

**Redoxaktive Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten:
Steuerung der elektronischen Struktur molekularer Kupfer-Komplexe
und Anwendung in metallfreien, photochemischen
C–C-Kupplungsreaktionen**

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
Sven Wiesner
aus Schwetzingen

2016

**Redoxaktive Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten:
Steuerung der elektronischen Struktur molekularer Kupfer-Komplexe
und Anwendung in metallfreien, photochemischen
C–C-Kupplungsreaktionen**

Inauguraldissertation

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

vorgelegt von
Sven Wiesner
aus Schwetzingen

Tag der mündlichen Prüfung: 13.05.2016

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Prof. Dr. Lutz H. Gade

Die experimentelle Durchführung dieser Arbeit erfolgte in der Zeit von Januar 2012 bis Dezember 2015 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurden durch Andreas Zech, Sebastian Haaf und Manuela Casutt im Rahmen ihrer Anorganisch-Chemischen Forschungspraktika, sowie durch Erik Filbeck im Rahmen seiner Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe Himmel unter meiner Anleitung erhalten.

Sarah und meiner Familie.

„In allen Schwierigkeiten liegen immer auch Möglichkeiten.“

ALBERT EINSTEIN

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in all den Jahren durch mein Leben, mein Studium und meine Promotion begleitet haben, die mich zu dem gemacht haben, der ich heute bin, und die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Mein erster Dank richtet sich an meinen Doktorvater *Prof. Hans-Jörg Himmel*, der mir vom ersten Tag meiner Masterarbeit an die Möglichkeit gegeben hat, auf dem abwechslungsreichen und interessanten Forschungsgebiet der GFA-Chemie zu arbeiten. Aufgrund seines mir entgegengebrachten Vertrauens und den vielen Diskussionen, war es mir stets möglich, meine eigenen Ideen in meine Arbeit einfließen zu lassen und diese nach meinen eigenen Vorstellungen zu gestalten. Vor allem für die gewährten Freiheiten und die Unterstützung in den ersten beiden Jahren, in denen es nicht so voranging, wie wir uns beide das erhofft hatten, möchte ich mich herzlich bedanken. Diese Zeit hat mir gezeigt, dass man an Fehlschlägen und Misserfolgen durchaus wachsen kann und stets versuchen sollte, das Positive daraus mitzunehmen. Auch für die Möglichkeit, nicht nur an nationalen, sondern auch an internationalen Konferenzen teilnehmen zu können, möchte ich mich bedanken.

Herrn *Prof. Dr. Lutz H. Gade* möchte ich an dieser Stelle für die freundliche Übernahme des Koreferates danken.

Karin Gissmann möchte ich für ihr stets offenes Ohr, ihre herzliche Art und für die Hilfe im „Kampf“ gegen die jährlichen Bürokratiehürden im Zusammenhang mit meinem LGF-Stipendium danken.

Meinen Forschungspraktikanten *Artur Schneider*, *Andreas Zech*, *Sebastian Haaf* und *Manuela Casutt*, sowie meinem Bachelor-Studenten *Erik Filbeck* möchte ich für ihre Mithilfe und ihr Engagement bei der täglichen Laborarbeit danken - ohne deren Unterstützung wären Teile dieser Arbeit nicht das, was sie heute sind.

Petra Walter danke ich herzlichst für die Unterstützung bei den C-C-Kupplungsreaktionen, ohne sie würde ich heute noch im UV/Vis-Raum beziehungsweise vor der Bestrahlungsapparatur sitzen.

Unseren Kristallographen *Ute Wild*, *Jana Elias* und *Dr. Elisabeth Kaifer* danke ich für die Messungen meiner Kristalle und die wertvolle Zeit, die sie dafür investiert haben, für die Messung geeigneter Kristalle aus den vielen Ansätzen herauszupicken. Ein großer Dank gilt *Lizzy* für das Lösen aller Strukturen, die in dieser Arbeit zu sehen sind.

David Schrempp danke ich für die Messung der ESR-Spektren und *Christoph Krämer* und *Conrad Wagner* für die SQUID-Messungen. *Thomas Jannack* danke ich für das Messen der Massenspektren und für die gemeinsamen Gespräche beim Mittagessen über Fußball und was sonst noch so die Welt gerade bewegt hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen analytischen Serviceeinrichtungen (NMR-Labor, Massenspektrometrie-Abteilung, Elementaranalyse) und Werkstätten für die vielen, meist doch unsichtbaren, Beiträge zu dieser Arbeit.

Wer sucht, der findet... da keine Arbeit frei von Fehlern ist, vor allem in der Entstehungsphase, möchte ich mich bei *Arne Wagner*, *Sarah Walz* und *Sebastian Litters* für das Korrekturlesen der Arbeit bedanken. Danke auch an *Lutz Greb*, der nicht nur spontan einen Teil dieser Arbeit Korrektur gelesen hat, sondern mir auch wertvolle Anregungen mit auf den Weg gegeben hat.

Arne Wagner gebührt nicht nur Dank für seine bewiesene Geduld beim mehr als kompetenten Korrekturlesen dieser Arbeit, sondern in erster Linie auch für die Hilfe, die Unterstützung und die zahlreichen Ideen bei der Durchführung der quantenchemischen Untersuchungen, die - was ich vor ein bis zwei Jahren niemals gedacht hätte - einen großen Teil dieser Arbeit ausmachen und an vielen Stellen zum besseren Verständnis beigetragen haben.

Sebastian Litters danke ich für die wundervolle gemeinsame Zeit im Labor. Auch wenn ich seine Geduld aufgrund meiner nicht vorhandenen Ordnung oftmals bis aufs Äußerste strapaziert habe, hatten wir doch immer genügend zu lachen. Dass unsere Box mit Abstand der Ort war, an dem im Labor am meisten gelacht und die beste Musik gespielt wurde, steht an dieser Stelle außer Frage! Und lasst euch alle gesagt sein, aus chemischer Sicht gesehen „liegt in dieser Box etwas in der Luft!“

Ein großes Dankeschön geht an dieser Stelle an alle *aktuellen Mitglieder* und alle *Ehemaligen* der Arbeitsgruppe. Danke für die unzähligen gemeinsamen Stunden im Kaffeezimmer, danke für die vielen gemeinsamen Grillabende, danke für die gemeinsamen Kochsessions, danke für die gemeinsamen Kinobesuche, danke für die abwechslungsreiche Zeit abseits der Chemie... einfach danke!

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei allen Freunden, die mich durch die gesamte Studienzeit in Heidelberg begleitet haben. Danke an *Johannes* für die super Zeit während des OC II-Praktikums in der VMS-Außenstelle. Danke an *Adrian, Malte* und *Thimon* für die grandiose Zeit in der Fachschaft, die Grillabenden auf dem FS-Dach und die gemeinsame Organisation der BioCHEM!

Ein Dankeschön geht auch an alle langjährigen und vor allem an die im letzten Jahr neu dazu gewonnenen Freundinnen und Freunde, die das Leben mittlerweile bereichern. Und *Carsten*, was könnte es schöneres geben, als sich bei einem kühlen Bier anzuschweigen und sich trotzdem zu verstehen? Nichts! Danke auch für die beiden London-Trips ins Ally Pally zur Darts-WM, auch wenn uns der 9er bisher nicht gegönnt wurde.

An dieser Stelle möchte ich *meinen Eltern* und *meiner Schwester* danken, die mich in bisher allen Lebenslagen bedingungslos unterstützt haben. Ohne euch wäre all dies nicht möglich gewesen, ohne euch wäre ich nie in den Genuss gekommen, die fast schon letzten Zeilen meiner Danksagung niederzuschreiben. Danke für die finanzielle Unterstützung und danke dafür, dass ihr immer ein offenes Ohr für mich hattet. Auf euch konnte ich mich immer blind verlassen - danke!

Zum Abschluss möchte ich meiner Verlobten danken, die mich seit nun fast 8 Jahren begleitet und mit mir schon große Höhen und Tiefen gemeistert hat, die das Leben so zu bieten hat. Liebe Sarah, dir gebührt mein größter Dank. Danke, dass du in all den Jahren mir stets zur Seite gestanden hast und mir vor allem in den letzten stressigen Wochen zuhause komplett den Rücken freigehalten und meine Laune ertragen hast. Danke, dass ich mit dir lachen und weinen kann. Danke, dass... der Platz würde gar nicht ausreichen, für all das wofür ich mich bedanken möchte. In dir habe ich die Frau fürs Leben gefunden und ich freue mich auf die nächsten Wochen und Monate und Jahre unseres gemeinsamen Lebens und vor allem auf all die Veränderungen und freudigen Ereignisse, die in diesem Jahr noch auf uns warten. Gemeinsam können wir alles schaffen, denn wie heißt es so schön in einem unserer Lieblingslieder:

„(...) Das ist dein Weg und du sinkst hier nicht nieder
Klappt es heute nicht, dann kommst du morgen wieder
Wenn du nichts mehr siehst, dann seh' ich für uns zwei
Und wenn du stecken bleibst, spreng' ich dir den Weg frei
Und hat nichts mehr Bestand in dieser Welt
Dann gibt es noch das, was uns zusammen hält
Das ist unser Leben und wir leben es spürbar
In dieser Nacht sind wir unzerstörbar
Und wenn du fällst, bin ich bei dir (...)“

Kurzzusammenfassung

Die Entwicklung und Untersuchung neuer molekularer Übergangsmetallkomplexe mit redoxaktiven Liganden ist aufgrund ihrer potentiellen Anwendung als Katalysatoren und in den Materialwissenschaften von großem Interesse. Vor allem die Synthese valenztaomerer Komplexe wird durch deren mögliche Verwendung in der Katalyse vorangetrieben.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese binuklearer Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe, die über den redoxaktiven GFA-Liganden (Guanidinylfunktionalisierter Aromat) 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridin (ttm_gp) verbrückt sind, und deren Kontrolle der elektronischen Struktur durch Wahl der Co-Liganden und der chemischen Umgebung. Bisher waren molekulare Kupfer-GFA-Komplexe, die aus zwei Kupfer(I)-Zentren und einem zweifach oxidierten GFA-Liganden ($[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$) aufgebaut sind, aufgrund ihrer Instabilität nicht zugänglich. Erst die Reaktion von ttm_gp mit vier Äquivalenten Kupfer(I)-Halogenid mit anschließender Oxidation führte zu der Bildung tetranuklearer Kupfer(I)-Komplexe mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$, wobei eine Stabilisierung durch die Koordination von zwei $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{X}_3]^-$ -Einheiten (X = I, Br) erfolgt. Die Komplexe zeigen Thermochromie und besitzen eine starke Charge-Transfer-Bande, die bei Erhöhung der Temperatur durch die reversible Abspaltung von zwei neutralen CuX-Molekülen von beiden $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{X}_3]^-$ -Einheiten deaktiviert wird, was zur Bildung von $[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)_2]$ mit der identischen elektronischen Struktur führt. Auf Basis dieser Erkenntnisse konnte die erste direkte Synthese eines dinuklearen Kupfer(I)-Komplexes mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ durch die Reaktion von Kupfer(II)-Bromid mit ttm_gp durchgeführt werden. Die tetranuklearen und dinuklearen Cu(I)-Komplexe sind somit die ersten synthetisierten Beispiele für molekulare Komplexe des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Im Gegensatz dazu führte die Verwendung von Kupfer(II)-Chlorid zu der Synthese des ersten dinuklearen, valenztaomeren Kupferkomplexes, der einen Guanidinliganden enthält. Die elektronische Struktur dieses Komplexes ist stark von Umgebungseffekten abhängig. Im Festkörper und in unpolaren Lösungsmitteln besitzt der Komplex eine elektronische Struktur des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ beziehungsweise in polaren Lösungsmitteln $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Die Erhöhung der Ionenstärke der Lösung durch Salzzugabe forciert einen intramolekularen Elektronentransfer (IET), der die Überführung des paramagnetischen Cu(II)- in den diamagnetischen Cu(I)-Komplex ermöglicht. Durch die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel ist es möglich, auf Grundlage eines reversiblen, temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen beiden Valenztaomeren zu schalten. Im Gegensatz zu den meisten valenztaomeren Komplexen stellt der Kupfer(II)-Komplex mit der größeren Spinnultiplizität den elektronischen Grundzustand dar, was auf die starke Abhängigkeit der Umgebung zurückgeführt werden kann und durch quantenchemische Untersuchungen bestätigt wird. Die Einzigartigkeit von $[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuCl}_2)_2]$ konnte durch die Synthese des analogen CuCl_2 -Komplexes mit dem benzol-basierten GFA unterstrichen werden. Dessen elektronische Struktur kann zwar durch die Wahl des Lösungsmittels gezielt gesteuert werden, allerdings konnten beide Valenztaomere in Lösung nicht reversibel durch einen IET ineinander überführt werden.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der metallfreien, photoinduzierten C-C-Kupplungsreaktion von Benzylbromiden, die durch ttm_gp als Elektronendonator vermittelt wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dabei ist die homolytische N-C-Bindungsspaltung der verwendeten N-benzylierten Pyridiniumsalze von ttm_gp. Die kinetischen Untersuchungen der Reaktion wurden für eine Vielzahl an verschiedenen substituierten Benzylbromiden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Im Vergleich zu Benzylbromid führt die Substituenteneinführung zu einer Beschleunigung der Reaktion. Für einige Derivate konnte die Bildung isomerer Kupplungsprodukte beobachtet werden, die auf einer Isomerisierung der *in-situ* gebildeten Benzylradikale beruht. Abschließend wurden C-C-Kreuzkupplungen zwischen verschiedenen substituierten Benzylbromiden durchgeführt, bei denen das Kreuzkupplungsprodukt das Hauptprodukt war. Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Reaktion aus dem ersten angeregten Zustand heraus erfolgt und strukturelle Änderungen des angeregten Zustands zu einer Zunahme der Geschwindigkeitskonstante führen.

Abstract

The development and investigation of new molecular transition metal complexes with redox-active ligands is of high interest due to their potential application in material science and their important role in bioinorganic chemistry. Especially, the synthesis of valence tautomeric (VT) complexes is further amplified by the possible use in catalytic reactions.

The first part of this thesis focuses on the synthesis of dinuclear copper(I) and copper(II) complexes bridged by the redox-active GFA (Guanidino-Functionalized Aromatic) ligand 2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidino)pyridine (ttm_gp) and the control of their electronic structures by the careful choice of the co-ligands and the chemical environment. So far, molecular copper GFA complexes consisting of two copper(I) centers and a twofold oxidized GFA ligand ($[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$) have not been synthetic accessible due to their instability. The reaction of ttm_gp with four equivalents of copper(I) halide with subsequent oxidation led to the formation of a tetranuclear copper(I) complex with ttm_gp²⁺, the first example of a molecular complex with the electronic structure $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ that is stabilized by the coordination of two $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{X}_3]^-$ units (X = I, Br). Based on thermochromism, the obtained tetranuclear complexes show a strong metal-to-ligand charge transfer band that is switched off due to reversible elimination of two neutral CuX molecules from both $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{X}_3]^-$ units at elevated temperatures leading to dinuclear complexes with the same electronic structure. The observed temperature-dependent equilibrium enabled the direct synthesis of molecular, dinuclear copper(I) complexes with ttm_gp²⁺. Reaction of copper(II) bromide with ttm_gp led to a diamagnetic dinuclear complex with a $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ electronic structure both in solution and in the solid state. Hence, the tetranuclear and dinuclear copper(I) complexes are the first examples of molecular diamagnetic complexes with the electronic structure $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. In clear contrast, using copper(II) chloride led to the first dinuclear valence tautomeric copper complex containing a guanidine ligand. Its electronic structure is strongly influenced by environmental effects such as the ionic strength of the solution and the nature of the solvent itself. In the solid state and in nonpolar solvents, the complex possesses an electronic structure of the type $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ and in polar solvents $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}_{\text{g}}\text{p}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$, respectively. The increase of the ionic strength of the solution by salt addition enforces an intramolecular electron transfer (IET) which allows for the conversion of the paramagnetic copper(II) into the diamagnetic copper(I) complexes. By using acetone as solvent, it is possible to switch between the valence tautomers based on a reversible temperature-dependent equilibrium. In contrast to most VT complexes, the compound with the higher spin multiplicity is the electronic ground state owing to the strong dependence of environmental effects that is reproduced by quantum chemical computations. The uniqueness of $[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuCl}_2)_2]$ was emphasized by reaction of copper(II) chloride with the benzene-based GFA ttm_gb. Although the electronic structure could be tuned by the choice of the applied solvent, a reversible switching between both VT complexes by means of an IET could not be observed.

The second part of this thesis deals with the metal-free, photoinduced C–C coupling reaction of primary benzyl bromides mediated by ttm_gp acting as a molecular electron donor. The rate-determining step of the reaction is the homolytic N–C bond cleavage of the used *N*-benzyl pyridinium salts of ttm_gp. The kinetics of this reaction have been investigated for a large number of different substituted benzyl bromides using UV/Vis spectroscopy. Compared to the parent unsubstituted benzyl bromide, the introduction of substituents leads to a significant acceleration of the C–C coupling reaction. For some derivatives, isomeric homocoupling side products were formed that can be explained by an isomerisation process of the *in-situ* generated benzylic radicals. Finally, C–C cross coupling reactions between two different benzyl bromide derivatives have been conducted, affording the cross coupling product as the main product. Experimental and quantum chemical investigations indicate that the reaction occurs from the first excited state and structural changes in the excited states lead to an increase of the reaction constants.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1	Motivation und Zielsetzung	1
1.2	Chemie der Guanidine	3
1.3	Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten	6
1.3.1	Die Entwicklung einer neuen Klasse redoxaktiver Liganden	7
1.3.2	GFA-Ligandendesign	8
1.3.3	Binukleare Cu-GFA-Komplexe	14
1.4	Valenztautomerie in Übergangsmetallkomplexen	17
1.5	Metallfreie, ttmgp-vermittelte C–C-Kupplungsreaktionen	22
2	Ergebnisse und Diskussion	27
2.1	Synthese des ttmgp-Liganden	27
2.2	Binukleare Cu(I)-Komplexe mit neutralem ttmgp	29
2.2.1	Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)	29
2.3	Cu(I)-ttmgp-Koordinationspolymere	31
2.3.1	Synthese von $\{[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$	32
2.3.2	Synthese von $\{[\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2](\text{CuBr}_2)_2\}_n$	33
2.3.3	Kristallisation von $\{[\text{ttmgp}(\text{CuCl})_2](\text{CuCl}_2)_2\}_n$	35
2.4	Molekulare Cu(I)-Komplexe mit zweifach oxidiertem ttmgp	38
2.4.1	Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$	39
2.4.2	Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$	44
2.5	Thermochromie und MLCT-Aktivierung	47
2.5.1	Konzentrationsabhängige UV/Vis-Untersuchungen	47
2.5.2	Temperaturabhängige UV/Vis-Untersuchungen	49
2.5.3	Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$	53
2.5.4	Berechnung der thermodynamischen Parameter ΔH und ΔS	55
2.5.5	Aktivierung der MLCT-Bande durch Verwendung weiterer Cu(I)-Salze	58
2.5.6	Verwendung von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ als optischer Filter	59
2.5.7	$[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2]/[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2(\text{CuX})_2]$: Quantenchemische (DFT) Untersuchungen	61
2.6	Austausch der Co-Liganden in $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$	66
2.6.1	Umsetzung mit Gold(I)-Chlorid	66
2.6.2	Umsetzung mit chloridhaltigen Salzen	69
2.7	Cu(II)-Komplexe mit neutralem und oxidiertem ttmgp	71
2.7.1	Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$	71
2.7.2	Quantenchemische Untersuchungen an $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$	89
2.7.3	Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$	92
2.7.4	Kristallisation von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{CuCl}_2]$	93
2.7.5	Struktureller Vergleich der kristallisierten binuklearen Cu(II)-ttmgp-Komplexe	96

2.8	[ttm _g p(CuX ₂) ₂] versus [ttm _g b(CuX ₂) ₂] (X = Br, Cl)	99
2.8.1	Synthese des ttm _g b-Liganden	99
2.8.2	Umsetzung von ttm _g b mit CuBr ₂	100
2.8.3	Umsetzung von ttm _g b mit CuCl ₂	102
2.8.4	Quantenchemische (DFT) Untersuchungen	105
2.9	Metallfreie ttm _g p-vermittelte C–C-Bindungsknüpfung	108
2.9.1	Synthese der <i>N</i> -benzylierten Pyridiniumsalze von ttm _g p	109
2.9.2	Reaktionskinetische Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie	111
2.9.3	GC-MS-Untersuchungen	119
2.9.4	Einfluss der Abgangsgruppe auf die C–C-Kupplungsreaktion	124
2.9.5	C–C-Kreuzkupplungsreaktionen	128
2.9.6	Verwendung sekundärer und tertiärer Alkylbromide	130
2.9.7	Versuche zur <i>in-situ</i> Reduktion von ttm _g p ²⁺	133
3	Zusammenfassung	137
4	Experimenteller Teil	141
4.1	Allgemeine Bemerkungen	141
4.2	Synthesevorschriften	144
4.2.1	Synthese von ttm _g p	144
4.2.2	Oxidation von ttm _g p	148
4.2.3	Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe mit neutralem ttm _g p	149
4.2.4	Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe mit zweifach oxidiertem ttm _g p	152
4.2.5	Cu(I)-Koordinationspolymere	159
4.2.6	Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe mit neutralem und zweifach oxidiertem ttm _g b	161
4.2.7	Benzylierungsreaktionen am Pyridin- <i>N</i> -Atom von ttm _g p	163
4.2.8	Durchführung der C–C-Kupplungsreaktionen	178
	Literaturverzeichnis	179
	Anhang	187
A	Abkürzungsverzeichnis	188
B	Kristallographische Daten	191
	Liste wissenschaftlicher Beiträge	201
	Eidesstattliche Versicherung	203

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Motivation und Zielsetzung

Redoxaktive Liganden spielen nicht nur in der Natur eine große Rolle, sondern sind auch in der Katalyse in Übergangsmetallkomplexen, sowie auf dem Gebiet der Materialwissenschaften von großer Bedeutung. In bestimmten Komplexen, die aus einem oder mehreren redoxaktiven Liganden und mindestens einem redoxaktiven Metallzentrum bestehen, kann unter gewissen Voraussetzungen ein intramolekularer Elektronentransfer (IET) zwischen den beiden redoxaktiven Komponenten stattfinden, sodass zwei Valenztautomere zugänglich sind, die sich hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur voneinander unterscheiden. Da solch ein IET mit einem Wechsel der physikalischen Eigenschaften verknüpft ist, sind diese Komplexsysteme unter anderem interessant für Anwendungen, die auf der Änderung von optischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften basieren, wie zum Beispiel bei der Entwicklung neuer magnetischer Datenspeichermaterialien. Da sich die Valenztautomere auch hinsichtlich ihrer Reaktivität voneinander unterscheiden, sind sie ebenfalls für die Übergangsmetallkatalyse von großem Interesse, wobei sich dazu zahlreiche Beispiele in der Natur finden, wie die Kupfer-haltige Amin-Oxidasen, die die Oxidation von Aminen zu Aldehyden katalysieren. Die Synthese und Untersuchung valenztautomerer Kupfer-Komplexe, die zum besseren Verständnis der in der Natur ablaufenden katalytischen Vorgänge beitragen sollen, stehen im Fokus aktueller Arbeiten.

Der potentielle Einsatz valenztautomerer Übergangsmetallkomplexe in katalytischen Reaktionen ist deshalb von Interesse, da die verwendeten redoxaktiven Liganden nicht, wie die meisten Hilfsliganden in katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplexen, ausschließlich für eine optimale sterische und elektronische Situation am Metallzentrum sorgen, sondern dass sie aktiv durch einen IET an der Katalyse beteiligt sind. Der Ligand dient als eine Art Elektronenreservoir, das je nach Oxidationszustand Elektronen auf das Metallzentrum übertragen oder vom Metallzentrum abgegebene Elektronen aufnehmen kann und somit hilft, die optimale Oxidationsstufe am Metallzentrum einzustellen.

Das in Abbildung 1.1 gezeigte Schema soll das im Arbeitskreis *Himmel* zu Grunde liegende Forschungskonzept zu diesem Thema veranschaulichen. Mit der Entwicklung und Untersuchung Guanidinyln-funktionalisierter Aromaten (GFA) konnte erfolgreich eine neue Stoffklasse redoxaktiver Liganden eingeführt werden. Durch eine schrittweise durchgeführte Modifikation der Verbindungen konnte bis zum heutigen Zeitpunkt eine Vielzahl an GFAs mit unterschiedlichsten Eigenschaften entwickelt werden, die für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen zur Verfügung stehen, womit die ersten beiden Punkte des Forschungskonzepts als weit fortgeschritten betrachtet werden können. Die bisherigen intensiven Untersuchungen auf dem Gebiet der Komplexchemie mit späten Übergangsmetallen des *d*-Blocks (Co, Ni, Cu, Zn) haben gezeigt, dass einige der bisher synthetisierten GFAs großes Potenzial besitzen, um in naher Zukunft als redoxaktive Liganden in Übergangsmetallkomplexen in der Katalyse Einzug zu erhalten. Die GFA-Liganden unterscheiden sich von den bisherigen zur Synthese valenztautomerer Komplexe verwendeten Ligandensysteme dahingehend, dass sie aufgrund ihrer guten Donorfähigkeiten sowohl im neutralen, als auch im dikationischen Zustand an das Metallzentrum koordinieren, während die häufig verwendeten *ortho*-Chinon- beziehungsweise Tetraoxolen-Derivate entweder als neutrale oder negativ geladene Liganden an Übergangsmetalle binden. Durch diesen unterschiedlichen Ladungsbereich könnten sich neue Möglichkeiten in Hinblick auf die Wahl der Co-Liganden

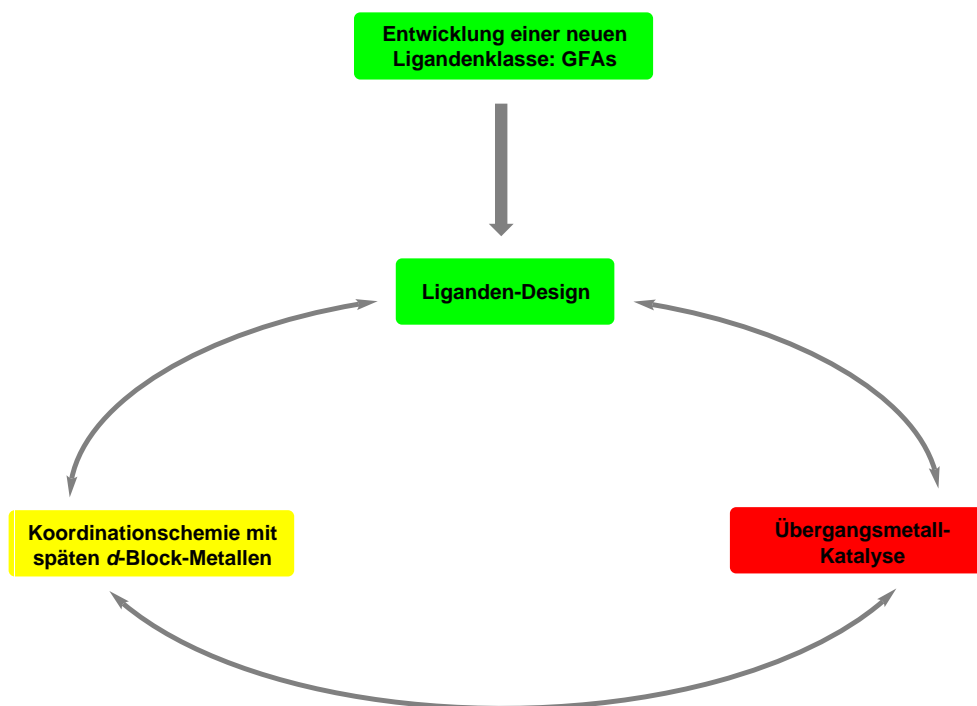


Abbildung 1.1. Vereinfachte Darstellung des zu Grunde liegenden Forschungskonzept der Arbeitsgruppe *Himmel* in der Entwicklung einer neuen Ligandenklasse für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen.

am Metallzentrum ergeben, da unter Verwendung von GFAs auch anionische Co-Liganden am Metallzentrum toleriert werden, was eine breitere Anwendung in katalytischen Reaktionen eröffnen könnte.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Cu(I)- und Cu(II)-Komplexchemie des GFA-Liganden 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridin (ttm_gp). Neben der grundlegenden Darstellung molekularer, binuklearer Cu(I)-Komplexe des zweifach oxidierten ttm_gp-Liganden, die bisher synthetisch nicht zugänglich waren, und der Synthese molekularer, binuklearer Cu(II)-Komplexe mit neutralem ttm_gp-Liganden liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Kontrolle der elektronischen Struktur solcher Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe durch eine sorgfältige Wahl der entsprechenden Co-Liganden an den Kupferzentren. Parallel zu den synthetischen Arbeiten sollen die Komplexsynthesen auch auf theoretischer Ebene durch quantenchemische Untersuchungen begleitet und unterstützt werden. Die Steuerung der elektronischen Struktur von binuklearen Kupferkomplexen soll die Grundlage bilden, um die ersten valenztautomeren Kupfer-GFA-Komplexe synthetisieren zu können, um auf diesem Wege einen grundlegenden Beitrag für den in Abbildung 1.1 dargestellten Übergang von der Komplexchemie hin zum Einsatz von Cu-GFA-Komplexen in der Katalyse zu leisten.

Darüber hinaus beschäftigt sich diese Arbeit mit der metallfreien, lichtinduzierten C–C-Kupplungsreaktion von unterschiedlich substituierten Benzylbromiden, die durch den GFA ttm_gp vermittelt wird, wobei dieser als molekularer Elektronendonator fungiert. Eine Ausweitung der bisher untersuchten Benzylbromid-Substrate durch Einführung verschiedener Substituenten am Benzylrest und kinetische, sowie quantenchemische Untersuchungen sollen zu einem tieferen Verständnis für den zu Grunde liegenden Mechanismus dieser C–C-Kupplungsreaktionen beitragen.

1.2 Chemie der Guanidine

Vorkommen und Eigenschaften

Guanidine sind die Iminoderivate des Harnstoffs und leiten sich von ihrer Stammverbindung, dem in Abbildung 1.2 gezeigten Guanidin, $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ (A), ab. Als Stoffklasse bilden Guanidine zahlenmäßig gesehen mit die Größte Gruppe unter den Stickstoffanaloga der Kohlensäure.^[1] Sie kommen als Baustein vieler Naturstoffe, wie zum Beispiel in der proteinogenen Aminosäure L-Arginin (B) oder Kreatin (C), ein in unter anderem der Niere und Leber synthetisiertes Molekül, das zur Energieversorgung der Muskeln benötigt wird, sowie in dessen Stoffwechselprodukt Kreatinin (D) vor.^[2]

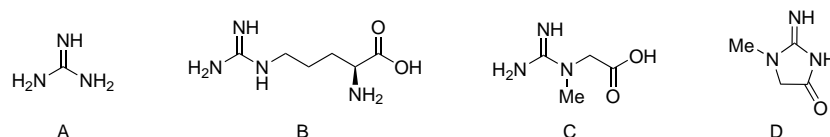
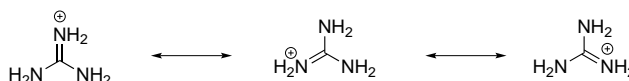


Abbildung 1.2. Guanidin (A) und dessen natürlich vorkommenden Derivate L-Arginin (B), Kreatin (C) und Kreatinin (D).

Die erste Guanidin-Synthese geht auf *Adolph Strecker*¹ zurück, dem es bereits 1861 gelang, Guanidin durch einen oxidativen Abbau der Purinbase Guanin zu synthetisieren.^[3] Dennoch erfolgte die röntgenstrukturanalytische Aufklärung des freien, nicht protonierten Guanidins erst im Jahr 2009.^[4] *Dronskowski et al.* konnten dadurch bestätigen, dass die Iminereinheit den zentralen Baustein der Guanidine bildet, wobei an das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom der Iminogruppe zwei weitere Aminogruppen gebunden sind. Aufgrund ihrer hohen Basizität² liegen Guanidinderivate^[5–7] unter physiologischen Bedingungen fast ausschließlich in ihrer protonierten Form vor, was direkt zur Löslichkeitsvermittlung in Naturstoffen beiträgt.^[8,9] Die starken basischen Eigenschaften können nach der Protonierung am Iminstickstoffatom mit der Ausbildung eines resonanzstabilisierten Kations erklärt werden (Schema 1.1). Die anhand der Röntgenkristallstruktur des Guanidiniumkations bestimmten äquidistanten Bindungslängen der drei Stickstoffatome zum quartären Kohlenstoffatom signalisieren eine gleichmäßige Verteilung der positiven Ladung über alle Aminogruppen.^[10–12]



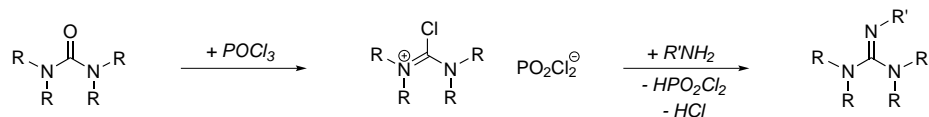
Schema 1.1. Nach der Protonierung von Guanidin kommt es zur Ausbildung eines resonanzstabilisierten Guanidiniumkations.

Synthese pentasubstituierter Guanidine

Für die Synthese pentasubstituierter Guanidine gibt es zahlreiche in der Literatur beschriebene Syntheserouten.^[13–18] *Bredereck et al.* beschrieben 1961 ausgehend von tetrasubstituiertem Harnstoff $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ die Synthese von pentasubstituierten Guanidinen der allgemeinen Form $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NR}'$ (Schema 1.2).^[16] Hierzu wurden Harnstoffe zunächst durch Umsetzung mit Phosphorylchlorid (POCl_3) aktiviert und anschließend mit einem primären Amin $\text{R}'\text{NH}_2$ in einer Kondensationsreaktion zum Guanidinderivat umgesetzt. Vorteil hierbei ist, dass im Gegensatz zu der von *Rathke et al.* beschriebenen Umsetzung von primären Aminen mit tetrasubstituiertem Harnstoff, der zunächst durch Methyliodid aktiviert wird,^[15] auch sterisch anspruchsvolle Guanidinderivate zugänglich sind.

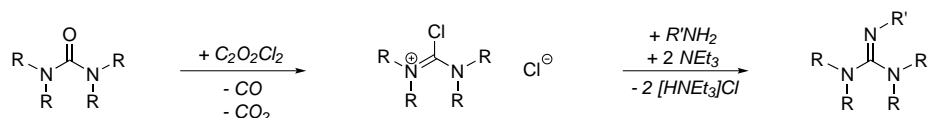
¹ * 21. Oktober 1822 in Darmstadt; † 7. November 1871 in Würzburg

² Der pK_B -Wert von Guanidin in Wasser beträgt 0.3, was im Bereich der Alkalihydroxide liegt.



Schema 1.2. Synthese pentasubstituierter Guanidine der allgemeinen Form $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NR}'$ nach *Bredereck*.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese pentasubstituierter Guanidine verläuft über Chloroformamidiniumchloride,³ eine Methode, die erstmals von *Eilingsfeld et al.* beschrieben wurde.^[17,18] Hierbei ist die aktivierte Harnstoffkomponente durch Umsetzung des entsprechenden Harnstoffderivats mit Phosgen zugänglich. Aufgrund der Toxizität von Phosgen⁴ kann als Alternative auch Oxalylchlorid ($\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$) zur Aktivierung verwendet werden, eine im Arbeitskreis *Himmel* mittlerweile etablierte Methode zur Darstellung unterschiedlicher Chloroformamidiniumchloride.^[21] In Schema 1.3 ist die allgemeine Aktivierung eines tetrasubstituierten Harnstoffs mit Oxalylchlorid, sowie die anschließende Umsetzung der aktivierten Harnstoffkomponente mit einem primären Amin dargestellt. Da im letzten Schritt formal zwei Äquivalente Salzsäure abgespalten werden müssen, kann durch Zugabe von Triethylamin als Hilfsbase die Ausbeute erhöht werden. Ohne Verwendung einer Hilfsbase müsste das eingesetzte primäre Amin diese Aufgabe übernehmen und stünde somit nicht mehr zur Umsetzung zum Guanidin zur Verfügung.



Schema 1.3. Synthese pentasubstituierter Guanidine der allgemeinen Form $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NR}'$ nach *Eilingsfeld*, wobei zur Aktivierung des Harnstoffs an Stelle von Phosgen Oxalylchlorid verwendet wird.

Auf Basis dieser Synthesemethode können auch mehrere Guanidiny substituenten in einem Molekül mit mehreren primären Aminofunktionen eingeführt werden. Durch gezielte Wahl des am primären Amin vorliegenden Substituenten R' können darüber hinaus die Eigenschaften der resultierenden Guanidinverbindung beeinflusst werden,^[22] was vor allem für die im nächsten Abschnitt gezeigte Koordinationschemie der Guanidine von Bedeutung ist.

Verwendung als Liganden in der Koordinationschemie

Guanidine eignen sich vor allem aufgrund ihrer starken Elektronendonoreigenschaften, sowie ihrer sterischen und elektronischen Flexibilität hervorragend zur Komplexbildung einer Vielzahl an Metallen, wobei die Koordination in fast allen Fällen exklusiv über das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffatoms erfolgt.^[23–26] *Longhi* und *Drago* beschrieben 1965 erstmals eine Reihe von Komplexen der allgemeinen Form $[\text{M}^{\text{II}}(\text{tmg})_4][\text{ClO}_4]_2$, in denen Tetramethylguanidin (tmg) als neutraler Ligand verwendet wurde und als zweiwertige Metalle M^{II} unter anderem Co, Cu, Zn, Pd und Ni zum Einsatz kamen.^[27]

In den darauffolgenden Jahren wurde die Komplexchemie mit Guanidin-basierenden Liganden zunächst nicht weiter beachtet, was vermutlich der hohen Basizität zuzuschreiben ist. Erst durch die erzielten Fortschritte auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie, verbunden mit dem Wissen, dass Metall-katalysierte Umsetzungen durch eine Modifikation der Ligandensphäre beeinflusst und gesteuert werden können, erlebte die Komplexchemie der Guanidine eine Renaissance.^[5,6] Dies hatte zur Folge, dass bis zum heutigen Zeitpunkt eine breite Palette azyklischer und auch zyklischer Guanidine entwickelt und erforscht wurden, die

³ Chloroformamidiniumchloride zählen formal gesehen zur Gruppe der *Vilsmeier*-ähnlichen Salze.^[19]

⁴ Phosgen wurde aufgrund seiner hohen Toxizität im Ersten Weltkrieg als Lungenkampfstoff in sogenannten Grünkreuzgranaten verwendet.^[20]

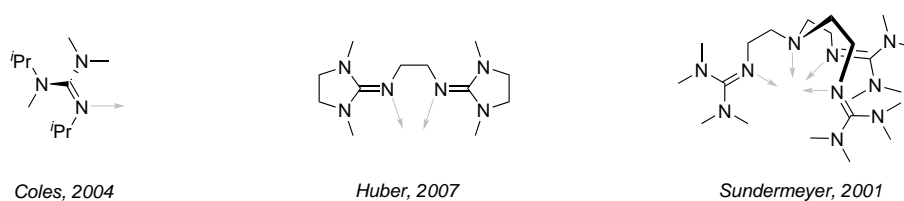
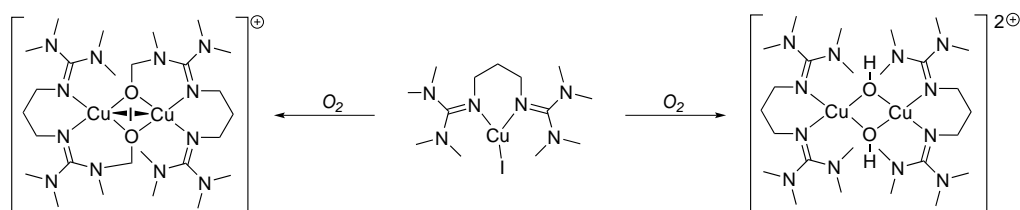


Abbildung 1.3. Beispiele für einen monodentaten, einen bidentaten und einen tridentaten Guanidinliganden. ^[30–32] Die Koordination des Liganden an das Metallzentrum im Komplex ist durch graue Pfeile angedeutet.

sich vor allem hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften und vielfältigen Koordinationsgeometrien in den Vordergrund gedrängt haben. ^[28] Hierzu zählt vor allem die Einführung mehrerer Guanidiny substituenten, durch die es möglich ist, neben monodentaten ^[29,30] auch chelatisierende Bis- und Trisguanidinliganden ^[31–34] zu synthetisieren, wobei drei Beispiele inklusive der jeweiligen Koordination in Abbildung 1.3 zu sehen sind. In den vergangenen Jahren konzentrierte sich die Komplexchemie unter anderem auf Kupfer-haltige Guanidinkomplexe, da diese in ihrem Koordinationsmodus unter anderem der in vielen Proteinen vorkommenden Aminosäure Histidin ähneln. Auf Basis dieses Wissens wurden Guanidine daher zur Synthese von Modellkomplexen für kupferhaltige Proteine herangezogen und untersucht. Die Arbeitsgruppe *Henkel* synthetisierte hierzu eine große Anzahl an „peralkylierten Bisguanidin-Liganden zur Verwendung in der biomimetischen Koordinationschemie“. ^[22] Daraus entwickelte sich die Synthese eines Hämocyanin-Modellkomplexes. ^[35] Die Synthese dieses Modellkomplexes basiert auf der Umsetzung von mononuklearen beziehungsweise binuklearen Cu(I)-Guanidin-Komplexen, die bei tiefen Temperaturen in der Lage sind, molekularen Sauerstoff zu aktivieren. Das Hauptstrukturmotiv aller gebildeten Produkte nach der Umsetzung mit Sauerstoff bildet jeweils eine Cu₂O₂-Einheit. In Schema 1.4 sind anhand des mononuklearen Cu(I)-Komplexes mit dem Guanidin-Ligand Bis(tetramethylguanidin)propan die Produkte der Sauerstoffaktivierung dargestellt.



Schema 1.4. Aktivierung von molekularem Sauerstoff mit Hilfe eines mononuklearen Cu(I)-Guanidin-Komplexes. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Anionen an dieser Stelle nicht berücksichtigt. ^[35]

Sowohl das Konzept zur Einführung mehrerer Guanidiny substituenten in einem Molekül, als auch das Konzept zur Modifikation der Donoreigenschaften durch Variation der primären Amine wurden zusammen 2008 von der Arbeitsgruppe *Himmel* vereint, was in die Entwicklung einer neuen Stoffklasse mündete, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden soll.

