden sind gute σ - und π -Donoren und eignen sich gut für die Synthese zweikerniger Komplexe. So wurden beide Liganden mit Kupfer(I)cyanid und Kupfer(I)halogeniden zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt. Im Zuge der Koordination wird Elektronendichte vom Liganden abgezogen und diese Komplexe werden im CV-Experiment wie erwartet bei einem höheren Potential oxidiert. Die Banden in den Absorptionsspektren sind bei Komplexen mit beiden Liganden rotverschoben, wobei bei Komplexen mit **1** eine Schwingungsprogression zu sehen ist. Die Koordination von Cu(I) an die Liganden hat entscheidende Auswirkung auf die Fluoreszenz, die Intensität des Emissionssignals sinkt drastisch, sodass man von einer Fluoreszenzlöschung sprechen kann.

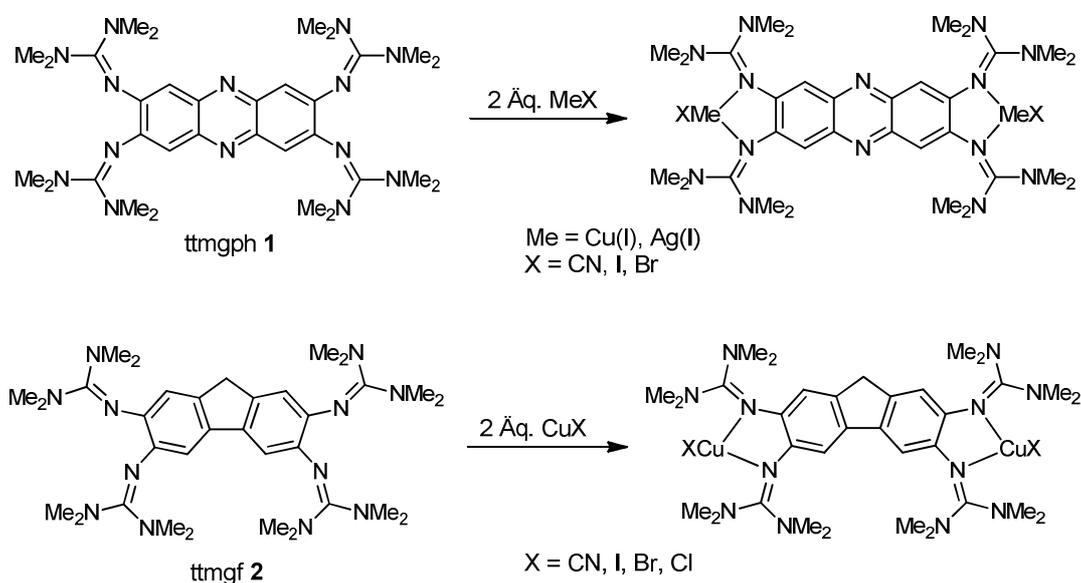


Abbildung 105: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten zweikernigen Cu(I)- und Ag(I)-Komplexe der neuen Liganden.

Außerdem wurde der Ligand **1** mit Silbercyanid umgesetzt. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften zeigt, dass die Fluoreszenz dieser Verbindung durch Silber(I) im Gegensatz zu Kupfer(I) nicht gelöscht wird.

Der Ligand **1** wurde außerdem mit Zn(II)-Salzen, die starke Lewis-Säuren sind, umgesetzt. Wird ZnCl₂ eingesetzt, so ist die Wahl des Lösungsmittels für das entstehende Produkt entscheidend. In Acetonitril wird vergleichbar den Umsetzungen mit Cu(I)- bzw Ag(I)-Salzen ein zweikerniger Komplex [**1**(ZnCl₂)₂] erhalten. Wird dagegen die Umsetzung in Dichlormethan durchgeführt, so wird eine zusätzliche Koordination einer weiteren ZnCl₂-Einheit am Stickstoffatom des Phenazinsystems und damit eine Verbrückung des zweikernigen Komplexes zu [**1**₂(ZnCl₂)₅] beobachtet (Abbildung 106). Dies wird durch die entsprechende Molekülstruktur bestätigt.

Wird dieser verbrückte Komplex in Acetonitril gelöst, einem im Gegensatz zu Dichlormethan koordinierenden Lösungsmittel, so verdrängen die Lösungsmittelmoleküle die zusätzliche

ZnCl₂-Einheit und mit der Zeit liegt in Lösung der zweikernige Komplex [1(ZnCl₂)₂] vor. Dies

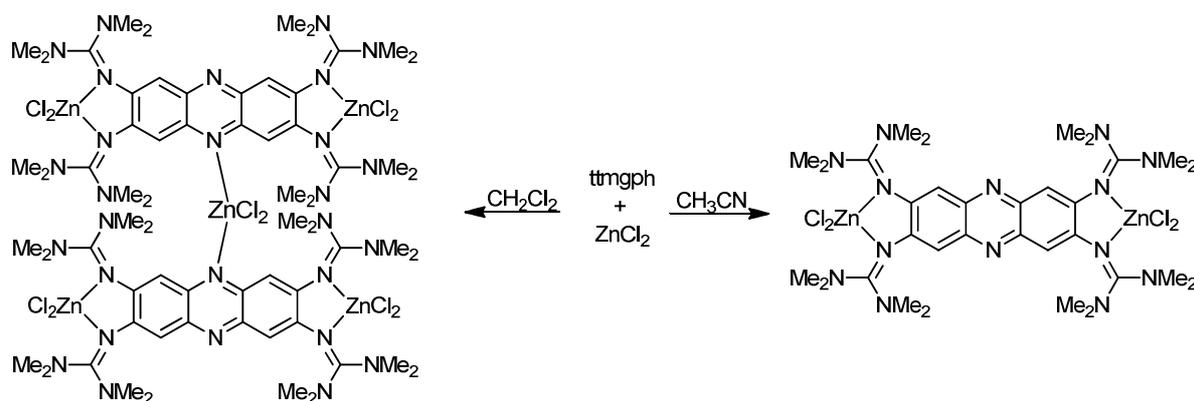


Abbildung 106: Synthese der Zinkchloridkomplexe von **1** kontrolliert durch Lösungsmittelwahl.

wird in UV-Vis-Experimenten beobachtet und auch durch NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Absorptionsspektren in Tetrahydrofuran, einem anderen koordinierenden Lösungsmittel, bestätigten dies ebenfalls.

Die Reaktionen von Zinkbromid in Acetonitril und Dichlormethan weisen ein ähnliches Verhalten auf, während die deutlich schwächere Lewis-Säure Dimethylzink auch in Dichlormethan nicht fähig ist, an den Phenazinring zu koordinieren, dies wurde sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Rechnungen bestätigt. Ferner konnte Zinkchlorid auch den synthetisierten Komplex [1(CuCN)₂] verbrücken, mittels UV-Vis-Spektroskopie konnten die zusätzlichen längerwelligeren Banden verglichen mit [1₂(ZnCl₂)₅] beobachtet werden.

Außerdem konnte die Umsetzung des zweikernigen Komplexes durch Zusatz von Zinkchlorid in Schritten von 0.2 Äquivalenten zum verbrückten Komplex mittels UV-Vis-Spektroskopie beobachtet werden. In diesen Spektren wurde das unterschiedliche Verhältnis der neu entstandenen Banden bei 543 und 581 nm beobachtet (Abbildung 107). Würden sie zu einer Verbindung gehören, würde das Verhältnis dieser zwei Banden konzentrationsunabhängig sein. Dies liefert einen eindeutigen Hinweis auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes mehrerer Spezies in Lösung. Bei einem Überschuss an Zinkchlorid wäre eine weitere Verknüpfung zu oligomeren Ketten der Zusammensetzung [1_n(ZnCl₂)_{3n}] denkbar.

Das Fluoreszenzverhalten der Zn(II)-Komplexen wurde ebenfalls untersucht, die Fluoreszenz bleibt durch die Koordination von Zn(II) erhalten. So emittiert der zweikernige Komplex [1(ZnCl₂)₂] bei 506 bzw. 512 nm in Acetonitril bzw. Dichlormethan, beim verbrückten Komplex [1₂(ZnCl₂)₅] wurde zu der Emission bei 506 nm zusätzlich eine weitere Emission bei 602 nm beobachtet. Diese kann mit Wellenlängen von 543 und 581 nm angeregt werden, wobei mit $\lambda_{\text{anr}} = 581 \text{ nm}$ das Signal maximal wird. Dies weist darauf hin, dass die

Absorptionsbande bei 581 nm und die Emission bei 602 nm von einer Spezies hervorgerufen werden.

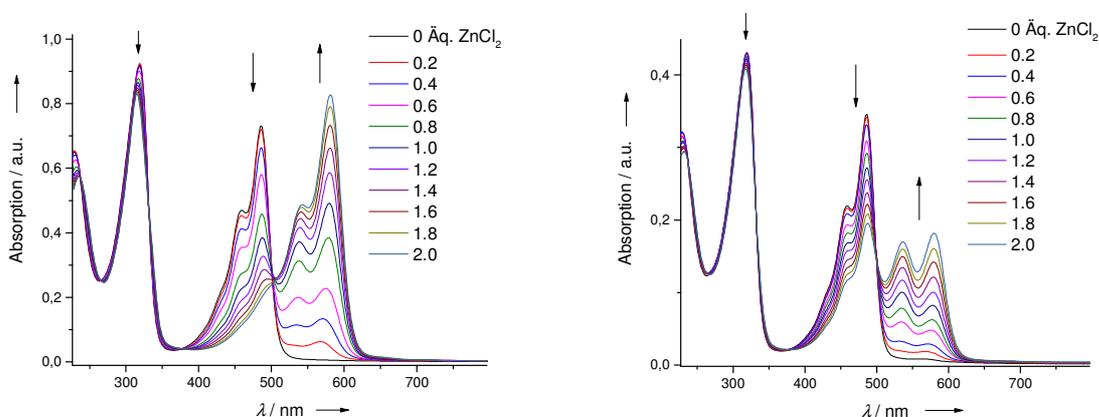


Abbildung 107: UV-Vis-Titrations von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ mit ZnCl_2 (bis zu 2 Äq.) in Dichlormethan bei verschiedenen Anfangskonzentrationen (links: $c_0 = 1.2811 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, rechts: $c_0 = 0.6405 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$).

Obwohl die NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine eindeutigen Hinweise auf das Vorliegen eines Gleichgewichts liefern, so wird aus der Gesamtheit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren angenommen, dass das folgende Gleichgewicht in Dichlormethan vorliegen könnte:



Sollte dieses Gleichgewicht in Lösung vorliegen, könnten die Banden im UV-Vis-Spektrum folgendermaßen erklärt werden. Die Bande bei 486/459 nm stammt von $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$, was aufgrund des entsprechenden synthetisierten und vollständig charakterisierten zweikernigen Komplexes sicher zugewiesen werden kann. Die neue Bande bei 581 nm könnte von dem verbrückten Komplex $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ stammen, diese führt zum Emissionsmaximum bei 602 nm. Die weitere Bande bei 543 nm könnte eventuell von einem Oligomer stammen, ob dieses ein über zwei ZnCl_2 -Einheiten verbrücktes „Trimer“ oder doch eine längere Kette ist, bleibt an dieser Stelle noch ungeklärt.

Es wurden auch quantenchemische Untersuchungen und TD-DFT-Rechnungen zum Liganden **1** und seinen Zinkchloridkomplexen durchgeführt. Diese zeigen eine Rotverschiebung des energetisch niedrigsten Übergangs vom freien Liganden über den zweikernigen Komplex zu $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ und stehen somit mit den experimentellen Daten im Einklang. Dabei sind bei diesem Übergang im Falle des Liganden und $[1(\text{ZnCl}_2)_2]$ beinahe nur HOMO und LUMO beteiligt, während bei $[1_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ mehrere Orbitale mit Einbeziehung der beiden Phenazinsysteme beteiligt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue GFA-4-Liganden **1** und **2** synthetisiert und ihre basischen, optischen und redoxaktiven Eigenschaften untersucht. Diese Liganden wurden mit Kupfer(I)salzen zu zweikernigen Komplexen umgesetzt, wobei **1** noch mit Silber(I)cyanid umgesetzt wurde. Außerdem gelang mit **1** und Zinkchlorid die Synthese sowohl eines zweikernigen Komplexes als auch von $[\mathbf{1}_2(\text{ZnCl}_2)_5]$, wobei eine zusätzliche Koordination von Zink an das Stickstoffatom des Phenazinsystems möglich ist. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Komplexe zeigte, dass lediglich die Koordination von Kupfer zur Fluoreszenzlöschung führt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

¹H-NMR Spektren wurden an einem Bruker Avance DPX (200.13 MHz), einem Bruker Avance II 400 (399.89 MHz) und einem Bruker Avance III 600 (600.13 MHz) gemessen. Die Spektren wurden auf das entsprechende Lösungsmittel als interner Standard relativ zum externen Standard TMS kalibriert. Die chemischen Verschiebungen δ sind in parts per million (ppm) angegeben. Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, br s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multipllett, sh = Signalhaufen. Die entsprechenden Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Referenz von CD₃CN: δ = 1.94 ppm, CD₂Cl₂: δ = 5.31 ppm.

¹³C-NMR Spektren wurden an einem Bruker Avance III 600 (150.92 MHz) und einem Bruker Avance II 400 (100.56 MHz) gemessen. Die Spektren sind ¹H-breitbandentkoppelt und wurden auf das entsprechende Lösungsmittel als interner Standard kalibriert. Zur Zuordnung der Signale wurden DEPT-135-Spektren und heteronukleare 2D-NMR-Experimente (HSQC und HMBC) verwendet. Referenz von CD₃CN: δ = 1.32 bzw. 118.26 ppm, CD₂Cl₂: δ = 53.80 ppm.

Massenspektren: die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in den MS-Laboren der Anorganisch- und Organisch-Chemischen Institute der Universität Heidelberg. ESI-Spektren wurden auf einem Bruker ApexQe FT-ICR, EI- und FAB-Spektren auf einem MAT 8230 (Matrix = Nitrobenzylalkohol (NBA)) aufgenommen. HR-Massenspektren wurden auf einem Jeol JMS-700 gemessen.

UV-Vis-Spektren wurden als Lösungen der angegebenen Lösungsmittel mit einem Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR-Spektrometer aufgenommen.

Fluoreszenzspektren wurden als Lösungen der angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Die Messung der Spektren erfolgte auf einem Varian Cary-Eclipse Fluoreszenzspektrometer.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät BioRad Merlin Excalibur FT 3000 aufgenommen. Die Substanzen wurden als CsI-Presslinge vermessen. Bedeutung der Abkürzungen: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

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

Zyklovoltammetrie: elektrochemische Messungen wurden mit einem EG&G Princeton 273 Potentiostaten durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde eine Platinelektrode, als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (3 M KCl-Lösung) bzw. Platinelektrode verwendet. Die Messungen erfolgten in CH₂Cl₂ mit dem Leitsalz [*n*-Bu₄N](PF₆) und der Konzentration 0.1 mol l⁻¹, wobei die Messdaten auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc⁺) referenziert wurden.