1.3 Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten

Molekulare organische Elektronendonoren sind seit vielen Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Dabei spielen diese Verbindungen nicht nur von akademischer Seite her gesehen eine große Rolle, sondern sie sind auch für potentielle Anwendungen in der Synthese von hohem Interesse. Die Anwendungsgebiete reichen von der Verwendung als redoxaktive Liganden in der Synthese von Übergangsmetallkomplexen^[36–38] bis hin zur Verwendung als stöchiometrisches Reduktionsmittel^[39–49] in der präparativen Synthese als kostengünstiger Ersatz von klassischen, metallischen Reduktionsmitteln. Zusätzlich spielen organische Elektronendonoren als redoxaktive Liganden eine wichtige Rolle in der Bioanorganik,^[50] beispielsweise in der Natur in Eisen-, Kupfer- und Mangan-haltigen Metalloproteinen.^[51]

Der Begriff der „nicht-unschuldigen“ Liganden wurde 1966 von *Christian Jørgensen* geprägt, der mit seiner Definition⁵ versuchte, Unstimmigkeiten bezüglich des formalen Oxidationszustandes von redoxaktiven Liganden in Komplexen mit redoxaktiven Übergangsmetallzentren zu beschreiben.^[52] Demnach soll der Ausdruck „nicht-unschuldig“ eine gewisse Unsicherheit bei der Bestimmung des Oxidationszustandes von Liganden ausdrücken, was *Jørgensen* dazu veranlasste, solche Liganden als „suspekt“ zu klassifizieren. Als einfachstes Beispiel hierfür führte er den NO-Liganden an, dessen Ambivalenz bezüglich seines Oxidationszustandes an folgendem Beispiel verdeutlicht werden kann. Bei der sogenannten Ringprobe, die in der analytischen Chemie als qualitativer Nachweis für Nitrit- und Nitrat-Anionen verwendet werden kann, entsteht der braun gefärbte $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Komplex, der entweder durch $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{NO}^+$, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{NO}$ oder $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{NO}^-$ beschrieben werden kann. Erst mit Hilfe von ESR- und Mößbauerspektroskopie konnte die richtige Beschreibung ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{NO}^-$) und damit verbunden die Zuordnung der exakten Oxidationsstufe des NO-Liganden und des Fe-Atoms erfolgen.^[53] In den Jahren danach wurde der Begriff der „nicht-unschuldigen“ Liganden kontrovers diskutiert, vor allem zusammen im Kontext zur Bestimmung von Oxidationszuständen in Übergangsmetallkomplexen,^[54,55] und allmählich wurde dazu übergegangen, solchen Liganden bevorzugt ein eher „nicht-unschuldiges Verhalten“ zuzuschreiben, das unweigerlich aus dem Zusammenspiel zwischen Metallzentrum und Liganden in vielen Metallkomplexen resultiert,^[21] ein Ausdruck, der sich durch zahlreiche Übersichtsartikel und Spezialausgaben von Fachzeitschriften etabliert hat.^[55–58]

Unter den molekularen Elektronendonoren haben sich als redoxaktive Verbindungen vor allem die Substanzklasse der aminofunktionalisierten Aromaten schon früh in den Fokus gedrängt. Bereits im Jahre 1879 berichtete *Casimir Wurster* von Tetramethyl-1,4-phenylendiamin und dessen Oxidation,^[59,60] wobei dieses nach einer Ein-Elektronen-Oxidation in das intensiv blau-violett gefärbte tetramethylsubstituierte Semichinondiimin-Radikalkation übergeht, das unter dem Namen *Wurster's Blau* Berühmtheit erlangte und noch heute in der Mikrobiologie zum Nachweis der Cytochrom-*c*-Oxidase zum Einsatz kommt.^[61] Unter Abgabe eines weiteren Elektrons entsteht das Chinondiimin-Dikation, das wie alle anderen Chinondiimin-Derivate farblos ist. Derivate des 1,4-Phenylendiamins und speziell *Wurster's Blau* wurden anschließend von dem in Heidelberg am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung angestellten *Richard Kuhn*⁶ intensiv erforscht, wobei vor allem die Untersuchung des radikalischen Charakters und dem damit verbundenen Paramagnetismus im Vordergrund standen.^[62] Darüber hinaus bildeten die ausführlichen Untersuchungen an 1,2,4,5-Tetraaminobenzol^[63–66] die Grundlage für die umfangreichen Arbeiten an 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol, „ein neuer Elektronendonator mit ungewöhnlichen Eigenschaften“,^[67] hinsichtlich dessen Redoxaktivität. Ein Name, der eng mit dieser Verbindung und Heidelberg verknüpft ist, ist *Heinz A. Staab*.⁷ Mittels cyclovoltammetrischen Messungen konnten *Staab et al.* zeigen, dass das *N*-

⁵ „Ligands are innocent when they allow oxidation states of the central atoms to be defined.“^[52]

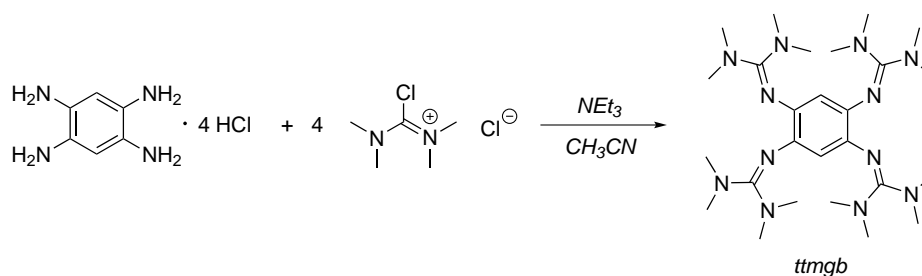
⁶ * 3.12.1900 in Wien; † 01.08.1967 in Heidelberg; *Richard Kuhn* erhielt 1938 den Nobelpreis für Chemie für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Carotinoide und Vitamine.

⁷ * 26.03.1926 in Darmstadt; † 29.07.2012 in Berlin.

permethylierte Tetraaminobenzol-Derivat ein starker Elektronendonator ist und seine Oxidationsstärke⁸ über der von Tetramethyl-1,4-phenylendiamin liegt.^[67] Nach chemischer Oxidation geht die Verbindung in das Dikation über, das röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte. Die beiden mittleren C–C-Bindungen im Sechsring besitzen nach Oxidation mit 1.53 Å Einfachbindungscharakter, während die restlichen C–C-Bindungen zwischen einer Einfach- und Zweifachbindung liegen. Durch die Aufhebung des aromatischen Systems nimmt der Sechsring eine Twist-Konformation ein, wodurch das Molekül sterisch gesehen weitestgehend spannungsfrei vorliegt. *Staab* beschrieb das erhaltene Dikation als ein System „mit zwei mesomeren π -Elektronensystemen, die vinylogenen Amidinium-Einheiten entsprechen.“^[67]

1.3.1 Die Entwicklung einer neuen Klasse redoxaktiver Liganden

Die von der Arbeitsgruppe *Himmel* neu entwickelte Stoffklasse basiert auf der direkten Einführung von mehreren Guanidinyl-Substituenten am Aromaten, wobei zunächst die Struktur des 1,2,4,5-Tetraaminobenzols als Grundgerüst gewählt wurde. Die Einführung der Substituenten erfolgt nach der in Abschnitt 1.2 vorgestellten Aktivierung von Tetramethylharnstoff mit Oxalylchlorid und anschließender Umsetzung mit dem Tetrahydrochlorid des Tetraaminobenzols⁹ in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase, was in Schema 1.5 dargestellt ist.^[68] Das über diesen Weg synthetisierte 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)benzol (ttmgb) war damit der erste Vertreter der neu entwickelten Klasse der Guanidinyl-funktionalisierten Aromaten (GFAs, engl. Guanidino-Functionalized Aromatics).



Schema 1.5. Synthese von ttmgb ausgehend von Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid durch Umsetzung mit dem durch Oxalylchlorid aktiviertem Tetramethylharnstoff.

Per Definition handelt es sich dann um einen GFA, wenn mindestens vier Guanidinyl-Substituenten direkt über ihren Imin-Stickstoff mit dem Aromaten verknüpft sind,^[69] wobei für die nachfolgenden Synthesen von Übergangsmetallkomplexen jeweils zwei der Substituenten für einen κ^2 -Koordinationsmodus *ortho* zueinander stehen sollten. Für die Entwicklung der GFAs als eine neue Stoffklasse redoxaktiver Liganden gibt es mehrere Gründe,^[21] auf die im folgenden Abschnitt kurz eingegangen werden soll.

⁸ In den CV-Messung sind die ersten beiden Oxidationsschritte von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol nicht trennbar und treten daher als Zwei-Elektronen-Übergang bei $E_{\text{ox}} = -0.27$ V vs. Fc/Fc⁺ (in Acetonitril mit [NBu₄][ClO₄] als Leitsalz gemessen gegen Ag/Ag⁺) auf, während unter identischen Messbedingungen der erste Ein-Elektronen-Oxidationsschritt des Tetramethyl-1,4-phenylendiamins bei $E_{\text{ox}} = -0.21$ V vs. Fc/Fc⁺ auftritt.

⁹ Aufgrund der stark elektronenschiebenden Wirkung des Amin-Substituenten sind viele mehrfach aminosubstituierte Aromaten, wie zum Beispiel das 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, aufgrund der hohen Elektronendichte im aromatischen System bei Raumtemperatur nicht stabil und müssen daher in Form ihrer Hydrochloride stabilisiert und eingesetzt werden.

Was macht die Chemie der GFAs so interessant?

Aufgrund der Tatsache, dass die Guanidinyll-Reste direkt über den Imin-Stickstoff an den Aromaten gebunden sind, kann die durch die Oxidation entstehende positive Ladung über das gesamte Molekül, auch in den Guanidinyllresten, delokalisiert werden. Dadurch ist für GFAs eine Oxidation bei sehr niedrigen Potentialen zu erwarten ist, was sie zu äußerst starken molekularen Elektronendonoren macht, obwohl durch eine Oxidation der aromatische Charakter verloren geht. Für den Fall von ttmgb liegt der erste Zwei-Elektronen-Übergang¹⁰ bei $E_{\text{ox}} = -0.73 \text{ V vs. Fc/FC}^+$.^[70] Damit ist ttmgb unter identischen Messbedingungen ein viel stärkeres Reduktionsmittel als das zuvor beschriebene 1,2,4,5-Tetraaminobenzol ($\Delta E_{\text{ox}} = 0.46 \text{ V}$).

Zu Beginn der Entwicklung wurden ausführliche Ladungsdichte-Untersuchungen am mononuklearen NiCl_2 -Komplex mit dem Bisguanidin-Liganden 1,2-Bis(tetramethylguanidinyll)benzol als Modelkomplex^[71] durchgeführt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die an den Aromaten gebundenen Guanidinyllsubstituenten in der Lage sind, starke Ligand-Metall-Wechselwirkungen einzugehen, was zu sehr stabilen Komplexen führt. Dabei spielen neben σ - auch π -Beiträge eine große Rolle, was zu einer starken Ligand-Metall-Bindung führt. Aus diesem Grund binden GFAs selbst im oxidierten Zustand ans Metallzentrum,¹¹ was eine sehr wichtige Rolle für ihren Einsatz in der Koordinationschemie spielt, wie später noch gezeigt wird.

Vergleicht man die Guanidinyll-substituierte Benzolverbindung mit dem korrespondierenden Aminobenzol, so nimmt im direkten Vergleich der sterische Anspruch in Nähe des Aromaten ab, was daran liegt, dass das Imino-Stickstoffatom neben dem aromatischen System nur einen weiteren Substituenten trägt, was sich positiv auf die Molekülstruktur auswirkt. Vergleicht man das Dikation von ttmgb mit dem von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol, so liegt aufgrund des geringeren sterischen Drucks der C_6 -Ring im ttmgb²⁺ weiterhin planar vor^[68] und nimmt nicht wie im 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol beschrieben eine Twist-Konformation^[67] ein.

Für die Verwendung der GFAs als molekulare Elektronendonoren ist es wichtig, aktiv Einfluss auf die HOMO- und LUMO-Energien nehmen und diese maßgeschneidert einstellen zu können. Dies kann unter anderem durch Variation des aromatischen Grundgerüsts, durch aromatische Substitution der verbleibenden H-Atome am Aromaten oder durch Variation der Guanidinyllsubstituenten erreicht werden. Auf alle drei Punkte wird ausführlicher im Abschnitt 1.3.2 eingegangen. Ein Punkt, der die GFAs als Liganden so besonders macht und fast als Alleinstellungsmerkmal gesehen werden kann, ist die Tatsache, dass es nur wenige in der Literatur bekannte Ligandensysteme gibt, die neben der neutralen Form auch als Kation ans Metallzentrum binden. Typische, in der Komplexchemie verwendete Liganden sind neutral oder negativ geladen. Dadurch ergeben sich insgesamt gesehen neue Möglichkeiten in synthetischer Hinsicht, die in Abschnitt 1.3.3 eine Rolle spielen werden.

1.3.2 GFA-Ligandendesign

Mit der Synthese des ersten GFA-Vertreters und der Untersuchung seiner Eigenschaften, wurde ttmgb im Anschluss sukzessive zur Optimierung hinsichtlich seiner Eigenschaften modifiziert. Hauptgesichtspunkte dabei waren vor allem die Modifikation des Oxidationspotentials, damit der Ligand, mit Hinblick auf die Komplexchemie, idealerweise in allen drei Oxidationsstufen (neutral, monokationisch und dikationisch), sei es in freier Form oder innerhalb binuklearer Übergangsmetallkomplexe, zugänglich ist, sowie die Variation des HOMO-LUMO-Energieabstandes. Hierzu wurden sowohl das aromatische Grundgerüst und die Art der

¹⁰ Die CV-Messung erfolgte in Acetonitril mit $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ als Leitsalz unter Verwendung einer gesättigten Kalomell-Elektrode (SCE-Elektrode) bei einer Vorschubspannung von 100 mV s^{-1} .

¹¹ Die Tatsache, dass der Ligand sogar in oxidierten Form ans Metall bindet, ist keine Selbstverständlichkeit, da durch die Oxidation die Lewis-Basizität des Liganden herabgesetzt wird und somit auch die Ligand-Metall-Bindung im Vergleich zum Komplex mit neutralem Liganden in ihrer Stärke abnimmt.

eingeführten Guanidiny substituenten modifiziert, als auch verschiedene Substituenten am Aromaten eingeführt. Auf diese drei Punkte soll nun in den folgenden Abschnitten näher eingegangen werden.

Variation des aromatischen Grundgerüst

Da die GFA-Synthese ausgehend von der jeweiligen aromatischen Aminoverbindung durch Reaktion mit dem *Vilsmeier*-ähnlichen Chloroformamidiniumchlorid zur Einführung der permethylierten Guanidiny substituenten eine einfache und bewährte Syntheseroute darstellt, wurde zur Modifikation der GFA-Liganden zunächst damit begonnen, das aromatische Grundgerüst zu variieren. Das aromatische Grundgerüst der GFA-Liganden selbst dient als direktes Elektronenreservoir für Redoxreaktionen, daher sollte eine Variation des Aromaten zwangsläufig zu unterschiedlichen Oxidationspotentialen führen. In Abbildung 1.4 sind alle bisher in der Arbeitsgruppe *Himmel* dargestellten Tetrakis(tetramethylguanidiny) substituierten Aromaten dargestellt. In Tabelle 1.1 sind als Beispiele die mittels CV-Messungen bestimmten Potentiale für den ersten Zwei-Elektronen-Übergang für das Benzol- (ttmgb)^[72], das Pyridin- (ttm gp)^[73] und das Naphthalin-basierende GFA (ttm gn)^[74] aufgeführt. Während ein Wechsel vom Benzol- auf das Pyridin grundgerüst keine Änderung des $E_{1/2}$ -Wertes nach sich zieht, verändert sich das Potential des ersten Zwei-Elektronen-Übergangs beim Wechsel auf das Naphthalin-Grundgerüst um $\Delta E_{1/2} = 0.56$ V zu höheren Werten. Damit ist ttm gn ein schwächerer Elektronendonator als ttm gb beziehungsweise ttm gp. Jedoch ist bei ttm gn aufgrund des größeren π -Elektronensystems sowohl auf elektrochemischen Wege, als auch auf chemischem Wege eine insgesamt vierfache Oxidation zu ttm gn⁴⁺ möglich. Das Potential für den Übergang von ttm gn²⁺ \rightarrow ttm gn⁴⁺ beträgt $E_{1/2} = 0.56$ V vs. Fc/Fc⁺. Im Falle von ttm gb und ttm gp können in den CV-Messungen zwar ein zweiter reversibler Ein-Elektronen-Übergang unter Ausbildung von ttm gb³⁺ ($E_{1/2} = 0.68$ V vs. Fc/Fc⁺) beziehungsweise ttm gp³⁺ ($E_{1/2} = 0.86$ V vs. Fc/Fc⁺) beobachtet werden, allerdings konnte bislang in beiden Fällen das jeweilige GFA³⁺-Kation auf chemischen Wege nicht dargestellt werden.

Bis auf wenige Ausnahmen zeigen alle in Abbildung 1.4 dargestellten GFA-Verbindungen in den CV-Messungen einen reversiblen Zwei-Elektronen-Übergang, der in allen Fällen bei geringeren Potentialen stattfindet als bei den entsprechenden Amino-Stammverbindungen. Im Falle von 4,4',5,5'-Tetrakis(tetramethylguanidiny)binaphthyl (ttm gbn) führt sowohl die elektrochemische als auch die chemische Zwei-Elektronen-Oxidation zu einer oxidativen C-C-Bindungs knüpfung zum entsprechenden zweifach protonierten 3,4,9,10-Tetrakis(tetramethylguanidiny)perylene, das durch Umsetzung mit elementarem Natrium beziehungsweise mit Hydrazin-Monohydrat zum neutralen Perylen-basierenden GFA ttm gpe reduziert werden kann.^[76] Dass die Abgabe der ersten beiden Elektronen in den CV-Messungen scheinbar bei einem gleichen Potential erfolgt, kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass die GFA²⁺-Dikationen im Vergleich zu den GFA⁺-Radikalmonokationen eine stärkere Interaktion mit dem Anion des Leitsalzes eingehen und daher stärker stabilisiert werden. Daher wurden für ttm gb weitergehende CV-Messungen unter Verwendung verschiedenster Leitsalze mit schwach koordinierenden Anionen durchgeführt. Allerdings konnten dabei in den resul-

Tabelle 1.1. Vergleich der gegen das Redoxpaar Fc/Fc⁺ gemessenen Potentiale (in V) des ersten Zwei-Elektronen-Übergangs aus den cyclovoltammetrischen Messungen für ttm gb, ttm gp und ttm gn. Die CV-Messungen erfolgten in Dichlormethan bei einer Vorschubspannung von 100 mV s⁻¹ unter Verwendung von [*n*-Bu₄N][PF₆] als Leitsalz.

GFA	1. Zwei-Elektronen-Übergang (GFA ⁰ \rightarrow GFA ²⁺)		
	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$
ttm gb	-0.71	-0.82	-0.76
ttm gp	-0.65	-0.85	-0.76
ttm gn	-0.25	-0.15	-0.20

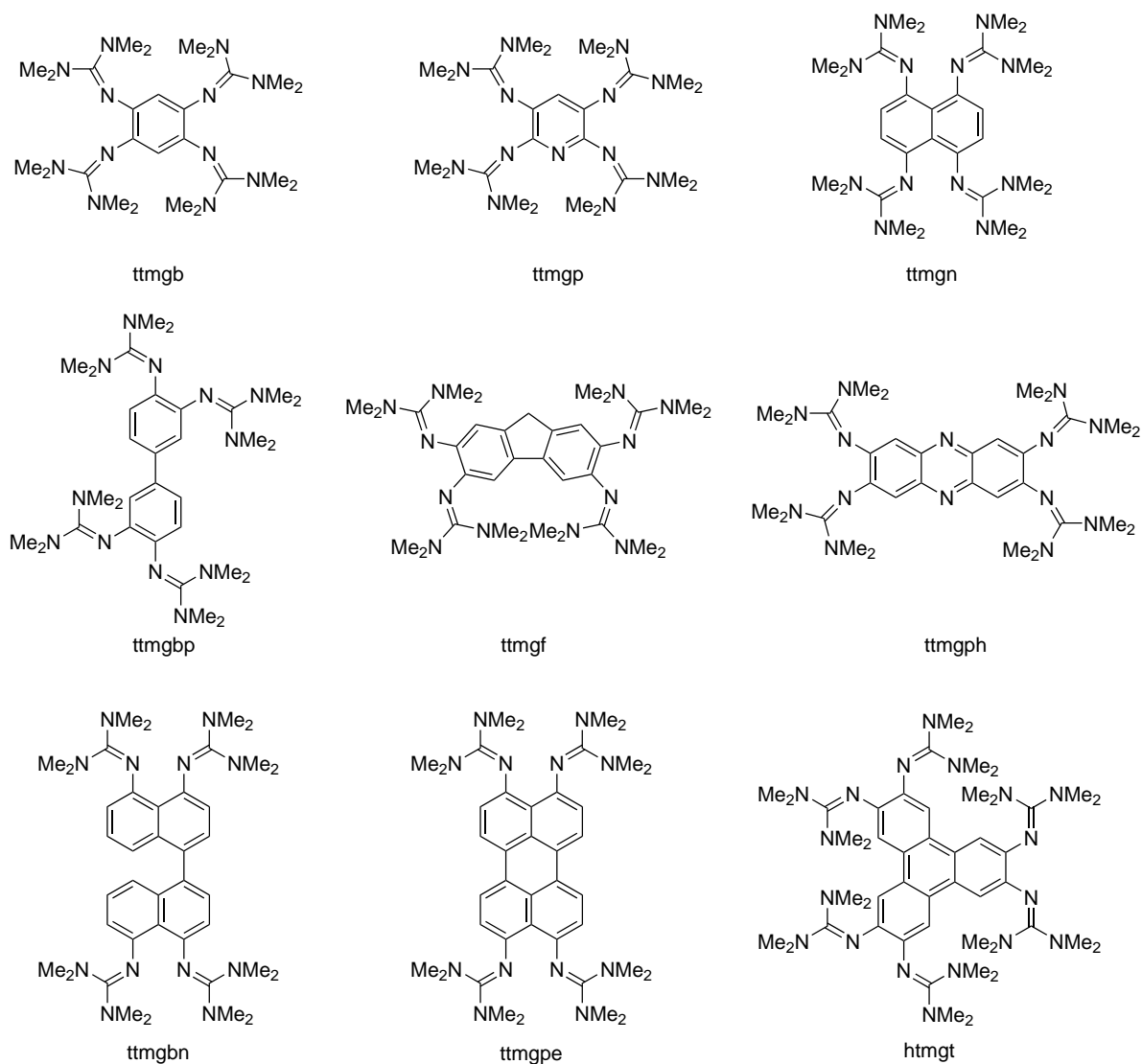


Abbildung 1.4. Alle bisher in der Arbeitsgruppe *Himmel* synthetisierten und publizierten Tetrakis-(tetramethylguanidinyl)-substituierten beziehungsweise Hexakis(tetramethylguanidinyl)-substituierten Aromaten: 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)benzol (ttmgb)^[68], 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridin (ttmgp)^[73], 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)naphthalin (ttmgn)^[74], 3,3',4,4'-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)-1,1'-biphenyl (ttmgbp)^[69], 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)fluoren (ttmgf)^[75], 2,3,6,7-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)phenazin (ttmgph)^[75], 4,4',5,5'-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)binaphthyl (ttmgbn)^[76], 3,4,9,10-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)perylen (ttmgpe)^[76], 2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidinyl)triphenylen (htmgt)^[77].

tierenden CV-Kurven keine Auftrennung des Zwei-Elektronen-Übergangs in zwei Ein-Elektronen-Übergänge beobachtet werden.^[21] Lediglich bei der Biphenyl-basierten GFA-Verbindung (3,3',4,4'-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)-1,1'-biphenyl, ttmgbp) konnten bisher zwei klar voneinander getrennte Ein-Elektronen-Übergänge bei einem Potential von $E_{1/2} = 0.06$ und 0.61 V vs. Fc/Fc⁺ für die zweifach Oxidation zu ttmgbp²⁺ in Acetonitril beobachtet werden.^[69]

Wie man am Beispiel von ttmgn sehen kann, spielen nicht nur intrinsische Faktoren, wie die Größe des π -Elektronensystems, das als Elektronenreservoir der GFAs dient, sondern auch extrinsische Faktoren wie zum Beispiel Lösungsmittelleffekt eine Rolle. Eigentlich würde man aufgrund des ausgedehnteren π -Elektronensystems zunächst erwarten, dass ttmgn (10 π -Elektronen) im Vergleich zu ttmgb und ttmgp, die beide 6 π -Elektronen besitzen, ein stärkeres Reduktionsmittel sein sollte, was laut CV-Messungen allerdings

nicht der Fall ist. Wie im Arbeitskreis *Himmel* gezeigt werden konnte, führt eine Vergrößerung des konjugierten π -Elektronensystems zwar zu einer Erhöhung der intrinsischen Elektronendonorstärke, allerdings erfolgt damit einhergehend eine gleichzeitige Abnahme der durch das Lösungsmittel herbeigeführten Stabilisierung des Systems. Extrinsische Faktoren fallen dabei oftmals stärker ins Gewicht als intrinsische Faktoren.^[70] Dieser Sachverhalt ist auch in Einklang mit DFT-Untersuchungen, bei denen zunächst nur intrinsische Faktoren Berücksichtigung finden. Hierzu wurde für eine Zwei-Elektronen-Übertragungsreaktion die Reaktion Tetraazafulvalen²⁺ + GFA \rightarrow Tetraazafulvalen + GFA²⁺ herangezogen und für ttmgb und ttmgn die Änderung der Freien Enthalpien ΔG verglichen. Den DFT-Untersuchungen auf B3LYP/6-311G**-Niveau nach ist ttmgn ($\Delta G = -66 \text{ kJ mol}^{-1}$) in der Gasphase ein etwa gleich starker Elektronendonator wie ttmgb ($\Delta G = -62 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[69] was durch extrinsische Effekte allerdings mehr als kompensiert wird, wie auch durch DFT-Untersuchungen unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten gezeigt werden konnte.^[70]

An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich durch die Variation des aromatischen Grundgerüsts zahlreiche GFA-Verbindungen synthetisiert werden konnten, die sich teilweise durch unterschiedliche Anwendungsgebiete voneinander unterscheiden. Somit sind beispielsweise mit ttmgb metallfreie, lichtinduzierte C-C-Bindungsknüpfungen möglich,^[78] auf die in Abschnitt 1.5 noch genauer eingegangen wird, während ttmgn in Form des Salzes [ttmgn(BF₂)₂][BF₄]₂, in dem von ttmgn zwei [BF₂]⁺-Einheiten koordiniert vorliegen, als Reduktionsmittel für die Stabilisierung von polyanionischen Netzwerken, wie zum Beispiel [I₇]⁻ oder [Br₅]⁻, verwendet werden kann.^[79]

Variation der Guanidinyl-Reste

Ein weiterer Ansatz zur Modifikation der GFA-Eigenschaften besteht darin, die eingeführten Guanidinylsubstituenten zu variieren. In Abbildung 1.5 ist am Beispiel des Benzolgerüsts gezeigt, welche Guanidinylsubstituenten bisher im Arbeitskreis *Himmel* verwendet wurden. Die Synthesen der gezeigten peralkylierten GFAs erfolgten nach der in Abschnitt 1.3.1 vorgestellten Methode durch Umsetzung des Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorids und der entsprechenden aktivierten Harnstoffkomponenten.^[68,80] Die Synthese der vierfach *N,N'*-Diisopropylguanidinyl- beziehungsweise *N,N'*-Dicyclohexylguanidinyl-substituierten GFAs erfolgt

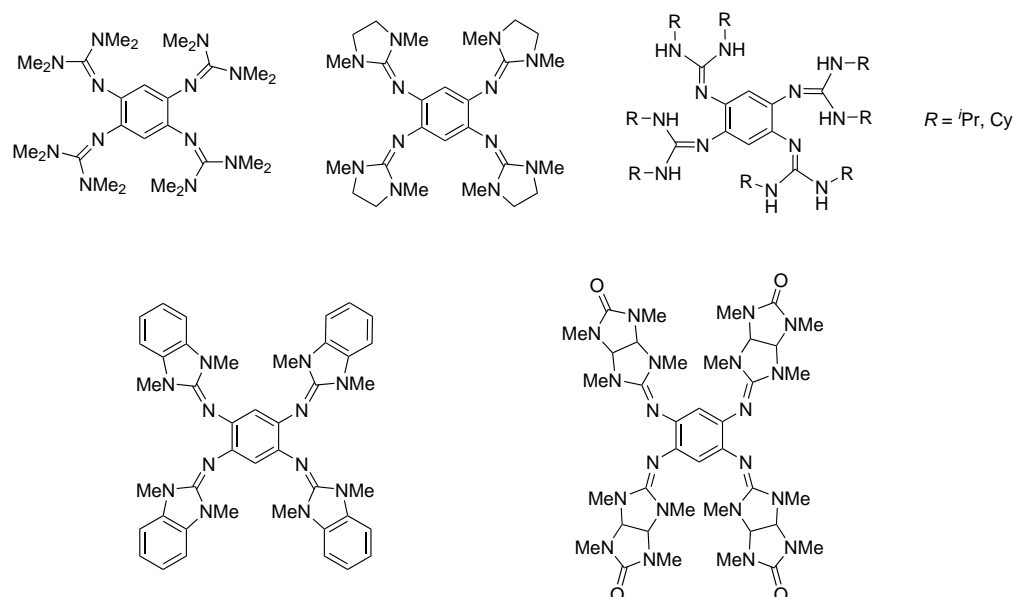


Abbildung 1.5. Einführung verschiedener Guanidinylsubstituenten am Benzolkern zur Modifikation der Eigenschaften der GFAs.

durch Reaktion von Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid mit der jeweiligen Carbodiimid-Verbindung in Anwesenheit von Zinktriflat als Katalysator.^[81–84] Dabei handelt es sich um eine Synthesemethode, die bereits für die Herstellung zahlreicher anderer Guanidine unter der Verwendung von zum Beispiel Zinktriflat-Katalysatoren^[85], Diethylzink-/Dibutylmagnesium-/*n*-Buthyllithium-Katalysatoren^[86], Ytterbiumtriflat-Katalysatoren^[87] oder Trialkylaluminium-/Diethylaluminiumchlorid-Katalysatoren^[88] in der Literatur beschrieben wurden.

Vergleicht man beispielsweise das Redoxpotential von ttmgb mit dem Derivat, dass die verbrückende Guanidiny substituenten besitzt, so zeigt sich, dass letzteres ein um $\Delta E_{1/2} = 0.03 \text{ V}$ besserer Elektronendonator als ttmgb ist, wohingegen das auf dem Harnstoff 1,3-Dimethyl-2-benzimidazol-basierende GFA-Derivat ein schwächer Elektronendonator ist.^[84] Somit ist es möglich, die Reduktionskraft durch Variation der Guanidiny substituenten zu optimieren, was möglicherweise auf eine bessere/schlechtere Delokalisation der zweifach positiven Ladung im oxidierten Zustand (intrinsischer Faktor) und die unterschiedlich starke Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel (extrinsischer Faktor) zurückgeführt werden kann.

Ein weiterer Punkt, der die Variation der Guanidiny substituenten mit sich bringt, ist neben der Modifikation des Redoxpotentials die Änderung der chemischen Eigenschaften. Dies ist vor allem bei Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidiny)benzol und Tetrakis(*N,N'*-dicyclohexylguanidiny)benzol der Fall, bei denen die sonst peralkylierten Substituenten formal durch H-Substituenten teilweise ersetzt wurden. Die Anwesenheit dieser zusätzlichen protischen NH-Funktionen in den Guanidiny substituenten führt dazu, dass das *N,N'*-Diisopropylguanidiny substituierte Derivat beispielsweise als Redoxschalter für die reversible Bildung von wasserstoffverbrückten Aggregaten genutzt werden kann.^[81]

Variation der aromatischen Substituenten

Da das aromatische System, wie eingangs erwähnt, selbst als Elektronenreservoir der GFAs dient, ist ein naheliegender Ansatzpunkt für die Modifikation des Oxidationspotentials und des HOMO–LUMO–Abstands die Einführung weiterer Substituenten direkt am Aromaten im Sinne einer elektrophilen, aromatischen Substitution. Von synthetischer Seite betrachtet, hat sich hierbei vor allem die Einführung von Nitro- und Halogenidsubstituenten als einfach erwiesen.^[72,89] Als Modellverbindung wurde hierzu ttmgb genauer untersucht. Ein Nachteil bei der aromatischen Substitution ist, dass der Ligand im gleichen Zuge auch zweifach oxidiert wird, da bei der Nitrierung das Elektrophil NO_2^+ selbst auch ein Oxidationsmittel ist und bei der Einführung von Halogenid-Substituenten mittels *N*-*X*-Succhinimid ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) immer Spuren an X_2 enthalten sind, sodass der zweifach oxidierte Ligand anschließend durch Umsetzung mit Hydrazin-Monohydrat erst wieder reduziert werden muss. Die durch eine aromatische Substitution erhaltenen ttmgb-Derivate sind in Abbildung 1.6 dargestellt.

Eine aromatische Substitution hat zur Folge, dass die relative Lage der jeweiligen HOMOs nur leicht verändert wird, während der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO drastisch abnimmt.^[21,72,89] Im gleichen Zuge beobachtet man allerdings auch eine Abnahme der Elektronendonorstärke. In Tabelle 1.2

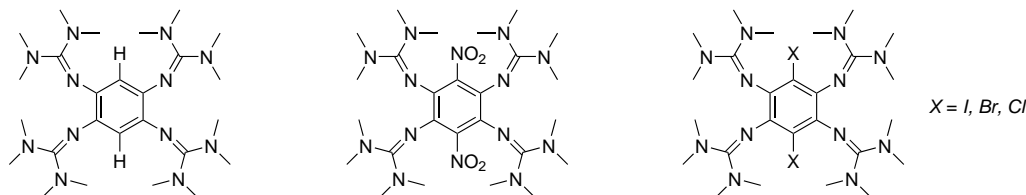


Abbildung 1.6. Substitution der beiden aromatischen Protonen von ttmgb (links) durch Nitro- (Mitte) beziehungsweise Halogenidsubstituenten ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) (rechts).

sind zum Vergleich die jeweiligen aus CV-Messungen erhaltenen Redoxpotentiale für die zweifache Oxidation zu GFA²⁺, sowie die auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau erhaltenen ΔE -Werte der HOMO-LUMO-Energielücke von ttmgb, ttmgb(NO₂)₂, ttmgbI₂, ttmgbBr₂ und ttmgbCl₂ aufgeführt.^[89] Die starke Abnahme der ΔE -Werte für den HOMO-LUMO-Abstand von ttmgb zu ttmgb(NO₂)₂ kann auch visuell wahrgenommen werden, da sich die Farbe der GFA-Lösungen durch Einführung der Nitrosubstituenten von nahezu farblos zu rot ändert.^[72] Einen identischen Trend kann für die aromatische Substitution des in den Guanidiny substituenten verbrückten GFA-Derivats beobachtet werden.

Tabelle 1.2. Vergleich der jeweiligen Redoxpotentiale ($E_{1/2}$) für die zweifache Oxidation zu GFA²⁺, sowie die auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau erhaltenen ΔE -Werte der HOMO-LUMO-Energielücke von ttmgb, ttmgb(NO₂)₂, ttmgbI₂, ttmgbBr₂ und ttmgbCl₂.

GFA	$E_{1/2} / \text{V}$	$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{LUMO}} / \text{eV}$	$\Delta E / \text{eV}$
ttmgb	-0.71	-4.06	0.30	4.36
ttmgb(NO ₂) ₂	-0.41	-4.54	-1.76	2.78
ttmgbI ₂	-0.59	-4.34	-0.31	4.03
ttmgbBr ₂	-0.51	-4.32	0.17	4.49
ttmgbCl ₂	-0.52	-4.30	0.22	4.52

Die Variation des aromatischen Grundgerüsts beziehungsweise der Guanidiny substituenten, sowie die Einführung von Substituenten am aromatischen Kern sind drei wichtige synthetische Ansätze, die eine Modifikation der GFA-Verbindungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften zulassen. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde eine Reihe von verschiedenen GFAs synthetisiert, die potentielle Kandidaten für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen darstellen. Im folgenden Abschnitt wird daher näher auf die Synthese von Cu-GFA-Komplexen und den Aufbau von Charge-Transfer-Serien eingegangen.

1.3.3 Binukleare Cu-GFA-Komplexe

In diesem Abschnitt soll das Hauptaugenmerk auf die in der Arbeitsgruppe *Himmel* bisher synthetisierten und publizierten binuklearen Cu-GFA-Komplexe und den bisherigen Aufbau kompletter Charge-Transfer-Serien solcher Komplexe gelegt werden.

Bei den GFA-Liganden handelt es sich um eine Klasse relativ weicher Liganden, die exklusiv über ihre Imino-Stickstoffatome an die Metallzentren koordinieren. Aufgrund ihres weichen Charakters binden GFAs daher bevorzugt an späte Übergangsmetalle des *d*-Blocks.^[21,90] Neben den in diesem Abschnitt diskutierten Cu-Komplexen wurden daher in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe *Himmel* ebenfalls eine Vielzahl an Gruppe-9-Komplexen (Cobalt),^[77,91] Gruppe-10-Komplexen (Nickel, Palladium und Platin),^[83,91–95] Gruppe-11-Komplexen (Silber)^[96–98], Gruppe-12-Komplexen (Zink)^[75,76,92], sowie Galliumhalogenid-Komplexe^[84] und kationische Borkomplexe^[79] erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Wie eingangs erwähnt, erfolgt die Einführung der Guanidiny substituenten am aromatischen Grundgerüst derart, dass stets zwei Guanidiny substituenten *ortho* zueinander stehen, sodass in allen Fällen ein κ^2 -Koordinationsmodus vorliegt, wodurch für die vierfach Guanidiny substituierten Aromaten binukleare Komplexe beziehungsweise im Falle des sechsfach Guanidiny substituierten Aromaten htmgt trinukleare Komplexe^[77] resultieren.

Mit Hinblick auf einen späteren Einsatz von binuklearen Cu-GFA-Komplexen in der Katalyse, sollte idealerweise für jeden GFA-Liganden eine komplette Charge-Transfer-Serie der binuklearen Kupferkomplexe zugänglich sein. Gerade bei oxidativen Additionen an solche Kupferkomplexe ist es wichtig, dass valenztautomere Formen dieser Komplexe synthetisch zugänglich sind, um einen Wechsel der Oxidationsstufe möglich zu machen, wobei der GFA-Ligand als Elektronenreservoir fungieren soll. In Tabelle 1.3 ist für den ttmgb-Liganden solch eine formale Charge-Transfer-Serie der binuklearen Cu-ttmgb-Komplexe inklusive bisher synthetisch zugänglicher Beispiele aufgelistet,^[90,103] die zusätzlich in Abbildung 1.7 dargestellt sind. Nach Abgabe von insgesamt einem, zwei oder drei Elektronen existieren zur Beschreibung der elektronischen Struktur der Komplexe mehrere Möglichkeiten. Die Tabelle beginnt in der linken Spalte bei der vollständig reduzierten Form, den neutralen binuklearen Cu(I)-Komplexen mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$, die schrittweise insgesamt bis zu vier Elektronen abgeben können.^[73,100] In diesen sehr

Tabelle 1.3. Formale Charge-Transfer-Serie von binuklearen Cu-GFA-Komplexen inklusive der bisher mit dem ttmgb-Liganden (L) synthetisierten Komplexe als Beispiele. Zusätzlich ist jeweils die entsprechende elektronische Struktur angegeben. Von oben nach unten nimmt innerhalb einer Spalte der Oxidationsgrad des GFA-Liganden zu. In Fällen von gemischtvalenten Cu(I)/Cu(II)-Komplexen kann die Ladung entweder ähnlich wie im *Creutz-Taube*-Komplex^[99] bei Vorliegen einer für den intramolekularen Ladungstransfer kleinen Barriere delokalisiert sein oder bei einer großen Barriere lokalisiert sein. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die jeweiligen Anionen im Fall von geladenen Komplexen nicht aufgeführt.

Reduzierte Form	$-1 e^- \longrightarrow$	$-2 e^- \longrightarrow$	$-3 e^- \longrightarrow$	$-4 e^- \longrightarrow$
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]^a$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$
$[\text{L}(\text{CuX}_2)]^{[100]}$	–	$[\text{L}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{[101],c}$	$[\text{L}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{+[101],d}$	$[\text{L}(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4)_2]^{6+ [92]}$
(X = Br, I)		$[\text{L}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{[102],c}$	$[\text{L}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{+[102],e}$	$[\text{L}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^{2+ [101]}$ $[\text{L}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{2+ [102]}$
	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^+\text{-Cu}^{\text{I}}]$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$	
	–	–	–	
				$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ $\{[\text{L}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n^{[100],b}$

^a Dreifach koordinierte Cu(I)-Zentren. ^b Halbleitendes Koordinationspolymer mit einer Bandlücke von 1.1 eV. ^c Schwache antiferromagnetische Kopplung. ^d LLCT-Bande, starke ferromagnetische Kopplung. ^e Starke ferromagnetische Kopplung.

elektronenreichen Komplexen sind die beiden jeweils dreifach koordinierten Cu(I)-Zentren über einen neutralen GFA-Liganden miteinander verbrückt. Komplexe dieses Typs können durch Umsetzung von ttmgb mit zwei Äquivalenten Cu(I)-Halogenide beziehungsweise -Pseudohalogenide erhalten werden. Durch Abgabe eines Elektrons resultieren formal gesehen entweder gemischtvalente, binukleare Cu(I)/Cu(II)-Komplexe mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ beziehungsweise binukleare Cu(I)-Komplexe mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^+\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Im erstgenannten Fall ist das Cu(I)- und Cu(II)-Zentrum wiederum vom neutralen GFA-Liganden miteinander verbrückt, während im letztgenannten Fall zwei Cu(I)-Zentren von einem radikalmonokationischen GFA-Liganden verbrückt sind. Allerdings konnte bisher noch zu keinem dieser beiden Komplexentypen synthetischer Zugang erhalten werden. Werden ausgehend von der vollständig reduzierten Form insgesamt zwei Elektronen abgegeben, resultieren Komplexe, die theoretisch gesehen durch insgesamt drei verschiedene elektronische Strukturen beschrieben werden könnten, wobei der gemischtvalente Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ bisher nicht beobachtet werden konnte. Bei den beiden anderen elektronischen Strukturen handelt es sich zum einen um $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$, in dem zwei Cu(II)-Zentren von einem neutralen GFA-Liganden verbrückt sind, und zum anderen um $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$, in dem zwei Cu(I)-Zentren vom zweifach oxidierten GFA-Liganden verbrückt sind. Mit $[\text{ttmgb}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ und $[\text{ttmgb}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]$ konnten zwei Komplexe des elektronischen Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ synthetisiert werden, wobei mittels SQUID-Messungen¹² in beiden Komplexen eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Kupfer-Zentren beobachtet werden konnte. Die Synthese molekularer Komplexe mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ gestaltet sich dagegen schwierig, da alle Synthesversuche bisher in der sogenannten „Polymerisationsfalle“ endeten, wobei unter Verwendung von ttmgb als thermodynamisch stabiles Produkt das halbleitende Koordinationspolymer $\{[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ erhalten

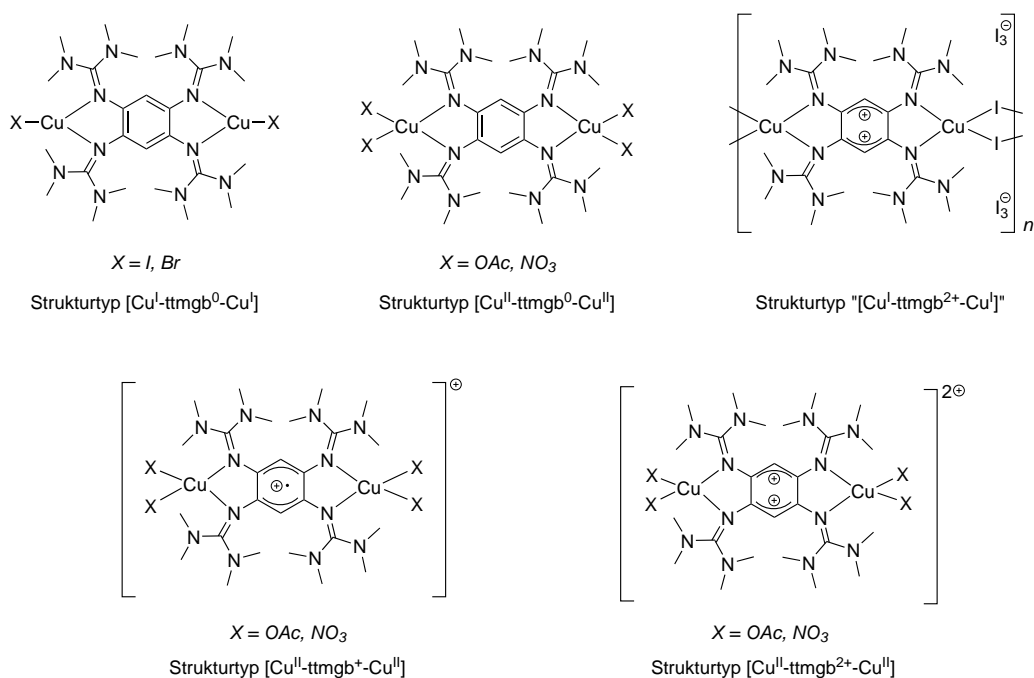


Abbildung 1.7. Beispiele für die in Tabelle 1.3 aufgeführten elektronischen Strukturtypen der formalen Cu-ttmgb-Charge-Transfer-Serie.

¹² SQUID steht für engl. „Superconducting Quantum Interference Device“ (dt. „Supraleitende Quanteninterferenzeinheit“).

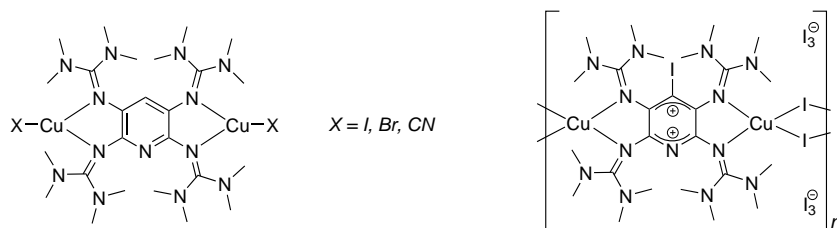


Abbildung 1.8. Bisher bekannte binukleare Cu-ttmgp-Komplexe mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$ (links) und das aus der Oxidation von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)]$ hervorgegangene Koordinationspolymer $\{[\text{ttmgpI}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$.

wird,^[100] dessen Lewisformel der monomeren Einheit in Abbildung 1.7 zu sehen ist.¹³ Durch Ausbildung des Koordinationspolymers liegt jedes der Cu(I)-Zentren vierfach koordiniert vor und wird somit im Zuge der schwächer werden Ligand-Metall-Bindung, eine direkte Folge der zweifachen Oxidation von ttmgb, stabilisiert.

Bei Entfernung eines weiteren Elektrons gelangt man zu Komplexen der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ bestehend aus zwei Cu(II)-Zentren und einem monoradikalkationischen ttmgb-Liganden. Dieser Strukturtyp konnte in Form der Komplexe $[\text{ttmgb}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]^+$ und $[\text{ttmgb}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^+$ realisiert werden.^[101,102] Der binukleare $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Komplex weist in den UV/Vis-Spektren eine LLCT-Bande auf und besitzt wie der analoge $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Komplex eine starke ferromagnetische Kopplung. Vom elektronischen Strukturtyp $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ konnten bisher noch keine Komplexe dargestellt werden. Die Entfernung von insgesamt vier Elektronen führt letztendlich zu Komplexen des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$, der unter anderem durch die Synthese von $[\text{ttmgb}(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4)_2]^{6+}$ realisiert werden konnte.^[92] Eine weitergehende Oxidation dieser Komplexe unter Ausbildung von Cu(III) oder ttmgb^{3+} ist nicht möglich. Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten ttmgp-Liganden sind bisher nur binukleare Kupfer-Komplexe mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$ in Form der Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)]$ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{CN}$), sowie das aus der Oxidation von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)]$ hervorgegangene Koordinationspolymer $\{[\text{ttmgpI}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ bekannt, die in Abbildung 1.8 zu sehen sind.^[73,105]

¹³ Bisher konnte im Arbeitskreis *Himmel* 2015 lediglich unter Verwendung des ttmgp-Liganden ein molekularer Komplex des elektronischen Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ der Zusammensetzung $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2$ dargestellt werden.^[104] Allerdings ist unter Verwendung von ttmgp im Unterschied zu ttmgb oder ttmgp das entsprechende Koordinationspolymer nicht zugänglich, sodass bei der Synthese der „Polymerisationsfalle“ keine Relevanz zugeschrieben werden kann.

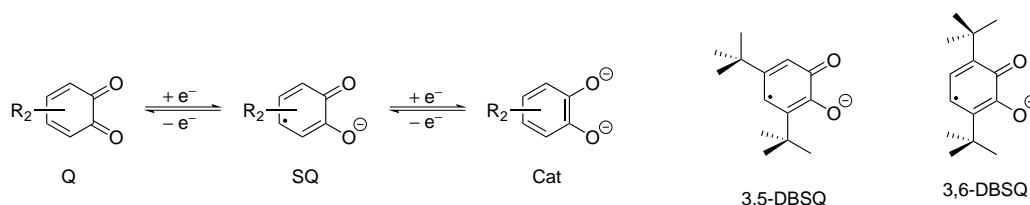
1.4 Valenztautomerie in Übergangsmetallkomplexen

Valenztautomere Übergangsmetallkomplexe sind nicht nur für die Verwendung als Materialien von hohem Interesse, sondern könnten zukünftig auch in der Katalyse eine wichtige Rolle spielen. Anhand einiger Beispiele aus der Natur ist bekannt, dass das Auftreten von Valenztautomerie eine Schlüsselrolle unter anderem in verschiedenen enzymatisch katalysierten Reaktionen spielt, wie zum Beispiel in kupferhaltigen Amin-Oxidase, [106–108] die die Oxidation von primären Aminen zu Aldehyden unter Freisetzung von Ammoniak und Wasserstoffperoxid katalysieren.

Valenztautomere Übergangsmetallkomplexe bestehen aus einem redoxaktiven Metallzentrum und einem oder mehreren koordinierten, redoxaktiven Liganden mit „nicht-unschuldigem“ Verhalten. [109–114] Das Phänomen der Valenztautomerie ist durch einen reversiblen intramolekularen Elektronentransfer (IET) zwischen einem Metallzentrum und einem Liganden gekennzeichnet, [115] wobei der IET durch einen externen Stimulus ausgelöst werden muss. [116] In der Regel handelt es sich dabei um eine Änderung der Temperatur, des Drucks oder um die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge. [117,118] In speziellen Fällen kann es sich auch um einen elektrochemischen Stimulus handeln, der einen redoxinduzierten Elektronentransfer (RIET) herbeiführt. [119] Damit ein IET stattfinden kann, müssen die beiden Partner aufeinander abgestimmte Redoxpotentiale aufweisen. Wenn dies der Fall ist, ist es möglich, einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) vom Metallzentrum auf den Liganden oder umgekehrt zu forcieren, was den Übergang von dem einen zu dem anderen Valenztautomer¹⁴ nach sich zieht. Der IET zwischen beiden Valenztautomeren muss dabei über eine vorhandene Energiebarriere hinweg erfolgen, die groß genug sein muss, damit beide elektronischen Zustände stabil und zugänglich sind. Ist die Energiebarriere zwischen beiden Valenztautomeren klein, kann eine Situation mit einer delokalisierten Elektronenverteilung auftreten und als direkte Folge dessen sind die beiden elektronischen Zustände des Komplexes nicht mehr zugänglich. Da der IET in solchen Systemen in den meisten Fällen mit einer Änderung der elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften verbunden ist, macht dies die Synthese und Untersuchung valenztautomerer Komplexe so interessant.

Etablierte redoxaktive Liganden-Systeme

Die häufigsten redoxaktiven Liganden, die zur Synthese valenztautomerer, mononuklearer Übergangsmetallkomplexe verwendet werden, leiten sich von dem in Schema 1.6 (links) dargestellten *ortho*-Benzochinon (Q) ab. Durch Aufnahme eines Elektrons geht das substituierte *ortho*-Benzochinon-Derivat in das radikal-anionische Semichinon-Derivat (SQ) über. Dieses kann wiederum durch Aufnahme eines weiteren Elektrons in das dianionische Catechol-Derivat (Cat) überführt werden. Bei den beiden Substituenten *R* handelt es sich in der Regel um sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylsubstituenten. Diese befinden sich entweder in 3,5-

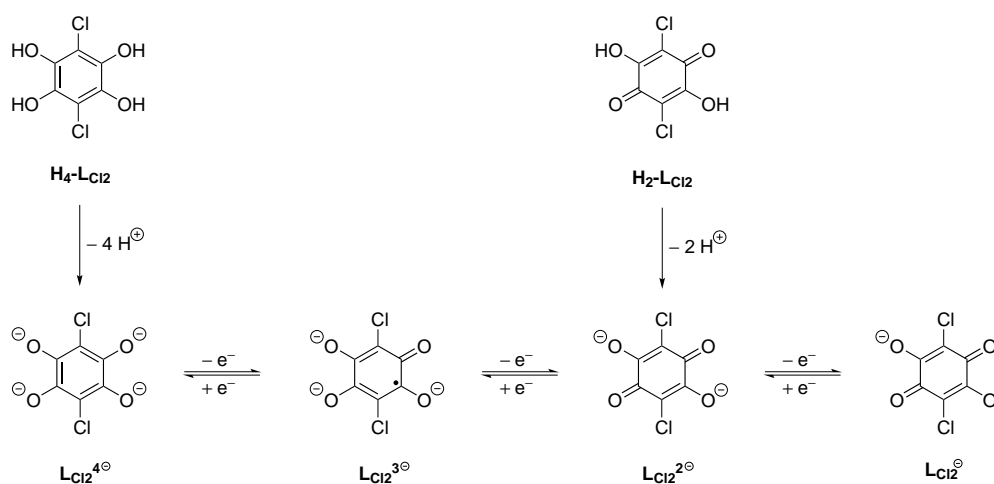


Schema 1.6. Auf dem *ortho*-Chinon (Q) basierende redoxaktive Liganden zur Synthese valenztautomerer, mononuklearer Übergangsmetallkomplexe. Nach schrittweiser Aufnahme jeweils eines Elektrons kann das Semichinon (SQ) und das Catechol (Cat) erhalten werden (links). 3,5- (3,5-DBSQ) und 3,6-*tert*-Butyl-substituiertes Semichinon 3,6-DBSQ (rechts).

¹⁴ Häufig wird in der Literatur auch der Begriff „Redoxisomere“ als Synonym verwendet. [110,118]

oder in 3,6-Position. In Schema 1.6 (rechts) sind am Beispiel des Semichinons die beiden substituierten Derivate 3,5-DBSQ und 3,6-DBSQ dargestellt.

Zur Synthese valenztaomerer, binuklearer Übergangsmetallkomplexe können als Ausgangspunkt substituierte Derivate des 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinons beziehungsweise des 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzols verwendet werden, die in Schema 1.7 dargestellt sind.^[119] Bei den Substituenten handelt es sich häufig um Chlor- beziehungsweise, wie im Fall der Dioxolene, ebenfalls um *tert*-Butylsubstituenten. In Schema 1.7 sind die verschiedenen relevanten Formen dargestellt, in denen diese Tetraoxolen-Derivate an das Metallzentrum binden könnten. Diese können entweder durch vierfache Deprotonierung des Tetrahydroxybenzol-Derivats $H_4-L_{Cl_2}$ oder durch zweifache Deprotonierung des *para*-Benzochinon-Derivats $H_2-L_{Cl_2}$ mit jeweils anschließender schrittweiser Elektronenabgabe beziehungsweise -aufnahme erhalten werden.



Schema 1.7. Unterschiedliche Redoxformen des zweifach Chlor-substituierten Anilats $L_{Cl_2}^{2-}$ (Tetraoxolen-Dianion), das durch vierfache Deprotonierung des Tetrahydroxybenzol-Derivats $H_4-L_{Cl_2}$ oder durch zweifache Deprotonierung des 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon-Derivats $H_2-L_{Cl_2}$ zugänglich ist. Es wurde jeweils nur eine der möglichen mesomeren Grenzstrukturen berücksichtigt.^[119]

Beispiele für valenztaomere Komplexe

Die meisten valenztaomeren Komplexe enthalten als Metallzentrum Cobalt.^[109,111–115,120,121] Daneben gibt es aber auch zahlreiche Beispiele für Komplexe mit Rhodium und Iridium,^[122,123] Mangan,^[112,124–129] Eisen^[113,130–132] und Nickel,^[133,134] die das Phänomen der Valenztaomerie zeigen. Auf valenztaomere Kupfer-Komplexe wird später noch eingegangen.

Mononukleare valenztaomere Co-Komplexe sind in der Regel, wie in Abbildung 1.9 (oben) gezeigt, aus einem Co-Zentrum, zwei Dioxolenliganden und einem bidentaten beziehungsweise zwei monodentaten, stickstoffhaltigen Hilfsliganden aufgebaut (1:2 Komplexe, Abbildung 1.9 links und Mitte), sodass für das Metallzentrum eine Koordinationszahl von sechs resultiert. Es gibt aber auch Beispiele, die ein Co-Zentrum, einen Dioxolenliganden und einen tetradentaten, stickstoffhaltigen Hilfsliganden enthalten (1:1 Komplexe, Abbildung 1.9 rechts).^[110,112] In den 1:2 Komplexen nimmt einer der beiden Dioxolenliganden oftmals nur eine „Zuschauerrolle“ in der Semichinon-Form ein, da dieser beim Übergang von dem einen Valenztaomer in das andere nicht in den Elektronentransfer involviert ist. Abbildung 1.9 (unten) enthält auch einige Beispiele für bi- und tetradentate Hilfsliganden und deren gebräuchliche Abkürzungen.^[110,135–137] Die oftmals sterisch und elektronisch anspruchsvollen Hilfsliganden sorgen für eine optimale elektronische Situation am Metallzentrum, sodass ein IET und damit verbunden der Übergang von einem ins andere Valenztaomer stattfinden kann und bleiben von den Elektronenübertragungsreaktionen unberührt. Im Fall von Cobalt-

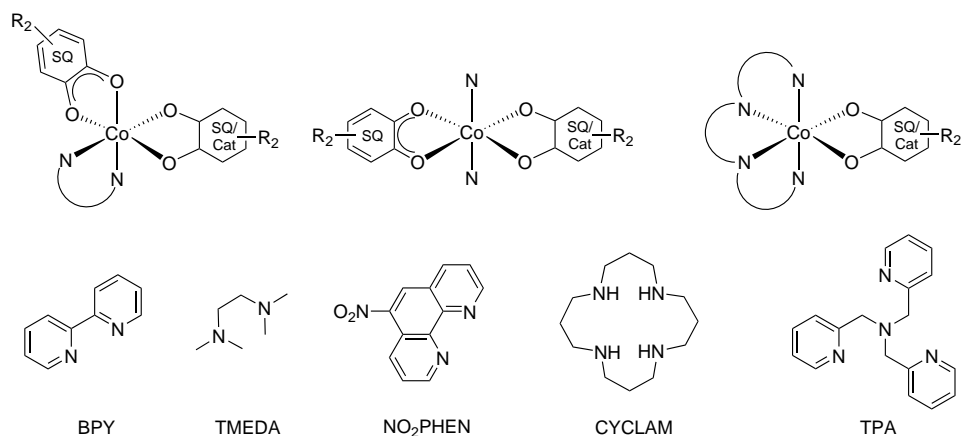
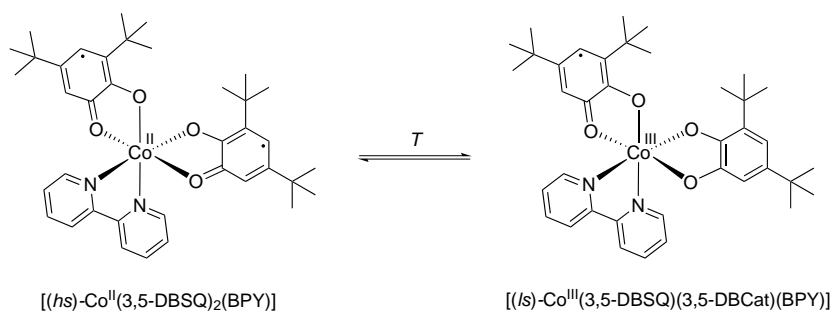


Abbildung 1.9. Allgemeiner Aufbau mononuklearer, valenztautomerer Co-Komplexe (oben) und häufig verwendete, stickstoffhaltige Hilfsliganden inklusive der verwendeten Abkürzungen^[110,135–137] (unten; 2,2'-Bipyridin (BPY), Tetramethylethylen-diamin (TMEDA), 5-Nitro-1,10-phenanthrolin (NO₂PHEN), 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (CYCLAM), Tris(2-pyridylmethyl)amin (TPA)).

haltigen valenztautomerer Komplexen erfolgt beim IET ein Übergang von low-spin (ls) Co^{III} in high-spin (hs) Co^{II} oder umgekehrt.

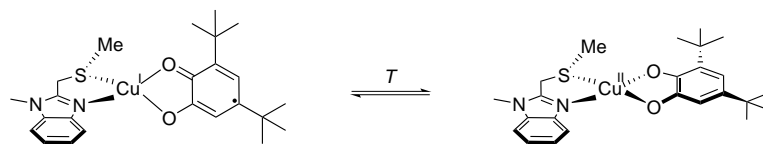
Das erste und prominenteste Beispiel stellt ein von *Buchanan et al.* synthetisierter *high-spin* Co(II)-Komplex $[(hs)\text{-Co}^{\text{II}}(3,5\text{-DBSQ})_2(\text{BPY})]$ dar, der in Schema 1.8 zu sehen ist. Dieser geht in Lösung Temperatur-induziert durch einen Übergang eines Elektrons vom Co^{II}-Zentrum auf einen der DBSQ-Liganden in den *low-spin* Co(III)-Komplex $[(ls)\text{-Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DBSQ})(3,5\text{-DBCat})(\text{BPY})]$ über,^[120,135] wobei es aufgrund des Wechsels der Oxidationsstufe zu einer signifikanten Änderung der Magnetisierung und der Färbung kommt. In der Folgezeit wurden eine große Anzahl weiterer valenztautomerer Komplexe dieser Art synthetisiert, indem vor allem schrittweise die Struktur des/der Hilfsliganden modifiziert wurde und andere Metalle verwendet wurden.



Schema 1.8. Beispiel für einen valenztautomerer high-spin Co^{II}-Komplex mit zwei 3,5-Di-*tert*-Butylsemichinon-Liganden (3,5-DBSQ) und einem 2,2'-Bipyridin-Hilfsliganden (BPY), der durch Änderung der Temperatur in den low-spin Co^{III}-Komplex mit einem 3,5-Di-*tert*-Butylsemichinon- (3,5-DBSQ) und einem 3,5-Di-*tert*-Butylcatechol-Liganden (3,5-DBCat), sowie einem 2,2'-Bipyridin-Hilfsliganden (BPY) übergeht.

Dies führte dazu, dass auch einige kupferhaltige, valenztautomere Komplexe synthetisiert wurden.^[138–144] *Kaim et al.* veröffentlichten 1996 hierzu das erste literaturbekannte Beispiel, das in den nachfolgenden Jahren intensiv untersucht wurde.^[108,138]

Hierbei handelt es sich um einen Cu(I)-Komplex mit einem in 3,5-Position *tert*-Butyl-substituierten Semichinon-Liganden und dem Hilfsliganden 1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1H-benzimidazol (Schema 1.9, links). Der Hilfsligand vereint sowohl eine Thioether- als auch eine Imidazol-Komponente in einem Molekül,

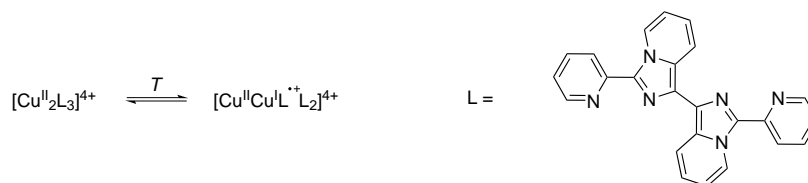


Schema 1.9. Beispiel für einen valenztautomeren Cu(I)-Komplex mit einem in 3,5-Position *tert*-Butyl-substituierten Semichinon-Liganden und dem Hilfsliganden 1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1H-benzimidazol, der unter Änderung der Temperatur in den Cu(II)-Komplex übergeht.

sodass es sich hierbei um einen *S*-/*N*-Donorliganden handelt. Die Einführung der nach dem HSAB-Prinzip weichen Thioether-Funktion als *S*-Donor führt dazu, dass Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +I, das eine weiche Lewisäure darstellt, optimal stabilisiert werden kann, während der *N*-Donor der Imidazol-Funktion auch Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +II stabilisieren kann. Darüber hinaus vereint dieser gemischte *S*-/*N*-Donorligand in der Natur vorkommende Struktur motive, die in Kupfer-haltigen Enzymen eine Rolle spielen.^[107,108]

Dieser Cu(I)-Komplex geht Temperatur-induziert durch einen IET vom Cu(I)-Zentrum auf den Semichinon-Liganden in den in Schema 1.9 rechts gezeigten Cu(II)-Komplex über, wobei sich die Kupfer-Koordinationsumgebung von tetraedrisch zu quadratisch-planar ändert. Solch ein IET ist in Enzymen zur Aktivierung von Triplett-Sauerstoff von sehr großer Bedeutung und der synthetisierte Kupfer-Komplex stellt hierzu das erste Beispiel dar, bei dem dieses Phänomen außerhalb der Amin-Oxidase beobachtet werden konnte.^[138]

Insgesamt betrachtet gibt es nur wenige Beispiele valenztautomerer Komplexe, in denen auf die Verwendung von Dioxolen- oder Tetraoxolen-Liganden als redoxaktive Liganden, die direkt in den IET involviert sind, verzichtet werden kann. Ein Beispiel hierzu ist der von der Arbeitsgruppe *Chaudhury* publizierte binukleare Kupfer(II)-Komplex mit dem redoxaktiven *N*-heterozyklischen Liganden L (L = 3,3'-Dipyridin-2-yl-[1,1']-bis(imidazol[1,5-*a*]-pyridinyl)).^[144] Auf Basis eines temperaturabhängigen Gleichgewichts geht der Cu(II)- in den Cu(I)-Komplex über, indem ein Elektron von einem Liganden L auf eines der beiden Cu(II)-Zentren unter Bildung von Cu(I) und einem radikalkationischen Liganden L⁺ über geht (Schema 1.10).



Schema 1.10. Beispiel für einen binuklearen Kupfer-Komplex, der ohne die Anwesenheit eines Dioxolen- oder Tetraoxolen-Liganden das Temperatur-induzierte Phänomen der Valenztautomerie zeigt (L = 3,3'-Dipyridin-2-yl-1,1'-bis(imidazol[1,5-*a*]-pyridinyl)).^[144]

Vergleich der Dioxolen- und Tetraoxolen-Liganden mit GFA-Liganden

In Abbildung 1.10 sind die nicht-substituierten Formen der Dioxolen- und Tetraoxolen-Liganden dem GFA-Liganden ttmgp gegenübergestellt, inklusive des möglichen Ladungsbereichs, der von den Liganden abgedeckt wird. Bei den Dioxolenen und Tetraoxolenen handelt es sich um Liganden, die einen negativen bis neutralen Ladungsbereich abdecken, wobei in Abbildung 1.10 jeweils die Grenzfälle nach Abgabe von jeweils zwei Elektronen abgebildet sind. Tetraoxolene binden entweder als tetra-, tri- oder dianionische Liganden an das Metallzentrum, während Dioxolone klassischerweise als Di- oder Monoanionen an das Metallzentrum binden, wobei auch die eher seltene in valenztautomeren Komplexen vorkommende, neutrale Chinon-Form

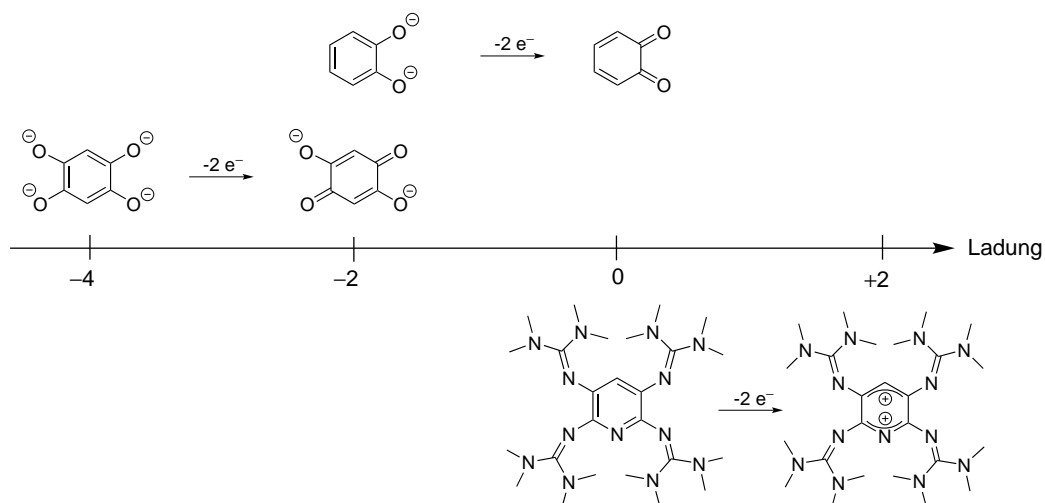


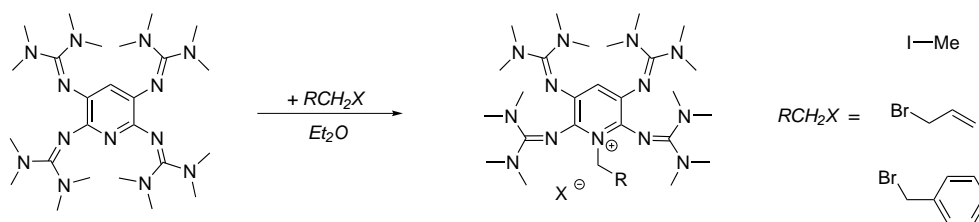
Abbildung 1.10. Vergleich der etablierten Dioxolen- und Tetraoxolen-Liganden mit dem GFA-Liganden ttmgp hinsichtlich des unterschiedlichen Ladungsbereiches, in dem die Liganden an das Metallzentrum in Komplexen koordinieren.

in Betracht gezogen werden kann. Aufgrund dieses abgedeckten Ladungsbereiches und den nach dem HSAB-Prinzip harten Sauerstoffdonoren können in den entsprechenden Komplexen ausschließlich neutrale, eher weiche Co-Liganden (Hilfsliganden) verwendet werden. Die Stoffklasse der GFA-Liganden koordiniert dagegen entweder in neutraler, mono- oder dikationischer Form an die Metallzentren. Aufgrund dieses Ladungsbereiches tolerieren GFA-Liganden neben neutralen sogar anionisch geladene Co-Liganden am Metallzentrum. Da es sich bei den GFA-Liganden um weiche Stickstoff-Donoren handelt, werden vor allem Übergangsmetalle des späten *d*-Blocks bevorzugt.

In gewisser Weise stellt die Stoffklasse der GFA-Liganden somit eine Erweiterung der bisher für die Synthese von valenztautomeren Komplexen etablierten Ligandensysteme dar. Dadurch eröffnen sich mit Hinblick auf eine potentielle Verwendung valenztautomerer GFA-Komplexe ein breiterer Anwendungsbereich in katalytischen Reaktionen hinsichtlich der Addition von Substraten an die Metallzentren, sowie deren Aktivierung.

Sollte es gelingen, unter Verwendung der GFA-Liganden einen ersten binuklearen, valenztautomeren Komplex zu synthetisieren, wäre solch ein Komplex, wie oben beschrieben, eines der wenigen Beispiele, in dem auf die Verwendung von Dioxolenen oder Tetraoxolenen als redoxaktive Liganden verzichtet werden könnte.^[144,145]

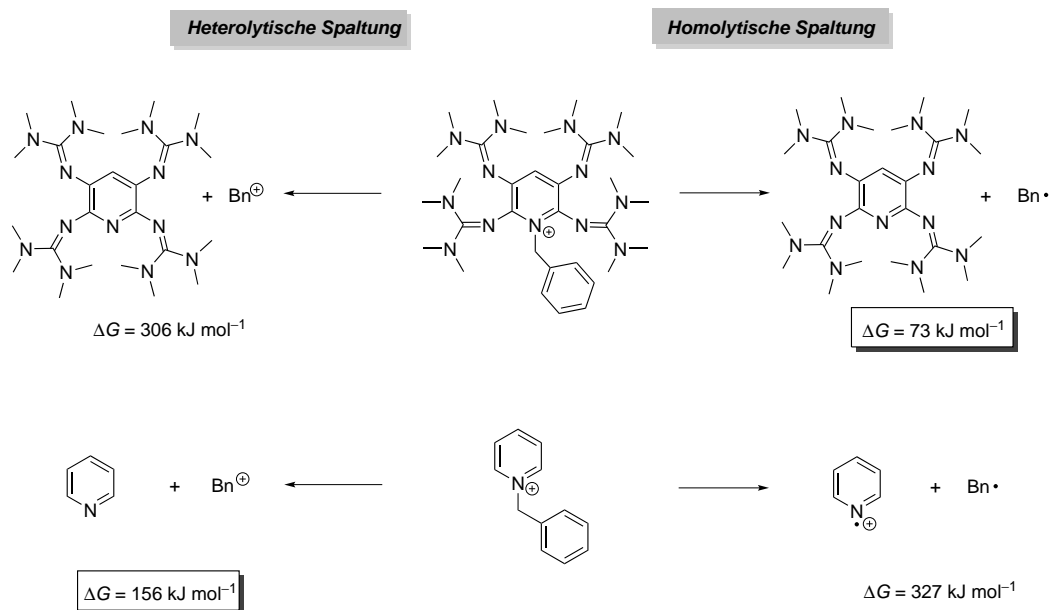
1.5 Metallfreie, ttmgp-vermittelte C–C-Kupplungsreaktionen



Schema 1.11. Synthese *N*-alkylierter Pyridiniumsalze von ttmgp unter Verwendung von Methyljodid, Allylbromid und Benzylbromid in Diethylether.

Die Arbeitsgruppe *Himmel* publizierte 2014 die ersten Ansätze zur metallfreien, lichtinduzierten C–C-Bindungsknüpfung von primären Alkylbromiden, die durch den GFA 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridin (ttmgp) vermittelt wird.^[78,105] Grundlage hierzu bildeten die Synthesen und die Untersuchungen der *N*-alkylierten Pyridiniumsalze von ttmgp. Als Alkylierungsreagenzien wurden, wie in Schema 1.11 gezeigt, Methyljodid, Allylbromid und Benzylbromid verwendet.

Werden die Acetonitrillösungen dieser Pyridiniumsalze unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss längerer Zeit Licht ausgesetzt, so tritt vor allem im Fall von [ttmgpBn]Br innerhalb mehrerer Tage eine langsame Verfärbung der Lösungen von gelb zu hellrot ein. Die aufgenommenen UV/Vis-Spektren dieser Lösungen zeigten die Entstehung von zweifach oxidiertem ttmgp, das anhand seiner charakteristischen Absorptionsbande bei $\lambda = 513$ nm eindeutig identifiziert werden konnte und für die rote Färbung verantwortlich ist. Folglich ist es zu einer Abspaltung des Alkylrestes und einer gleichzeitigen Oxidation von ttmgp gekommen. Zur weitergehenden Analyse der Reaktionslösungen wurden im Falle des *N*-benzylierten Pyridiniumsalzes von ttmgp, bei dem die Rotfärbung am schnellsten eingetreten ist, mittels GC-MS-Messungen weiter



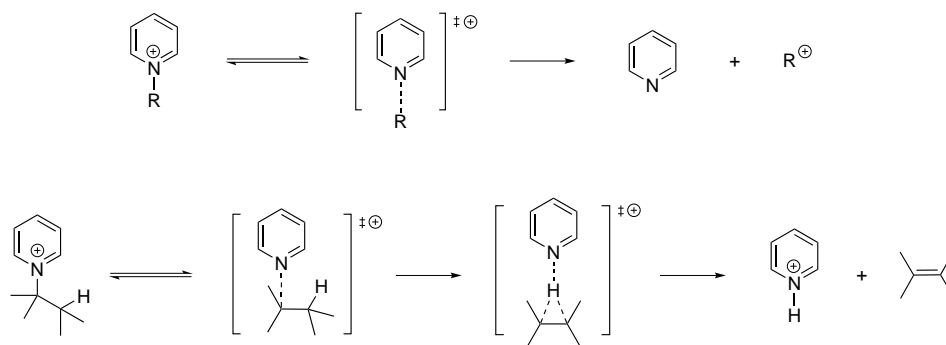
Schema 1.12. Vergleich der homolytischen und der heterolytischen N–C-Bindungsspaltung des *N*-benzylierten Pyridiniumsalzes von ttmgp (oben) beziehungsweise des *N*-benzylierten unsubstituierten Pyridiniumsalzes (unten). Die angegebenen ΔG -Werte wurden auf B3LYP/6-311G**-Niveau berechnet.^[78,105]

untersucht. In allen durchgeführten GC-MS-Messungen dieser Lösung konnte 1,2-Diphenylethan, das C–C-Homokopplungsprodukt von Benzylbromid, detektiert werden.

Für die photolytisch-induzierte Abspaltung des Benzylrestes können mechanistisch gesehen zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden, die in Abbildung 1.12 (oben) dargestellt sind. Zum einen eine heterolytische N–C-Bindungsspaltung, die zum neutralen ttmgp-Molekül und einem positiv geladenen Benzylkation Bn^+ führt, und zum anderen eine homolytische N–C-Bindungsspaltung, bei der es zur Bildung des radikalmonokationischen $\text{ttmgp}^{\cdot+}$ und eines Benzylradikals Bn^{\cdot} kommt. DFT-Untersuchungen auf B3LYP/6-311g**-Niveau zeigten, dass im Fall des *N*-benzylierten Pyridiniumsalzes von ttmgp eine homolytische Spaltung in $\text{ttmgp}^{\cdot+}$ und Bn^{\cdot} mit $\Delta G = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegenüber einer heterolytischen Bindungsspaltung in ttmgp und Bn^+ ($\Delta G = 306 \text{ kJ mol}^{-1}$) stark bevorzugt ist.

Im Gegensatz dazu findet man bei den *N*-alkylierten Pyridiniumsalzen des nicht-substituierten Pyridins (PyR^+) ein komplett gegenteiliges Verhalten in Bezug auf die photolytische N–C-Bindungsspaltung. Bereits im Jahr 1990 berichteten *Katritzky et al.* sowohl auf Grundlage von Stoß-aktivierter Dissoziationen in der Gasphase, als auch in quantenchemischen Untersuchungen,¹⁵ dass unter Verwendung einer großen Bandbreite an Alkylresten R eine heterolytische Bindungsspaltung in ein neutrales Pyridin-Molekül und ein Alkylkation R^+ (Schema 1.13 oben) beziehungsweise bei geeigneten Alkylresten eine heterolytische Bindungsspaltung in ein protoniertes Pyridiniumkation PyH^+ und eine Olefinspezies (Schema 1.13 unten) energetisch stets bevorzugt ist.^[147,148] Dieser Untersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe *Himmel* nochmals aufgegriffen und die Ergebnisse konnten mittels durchgeführter DFT-Untersuchungen auf B3LYP/6-311G**-Niveau, wie in Abbildung 1.12 (unten) dargestellt, reproduziert werden. Demnach ist bei dem unsubstituierten *N*-benzylierten Pyridiniumsalz ein heterolytischer N–C-Bindungsbruch mit $\Delta G = 156 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegenüber dem homolytischen N–C-Bindungsbruch mit $\Delta G = 327 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark bevorzugt.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden anschließend alle drei synthetisierten *N*-alkylierten Pyridiniumsalze von ttmgp in Acetonitrillösung mit Hilfe einer 150 W Quecksilber-Mitteldruckdampflampe bestrahlt und die Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Im Fall des *N*-benzylierten und des *N*-allylierten Derivats konnte unter Bestrahlung eine rasche Abnahme der ursprünglichen Absorptionsbanden festgestellt werden, wobei es gleichzeitig zur Ausbildung der für zweifach oxidiertes ttmgp charakteristischen Absorptionsbanden gekommen ist. In Abbildung 1.11 sind die in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer aufgenommenen UV/Vis-Spektren für benzyliertes ttmgp dargestellt. Isobestische Punkte in den UV/Vis-Spektren bei $\lambda = 475$ und 400 nm deuten darauf hin, dass an der Photoreaktion lediglich zwei Spezies beteiligt sind. Wie



Schema 1.13. Von *Katritzky et al.* untersuchte N–C-Bindungsspaltung unter Verwendung verschiedener alkylierter Pyridiniumsalze.

¹⁵ Quantenchemische (DFT) Untersuchungen wurden unter Verwendung des Austin-Model 1 (AM1) durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine semiempirische Methode, die auf der NDDO-Näherung (Neglect of Diatomic Differential Overlap) basiert.^[146]

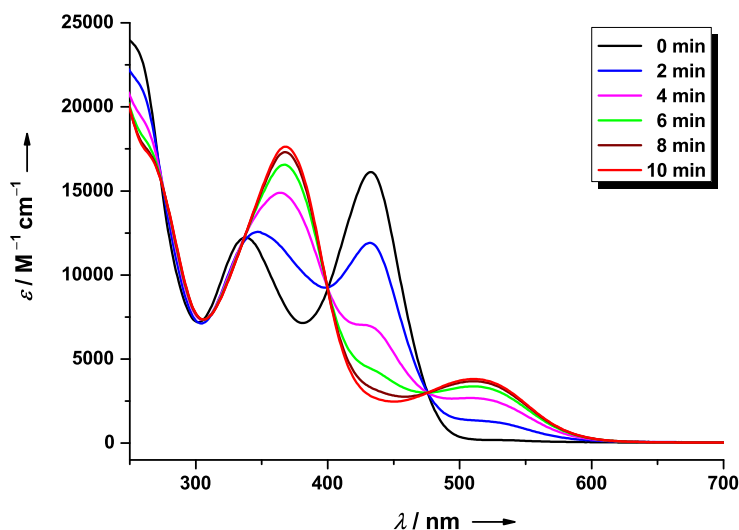
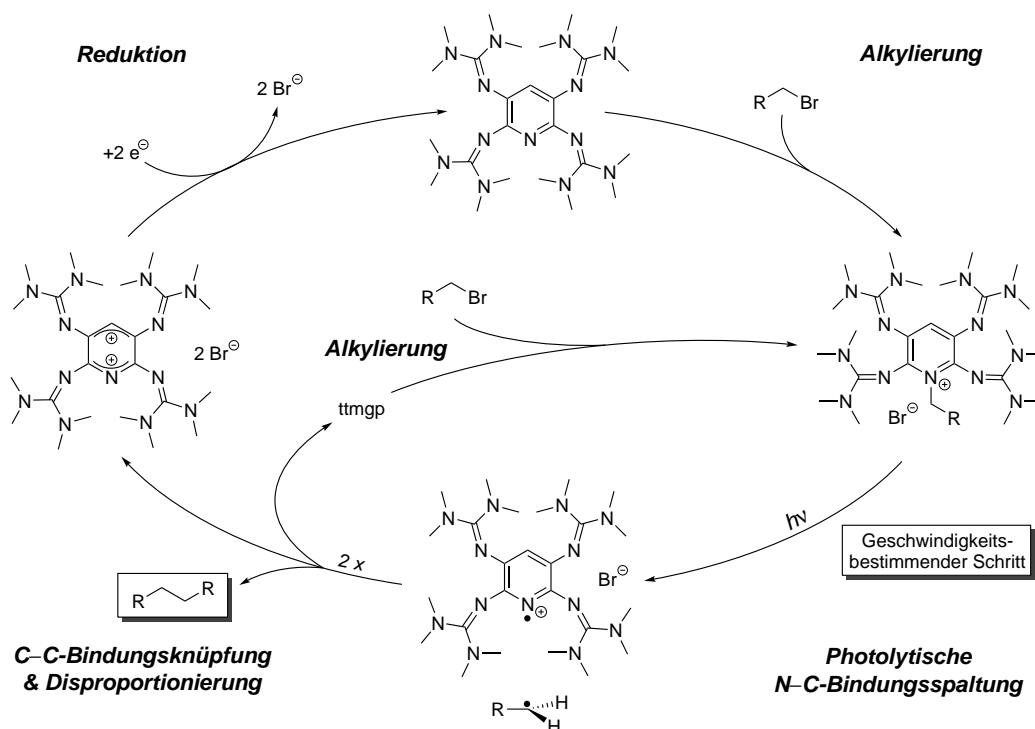


Abbildung 1.11. UV/Vis-Spektren einer $c=2.47 \cdot 10^{-5}$ M Lösung des *N*-benzylierten Pyridiniumsalzes von ttmgp in Acetonitril nach verschiedenen Bestrahlungszeiten. [78,105]

bereits erwähnt, konnten die Absorptionen bei $\lambda=513$ und 369 nm zweifelsfrei ttmgp^{2+} zugeordnet werden. Durch Auftragung der Absorptionsänderung bei $\lambda=513$ nm konnte mit Hilfe einer exponentiellen Anpassung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu $k=(0.23 \pm 0.03) \text{ min}^{-1}$ bestimmt werden. Im Fall der allylierten Verbindung beträgt $k=(0.13 \pm 0.03) \text{ min}^{-1}$, während im Fall des methylierten Pyridiniumsalzes keine nennenswerte Reaktion beobachtet werden konnte. Die maximale mittels GC-MS-Messungen bestimmte Ausbeute für die lichtinduzierte C-C-Kupplungsreaktion von Benzylbromid betrug 60%.