Kristallstrukturen wurden auf einem Bruker ACS Smart 1000 CCD Diffraktometer mit einer MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) vermessen. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F². Die Berechnungen erfolgen mit den Programmen SHELXL-97¹⁴¹ und SHELXS-97¹⁴². Die graphische Bearbeitung der Strukturdaten während der Verfeinerung wurde mit XPMA durchgeführt. Zur Auswertung und graphischen Darstellung der Kristallstrukturdaten wurden die Programme Mercury und Diamond eingesetzt.

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

DFT-Rechnungen wurden standardmäßig mit Hilfe des Programms Gaussian 09¹⁴³ auf einem Linux basierten Cluster durchgeführt. Als Funktional wurde B3LYP^{144,145,146,147} verwendet, dieses wurde in Kombination mit dem Pople-Basisatz 6-311G^{**148} verwendet. Für die Berechnung der Absorptionsspektren von ttmgph **1**, [**1**(ZnCl₂)₂] und [**1**₂(ZnCl₂)₅] wurden die Energien und Übergangsmomente der angeregten Zustände mit dem Programmpaket Turbomole¹⁴⁹ mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen¹⁵⁰ mit den Funktionalen B3LYP und BP86¹⁵¹ und dem Basisatz def2-SV(P)¹⁵² berechnet. Für die freie Reaktionsenthalpie wurden die Strukturen mit Funktionalen BP86 und B3LYP optimiert und die thermodynamischen Beträge aus je BP86-Rechnungen entnommen. Die HOMO-LUMO-Lücke des Liganden wurde mit B3LYP/6-311G^{**} und B3LYP/ def2-SV(P) berechnet.

Reagenzien und Lösungsmittel: alle Reaktionen wurden nach Standard-Schlenk-Methoden und unter einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden von der Chemikalienausgabe des Chemischen

Instituts der Universität Heidelberg oder vom Hersteller direkt bezogen. Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung entgast und unter Argon-Atmosphäre sowie über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden ebenfalls unter Argon-Atmosphäre und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert.

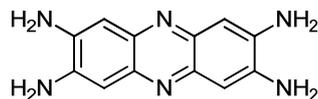
Folgende Chemikalien wurden direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigung in den Reaktionen eingesetzt:

Acetonitril, wasserfrei, 99.9 %	Acros
Dimethylzink in Toluol (1.2 M)	Acros Organics
Chloroform, wasserfrei, 99 %	Sigma-Aldrich
Fluoreszein, 99 %	Acros Organics
Kupfer(I)bromid, 99.8 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(I)chlorid, 97 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(I)cyanid, 99 %	Strem
Kupfer(I)iodide, >99.9 %	Strem
Methyliodid, 99.5 %	Sigma-Aldrich
Oxalychlorid, 98 %	Sigma-Aldrich
Silber(I)cyanid, >99 %	Strem
Silber(I)hexafluorophosphat	Strem
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff, 99 %	Sigma-Aldrich
Triethylamin, 99.5 %	Sigma-Aldrich
1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid	Sigma-Aldrich
Zinn(II)chlorid, wasserfrei, 98 %	Strem
Zink(II)chlorid, wasserfrei	Acros Organics
Zink(II)chlorid, 2 M Lösung in 2-MeTHF	Acros Organics
Zink(II)bromid, wasserfrei	Strem

5.2 Synthese der Liganden

5.2.1 Synthese der Ligandenvorstufen

5.2.1.1 Synthese von 2,3,7,8-Tetraaminophenazin



Ansatz

1.338 g (4.712 mmol)	1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid
3.091 g (37.69 mmol)	Natriumacetat
30 ml	H ₂ O _{dest.}

Durchführung

In einem Dreihalskolben werden 1.338 g (4.712 mmol) 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid in 30 ml destilliertem Wasser gelöst und 3.091 g (37.69 mmol) Natriumacetat dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt, wobei Druckluft durch die Lösung durchgeleitet wird. Die Reaktionsmischung wird nach 5 h abgekühlt, dabei fällt ein dunkelvioletter Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit etwas Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 89 % (0.733 g, 2.097 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO):

δ = 6.78 ppm (s, 4 H, H_{ar.}), 5.47 ppm (s, 8 H, NH₂).

Massenspektrum (ESI⁺):

m/z = 241.4 u ([M+H]⁺, 100 %).

Elementaranalyse (2TAPh·3HCl, C₂₄H₂₇Cl₃N₁₂):

ber.: C: 48.86 %; H: 4.61 %; N: 28.49 %.

gef.: C: 48.27 %; H: 4.63 %; N: 27.71 %.

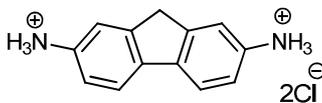
UV-Vis (H₂O, c = 1.76·10⁻⁵ mol/l, d = 0.5 cm):

λ(ε, in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 261 nm (4.86·10⁴), ca. 275 nm (3.92·10⁴) Schulter, ca. 470 nm (1.86·10⁴) Schulter, 519 nm (2.78·10⁴).

Fluoreszenz (H₂O, $\lambda_{\text{anr}} = 468 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 564 \text{ nm}$.

5.2.1.2 Synthese von 2,7-Diaminofluoren Dihydrochlorid



Ansatz

2.000 g (7.806 mmol)	2,7-Dinitrofluoren
14.11 g (74.40 mmol)	SnCl ₂
30 ml	HCl _{konz.}
48 ml	Ethanol

Durchführung

In einem Zweihalskolben werden 14.11 g (74.40 mmol) SnCl₂ vorgelegt und unter Rühren in 48 ml Ethanol suspendiert. 2.000 g (7.806 mmol) 2,7-Dinitrofluoren werden hinzugegeben. 30 ml HCl_{konz.} werden langsam zugegeben und die Suspension 4 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein gelblich weißer Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, mit HCl_{konz.} gewaschen (3 x 10 ml) und ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO):

δ = 7.92 ppm (d, 2 H, ¹J = 8.2 Hz, H_{4/5}), 7.47 ppm (s, 2 H, H_{1/8}), 7.28 ppm (d, 2 H, ¹J = 8.2 Hz, H_{3/6}), 4.00 ppm (s, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (150 MHz, d₆-DMSO): DEPT-135

δ = 121.95 ppm (C_{4/5}), 121.08 ppm (C_{1/8}), 120.02 ppm (C_{3/6}), 36.36 ppm (CH₂).

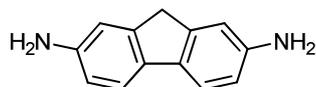
Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 196.5 u ([M]⁺, 100 %).

Massenspektrum (ESI⁺):

m/z = 197.2 u ([M+H]⁺, 100 %).

5.2.1.3 Darstellung von 2,7-Diaminofluoren



Ansatz

Ansatz zuvor
ca. 400 ml

2,7-Diaminofluoren Dihydrochlorid
gesättigte NaHCO₃-Lösung

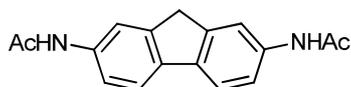
Durchführung

Eine gesättigte NaHCO₃-Lösung wird in einem Becherglas hergestellt. Das zuvor hergestellte 2,7-Diaminofluoren Dihydrochlorid wird in einem Einhalskolben vorgelegt und in H₂O_{dest.} gelöst. Unter Rühren wird die NaHCO₃-Lösung langsam unter starker Gasentwicklung hinzugegeben, bis pH = 8 erreicht ist. Der gelbe Niederschlag von 2,7-Diaminofluoren wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und weiter umgesetzt.

¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO):

δ = 7.25 ppm (d, 2 H, ¹J = 8.0 Hz, H_{4/5}), 6.68 ppm (s, 2 H, H_{1/8}), 6.49 ppm (d, 2 H, ¹J = 8.0 Hz, H_{3/6}), 4.87 ppm (br s, 4 H, NH₂), 3.57 ppm (s, 2 H, CH₂).

5.2.1.4 Darstellung von 2,7-Diacetamidofluoren



Ansatz

1.532 g (7.806 mmol)	2,7-Diaminofluoren
135 ml	Eisessig
45 ml	Essigsäureanhydrid

Durchführung

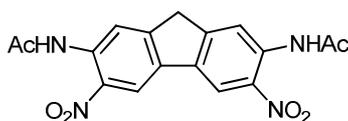
1.532 g (7.806 mmol) 2,7-Diaminofluoren werden in einem Zweihalskolben vorgelegt und unter Rühren in 135 ml Eisessig suspendiert. 45 ml Essigsäureanhydrid werden hinzugegeben und eine Argon-Atmosphäre eingestellt. Die Reaktionsmischung wird bei 140 °C für 30 min unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und auf Eis gegeben. Der milchig weiße, sehr feine Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 75 % bezogen auf 2,7-Dinitrofluoren.

¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO):

δ = 9.94 ppm (s, 2 H, NH), 7.86 ppm (s, 2 H, H_{1/8}), 7.68 ppm (d, 2 H, ¹J = 8.2 Hz, H_{3/6}), 7.48 ppm (d, 2 H, ¹J = 8.2 Hz, H_{4/5}), 3.85 ppm (s, 2 H, CH₂), 2.06 ppm (s, 6 H, CH₃).

5.2.1.5 Nitrierung von 2,7-Diacetamidofluoren



Ansatz

1.703 g (6.073 mmol)	2,7-Diacetamidofluoren
35 ml	Eisessig
17.5 ml	HNO _{3,rauch.}
90 ml	Dichlormethan

Durchführung

1.703 g (6.073 mmol) 2,7-Diacetamidofluoren werden in einem mit Thermometer versehenen 250 ml Dreihalskolben vorgelegt und in 40 ml Dichlormethan suspendiert. 35 ml Essigsäure werden unter Rühren hinzugegeben und die Mischung wird auf -10 °C gekühlt. 17.5 ml HNO_{3,rauch.} werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, auf -10 °C vorgekühlt und anschließend langsam zugetropft, sodass die Temperatur nicht über -5 °C steigt. Die Reaktionsmischung ändert ihre Farbe zuerst von weiß nach tiefgrün, nach vollständiger Zugabe der HNO₃/Dichlormethan-Lösung entfärbt sie sich langsam und ein oranger Niederschlag entsteht. Es wird anschließend noch weitere 10 min gerührt und dann auf Eis gegeben. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit etwas destilliertem Wasser gewaschen.

Ausbeute: 67 %

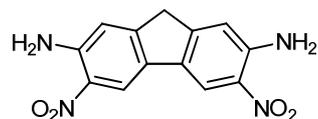
¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO):

δ = 10.30 ppm (s, 2 H, NH), 8.73 ppm (s, 2 H, H_{4/5}), 7.89 ppm (s, 2 H, H_{1/8}), 4.21 ppm (s, 2 H, CH₂), 2.11 ppm (s, 6 H, CH₃).

Massenspektrum (EI⁺):

m/z = 279.1 u ([Edukt-H]⁺, 100 %), 370.1 u ([M]⁺, 52 %).

5.2.1.6 Darstellung von 3,6-Dinitro-2,7-Diaminofluoren



Ansatz

0.500 g (1.351 mmol)	3,6-Dinitro-2,7-diacetamidofluoren
150 ml	Aceton
30 ml	HCl _{konz.}

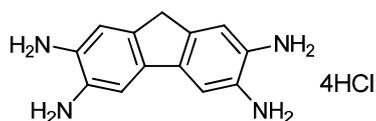
Durchführung

0.500 g (1.351 mmol) 3,6-Dinitro-2,7-diacetamidofluoren werden in einem Zweihalskolben vorgelegt und in 150 ml Aceton suspendiert. Die orange Mischung wird mit 30 ml HCl_{konz.} versetzt und unter Rühren und Argon-Atmosphäre bei 75 °C für 7 h erhitzt. Hierbei ändert sich die Farbe von orange nach dunkelrot. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben, der dunkelrote, sehr feine Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 %

¹H-NMR (200 MHz, d₆-DMSO):

δ = 8.41 ppm (s, 2 H, H_{4/5}), 7.54 ppm (br s, 4 H, NH₂), 7.09 ppm (s, 2 H, H_{1/8}), 3.96 ppm (s, 2 H, CH₂).

5.2.1.7 Reduktion zum 2,3,6,7-Tetraaminofluoren Tetrahydrochlorid**Ansatz**

0.148 g (0.516 mmol)	3,6-Dinitro-2,7-diaminofluoren
1.041 g (5.491 mmol)	SnCl ₂
15 ml	Ethanol
4.5 ml	HCl _{konz.}

Durchführung

0.148 g (0.516 mmol) 3,6-Dinitro-2,7-diaminofluoren werden in einem Zweihalskolben vorgelegt und in 15 ml Ethanol suspendiert. 4.5 ml HCl_{konz.} werden hinzugegeben und es wird für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Der leicht gelbliche Niederschlag wird abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure (3 x 4 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 58 %.

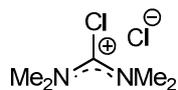
¹H-NMR (200 MHz, d₃-CD₃CN):

δ = 7.90 ppm (s, 2 H, H_{4/5}), 7.62 ppm (s, 2 H, H_{1/8}), 4.08 ppm (s, 2 H, CH₂).

Massenspektrum (HR-ESI):

m/z = 226.12128 u ([M]⁺, 100 %).

5.2.1.8 Aktivierung von Tetramethylharnstoff



Ansatz

1 Äq., 2.250 mmol (0.261 g, 0.270 ml)	1,1,3,3-Tetramethylharnstoff
5 Äq., 11.25 mmol (1.428 g, 0.965 ml)	Oxalylchlorid
5 ml	Chloroform

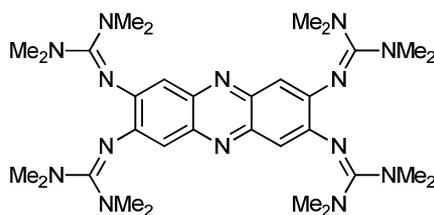
Durchführung

In einem Dreihalskolben werden 0.270 ml (2.250 mmol, 0.261 g) 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff in 5 ml trockenem Chloroform vorgelegt. Die Lösung wird tropfenweise mit 0.965 ml (11.25 mmol, 1.428 g) Oxalylchlorid versetzt, dabei färbt sie sich leicht gelb. Die Reaktionslösung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der hellbeige Feststoff wird mit trockenem Diethylether gewaschen (3 × 10 ml) und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (200 MHz, d₃-CD₃CN):

δ = 3.30 ppm (s, 12 H, Me),

5.2.2 Darstellung von ttmgph 1



Ansatz

1 Äq., 0.133 g (0.45 mmol)	2,3,7,8-Tetraaminphenazin·1.5HCl
5 Äq., 0.385 g (2.250 mmol)	2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiniumchlorid
12 Äq., 0.745 ml (5.400 mmol)	Triethylamin
15 ml	Acetonitril

Durchführung

0.133 g (0.45 mmol) 2,3,7,8-Tetraaminphenazin·1.5HCl werden in einem Schlenkcolben in 5 ml trockenem Acetonitril vorgelegt und mit 0.745 ml (5.400 mmol) Triethylamin versetzt. Zur Suspension wird eine Lösung aus 0.385 g (2.250 mmol) 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiniumchlorid in 10 ml Acetonitril bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C gebracht und 5.5 h bei dieser Temperatur gerührt, dabei bildet sich ein brauner Niederschlag. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der getrocknete, hellbraune Feststoff in 10 %iger Salzsäure gelöst und dann mit 25 %iger Natriumhydroxidlösung versetzt. Dabei fällt ein orangebrauner Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Das Rohprodukt wird in Chloroform aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird im Vakuum und in der Hitze getrocknet. Dunkelorange Kristalle werden aus Diethylether bei Raumtemperatur erhalten.

Ausbeute Rohprodukt: 0.199 - 0.227 g (0.314 - 0.359 mmol, 70 - 80 %).

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN):

δ = 6.78 ppm (s, 4 H, H_{ar.}), 2.72 ppm (s, 48 H, Me).

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN):

δ = 160.34 ppm (C_{guan}), 150.25 ppm (C_{q,ar}), 141.34 ppm (C_{q,ar}), 114.05 ppm (C_{ar-H_{ar.}}), 39.97 ppm (Me).

Massenspektrum (ESI⁺):

$m/z = 272.4$ u ($[M-2NMe_2]^{2+}$, 14.77 %), 317.3 u ($[M+2H]^{2+}$, 99.24 %), 633.3 u ($[M+H]^+$, 100.0 %).

Massenspektrum (FAB⁺):

$m/z = 633.5$ u ($[M+H]^+$).

Elementaranalyse (C₃₂H₅₂N₁₄):

ber.: C: 60.73 %; H: 8.28 %; N: 30.99 %.

gef.: C: 60.12 %; H: 7.63 %; N: 30.33 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 1.30·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 221 \text{ nm } (3.99 \cdot 10^4), 309 \text{ nm } (5.61 \cdot 10^4), 484 \text{ nm } (3.28 \cdot 10^4)$.

UV-Vis (Et₂O, c = 1.68·10⁻⁵ mol/l, d = 0.5 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 302 \text{ nm } (8.22 \cdot 10^4), \text{ ca. } 444 \text{ nm } (3.38 \cdot 10^4) \text{ Schulter}, 464 \text{ nm } (4.67 \cdot 10^4)$.

UV-Vis (H₂O, c = 1.150·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 229 \text{ nm } (5.74 \cdot 10^4), 300 \text{ nm } (5.62 \cdot 10^4), 432 \text{ nm } (2.09 \cdot 10^4), 484 \text{ nm } (1.70 \cdot 10^4)$.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 480 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ nm}$

Fluoreszenz (Et₂O, $\lambda_{\text{anr}} = 464 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$

Fluoreszenz (H₂O, $\lambda_{\text{anr}} = 484 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$

Quantenausbeute:

$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 0.02$

$\varphi(\text{Et}_2\text{O}) = 0.39$

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

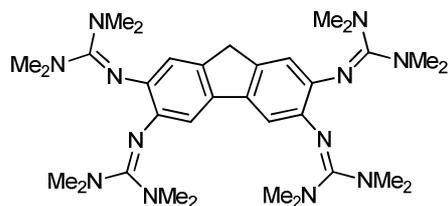
$\tilde{\nu}$ = 3042w, 3001w, 2991w, 2930m, 2884m, 2794w, 1571s, 1508m, 1478m, 1433s, 1422s, 1379s, 1358m, 1333m, 1314w, 1266m, 1234m, 1189s, 1142s, 1106w, 1060m, 1019s, 932w, 923w, 907m, 867m, 855m, 794w, 777m, 741m, 718m, 676w, 669w, 654w, 597m, 583m, 530w, 457w.

CV (CH_2Cl_2 , $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):

$E_{\text{ox}1} = -0.14 \text{ V}$, $E_{\text{ox}2} = -0.01 \text{ V}$, $E_{\text{ox}3} = 0.34 \text{ V}$, $E_{\text{ox}4} = 0.64 \text{ V}$, $E_{\text{ox}5} = 0.93 \text{ V}$;

$E_{\text{red}1} = -1.47 \text{ V}$, $E_{\text{red}2} = -0.38 \text{ V}$, $E_{\text{red}3} = -0.25 \text{ V}$, $E_{\text{red}4} = 0.13 \text{ V}$, $E_{\text{red}5} = \text{ca. } 0.24 \text{ V}$ (Schulter).

5.2.3 Darstellung von ttmgf 2



Ansatz

1 Äq., 0.102 g (0.450 mmol)	2,3,6,7-Tetraaminofluoren Tetrahydrochlorid
5 Äq., 0.385 g (2.250 mmol)	2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiniumchlorid
12 Äq., 0.546 g (5.400 mmol)	Triethylamin
10 ml	Acetonitril

Durchführung

0.102 g (0.450 mmol) 2,3,6,7-Tetraaminofluoren Tetrahydrochlorid werden in einem Schlenkkolben in 4 ml trockenem Acetonitril vorgelegt und mit 0.546 g (5.400 mmol) Triethylamin versetzt. Die Suspension wird auf 0 °C gekühlt und die Lösung aus 0.385 g (2.250 mmol) 2-Chloro-1,1,3,3-tetramethylformamidiniumchlorid in 6 ml Acetonitril werden hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt, dabei bildet sich ein brauner Niederschlag. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der getrocknete, hellbraune Feststoff in 10 %iger Salzsäure gelöst und dann mit 25 %iger Natriumhydroxidlösung versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (4 × 15 ml) und die vereinigten organischen Phasen mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, das gelbliche Rohprodukt wird durch Sublimation gereinigt und das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: Rohprodukt 0.162 g (0.261 mmol, 58 %).

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.63 ppm (s, 2 H, H₄), 6.51 ppm (s, 2 H, H₁), 3.55 ppm (s, 2 H, CH₂), 2.64 ppm (s, 58 H, Me).

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

δ = 159.01 ppm (C_{guan}), 143.88 ppm (C_{q,2/3}), 143.13 ppm (C_{q,2/3}), 136.47 ppm (C_{q,ar}), 136.30 ppm (C_{q,ar}), 118.57 ppm (C₁), 111.98 ppm (C₄), 36.32 ppm (CH₂), 39.76 ppm (Me).

Massenspektrum (HR-ESI):

$m/z = 310.23695$ u ($[M+2H]^{2+}$, 32.0 %), 619.46635 u ($[M+H]^+$, 100%), 1237.92446 u ($[2M+H]^+$, 4.90 %).

Elementaranalyse (C₃₃H₅₄N₁₂):

ber.: C: 64.05 %; H: 8.79 %; N: 27.16 %.

gef.: C: 63.57 %; H: 8.89 %; N: 26.25 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 1.03·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 226 \text{ nm } (3.99 \cdot 10^4)$, ca. $269 \text{ nm } (2.55 \cdot 10^4)$ Schulter, $319 \text{ nm } (1.53 \cdot 10^4)$, $371 \text{ nm } (2.43 \cdot 10^4)$.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 342 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$

IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):

$\tilde{\nu} = 2999\text{w}, 2924\text{m}, 2886\text{m}, 2803\text{w}, 1585\text{s}, 1497\text{m}, 1476\text{w}, 1460\text{m}, 1437\text{w}, 1423\text{m}, 1406\text{w}, 1371\text{s}, 1333\text{w}, 1325\text{w}, 1277\text{m}, 1261\text{m}, 1233\text{m}, 1215\text{m}, 1190\text{w}, 1173\text{w}, 1165\text{m}, 1138\text{s}, 1107\text{w}, 1092\text{w}, 1063\text{m}, 1018\text{s}, 1001\text{s}, 955\text{w}, 939\text{w}, 920\text{m}, 858\text{m}, 833\text{w}, 800\text{m}, 789\text{m}, 735\text{w}, 719\text{w}, 671\text{w}, 637\text{m}, 579\text{w}, 505\text{w}.$

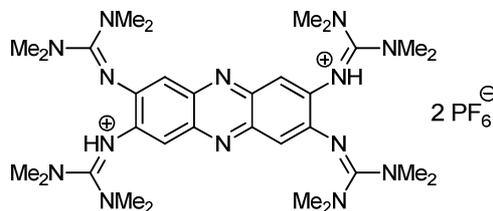
CV (CH₂Cl₂, [(*n*-Bu)₄N][PF₆], Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):

$E_{\text{ox1}} = -0.46 \text{ V}, E_{\text{ox2}} = 0.25 \text{ V}, E_{\text{ox3}} = 0.54 \text{ V};$

$E_{\text{red1}} = -1.61 \text{ V}, E_{\text{red2}} = -0.65 \text{ V}, E_{\text{red3}} = 0.39 \text{ V}.$

5.3 Protonierungsreaktionen

5.3.1 $[1H_2](PF_6)_2$



Ansatz

0.050 g (0.079 mmol)	ttmgph 1
0.026 g (0.158 mmol)	NH_4PF_6
5 ml	Acetonitril

Durchführung

0.050 g (1 Äq., 0.079 mmol) **1** werden in einem Schlenkkolben in 5 ml Acetonitril bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.026 g (2 Äq., 0.158 mmol) NH_4PF_6 dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird in Acetonitril gelöst und Aktivkohle dazugegeben. Nach 10 min wird Aktivkohle abfiltriert und das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether (3 x 2 ml) gewaschen, im Vakuum getrocknet und charakterisiert.

Rohprodukt: 0.055 g (0.059 mmol, 74 %).

1H -NMR (200 MHz, CD_3CN):

δ = 6.99 ppm (s, 4 H, H_{ar}), 2.95 ppm (s, 48 H, Me).

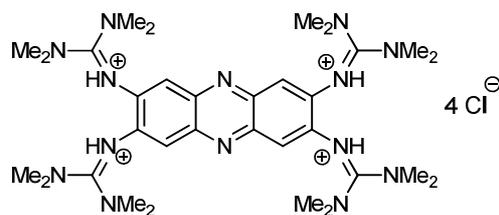
Massenspektrum (ESI⁺):

m/z = 317.2 u ($[ttmgph+2H]^{2+}$, 100.0 %), 633.3 u ($[ttmgph+H]^+$, 74.11 %), 779.2 u ($[ttmgph+2H+PF_6]^+$, 11.0 %).

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

$\tilde{\nu}$ = 3448w, 3240w, 2953w, 2925w, 2855w, 1633m, 1570m, 1560m, 1541m, 1457w, 1420w, 1399w, 1389m, 1239w, 1155w, 1034w, 1016m, 899w, 842s, 606w, 558s, 503w.

5.3.2 [1H₄]Cl₄



Ansatz

0.069 g (0.110 mmol)	ttmgph 1
0.4 ml	HCl in Ethanol (1.25 M)
5 ml	Diethylether

Durchführung

0.069 g (0.110 mmol) **1** werden in einem Schlenkkolben in 5 ml Diethylether bei Raumtemperatur vorgelegt und HCl in Ethanol (0.4 ml, 1.25 M) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min gerührt und ein brauner Feststoff fällt aus. Dieser wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und charakterisiert.

Rohprodukt: 0.070 g (0.090 mmol, 82 %).

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN):

δ = 11.50 ppm (s, 2 H, N_{imin}-H), 7.40 ppm (s, 4 H, H_{ar}), 3.01 ppm (s, 48 H, Me).

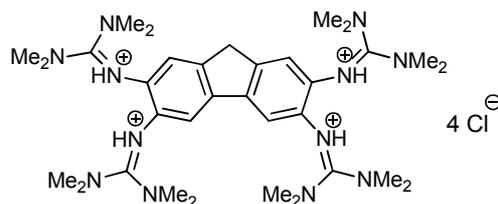
Massenspektrum (HR-ESI⁺):

m/z = 211.82396 ([ttmgph+3H]³⁺, 2.4 %), 317.23223 u ([ttmgph+2H]²⁺, 68.2 %), 633.45717 u ([ttmgph+H]⁺, 100.0 %).

UV-Vis (CH₃CN): qualitativ

λ = ca. 221 nm Schulter, ca. 288 nm (Schulter), 304 nm, ca. 314 nm (Schulter), 422 nm, ca. 434 nm (Schulter), 474 nm.

5.3.3 [2H₄]Cl₄



Ansatz

0.068 g (0.110 mmol)	ttmgf 2
0.4 ml	HCl in Ethanol (1.25 M)
5 ml	Diethylether

Durchführung

0.068 g (0.110 mmol) **2** werden in einem Schlenkcolben in 5 ml Diethylether bei Raumtemperatur vorgelegt und HCl in Ethanol (0.4 ml, 1.25 M) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min gerührt und ein hellbeiger Feststoff fällt aus. Dieser wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen (2 x 5 ml), im Vakuum getrocknet und charakterisiert.
 Rohprodukt: 0.065 g (0.086 mmol, 78 %).

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN):

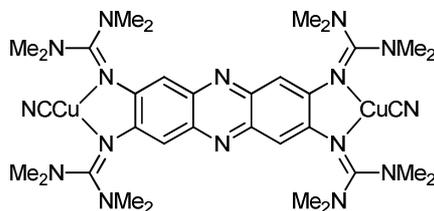
δ = 11.20 ppm (sh, 4 H, N_{imin}-H), 7.60 ppm (s, 2 H, H_{ar}), 7.16 ppm (s, 2 H, H_{ar}), 3.98 ppm (s, 2 H, CH₂), 3.04 ppm (s, 48 H, Me).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

m/z = 207.16043 u ([ttmgf+3H]³⁺, 5.1 %), 310.23692 u ([ttmgf+2H]²⁺, 60.1 %), 619.46657 u ([ttmgf+H]⁺, 100.0 %).

5.4 Darstellung der Komplexe

5.4.1 [1(CuCN)₂]



Ansatz

0.037 g (0.058 mmol)	ttmgph
0.010 g (0.116 mmol)	CuCN
5 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.037 g (1 Äq., 0.058 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkkolben in 5 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.010 g (2 Äq., 0.116 mmol) CuCN dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend abgekühlt und abfiltriert. Das Lösungsmittel vom Filtrat wird im Vakuum entfernt und der rotbraune Rückstand mit Diethylether (3 x 2 ml) gewaschen, im Vakuum getrocknet und charakterisiert. Orange Kristalle wurden aus Dichlormethan/Diethylether erhalten.

Rohprodukt: 0.041 mg (0.050 mmol, 86 %).