Schema 1.14. Postulierter Mechanismus der photochemischen, ttmgp-vermittelten C-C-Kupplungsreaktion von primären Alkylbromiden. [78]

Auf Grundlage der quantenchemischen Untersuchungen und den experimentellen Beobachtungen wurde der in Schema 1.14 aufgestellte Mechanismus¹⁶ der Reaktion postuliert.^[78,105] Im ersten Schritt kommt es zur Alkylierung von ttmgp durch die primäre Alkylbromid-Komponente unter Ausbildung des *N*-alkylierten Pyridiniumsalzes. Dieses kann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion durch Bestrahlung mit Licht homolytisch in ein Benzylradikal und das Radikalmonokation von ttmgp gespalten werden, wobei das Benzylradikal zum Homokupplungsprodukt abreagiert. Das Radikalmonokation von ttmgp disproportioniert in zweifach oxidiertes und neutrales ttmgp, das durch freies in der Lösung vorhandenes Alkylbromid wieder realkyliert werden kann. Der letzte Schritt bildet theoretisch betrachtet die *in-situ* Reduktion von ttmgp²⁺ zu neutralem ttmgp. Allerdings konnte dieser Schritt bisher nicht *in-situ* realisiert werden beziehungsweise wurde noch nicht eingehend untersucht. Daher werden zum jetzigen Zeitpunkt noch stöchiometrische Mengen an ttmgp benötigt, um eine C–C-Kupplungsreaktion von primären Alkylbromiden durchführen zu können.

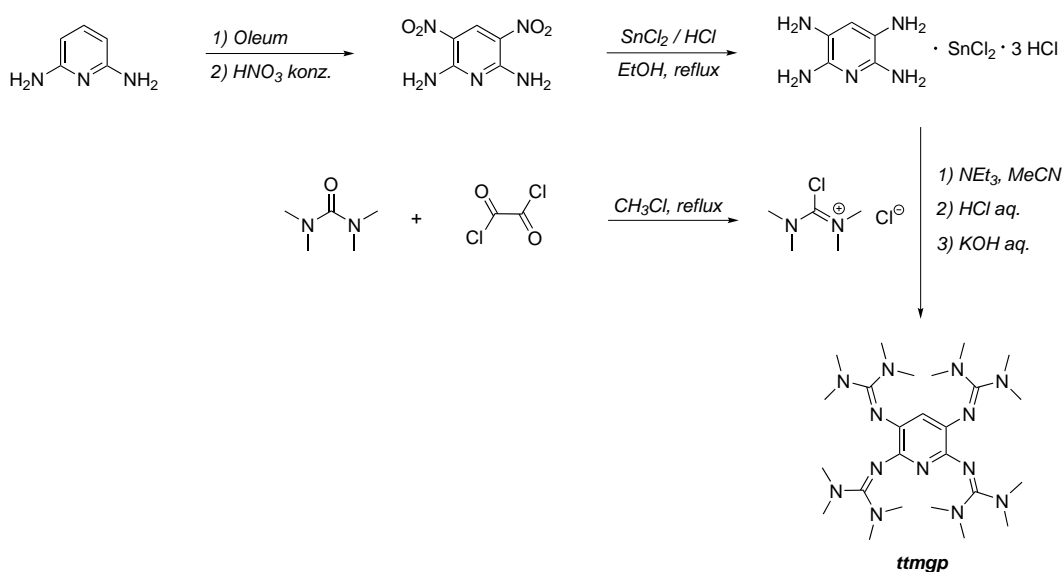
¹⁶ Der hier abgebildete Mechanismus der Reaktion wurde in Anlehnung an den publizierten Mechanismus zur verbesserten Darstellung und der Übersichtlichkeit halber hinsichtlich der Anordnung leicht modifiziert.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese des ttmgp-Liganden

Im folgenden Abschnitt wird auf die dreistufige Synthese und ausgewählte Eigenschaften des in der vorliegenden Arbeit verwendeten GFA-Liganden, 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridin (ttmgp), eingegangen. Die Synthese hierzu wurde nach einer in der Arbeitsgruppe *Himmel* ausgearbeiteten Synthesevorschrift durchgeführt und ist in Schema 2.1 dargestellt.^[73] Optimierungen in Bezug auf die Syntheseführung können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Zunächst wurde ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,6-Diaminopyridin durch Umsetzung mit Oleum und rauchender Salpetersäure zweifach in 3,5-Position am aromatischen Pyridinkern nitriert. Nach Filtration und Trocknen unter vermindertem Druck wurde das erhaltene Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung in Ethanol suspendiert und durch Zugabe von Zinn(II)-Chlorid gelöst. In konzentrierter Salzsäure erfolgte die Reduktion beider Nitro- zu den entsprechenden Aminogruppen. Das aufgrund seines Elektronenreichtums nicht stabile 2,3,5,6-Tetraaminopyridin fällt bei der Synthese als Trihydrochlorid aus, das zusätzlich noch ein weiteres Äquivalent Zinn(II)-Chlorid enthält. Im letzten Schritt wurde dieses Salz des Tetraaminopyridins mit Chloroformamidiniumchlorid, das durch Reaktion von Tetramethylharnstoff mit einem Überschuss Oxalylchlorid *in-situ* synthetisiert wurde, in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase zu 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridin in Acetonitril umgesetzt. Die Ausbeute nach der Umsetzung mit der akti-



Schema 2.1. Synthese von 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridin (ttmgp).

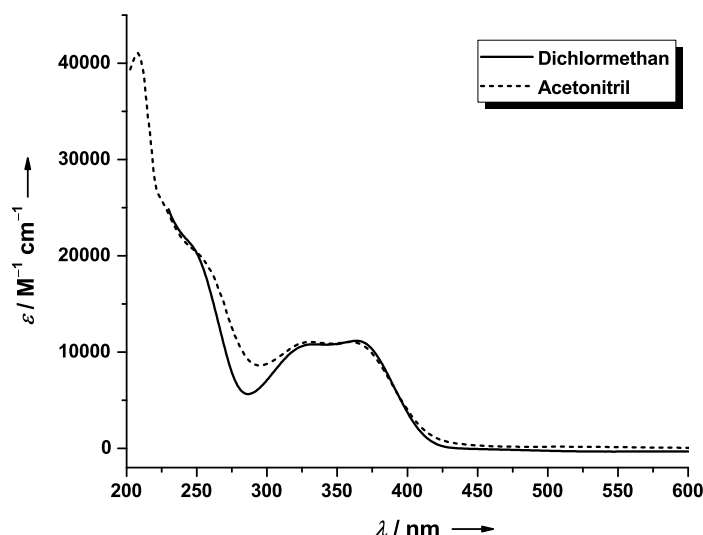


Abbildung 2.1. UV/Vis-Spektrum einer $6.69 \cdot 10^{-5}$ M ttmgp-Lösung in Dichlormethan beziehungsweise einer $1.91 \cdot 10^{-5}$ M ttmgp-Lösung in Acetonitril.

vierten Harnstoff-Komponente und anschließender basischer Aufarbeitung¹⁷ betrug zwischen 60 und 70 %, während die Gesamtausbeute der ttmgp-Synthese über alle Schritte bei etwa 50 % lag.¹⁸

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN zeigt insgesamt drei Signale: ein Singulett für das aromatische Proton bei $\delta = 5.86$ ppm und jeweils ein Singulett für die 24 Methylprotonen der Guanidiny substituenten in 2,6-Position bei $\delta = 2.64$ ppm beziehungsweise für die 24 Methylprotonen der Guanidiny substituenten in 3,5-Position bei $\delta = 2.62$ ppm. Dass die Methylprotonen zwei nahe beieinander liegende Singuletts zeigen, kann auf die leicht unterschiedliche chemische Umgebung durch den Pyridinring zurückgeführt werden. Darüber hinaus wurde ttmgp massenspektrometrisch und mittels IR-Spektroskopie charakterisiert, wobei die erhaltenen Daten mit denen in der Literatur in Einklang waren.^[73,105]

Da die UV/Vis-Spektroskopie einen zentralen Bestandteil dieser Arbeit darstellt, sind in Abbildung 2.1 die UV/Vis-Spektren von ttmgp in Dichlormethan und in Acetonitril dargestellt. In Dichlormethan besitzt ttmgp drei Absorptionsbanden bei $\lambda = 365, 329, \text{ und } 247$ (Schulter) nm, während in Acetonitril^[73] insgesamt vier Absorptionsbanden bei $\lambda = 360, 332, 242$ (Schulter) und 208 nm beobachtet werden können. Insgesamt betrachtet, weisen die UV/Vis-Spektren in den beiden Lösungsmitteln nur geringe Abweichungen hinsichtlich ihrer Absorptionsbanden auf, gleiches gilt für die Größe der jeweiligen Extinktionskoeffizienten ϵ .

Bei ttmgp handelt es sich wie bei allen anderen GFAs sowohl um einen sehr guten Elektronendonator, als auch, aufgrund der hohen Basizität, um einen sehr guten mehrzähligen Liganden, der in der Lage ist im neutralen und sogar im oxidierten Zustand über die beiden Iminostickstoffatome der in *ortho*-Position zueinander stehenden Guanidiny substituenten jeweils ein Metallzentrum zu komplexieren. Im Folgenden wird auf die Umsetzung von ttmgp mit verschiedenen Cu(I)- und Cu(II)-Salzen eingegangen, mit dem Ziel, verschiedene binukleare, molekulare Komplexe mit unterschiedlichen elektronischen Strukturen zu synthetisieren.

¹⁷ Details zur Aufarbeitung der Reaktion können dem experimentellen Teil entnommen werden.

¹⁸ Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit von ttmgp in Lösung wurde die komplette Aufarbeitung, einschließlich der Extraktion mit Diethylether unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, somit konnte insgesamt im letzten Schritt stets eine hohe Ausbeute erzielt werden.

2.2 Binukleare Cu(I)-Komplexe mit neutralem ttmgp

Die Umsetzung des neutralen ttmgp-Liganden mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)-Salzen führt in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden binuklearen Cu(I)-Komplexe mit neutralem ttmgp-Liganden der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{Halogenid, Pseudohalogenid}$). In Abbildung 2.2 sind die bisher literaturbekannten Komplexe dieses Typs mit ttmgp dargestellt.^[73] Da die Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I, Br}$) den Ausgangspunkt der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Komplettierung der Cu-ttmgp-Charge-Transfer-Reihe inklusive der Synthese der ersten molekularen Cu(I)-Komplexe des Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ darstellen, soll im Folgenden kurz auf deren Synthese und Charakterisierung eingegangen werden.

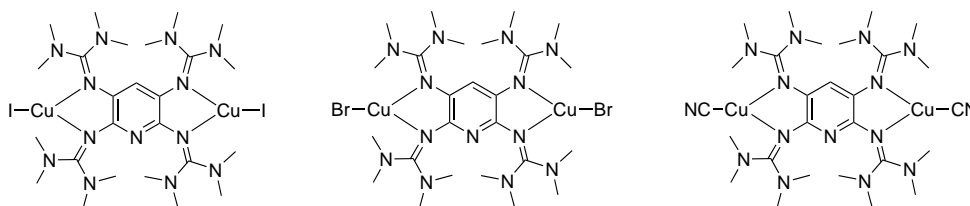
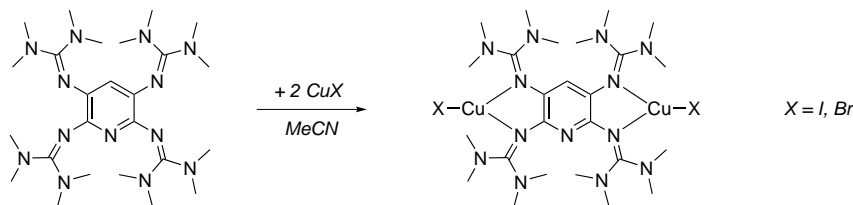


Abbildung 2.2. Literaturbekannte binukleare Cu(I)-Komplexe mit neutralem ttmgp-Liganden.

2.2.1 Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I, Br}$)

Die Darstellung der Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I, Br}$) erfolgte unter Schutzgasatmosphäre in Acetonitril bei Raumtemperatur nach der in Schema 2.2 dargestellten Synthesemethode.^[73] Da die verwendeten Cu(I)-Salze und der entstehende Komplex ähnliche Löslichkeitseigenschaften aufweisen, kam bei den Synthesen stets ein leichter Unterschuss (1.9 Äquivalente) der CuX-Komponente zum Einsatz, sodass der überschüssige Anteil an nicht umgesetztem Liganden durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether entfernt werden konnte. Um die Ausbeute zu steigern, wurde auf eine Umkristallisation aus heißem Acetonitril verzichtet, was gemäß der im Anschluss durchgeführten Analytik keinerlei negative Auswirkungen auf die Reinheit der Komplexe mit sich zog.



Schema 2.2. Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der binuklearen Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I, Br}$) ausgehend von neutralem ttmgp und zwei Äquivalenten Cu(I)-Halogenid in Acetonitril.

Die Bildung der gewünschten binuklearen Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I, Br}$) wurde nach Aufarbeitung mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels Massenspektrometrie überprüft. Eine erfolgreiche Komplettierung des neutralen Liganden ist daran zu erkennen, dass im Vergleich zum freien Liganden auf der einen Seite im ^1H -NMR-Spektrum das Signal des aromatischen Protons ins Tieffeld und die Signale

der Methylgruppen ins Hochfeld verschoben sind und auf der anderen Seite die N=C-Valenzschwingung im IR-Spektrum zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist.¹⁹ Diese charakteristische Verschiebung im IR-Spektrum im Zuge der Komplexbildung lässt sich auf die schwächer werdende C=N-Iminobindung zurückführen und ist in Einklang mit binuklearen Cu(I)-Komplexen anderer neutraler, verbrückender GFA-Liganden.^[21,93] In Abbildung 2.3 ist stellvertretend die aus einer konzentrierten Dimethylsulfoxidlösung erhaltene Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ als Beispiel für den Aufbau der $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ -Komplexe dargestellt.

Im Vergleich zum freien ttmgp-Liganden^[73] ist die C=N-Iminobindung im $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ -Komplex als Folge der ausgebildeten Ligand-Metall-Bindung von durchschnittlich²⁰ 1.295 Å auf 1.322 Å aufgeweitet. Die Bindungslängen innerhalb des Pyridinrings bewegen sich zwischen 1.360 Å (N4/C2–C1) und 1.423 Å (C1–C1') und sind ein deutliches Indiz dafür, dass der Ligand in neutraler Form vorliegt.²¹ Die C1–C1'-Bindung erfährt durch die Koordination von CuI nur eine minimale Aufweitung um etwa 0.01 Å. Die beiden dreifach koordinierten Cu(I)-Zentren ragen mit 0.003 Å nur leicht aus der aromatischen Ebene heraus und sind *trans* zueinander angeordnet. Alle strukturellen Merkmale sind in Einklang mit den bisher publizierten neutralen, binuklearen Komplexen der allgemeinen Form $[\text{GFA}(\text{CuX})_2]$ (X = Halogenid, Pseudohalogenid).^[21,73,91,100]

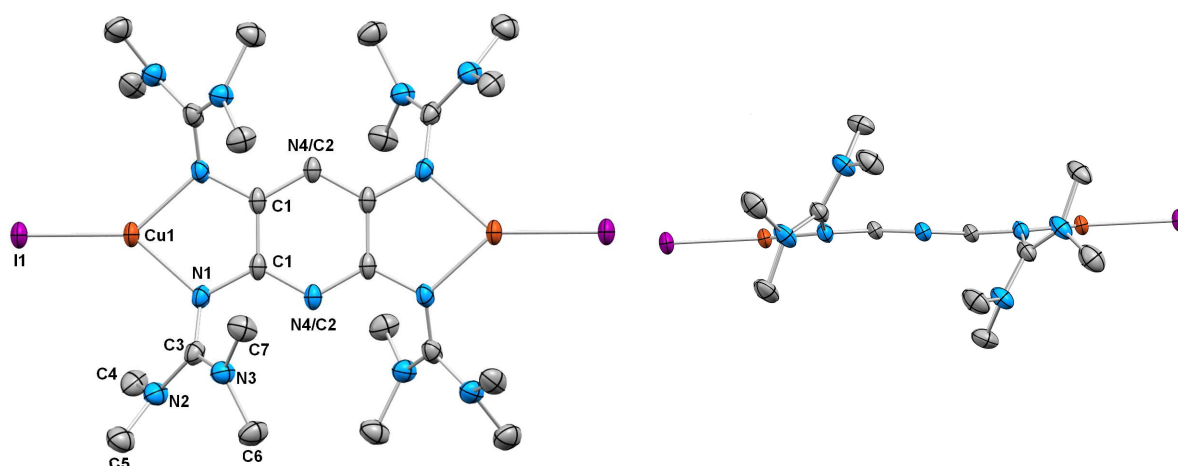


Abbildung 2.3. Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ im Kristall aus zwei unterschiedlichen Perspektiven. Im Röntgenbeugungsexperiment sind die Positionen N4 und C2 nicht unterscheidbar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sowie co-kristallisierte Dimethylsulfoxid-Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): N1–C1 1.395(4), N1–C3 1.322(4), N2–C3 1.351(4), N2–C5 1.459(5), N2–C4 1.457(4), N3–C3 1.370(4), N3–C6 1.445(4), N3–C7 1.466(5), N4/C2–C1 1.360(3), C1–C1' 1.423(4), C1'–C2'/N4' 1.360(2), N1–Cu1 2.025(2), Cu1–I1 2.432(2), N1–Cu1–N1' 83.9, I1–Cu1–N1 137.9.

¹⁹ Die Koordination nur eines CuX-Moleküls würde dazu führen, dass die entsprechenden Guanidiny-Substituenten chemisch nicht mehr äquivalent wären, was im ¹H-NMR-Spektrum zu zwei Singulets mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung im Verhältnis 1:1 führen würde. Im IR-Spektrum würde man für einen mononuklearen Komplex zwei intensive C=N-Schwingungsbanden mit unterschiedlichen Wellenzahlen erwarten.

²⁰ Im freien ttmgp-Liganden liegen mit 1.289 Å beziehungsweise 1.300 Å zwei leicht unterschiedliche Imino-Bindungen vor, was durch das Vorliegen des Pyridinkerns erklärt werden kann, wodurch die Guanidiny-Reste in Position 2 und 5 mit denen in Position 3 und 4 nicht mehr chemisch äquivalent sind.

²¹ Die entsprechenden Bindungslängen N4/C2–C1 und C1–C1' betragen im freien, neutralen ttmgp-Liganden 1.368 Å beziehungsweise 1.413 Å.

2.3 Cu(I)-ttmgb-Koordinationspolymere

Im Vordergrund der Arbeit standen zunächst die Synthese und Charakterisierung von molekularen Komplexen des Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$, die prinzipiell durch Oxidation von Komplexen des Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$ zugänglich sein sollten. Jedoch haben Voruntersuchungen innerhalb des Arbeitskreises *Himmel* mit ttmgb und anderen GFA-Liganden gezeigt, dass man im Zuge dieser Oxidation sehr schnell in die sogenannte „Polymerisationsfalle“ gerät, da die gewünschten Komplexe augenscheinlich labil sind und erst im Zuge einer Polymerisation eine Stabilisierung erfahren. Bei der Polymerisation erhöht sich die Koordinationszahl (KZ) an den Cu(I)-Zentren von drei auf vier. Durch die Oxidation des Liganden wird die Ligand-Metall-Bindung schwächer, wodurch die Elektronendichte am koordinierten Cu(I) abnimmt. Dies führt dazu, dass zur Stabilisierung die KZ von drei auf vier erhöht werden muss, was zur anschließenden Polymerisation führt.^[100] Aus diesem Grund wurde zunächst das Hauptaugenmerk auf die gezielte Synthese von Cu(I)-ttmgb-Koordinationspolymeren gelegt, um die eintretende Stabilisierung in Form der Polymerisation besser verstehen zu können und aufbauend auf diesen Erkenntnissen durch eine im Anschluss entsprechend geschickt gewählte Syntheseführung Zugang zu molekularen Komplexen des Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ zu erlangen, indem andere Wege zur Erhöhung der KZ an den Kupfer(I)-Zentren eröffnet werden.

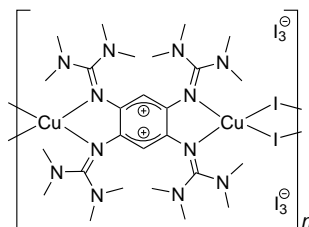
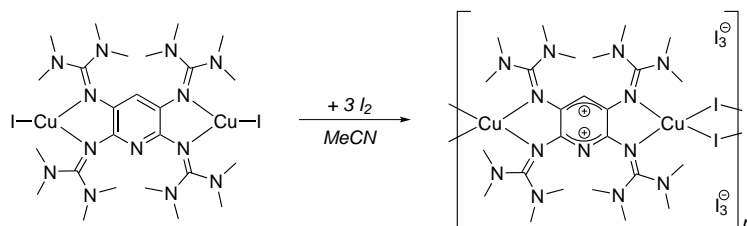


Abbildung 2.4. Lewisstruktur der monomeren Einheit des Koordinationspolymers $\{[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$.^[100]

Durch Einsatz geeigneter Oxidationsmittel ist es möglich, binukleare Cu(I)-Komplexe mit neutralem GFA-Liganden - wie sie im vorigen Abschnitt in Form der Komplexe $[\text{ttmgb}(\text{CuX})_2]$ ($X = \text{I}, \text{Br}$) vorgestellt wurden - in die entsprechenden Koordinationspolymere zu überführen, die innerhalb der Charge-Transfer-Reihe formal dem Strukturtyp $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ angehören. Dieser Strukturtyp war jedoch bisher, wie eingangs erwähnt, nicht in molekularer Form zugänglich, unabhängig davon welcher GFA-Ligand zum Einsatz gekommen ist.^[21,96,100] Bemerkenswert ist, dass es bei der Bildung der Koordinationspolymere exklusiv zu einer Oxidation der verbrückenden GFA-Einheit kommt, während die Kupferzentren unberührt bleiben und diese im Polymer auch weiterhin in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegen. Das erste von der Arbeitsgruppe *Himmel* publizierte Beispiel hierzu war das in Abbildung 2.4 dargestellte Koordinationspolymer $\{[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$. In Analogie dazu wurde in vorherigen Untersuchungen in der Arbeitsgruppe versucht, den binuklearen Cu(I)-Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$ durch Umsetzung mit elementarem Iod ebenfalls in das entsprechende Cu(I)-ttmgb-Koordinationspolymer zu überführen.^[73] Jedoch konnte das dabei resultierende, schwerlösliche Oxidationsprodukt, bei dem es sich möglicherweise um das Iod-substituierte Koordinationspolymer $\{[\text{ttmgbI}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ handelte, nicht vollständig²² mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

²² Die Güte der aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhaltenen Kristalle war nicht gut genug, um eine eindeutige Molekülstruktur des Polymers im Kristall zu ermitteln. Jedoch gab es anhand des gemessenen Datensatzes eindeutige Hinweise darauf, dass wie in $\{[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ 1-dimensionale, kationische Polymerketten vorliegen.

2.3.1 Synthese von $\{[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$



Schema 2.3. Synthese des Koordinationspolymers $\{[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ durch die Umsetzung des neutralen, binuklearen Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ mit einer verdünnten Iod-Acetonitrillösung.

Aufgrund dieser Tatsache wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst versucht, das Cu(I)-ttmgp-Koordinationspolymer gemäß Schema 2.3 zu synthetisieren, wobei durch die Wahl der Reaktionsbedingungen eine aromatische Substitutionsreaktion verhindert werden sollte. Hierzu wurde wie bei der zweifachen Oxidation von ttmgp mit I_2 zu $(\text{ttmgp})(\text{I}_3)_2$ eine verdünnte Lösung von elementarem Iod in Acetonitril langsam zu der Reaktionslösung hinzugegeben, woraufhin sich diese tief schwarz verfärbt hat und im Laufe der Reaktion ein schwarzer Feststoff ausgefallen ist. Die nach der Aufarbeitung durchgeführte Elementaranalyse²³ des Feststoffs legte nahe, dass das gewünschte Koordinationspolymer $\{[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ bei der Reaktion entstanden ist. Massenspektrometrische Untersuchungen (ESI⁺-Messungen in Acetonitril) ließen die entsprechenden Komplex-Fragmente, sowie zweifach oxidierten ttmgp-Liganden erkennen. Die aus einer verdünnten Acetonitrillösung erhaltenen dunklen Kristalle konnten röntgenkristallographisch charakterisiert werden und zeigen, dass durch Einsatz der verdünnten Iod-Lösung die Substitution am Pyridinkern umgangen werden konnte. Allerdings konnte die gemessene Molekülstruktur nicht vollständig gelöst werden, da die 1-dimensionalen, kationischen Ketten, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, im Festkörper so angeordnet sind, dass die oxidierten Pyridineinheiten und die verknüpfenden Cu-(μ - I_2)-Cu-Einheiten dicht alternierend übereinander liegen. Daher dient der Ausschnitt der Molekülstruktur in Abbildung 2.5 nur als einfacher Anhaltspunkt zur visuellen Darstellung. Dass eine Oxidation im Laufe der Reaktion stattgefunden hat, lässt

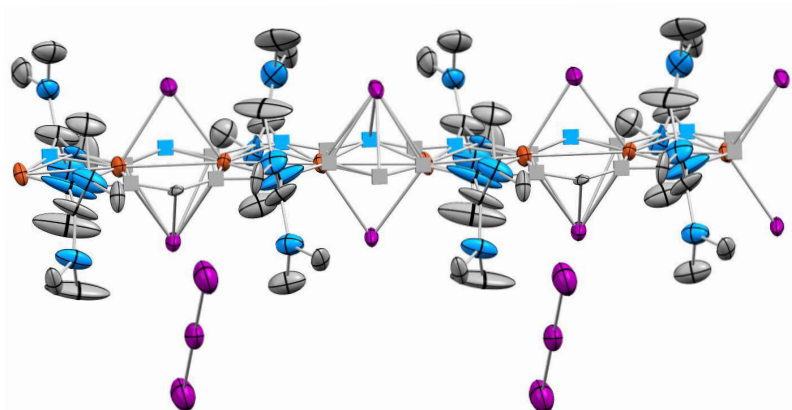


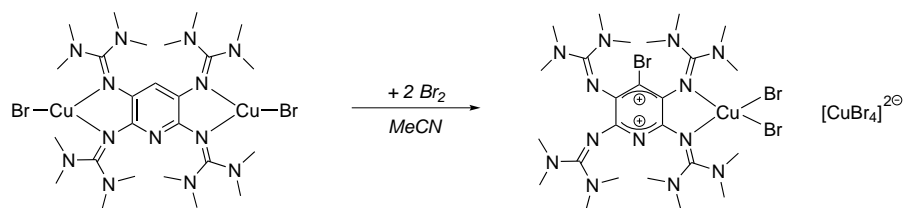
Abbildung 2.5. Ausschnitt der teilweise gelösten Molekülstruktur des Koordinationspolymers $\{[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ im Kristall, in dem wie in $\{[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ kationische Polymerstränge und Triiodid-Anionen vorliegen. Die oxidierten ttmgp-Einheiten sind über Cu-(μ - I_2)-Cu-Einheiten miteinander verbrückt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Nicht zugeordnete Restelektronendichte ist durch Quadrate anstelle von Ellipsen gekennzeichnet.

²³ Die für $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_2\text{I}_8$ berechneten Werte (in %) betragen C: 17.94, H: 2.95, N: 10.88; die experimentell ermittelten Werte (in %) wurden mit C: 18.18, H: 3.23, N: 11.07 bestimmt.

sich durch die Anwesenheit der Triiodid-Anionen und der vierfachen Koordination der Cu(I)-Zentren belegen. Im Zuge der Ligand-Oxidation nimmt die Ligand-Metall-Wechselwirkung ab und um Cu(I) zu stabilisieren, erhöht sich die Koordinationszahl des Kupfers von drei auf vier durch Ausbildung der verbrückenden Cu-(μ -I₂)-Cu-Einheiten.^[100] Da auch durch Variation der Kristallisationsbedingungen (Lösungsmittel,²⁴ Temperatur) keine besseren Kristalle erhalten werden konnte, wurde im Folgenden versucht, ausgehend von [ttmcp(CuBr)₂] das entsprechende bromidhaltige Cu(I)-Koordinationspolymer darzustellen.

2.3.2 Synthese von {[ttmcp(CuBr)₂](CuBr₂)₂}_n

Bei der Synthese eines Koordinationspolymers ausgehend vom binuklearen [ttmcp(CuBr)₂]-Komplex wurde auf den Einsatz von elementarem Brom beziehungsweise elementarem Iod als Oxidationsmittel verzichtet, da aus Oxidationsversuchen mit elementarem Brom bekannt ist, dass eine aromatische Substitution auch durch den Einsatz von verdünnten Brom-Lösungen nicht verhindert werden kann.^[105] Zusätzlich tritt bei der Verwendung von elementarem Brom häufig eine Oxidation der Cu(I)-Zentren zu Cu(II) auf,²⁵ sodass diese Reaktionen in der Regel mit geringer Selektivität verlaufen.^[105] Die Lewisformel des röntgenkristallographisch charakterisierten Produkts dieser im Arbeitskreis bekannten Reaktion ist in Schema 2.4 dargestellt.



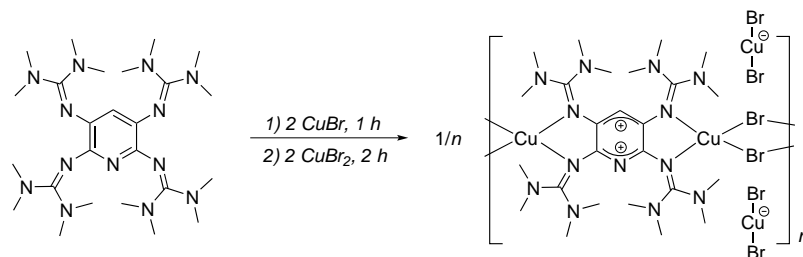
Schema 2.4. Oxidation von [ttmcp(CuBr)₂] mit zwei Äquivalenten elementarem Brom. Bei der Synthese entsteht nicht das gewünschte Koordinationspolymer {[ttmcp(CuBr)₂](Br₃)₂]_n, sondern es kommt neben der Oxidation des ttmcp-Liganden zusätzlich zu einer Oxidation der Cu(I)-Zentren, sowie zu einer Substitution des Protons am vormaligen aromatischen Pyridinkern.^[105]

Auf die Verwendung von elementarem Iod als Oxidationsmittel wurde verzichtet, da hierbei die Gefahr besteht, dass es zu einem Austausch der Halogenide am Kupferzentrum kommt und man keinen einheitlichen Aufbau der kationischen Polymerketten erhält. Aus diesen Gründen wurde gezielt versucht, {[ttmcp(CuBr)₂](CuBr₂)₂]_n darzustellen, indem CuBr₂ als Oxidationsmittel zum Einsatz kam. Die Syntheseroute ausgehend von ttmcp ist in Schema 2.5 dargestellt. Hierzu wurde zunächst *in-situ* [ttmcp(CuBr)₂] (vgl. Abschnitt 2.2) hergestellt und ohne weitere Aufreinigung erfolgte anschließend die Zugabe von zwei Äquivalenten CuBr₂ zur blass-grünen Reaktionslösung, woraufhin sich diese sofort dunkel verfärbte und im Laufe der Reaktion die Bildung eines schwarzen Feststoffs zu beobachten war. Die nach der Aufarbeitung durchgeführte Elementaranalyse ergab, dass die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts mit der des gewünschten Koordinationspolymers {[ttmcp(CuBr)₂](CuBr₂)₂]_n übereinstimmte.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung mittels Diethylether-Diffusion bei Raumtemperatur gewonnen und im Gegensatz zu den {[ttmcp(CuI)₂](I₃)₂]_n-

²⁴ Das entstandene Koordinationspolymer erwies sich als schwerlöslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln. Lediglich in stark polaren Lösungsmitteln (zum Beispiel Acetonitril und Dimethylsulfoxid) war das Produkt zu einem geringen Anteil löslich, was die Züchtung von Kristallen erschwerte und die Aufnahme von NMR-Spektren verhinderte.

²⁵ Bei der Umsetzung von [ttmcp(CuBr)₂] mit zwei Äquivalenten Brom kommt es neben der gewünschten Oxidation des komplexierten Liganden sowohl zu einer Br-Substitution am Aromaten, als auch zu einer Oxidation beider Cu(I)-Zentren unter Anlagerung jeweils eines weiteren Bromido-Liganden, wobei eine der gebildeten neutralen CuBr₂-Einheiten unter Ausbildung eines CuBr₄²⁻-Anions abgespalten wird, sodass man als Hauptprodukt zu dem röntgenkristallographisch charakterisierten Komplex [(ttmcpBr)(Cu^{II}Br₂)] [Cu^{II}Br₄]²⁻ gelangt.^[105]



Schema 2.5. Synthese des Koordinationspolymers $\{[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2](\text{CuBr}_2)_2\}_n$ durch Oxidation von $[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2]$ mit CuBr_2 .

Kristallen auch vollständig gelöst werden. Der entsprechende Ausschnitt der Molekülstruktur inklusive ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 2.6 zu sehen und belegt, dass es in der Tat zur Bildung des gewünschten Produkts $\{[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2](\text{CuBr}_2)_2\}_n$ gekommen ist. Der im Edukt neutral vorliegende GFA-Ligand wurde durch den Einsatz von zwei Äquivalenten CuBr_2 zweifach oxidiert, was anhand der stark verlängerten C1–C1'-Bindung (von 1.393 Å in ttmgb auf 1.485 Å im Produkt) innerhalb des zuvor aromatischen Pyridinrings zu erkennen ist. Durch die Abgabe von zwei Elektronen des neutral komplexierten Liganden wurde CuBr_2 selbst zu dem linear gebauten Anion $[\text{CuBr}_2]^-$ reduziert. Wie im Fall von $\{[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ sind auch in dem erhaltenen Koordinationspolymer die ttmgb^{2+} -Einheiten über $\text{Cu}(\mu\text{-Br}_2)\text{-Cu}$ -Einheiten miteinander verbrückt. Ebenso liegen alle Kupferzentren innerhalb der Polymerkette als Cu(I) vor, sodass auch hier ausschließlich der Ligand oxidiert wurde und nicht das bereits koordinierte Metallzentrum. Dies wird durch den Diederwinkel $\angle(\text{CuBr}_2, \text{CuN}_2)$ von 87.3° widergespiegelt, der auf eine

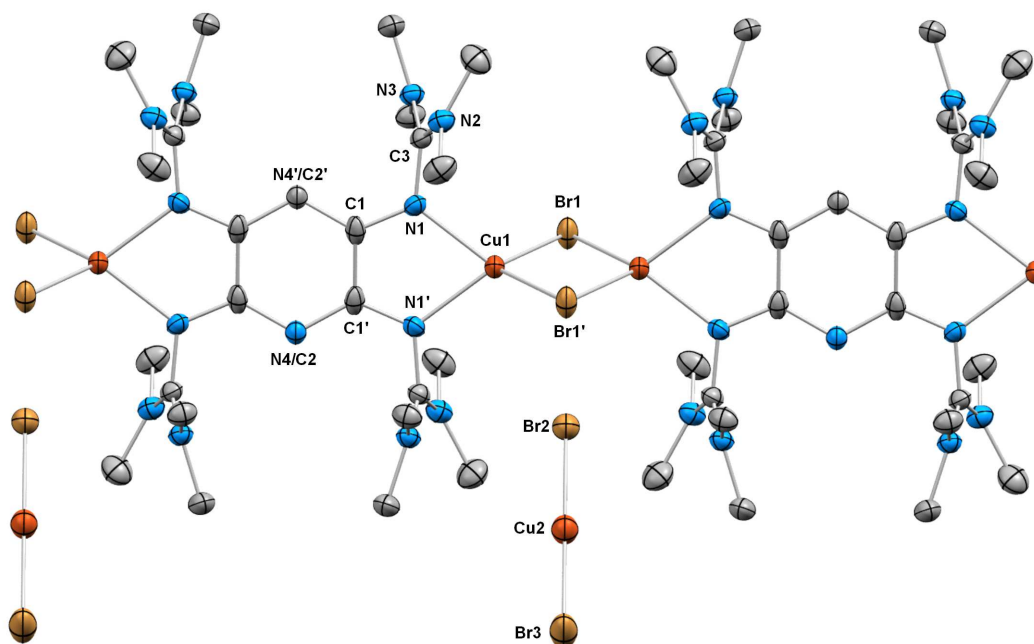


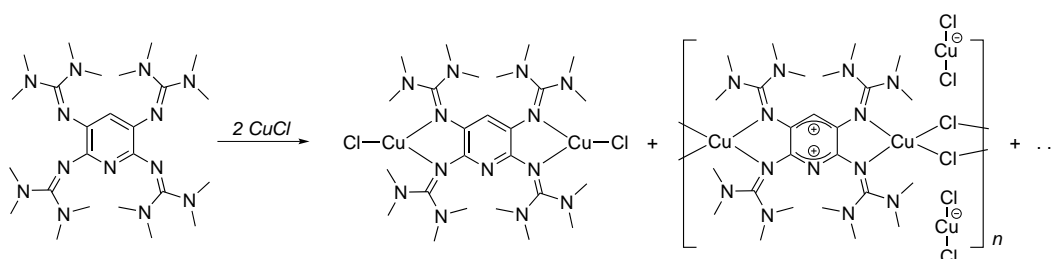
Abbildung 2.6. Ausschnitt der Molekülstruktur des Koordinationspolymers $\{[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2](\text{CuBr}_2)_2\}_n$ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): Cu1–Br1 2.434(8), Cu2–Br2 2.236(3), Cu2–Br3 2.230(12), Cu1...Cu1 2.921, Cu1–N1 2.067(4), N1–C1 1.319(6), N1–C3 1.398(5), N2–C3 1.331(6) N3–C3 1.324(5), C1–C1' 1.485(9), C1–N4/C2 1.368(5), Br1–Cu1–Br1' 106.2(4), N1–Cu1–N1' 77.1(2), $(\text{CuBr}_2, \text{CuN}_2)$ 87.3.

nahezu perfekte tetraedrische Koordination (Diederwinkel von 90°) und damit auf das Vorliegen von Cu(I) hindeutet.

Im Gegensatz zum Polymer, das aus der Reaktion zwischen [ttm₂gp(CuI)₂] und elementarem Iod hervorging, ist {[ttm₂gp(CuBr)₂](CuBr₂)₂}_n besser löslich, sodass zumindest ein ¹H-NMR-Spektrum von der Verbindung in DMSO-d₆ aufgenommen werden konnte. Die 48 Methylprotonen der Guanidinyll-Reste ergeben ein Singulett bei δ = 3.12 ppm und das Singulett des verbliebenen Protons der zweifach oxidierten ttm₂gp-Einheit ist bei δ = 5.40 ppm zu finden. Vergleicht man die NMR-Verschiebungen mit denen des Edukts [ttm₂gp(CuBr)₂], so stellt man erwartungsgemäß fest, dass das Signal der Methylprotonen um 0.37 ppm signifikant tieffeldverschoben ist, während das zweite Singulett um 0.30 ppm ins Hochfeld verschoben ist. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass der ttm₂gp-Ligand zweifach oxidiert wurde und zusätzlich noch Cu(I) koordiniert ist.

2.3.3 Kristallisation von {[ttm₂gp(CuCl)₂](CuCl₂)₂}_n

In Abschnitt 2.2 wurde bereits die Synthese der neutralen, binuklearen Kupfer(I)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [ttm₂gp(CuX)₂] (X = Halogenid) vorgestellt. Neben den Komplexen mit X = I, Br wurde auch versucht, wie in Schema 2.6 gezeigt, den entsprechenden CuCl-Komplex zu synthetisieren. Jedoch konnte dieser im Gegensatz zu den CuI- und CuBr-Komplexen nicht rein dargestellt werden, da sich nach kurzer Zeit die hellgelbe Reaktionslösung stets dunkel verfärbte und sich ein dunkler, in gängigen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag bildete. Die aufgenommenen NMR-Spektren deuteten in allen Fällen auf die Bildung eines komplexen Produktgemisches hin, wobei eine Zuordnung der erhaltenen Signale nicht möglich war. Lediglich die massenspektrometrischen Untersuchungen legen die Vermutung nahe, dass der gewünschte Komplex [ttm₂gp(CuCl)₂] darin enthalten ist.



Schema 2.6. Umsetzung von ttm₂gp mit CuCl zur Darstellung des neutralen, binuklearen Komplexes [ttm₂gp(CuCl)₂]. Bei der Reaktion kommt es zur Bildung eines komplexen Produktgemisches, dessen genaue Zusammensetzung nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Neben dem eigentlichen Zielkomplex kam es ebenfalls zur Bildung des Koordinationspolymers {[ttm₂gp(CuCl)₂](CuCl₂)₂}_n.