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.72 ppm (s, 4 H, H_{ar}), 2.92 ppm (s, 48 H, Me).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃CN): HSQC, HMBC

δ = 163.60 ppm (C_{guan}), 147.27 ppm (C_{q,ar}), 140.82 ppm (C_{q,ar}), 110.94 ppm (C_{ar-Har}), 40.44 ppm (Me).

Massenspektrum (ESI⁺):

m/z = 633.3 u ([ttmgph+H]⁺, 74.11 %), 722.3 u ([ttmgph+CuCN+H]⁺, 100.0 %), 812.9 u ([M+H]⁺, 4.23 %),.

Elementaranalyse (C₃₄H₅₂Cu₂N₁₆):

ber.: C: 50.29 %; H: 6.45 %; N: 27.60 %.

gef.: C: 49.26 %; H: 6.62 %; N: 25.52 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 1.33·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 227 \text{ nm } (6.55\cdot 10^4), 319 \text{ nm } (7.38\cdot 10^4), \text{ ca. } 468 \text{ nm } (3.64\cdot 10^4) \text{ Schulter, } 495 \text{ nm } (5.91\cdot 10^4).$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 495 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}.$

IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):

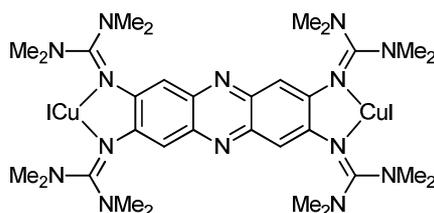
$\tilde{\nu} = 3048\text{w}, 3005\text{w}, 2934\text{m}, 2886\text{w}, 2793\text{w}, 2211\text{w}, 2148\text{w}, 2105\text{m}, 1540\text{s}, 1452\text{s}, 1420\text{s}, 1400\text{s}, 1326\text{m}, 1263\text{m}, 1232\text{w}, 1198\text{s}, 1158\text{m}, 1144\text{m}, 1108\text{w}, 1064\text{w}, 1028\text{s}, 954\text{w}, 919\text{w}, 907\text{w}, 860\text{w}, 809\text{w}, 801\text{w}, 788\text{w}, 743\text{w}, 734\text{w}, 715\text{w}, 699\text{w}, 668\text{w}, 609\text{m}, 503\text{w}, 476\text{w}.$

CV (CH₂Cl₂, [(*n*-Bu)₄N](PF₆), Ag/AgCl-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):

$E_{\text{ox1}} = \text{ca. } 0.13 \text{ V}, E_{\text{ox2}} = 0.34 \text{ V}, E_{\text{ox3}} = 0.61 \text{ V}, E_{\text{ox4}} = 0.83 \text{ V};$

$E_{\text{red1}} = -1.48 \text{ V}, E_{\text{red2}} = -1.35 \text{ V}, E_{\text{red3}} = -1.22 \text{ V}, E_{\text{red4}} = 0.63 \text{ V}.$

5.4.2 [1(CuI)₂]



Ansatz

0.067 g (0.106 mmol)	ttmgph
0.040 g (0.212 mmol)	CuI
8 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.067 g (1 Äq., 0.106 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkkolben in 8 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.040 g (2 Äq., 0.212 mmol) CuI dazugegeben. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird mit Diethylether (3 x 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird der Feststoff in Dichlormethan gelöst, mit Diethylether ausgefällt, abfiltriert, am Vakuum getrocknet und anschließend charakterisiert. Rohprodukt: 0.055 g (0.054 mmol, 51 %).

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 7.05 (s, 4 H, H_{ar}), 3.22 ppm (s, 48 H, Me).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

m/z = 823.29278 u ([ttmgph+CuI+H⁺]⁺, 20.5 %), 950.129723 u ([ttmgph+CuI+I⁻+H⁺]⁺, 14.7 %).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 588.4 ([ttmgph-NMe₂]⁺, 21.2 %), 633.5 u ([ttmgph+H⁺]⁺, 9.6 %), 696.1 u ([ttmgph+Cu⁺]⁺, 17.3 %), 824.0 u ([ttmgph+CuI+H⁺]⁺, 13.5 %), 1012.7 u ([M⁺]⁺, 9.6 %).

Elementaranalyse (C₃₂H₅₂Cu₂I₂N₁₄):

ber.: C: 37.91 %; H: 5.17 %; N: 19.34 %.

gef.: C: 37.65 %; H: 5.06 %; N: 19.18 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 0.91·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 226 \text{ nm } (6.23\cdot 10^4), 243 \text{ nm } (5.72\cdot 10^4), 317 \text{ nm } (7.46\cdot 10^4), \text{ ca. } 465 \text{ nm } (3.41\cdot 10^4) \text{ Schulter}, 493 \text{ nm } (5.91\cdot 10^4).$

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 1.30·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 321 \text{ nm } (8.82\cdot 10^4), \text{ ca. } 474 \text{ nm } (4.29\cdot 10^4) \text{ Schulter}, 501 \text{ nm } (7.28\cdot 10^4).$

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{anr}} = 474 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 519 \text{ nm}.$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 493 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 533 \text{ nm}.$

IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):

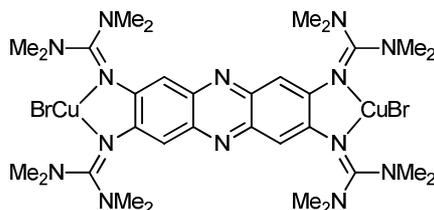
$\tilde{\nu} = 3047\text{w}, 3005\text{w}, 2936\text{m}, 2890\text{m}, 2793\text{w}, 1574\text{s}, 1515\text{s}, 1451\text{s}, 1417\text{s}, 1401\text{s}, 1325\text{m}, 1263\text{m}, 1232\text{w}, 1199\text{m}, 1157\text{m}, 1142\text{m}, 1108\text{w}, 1064\text{w}, 1026\text{m}, 958\text{w}, 917\text{w}, 905\text{w}, 855\text{w}, 810\text{w}, 796\text{w}, 785\text{w}, 740\text{w}, 733\text{w}, 714\text{w}, 696\text{w}, 668\text{w}, 610\text{m}, 502\text{w}.$

CV (CH₂Cl₂, [(n-Bu)₄N](PF₆), Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):

$E_{\text{ox}1} = 0.02 \text{ V}, E_{\text{ox}2} = 0.62 \text{ V}, E_{\text{ox}3} = 0.74 \text{ V}, E_{\text{ox}4} = 1.02 \text{ V};$

$E_{\text{red}1} = -1.77 \text{ V}, E_{\text{red}2} = -1.50 \text{ V}, E_{\text{red}3} = 0.60 \text{ V}, E_{\text{red}4} = 0.91 \text{ V}.$

5.4.3 [1(CuBr)₂]



Ansatz

0.080 g (0.126 mmol)	ttmgph
0.036 g (0.252 mmol)	CuBr
8 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.080 g (1 Äq., 0.126 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkkolben in 8 ml Dichlormethan vorgelegt und 0.036 g (2 Äq., 0.252 mmol) CuBr dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelrote Feststoff wird mit Diethylether (3 x 5 ml) gewaschen, im Vakuum getrocknet und charakterisiert.

Ausbeute: 0.073 g (0.079 mmol, 63 %)

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 2.86 ppm (s, 48 H, Me).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 633.5 u ([ttmgph+H]⁺, 71.2 %), 777.3 u ([ttmgph+CuBr+H]⁺, 48.0 %), 839.1 u ([M-Br]⁺, 32.7 %), 919.8 u ([M⁺], 51.9 %).

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

m/z = 777.3104 u ([ttmgph+CuBr+H]⁺, 83.6 %), 839.2275 u ([M-Br]⁺, 63.5 %), 921.1466 u ([M+H]⁺, 35.2 %).

Elementaranalyse (C₃₂H₅₂Br₂Cu₂N₁₄·CH₂Cl₂·0.3Et₂O):

ber.: C: 40.00 %; H: 5.59 %; N: 19.10 %.

gef.: C: 40.22 %; H: 5.83 %; N: 19.14 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 1.31·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 224 \text{ nm } (3.62\cdot 10^4), 318 \text{ nm } (4.55\cdot 10^4), \text{ ca. } 465 \text{ nm } (2.04\cdot 10^4) \text{ Schulter, } 493 \text{ nm } (3.56\cdot 10^4).$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 493 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 531 \text{ nm}.$

IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):

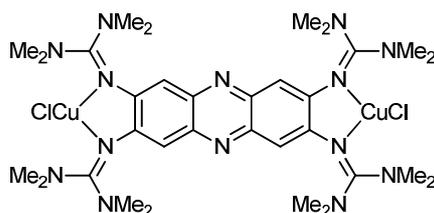
$\tilde{\nu} = 3046\text{w}, 3004\text{w}, 2933\text{m}, 2887\text{m}, 2870\text{m}, 2795\text{w}, 1573\text{s}, 1517\text{s}, 1451\text{s}, 1418\text{s}, 1400\text{s}, 1324\text{s}, 1263\text{m}, 1231\text{w}, 1197\text{s}, 1159\text{m}, 1144\text{m}, 1107\text{w}, 1064\text{w}, 1127\text{m}, 958\text{w}, 907\text{w}, 857\text{w}, 809\text{w}, 796\text{w}, 742\text{w}, 733\text{w}, 714\text{w}, 699\text{w}, 668\text{w}, 610\text{m}, 503\text{w}, 473\text{w}, 419\text{w}.$

CV (CH₂Cl₂, [(*n*-Bu)₄N](PF₆), Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):

$E_{\text{ox}1} = -1.50 \text{ V}, E_{\text{ox}2} = \text{ca. } 0.18 \text{ V Schulter}, E_{\text{ox}3} = 0.34 \text{ V}, E_{\text{ox}4} = 0.47 \text{ V}; E_{\text{ox}5} = 0.79 \text{ V}, E_{\text{ox}5} = 1.03 \text{ V};$

$E_{\text{red}1} = -1.57 \text{ V}, E_{\text{red}2} = 0.65 \text{ V}.$

5.4.4 [1(CuCl)₂]



Ansatz

0.064 g (0.101 mmol)	ttmgph
0.020 g (0.202 mmol)	CuCl
8 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.064 g (1 Äq., 0.101 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkkolben in 8 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.020 g (2 Äq., 0.202 mmol) CuCl dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelrote Feststoff getrocknet. Dunkelrote Kristalle konnten aus CD₃CN erhalten werden.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 415.12317$ u ($[M]^{2+}$, 13.5 %), 865.21524 u ($[M+Cl]^+$, 100 %).

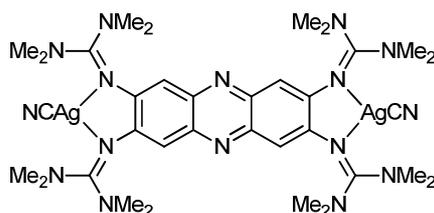
UV-Vis (CH₂Cl₂, qualitativ):

$\lambda = 318$ nm, ca. 466 nm (Schulter), 493 nm.

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{anr}} = 493$ nm):

$\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 562$ nm.

5.4.5 [1(AgCN)₂]



Ansatz

0.064 g (0.101 mmol)	ttmgph
0.027 g (0.202 mmol)	AgCN
6 ml	Acetonitril

Durchführung

0.064 g (1 Äq., 0.101 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkcolben in 6 ml Acetonitril vorgelegt und 0.027 g (2 Äq., 0.202 mmol) AgCN dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend abgekühlt und abfiltriert. Der dunkelrote Feststoff wird mit Diethylether (2 x 3 ml) gewaschen, im Vakuum getrocknet und charakterisiert. Dunkelrote Kristalle wurden aus Acetonitril/Diethylether erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.73 ppm (s, 4 H, H_{ar}), 2.87 ppm (s, 48 H, Me).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃CN):

δ = 112.50 ppm (C_{ar}-H_{ar}), 40.42 ppm (Me).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

m/z = 317.2325 u ([ttmgph+2H]²⁺, 38.6 %), 633.4578 u ([ttmgph+H]⁺, 18.5 %), 722.3899 u ([ttmgph-NMe₂+AgCN+H]⁺, 100.0 %), 766.3661 u ([ttmgph+AgCN+H]⁺, 20.2 %).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 633.5 u ([ttmgph+H]⁺, 100.0 %), 741.3 u ([ttmgph+Ag]⁺, 19.3 %), 874.6 u ([M-CN]⁺, 32.7 %).

Elementaranalyse (C₃₄H₅₂Ag₂N₁₆):

ber.: C: 45.34 %; H: 5.82 %; N: 24.88 %.

gef.: C: 45.75 %; H: 6.09 %; N: 23.00 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 1.78·10⁻⁶ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 223 \text{ nm } (4.98\cdot 10^4), 313 \text{ nm } (4.89\cdot 10^4), 484 \text{ nm } (2.60\cdot 10^4).$

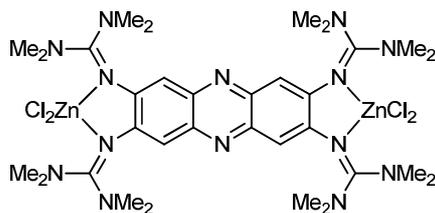
Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 484 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 587 \text{ nm}.$

IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):

$\tilde{\nu} = 3003\text{w}, 2938\text{m}, 2881\text{m}, 2794\text{w}, 2159\text{w}, 2138\text{w}, 1531\text{s}, 1452\text{s}, 1438\text{s}, 1419\text{s}, 1403\text{s}, 1392\text{s}, 1364\text{w}, 1330\text{m}, 1268\text{m}, 1232\text{m}, 1202\text{s}, 1156\text{s}, 1142\text{m}, 1112\text{w}, 1064\text{w}, 1026\text{m}, 961\text{w}, 910\text{w}, 863\text{w}, 808\text{w}, 798\text{w}, 782\text{w}, 740\text{w}, 731\text{w}, 711\text{w}, 696\text{w}, 607\text{m}, 473\text{w}.$

5.4.6 [1(ZnCl₂)₂]



Ansatz

0.059 g (0.094 mmol)	ttmgph
0.026 g (0.188 mmol)	ZnCl ₂
8 ml	Acetonitril

Durchführung

0.059 g (1 Äq., 0.094 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkkolben in 8 ml Acetonitril vorgelegt und 0.026 g (2 Äq., 0.188 mmol) ZnCl₂ dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei 45 °C gerührt, abgekühlt, das Lösungsmittel im Vakuum etwas eingeeengt und anschließend abfiltriert. Das braune Filtrat wird eingeeengt, der Feststoff mit Diethylether (2 x 5 ml) gewaschen, im Vakuum getrocknet und charakterisiert.

Ausbeute Rohprodukt: 0.045 mg (0.050 mmol, 53 %).

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.89 ppm (s, 4 H, H_{ar}), 3.03 ppm (s, 24 H, Me), 2.84 ppm (s, 24 H, Me).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃CN): HSQC, HMBC

δ = 166.23 ppm (s, C_{guan}), 145.49 ppm (s, C_{q,ar}), 141.51 ppm (s, C_{q,ar}), 113.02 ppm (s, C_{ar-Har}), 41.21 (s, Me), 40.52 (s, Me).

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 6.88 ppm (s, 4 H, H_{ar}), 3.06 ppm (s, 24 H, Me), 2.90 ppm (s, 24 H, Me).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): HSQC, HMBC

δ = 165.74 ppm (s, C_{guan}), 144.61 ppm (s, C_{q,ar}), 141.09 ppm (s, C_{q,ar}), 112.55 ppm (s, C_{ar-Har}), 41.17 (s, Me), 40.38 (s, Me).

Elementaranalyse (C₃₂H₅₂Cl₄N₁₄Zn₂):

ber.: C: 42.45 %, H: 5.79 %, N: 21.66 %.

gef.: C: 42.52 %, H: 6.54 %, N: 20.22 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 1.15·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 228 \text{ nm } (5.88\cdot 10^4), 316 \text{ nm } (7.66\cdot 10^4), 458 \text{ nm } (3.75\cdot 10^4), 484 \text{ nm}, (5.77\cdot 10^4).$

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 1.42·10⁻⁵ mol/l, d = 0.5 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 228 \text{ nm } (5.39\cdot 10^4), 319 \text{ nm } (6.97\cdot 10^4), 459 \text{ nm } (3.56\cdot 10^4), 486 \text{ nm } (5.46\cdot 10^4).$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 484 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}.$

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{anr}} = 486 \text{ nm}$):

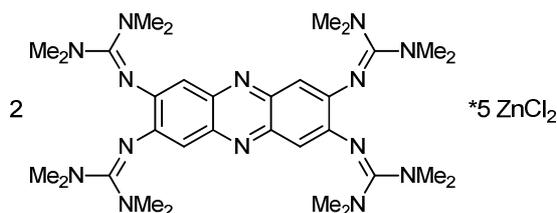
$\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}.$

Quantenausbeute:

$\varphi(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.36.$

IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):

$\tilde{\nu} = 3049\text{w}, 3009\text{w}, 2935\text{m}, 2895\text{w}, 2799\text{w}, 1565\text{s}, 1522\text{s}, 1452\text{s}, 1420\text{s}, 1408\text{s}, 1400\text{s}, 1329\text{m}, 1261\text{m}, 1234\text{w}, 1193\text{m}, 1162\text{m}, 1144\text{w}, 1110\text{w}, 1065\text{w}, 1035\text{m}, 1027\text{m}, 957\text{w}, 919\text{w}, 907\text{w}, 861\text{w}, 810\text{w}, 789\text{w}, 740\text{w}, 735\text{w}, 715\text{w}, 707\text{w}, 611\text{w}, 575\text{w}, 561\text{w}, 506\text{w}, 503\text{w}, 492\text{w}, 473\text{w}.$

5.4.7 [1₂(ZnCl₂)₅]**Ansatz**

0.067 g (0.106 mmol)	ttmgph
0.036 g (0.266 mmol)	ZnCl ₂
8 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.067 g (1 Äq. 0,106 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkkolben in 8 ml Dichlormethan vorgelegt und 0.036 g (2.5 Äq., 0.266 mmol) wasserfreien ZnCl₂ dazugegeben. Die violette Reaktionsmischung wird auf 40 °C gebracht und 1 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend abgekühlt und etwas eingeeengt. Die Reaktionsmischung wird mit Diethylether und Cyclohexan versetzt, wobei das Produkt langsam ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und charakterisiert. Die Kristalle wurden aus Dichlormethan/Diethylether erhalten.

Ausbeute: 0.029 g (0.015 mmol, 28 %).

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.89 ppm (s, 4 H, H_{ar}), 3.07 ppm (s, 28 H, Me), 2.88 ppm (s, 24 H, Me).

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 7.12 ppm (s, 2 H, H_{ar}), 6.92 ppm (s, 2 H, H_{ar}), 3.19/3.08/2.97/2.92 ppm (sh, 48 H, Me).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 633.3 u ([ttmgph+H]⁺, 100.0 %), 731.5 u ([ttmgph+ZnCl]⁺, 65.4 %), 903.8 u ([ttmgph+2ZnCl₂-1]⁺, 36.5 %).

Elementaranalyse (C₆₄H₁₀₄Cl₁₀N₂₈Zn₅):

ber.: C: 39.48 %, H: 5.38 %, N: 20.14 %.

gef.: C: 38.36 %, H: 5.44 %, N: 19.16 %.

UV-Vis (CH₃CN, 0.63·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 229 \text{ nm } (1.29\cdot 10^5); 317 \text{ nm } (2.08\cdot 10^5), 458 \text{ nm } (8.89\cdot 10^4), 484 \text{ nm } (1.54\cdot 10^5), 576 \text{ nm } (1.41\cdot 10^5).$

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 0.89·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 229 \text{ nm } (9.27\cdot 10^4), 320 \text{ nm } (1.36\cdot 10^5), 460 \text{ nm } (4.88\cdot 10^4), 487 \text{ nm } (8.71\cdot 10^4), 535 \text{ nm } (3.50\cdot 10^4), 577 (2.35\cdot 10^4) \text{ nm}.$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 310 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm}.$

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{anr}} = 317 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ und } 606 \text{ nm}.$

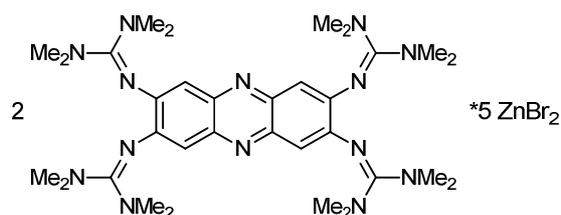
Quantenausbeute:

$\varphi(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.38.$

IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):

$\tilde{\nu} = 3050\text{w}, 3013\text{w}, 2940\text{m}, 2899\text{w}, 2800\text{w}, 1570\text{s}, 1521\text{s}, 1456\text{s}, 1420\text{s}, 1405\text{s}, 1400\text{s}, 1363\text{w}, 1328\text{m}, 1296\text{m}, 1263\text{m}, 1233\text{m}, 1198\text{m}, 1163\text{m}, 1144\text{w}, 1108\text{w}, 1065\text{w}, 1035\text{m}, 1027\text{m}, 964\text{w}, 921\text{w}, 907\text{w}, 863\text{w}, 812\text{w}, 790\text{w}, 735\text{w}, 714\text{w}, 700\text{w}, 610\text{s}, 575\text{w}, 509\text{w}, 474\text{w}.$

5.4.8 [1₂(ZnBr₂)₅]



Ansatz

0.100 g (0.156 mmol)	ttmgph
0.089 g (0.394 mmol)	ZnBr ₂
8 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.100 g (1 Äq., 0.156 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkkolben in 8 ml Dichlormethan vorgelegt und 0.089 g (2.5 Äq., 0.394 mmol) wasserfreien ZnBr₂ dazugegeben. Die violette Reaktionsmischung wird auf 40°C gebracht und 1 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend abgekühlt und Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird mit Diethylether (3 x 3 ml) gewaschen, im Vakuum getrocknet und charakterisiert.

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.92 ppm (s, 4 H, H_{ar}), 3.12 (s, 30 H, Me), 2.94 (s, 30 H, Me).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃CN):

δ = 114.08 (C_{ar}-H_{ar}), 39.94 ppm (Me), 39.92 ppm (Me).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

m/z = 317.23257 u ([ttmgph+2H]²⁺, 100.0 %), 389.15147 u ([ttmgph+ZnBr+H]²⁺, 8.5 %), 633.45821 u ([ttmgph+H]⁺, 15.2 %), 859.21954 u ([ttmgph+ZnBr₂+H]⁺, 63.0 %).

Elementaranalyse (C₆₄H₁₀₄Br₁₀N₂₈Zn₅):

ber.: C: 32.14 %, H: 4.38 %, N: 16.40 %.

gef.: C: 29.27 %, H: 4.24 %, N: 15.05 %.

UV-Vis (CH₃CN, qualitativ):

λ(ε, in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 229 nm, 318 nm, 458 nm, 485 nm, ca. 539 nm (Schulter), 578 nm.

UV-Vis (CH₂Cl₂, qualitativ):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 233 \text{ nm}, 319 \text{ nm}, \text{ ca. } 462 \text{ nm (Schulter)}, 488 \text{ nm}, 539 \text{ nm}, 576 \text{ nm}.$

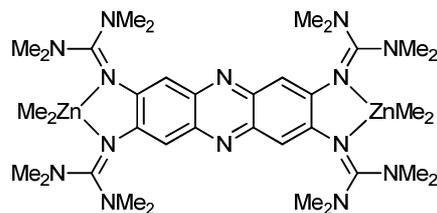
Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 318 \text{ nm}$)

$\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}.$

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{anr}} = 319 \text{ nm}$)

$\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ und } 601 \text{ nm}.$

5.4.9 [1(ZnMe₂)₂]



Ansatz

0.068 g (0.107 mmol)	ttmgph
0.224 ml (0.268 mmol)	ZnMe ₂ -Lösung (1.2 M in Toluol)
6 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.068 g (1 Äq., 0.107 mmol) ttmgph werden in einem Schlenkkolben in 6 ml Dichlormethan vorgelegt und 0.224 ml (2.5 Äq., 0.268 mmol) einer 1.2 M ZnMe₂-Lösung in Toluol dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (2 x 3 ml) gewaschen. Der orangebraune Feststoff wird im Vakuum getrocknet und charakterisiert.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 317.23251$ u ([ttmgph+2H]²⁺, 100.0 %), 356.20497 u ([ttmgph+ZnMe+H]²⁺, 8.0 %), 633.45778 u ([ttmgph+H]⁺, 72.4 %), 711.40282 u ([ttmgph+ZnMe]⁺, 4.4 %).

Massenspektrum (FAB⁺):

$m/z = 632.3$ u ([ttmgph]⁺, 100.0 %), 792.1 u ([ttmgph+ZnMe₂+Zn]⁺, 0.6 %), 822.2 u ([ttmgph+2ZnMe₂]⁺, 0.7 %).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

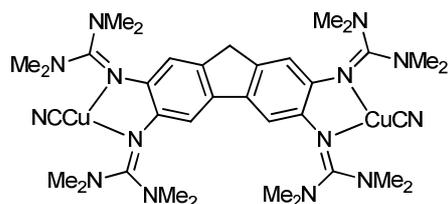
$m/z = 633.3$ u ([ttmgph+H]⁺, 100.0 %), 697.2 u ([ttmgph+Zn]⁺, 13.5 %).

UV-Vis (CH₂Cl₂, qualitativ):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 316 \text{ nm, ca. } 464 \text{ nm Schulter, } 490 \text{ nm.}$

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{anr}} = 490 \text{ nm}$)

$\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm.}$

5.4.10 [2(CuCN)₂]**Ansatz**

0.065 g (0.105 mmol)	ttmgf
0.019 g (0.211 mmol)	CuCN
6 ml	Tetrahydrofuran

Durchführung

0.065 g (1 Äq., 0.105 mmol) ttmgf werden in einem Schlenkcolben in 6 ml THF bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.019 g (2 Äq., 0.211 mmol) CuCN dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend abgekühlt. Der dunkelgraue unlösliche Feststoff wird abfiltriert und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vakuum entfernt und der braune Feststoff charakterisiert. Aus Acetonitril wurden hellgelbe Kristalle erhalten.

Rohprodukt: 0.052 g (0.065 mmol, 62 %).

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.64 ppm (s, 2 H, H₄), 6.55 ppm (s, 2 H, H₁), 3.62 ppm (s, 2 H, CH₂), 2.87 ppm (s, 48 H, CH₃).

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

δ = 164.48 (s, C_{guan}), 141.75 ppm (s, C_{q,2/3}), 141.15 ppm (s, C_{q,2/3}), 137.25 ppm (s, C_{q,ar}), 136.36 ppm (s, C_{q,ar}), 115.81 ppm (s, C₁), 109.05 ppm (s, C₄), 36.66 ppm (s, CH₂), 40.26 ppm (s, Me).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

m/z = 619.46837 u ([ttmgf+H]⁺, 4.90 %), 708.40040 u ([ttmgf+CuCN+H]⁺, 100.0 %), 797.33383 u ([M]⁺, 42.00 %).

Elementaranalyse (C₃₅H₅₄Cu₂N₁₄·H₂O):

ber.: C: 51.52 %; H: 6.92 %; N: 24.03 %.

gef.: C: 51.32 %; H: 6.96 %; N: 22.91 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 1.13·10⁻⁵ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 227 \text{ nm } (3.05\cdot 10^4), 301 \text{ nm } (2.12\cdot 10^4), \text{ ca. } 343 \text{ nm } (1.33\cdot 10^4) \text{ Schulter}, 395 \text{ nm } (1.91\cdot 10^4).$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 395 \text{ nm}$):

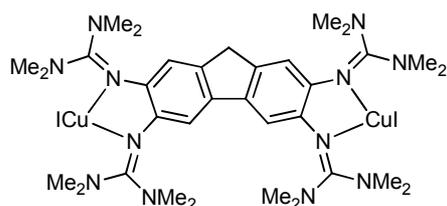
$\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}.$

CV (CH₂Cl₂, [(*n*-Bu)₄N](PF₆), Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):

$E_{\text{ox1}} = \text{ca. } -0.17 \text{ V (Schulter)}, E_{\text{ox2}} = 0.01 \text{ V}, E_{\text{ox3}} = 0.39 \text{ V}, E_{\text{ox4}} = 0.53 \text{ V};$

$E_{\text{red1}} = -1.46 \text{ V}, E_{\text{red2}} = -0.93 \text{ V}, E_{\text{red3}} = -0.73, E_{\text{red4}} = -0.16 \text{ V}, E_{\text{red5}} = 0.28 \text{ V}.$

5.4.11 [2(CuI)₂]



Ansatz

0.079 g (0.128 mmol)	ttmgf
0.049 g (0.257 mmol)	CuI
6 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.079 g (0.128 mmol) ttmgf werden in einem Schlenkkolben in 8 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.049 g (0.257 mmol) CuI werden dazugegeben, die Reaktionsmischung färbt sich sofort olivgrün. Diese wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkelgrün färbt. Die Reaktionsmischung wird abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der dunkelgrüne Feststoff wird mit Et₂O (3 x 2 ml) gewaschen, getrocknet und charakterisiert.

Ausbeute: 0.105 g (0.105 mmol, 82 %).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 618.7 u ([ttmgf]⁺, 100.0 %), 808.8 u ([ttmgf+CuI]⁺, 59.6 %), 873.1 u ([M-I]⁺, 19.2 %), 1000.2 u ([M]⁺, 34.6 %).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

m/z = 310.23710 u ([ttmgf+2H]²⁺, 9.5 %), 619.46729 u ([ttmgf+H]⁺, 10.3 %), 808.29322 ([ttmgf+CuI]⁺, 100.0 %), 998.12852 u ([M]⁺, 5.2 %).