Weiteren Einblick in die Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches lieferte die Kristallstrukturanalyse. Aus einer gesättigten Acetonitrillösung konnten bei Raumtemperatur geeignete Kristalle gewonnen werden. Die daraus experimentell bestimmte Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Hierbei handelt es sich nicht um den neutralen, binuklearen Komplex [ttm₂gp(CuCl)₂], sondern um das entsprechende Cu(I)-Koordinationspolymer (Schema 2.6). Wie das zuvor vorgestellte Koordinationspolymer {[ttm₂gp(CuBr)₂](CuBr₂)₂}_n kristallisiert auch {[ttm₂gp(CuCl)₂](CuCl₂)₂}_n in der selben Raumgruppe mit fast identischen Zellparametern, die dem Anhang B entnommen werden können. Anhand der starken Elongation der C1–C1' Bindung innerhalb des Rings auf 1.501 Å lässt sich sehr gut der Verlust des aromatischen Charakters durch die zweifache Oxidation des Liganden feststellen. Sowohl durch die Oxidation, als auch

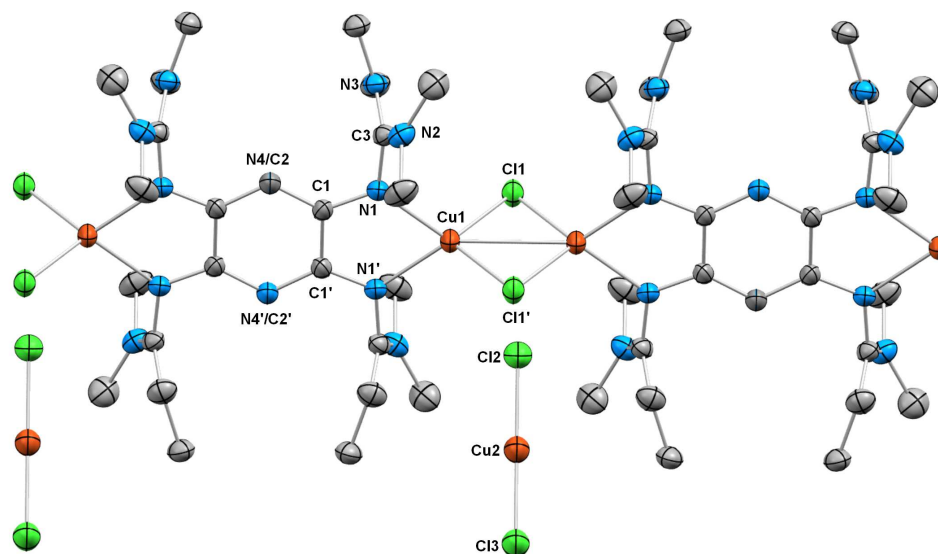
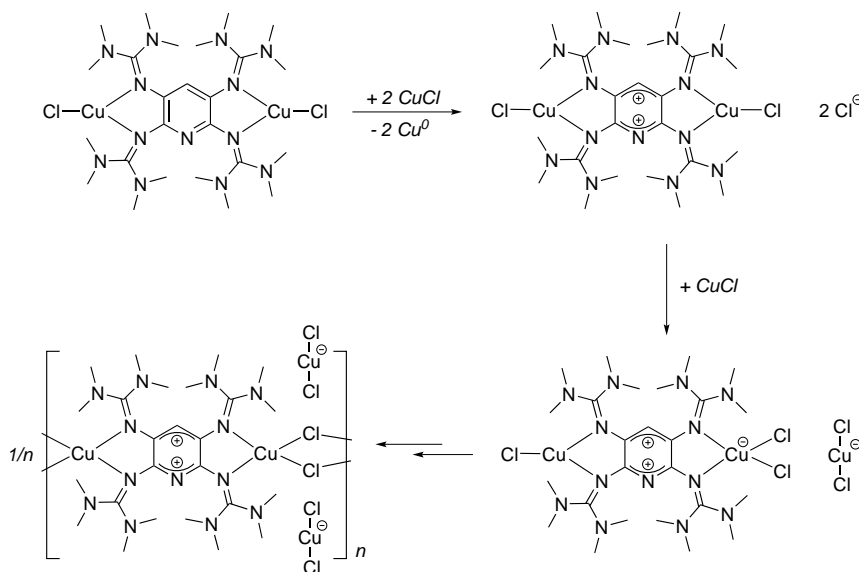


Abbildung 2.7. Ausschnitt der Molekülstruktur des Koordinationspolymers $\{[ttmgp(CuCl)_2](CuCl_2)_2\}_n$ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1–Cl1 2.312(1), Cu2–Cl2 2.106(1), Cu2–Cl3 2.109(2), Cu1–N1 2.067(3), Cu1···Cu1 2.771(1), N1–C1 1.322(4), N1–C3 1.383(4), N2–C3 1.331(6) N3–C3 1.338(4), C1–C1' 1.501(6), N4/C2–C1 1.354(4), Cl1–Cu1–Cl1' 106.4(4), N1–Cu1–N1' 77.7(1), (CuCl₂,CuN₂) 88.3.

durch die Koordination der Kupferzentren findet man auch in diesem Polymer eine um fast 0.10 Å verlängerte C=N-Iminobindung (1.383 Å) im Vergleich zum neutralen ttmgp-Liganden (1.289 Å) und damit einhergehend eine Verkürzung der N1–C1 Bindung von 1.404 Å in ttmgp auf 1.322 Å. Der Diederwinkel \angle (CuCl₂,CuN₂) von 88.3° ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass es sich bei den vorliegenden Kupferzentren innerhalb der kationischen Polymerkette jeweils um Cu(I) handelt. Damit erfolgte auch hier ausschließlich eine Oxidation des aromatischen ttmgp-Liganden, während die koordinierten Cu(I)-Zentren unberührt blieben. Aufgrund des kleineren Ionenradius der Chlorid-Anionen im Vergleich zu den Bromid-Anionen ist der Abstand Cu1···Cu1'

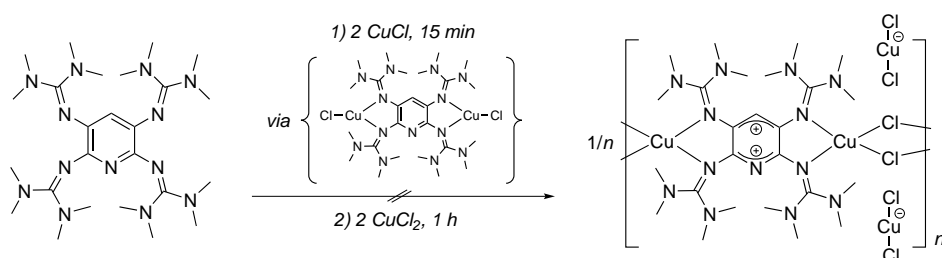


Schema 2.7. Möglicher Bildungsweg des Koordinationspolymers $\{[ttmgp(CuCl)_2](CuCl_2)_2\}_n$ ausgehend vom neutralen, binuklearen Cu(I)-Komplex $[ttmgp(CuCl)_2]$.

mit 2.771 Å um etwa 0.15 Å kürzer als im bromidhaltigen Cu(I)-Koordinationspolymer. Als Anionen liegen linear gebaute $[\text{CuCl}_2]^-$ -Ionen mit Cu(I)-Zentren vor.

Da die Synthese, wie alle anderen Synthesen auch, unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt wurde, lässt sich die Oxidation des zunächst durch CuCl komplexierten, neutralen ttm_gp-Liganden nur durch die Bildung von elementarem Kupfer erklären. Dies deckt sich auch mit dem beobachteten unlöslichen Niederschlag, der sich im Laufe der Reaktion gebildet hat. In Schema 2.7 ist ein möglicher Bildungsweg ausgehend von $[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuCl})_2]$ dargestellt. Am wahrscheinlichsten ist zunächst eine zweifache Oxidation des komplexierten Liganden, wobei die beiden abgegebenen Elektronen von zwei in Lösung vorhandenen CuCl-Molekülen unter Bildung von elementarem Kupfer und zwei Chlorid-Anionen aufgenommen werden. Das entstandene Chlorid lagert sich zum einen am Kupferzentrum zur Stabilisierung des intermediär gebildeten binuklearen, zweifach geladenen CuCl-Komplexes an und zum anderen kommt es zur Ausbildung von $[\text{CuCl}_2]^-$ durch Anlagerung eines weiteren Chlorid-Anions an freies CuCl. Im letzten Schritt erfolgt die Bildung des thermodynamisch begünstigten Koordinationspolymers.

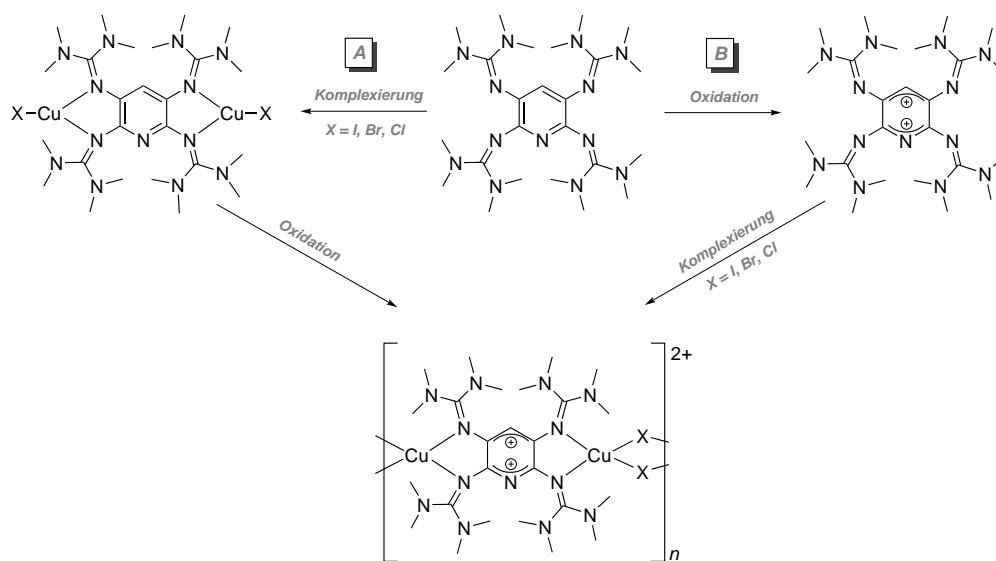
Im Anschluss daran wurde versucht, $\{[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuCl})_2](\text{CuCl}_2)_2\}_n$ auf direktem Wege darzustellen. Dafür ergeben sich prinzipiell wieder zwei Synthesemöglichkeiten. Jedoch schied die Variante den neutralen, binuklearen Komplex $[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuCl})_2]$ direkt mit elementarem Chlor zu oxidieren aufgrund der Instabilität des Edukts und der potentiellen Möglichkeit einer aromatischen Substitution aus. Daher wurde analog der Synthese von $\{[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuBr})_2](\text{CuBr}_2)_2\}_n$ versucht, *in-situ* $[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuCl})_2]$ herzustellen und nach kurzer Reaktionszeit mit zwei Äquivalenten CuCl₂ als Oxidationsmittel umzusetzen, um eine Zersetzung von $[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuCl})_2]$ zu unterdrücken (Schema 2.8). NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen des aufgearbeiteten Reaktionsprodukts ließen jedoch wiederum die Bildung eines komplexen Produktgemisches erkennen, das nicht weiter aufgearbeitet beziehungsweise näher identifiziert werden konnte.



Schema 2.8. Syntheseversuch zur direkten Darstellung von $\{[\text{ttm}_{\text{g}}\text{p}(\text{CuCl})_2](\text{CuCl}_2)_2\}_n$ ausgehend vom neutralen Liganden über den *in-situ* hergestellten binuklearen Cu(I)-Chlorid-Komplex.

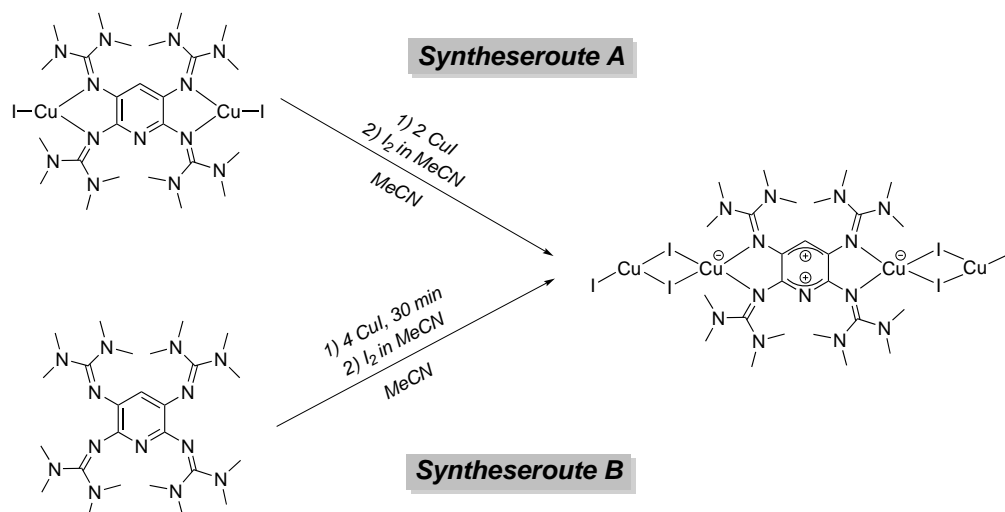
2.4 Molekulare Cu(I)-Komplexe mit zweifach oxidiertem ttmgp

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt und in Schema 2.9 kurz zusammengefasst, ist es unter den bislang untersuchten Reaktionsbedingungen nicht möglich, ausgehend von den neutralen, binuklearen $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ -Komplexen ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) durch Oxidation molekulare Komplexe des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}-\text{ttmgp}^{2+}-\text{Cu}^{\text{I}}]$ darzustellen, da man dabei unabhängig von der Reaktionsführung stets in die „Polymerisationsfalle“ läuft (Reaktionssequenz A). Gleiches gilt für Reaktionssequenz B, bei der man zuerst den freien Liganden oxidiert und anschließend versucht diesen zu komplexieren. Hier gelangt man zu einem Produktgemisch, das ebenfalls das jeweilige Koordinationspolymer enthält.



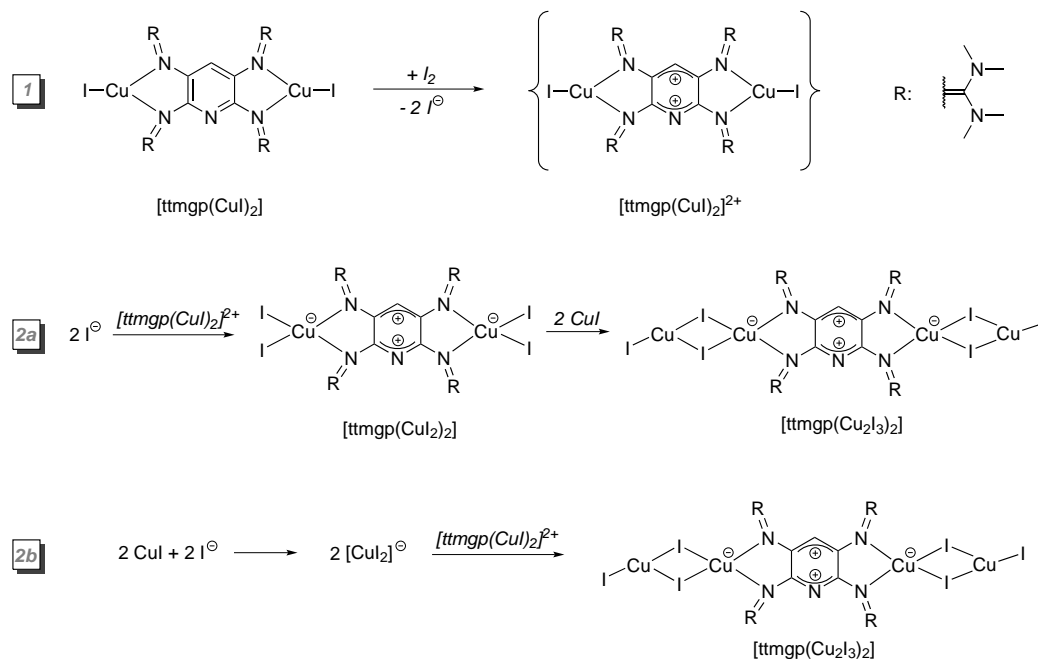
Schema 2.9. Versuche zur Darstellung von Komplexen des Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{I}}-\text{ttmgp}^{2+}-\text{Cu}^{\text{I}}]$, die jeweils zur Bildung des entsprechenden Cu(I)-Koordinationspolymers führen (A: Reaktionssequenz aus Cu(I)-Komplexierung gefolgt von zweifacher Oxidation; B: Reaktionssequenz aus zweifacher Oxidation gefolgt von Cu(I)-Komplexierung). Zur Vereinfachung ist als Endprodukt lediglich die monomere Einheit des 1-dimensionalen, kationischen Polymerstrangs ohne Berücksichtigung der Anionen dargestellt.

Im Folgenden werden daher zwei weitere Synthesestrategien vorgestellt, durch die es doch möglich ist, die Bildung des Koordinationspolymers zu unterbinden und so die gewünschten molekularen Cu(I)-Komplexe des zweifach oxidierten ttmgp-Liganden zu synthetisieren.

2.4.1 Synthese von [ttmgp(Cu₂I₃)₂]

Schema 2.10. Synthese des tetranuklearen Komplexes [ttmgp(Cu₂I₃)₂].

Eine der beiden ausgearbeiteten Methoden, die den synthetischen Zugang zu molekularen Cu(I)-Komplexen des Typs [Cu^I-ttmgp²⁺-Cu^I] ermöglicht, besteht darin, den Komplex [ttmgp(CuI)₂] in Anwesenheit von zwei weiteren Äquivalenten Kupfer(I)-Iodid durch langsame Zugabe einer verdünnten Iod-Lösung in Acetonitril zu oxidieren, wodurch es zur Bildung des tetranuklearen Cu(I)-Komplexes [ttmgp(Cu₂I₃)₂] kommt, bei dem auf beiden Seiten des zweifach oxidierten Liganden jeweils eine [Cu₂I₃]⁻-Einheit über die Imino-Stickstoffatome koordiniert vorliegt (Schema 2.10, Syntheseroute A). Der hier dargestellte molekulare Aufbau des Komplexes ist durch eine röntgenkristallographische Untersuchung verifiziert. Zusätzlich konnte mittels Elementaranalyse die Zusammensetzung des Komplexes in der gezeigten Form bestätigt werden. Die Komplexierung der [Cu₂I₃]⁻-Einheit scheint dafür verantwortlich zu sein, dass eine Polymerisation unter Ausbildung des CuI-ttmgp-Polymers verhindert wird und der molekulare Komplex stabil ist. Auch hier beobachtet man eine im Zuge der Ligand-Oxidation eintretende Erhöhung der KZ der koordinierten Kupferzentren von drei auf vier. Als zusätzliche Variante ist es ebenfalls möglich, von einer Lösung des neutralen ttmgp-Liganden und vier Äquivalenten CuI in Acetonitril auszugehen und durch Zugabe einer verdünnten Iod-Lösung in Acetonitril den Komplex [ttmgp(Cu₂I₃)₂] darzustellen. Somit wird zunächst *in-situ* der binukleare Komplex [ttmgp(CuI)₂] hergestellt, dessen Isolation dadurch umgangen werden kann, was die Durchführung der Reaktion in Form einer Eintopf-Synthese ermöglicht (Schema 2.10, Syntheseroute B). Zur Ausbildung der stabilisierenden [Cu₂I₃]⁻-Einheit und letztendlich des Produkts gibt es prinzipiell zwei denkbare Mechanismen, die in Schema 2.11 dargestellt sind. Da sowohl Syntheseroute A, als auch B zum identischen Produkt führen, verläuft die Bildung von [ttmgp(Cu₂I₃)₂] in jedem Fall über den eingesetzten (Route A) beziehungsweise intermediär gebildeten (Route B) [ttmgp(CuI)₂]-Komplex, der durch elementares Iod zweifach zu [ttmgp(CuI)₂]²⁺ oxidiert wird (Schritt 1). Die dabei gebildeten Iodid-Anionen können sich nun zur Stabilisierung an die bereits koordinierten CuI-Einheiten des zweifach oxidierten Komplexes [ttmgp(CuI)₂]²⁺ unter Ausbildung des neutralen Komplexes [ttmgp(CuI₂)₂] anlagern, welcher anschließend durch zwei weitere Moleküle CuI stabilisiert wird (Schritt 2a). Alternativ können die Iodid-Anionen mit in Lösung vorhandenem CuI zunächst [CuI₂]⁻-Anionen bilden, die sich zur Stabilisierung des Komplexes [ttmgp(CuI)₂]²⁺ jeweils auf beiden Seiten an das koordinierte CuI anlagern (Schritt 2b). Beide Möglichkeiten erfordern eine sehr schnelle Reaktion, damit die Cu(I)-Zentren ihre KZ von drei auf vier wechseln und somit eine Polymerisation von



Scheme 2.11. Mögliche Mechanismen zur Ausbildung des tetranuklearen Cu(I)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$.

$[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]^{2+}$ verhindert wird. Durch das langsame Zutropfen der verdünnten Iod-Lösung umgeht man darüber hinaus, dass es zur Bildung von Triiodid kommt, da die I_2 -Konzentration zu jedem Zeitpunkt sehr gering ist und den gebildeten Iodid-Anionen keine Chance gegeben wird, sich an I_2 anzulagern. Die Möglichkeit, dass zuerst der freie ttmgp-Ligand oxidiert wird und anschließend eine Komplexbildungsreaktion stattfindet, kann aufgrund der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Ergebnisse definitiv ausgeschlossen werden, da die Reaktion von CuI mit ttmgp^{2+} zu einem Produktgemisch führt, das unter anderem das CuI -Koordinationspolymer enthält.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete schwarze Kristalle des Komplexes konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei -20°C gewonnen werden. Die daraus erhaltene Molekülstruktur²⁶ ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Die Bindungslängen innerhalb des Pyridin-Rings,²⁷ vor allem die Aufweitung der beiden Bindungen C1-C2 von 1.413 \AA im freien, neutralen ttmgp auf 1.496 \AA sprechen eindeutig dafür, dass der Ligand in zweifach oxidiertem Zustand im Komplex vorliegt. Ebenso die Verlängerungen der C=N-Iminobindungen von durchschnittlich 1.294 \AA in ttmgp beziehungsweise 1.322 \AA in $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ auf nun 1.376 \AA im tetranuklearen Komplex sprechen für das Vorliegen von ttmgp^{2+} . Sowohl bei den direkt an den Liganden gebundenen, als auch bei den beiden endständig angelagerten Kupferzentren handelt es sich jeweils um Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +I. Dies lässt sich unter anderem mit dem Diederwinkel $\angle(\text{CuI}_2, \text{CuN}_2)$ von 85.2° , der einer nahezu idealen tetraedrischen Geometrie an CuI entspricht und der dreifachen Koordination des endständigen Cu_2 begründen. Zusätzlich unterstützen NMR-Spektroskopie und ESR-Messungen die Annahme, dass es sich auch in Lösung um einen tetranuklearen Cu(I)-Komplex mit ttmgp^{2+} handelt, da es keine Hinweise auf ein paramagnetisches Verhalten und damit für das Vorliegen von Cu(II) gibt. Das aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO-d_6 liefert zwei Signale im Verhältnis 1:48. Das Proton am zentralen Sechsring ergibt ein Singulett bei $\delta = 5.28\text{ ppm}$ und die Methylprotonen der Guanidiny substituenten eines

²⁶ Zur verbesserten Darstellung der Bindungsverhältnisse in den Guanidiny-Resten wurde die Molekülstruktur leicht aus der Papierebene herausgedreht, sodass der Eindruck entstehen könnte, der Pyridinring liege leicht verzerrt im Kristall vor; dies ist aber nicht der Fall.

²⁷ Im Röntgenbeugungsexperiment sind die Positionen N7 und C3 im Pyridin-Ring nicht zu unterscheiden.

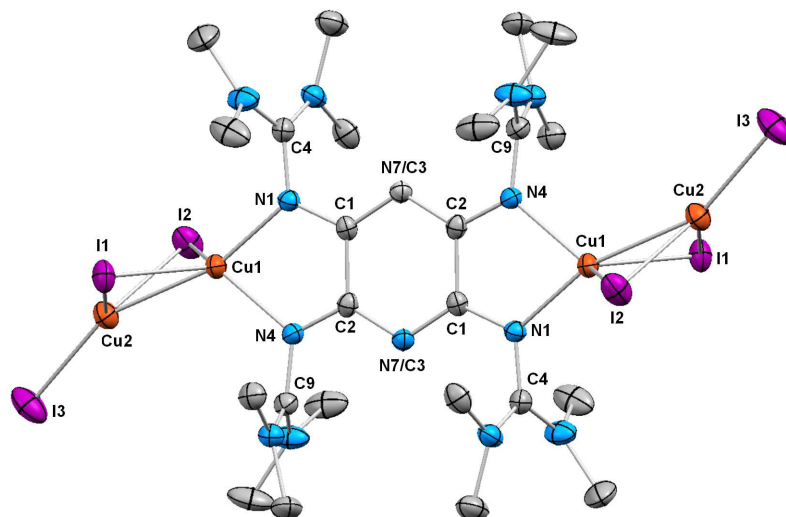


Abbildung 2.8. Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1–C2 1.497(6), N7/C3–C1 1.368(5), N7/C3–C2 1.361(5), N1–C1 1.319(5), N1–C4 1.379(5), N4–C2 1.322(5), N4–C9 1.375(5), N1–Cu1 2.065(3), N4–Cu1 2.087(3), Cu1–I1 2.609(9), Cu1–I2 2.621(7), Cu2–I1 2.589(7), Cu2–I2 2.576(8), Cu2–I3 2.492(7), Cu1...Cu2 2.589(7), N1–Cu1–N4 77.8(1), I1–Cu1–I2 110.4(2), I1–Cu2–I2 112.5(2), I1–Cu2–I3 123.4(2), I2–Cu2–I3 123.7(2), (CuI₂,CuN₂) 85.2(2).

bei $\delta = 3.11$ ppm. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen mit den bereits diskutierten Komplexen und Koordinationspolymeren, die ebenfalls aus zweifach oxidiertem Liganden und Cu(I)-Zentren aufgebaut sind, so stellt man auch hier den zu erwartenden Trend fest, dass es in $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ zu einer sehr starken Hochfeldverschiebung des vormals aromatischen Protons und einer starken Tieffeldverschiebung der Methylprotonen kommt.

Kristallisation von $[(\text{Cu}_2\text{I}_3)\text{-ttmgp-(Cu}_2\{\mu\text{-I}_2\})\text{-ttmgp-(Cu}_2\text{I}_3)]$

Sowohl bei den Synthesen des CuI-ttmgp-Koordinationspolymers, als auch bei der Synthese des tetranuklearen Cu(I)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ fiel auf, dass die Stöchiometrie in Bezug auf das eingesetzte CuI einen großen Einfluss auf die Produktbildung hat und es immer dann zur Bildung von Produktgemischen gekommen ist, wenn diese variiert wurde. Massenspektrometrische Untersuchungen deuteten darauf hin, dass es sich dabei neben den gewünschten Verbindungen unter anderem um Komplexe mit mehr als einer ttmgp-Einheit handeln könnte. Daher wurde an dieser Stelle neben der Synthese von molekularen Komplexen des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ zusätzlich versucht, ausgehend von $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ durch Variation der in Lösung vorliegenden Äquivalente an CuI gezielt oligomere, kationische Cu(I)-ttmgp-Komplexe aufzubauen, in denen der zweifach oxidierte Ligand analog zu den Koordinationspolymeren, wie in Abbildung 2.9 gezeigt, über $[\text{Cu-(}\mu\text{-I}_2\text{)-Cu}]$ -Einheiten verbrückt ist und durch endständige Anlagerung von $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ an der weiteren Polymerisation gehindert wird. Hierzu wurden die zur Lösung von $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ in Acetonitril zugegebenen Äquivalente CuI zwischen 0.5 Äquivalente und 1.5 Äquivalente variiert. Dieser Bereich an Äquivalenten wurde gewählt, da es bei der Verwendung von 0 Äquivalente CuI zur Bildung des Koordinationspolymers kommt, wohingegen bei einem Einsatz von > 2.0 Äquivalente CuI der tetranukleare Cu(I)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ entsteht. Die Oxidation erfolgte wiederum durch langsame Zugabe einer verdünnten Iod-Acetonitrillösung.

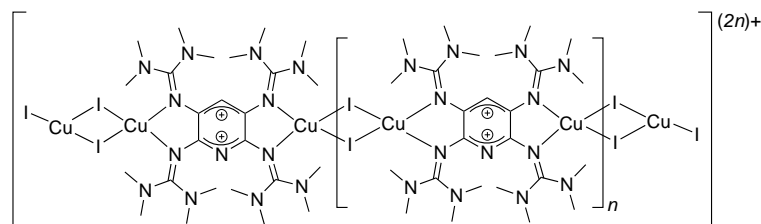


Abbildung 2.9. Allgemeine Lewis-Formel eines möglichen kationischen Cu(I)-ttmgp-Oligomers ($n = 1, 2, 3, \dots$); bei allen gezeigten Kupferzentren handelt es sich um Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +I.

Da nach der Aufarbeitung²⁸ der bei den Reaktionen entstandenen Rohprodukte anhand der durchgeführten Analytik keine eindeutigen Aussagen über die Zusammensetzung getroffen werden konnte, wurden von allen Ansätzen mehrere Kristallisationsansätze in Acetonitril bei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall des Ansatzes mit 1.5 Äquivalenten CuI konnte bei Raumtemperatur mittels Diethylether-Diffusion aus einer gesättigten Acetonitrillösung gewonnen werden. Bei den Kristallen handelt es sich um das in Abbildung 2.9 gezeigte dikationische Dimer ($n = 1$). Als Anionen liegen zwei Iodid-Anionen vor. Die Molekülstruktur des Dikations, sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel können Abbildung 2.10 entnommen werden. Das Dimer ist aufgebaut aus zwei ttmgp²⁺-Einheiten, die wie das CuI-Koordinationspolymer über eine [Cu-(μ -I₂)-Cu]-Einheit miteinander verbunden sind. Die zweifache Oxidation von ttmgp lässt sich auch hier an dem Einzelbindungscharakter der C1-C2-Bindung (1.505 Å) und der C4-C5-Bindung (1.491 Å) festmachen. Damit einhergehend sind die Bindungen N1-C6, N4-C11, N7-C16 und N10-C21 auf 1.372 bis 1.404 Å aufgeweitet und verlieren somit ihren C=N-Doppelbindungscharakter. Die beiden Enden des jeweils zweifach oxidierten Liganden koordinieren an [Cu₂I₃]⁻, was wiederum dazu beiträgt, dass eine Polymerisation unterbunden wird. Vergleicht man

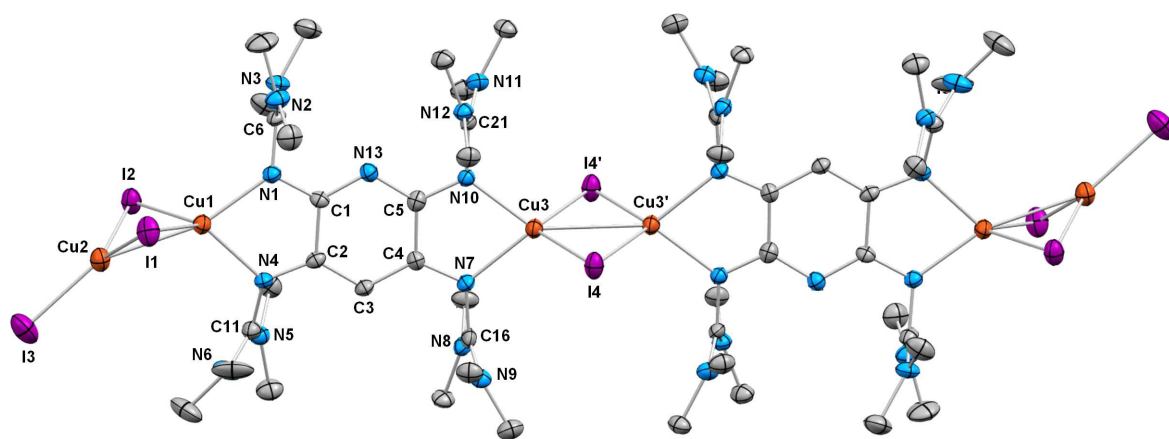


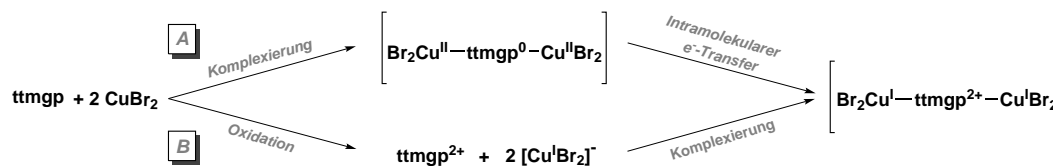
Abbildung 2.10. Ausschnitt der Molekülstruktur von [ttmgp₂(Cu₂{ μ -I₂})(Cu₂I₃)₂]I₂ · CH₃CN im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, co-kristallisiertes Acetonitril, sowie die Iodid-Anionen nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1-I1 2.6114(9), Cu1-I2 2.6451(11), Cu1...Cu2 2.571(1), Cu2-I3 2.451(1), Cu2-I1 2.576(1), Cu2-I2 2.570(1), Cu3-I4 2.578(9), Cu3...Cu3' 2.790(2), Cu1-N1 2.053(5), Cu1-N4 2.093(5), N1-C1 1.316(7), N4-C2 1.336(7), N1-C6 1.384(7), N4-C11 1.372(8), N2-C6 1.329(8), N3-C6 1.320(8), C1-C2 1.505(8), C2-C3 1.369(8), C3-C4 1.393(8), C4-C5 1.491(8), N13-C5 1.348(7), N13-C1 1.346(7), N10-C5 1.313(7), N7-C4 1.320(7), N7-C16 1.404(8), N10-C21 1.394(7), N7-Cu3 2.105(5), N10-Cu3 2.069(5), N1-Cu1-N4 78.64(19), I1-Cu1-I2 110.2(3), I1-Cu2-I2 113.8(3), I1-Cu2-I3 124.6(4), I2-Cu2-I3 121.3(4), (CuI₂,CuN₂) 80.9(1).

²⁸ Nach etwa zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden die Reaktionslösungen jeweils mit dem doppelten Volumen an trockenem Diethylether überschichtet und über Nacht bei -20 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde anschließend mehrmals mit trockenem Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

die Bindungsparameter von $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ in der hier diskutierten Struktur mit der in $[\text{ttm}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$, so stellt man nur minimale Abweichungen in den Bindungslängen beziehungsweise -winkeln fest. Bis auf die endständigen Cu2-Atome, die dreifach koordiniert sind, liegen alle Cu-Zentren vierfach koordiniert vor. Anhand der Bindungs- und Diederwinkel handelt es sich bei allen Kupferzentren um Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +I. Dies ist auch in Einklang mit der Tatsache, dass im Festkörper zwei Iodid-Anionen pro Dimer mit auskristallisieren, sodass das Dimer insgesamt zweifach positiv geladen ist, was nur mit dem Vorliegen von ausschließlich Cu(I)-Zentren begründet werden kann.

Jedoch konnte durch Variation der Reaktionsbedingungen weder das Dimer in größeren Ausbeuten zur weiteren analytischen Untersuchungen kristallisiert werden, noch konnten höhere Oligomere mit $n > 1$ (vgl. Abbildung 2.9) kristallisiert und charakterisiert werden. Bei den meisten Kristallisationsansätzen kristallisierte häufig trotz des eingesetzten Unterschusses an CuI das Koordinationspolymer $\{[\text{ttm}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ mit der in Abbildung 2.5 dargestellten, nicht komplett löslichen Molekülstruktur aus. Diese Tatsache unterstreicht nochmals eindrucksvoll, dass die Unterbindung der Polymerisation hin zum Koordinationspolymer eine anspruchsvolle und synthetisch nicht einfach umsetzbare Herausforderung darstellt, wenn man Zugang zu molekularen Komplexen des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttm}(\text{CuI})_2\text{-Cu}^{\text{I}}]$ erlangen möchte.

Aus diesem Grund stellt die Stabilisierung der molekularen Komplexe durch die Koordination von $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ ein synthetisch wichtiges Werkzeug dar, jedoch sind dadurch die beiden direkt über die Imin-Stickstoffatome koordinierten Cu(I)-Zentren in Hinblick auf Anwendungen beispielsweise in der Katalyse wohl nur schwer zugänglich. Daher wurde in den folgenden Untersuchungen nach weiteren synthetischen Wegen gesucht, wie man die „Polymerisationsfalle“ bei der Synthese von molekularen Cu(I)- $\text{ttm}(\text{CuI})_2$ -Komplexen umgehen kann.

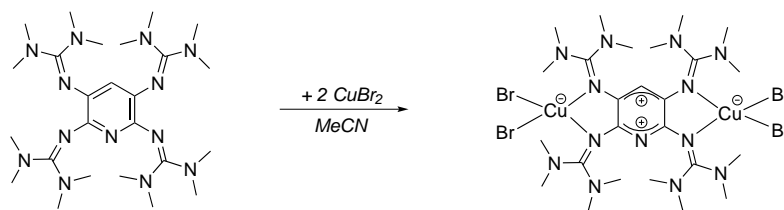
2.4.2 Synthese von $[\text{ttmcp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ 

Schema 2.12. Mögliche Reaktionswege für die Bildung des Komplexes $[\text{ttmcp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$.

Um die Bildung des Cu(I)-Koordinationspolymers zu vermeiden, wurde als weitere Synthesevariante versucht, ttmcp mit zwei Äquivalenten Kupfer(II)-Halogenid in Acetonitril umzusetzen. Da CuI_2 aufgrund des Zerfalls in CuI und I_2 nicht stabil ist, wurde zunächst auf CuBr_2 zurückgegriffen, da das Bromid-Anion gemäß des HSAB-Prinzips einen eher weichen Charakter besitzt und somit wie Iodid ebenfalls Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +I stabilisieren sollte. Grundgedanke bei der Verwendung von Kupfer(II)-Bromid war der Verzicht eines zusätzlichen Oxidationsmittels, da CuBr_2 sowohl die koordinierende Komponente, als auch die redoxaktive Komponente in einem Molekül vereint und im Falle einer Oxidation des Liganden Cu(II) zu Cu(I) reduziert wird, das in Form von $[\text{CuBr}_2]^-$ vom zweifach oxidierten Liganden angelagert werden kann. Aufgrund der beiden Bromido-Co-Liganden ist die von Cu(I) in den Komplexen mit ttmcp^{2+} angestrebte KZ von vier bereits erreicht und es sollte keiner weiteren Stabilisierung bedürfen. Für die Bildung des dabei angestrebten molekularen Komplexes $[\text{ttmcp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ ergeben sich generell zwei mögliche Reaktionswege, die in Schema 2.12 dargestellt sind.

Bei Reaktionsweg A kommt es zunächst zur Ausbildung des neutralen binuklearen Cu(II)-Komplexes $[\text{ttmcp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2)_2]$. Anschließend erfolgt ein intramolekularer Elektronentransfer zweier Elektronen vom neutralen Liganden auf jeweils eines der beiden koordinierten Cu(II)-Zentren und man erhält den gewünschten molekularen Komplex, in dem nun zwei $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]^-$ -Anionen vom zweifach oxidierten ttmcp-Liganden komplexiert werden. Reaktionsweg B beschreibt zunächst die zweifache Oxidation von ttmcp zu ttmcp^{2+} , wobei CuBr_2 als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel fungiert und selbst zu $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]^-$ reduziert wird. Im Anschluss daran erfolgt die Komplexierung zweier $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]^-$ -Anionen und man erhält ebenfalls den gewünschten Komplex $[\text{ttmcp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$. Darüber hinaus ist es natürlich denkbar und nicht auszuschließen, dass der neutrale Cu(II)-Komplex $[\text{ttmcp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2)_2]$ (Reaktionsweg A) oder das Salz $[\text{ttmcp}][\text{CuBr}_2]_2$ (Reaktionsweg B) bereits die thermodynamisch stabilen Reaktionsprodukte der Umsetzung von ttmcp mit zwei Äquivalenten CuBr_2 darstellen und keine der hier beschriebenen Folgereaktionen eingehen.

Die Zugabe von zwei Äquivalenten CuBr_2 zu einer ttmcp-Acetonitrillösung im Argongegenstrom, wie in Schema 2.13 dargestellt, führt zu einem sofortigen Farbumschlag von blassgelb nach rot. Dieser Farbumschlag ist ein klares Indiz dafür, dass der Ligand in einem ersten Schritt, wie in in Schema 2.12 Reaktionsweg A



Schema 2.13. Umsetzung von ttmcp mit zwei Äquivalenten CuBr_2 in Acetonitril zum binuklearen Komplex $[\text{ttmcp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$.

dargestellt, zunächst zweifach oxidiert wird. Allerdings wird die rote Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten nach Zugabe immer dunkler, sodass man davon ausgehen kann, dass die gebildeten $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]^-$ -Anionen sofort vom zweifach oxidierten Liganden komplexiert werden und es zur Ausbildung des gewünschten Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ kommt. Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum in DMSO-d_6 liefert insgesamt drei Signale: ein Singulett bei $\delta = 5.45$ ppm für das Proton am Sechsring, sowie zwei Singuletts bei $\delta = 3.05$ und 3.04 ppm für die jeweils chemisch nicht äquivalenten Protonen der Methylgruppen. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums mit scharfen Signalen ohne Hinweise auf das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung und die beobachteten chemischen Verschiebungen²⁹ legen, wie oben anhand der Farbwechsel beschrieben, das Vorliegen des diamagnetischen Cu(I)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ nahe, in dem der Ligand zweifach oxidiert vorliegen muss. Damit muss die elektronische Struktur des Komplexes durch den Typ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ beschrieben werden. Diese Beschreibung konnte ebenfalls durch ESR- und SQUID-Messungen bestätigt werden, da in beiden Experimenten weder in Lösung, noch im Festkörper ein paramagnetisches Verhalten beobachtet werden konnte und damit eine Beschreibung der elektronischen Struktur mittels $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ ausgeschlossen werden konnte. Dies zeigt, dass die eingeschlagene Synthesestrategie eine weitere Möglichkeit bietet, um eine Bildung der Koordinationspolymere zu vermeiden und Komplexe des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ gezielt darzustellen.

Das in Abbildung 2.11 zu sehende UV/Vis-Spektrum in Acetonitril ($c = 5.10 \cdot 10^{-5}$ M) bei Raumtemperatur zeigt für den Cu(I)-Komplex drei Absorptionsbanden bei $\lambda = 524$ nm ($\epsilon = 7500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 358 nm ($\epsilon = 17300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 272 nm (Schulter, $\epsilon = 16800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die für den zweifach oxidierten Liganden charakteristisch sind.³⁰ Ein weiteres Indiz dafür, dass in Lösung der Komplex ebenfalls als $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ vorliegt. Dies wird zusätzlich gestützt durch massenspektrometrische Untersuchungen (ESI⁺-Modus) einer Acetonitrillösung des Komplexes, bei denen unterschiedliche kationische Fragmente des Komplexes

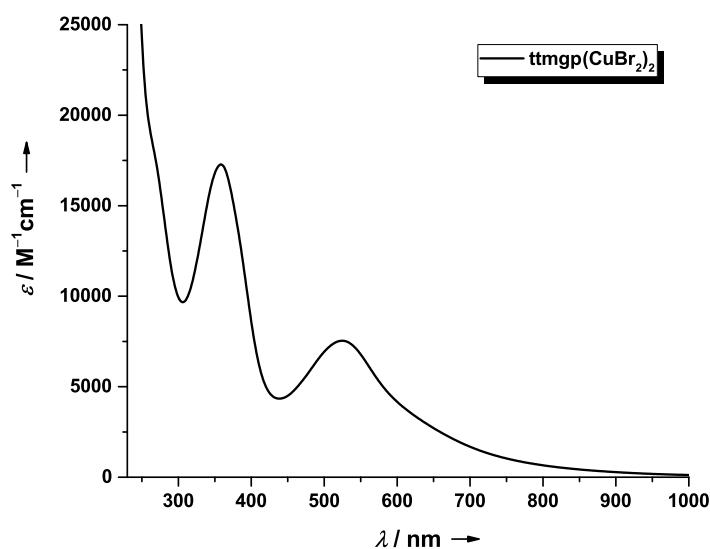


Abbildung 2.11. UV/Vis-Spektrum einer $c = 5.10 \cdot 10^{-5}$ M Lösung des binuklearen Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ in Acetonitril bei Raumtemperatur.

²⁹ Sowohl durch Komplexierung des neutralen Liganden, als auch durch Oxidation kommt es zu einer Hochfeldverschiebung des aromatischen Protons und zu einer Tieffeldverschiebung der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum. In DMSO-d_6 beobachtet man für $[\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2]$ Signale bei $\delta = 5.70$ und 2.75 ppm und für ttmgp^{2+} Signale bei $\delta = 5.63$ und $2.93/2.89$ ppm. Da im vorliegenden Fall ttmgp sowohl zweifach oxidiert, als auch komplexiert wurde, summieren sich diese beiden Effekte auf und die Verschiebung der Signale ins Hoch- beziehungsweise Tieffeld fällt noch deutlicher aus.

³⁰ Die Absorptionsbanden von ttmgp^{2+} in Acetonitril liegen bei $\lambda = 512$, 369 und 266 nm.

[ttmgp(Cu^IBr₂)₂] detektiert werden konnten.³¹ Auch die bereits zuvor diskutierten chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum in DMSO-d₆ sprechen eindeutig für das Vorliegen des diamagnetischen Komplexes und nicht für eine denkbare salzartige Verbindung in Lösung, bei der ttmgp²⁺-Kationen und [CuBr₂]⁻-Anionen separiert voneinander vorliegen.