Elementaranalyse (C₃₃H₅₄Cu₂I₂N₁₂·CH₂Cl₂):

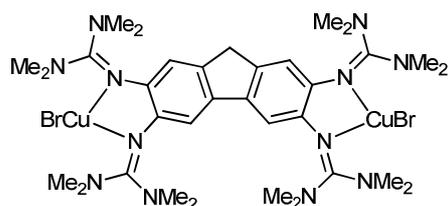
ber.: C: 37.65 %; H: 5.20 %; N: 15.50 %.

gef.: C: 37.51 %; H: 5.24 %; N: 15.59 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 6.03·10⁻⁶ mol/l, d = 1 cm):

λ(ε, in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 245 nm (3.83·10⁴), 283 nm (1.99·10⁴), ca. 301 nm (1.84·10⁴) Schulter, ca. 336 nm (1.34·10⁴) Schulter, 389 nm (1.81·10⁴).

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 336$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 379$ nm.**IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):** $\tilde{\nu} = 3005\text{w}, 2933\text{m}, 2887\text{m}, 2797\text{w}, 1520\text{s}, 1469\text{s}, 1418\text{s}, 1402\text{s}, 1333\text{m}, 1285\text{s}, 1233\text{m}, 1216\text{m}, 1156\text{m}, 1143\text{m}, 1108\text{w}, 1064\text{w}, 1030\text{m}, 1016\text{m}, 966\text{w}, 933\text{w}, 914\text{w}, 853\text{w}, 825\text{w}, 801\text{w}, 745\text{w}, 707\text{w}, 630\text{w}, 592\text{w}, 506\text{w}, 481\text{w}.$ **CV (CH₂Cl₂, [(*n*-Bu)₄N](PF₆), Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):** $E_{\text{ox1}} = \text{ca. } -0.24$ V (Schulter), $E_{\text{ox2}} = 0.01$ V, $E_{\text{ox3}} = 0.57$ V, $E_{\text{ox4}} = 1.04$ V; $E_{\text{red1}} = \text{ca. } -0.61$ V (Schulter), $E_{\text{red2}} = -0.21$ V.

5.4.12 [2(CuBr)₂]**Ansatz**

0.114 g (0.185 mmol)	ttmgf
0.053 g (0.370 mmol)	CuBr
6 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.114 g (0.185 mmol) ttmgf werden in einem Schlenkkolben in 6 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.053 g (0.370 mmol) CuBr werden dazugegeben, die Reaktionsmischung färbt sich sofort olivgrün. Diese wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkelgrün färbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der dunkelgrüne Feststoff wird mit Et₂O (3 x 3 ml) gewaschen, getrocknet und charakterisiert.

Ausbeute: 0.114 g (0.126 mmol, 68 %).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 310.23746$ u ([ttmgf+2H]²⁺, 100.0 %), 619.46804 u ([ttmgf+H]⁺, 36.4 %), 762.30656 ([ttmgf+CuBr]⁺, 4.4 %).

Elementaranalyse (C₃₃H₅₄Br₂Cu₂N₁₂·0.2Et₂O):

ber.: C: 44.10 %; H: 6.13 %; N: 18.26 %.

gef.: C: 44.30 %; H: 6.20 %; N: 18.69 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 4.24·10⁻⁶ mol/l, d = 1 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = \text{ca. } 240 \text{ nm } (3.03 \cdot 10^4) \text{ Schulter, } 296 \text{ nm } (2.51 \cdot 10^4), \text{ ca. } 336 \text{ nm } (1.65 \cdot 10^4) \text{ Schulter, } 390 \text{ nm } (2.30 \cdot 10^4).$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 335 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}.$

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

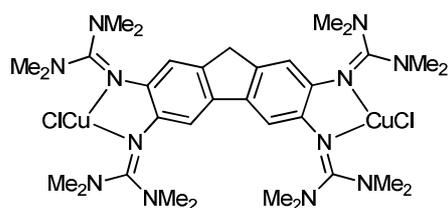
$\tilde{\nu}$ = 3007w, 2930m, 2896m, 2798w, 1555s, 1520s, 1473m, 1458s, 1417s, 1401s, 1332m, 1287m, 1232m, 1216m, 1161m, 1140m, 1105w, 1064w, 1030m, 1017m, 965w, 935w, 915w, 863w, 854w, 823w, 805w, 764w, 755w, 746w, 740w, 721w, 710w, 700w, 669w, 635w, 591w, 515w, 503w, 493w, 483w, 473w.

CV (CH_2Cl_2 , $[(n\text{-Bu})_4\text{N}](\text{PF}_6)$, Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):

$E_{\text{ox}1} = -0.22 \text{ V}$, $E_{\text{ox}2} = 0.16 \text{ V}$, $E_{\text{ox}3} = 1.01 \text{ V}$;

$E_{\text{red}1} = -0.83 \text{ V}$, $E_{\text{red}2} = \text{ca. } -0.19 \text{ V}$ (Schulter), $E_{\text{red}3} = -0.08 \text{ V}$, $E_{\text{red}4} = \text{ca. } 0.06 \text{ V}$ (Schulter),

$E_{\text{red}5} = 0.98 \text{ V}$.

5.4.13 [2(CuCl)₂]**Ansatz**

0.084 g (0.135 mmol)	ttmgf
0.027 g (0.271 mmol)	CuCl
6 ml	Dichlormethan

Durchführung

0.084 g (0.135 mmol) ttmgf werden in einem Schlenkkolben in 6 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.027 g (0.271 mmol) CuCl werden dazugegeben, die Reaktionsmischung färbt sich sofort olivgrün. Diese wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkelgrün färbt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der dunkelgrüne Feststoff wird mit Et₂O (3 x 3 ml) gewaschen, getrocknet und charakterisiert.

Ausbeute: 0.041 g (0.050 mmol, 37 %).

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.66 ppm (s, 2 H, H_{ar}), 6.58 ppm (s, 2 H, H_{ar}), 3.64 ppm (s, 2 H, CH₂), 2.82 ppm (s, 48 H, Me).

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

δ = 116.13 ppm (s, C_{1/4}), 109.38 ppm (s, C_{1/4}), 36.75 ppm (s, CH₂), 40.15 ppm (s, Me).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

m/z = 310.23775 u ([ttmgf+2H]²⁺, 37.4 %), 716.35838 u ([ttmgf+CuCl]⁺, 4.4 %), 816.25824 u ([M]⁺, 2.5 %), 886.19567 u ([M+2Cl]⁺, 3.3 %).

Massenspektrum (FAB⁺):

m/z = 619.6 u ([ttmgf+H]⁺, 100.0 %), 719.4 ([ttmgf+CuCl]⁺, 15.7 %).

Elementaranalyse (C₃₃H₅₄Cl₂Cu₂N₁₂·0.1Et₂O):

ber.: C: 48.67 %; H: 6.73 %; N: 20.39 %.

gef.: C: 48.62 %; H: 6.85 %; N: 19.41 %.

UV-Vis (CH₃CN, c = 1.55·10⁻⁵ mol/l, d = 0.5 cm):

$\lambda(\epsilon, \text{ in } \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 231 \text{ nm } (3.27\cdot 10^4), 283 \text{ nm } (2.59\cdot 10^4), \text{ ca. } 307 \text{ nm } (2.17 \cdot 10^4) \text{ Schulter, } 343 \text{ nm } (1.75\cdot 10^4), 384 \text{ nm } (2.32\cdot 10^4), 395 \text{ nm } (2.38\cdot 10^4).$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{anr}} = 343 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}.$

IR (Csl-Pressling, cm⁻¹):

$\tilde{\nu} = 3010\text{w}, 2934\text{m}, 2889\text{m}, 2798\text{w}, 1556\text{s}, 1517\text{s}, 1477\text{s}, 1468\text{s}, 1417\text{s}, 1400\text{s}, 1332\text{s}, 1289\text{s}, 1233\text{m}, 1193\text{w}, 1162\text{s}, 1144\text{m}, 1107\text{w}, 1096\text{w}, 1064\text{m}, 1035\text{s}, 1031\text{s}, 1020\text{s}, 968\text{w}, 935\text{w}, 928\text{w}, 914\text{m}, 859\text{m}, 854\text{m}, 826\text{m}, 805\text{w}, 760\text{w}, 746\text{w}, 740\text{w}, 711\text{w}, 699\text{w}, 668\text{w}, 632\text{w}, 610\text{w}, 604\text{w}, 596\text{w}, 591\text{w}, 556\text{w}, 502\text{w}, 498\text{w}, 490\text{w}, 482\text{w}, 477\text{w}.$

CV (CH₂Cl₂, [(*n*-Bu)₄N](PF₆), Pt-Elektrode, auf Fc/Fc⁺ referenziert, 100 mV/s):

$E_{\text{ox}1} = -0.18 \text{ V}, E_{\text{ox}2} = -0.04 \text{ V}, E_{\text{ox}3} = 0.11 \text{ V}, E_{\text{ox}4} = \text{ca. } 0.84 \text{ V (Schulter)}, E_{\text{ox}5} = 1.02 \text{ V};$

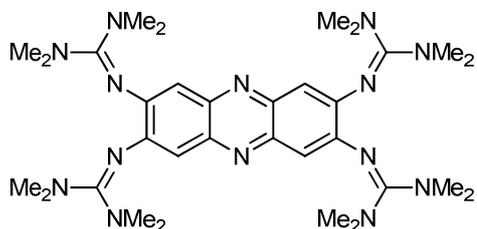
$E_{\text{red}1} = -1.30 \text{ V}, E_{\text{red}2} = \text{ca. } 0.00 \text{ V (Schulter)}, E_{\text{red}3} = 0.10 \text{ V}, E_{\text{red}4} = 0.25 \text{ V}, E_{\text{red}5} = 1.06 \text{ V}.$

6 Abkürzungsverzeichnis

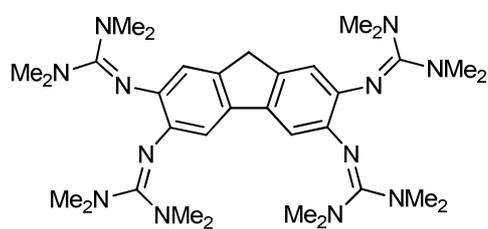
A	Ampere
Å	Ångström $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
abs.	absolut
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
btmgph	2,3-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinyI)phenazin
°C	Grad Celsius
cm ⁻¹	Wellenzahlen
COSY	Correlated Spectroscopy
CV	Zyklovoltammetrie (engl.: <i>cyclovoltammetry</i>)
CH ₃ CN	Acetonitril
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
δ	chemische Verschiebung
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktional-Theorie (engl.: <i>density functional theory</i>)
DMAN	1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
DMF	Dimethylformamid
ESI	Elektrosprayionisation
eV	Elektronenvolt
EI	Elektronenionisation
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
exp.	experimentell
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferroceniumion
g	Gramm
GC	Glaskohlenstoffelektrode (engl.: <i>glassy carbon electrode</i>)
gef.	gefunden
GFA	GuanidinyI-funktionalisierte Aromaten
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	highest occupied molecular orbital

hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IC	Internal conversion (Innere Umwandlung)
ISC	Intersystem crossing
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante im NMR in Hz
L	Ligand
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
λ	Wellenlänge in nm
M	Molar / mol/l
M ⁺	Molekülionenpeak
Me	Methyl
min	Minute
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladungseinheit
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
PA	Protonenaffinität
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
ppm	parts per million
R	Rest
RT	Raumtemperatur
theor.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TMG	Tetramethylguanidin
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny)benzol
ttmgf	2,3,6,7-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny)fluoren
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny)pyridin
ttmgph	2,3,7,8-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidiny)phenazin
u	Atomare Masseneinheit (engl.: <i>unified atomic mass unit</i>)
UV	Ultraviolett
V	Volt
Vis	Sichtbares Licht
VT	Variable temperature
ZPVE	Nullpunktsschwingungsenergie (engl.: <i>zero-point vibrational energy</i>)

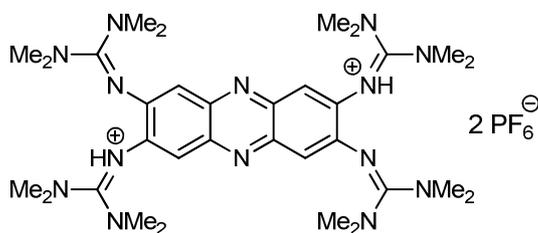
7 Formelanhang



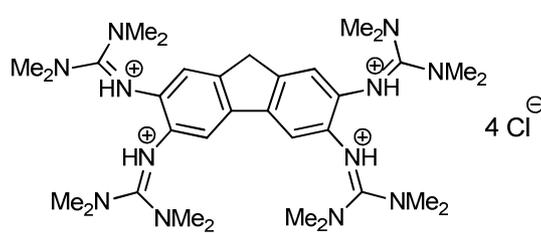
ttmgph
1
 $C_{32}H_{52}N_{14}$
MW: 632.85



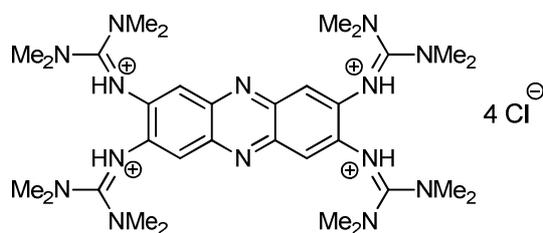
ttmgf
2
 $C_{33}H_{54}N_{12}$
MW: 618.86



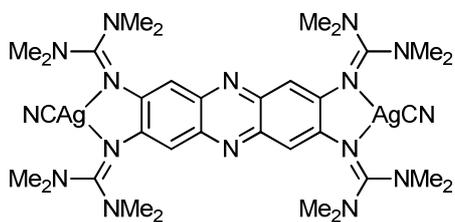
[1H₂](PF₆)₂
 $C_{32}H_{54}F_{12}N_{14}P_2$
MW: 924.80



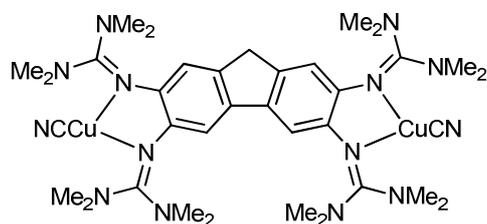
[2H₄]Cl₄
 $C_{33}H_{58}Cl_4N_{12}$
MW: 764.71



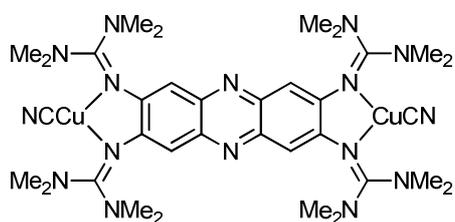
[1H₄]Cl₄
 $C_{32}H_{56}Cl_4N_{14}$
MW: 778.69



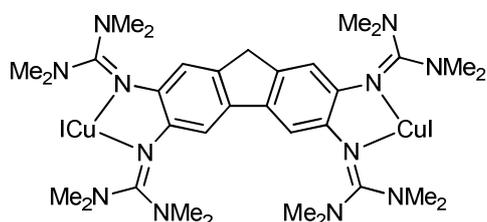
[1(AgCN)₂]
 $C_{34}H_{52}Ag_2N_{16}$
 MW: 900.62



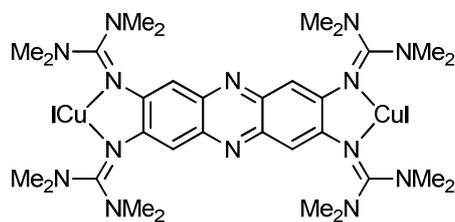
[2(CuCN)₂]
 $C_{35}H_{54}Cu_2N_{14}$
 MW: 797.99



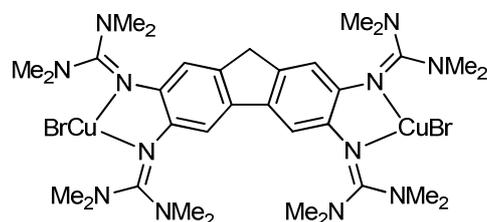
[1(CuCN)₂]
 $C_{34}H_{52}Cu_2N_{16}$
 MW: 811.98



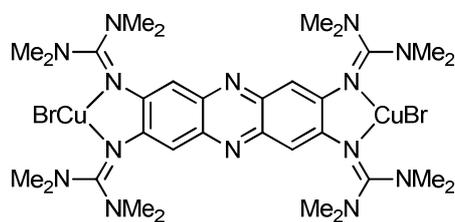
[2(CuI)₂]
 $C_{33}H_{54}Cu_2I_2N_{12}$
 MW: 999.76



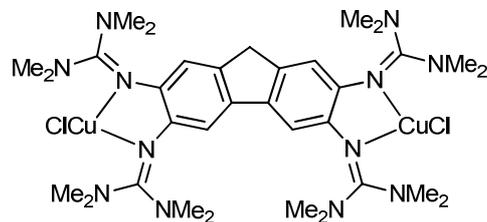
[1(CuI)₂]
 $C_{32}H_{52}Cu_2I_2N_{14}$
 MW: 1013.75



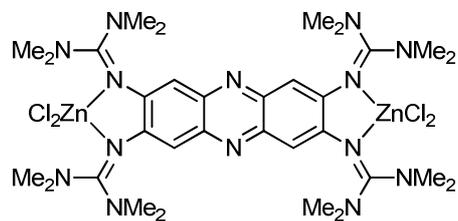
[2(CuBr)₂]
 $C_{33}H_{54}Br_2Cu_2N_{12}$
 MW: 905.76



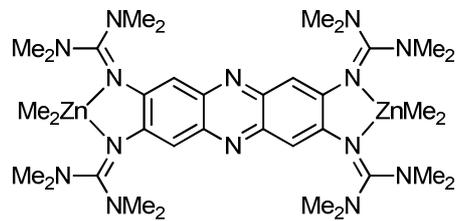
[1(CuBr)₂]
 $C_{32}H_{52}Br_2Cu_2N_{14}$
 MW: 919.75



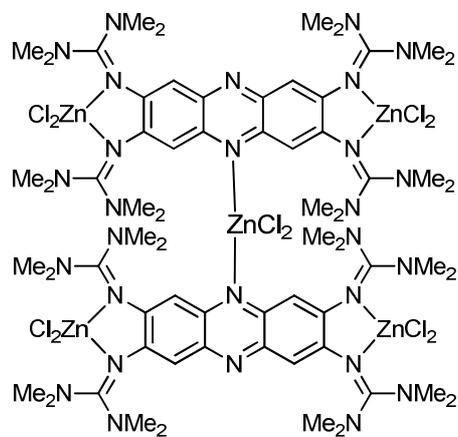
[2(CuCl)₂]
 $C_{33}H_{54}Cl_2Cu_2N_{12}$
 MW: 816.86



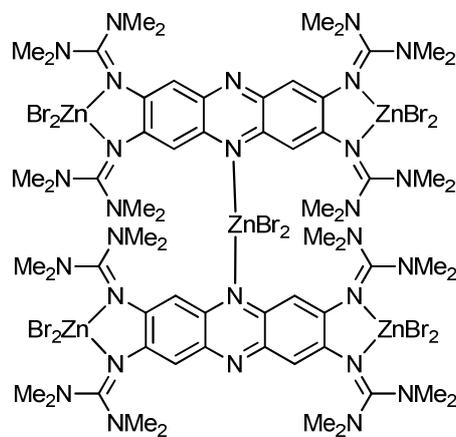
[1(ZnCl₂)₂]
 $C_{32}H_{52}Cl_4N_{14}Zn_2$
 MW: 905.42



[1(ZnMe₂)₂]
 $C_{36}H_{64}N_{14}Zn_2$
 MW: 823.75



[1₂(ZnCl₂)₅]
 $C_{64}H_{104}Cl_{10}N_{28}Zn_5$
 MW: 1947.13



[1₂(ZnBr₂)₅]
 $C_{64}H_{104}Br_{10}N_{28}Zn_5$
 MW: 2391.64

8 Literaturverzeichnis

- 1 a) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1896**, 69, 596 – 637; b) O. Meth-Cohn, M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1994**, 5-7; c) J. S. de Melo, S. Takato, M. Sousa, M. J. Melo, A. J. Parola, *Chem. Commun.* **2007**, 2624-2626.
- 2 a) A.S. Travis, *Technol. Cult.* **1990**, 31, 51-82; b) K. Hübner, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, 40, 274-275.
- 3 M. Schäferling, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3590-3614.
- 4 V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2-9; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2-9.
- 5 W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580-1588.
- 6 J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1416-1455, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1372-1409.
- 7 R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 11-15.
- 8 P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91-141.
- 9 S. Herres-Pawlis, *Nachr. Chem.* **2009**, 57, 20-23.
- 10 H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1940-1952.
- 11 D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695–704.
- 12 G. Häfeli, F. K. H. Kuske, *Chemistry of Functional Groups-The Chemistry of Amidines and Imidates, Vol. 2*, Wiley-VCH, **1991**.
- 13 F. Berkovitch, Y. Nicolet, J. T. Wan, J. T. Jarrett, C. L. Drennan, *Science* **2004**, 303, 76-79.
- 14 A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, 118, 151.
- 15 K. F. Khaled, *Mat. Chem. Phys.* **2008**, 112, 104–111.
- 16 T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, No. 5, 737-752.
- 17 M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985-1001.
- 18 H. Kessler, D. Leitnitz, *Tetrahedron* **1970**, 26, 1805–1820.
- 19 S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492.
- 20 H. Theilacker, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik und Kristallchemie* **1935**, 90, 51–56.
- 21 a) A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2362–2372; b) E. D. Raczynska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, 7, 725–733; c) 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.

- 22 H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1583-1590.
- 23 D. H. R. Barton, J. D. Elliot, S. D. Géro. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136–1137.
- 24 P. Wipf, S. M. Lynch, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1155-1158.
- 25 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.
- 26 a) H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 865-879; *Ang. Chem.* **1988**, 100, 895-909; b) H. Guo, D. R. Salahub, *J. Mol. Struct.* **2001**, 547, 113–118.
- 27 V. Raab; J. Kipke; R. R. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1682-1693.
- 28 B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1694–1702.
- 29 B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1523–1526.
- 30 A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- 31 V. Vitske, C. König, O. Hubner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- 32 a) V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15738–15743; b) T. Ishikawa, *Superbases of Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, John Wiley & Sons, Ltd., UK, **2009**.
- 33 B. Kovačević, Z. B. Maksić, R. Vianello, M. Primorac, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1329-1334.
- 34 R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Letters* **1989**, 30, 1927–1930.
- 35 H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 836–845.
- 36 W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1, 108–126.
- 37 a) H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2278–2295; b) K. T. Leffek, P. Pruszynski, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 590–595.
- 38 N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 997-1003.
- 39 D. Petrovic, T. Glöge, T. Bannenber, C. H. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3472-3475.
- 40 S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479.
- 41 S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879-4890.

- 42 C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3102-3108.
- 43 S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815–3824.
- 44 S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3154-3156.
- 45 a) O.Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482-5493; b) R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9270-9273, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9110-9113.
- 46 D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 31, 4952-4961.
- 47 S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nature Chem.* **2013**, 5, 1029-1034.
- 48 a) J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 36, 5645-5651; b) J. Bärner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2362–2376.
- 49 S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833-4845.
- 50 S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163-171.
- 51 A. Lebkücher, laufende Dissertation 2014, AK Himmel, Anorgan. Chem. Institut, Universität Heidelberg.
- 52 C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3156-3167.
- 53 C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804
- 54 J. C. Bailar, Jr., *Prep. Inorg. React.* **1964**, 1, 1–27.
- 55 K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 2969–2970.
- 56 S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388-2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334-2375.
- 57 S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5288-5297.
- 58 T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles 2nd ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- 59 C. Ris, *Chem. Ber.* **1882**, 19, 2206–2208.
- 60 A. Wohl, W. Aue, *Chem. Ber* **1901**, 34, 2442–2450; I. J. Pachter, M. C. Kloetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73(10), 4958–4961.
- 61 A. Gasco, A. J. Boulton, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1981**, 29, 251; T. Takabatake, T. Miyazawa, M. Kojo, H. Hasegawa, *Heterocycles* **2000**, 53, 2151.
- 62 L. Yu, X. Zhou, D. Wu, H. Xiang, *J. Organometal. Chem.* **2012**, 705, 75-79.
- 63 H. M. Hassan, I. Fridovich, *J. Bacteriol.* **1980**, 141, Nr. 1, 156–163.

- 64 M. Muller, *Free Radic. Biol. Med.* **2002**, *33*, 11, 1527–1533.
- 65 H. Köbel, *Zeitschr. f. Hygiene*, **1957**, *143*(4), 387-396.
- 66 D. F. Gloster, L. Cincotta, J. W. Foley, *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 25.
- 67 F. W. Küster, A. Thiel, A. Ruland, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, **2002**, 105. Auflage, de Gruyter Verlag.
- 68 C. E. J. van Rensburg, G. K. Jooné, F. A. Sirgel, N. M. Matlola, J. F. O'Sullivan, *Chemotherapy* **2000**, *46*, 43.
- 69 R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, R. N. Adams, *Z. Anal. Chem.* **1967**, *224*, 184-196.
- 70 K. Dietz, H. J. Keller, D. Nothe, D. Wehe, *Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7581-7585.
- 71 E. Becquerel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1839**, *9*, 561-567.
- 72 C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1985**, *48*, 183–185.
- 73 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- 74 A. K. Jana, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *132*, 1-17.
- 75 M. Eisenberg, H. P. Silverman, *Electrochim. Acta* **1961**, *5*, 1-12.
- 76 A. K. Jana, B. B. Bhowmik, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *122*, 53-56.
- 77 G. D. Sharma, S. K. Sharma, M. S. Roy, *Mater. Sci. Eng. B* **2003**, *100*, 13.
- 78 N. J. Lundin, A. G. Blackman, K. C. Gordon, D. L. Officer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2644-2646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2582-2584.
- 79 G. David, P. J. Walsh, K. C. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 292-296.
- 80 L. Zhang, B. Li, L. Zhang, Z. Su, *Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1852-1855.
- 81 P. J. Walsh, N. J. Lundin, K. C. Gordon, J.-Y. Kim, C.-H. Lee, *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 1525–1531.
- 82 L. Zedler, J. Guthmuller, I. Rabelo de Moraes, S. Kupfer, S. Kriek, M. Schmitt, J. Popp, S. Raue, B. Dietzek *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 5227–5229.
- 83 a) B. Herman, *Fluorescence Microscopy* 2nd ed., Taylor&Francis, New York, **1998**;
b) J. W. Lichtman, J.-A. Conchello, *Nat. Methods* **2005**, *2*, 910-919.
- 84 S. Herres-Pawlis, G. Berth, V. Wiedemeier, L. Schmidt, A. Zrenner, H.-J. Warnecke, *J. Luminescence*, **2010**, *130*, 1958-1962.
- 85 S. M. S. Chauhan, T. Bisht, B. Garg, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6646-6649.
- 86 J. J. Kulys, G.-J. S. Svirnickas, *Anal. Chim. Acta*, **1980**, *117*, 115-120.
- 87 P. Hashemi, R. A. Zarjani, *Sensors and Actuators B* **2008**, *135*, 112-115.
- 88 O. A. Ryazanova, I. M. Voloshin, V. L. Makitruk, V. N. Zozulya, V. A. Karachevtsev, *Spectrochimica Acta Part A* **2007**, *66*, 849–859.
- 89 J. J. Bryant, Y. Zhang, B. D. Lindner, E. A. Davey, A. L. Appleton, X. Qian, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7479 – 7486.

- 90 S. Miao, C. G. Bangcuyo, M. D. Smith, U. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 677-681.
- 91 K. Griesbaum, A. Behr, D. Biedenkapp, H.-W. Voges, D. Garbe, C. Paetz, G. Collin, D. Mayer, H. Höke "Hydrocarbons" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- 92 R. Abbel, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem* **2009**, *47*, 4215-4232.
- 93 F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456-463.
- 94 H. Jiao, P. von Ragué Schleyer, Y. Mo, M. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075-7083.
- 95 L. A. Carpino, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 401-407.
- 96 A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *212*, 1-48.
- 97 X. Li, Y. Xiao, X. Qian, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2885-2888.
- 98 a) W. Niu, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *J. Am. Chem.* **2006**, *128*, 16466-16467; b) W. Niu, C. O. Sullivan, B. M. Rambo, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *Chem. Commun*, **2005**, 4342-4344.
- 99 Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu, M. Diorio, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4936-4943.
- 100 a) N. Farfán, H. Höpfl, V. Barba, M. E. Ochoa, R. Santillan, E. Gomez, A. Gutiérrez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 70-81; b) H. Höpfl, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 71-77.
- 101 a) G. Hughes, M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 94 – 107; b) X. J. Feng, S. F. Chen, Y. Ni, M. S. Wong, M. M. K. Lam, K. W. Cheah, G. Q. Lai, *Organic Electronics* **2014**, *15*, 57 – 64; c) Z. H. Li, M. S. Wong, H. Fukutani, Y. Tao, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4271 – 4274; d) Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu, M. D'lorio, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4936 – 4943.
- 102 K. Zhang, C. Zhong, S. Liu, A. Liang, S. Dong, F. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3270 – 3277.
- 103 a) U. Scherf, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5120-5121; b) J. Fang, B. H. Wallikewitz, F. Gao, G. Tu, C. Müller, G. Pace, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 683-685.
- 104 W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 2. Aufl., **2000**.
- 105 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo, 2. Aufl., **1996**.
- 106 H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 2. Aufl., **1983**.
- 107 M. Zander, *Fluorometrie*, Springer, Berlin Heidelberg New York, **1981**.