Einen endgültigen Beweis, dass es sich bei dem Produkt um den beschriebenen diamagnetischen Komplex handelt, lieferte die Röntgenstrukturanalyse der aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhaltenen Kristalle. Die experimentell ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Sowohl die Aufweitung der C1–C2 Bindungen von durchschnittlich 1.413 Å im freien, neutralen ttmgp-Liganden auf 1.480 Å in [ttmgp(Cu^IBr₂)₂], als auch die Verlängerung der C=N-Iminobindung von 1.294 Å auf nun 1.381 Å sind ein eindeutiges Indiz dafür, dass ttmgp im Komplex in zweifach oxidiertem Zustand vorliegt^[73] und die elektronische Struktur des Komplexes [ttmgp(CuBr₂)₂] daher zwingend als [Cu^I-ttmgp²⁺-Cu^I] beschrieben werden muss. Die dadurch erfolgte Beschreibung der Metallzentren als Cu(I)-Zentren deckt sich auch mit dem im Komplex vorliegenden Diederwinkel ∠(CuBr₂,CuN₂) von 65.9°, der näher an der für Cu(I) erwarteten idealen tetraedrischen Koordinationsgeometrie (90°) liegt, als an der von Cu(II) idealen quadratisch-planaren Geometrie (0°) (Abbildung 2.12 rechts).

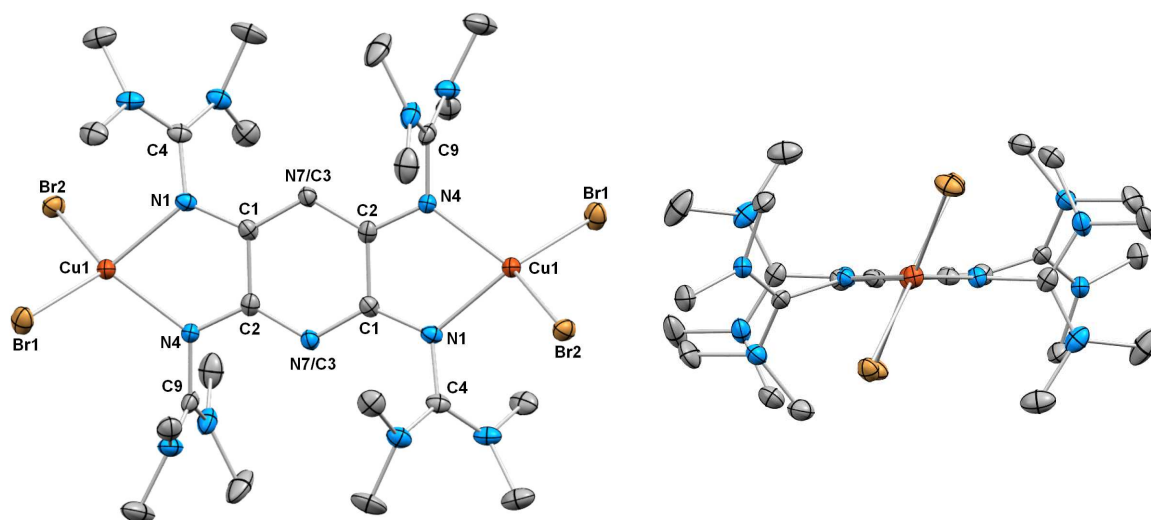


Abbildung 2.12. Molekülstruktur von [ttmgp(Cu^IBr₂)₂] im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu–Br1 2.400(6), Cu1–Br2 2.429(7), Cu1–N1 2.087(2), Cu1–N4 2.067(3), N1–C1 1.340(4), N1–C4 1.369(4), N2–C4 1.351(4), N3–C4 1.320(4), N4–C2 1.329(3), N4–C9 1.392(3), N5–C9 1.336(3), N6–C9 1.327(4), C1–C2 1.480(4), N7/C3–C1 1.360(3), N7'/C3–C2 1.363(4), Br1–Cu1–Br2 111.5(2), N1–Cu1–N4 77.7(1), (CuBr₂,CuN₂) 65.9(2).

³¹ Bei den im ESI⁺-Modus detektierten Komplex-Fragmenten handelt es sich unter anderem um [ttmgp(CuBr₂)(CuBr)]⁺ (*m/z* = 898.04) und um [ttmgp(CuBr₂)]⁺ (*m/z* = 754.19).

2.5 Thermochromie und MLCT-Aktivierung

2.5.1 Konzentrationsabhängige UV/Vis-Untersuchungen

Im Laufe der UV/Vis-Untersuchungen von $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ in Acetonitril fiel auf, dass die Lagen der Absorptionsbanden eine starke Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Dieser Unterschied in der Absorption lässt sich bei stark unterschiedlich konzentrierten Acetonitrillösungen bereits mit dem bloßen Augen feststellen. Eine $4,04 \cdot 10^{-6}$ M Lösung hat eine leicht rötlich-violette Farbe, während eine $1,29 \cdot 10^{-4}$ M Lösung bereits eine intensive hellblaue Färbung aufweist. In Abbildung 2.13 sind die UV/Vis-Spektren in Acetonitril im Bereich von 230 bis 1000 nm für verschiedene Komplex-Konzentrationen zu sehen. Bis zu einer Konzentration von $1,62 \cdot 10^{-5}$ M beobachtet man kaum eine Verschiebung der Absorptionsmaxima. Für eine $1,62 \cdot 10^{-5}$ M Lösung in Acetonitril findet man diese bei $\lambda = 513, 364$ und 287 nm (Schulter). Bei Erhöhung der Konzentration verschiebt sich die Bande bei 513 nm signifikant zu höheren Wellenlängen und erfährt eine unsymmetrische Verbreiterung, während die Bande bei 364 nm leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben wird, wobei die ursprüngliche Form der Absorptionsbande erhalten bleibt. Bei einer Konzentration von $1,29 \cdot 10^{-4}$ M findet man die Maxima bei $\lambda = 566$ und 342 nm.

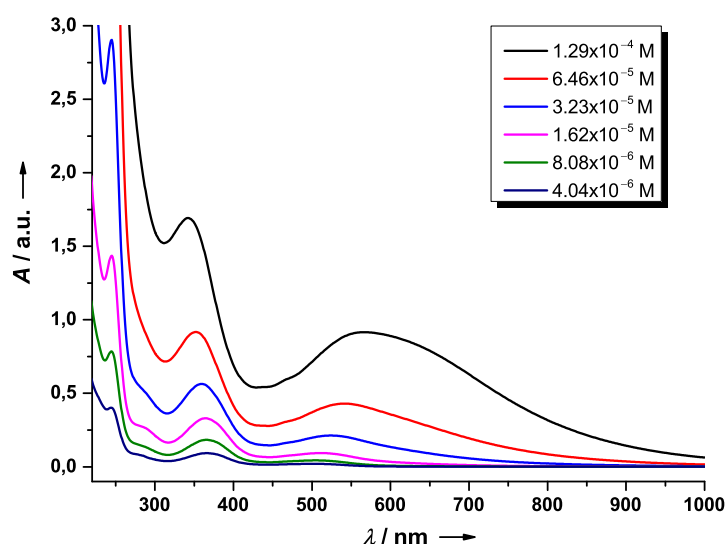


Abbildung 2.13. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren des tetranuklearen Cu(I)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ in Acetonitril. Mit steigender Komplex-Konzentration beobachtet man eine Verschiebung der Absorptionsmaxima; vor allem die Absorptionsbande bei ca. 510 nm erfährt eine massive bathochrome Verschiebung bis hin zu 566 nm, während man für die Absorptionsbande bei ca. 364 nm nur eine weniger ausgeprägte hypsochrome Verschiebung um etwa 22 nm beobachtet.

Das Phänomen der konzentrationsabhängigen Verschiebung der Absorptionsbanden beschränkt sich nicht nur auf Acetonitril, sondern kann auch unter Verwendung von Dimethylsulfoxid beobachtet werden. Abbildung 2.14 zeigt die UV/Vis-Spektren in Dimethylsulfoxid für verschiedene Komplex-Konzentrationen im Bereich von 290 bis 1000 nm. Die Konzentrationen der Lösung wurden, wie bei den Untersuchungen in Acetonitril, zwischen $4,04 \cdot 10^{-6}$ M und $1,29 \cdot 10^{-4}$ M variiert.

Die konzentrationsabhängige Verschiebung der Absorptionsbanden ist sowohl in Acetonitril, als auch in Dimethylsulfoxid vollständig reversibel. Verdünnt man die $1,29 \cdot 10^{-4}$ M Lösungen wieder mit dem jeweiligen Lösungsmittel bis auf die Ausgangskonzentration von $4,04 \cdot 10^{-6}$ M, so stellt man bezüglich der Intensität

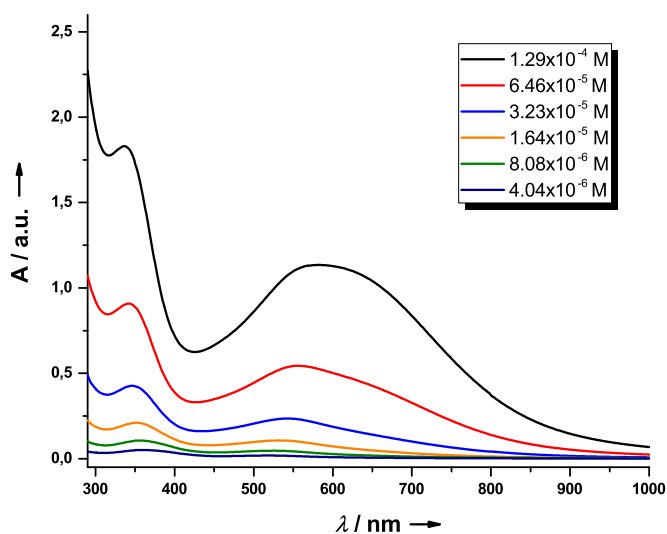


Abbildung 2.14. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren des tetranuklearen Cu(I)-Komplexes [ttmgp(Cu₂I₃)₂] in Dimethylsulfoxid. Mit steigender Komplex-Konzentration beobachtet man wie in Acetonitril eine Verschiebung der Absorptionsmaxima.

und Lage der Absorptionsbanden keinen Unterschied fest. Weitere UV/Vis-Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln, vor allem solche, die selbst nicht-koordinierende Lösungsmittel darstellen, wie zum Beispiel Dichlormethan oder Chloroform, konnten aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes [ttmgp(Cu₂I₃)₂] nicht durchgeführt werden.

Bei näherer Betrachtung der UV/Vis-Spektren bei niedrigen Konzentrationen ($c \leq 1.62 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) stellt man fest, dass diese nahezu identisch sind mit dem UV/Vis-Spektrum von ttmgp²⁺. Der zweifach oxidierte Ligand besitzt in Acetonitril charakteristische Absorptionsbanden bei $\lambda = 513$ und 369 nm . Da Cu(I)-GFA-Komplexe im Allgemeinen eine hohe Stabilität aufweisen und die Absorptionsbanden durch eine Komplexierung wenig bis kaum verschoben werden, kann man davon ausgehen, dass bei Komplex-Konzentrationen ($c \leq 1.62 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) der Ligand in zweifach oxidierten Form mit koordiniertem Cu(I) in Lösung vorliegt. Zur weiteren Aufklärung dieses beobachteten Phänomens wurden anschließend temperaturabhängige UV/Vis-Untersuchungen bei konstanter Konzentration durchgeführt.

2.5.2 Temperaturabhängige UV/Vis-Untersuchungen

Als Lösungsmittel für die temperaturabhängigen UV/Vis-Untersuchungen wurde auf Acetonitril zurückgegriffen. Acetonitril bietet im Gegensatz zu Dimethylsulfoxid mit -45 °C bis 85 °C einen großen Temperaturbereich, in dem die Messungen in Lösung durchgeführt werden können. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen wurden wie bereits die konzentrationsabhängigen Messungen in einer verschlossenen Quarzglas-Schutzgasküvette unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zur Einstellung der jeweiligen Messtemperatur wurde die Schutzgasküvette in eine geschlossene, über eine Membranpumpe evakuierbare Temperatureinheit überführt, die direkt in den Strahlengang des UV/Vis-Messgerätes eingebracht werden kann. Durch das Evakuieren der Temperatureinheit wird vor allem bei Temperaturen unter 0 °C gewährleistet, dass sich keine Feuchtigkeit aus der Luft außen an der Schutzgasküvette niederschlägt und somit falsche Absorptionen liefert.

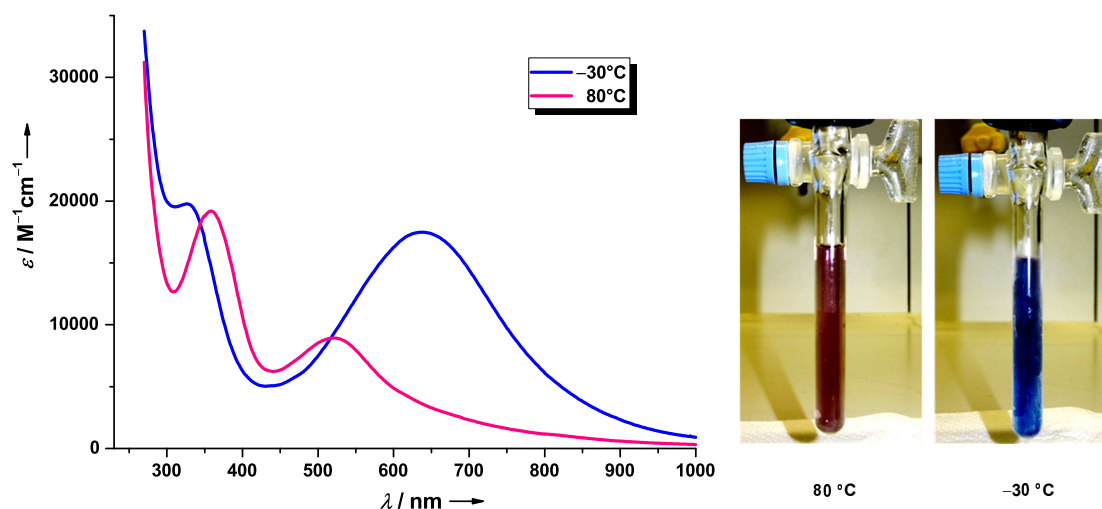


Abbildung 2.15. Links: Temperaturabhängige UV/Vis-Untersuchungen einer $6.45 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ Lösung von $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ in Acetonitril bei -30 °C , und 80 °C . Rechts: Fotos der Lösung des „Tieftemperatur“-Komplexes bei -30 °C (dunkelblaue Lösung) beziehungsweise des „Hochtemperatur“-Komplexes bei 80 °C (rot-violette Lösung) unter Schutzgas.

Die bei -30 °C und 80 °C aufgenommenen UV/Vis-Spektren einer $6.45 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ Lösung des Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ in Acetonitril sind in Abbildung 2.15 zu sehen. Anhand dieser beiden Grenzfälle ist ersichtlich, dass auch bei Variation der Temperatur eine ausgeprägte Verschiebung der Absorptionsbanden auftritt. Im Tieftemperaturspektrum beobachtet man für den Komplex zwei Absorptionsbanden bei $\lambda = 638$ und 330 nm und im Hochtemperaturspektrum ebenfalls zwei Absorptionsbanden bei $\lambda = 521$ und 359 nm . Bei Raumtemperatur (20 °C) findet man die entsprechenden Absorptionsbanden einer $6.45 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ Acetonitrillösung bei $\lambda = 566$ und 342 nm (vgl. Abbildung 2.13, rotes UV/Vis-Spektrum). Somit ist die Verschiebung der Maxima der Absorptionsbanden nicht nur ein rein auf die Komplex-Konzentration bezogenes Phänomen, sondern tritt auch in Abhängigkeit der Temperatur auf. Der Vorgang ist wie bei der konzentrationsabhängigen Verschiebung auch unter Änderung der Temperatur vollkommen reversibel. Der hier auftretende Effekt der Thermochromie³² ist in Abbildung 2.15 anhand von zwei Fotos der Komplex-Lösung dargestellt. Bei -30 °C färbt der „Tieftemperatur“-Komplex die Acetonitrillösung tief dunkelblau, während der „Hochtemperatur“-Komplex die Acetonitrillösung bei 80 °C rot-violett färbt.

Wie bei der Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ bereits diskutiert, kann auf Basis der NMR- und ESR-spektroskopischen Untersuchungen die Existenz eines Cu(II)-haltigen Komplexes in Lösung zu jedem Zeitpunkt

³² Unter Thermochromie versteht man die Eigenschaft einer Substanz oder einer Lösung, durch Änderung der Temperatur die Farbe reversibel zu ändern.

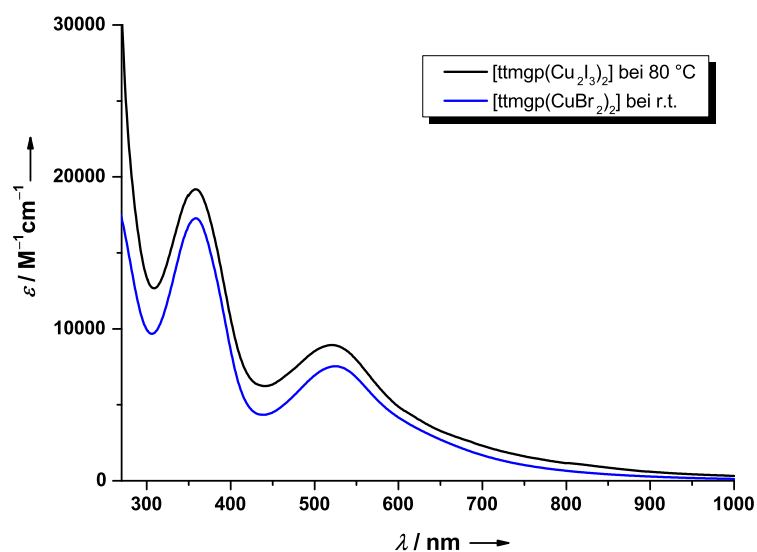
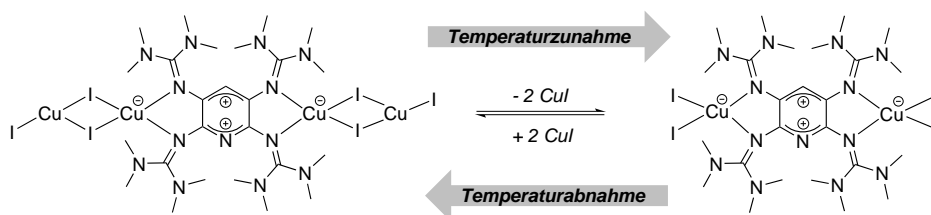


Abbildung 2.16. Vergleich der UV/Vis-Spektren in Acetonitrillösung von [ttmgp(Cu₂I₃)₂] bei 80 °C und dem binuklearen [ttmgp(Cu^IBr₂)₂]-Komplex bei Raumtemperatur.

ausgeschlossen werden. Somit kann das beschriebene konzentrations- und temperaturabhängige Verhalten nicht durch das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen einem diamagnetischen Cu(I)- und einem paramagnetischen Cu(II)-Valenztautomer erklärt werden, die konzentrations- beziehungsweise temperaturinduziert durch einen intramolekulare Elektronentransfer ineinander überführt werden. Als eine potentielle Erklärung für die massive bathochrome Verschiebung der höherwelligen Absorptionsbande unter gleichzeitiger Zunahme des Extinktionskoeffizienten könnte eine bei Konzentrationserhöhung eintretende Aggregation des Komplexes in Lösung in Betracht gezogen werden. Diese Aggregation würde demnach auch bei einer Temperaturerniedrigung stattfinden. Alternativerweise könnte es sich auch um eine Aktivierung einer erlaubten Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande (MLCT-Bande) bei hohen Konzentrationen beziehungsweise tiefen Temperaturen handeln. Aufgrund der Tatsache, dass die Kristallisation des tetranuklearen [ttmgp(Cu₂I₃)₂]-Komplexes bei sowohl hohen Konzentrationen aus einer gesättigten Acetonitrillösung, als auch bei tiefen Temperaturen (-20 °C) erfolgt ist, ist eine Aggregation von mehreren Komplexen unwahrscheinlich. Zusätzlich ergaben die durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen keinen Hinweis auf eine Aggregation.

Vergleicht man allerdings die UV/Vis-Spektren in Acetonitril von [ttmgp(Cu₂I₃)₂] bei 80 °C und dem binuklearen [ttmgp(Cu^IBr₂)₂]-Komplex bei Raumtemperatur so zeigt sich, dass beide Komplexe nahezu identische



Schema 2.14. Mögliche Formulierung eines temperaturabhängigen Gleichgewichts auf Grundlage der UV/Vis-Untersuchungen. Durch Erhöhung der Temperatur kommt es im tetranuklearen Komplex [ttmgp(Cu₂I₃)₂] zur Abspaltung von zwei neutralen CuI-Molekülen unter Ausbildung des binuklearen Komplexes [ttmgp(CuI₂)₂].

Absorptionen besitzen und sich diese lediglich in der Größe ihrer Extinktionskoeffizienten unterscheiden (Abbildung 2.16). Letzteres kann unter anderem auf die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ϵ und die unterschiedlichen Halogenido-Co-Liganden zurückgeführt werden. Somit lag an dieser Stelle zum ersten Mal die Vermutung nahe, dass es sich bei der Hochtemperatur-Form des Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ um den binuklearen Cu(I)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ handelt, der wie in Schema 2.14 gezeigt bei hohen Temperaturen durch Abspaltung von zwei neutralen CuI-Molekülen aus dem tetranuklearen Cu(I)-Komplex gebildet werden kann. Wird die Temperatur erniedrigt, erfolgt wieder bevorzugt die Anlagerung von CuI, was die Aktivierung einer intensiven MLCT-Absorptionsbande zur Folge hätte.

Wie bereits zuvor ausführlichst diskutiert, ist die direkte Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ nicht möglich, was den Nachweis des postulierten temperatur- und auch konzentrationsabhängigen Gleichgewichts erschwert. Daher wurde an dieser Stelle versucht, den Nachweis des Gleichgewichts mit den analogen bromidhaltigen Komplexen $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{Br}_3)_2]$ zu erbringen. Hierzu wurde in einer Quarzglas-Schutzgasküvette im UV/Vis-Maßstab zu einer $5,35 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ in Acetonitril zwei Äquivalente CuBr hinzugegeben. In Abbildung 2.17 sind links die nach CuBr-Zugabe gemessenen UV/Vis-Spektren bei -40°C und 70°C gezeigt. Nach Zugabe von CuBr zur $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ -haltigen Lösung tritt eine zu $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ analoge temperaturabhängige Verschiebung der Absorptionsbanden auf. Zusätzlich zeigt der in Abbildung 2.17 rechts zu sehende Vergleich der Spektren nach Zugabe von zwei Äquivalenten CuBr zu $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ und von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ bei jeweils -30°C , dass die beiden Tieftemperatur-Formen ein fast identisches UV/Vis-Spektrum besitzen. Diese Beobachtungen sind in Einklang mit dem in Schema 2.14 gezeigten postulierten Gleichgewichts. Damit wäre auch der in Abschnitt 2.4.1 in Schema 2.11 diskutierte Mechanismus (Variante 2a) zur Entstehung von $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{I}_3)_2]$ ausgehend von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ bewiesen. Zur exakteren Beschreibung des molekularen Aufbaus der tetranuklearen Cu(I)-Komplexe und zur Verdeutlichung der CuX-Abspaltung bei hohen Temperatur wird daher im Folgenden die Notation $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) verwendet.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass die in Lösung vorliegenden Gleichgewichte zwischen $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) sowohl von der Konzentration, als auch von der Temperatur beeinflusst werden. Bei hohen Konzentrationen beziehungsweise bei tiefen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite von $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2(\text{CuX})_2]$ unter gleichzeitiger Aktivierung einer intensiven MLCT-Bande. Bei niedrigen Konzentrationen und hohen Temperaturen kommt es bevorzugt

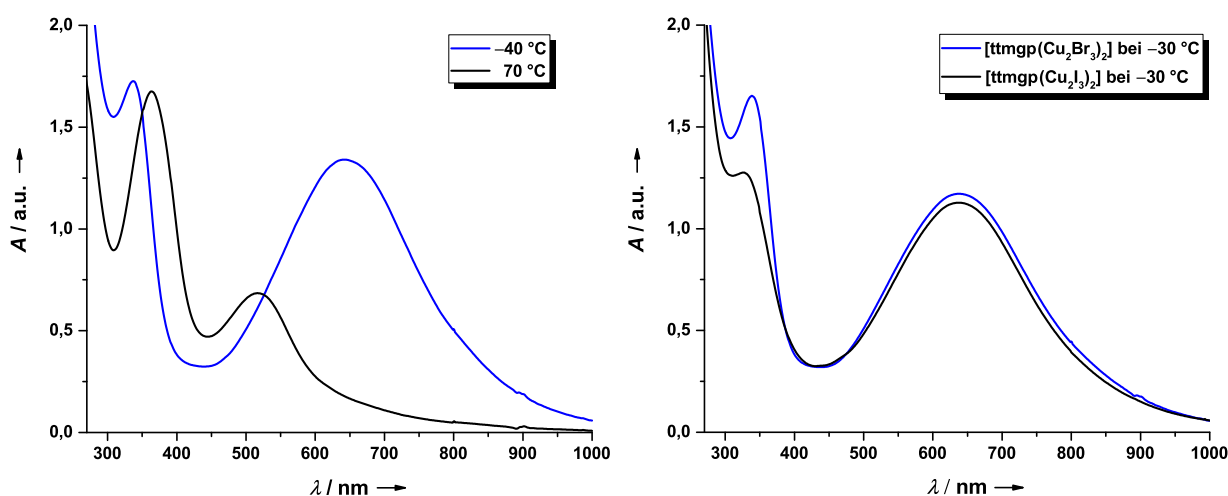


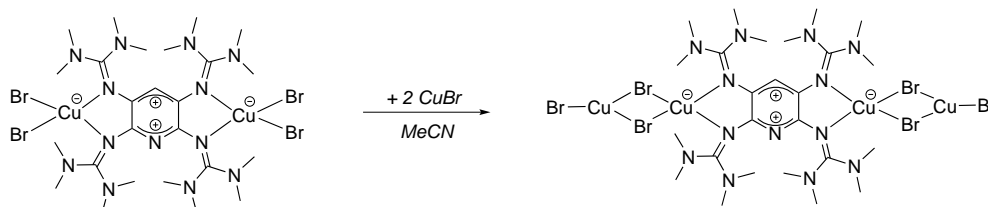
Abbildung 2.17. Vergleich der UV/Vis-Spektren von nach der Zugabe von zwei Äquivalenten CuBr zu der $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ -haltigen Acetonitrillösung bei -40°C und 70°C (links). Vergleich der UV/Vis-Spektren von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{Cu}_2\text{Br}_3)_2]$ bei jeweils -30°C in Acetonitril (rechts).

zur Abspaltung von CuX und das Gleichgewicht verlagert sich auf die Seite von $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2]$, wodurch die MLCT-Bande deaktiviert wird und im UV/Vis-Spektrum die charakteristischen Absorptionen vom zweifach oxidierten Liganden zu sehen sind, die durch die Koordination der $[\text{CuX}_2]^-$ -Einheiten zu leicht höheren Wellenlängen verschoben sind.

An dieser Stelle sei abschließend nochmals explizit erwähnt, dass die beobachtete Thermochromie der $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2(\text{CuX})_2]$ -Komplexe nicht durch einen Wechsel der Spinnultiplizität oder einer Änderung der Koordinationszahl der Kupferzentren hervorgerufen wird, sondern ausschließlich die Addition von CuX an $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2]$, unter Aktivierung einer CT-Bande für dieses Phänomen verantwortlich ist. Des Weiteren werden durch die CuX-Addition nur geringe Unterschiede in der Koordinationsgeometrie beobachtet. Durch die Addition werden die Cu–X-Bindungen des $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2]$ -Komplexes in Cu–X–Cu-Brücken überführt, was zu einer Verlängerung der bereits vorhandenen Cu–X-Bindungen führt. Die an sich kleinen strukturellen Unterschiede sind allerdings hinreichend groß, um signifikante Änderungen in den elektronischen Eigenschaften der Komplexe herbeizuführen, was letztendlich in einer CT-Aktivierung mündet.

2.5.3 Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$

Im Anschluss an die erfolgreich durchgeführten UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen wurde versucht, den tetranuklearen Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$ durch Reaktion des binuklearen Cu(I)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ mit zwei Äquivalenten CuBr in Acetonitril gezielt präparativ darzustellen und zu charakterisieren (Schema 2.15).



Schema 2.15. Synthese des tetranuklearen Cu(I)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$ durch Reaktion von zwei Äquivalenten CuBr mit $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ in Acetonitril.

Hierzu wurde der binukleare Komplex in Acetonitril vorgelegt und mit CuBr versetzt. Unmittelbar nach der Zugabe verfärbt sich die dunkelrote Reaktionslösung aufgrund der durch CuBr aktivierten MLCT-Absorptionsbande schlagartig dunkelblau und zeigte ebenfalls das Phänomen der Thermochromie, wie es schon bei dem tetranuklearen CuI-Komplex beobachtet werden konnte. Nach Aufarbeitung konnte der Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$ elementaranalysenrein³³ mit einer Ausbeute von 73 % erhalten werden. Die Anlagerung der CuBr-Moleküle an beiden Seiten des Komplexes kann nicht nur durch den eintretenden Farbumschlag beobachtet, sondern auch mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden, da Edukt- und Produktkomplex unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Das Edukt $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ besitzt ein Singulett bei $\delta = 5.45$ ppm für das Proton am Sechsring und zwei leicht unterschiedliche Singuletts bei $\delta = 3.05$ und 3.04 ppm für jeweils 24 Methylprotonen. Gibt man zwei Äquivalente CuBr hinzu, tritt im Produktkomplex $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$ eine Hochfeldverschiebung des Protons am Ring zu $\delta = 5.36$ ppm und eine Tieffeldverschiebung der Methylprotonen zu $\delta = 3.13$ ppm ein. Dass $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ tatsächlich in der Lage ist, CuBr zu addieren, konnte ebenfalls anhand einer Kristallstruktur belegt werden.

Für die Röntgenkristallstruktur geeignete dunkle Kristalle von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2 \cdot 0.25\text{CuBr}]$ konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die daraus bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 2.18 gezeigt. Es handelt sich dabei um den Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$, der 0.25 Äquivalente an CuBr aufgenommen hat. Ein Vergleich des strukturellen Aufbaus des kristallisierten Komplexes mit dem von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ zeigt, dass sich durch die zusätzliche Addition von CuBr strukturell betrachtet kaum Änderungen ergeben. Aufgrund der Koordination von $[\text{CuBr}_2]^-$ auf der einen und $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ auf der anderen Seite des Liganden resultieren innerhalb des Komplexes für die Bindungslängen der Guanidiny-Substituenten leichte Unterschiede. Der ttmgp-Ligand liegt weiterhin in zweifach oxidiertem Zustand im Komplex vor, was man an den stark verlängerten C1–C2- und C4–C5-Bindungen erkennen kann. Bei den Diederwinkeln der Kupferzentren lässt sich ein signifikanter Unterschied feststellen. Im Eduktkomplex betragen beide Diederwinkel an den Kupferzentren 77.1° , die nach der CuBr-Addition auf 86.2° (am Cu1-Zentrum) und 80.8° (am Cu2-Zentrum) zunehmen. Vergleicht man allerdings den strukturellen Aufbau der $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ -Einheit mit der $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ -Einheit im Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ (vgl. Kristallstruktur in Abbildung 2.8, so ergeben sich ebenfalls Unterschiede. In $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ beträgt der Winkel $\angle(\text{Cu1}-\text{Cu3}-$

³³ Die für $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_4\text{Br}_6$ berechneten Werte (in %) betragen C: 23.73, H: 3.90, N: 14.39; die experimentell ermittelten Werte (in %) wurden mit C: 23.41, H: 3.68, N: 14.11 bestimmt.

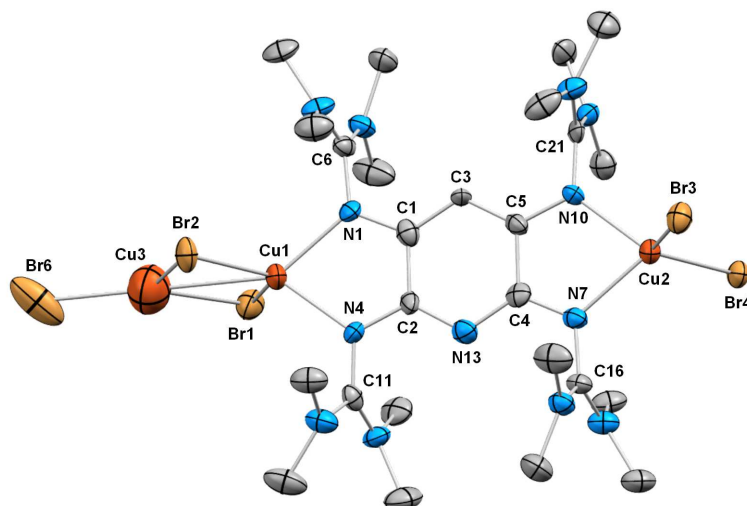
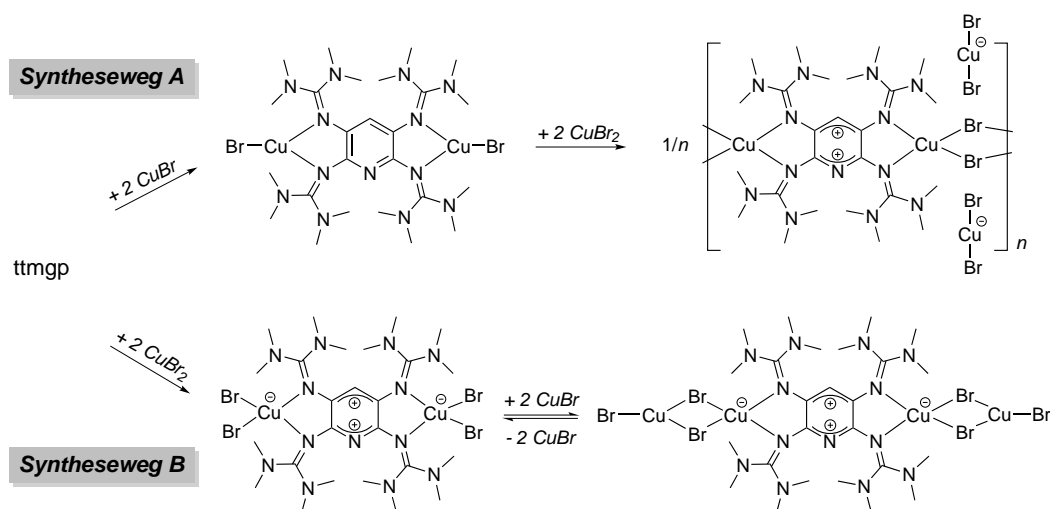


Abbildung 2.18. Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2] \cdot 0.25\text{CuBr}$ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1–Br1 2.443(1), Cu1–Br2 2.392(1), Cu2–Br3 2.413(1), Cu2–Br4 2.398(1), Cu1...Cu3 2.752(9), Cu3–Br2 2.325(1), Cu3–Br1 2.702(9), Cu1–N1 2.072(7), Cu1–N4 2.112(6), Cu2–N7 2.108(7), Cu2–N10 2.081(7), N1–C1 1.329(10), N1–C6 1.395(10), N4–C2 1.373(10), N7–C4 1.319(11), N7–C16 1.398(10), N10–C5 1.348(10), N10–C21 1.360(10), N13–C2 1.343(11), N13–C4 1.370(10), C1–C2 1.491(12), C1–C3 1.350(10), C3–C5 1.347(11), C4–C5 1.498(11), Br1–Cu1–Br2 115.2(5), Br3–Cu2–Br4 114.7(5), N1–Cu1–N4 76.6(3), N7–Cu2–N10 77.1(2), (Cu2Br₂,Cu2N₂) 80.8, (Cu1Br₂,Cu1N₂) 86.2.

Br6) = 175.6°, während in $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ das endständig angelagerte CuI auf beiden Seiten stark abgewinkelt an das koordinierte $[\text{Cu}_2]^-$ gebunden ist, was zur Folge hat, dass der Winkel \angle (Cu1–Cu2–I3) nur noch 156.4° misst. Durch den nahe bei 180° liegenden Winkel in $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ liegen alle 5 Atome nahezu in einer Ebene, was bei $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ nicht der Fall ist.

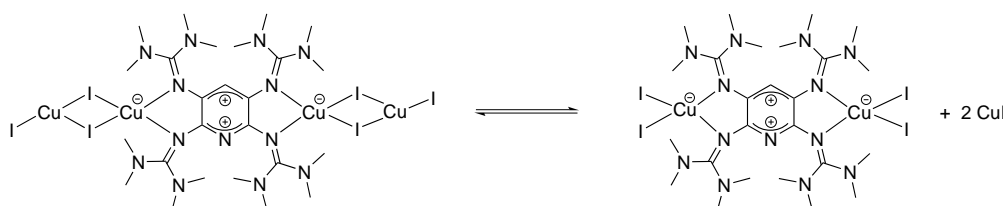
Anhand der Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$ soll an dieser Stelle nochmals erwähnt werden, wie wichtig die Syntheseführung bei der Darstellung von molekularen Komplexen mit der elektronischen Struktur



Schema 2.16. Synthese von $\{[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr}_2)_2]_n\}$ (Syntheseweg A) und $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$ (Syntheseweg B) ausgehend von ttmgp.

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ ist. In Schema 2.16 sind die Synthesen des in diesem Abschnitt vorgestellten tetranuklearen Cu(I) Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$ und des in Abschnitt 2.3.2 vorgestellten Cu(I)-Koordinationspolymers $\{[\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2](\text{CuBr}_2)_2\}_n$ gegenübergestellt. Beide Synthesen starten ausgehend von ttmgp durch jeweilige Umsetzung mit zwei Äquivalenten CuBr und zwei Äquivalenten CuBr₂. Bei Syntheseweg A erfolgt zunächst durch Zugabe von zwei Äquivalenten CuBr die Darstellung des binuklearen Cu(I)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2]$ mit neutralem ttmgp-Liganden (vgl. Abschnitt 2.2). Durch weitere Umsetzung mit zwei Äquivalenten CuBr₂ erfolgt die zweifache Oxidation des Liganden, wobei der intermediäre kationische Cu(I)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2]^{2+}$ durch Polymerisation stabilisiert wird, wodurch die KZ am Cu(I)-Zentrum von drei auf vier erhöht wird. Wird die Reaktionssequenz allerdings invertiert, so kann die „Polymerisationsfalle“ umgangen werden. Im Syntheseweg B wird ttmgp zunächst mit zwei Äquivalenten CuBr₂ umgesetzt. Hierdurch kommt es zunächst zur zweifachen Oxidation von ttmgp zu ttmgp^{2+} und zur unmittelbaren Koordination der gebildeten $[\text{CuBr}_2]^-$ -Anionen unter Ausbildung des binuklearen Cu(I)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$, welcher einen stabilen molekularen Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ darstellt (vgl. Abschnitt 2.4.2). Durch die bereits vorhandene vierfache Koordination der Cu(I)-Zentren ist der Komplex thermodynamisch stabil, wodurch keine Polymerisation einsetzt. Durch Zugabe von zwei Äquivalenten CuBr entsteht im letzten Schritt der tetranukleare Cu(I)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$, ebenfalls ein molekularer Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$.

2.5.4 Berechnung der thermodynamischen Parameter ΔH und ΔS



Schema 2.17. Reversibles, temperaturabhängiges Gleichgewicht des tetranuklearen Cu(I)-Komplexes, der durch Abspaltung von zwei CuI-Molekülen in den binuklearen Cu(I)-Komplex übergeht.

Zur Berechnung der thermodynamischen Größen ΔH und ΔS des temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$,³⁴ das in Schema 2.17 nochmals dargestellt ist, wurden im Temperaturbereich von -30°C bis 80°C eine Vielzahl weiterer UV/Vis-Spektren gemessen. Die in einer Quarzglas-Schutzgasküvette gemessenen UV/Vis-Spektren einer $6.45 \cdot 10^{-5}$ M Lösung des Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ in Acetonitril sind in Abbildung 2.19. dargestellt. Zur Berechnung von ΔH und ΔS wurde zunächst bei jeder Temperatur der Anteil an $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ im Gleichgewicht bestimmt und daraus die jeweilige Gleichgewichtskonstante K_T berechnet. Zur Bestimmung der prozentualen Anteile in Lösung wurde bei jeder Temperatur eine Peakentfaltung im Bereich von 430 bis 1000 nm des gemessenen Spektrums durchgeführt. Zur Durchführung der Peakentfaltung wurden auf Grundlage der zuvor erhaltenen experimentellen Ergebnisse folgende Annahmen getroffen. Die Entfaltung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Reinspektren der beiden Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$. Das bedeutet, dass zu jeder Zeit nur diese beiden Komplexe in Lösung vorliegen und eine dritte Spezies, bei der nur

³⁴ Zur weiteren Untersuchung des temperaturabhängigen Gleichgewichts wurde als Ausgangsverbindung der tetranukleare Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ gewählt, da dieser im Gegensatz zu $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$ vollständig inklusive einer Kristallstruktur charakterisiert werden konnte.

auf einer Seite CuI addiert wurde, vernachlässigt wird. Für $[\text{ttm}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ wurde als Reinspektrum das Tieftemperatur-Spektrum bei -30°C (blaues Spektrum in Abbildung 2.19) und für $[\text{ttm}(\text{CuI}_2)_2]$ das Hochtemperatur-Spektrum bei 80°C (rotes Spektrum in Abbildung 2.19) verwendet. Dies bedeutet, dass das Gleichgewicht bei -30°C nahezu komplett auf der Seite der Tieftemperaturform und bei 80°C entsprechend nahezu komplett auf der Seite der Hochtemperaturform liegt. Als nächstes wurden sowohl die UV/Vis-Spektren bei den verschiedenen Temperaturen, als auch die beiden Reinspektren im Bereich von 430 bis 1000 nm auf einen Flächeninhalt von 1.0 normiert, um im Anschluss daran durch eine Linearkombination der beiden Reinspektren das Verhältnis bei jeder einzelnen Temperatur im Gleichgewicht bestimmen zu können. Aus den jeweiligen Beiträgen der beiden Reinspektren zum entfalteten Spektrum lässt sich direkt der Anteil an $[\text{ttm}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ und $[\text{ttm}(\text{CuI}_2)_2]$ bestimmen. Die Güte der Peakentfaltung³⁵ wird durch das Dif-

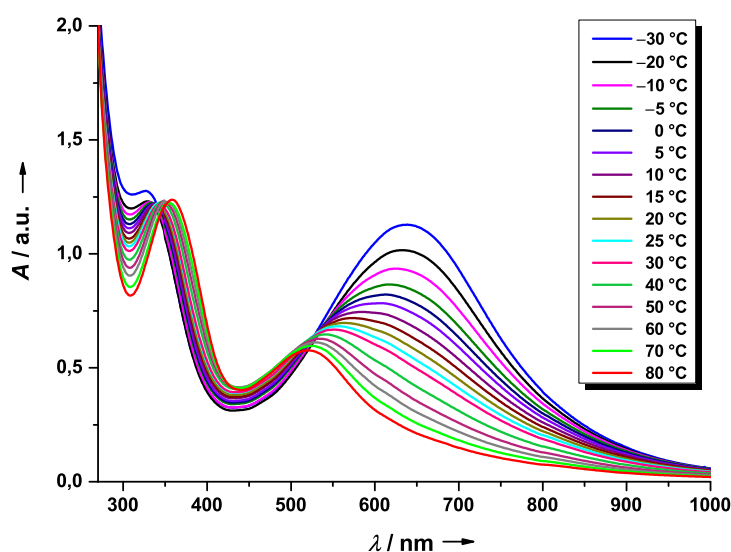


Abbildung 2.19. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren einer $6.45 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von $[\text{ttm}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ in Acetonitril im Temperaturbereich zwischen -30°C und 80°C .