- 108 H. E. Posch, M. J. P. Leiner, O. S. Wolfbeis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989**, 334, 162-165.
- 109 H. M. Gajiwala, R. Zand, *Polymer (41)* **2000**, 2009-2015.
- 110 E. Nietzki, A. Müller, *Berichte*, **1889**, 22, 440.
- 111 G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2941–2960.
- 112 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd ed.*, Springer, New York, **2006**.
- 113 M. L. Gomez, C. M. Previtali, H. A. Montejano, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, **2004**, 2433-2439.
- 114 B. Knackfuß, *Darstellung und Charakterisierung aminosubstituierter Diindolophenazine - Diindolophenazin-Azofarbstoffe als potentielle Sensibilisatoren für die Elektrofotografie*, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, **2000**.
- 115 J. J. Aaron, M. Maafi, C. Parkanyit, C. Boniface, *Spectrochimica Acta*, **1995**, 51A, 4, 603-615.
- 116 A. O. Ryazanova, I. M. Voloshin, V. L. Makitruk, V. N. Zozulya, V. A. Karachevtsev, *Spectrochimica Acta* **2007**, 66A, 849-859.
- 117 A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, 108, 1067-1071.
- 118 R. Lorenz, *Guanidinyl-funktionierte Phenazinfarbstoffe*, Masterarbeit, AK Himmel, Anorgan. Chem. Institut, Universität Heidelberg **2014**.
- 119 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. Aufl.*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, **1991**.
- 120 S. Millefiori, *J. Heterocycl. Chem.*, **1970**, 7, 145-149.
- 121 D. T. Sawyer, R. Y. Komai, *Analyt. Chem.*, **1972**, 44, 4, 715-721.
- 122 R. D. Richardson, T. Wirth, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, 42, 190-191.
- 123 T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem*, **1996**, 108, 1098-1100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1011-1013.
- 124 R. Krämer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, Nr. 6, 804-806.
- 125 O. Reckeweg, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chem. Sci.* **2003**, V58(2/3), 155-158.
- 126 a) J. Schnödt, M. Sieger, B. Sarkar, J. Fiedler, J. S. Manzur, C.-Y. Su, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 930-934; b) J. Schnödt, J. Manzur, A.-M. Garcia, I. Hartenbach, C.-Y. Su, J. Fiedler, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1436-1441.
- 127 S. Stang, *Tetraguanidinyl-funktionalisiertes Pyridin: Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und Anwendung als Elektronendonator für metallfreie C-C-Kupplungsreaktionen*, Dissertation, AK Himmel, Anorgan. Chem. Institut, Universität Heidelberg **2014**.
- 128 M. Reinmuth, *Ein- und mehrkernige Zinkkomplexe mit Guanidin- und Guanidinatlignanden: Bindungsverhältnisse, dynamische Prozesse und potentielle*

- Anwendungen*, Dissertation, AK Himmel, Anorgan. Chem. Institut, Universität Heidelberg **2012**.
- 129 E. Riedel, *Anorganische Chemie, 5. Aufl.*, Walter de Gruyter Berlin New York, **2002**.
- 130 W. Abraham, M. Kupfer, D. Kreysig, *Journal f. prakt. Chemie. Band 324, Heft 3*, **1982**, 449-457.
- 131 E. J. J. Groenen, W. N. Kreysig, *J.Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1979**, 75, 69.
- 132 a) Z.R Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rubaczewska, E. Kirkor-Kaminska, *Acta Phys. Polon. A* 54, **1978**, 767; b) W. Rettig, G. Wermut, E. Lippert, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1979**, 83, 692; c) E Heumann, *Adv. Mol. Rel. Int. Processes* **1979**, 15, 297; d) R. J. Visser, G. A. G. O. Varma, *J. Am. Chem. Soc., Faraday Trans.II*, **1980**, 76, 453.
- 133 G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2902–2921.
- 134 N. G. Conelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.
- 135 H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 271–274.
- 136 M. J. Namkung, T. L. Fletcher, *J. Org. Chem* **1959**, 25, 740-744.
- 137 M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst.* **2006**, E 62, o3301-o3302.
- 138 C. Wurster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, 12, 2071-2073.
- 139 J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
- 140 J. Matsuda, K. Aramaki, H. Nishihara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1994**, 90(2), 321-325.
- 141 G. M. Scheldrick. *SHELXS-97, University of Göttingen* **1997**.
- 142 G. M. Scheldrick. *SHELXL-97, University of Göttingen* **1997**.
- 143 M. J. Frisch M. G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Ha segawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Foxet al., *Gaussian 09*, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- 144 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- 145 C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.

- 146 S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- 147 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C.F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- 148 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.
- 149 a) R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *192*, 165; b) O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- 150 R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- 151 P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A*, **1929**, *123*, 714-733; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100; e) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- 152 R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

9 Röntgenstrukturdaten

Verbindung	1	[1H ₂](BF ₄) ₂
Summenformel	C ₃₂ H ₅₂ N ₁₄	C ₃₂ H ₅₄ B ₂ F ₈ N ₁₄
Molmasse [g/mol]	632.88	808.51
Messtemperatur [K]	100	110
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.5418
Kristalldimension [mm]	0.40 x 0.25 x 0.20	0.09 x 0.07 x 0.03
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppen	P2(1)/c	P2(1)/n
Gitterkonstanten		
a [Å]	7.747(2)	8.104(1)
b [Å]	15.440(3)	30.815(1)
c [Å]	15.074(3)	8.160(1)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	96.68(3)	94.08(1)
γ [°]	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	1790.8(6)	2032.7(1)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Messbereich [°]	5.3 ≤ 2θ ≤ 57.0	11.2 ≤ 2θ ≤ 141.0
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -20 ≤ k ≤ 20 -20 ≤ l ≤ 20	-9 ≤ h ≤ 9 -37 ≤ k ≤ 37 -9 ≤ l ≤ 9
Zahl der gemessenen Reflexe	8641	57051
Zahl der unabhängigen Reflexe	4477	3867
Zahl der verfeinerten Parameter	216	279
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.174	1.321
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.075	0.925
F ₀₀₀	684	852
Goodness-of-fit F ²	1.048	1.045
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.059	0.037
Rw	0.153	0.100
Maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.28	0.48

Verbindung	[1(CuCN) ₂]·CH ₂ Cl ₂ ·0.45C ₆ H ₁₄	[1(AgCN) ₂]·2CH ₃ CN
Summenformel	C _{37.70} H _{60.30} Cl ₂ Cu ₂ N ₁₆	C ₃₈ H ₅₈ Ag ₂ N ₁₈
Molmasse [g/mol]	935.72	982.76
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.45 x 0.35 x 0.25	0.30 x 0.20 x 0.15
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppen	P-1	P-1
Gitterkonstanten		
a [Å]	8.231(2)	8.069(2)
b [Å]	10.130(2)	8.126(2)
c [Å]	14.736(3)	17.716(3)
α [°]	101.90(3)	79.74(3)
β [°]	95.40(3)	84.12(3)
γ [°]	110.39(3)	82.77(3)
Zellvolumen [Å ³]	1108.40	1130.10
Formeleinheiten pro Zelle	1	1
Messbereich [°]	5.6 ≤ 2θ ≤ 58.0	2.3 ≤ 2θ ≤ 60.2
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11	-11 ≤ h ≤ 11
	-13 ≤ k ≤ 13	-11 ≤ k ≤ 11
	-18 ≤ l ≤ 18	-24 ≤ l ≤ 24
Zahl der gemessenen Reflexe	10406	11156
Zahl der unabhängigen Reflexe	5808	6407
Zahl der verfeinerten Parameter	298	271
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.402	1.444
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.128	0.915
F ₀₀₀	490	506
Goodness-of-fit F ²	1.036	1.030
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.0461	0.041
Rw	0.1275	0.107
Maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.406	0.65

Verbindung	[1(CuCl ₂) ₂]·1.5CH ₃ CN	[1 ₂ (ZnCl ₂) ₂]·4.7CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₃₅ H _{56.50} Cl ₄ Cu ₂ N _{15.50}	C _{68.70} H _{113.40} Cl _{19.40} N ₂₈ Zn ₅
Molmasse [g/mol]	963.34	2346.25
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristalldimension [mm]	0.45 x 0.40 x 0.30	0.35 x 0.30 x 0.30
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppen	P2(1)/c	P-1
Gitterkonstanten		
a [Å]	13.065(3)	17.629(4)
b [Å]	29.686(6)	18.298(4)
c [Å]	14.917(3)	18.587(4)
α [°]	90.00	90.87(3)
β [°]	108.27(3)	104.98(3)
γ [°]	90.00	108.66(3)
Zellvolumen [Å ³]	5493.9(1)	5455.90
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Messbereich [°]	4.5 ≤ 2θ ≤ 60.1	5.0 ≤ 2θ ≤ 55.0
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18	-22 ≤ h ≤ 22
	-41 ≤ k ≤ 41	-23 ≤ k ≤ 23
	-21 ≤ l ≤ 21	-24 ≤ l ≤ 24
Zahl der gemessenen Reflexe	31496	45548
Zahl der unabhängigen Reflexe	16069	24658
Zahl der verfeinerten Parameter	559	1225
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.165	1.428
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.006	1.608
F ₀₀₀	2004	2403
Goodness-of-fit F ²	1.055	0.974
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.0660	0.063
Rw	0.2223	0.197
Maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.406	1.30

Verbindung	2 ·CH ₃ CN	[2 (CuCN) ₂]·H ₂ O
Summenformel	C ₃₅ H ₅₇ N ₁₃	C ₃₅ H ₅₆ Cu ₂ N ₁₄ O
Molmasse [g/mol]	659.94	816.02
Messtemperatur [K]	100	110
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.5418
Kristalldimension [mm]	0.35 x 0.20 x 0.15	0.14 x 0.10 x 0.04
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppen	P-1	P2(1)/c
Gitterkonstanten		
a [Å]	7.885(2)	20.452(1)
b [Å]	13.540(3)	15.392(1)
c [Å]	18.573(4)	12.984(1)
α [°]	103.13(3)	90.00
β [°]	90.59(3)	94.02(1)
γ [°]	90.60(3)	90.00
Zellvolumen [Å ³]	1928.67	4077.15
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Messbereich [°]	4.5 ≤ 2θ ≤ 55.4	7.2 ≤ 2θ ≤ 145.4
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 17 -24 ≤ l ≤ 24	-14 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 19 -25 ≤ l ≤ 25
Zahl der gemessenen Reflexe	31289	93168
Zahl der unabhängigen Reflexe	8875	8066
Zahl der verfeinerten Parameter	450	488
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.136	1.329
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.072	1.653
F ₀₀₀	716	1720
Goodness-of-fit F ²	1.031	1.031
Übereinstimmungsfaktoren		
R1	0.067	0.047
Rw	0.199	0.138
Maximale Restelektronendichte [e/Å ³]	0.65	1.29

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen

Tetraguanidino-Functionalized Phenazine and Fluorene Dyes: Synthesis, Optical Properties and Metal Coordination.

E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, **2014**, zur Veröffentlichung eingereicht.

Synthesis and Characterization of Novel Guanidine Ligands Featuring a Biphenyl or Binaphthyl Backbone.

A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302-1314.

Poster

Neue redoxaktive Guanidinyfunktionalisierte Aromaten: Synthese und Eigenschaften.

E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, 9. Koordinationschemie-Treffen, 24. - 26. Februar 2013, Bayreuth.

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen und für das interessante Thema, stete Unterstützung und persönliche Betreuung mit vielen Anregungen danken.

Prof. Dr. Roland Krämer danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Karin Gissmann danke ich besonders für ihre immer herzliche Art, Unterstützung in organisatorischen und auch allen anderen Belangen.

Lizzy, Anna, Ute, Matthias, Prof. Dr. Hubert Wadepohl und Heidrun Haungs danke ich für die vielen investierten Stunden, die für die Messung und Auswertung der Röntgenstrukturdaten nötig waren.

Thomas danke ich für Aufnahme der Massenspektren.

Simone L. danke ich besonders für Bereitstellung der Liganden in der Endphase der Laborzeit.

Olaf gilt mein Dank für seine unglaublich große Hilfe bei vielen Rechnungen in der Endphase. Arne möchte ich dafür danken, da er immer alle möglichen Fragen zu Rechnungen stets mit viel Geduld beantwortet hat.

Anastasia und Alex möchte ich für unsere gute Zusammenarbeit im CV-Team danken.

Meinen Forschungspraktikanten Florian Geyer und Roxana Lorenz danke ich für ihren Einsatz und ihre Beiträge zu dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Roxi für die Zusammenarbeit und viele fachbezogene Diskussionen über unsere gemeinsame Chemie vor allem in der Endphase.

Simone S., Alex, Roxi und Christoph danke ich für das zeitnahe und kritische Korrekturlesen dieser Arbeit und für die hilfreichen Anregungen.

Meiner Laborpartnerin Anna danke ich für sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und viel Spaß im Labor. Unsere nicht immer fachbezogene Gespräche machten das Lösen mancher Probleme im Labor und außerhalb viel leichter.

Ein weiterer Dank gilt allen Mitgliedern des „alten“ und „neuen“ Arbeitskreises für das gemeinsame Lösen von Problemen, die im Laboralltag immer wieder auftauchten, für Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei vielen Kleinigkeiten. Nicht zu vergessen sind auch die Stunden nach der Arbeit, die wir mit vielen Kaffees, FABs, Kochabenden und Grillpartys verbracht haben.

Anna, Simone, Alex, Vika und Lydia möchte ich für die vielen lustigen Stunden außerhalb des Instituts danken.

Dennis, Kerstin, Simone und Timo danke ich für unser Semesteressen, nach dem ich immer wieder mit guter Laune aufgeladen zurück ins Labor gehen konnte (obwohl es manchmal beim Kaffeetrinken aufgrund der Verschluckungsgefahr gefährlich war©).

Auch möchte ich meinen Mädels Anna, Sylwia, Julia und Thi Hanh für die vielen heiteren Stunden, aber auch für die aufbauenden Worte, wenn ich sie gebraucht habe, danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Meinen Eltern danke ich für ihre Liebe und Unterstützung jeglicher Art. Meinem Bruder danke ich dafür, dass er immer ein offenes Ohr für mich hat und immer wieder schafft, richtige Worte zu finden.

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

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

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

Ort und Datum

Unterschrift