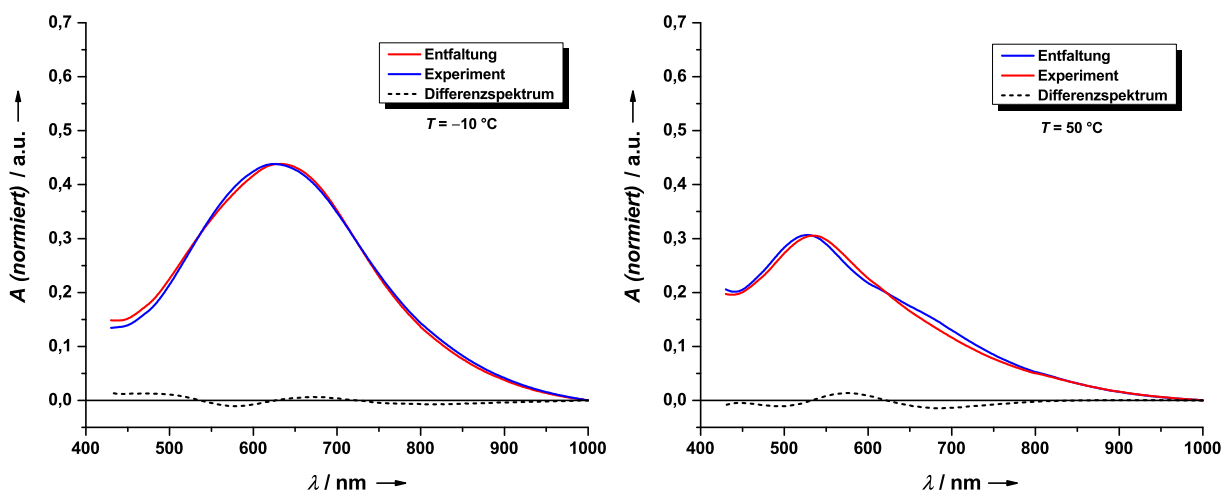


Abbildung 2.20. Peakentfaltungen der experimentell erhaltenen Spektren für $T = -10^\circ\text{C}$ (links) $T = 50^\circ\text{C}$ (rechts). Die Differenzspektren ergeben sich aus der Differenz von experimentellem und entfaltetem Spektrum.

³⁵ Aufgrund der im Text getroffenen Annahmen zur Durchführung der Peakentfaltungen und der fehlerbehafteten Linearkombination der Reinspektren zur Simulation des gemessenen Spektrums muss ein Fehler von bis zu $\pm 10\%$ angenommen werden.

Tabelle 2.1. Die aus den Entfaltungen bestimmten prozentualen Anteile an $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ im Gleichgewicht, die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten K_T , sowie die entsprechenden Werte für $\ln(K_T)$.

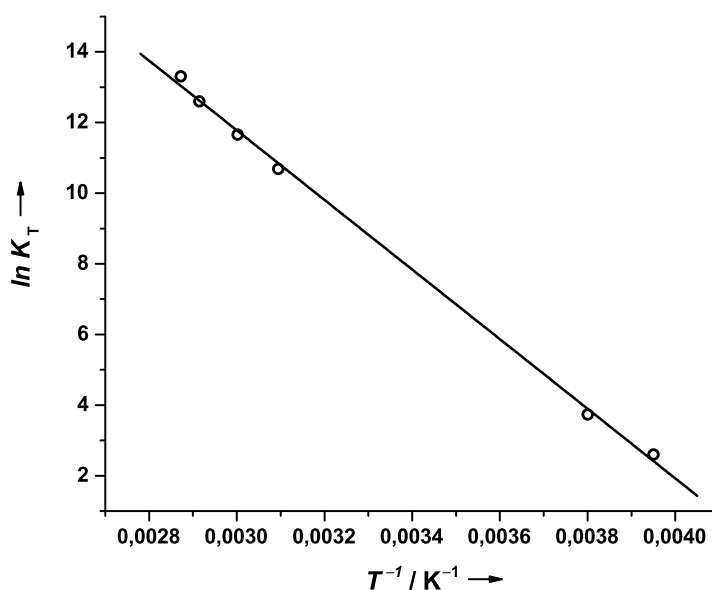
T / K	$[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2] / \%$	$[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2] / \%$	$K_T / \text{mol}^2 \text{L}^{-2}$	$\ln(K_T)$
253	6.8	93.2	13.49	2.60195
263	9.8	90.2	41.74	3.73146
323	69.1	30.9	43845.76	10.68843
333	81.4	18.6	115989.92	11.66126
343	90.1	9.9	295528.36	12.59652
348	94.4	5.6	600880.27	13.30615

ferenzspektrum ausgedrückt, was sich aus der Differenz des experimentellen und des entfaltenen Spektrum ergibt. Idealerweise sollte das Differenzspektrum einer qualitativ hochwertigen Peakentfaltung keinerlei Struktur aufweisen, das heißt es sollte sich bei dem Differenzspektrum um eine Gerade mit der Geradengleichung $A(\lambda) = 0$ handeln. In Abbildung 2.20 sind als Beispiel die Peakentfaltungen für $T = -10^\circ\text{C}$ (linker Graph) und 50°C (rechter Graph) gezeigt. Die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstanten K_T für das in Schema 2.17 gezeigte Gleichgewicht können mit den über die Entfaltungen erhaltenen Anteile der beiden Komplexe ausgehend vom Massenwirkungsgesetz (Gleichung 2.1) nach Substitution von $c(\text{CuI}) = 2c([\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2])$ über Gleichung 2.2 berechnet werden.

$$K_T = \frac{c([\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]) c^2(\text{CuI})}{c([\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2])} \quad (2.1)$$

$$K_T = \frac{4c^3([\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2])}{c([\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2])} \quad (2.2)$$

Die aus den durchgeführten Entfaltungen bestimmten prozentualen Anteile der Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$

**Abbildung 2.21.** Van't Hoff-Plot (o) für das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen dem tetranuklearen Cu(I)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ und dem binuklearen Cu(I)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$, sowie der entsprechende lineare Fit (–) ($R^2 = 0.99807$).

und $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ im Gleichgewicht, die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten K_T , sowie die entsprechenden Werte für $\ln(K_T)$ können Tabelle 2.1 entnommen werden. Die Auftragung von $\ln(K_T)$ gegen T^{-1} (*Van't Hoff*-Plot) sowie der dazugehörige lineare Fit ist in Abbildung 2.21 dargestellt.

$$\ln[K_T(T^{-1})] = -\frac{\Delta H}{R} \cdot T^{-1} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.3)$$

Ausgehend von Gleichung 2.3 kann anschließend unter Verwendung von $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, der aus dem Fit erhaltenen Steigung $-\frac{\Delta H}{R} = -9855 \text{ K}$ beziehungsweise dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate $\frac{\Delta S}{R} = 41.3$ die Berechnung von ΔH und ΔS erfolgen. Daraus resultiert ein Wert von $\Delta H = 82 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Addition von zwei Molekülen CuI an $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ und für die dazugehörige Entropieänderung ein Wert von $\Delta S = 343 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$. Der berechnete Wert für ΔS ist relativ hoch, was dadurch erklärt werden kann, dass nach der Abspaltung von zwei CuI -Molekülen in $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ zusammen mit dem Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ insgesamt drei Moleküle aus einem Molekül gebildet werden.

2.5.5 Aktivierung der MLCT-Bande durch Verwendung weiterer Cu(I)-Salze

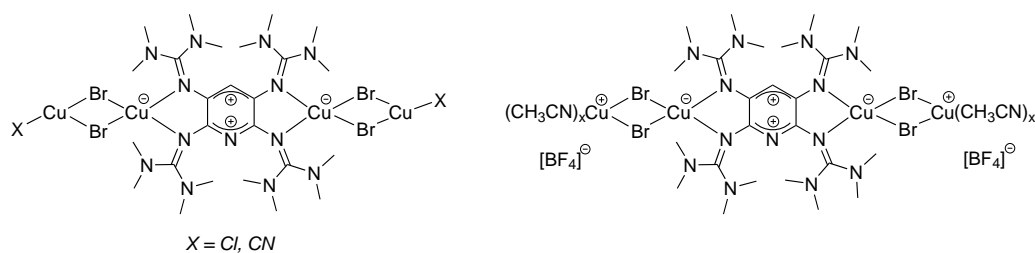


Abbildung 2.22. Mögliche Produkte der Umsetzung von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ mit zwei Äquivalenten CuX ($X = \text{Cl}, \text{CN}$) (links) beziehungsweise mit zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (rechts).

Die Aktivierung der MLCT-Bande wurde ebenfalls bei der Umsetzung von $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ mit zwei Äquivalenten CuCl und CuCN beobachtet, wobei sich jeweils das in Abbildung 2.22 links gezeigte Produkt bilden sollte. Bei beiden Cu(I) -Salzen beobachtet man, wie nach der Zugabe von zwei Äquivalenten CuBr (Abschnitt 2.5.2), eine schlagartige dunkelblaue Verfärbung der zuvor rötlichen Acetonitrillösung des Komplexes. Die im Anschluss aufgenommenen UV/Vis-Spektren bestätigen, dass es ebenfalls zu einer erfolgreichen temperaturabhängigen MLCT-Aktivierung gekommen ist. Vergleicht man die normierten Spektren hinsichtlich Lage und Intensitäten der Absorptionsbanden nach Zugabe von CuBr , CuCl und CuCN , so sind keinerlei Unterschiede festzustellen. Dies zeigt, dass die Aktivierung der MLCT-Bande unabhängig von der Art des verwendeten Anions beziehungsweise Co-Liganden ist. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ mit zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ umgesetzt. Im Gegensatz zu CuX ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CN}$) liegt in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ mit Tetrafluoroborat, $[\text{BF}_4]^-$, ein schwach-koordinierendes Anion vor, das im Gegensatz zu den Halogeniden und Pseudohalogeniden nicht direkt an Cu(I) bindet. Zur Stabilisierung von Cu(I) koordiniert dieses im Gegenzug vier Moleküle Acetonitril. Um den in Abbildung 2.22 rechts gezeigten Komplex zu erhalten, wurden beide Edukte aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ in der Glovebox im Schlenkkolben vorgelegt. Bei Zugabe von Acetonitril stellt sich sofort die für die Aktivierung der MLCT-Bande übliche dunkelblaue Farbe der Reaktionslösung

Tabelle 2.2. Die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (DMSO-d_6) bestimmten chemischen Verschiebungen δ für das Proton am Sechsring (H_{Ring}) und die Protonen der Methylgruppen (H_{Methyl}) für die Addition von zwei Äquivalenten „CuX“ an $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$.

„CuX“-Komponente	$\delta(\text{H}_{\text{Ring}}) / \text{ppm}$	$\delta(\text{H}_{\text{Methyl}}) / \text{ppm}$
CuBr	5.36	3.13
CuCl	5.58	3.26
CuCN	5.40	3.08
$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$	5.39	3.13

ein. Auch hier zeigte das im Anschluss aufgenommene UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung keine Unterschiede im Vergleich zu den vorigen Spektren. Somit ist es nicht möglich, durch Verwendung verschiedener Gegenionen die elektronische Situation am Cu(I)-Zentrum der CuX-Komponente so zu verändern, dass diese einen Einfluss auf die MLCT-Aktivierung zeigt.

Im Gegensatz dazu zeigen die aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweiligen mit Diethylether gewaschenen Rohprodukte in DMSO-d_6 allerdings Unterschiede hinsichtlich der chemischen Verschiebung des Protons am Sechsring (H_{Ring}) und der Methylprotonen (H_{Methyl}). In Tabelle 2.2 sind die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmten chemischen Verschiebungen nach Zugabe von zwei Äquivalenten Cu(I)-Salz zusammengefasst. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren zeigen, dass die Wahl des Co-Liganden in der CuX-Komponente einen direkten Einfluss auf die elektronische Situation am Liganden hat, die sich jedoch wie bereits erwähnt nicht auf die Lage und/oder Intensität der MLCT-Bande im UV/Vis-Spektrum auswirkt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass durch Zugabe von Cu(I)-Salzen zu $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ -haltigen Lösungen die MLCT-Bande lediglich aktiviert werden kann, jedoch durch Variation der CuX-Komponente keine gezielte Steuerung bezüglich ihrer Lage und/oder Intensität möglich ist.

2.5.6 Verwendung von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ als optischer Filter

Die hohe Intensität und der Wellenlängenbereich der beobachteten MLCT-Bande macht die Komplexsysteme $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2]/[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2(\text{CuX})_2]$ mit Hinblick auf potentielle Anwendungen interessant. Ein möglicher Einsatz wäre eine Verwendung der $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2(\text{CuX})_2]$ -Komplexe als temperaturgesteuerter optischer Filter. Hierbei könnte man sich die in Lösung vorliegende temperaturinduzierte Farbänderung (Thermochromie), basierend auf der reversiblen temperaturabhängigen Aktivierung der MLCT-Bande, zu Nutze machen. Ein großer Vorteil besteht darin, dass zwischen dem Absorptionsmaximum der Tieftemperaturform $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2(\text{CuX})_2]$ und dem der Hochtemperaturform $[\text{ttmgp}(\text{CuX}_2)_2]$ ein Wellenlängenunterschied von etwa $\Delta\lambda = 118 \text{ nm}$ existiert und dass der dazu benötigte Temperaturbereich gut zugänglich ist. Darüber hinaus liegt das Absorptionsmaximum der Bande bei -40°C bei $\lambda = 638 \text{ nm}$ und wäre damit ideal geeignet, um als optischer Schalter für einen roten Laser, der typischerweise bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ emittiert, verwendet zu werden. Ein Aufbau eines solchen temperaturgesteuerten, optischen Filters wurde mit Hilfe einer Lösung von $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ in Acetonitril in einer Quarzglas-Schutzgasküvette realisiert. In Abbildung 2.23 ist die prozentuale Transmission bei einer Wellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$ ($T_{633 \text{ nm}}$) durch eine $6.45 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ -Lösung in Abhängigkeit der Zeit dargestellt, wobei die Temperatur der Lösung zwischen -40°C und 70°C alternierend variiert wurde.

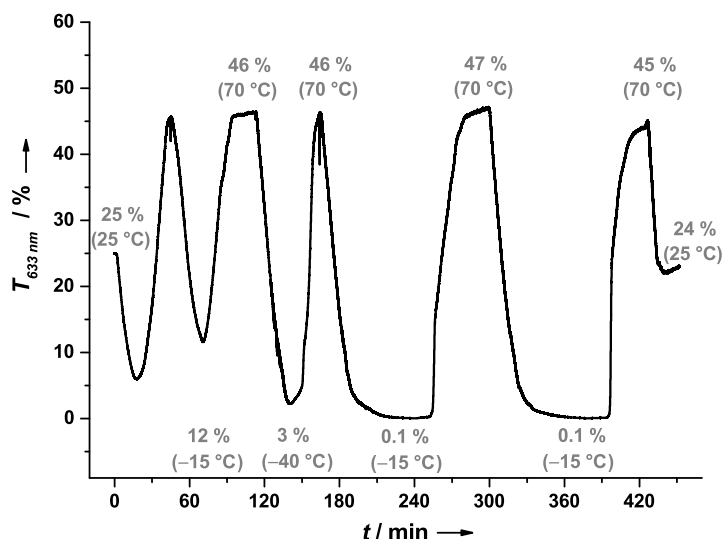


Abbildung 2.23. Ergebnisse eines auf Basis der Thermochromie gebauten optischen Filters. Aufgetragen ist die prozentuale Transmission bei 633 nm in Abhängigkeit der Zeit, wobei die Temperatur der Lösung zwischen -40 °C und 70 °C alternierend variiert wurde. Das Licht der Wellenlänge $\lambda = 633\text{ nm}$ legte hierzu eine 1 cm lange Strecke innerhalb einer Quarzglas-Schutzgasküvette durch eine $6.45 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ [ttm_gp(CuI₂)₂(CuI)₂]-Acetonitrillösung zurück.

Zu Beginn besitzt die [ttm_gp(CuI₂)₂]/[ttm_gp(CuI₂)₂(CuI)₂]-haltige Lösung bei Raumtemperatur eine Transmission von 25 %. Zunächst wurde die Lösung in der Schutzgasküvette über den externen Temperaturblock abgekühlt, wodurch die Transmission abnimmt, eine anschließende Erhöhung der Temperatur hat zur Folge, dass die Transmission der Lösung wieder signifikant zunimmt. Durch abwechselndes Abkühlen und Aufheizen in mehreren Zyklen konnte gezeigt werden, dass das System vollkommen reversibel ist. Beim Abkühlen auf -40 °C sinkt die Transmission auf unter 1 %, was bedeutet, dass fast das gesamte rote Licht von der Lösung absorbiert wird. Erhitzt man die Lösung auf 70 °C passiert fast 50 % des emittierten roten Lichts die Probe. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird wieder der Ausgangswert der Transmission erreicht. Die Lösung fungiert demnach als ein optisches Dämpfungsglied. Aufgrund des Aufbaus wurden im Experiment mehr als 30 Minuten benötigt, bis die Lösung in der Schutzgasküvette die angesteuerte Temperatur der externen Temperatureinheit angenommen hat. Durch einen veränderten experimentellen Aufbau und einer Verbesserung des thermischen Kontakts zwischen Heizblock und Lösung, die zum Erreichen der minimalen und maximalen Transmission benötigt wird, kann diese Zeit drastisch gesenkt werden. Dass dies möglich ist, konnte durch den folgenden Versuch untermauert werden. Taucht man einen mit der [ttm_gp(CuI₂)₂]/[ttm_gp(CuI₂)₂(CuI)₂]-haltigen Lösung gefüllten Schlenkkolben zuerst in ein auf -40 °C gekühltes Isopropanolbad und anschließend in ein 70 °C heißes Wasserbad, so verfärbt sich die Lösung innerhalb von wenigen Sekunden zunächst schlagartig dunkelblau und anschließend im selben Zeitintervall kräftig rötlich.

2.5.7 [ttmgp(CuX₂)₂]/[ttmgp(CuX₂)₂(CuX)₂]: Quantenchemische (DFT) Untersuchungen

Wie an verschiedenen Stellen bereits auf Basis der NMR- und UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen sowie den erhaltenen Kristallstrukturdaten diskutiert, handelt es sich bei den Komplex-Gleichgewichten zwischen [ttmgp(CuX₂)₂] und [ttmgp(CuX₂)₂(CuX)₂] (X = I, Br) sowohl im Festkörper, als auch in Lösung stets um diamagnetische Komplexe, bei denen die Kupferzentren in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegen und der ttmgp-Ligand zweifach oxidiert ist. Somit folgt die Beschreibung der elektronischen Struktur dem Strukturtyp [Cu^I-ttmgp²⁺-Cu^I]. Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der elektronischen Struktur wäre der Strukturtyp [Cu^{II}-ttmgp⁰-Cu^{II}], der in den Experimenten jedoch nicht beobachtet werden konnte. Daher wurden zur Abschätzung der relativen Energien der möglichen elektronischen Strukturen Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Untersuchungen durchgeführt, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll. In den DFT-Untersuchungen wurden die in Abbildung 2.24 dargestellten elektronische Strukturen berücksichtigt.

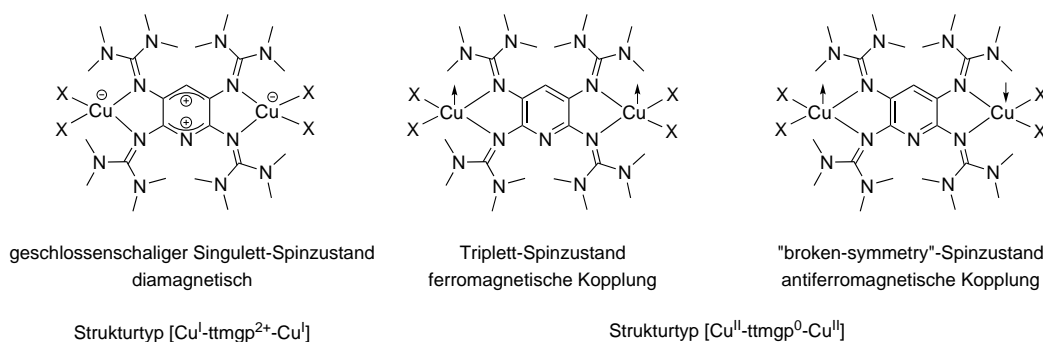


Abbildung 2.24. Bei den DFT-Untersuchungen berücksichtigte elektronische Strukturen: ein diamagnetischer „closed shell“-Singulett-Spinzustand (links, ¹A), ein Triplett-Spinzustand (³A) mit ferromagnetischer Kopplung (Mitte) und ein „broken-symmetry“-Spinzustand mit antiferromagnetischer Kopplung (rechts) zwischen den beiden Cu-Zentren. Die Richtung der Pfeile an den beiden Kupferzentren der paramagnetischen Komplexe gibt jeweils die Ausrichtung des lokalisierten Elektronenspins wider.

Zum einen handelt es sich dabei um den experimentell bestätigten diamagnetischen, geschlossenschaligen Singulett-Spinzustand (¹A) mit der elektronischen Struktur [Cu^I-ttmgp²⁺-Cu^I] und zum anderen um einen paramagnetischen Komplex mit der elektronischen Struktur [Cu^{II}-ttmgp⁰-Cu^{II}]. Für letzteren Fall wurde in den Rechnungen ein Triplett-Spinzustand (³A) und ein „broken-symmetry“ (BS)-Spinzustand berücksichtigt. Der ³A-Zustand besitzt an beiden Kupferzentren ein ungepaartes Elektron mit parallel ausgerichtetem Spin, während im Falle des BS-Zustands die beiden ungepaarten Elektronen einen antiparallelen Spin besitzen. Somit unterscheiden sich die beiden Spinzustände hinsichtlich ihrer magnetischen Kopplung. Für den ³A-Zustand resultiert eine ferromagnetische Kopplung und für den BS-Spinzustand eine antiferromagnetische Kopplung. Erste DFT-Untersuchungen wurden auf Basis der [ttmgp(CuBr₂)₂]-Kristallstruktur (als Ausgangspunkt für die jeweiligen Strukturoptimierung) durchgeführt um den Einfluss des theoretischen Niveaus auf die Differenz $\Delta E = E(^3A) - E(^1A)$ zwischen Triplett- und geschlossenschaligem Singulett-Spinzustand zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die Rechnungen mit dem BP86- und BLYP-Funktional, bei denen es sich um reine GGA-Funktionale³⁶ handelt, liefern für die beiden Spinzuständen einen geringen energetischen Unterschied. Wird auf einen größeren Basissatz gewechselt, zeigt

³⁶ GGA ist die Abkürzung für (engl.) „gradient generalized approximation“ und bezeichnet in der Dichtefunktionaltheorie die Gradienten-Näherung als Lösung des Austausch-Korrelationsterms im *Kohn-Sham*-Formalismus. In der Gradienten-Näherung werden nicht nur die Dichten berücksichtigt, sondern auch deren räumlichen Ableitungen.^[149]

Tabelle 2.3. Einfluss des theoretischen Niveaus der DFT-Untersuchungen auf die Differenz $\Delta E = E(^3A) - E(^1A)$ zwischen Triplett- und Singulett-Spinzustand. Ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass der 3A -Zustand energetisch günstiger ist.

Methode	Art des Funktionals	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta E / \text{eV}$
BP86/def2-SV(P)	GGA	-9.9	-0.10
BP86/def2-TZVP ^a	GGA	-3.9	-0.04
BLYP/def2-SV(P)	GGA	-8.6	-0.09
BLYP/def2-TZVP ^b	GGA	+2.1	+0.02
B3LYP/def2-SV(P)	hybrid-GGA	-64.0	-0.66
B3LYP/def2-SVP	hybrid-GGA	-49.8	-0.52

^a Berechnet auf der auf BP86/def2-SV(P)-Niveau erhaltenen Struktur.

^b Berechnet auf der auf BLYP/def2-SV(P)-Niveau erhaltenen Struktur.

sich eine leichte zusätzliche energetische Bevorzugung des 1A -Zustandes. Für die Berechnung auf BLYP/def2-SVP-Niveau ist die Energie des 1A -Zustandes um 8.6 kJ mol^{-1} über der des entsprechenden 3A -Zustandes. Unter Verwendung des TZVP-Basissatzes dreht sich die energetische Abfolge der beiden Spinzustände um und der 1A -Zustand ist nun um 2.1 kJ mol^{-1} niedriger in der Energie. Ein Wechsel von den GGA- zu hybrid-GGA-Funktionalen³⁷ hat große signifikante Auswirkungen auf den energetischen Unterschied der beiden betrachteten Spinzustände. So ist auf B3LYP/def2-SV(P)-Niveau der 3A -Zustand energetisch gesehen um 64.0 kJ mol^{-1} günstiger als der 1A -Spinzustand.

Aus diesem Grund wurden im Anschluss für den [ttmgp(CuBr₂)₂]-Komplex „single point“-Rechnungen mit einer Vielzahl verschiedener GGA-, meta-GGA-,³⁸ hybrid-GGA- und meta-hybrid-GGA-Funktionalen auf den auf B3LYP/def2-SVP-Niveau optimierten Singulett- und Triplett-Strukturen durchgeführt, um den Einfluss des Funktionals auf den energetischen Unterschied ΔE genauer untersuchen zu können. In allen „single point“-Rechnungen wurde der Basissatz def2-SVP verwendet und die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2.4 aufgelistet. Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass sich der zuvor festgestellte Trend bestätigt. Die Energiedifferenz ΔE hängt primär von der Art des verwendeten DFT-Funktional ab. Beim Übergang von reinen GGA-Funktionalen hin zu meta-GGA- und (meta-)hybrid-GGA-Funktionalen erfährt der 3A -Zustand gegenüber dem 1A -Zustand eine immer größer werdende energetische Stabilisierung. Diese starke Abhängigkeit wird besonders deutlich, wenn die Untersuchungen auf BLYP/def2-SVP-Niveau (ein reines GGA-Funktional) mit denen auf M06-2X/def2-SVP-Niveau (ein meta-hybrid-GGA Funktional mit 54 % Hartree-Fock-Austausch) miteinander verglichen werden. Hier erhält man einen Unterschied in der Energiedifferenz von $\Delta(\Delta E) = 166.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, was etwa 1.7 eV entspricht. Verlässlichere Ergebnisse in Bezug auf die energetische Lage der elektronischen Zustände würden an dieser Stelle vermutlich wellenfunktionsbasierte Methoden liefern, wie zum Beispiel die CASSCF-Methode.³⁹ Aufgrund der großen Anzahl an Atomen in den hier betrachteten Komplexen und der damit verbundenen Größe des aktiven Raums würden die Untersuchungen mit Multikonfigurations-SCF-Verfahren jedoch sehr viel Zeit und Rechenkapazitäten in Anspruch nehmen, sodass deren Verwendung den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem überschreiten würden.

³⁷ Die hybrid-GGA-Funktionale ersetzen im Gegensatz zu reinen GGA-Funktionalen einen Teil des Austausch-Korrelations-Potentials durch einen exakten Hartree-Fock-Austausch.

³⁸ Die meta-GGA-DFT-Funktionale sind eine Weiterentwicklung der GGA-Funktionale und beinhalten im Gegensatz zu den GGA-Funktionalen den Laplace-Operator, durch den die zweite Ableitung der Elektronendichte miteinfließt.

³⁹ CASSCF ist die Abkürzung für (*engl.*) „Complete Active Space Self Consistent Field“. Bei der CASSCF-Methode handelt es sich um ein Multikonfigurations-SCF-Verfahren, bei dem zugelassen wird, dass innerhalb eines aktiven Raums („*active space*“) die energetisch höchstliegenden besetzten und die energetisch niedrigstliegenden unbesetzten Molekülorbitale, welche zusammen die aktiven Orbitale darstellen, in angeregten Zuständen ihre Besetzung ändern. Für diese aktiven Orbitale werden alle theoretisch möglichen Anregungen berechnet und berücksichtigt. Daneben gibt es noch die inaktiven Orbitale, bei denen es sich um die doppelt besetzten energetisch am niedrigsten liegenden Orbitale und den unbesetzten energetisch am höchsten liegenden Orbitalen handelt. Diese bleiben bei den Rechnungen unberührt.

Tabelle 2.4. Abhängigkeit des verwendeten Funktional auf den energetischen Unterschied zwischen Triplett- und Singulett-Spinzustand ($\Delta E = E(^3A) - E(^1A)$) für [ttmgp(CuBr₂)₂]. Bei allen Rechnungen handelt es sich um „single point“-Rechnungen auf den auf B3LYP/def2-SVP-Niveau optimierten Strukturen des ¹A- und ³A-Zustands.

Methode	Art des Funktional	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta E / \text{eV}$
BLYP/def2-SVP	GGA	-9.1	-0.09
BP86/def2-SVP	GGA	-18.0	-0.19
OLYP/def2-SVP	GGA	-7.9	-0.08
PBE/def2-SVP	GGA	-21.1	-0.22
revTPSS/def2-SVP	meta-GGA	-37.9	-0.39
M06-L/def2-SVP	meta-GGA	-45.3	-0.47
B3LYP/def2-SVP	hybrid-GGA	-49.8	-0.52
PBE0/def2-SVP	hybrid-GGA	-78.9	-0.82
B3PW91/def2-SVP	hybrid-GGA	-58.4	-0.61
M06-2X/def2-SVP	meta-hybrid-GGA	-175.3	-1.82
PW6B95/def2-SVP	meta-hybrid-GGA	-81.2	-0.84

Die DFT-Untersuchungen für den Singulett- und Triplett-Spinzustand wurden nicht nur für den ausführlich diskutierten Fall des [ttmgp(CuBr₂)₂]-Komplexes durchgeführt, sondern auch für die Komplexe [ttmgp(CuBr₂)₂(CuBr)₂], [ttmgp(CuI₂)₂] und [ttmgp(CuI₂)₂(CuI)₂]. In Tabelle 2.5 sind die Ergebnisse der Rechnungen unter Verwendung verschiedener DFT-Methoden für alle vier Komplexe zusammengefasst. Die Energien der Triplett-Zustände (³A) sind jeweils relativ zu denen der Singulett-Zustände (¹A) angegeben. Für die Rechnungen auf BP86/def2-SV(P)-Niveau sind die jeweiligen Energien für Singulett- und Triplett-Spinzustand für alle Komplexe sehr ähnlich. Wird jedoch der größere def2-TZVP-Basissatz gewählt, führt dies wiederum für alle Komplexe zu einer relativen Stabilisierung des ¹A-Zustandes. Die Verwendung des B3LYP-Hybridfunktional begünstigt, wie schon bei den DFT-Untersuchungen für den [ttmgp(CuBr₂)₂]-Komplex diskutiert, den ³A-Zustand.

Ein weiterer Punkt, der in den durchgeführten DFT-Rechnungen versucht wurde zu berücksichtigen, ist der mitunter große Einfluss der Umgebung auf die einzelnen elektronischen Strukturen. Zur Abschätzung solcher Effekte auf die Singulett-Triplett-Energiedifferenz wurden zusätzlich in den DFT-Rechnungen zur Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten Rechnungen unter Verwendung von COSMO⁴⁰ durchgeführt. Die Berücksichtigung und Untersuchung von Lösungsmittelleffekten ist vor allem deswegen sinnvoll, da die Strukturen des ¹A- und des ³A-Zustandes unterschiedliche Ladungsverteilungen besitzen und dadurch in polaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Acetonitril oder Dimethylsulfoxid, eine verschieden starke Stabilisierung erfahren sollten. Dieser Unterschied in der Ladungsverteilung wird in Abbildung 2.24 durch die jeweiligen Lewisformeln zum Ausdruck gebracht, indem der Lewisformel des ¹A-Zustandes Formalladungen an den Kupferzentren und der Ligandeneinheit zugeschrieben werden. Die Einbeziehung der Solvatisierung auf BP86/def2-TZVP-Niveau (+COSMO mit $\epsilon_r = 38$ für Acetonitril) in Tabelle 2.5 führt tatsächlich für alle vier Komplexe zu einer Stabilisierung des Singulett-Zustands gegenüber dem Triplett-Zustand.

Abschließend wurden noch die BS-Spinzustände für [ttmgp(CuBr₂)₂] berechnet. Hierzu wurde ausgehend von den optimierten Triplett-Strukturen an einem der beiden Kupferatome der Spin des ungepaarten Elektrons umgedreht (vgl. Abbildung 2.24, Struktur rechts). Die auf B3LYP/SV(P)-Niveau berechnete BS-Energie ist sogar um 0.29 kJ mol⁻¹ (0.003 eV) niedriger als die des entsprechende Triplett-Zustands. Für den Erwartungswert des Spinquadratoperators erhält man einen Wert von $\langle S^2 \rangle = 1.003$. Dieser nahe bei eins

⁴⁰ COSMO steht für (*engl.*) „conductor-like screening model“ und berücksichtigt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und zu untersuchender Verbindung, indem es vor allem die relative Permittivität ϵ_r des jeweiligen Lösungsmittels als Kontinuum betrachtet und das Molekül kugelförmig damit einhüllt.^[150]

Tabelle 2.5. Ergebnisse der DFT-Untersuchungen für die Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$, $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$, $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ unter Verwendung verschiedener DFT-Methoden. Die Energien der Triplett-Zustände (^3A) sind jeweils relativ zu denen der Singulett-Zustände (^1A) in eV angegeben. Aus Platzgründen wurde an dieser Stelle auf die Angabe von „def2-“ vor den jeweiligen Basissätzen verzichtet.

Komplex	Spinzustand	BP86/SV(P)	BP86/TZVP ^a	B3LYP/SV(P)	BP86/TZVP ^a + COSMO ^b
$[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$	^1A	0.000	0.000	0.000	0.000
	^3A	-0.388	-0.027	0.058	0.286
$[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$	^1A	0.000	0.000	0.000	0.000
	^3A	-0.132	-0.005	0.061	0.230
$[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$	^1A	0.000	0.000	0.000	0.000
	^3A	-0.663	-0.103	-0.041	0.138
$[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$	^1A	0.000	0.000	0.000	0.000
	^3A	-0.365	-0.077	0.071	0.223

^a Berechnet auf der auf BP86/def2-SV(P)-Niveau optimierten Struktur.

^b Unter Verwendung von $\epsilon_r = 38$ (Acetonitril).

liegende Wert ist in völligem Einklang mit der elektronischen Struktur des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ mit je einem ungepaarten Elektron mit entgegengesetztem Spin an jedem Cu^{II} -Zentrum. Ein Wechsel vom B3LYP- auf das BP-Funktional liefert unter Verwendung des def2-SV(P)-Basissatzes einen $\langle S^2 \rangle$ -Wert von 0.879, was ein Zeichen für eine Spinkontamination durch einen ^1A -Spinzustand ist. Wird zusätzlich noch der größere def2-TZVP-Basissatz verwendet, nimmt der Erwartungswert des Spinquadratoperators des BS-Spinzustands auf BP86/def2-TZVP-Niveau sogar einen Wert von $\langle S^2 \rangle = 0.000$ an, was gerade dem $\langle S^2 \rangle$ -Wert des ^1A -Spinzustands entspricht. An dieser Stelle kann man allerdings nicht davon sprechen, dass der BS- in den ^1A -Spinzustand konvergiert, da der BS-Spinzustand um 0.050 eV stabiler ist und somit $E_{\text{rel}}(\text{BS}) \neq E_{\text{rel}}(^1\text{A})$ ist.

In Tabelle 2.6 sind die Ergebnisse der durchgeführten DFT-Untersuchungen für die BS-Spinzustände jedes Komplexes inklusive der relativen Energien der jeweiligen ^1A - und ^3A -Spinzustände zum direkten Vergleich aufgeführt, wobei die Auflistung zur besseren Übersicht getrennt nach der jeweiligen DFT-Methode erfolgt. Wie man der Tabelle entnehmen kann, spiegelt sich der diskutierte Trend der Ergebnisse des $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ -Komplexes auch in den Ergebnissen für die anderen drei Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]$, $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{CuI}_2)_2(\text{CuI})_2]$ wider. Unter Verwendung der B3LYP/def2-SV(P)-Methode sind die BS-Zustände für alle vier Komplexe am stabilsten, dicht gefolgt von den entsprechenden ^3A -Zuständen. Die Erwartungswerte der Spinquadratoperatoren ergeben in allen Fällen einen Wert von etwa $\langle S^2 \rangle = 1.0$. Der energetische Unterschied zum ^1A -Zustand fällt wie zuvor diskutiert jeweils sehr groß aus. Ein Wechsel auf das BP86-Funktional, das keinen Hartree-Fock-Austausch berücksichtigt, führt dazu, dass der energetische Abstand von Singulett- zu Triplettzustand stark abnimmt. Betrachtet man die Erwartungswerte der Spinquadratoperatoren, so stellt man fest, dass diese jeweils einen Wert < 1.0 annehmen, was durch das Beimischen eines ^1A -Spinzustands erklärt werden kann, das zu der beobachteten Spinkontamination führt. Eine Vergrößerung des Basissatzes unter Beibehaltung des BP86-Funktional hat zur Folge, dass die ^1A -Spinzustände nun allesamt stabiler sind und die BS-Rechnungen in den jeweiligen Singulett-Zustand konvergieren. Die Berücksichtigung von polaren Lösungsmiteleinflüssen auf BP86/def2-SV(P)+COSMO-Niveau führt im Vergleich zu den Rechnungen ohne COSMO ebenfalls zu einer Stabilisierung der ^1A -Spinzustände.

Tabelle 2.6. Zusammengefasste Ergebnisse der DFT-Untersuchungen für die Komplexe [ttmgp(CuBr₂)₂], [ttmgp(CuBr₂)₂(CuBr)₂], [ttmgp(CuI₂)₂] und [ttmgp(CuI₂)₂(CuI)₂] unter Verwendung verschiedener DFT-Methoden für den BS-, den ³A- und den ¹A-Zustand. Angegeben sind jeweils die Erwartungswerte des Spinquadratoperators $\langle S^2 \rangle$ und die relativen Energien E_{rel} . Der energetisch günstigste Zustand ist jeweils mit $E_{rel} = 0.000$ angegeben.

Komplex	Zustand	$\langle S^2 \rangle$	E_{rel} / eV		
				B3LYP/def2-SV(P)	BP86/def2-SV(P)
[ttmgp(CuBr ₂) ₂]	BS	1.002	0.000	0.879	0.000
	³ A	2.007	0.003	2.002	0.024
	¹ A	0.000	0.666	0.000	0.127
[ttmgp(CuBr ₂) ₂ (CuBr) ₂]	BS	1.003	0.000	0.837	0.000
	³ A	2.008	0.0003	2.002	0.002
	¹ A	0.000	0.365	0.000	0.079
[ttmgp(CuI ₂) ₂]	BS	1.000	0.000	0.818	0.000
	³ A	2.007	0.002	2.002	0.002
	¹ A	0.000	0.390	0.000	0.390
[ttmgp(CuI ₂) ₂ (CuI) ₂]	BS	0.977	0.005	0.778	0.000
	³ A	2.006	0.000	2.002	0.005
	¹ A	0.000	0.132	0.000	0.010
		BP86/def2-TZVP^a		BP86/def2-SV(P) ($\epsilon_r = 38$)^b	
[ttmgp(CuBr ₂) ₂]	BS	0.000	0.050	0.706	0.000
	³ A	2.003	0.041	2.003	0.081
	¹ A	0.000	0.000	0.000	0.005
[ttmgp(CuBr ₂) ₂ (CuBr) ₂]	BS	0.000	0.046	0.594	0.033
	³ A	2.003	0.071	2.003	0.075
	¹ A	0.000	0.000	0.000	0.000
[ttmgp(CuI ₂) ₂]	BS	0.000	0.087	0.526	0.097
	³ A	2.003	0.058	2.003	0.201
	¹ A	0.000	0.000	0.000	0.000
[ttmgp(CuI ₂) ₂ (CuI) ₂]	BS	0.000	0.085	0.370	0.088
	³ A	2.003	0.061	2.003	0.164
	¹ A	0.000	0.000	0.000	0.000

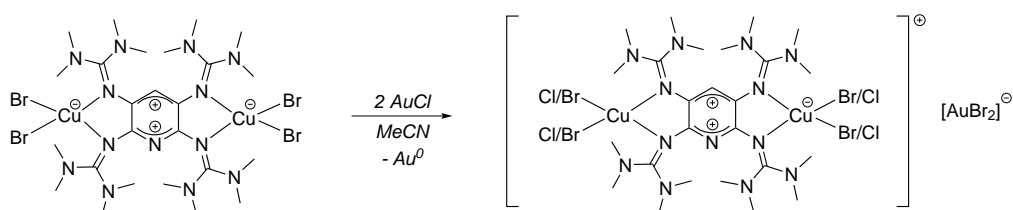
^a Berechnet auf der auf BP86/def2-SV(P)-Niveau optimierten Struktur.

^b Berechnet unter Verwendung von COSMO auf der auf BP86/def2-SV(P)-Niveau optimierten Struktur.

2.6 Austausch der Co-Liganden in [ttmgp(Cu^IBr₂)₂]

2.6.1 Umsetzung mit Gold(I)-Chlorid

Zur Aktivierung der MLCT-Bande in [ttmgp(Cu^IBr₂)₂] wurde neben dem erfolgreichen Einsatz von Cu(I)-Salzen ebenfalls versucht, diese unter Verwendung von Gold(I)-Chlorid zu aktivieren. Gold befindet sich, ebenso wie Kupfer und Silber, in der neunten Nebengruppe des Periodensystems und besitzt somit die gleiche Anzahl an (*n*-1)d- und *ns*-Valenzelektronen (Valenzelektronenkonfiguration (*n*-1)d¹⁰ns¹). Durch den Wechsel von Cu(I) auf Au(I) sollte getestet werden, ob die Variation der Lage und/oder die Intensität der MLCT-Bande in Abhängigkeit der Temperatur durch Anbieten eines größeren Kations möglich ist. Auf die Verwendung von Ag(I)-Salze wurde bewusst verzichtet, da diese zum einen an Licht relativ instabil sind und zum anderen häufig als Oxidationsmittel reagieren, wobei es zur Bildung von feinem, elementarem Silber kommt, das sich oft nur schwer von der Lösung abtrennen lässt.



Schema 2.18. Umsetzung von [ttmgp(Cu^IBr₂)₂] mit zwei Äquivalenten AuCl in Acetonitril. Bei der Reaktion kommt es nicht zur Bildung von [ttmgp(Cu^IBr₂)₂(AuCl)₂] unter gleichzeitiger Aktivierung der MLCT-Bande, sondern es kristallisiert ein Komplex der Zusammensetzung [ttmgp(Cu₂Br_{1.97}Cl_{2.03})]⁺[AuBr₂][⊖] aus, in dem die Bromido-Liganden an den beiden Kupferzentren zu unterschiedlichen Anteilen statistisch gegen Chlorido-Liganden ausgetauscht wurden.

Der Komplex [ttmgp(Cu^IBr₂)₂] wurde hierfür zusammen mit 2 Äquivalenten AuCl in der Glovebox jeweils als Feststoff vorgelegt, mit Acetonitril versetzt und unter Verwendung eines Ultraschallbads⁴¹ über Nacht zur Reaktion gebracht um [ttmgp(Cu^IBr₂)₂(AuCl)₂] darzustellen. Die Reaktionslösung verfärbte sich in dieser Zeit rötlich und neben der Bildung eines schwarzen Feststoffs konnte ein Goldspiegel am Boden des Schlenkcolbens beobachtet werden. Dass es sich bei dem gebildeten Spiegel nicht um elementares Kupfer handelt, konnte durch Waschen mit konzentrierter Salpetersäure nachgewiesen werden.⁴² Die ausbleibende Blaufärbung der Reaktionslösung und die Bildung von elementarem Gold lassen vermuten, dass eine Anlagerung von AuCl und die damit verbundenen MLCT-Aktivierung, wie sie mit Cu(I)-Salzen möglich ist, nicht stattgefunden hat. Sowohl das aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung als auch das des ausgefallenen Feststoffs, der zu einem geringen Anteil in CD₃CN löslich ist, zeigten ein paramagnetisches Verhalten, sodass man davon ausgehen kann, dass es im Laufe der Reaktion zur Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) gekommen sein muss. Dies würde auch die Bildung des elementaren Golds erklären, da Au(I)-Chlorid als Oxidationsmittel wirken kann (Abbildung 2.18).

Aus einer gesättigten Acetonitrillösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle bei -20 °C erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.25 zu sehen. Bei den Kristallen handelt es sich um einen binuklearen Cu-GFA-Komplex mit der Zusammensetzung [ttmgp(Cu₂Br_{1.97}Cl_{2.03})]⁺[AuBr₂][⊖]. Die Koordination der beiden Cu-Zentren durch den Liganden ist erhalten geblieben, jedoch kam es an beiden Cu-Zentren zur teilweisen

⁴¹ Gold(I)-Chlorid erwies sich in Acetonitril als sehr schwer löslich, wodurch unter Rühren bei Raumtemperatur keine Reaktion zu beobachten war.

⁴² Elementares Kupfer kann unter Verwendung von konzentrierter Salpetersäure wieder in Lösung gebracht werden.^[151]

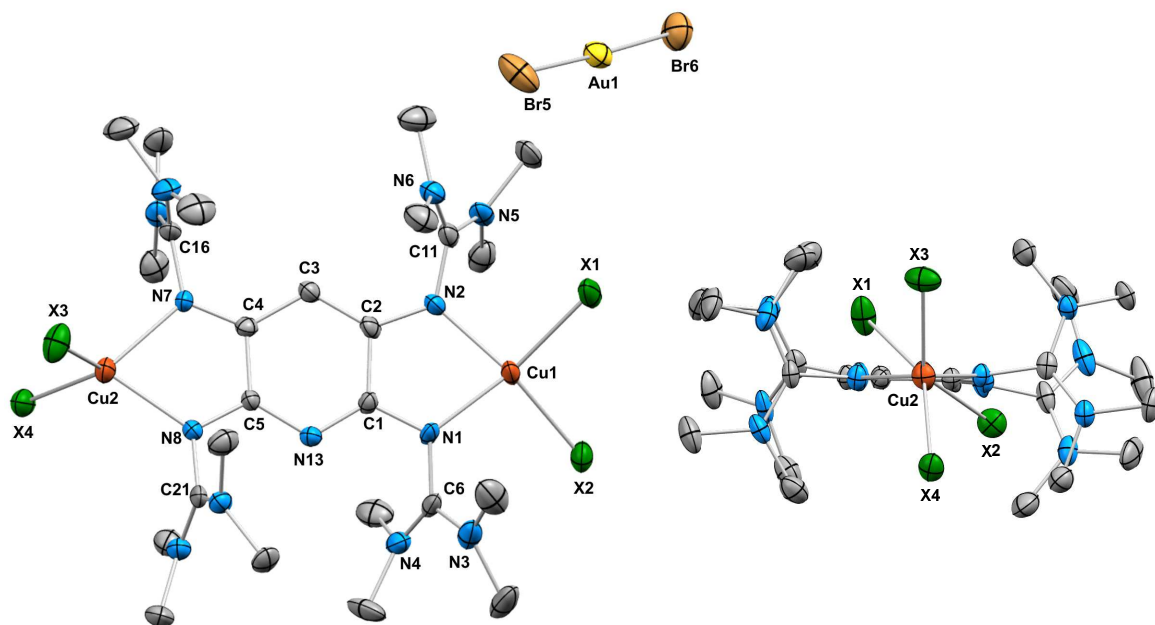


Abbildung 2.25. Molekülstruktur von $[ttm\text{gp}(\text{Cu}_2\text{Br}_{1.97}\text{Cl}_{2.03})][\text{AuBr}_2]$ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, sowie co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. In der Kristallstruktur sind die mit Br/Cl zu unterschiedlichen Anteilen statistisch besetzten Positionen mit X gekennzeichnet. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1–X1 2.292(2), Cu1–X2 2.262(2), Cu1–N1 1.984(7), Cu1–N2 1.979(7), N1–C1 1.331(11), N1–C6 1.386(11), N4–C6 1.328(12), N3–C6 1.319(11), N2–C11 1.382(11), N5–C11 1.340(12), N6–C11 1.326(12), N2–C2 1.340(11), N7–C4 1.303(10), N7–C16 1.399(10), N8–C5 1.309(10), N8–C21 1.394(10), N13–C1 1.318(10), N13–C5 1.361(10), C1–C2 1.496(11), C2–C3 1.371(12), C3–C4 1.421(11), C4–C5 1.469(11), Au1–Br5 2.370(1), Au1–Br6 2.371(1), X1–Cu1–BX2 100.4(8), X3–Cu2–X4 113.7(7), N1–Cu1–N2 80.1(3), N7–Cu2–N8 77.3(3), (Cu1X₂,Cu1N₂) 36.92, (Cu2X₂,Cu2N₂) 88.94.

Substitution der Bromido- durch Chlorido-Liganden, die von der eingesetzten Gold(I)-Verbindung stammen. Das Kation des binuklearen Komplexes besitzt eine Gesamtladung von +1, was anhand des in der Kristallstruktur enthaltenen, nahezu linear-gebauten $[\text{AuBr}_2]^-$ -Anions eindeutig bestimmt werden kann. Interessanterweise findet man im Anion ausschließlich Bromido-Liganden am Gold-Zentrum, sodass bezüglich des kristallisierten Komplexes ein vollständiger Austausch an Au(I) stattgefunden hat, während an den Cu-Zentren eine statistische Verteilung vorliegt. Aufgrund des Vorliegens eines Monokations, stellt sich die Frage, wie die elektronische Situation innerhalb des Komplexes am besten beschrieben werden kann. Theoretisch ergeben sich durch die Kombination von zwei Cu-Zentren und dem ttm\text{gp}-Liganden zwei mögliche Beschreibungen für die elektronische Struktur unter Berücksichtigung der einfach positiven Ladung. Zum einen kann es sich um einen Komplex des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}}-\text{GFA}^+-\text{Cu}^{\text{II}}]$ handeln oder zum anderen um einen Komplex des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}-\text{GFA}^{2+}-\text{Cu}^{\text{II}}]$. Im erstgenannten Fall würde ttm\text{gp} als Radikal-Monokation vorliegen, das an zwei neutrale $[\text{CuX}_2]$ -Moleküle (X = Br, Cl) koordiniert und im zweiten Fall würde es sich um einen gemischtvalenten Cu(I)/Cu(II)-Komplex mit zweifach oxidiertem ttm\text{gp} handeln. Beide Komplextypen konnten innerhalb einer Cu-GFA-Charge-Transfer-Serie noch nicht realisiert werden.

Zur Verdeutlichung der Diederwinkel der Cu-Atome ist in Abbildung 2.25 rechts das Kation des Komplexes in der Seitenansicht dargestellt, mit Blickrichtung auf das vom Liganden koordinierten Cu2-Atom, an das die Atome X3 und X4 gebunden sind. Auf den ersten Blick stellt man bereits fest, dass aufgrund der stark unterschiedlichen Cu-Koordinationsumgebungen zwei verschiedene Cu-Zentren vorliegen müssen. Die beiden Diederwinkel $\sphericalangle(\text{CuX}_2, \text{CuN}_2)$ betragen 37° für Cu1 beziehungsweise 89° für Cu2. Demnach handelt es sich bei der kristallisierten Verbindung um einen gemischtvalenten Komplex des Typs $[\text{Cu}^{\text{I}}-\text{GFA}^{2+}-\text{Cu}^{\text{II}}]$, wobei Cu1 in der formalen Oxidationsstufe +II und Cu2 in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegt. Statistisch

gesehen ist der Anteil an Bromido-Liganden am Cu(I)-Zentrum höher als am Cu(II)-Zentrum, was wiederum im Einklang mit dem HSAB-Prinzip ist, wonach Bromid einen weichen Charakter als Chlorid besitzt und daher bevorzugt Cu(I) stabilisieren sollte. Umgekehrt ist der Anteil an Chlorido-Liganden am Cu(II)-Zentrum größer. Da der Ligand im eingesetzten Edukt [ttm₂g(Cu^IBr₂)₂] bereits in zweifach oxidiertem Zustand vorliegt, kann man die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) durch einen intramolekularen Elektronentransfer innerhalb des Komplexes ausschließen. Demnach diente das verwendete AuCl als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel und wurde selbst reduziert, was in Einklang mit der im Laufe der Reaktion beobachteten Bildung von elementarem Gold ist. Jedoch verläuft die Reaktion zwischen dem eingesetzten CuBr₂-Komplex und AuCl nicht sehr selektiv. Bei der Wiederholung der Synthese unter identischen Reaktionsbedingungen konnten aus der Reaktionslösung ebenfalls Kristalle gewonnen werden. Bei der gemessenen Molekülstruktur, die in Abbildung 2.26 zu sehen ist, handelt es sich jedoch um den Komplex [ttm₂g(CuBr_{0.80}Cl_{1.20})]₂[AuBr₂]₂. Im Laufe der Reaktion konnte ebenfalls die Bildung von Au⁰ beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit dem Vorliegen von Cu(II) im Dikation der Verbindung, was anhand des Diederwinkels $\angle(\text{CuX}_2, \text{CuN}_2)$ von 37° und dem Vorliegen von ttm₂g²⁺ festgemacht werden kann. Am Metallzentrum kam es wiederum zur teilweisen Substitution von Bromido-Liganden durch Chlorido-Liganden, wobei das Verhältnis Cl\Br = 1.5 beträgt. Der Unterschied zu dem zuvor kristallisierten Komplex besteht darin, dass nun nur noch ein Cu-Zentrum vom Liganden koordiniert wird und es sich somit um einen mononuklearen Cu-ttm₂g-Komplex handelt. Bei den beiden Anionen kam es auch hier zum vollständigen Austausch der Halogenide, sodass in der Struktur nur [AuBr₂]⁻ vorliegt. Die Abstände der Bindungen C1–C2 und C4–C5 innerhalb des Sechsrings, sowie die der N=C-Iminbindungen (N1–C6, N4–C11, N7–C16 und N10–C21) sind wiederum ein eindeutiges Indiz dafür, dass ttm₂g wie im Edukt zweifach oxidiert vorliegt und die Oxidation des Kupferzentrums von +1 zu +2 nicht durch einen intramolekularen Elektronentransfer vom Kupferzentrum auf den Liganden erfolgt ist.

Dies würde dazu führen, dass ttm₂g als Radikalmonokation im Komplex vorliegen würde. Aufgrund der Koordination nur einer neutralen CuX₂-Einheit, ist die C4–C5-Bindung mit 1.517(7) Å länger als die gegenüber-

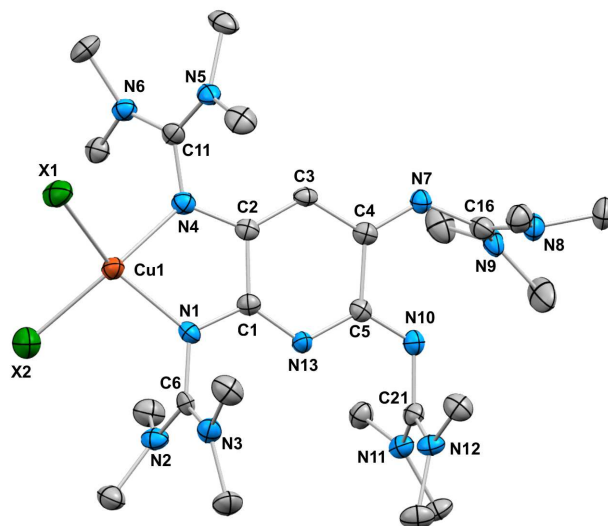


Abbildung 2.26. Ausschnitt der Molekülstruktur von [ttm₂g(CuBr_{0.80}Cl_{1.20})]₂[AuBr₂]₂ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, sowie die Anionen nicht dargestellt. In der Kristallstruktur sind die mit Br/Cl zu unterschiedlichen Anteilen statistisch besetzten Positionen mit X gekennzeichnet. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1–X1 2.292(2), Cu1–X2 2.260(1), Cu1–N1 1.993(4), Cu1–N4 1.977(4), N1–C1 1.336(6), N1–C6 1.409(7), N2–C6 1.325(7), N3–C6 1.320(7), N4–C2 1.368(6), N4–C11 1.382(7), N5–C11 1.324(7), N6–C11 1.334(7), N7–C4 1.298(6), N7–C16 1.370(7), N9–C16 1.226(7), N8–C16 1.335(7), N10–C5 1.281(6), N10–C21 1.413(7), N11–C21 1.330(7), N12–C21 1.316(6), N13–C1 1.317(6), N13–C5 1.364(6), C1–C2 1.485(7), C2–C3 1.360(7), C3–C4 1.407(7), C4–C5 1.517(7), X1–Cu1–X2 97.2(5), N1–Cu1–N4 80.3(1), (Cu1X₂, Cu1N₂) 36.7.

liegende C1–C2-Bindung (1.485(7) Å), auf deren Seite die Koordination stattfindet. Bei genauerer Betrachtung der Struktur fällt auf, dass der Guanidinylligand an C4 im Gegensatz zu den anderen Guanidinylliganden eine stark abgewinkelte Geometrie einnimmt. Dies konnte in der Vergangenheit unter anderem bei den gemessenen Molekülstrukturen von zum Beispiel $[ttmgpI][(I_3)I]$ und $[ttmgpBr(CuBr_2)][CuBr_4]$ bereits beobachtet werden. Dabei könnte es sich im Festkörper um eine durch Packungseffekte hervorgerufene Abweichung von der sonstigen Ausrichtung des Guanidinylliganden handeln. Vergleicht man jedoch die restlichen Strukturparameter dieses Substituenten mit den anderen, so stellt man keine weiteren Unterschiede fest.

Auf Basis dieser gewonnenen Erkenntnisse wurde im Anschluss versucht, einen synthetischen Weg zu finden, der die Substitution der Halogenido-Co-Liganden an den Cu(I)-Zentren selektiv und reproduzierbar ermöglicht.

2.6.2 Umsetzung mit chloridhaltigen Salzen

Wie zuvor gezeigt, ist es durch Austausch des Bromido-Liganden am Cu(I)-Zentrum gegen das nach dem HSAB-Prinzip härtere Chlorid möglich, Kupfer in der Oxidationsstufe +II im Komplex zu stabilisieren. Aus diesem Grund wurde versucht, chloridhaltige Salze zu verwenden um einen Halogenid-Austausch in $[ttmgp(Cu^I Br_2)_2]$ herbeizuführen. Damit der Wechsel der Oxidationsstufe der Cu-Zentren von der formalen Oxidationsstufe +I auf +II durch einen Elektronentransfer vom Metall auf den Liganden erfolgt, kamen mit MCl (M = Li, Na, K) redox-inaktive Alkalimetallchloride zum Einsatz.

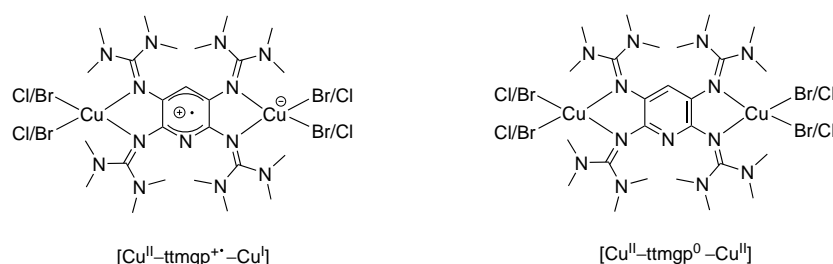


Abbildung 2.27. Mögliche Produkte der Umsetzung von $[ttmgp(Cu^I Br_2)_2]$ mit einem Überschuss Alkalichlorid MCl (M = Li, Na, K) oder einem Überschuss Tetrabutylammoniumchlorid nach erfolgreichem (partiellen) Austausch der Co-Liganden an den Kupferzentren, einhergehend mit einem dadurch herbeigeführten intramolekularen Elektronentransfer eines Elektrons (elektronische Struktur $[Cu^I-GFA^+-Cu^I]$, links) beziehungsweise zweier Elektronen (elektronische Struktur $[Cu^{II}-ttmgp^0-Cu^{II}]$, rechts).

Prinzipiell sind ausgehend von $[ttmgp(Cu^I Br_2)_2]$ mit der elektronischen Struktur $[Cu^I-ttmgp^{2+}-Cu^I]$ zwei mögliche Produkte nach einem Co-Liganden-Austausch möglich. Zum einen könnte es insgesamt zur Übertragung nur eines Elektrons von einem der beiden Cu(I)-Zentren auf den zweifach oxidierten Liganden kommen, wodurch man einen gemischtvalenten Cu(I)/Cu(II)-Komplex des Typs $[Cu^I-GFA^+-Cu^{II}]$ mit einem radikalmonokationischen Liganden erhält (Abbildung 2.27, links). Zum anderen könnten beide Cu(I)-Zentren jeweils ein Elektron auf den Liganden übertragen, wodurch man zu einem binuklearen Cu(II)-Komplex des Typs $[Cu^{II}-ttmgp^0-Cu^{II}]$ mit neutralem ttmgp-Liganden gelangen würde (Abbildung 2.27, rechts). Die Umsetzungen mit den drei Alkalichloriden wurden in einer Quarzglas-Schutzgasküvette im UV/Vis-Maßstab durchgeführt, wobei stets ein großer Überschuss an MCl (M = Li, Na, K) in Bezug auf $[ttmgp(Cu^I Br_2)_2]$ eingesetzt wurde. Einen Austausch der Co-Liganden gefolgt von einem erfolgreichen intramolekularen Elektronentransfer würde man im UV/Vis-Spektrum daran erkennen, dass die Intensität der Absorptionsbande

bei $\lambda = 524 \text{ nm}$ abnimmt oder ganz verschwindet und sich eine neue für ttmgb oder ttmgb^+ charakteristische Bande bildet.⁴³ Zusätzlich ist es nicht auszuschließen, dass man je nach Konzentration der Reaktionslösung auch die für Cu(II) charakteristische Bande der $d-d$ -Übergänge bei höheren Wellenlängen beobachten kann. Jedoch konnte bei allen durchgeführten Reaktionen keine Änderung der Absorptionsbanden beobachtet werden, was möglicherweise auch auf die Schwerlöslichkeit⁴⁴ von MCl ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) in Acetonitril zurückzuführen ist. Da der Komplex selbst in anderen Lösungsmitteln nur schwer bis gar nicht löslich ist, schied ein Wechsel auf ein anderes Lösungsmittel an dieser Stelle aus und es wurde versucht, durch Verwendung des besser löslichen Tetramethylammoniumchlorids, das ebenfalls redox-inaktiv ist, einen Austausch der Bromido-Co-Liganden herbeizuführen. Jedoch führte auch diese Strategie zu keinem Erfolg, weshalb im Folgenden versucht wurde, zunächst $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ darzustellen und ausgehend von diesem Komplex unter Verwendung von Alkyl-substituierten Ammoniumbromiden einen Co-Liganden-Austausch mit anschließendem intramolekularem Elektronentransfer zu erzwingen.

⁴³ Anhand von Untersuchungen an ttmgb -Komplexen ist bekannt, dass sich das komplexierte Monoradikalkation hinsichtlich der Absorptionen in den UV/Vis-Spektren eindeutig von neutralem oder zweifach oxidiertem Liganden in den Komplexen unterscheidet. [95,101,102]

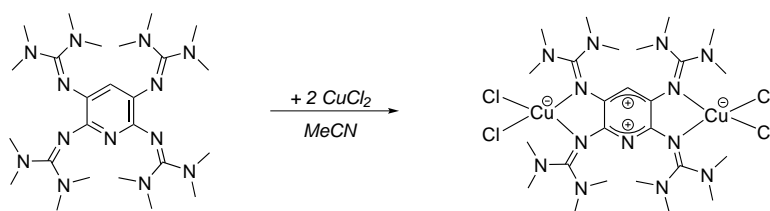
⁴⁴ In 100 g Acetonitril lösen sich bei 25 °C 0.14 g LiCl, 0.003 g NaCl und 0.024 g KCl. [152]

2.7 Cu(II)-Komplexe mit neutralem und oxidiertem ttmgp

Wie in Abschnitt 2.6 bereits gezeigt, ist es möglich, im Komplex $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ an den beiden Cu-Zentren einen Austausch der Halogenid-Co-Liganden durchzuführen, ohne dass sich der Koordinationsmodus der ttmgp-Liganden-Einheit ändert. Da es unter Verwendung von Gold(I)-Chlorid im Zuge des erfolgreichen Bromido-Chlorido-Austauschs auch zu einem Wechsel der Oxidationsstufe von Cu(I) zu Cu(II) gekommen ist, wurde zunächst versucht, den zu $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ analogen binuklearen Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ unter Einsatz von CuCl_2 herzustellen. Auf die durchgeführten Komplexsynthesen und die Untersuchung der Eigenschaften der erhaltenen Komplexe soll nun im Folgenden eingegangen werden.

2.7.1 Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$

Die in Schema 2.19 gezeigte Umsetzung von ttmgp mit CuCl_2 wurde wie die Synthese des Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ unter identischen Reaktionsbedingungen in Acetonitril durchgeführt. Zu Beginn der Reaktion kommt es auch hier unmittelbar zu einer roten Verfärbung der Reaktionslösung, die mit zunehmender Reaktionszeit rasch dunkler wird. Die rote Färbung deutet in diesem Fall ebenfalls daraufhin, dass ttmgp zunächst zu ttmgp^{2+} oxidiert und Kupfer in Folge dessen gleichzeitig von Cu(II) zu Cu(I) reduziert wird. Durch anschließende Koordination der gebildeten $[\text{CuCl}_2]^-$ -Anionen unter Ausbildung des Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)_2]$ kommt es dann zu der dunklen Verfärbung der Reaktionslösung.



Schema 2.19. Umsetzung von ttmgp mit zwei Äquivalenten CuCl_2 in Acetonitril.

Für die Bildung von $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)_2]$ spricht auch das direkt aus der Reaktionslösung aufgenommene qualitative UV/Vis-Spektrum in Abbildung 2.28. Dieses zeigt drei Absorptionsbanden bei $\lambda = 513, 369$ und 266 nm (Schulter), die eindeutig dem im Komplex vorliegenden ttmgp^{2+} zugeordnet werden können. Die beobachteten Banden und die Tatsache, dass bei höheren Wellenlängen keine Absorptionsbande zu finden ist, die den $d-d$ -Übergängen von Cu(II) zugeordnet werden können, sind ein eindeutiges Indiz dafür, dass der in Acetonitril vorliegende Komplex als $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ beschrieben werden muss. Mittels Massenspektrometrie (ESI^+) konnte durch Nachweis kationischer Komplexfragmente⁴⁵ gezeigt werden, dass in der Reaktionslösung tatsächlich der Komplex und nicht das ionenseparierte Salz bestehend aus ttmgp^{2+} -Kation und zwei $[\text{CuCl}_2]^-$ -Anionen vorliegt.

Die Beschreibung von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ als diamagnetischer, binuklearer Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ in polaren Medien wird ebenfalls durch die in Abbildung 2.29 dargestellten

⁴⁵ Bei denen aus der Acetonitril-Reaktionslösung im ESI^+ -Spektrum nachgewiesenen Komplexfragmenten handelt es sich unter anderem um das Chlorid abgespaltene Fragment $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)(\text{CuCl})]^+$ ($m/z = 764.10$) und um das $[\text{CuCl}_2]^-$ abgespaltene Fragment $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)]^+$ ($m/z = 666.18$).

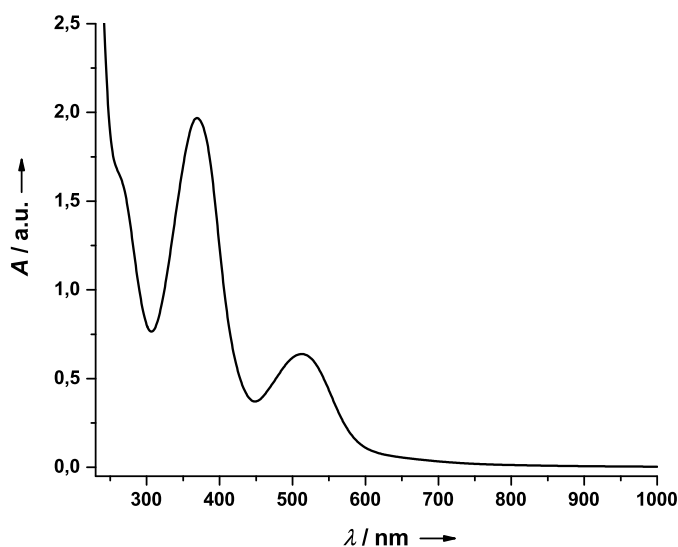


Abbildung 2.28. Qualitatives UV/Vis-Spektrum der Acetonitril-Reaktionslösung direkt nach der Umsetzung von ttmgp mit zwei Äquivalenten CuCl_2 . Das Spektrum zeigt drei Absorptionsbanden bei $\lambda = 513, 369$ und 266 nm (Schulter), die eindeutig für das Vorliegen von ttmgp^{2+} sprechen.

temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in DMSO-d_6 gestützt. Bei 30°C ist lediglich ein sehr breites Signal im Bereich $\delta = 4\text{--}5$ ppm zu sehen. Wird die Temperatur jedoch in 10°C -Schritten erhöht, beobachtet man eine schrittweise Verschiebung dieses Signals ins Hochfeld. Ab 50°C erkennt man zusätzlich noch ein schwaches Singulett bei $\delta = 5.7$ ppm, dass mit steigender Temperatur allerdings keine Verschiebung erfährt. Bei 90°C erhält man ein für einen diamagnetischen Komplex typisches Spektrum mit zwei Singulettis bei $\delta = 5.7$ und 3.2 ppm. Ersteres kann dem Proton der oxidierten ttmgp-Einheit und letzteres den 48 Methylprotonen der GuanidinyI-Substituenten zugeordnet werden. Anhand der chemischen Verschiebungen der beiden Signale, können die aus den massenspektrometrischen Untersuchungen gezogene Schlüsse, dass es sich um

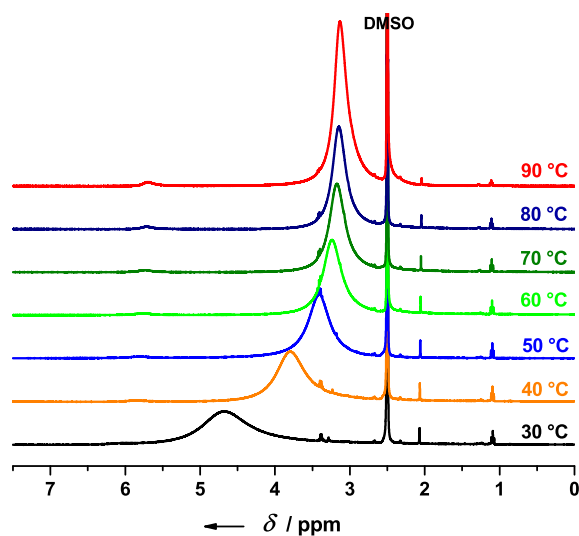


Abbildung 2.29. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600.13 MHz) in DMSO-d_6 in einem Temperaturbereich von 30 bis 90°C .

Tabelle 2.7. Vergleich ausgewählter, experimentell ermittelter Bindungslängen (in Å) und Diederwinkel (in °) für ttmgp^[73] [ttmgp(Cu^IBr₂)₂] und [ttmgp(Cu^{II}Cl₂)₂]. Die Nummerierung der Atome bezieht sich auf die in Abbildung 2.30 dargestellte Molekülstruktur.

Parameter	ttmgp	[ttmgp(Cu ^I Br ₂) ₂]	[ttmgp(Cu ^{II} Cl ₂) ₂]
N4–C9, N1–C4	1.299(1), 1.288(1)	1.392(4), 1.369(3)	1.346(4), 1.343(4)
N5–C9, N6–C9	1.3373(1), 1.390(1)	1.336(4), 1.327(4)	1.339(5), 1.398(4)
N4–C2, N1–C1	1.401(1), 1.404(1)	1.329(3), 1.340(3)	1.392(4), 1.398(4)
C1–C2	1.412(1)	1.481(4)	1.418(5)
C2–C3'/N7' ^a	1.371(1)	1.363(4)	1.361(4)
C1–N7/C3 ^b	1.367(1)	1.360(3)	1.360(4)
Cu1–N1, Cu1–N4	-	2.086(2), 2.067(2)	2.001(3), 1.962(3)
Cu1–X1, Cu1–X2 ^b	-	2.400(6), 2.429(7)	2.279(1), 2.231(1)
∠ (CuX ₂ , CuN ₂)	-	65	51

^a C3 und N7 innerhalb des Pyridinrings sind im RSA-Experiment ununterscheidbar.

^b X1/X2 = Br1/Br2 für [ttmgp(Cu^IBr₂)₂] oder Cl1/Cl2 für [ttmgp(Cu^{II}Cl₂)₂].

den Komplex [ttmgp(Cu^ICl₂)₂] und nicht um das Salz [ttmgp][CuCl₂]₂ handelt, bestätigt werden. Wie bereits beim [ttmgp(Cu^IBr₂)₂]-Komplex in Abschnitt 2.4.2 diskutiert, fällt auch in diesem Fall die chemische Verschiebung der beiden Signale viel größer aus, als man es für den zweifach oxidierten Liganden ohne Koordination der beiden [CuCl₂]⁻-Einheiten erwarten würde. Beim Abkühlen der NMR-Lösung findet wieder eine vollständige, reversible Verschiebung und eine Verbreiterung der Signale statt. Die sehr breiten Signale bei Raumtemperatur können möglicherweise durch die Anwesenheit eines kleinen Anteiles des paramagnetischen Komplexes des Typs [Cu^{II}-ttmgp⁰-Cu^{II}] erklärt werden, der bei niedrigeren Temperaturen durch einen sehr schnellen intramolekularen Elektronentransfer gebildet werden kann und dementsprechend das Auftreten von scharfen Signalen verhindert und ebenfalls eine Verschiebung dieser herbeiführt. Die Annahme, dass die Anwesenheit eines paramagnetischen Cu(II)-Komplexes dafür verantwortlich ist und damit zwei verschiedene elektronische Strukturen des Komplexes eine Rolle spielen, konnte im Folgenden durch Untersuchungen des Komplexes im Festkörper bekräftigt werden.

Untersuchungen des kristallinen Materials

Durch Überschichten der Acetonitril-Reaktionslösung mit Diethylether und Lagerung bei -20 °C konnten über Nacht für die Röntgenstrukturanalyse dunkelgrün gefärbte Kristalle erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur des Komplexes im Festkörper, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.30 dargestellt. Jedoch handelt es sich bei der gelösten Molekülstruktur nicht um den diamagnetischen Cu(I)-Komplex [ttmgp(Cu^ICl₂)₂], der durch die elektronische Struktur [Cu^I-ttmgp²⁺-Cu^I] beschrieben werden kann, sondern um den paramagnetischen Cu(II)-Komplex [ttmgp(Cu^{II}Cl₂)₂] mit der elektronischen Struktur [Cu^{II}-ttmgp⁰-Cu^{II}]. Die vorgefundenen Bindungsparameter sprechen eindeutig für einen im Komplex vorliegenden nicht oxidierten ttmgp-Liganden, der an zwei neutrale CuCl₂-Fragmente koordiniert. Im Laufe der Kristallisation muss es dementsprechend innerhalb des Komplexes zu einem intramolekularen Elektronentransfer von den Cu^I-Zentren auf ttmgp²⁺ gekommen sein, ein erster Hinweis darauf, dass [Cu^{II}-ttmgp⁰-Cu^{II}] der elektronische Grundzustand des Komplexes ist. In Tabelle 2.7 sind zum direkten Vergleich die wichtigsten Strukturparameter des neutralen, nicht komplexierten ttmgp-Liganden, die des in Abschnitt 2.4.2 diskutierten Cu(I)-Komplexes [ttmgp(Cu^IBr₂)₂] mit zweifach oxidiertem ttmgp-Liganden und die des in Abbildung 2.30 gezeigten Komplexes [ttmgp(Cu^{II}Cl₂)₂] aufgeführt.

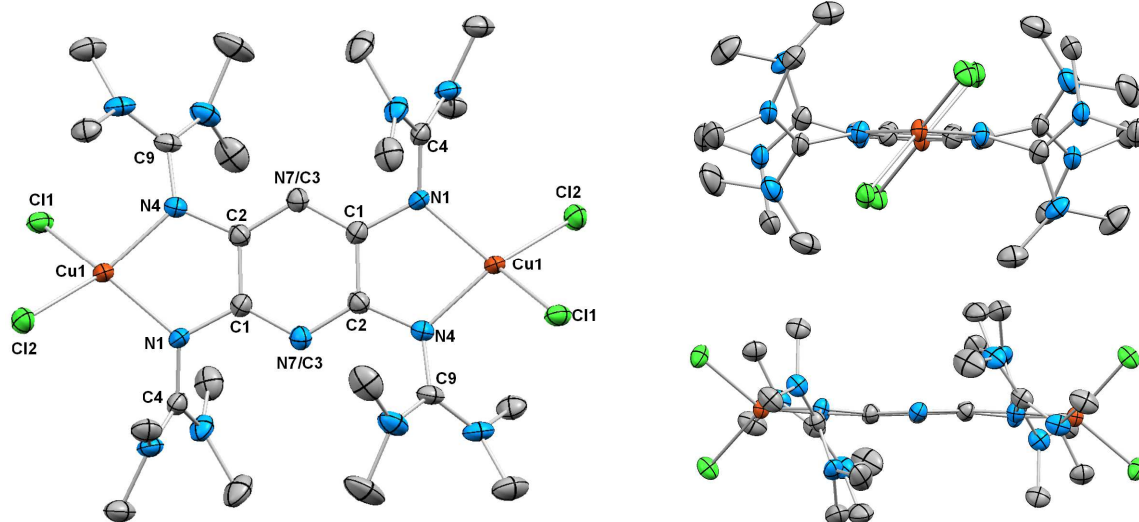


Abbildung 2.30. Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ im Kristall. Die Kristallisation erfolgte aus einer gesättigten Acetonitrillösung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1–Cl1 2.279(1), Cu1–Cl2 2.231(1), Cu1–N1 2.001(3), Cu1–N4 1.962(3), N1–C1 1.398(4), N1–C4 1.343(4), N2–C4 1.343(5), N4–C2 1.392(4), N4–C9 1.346(4), N5–C9 1.339(5), N6–C9 1.356(5), C1–C2 1.418(5), N7/C3–C1 1.360(4), N7'/C3'–C2 1.361(4), Cl1–Cu1–Cl2 100.2(3), N1–Cu1–N4 83.3(1), (CuCl₂,CuN₂) 51.6(1).

Auf den ersten Blick erkennt man, dass sich die Bindungslängen innerhalb des Liganden im Komplex $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ nicht von denen des neutralen Liganden unterscheidet. Eine Aufweitung der beiden C1–C2-Bindungen, die wie in $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$ für das Vorliegen von ttmgp^{2+} sprechen würde, ist nicht zu beobachten. Folglich beobachtet man für $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ zwar eine durch die Koordination von CuCl_2 hervorgerufene Verlängerung der N=C-Iminbindungen (Bindungen N1–C4 und N4–C9) um durchschnittlich etwa 0.05 Å im Vergleich zu ttmgp . Jedoch fällt diese Verlängerung aufgrund der nicht eingetretenen Oxidation des Liganden im Komplex nicht so stark aus wie in $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$, in dem durch gleichzeitige Oxidation und Koordination diese Bindungen im Durchschnitt um etwa 0.09 Å aufgeweitet sind. Ebenfalls beobachtet man keine vorliegende Verkürzung der N1–C1- und N4–C2-Bindungen, die für eine Oxidation sprechen würden. Der Diederwinkel $\angle(\text{CuCl}_2, \text{CuN}_2)$ beträgt 51° und ist damit um 14° kleiner als im $[\text{ttmgp}(\text{CuBr}_2)_2]$ -Komplex, in dem Cu(I)-Zentren vorliegen. Anhand der erhaltenen Kristalle und der diskutierten Strukturparameter ist die elektronische Struktur im Festkörper des synthetisierten Komplexes als $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ und nicht als $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ zu beschreiben. Auf den ersten Blick weicht der Diederwinkel von 51° stark von 0° ab, die man für eine ideale quadratisch-planare Koordination von Cu(II) erwarten würde. Allerdings beobachtet man solch starke Abweichungen von der erwarteten quadratisch-planaren Koordination vor allem in der Natur in Cu(II)-Komplexen innerhalb von Proteinen, wie zum Beispiel in Typ I Kupferzentren (T1Cu) in blauen Kupferproteinen,^[153] und in Cu(II)-Salen-Komplexen.^[154,155] Es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass große Cu(II)-Diederwinkel einen schnellen Wechsel von Cu(II) zu Cu(I) ermöglichen und somit direkt die Übertragung von Elektronen in einer Vielzahl von Kupfer-basierten Elektronenübertragungsprozessen erleichtern.^[107] Abbildung 2.31 zeigt zusätzlich die erhaltene Molekülstruktur inklusive ausgewählter Bindungslängen und -winkel der aus einer gesättigten Dichlormethanolösung gewachsenen Kristalle. Die Struktur beinhaltet zwei unabhängige Moleküle des Cu^{II}-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$, die sich hinsichtlich Bindungslängen und -winkel, sowie signifikant im Diederwinkel am Cu-Zentrum unterscheiden. Wie bei der erhaltenen Struktur aus der gesättigten Acetonitrillösung liegt auch hier der Ligand jeweils in neutraler Form mit zwei koordinierten neutralen CuCl_2 -Molekülen. Die Diederwinkel $\angle(\text{CuCl}_2, \text{CuN}_2)$ betragen 51° und 38° und spre-

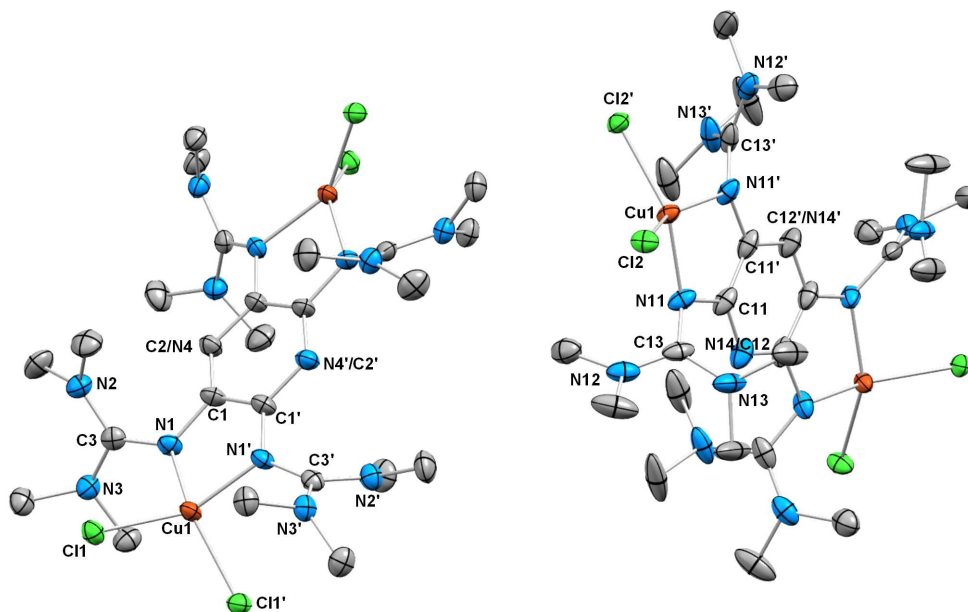


Abbildung 2.31. Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ im Kristall. Die Kristallisation erfolgte aus einer gesättigten Dichlormethanolösung. Die Kristallstruktur enthält zwei unabhängige Moleküle $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$, die sich hinsichtlich Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel unterscheiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sowie co-kristallisierte Dichlormethan-Moleküle nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1–Cl1 2.279(1), Cu1–Cl2 2.231(1), Cu1–N1 2.001(3), Cu1–N4 1.962(3), N1–C1 1.398(4), N1–C4 1.343(4), N2–C4 1.343(5), N4–C2 1.392(4), N4–C9 1.346(4), N5–C9 1.339(5), N6–C9 1.356(5), C1–C2 1.418(5), C1–N7/C3 1.360(4), C2–N7'/C3' 1.361(4); Cl1–Cu1–Cl2 100.2(3), N1–Cu1–N4 83.3(1), (CuCl₂,CuN₂) 51.6(1).

chen für das Vorliegen von Cu^{II} -Zentren. Auch bei dieser vorliegenden Struktur muss somit die Beschreibung der elektronische Struktur als $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{--ttmgp}^0\text{--Cu}^{\text{II}}]$ erfolgen.

Durch den Wechsel von CuBr_2 auf CuCl_2 ist es damit gelungen, durch sorgfältige Wahl der Co-Liganden die elektronische Umgebung an den Kupferzentren so zu beeinflussen, dass der erste binukleare Cu(II)-Halogenid-Komplex mit neutraler GFA-Einheit erhalten werden konnte. Eine Stabilisierung von Cu(II)-Komplexen mit neutralem GFA-Liganden konnte bisher nur mit den nach dem HSAB-Prinzip härteren Acetato- oder Nitratoliganden erreicht werden.^[101,102]

Neben der Kristallstrukturanalyse konnte in anschließenden SQUID-Messungen⁴⁶ der kristallinen Probe⁴⁷ ebenfalls die Existenz ungepaarter Elektronen und damit indirekt das Vorliegen von Cu(II)-Zentren in $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ nachgewiesen werden. Der Verlauf der daraus ermittelten χT vs. T -Kurve inklusive dem dazugehörigen Fit ist in Abbildung 2.32 zu sehen. Für die Anpassung der Fitkurve an den gemessenen Datensatz wurde Gleichung 2.4 verwendet.^[156]

$$\chi T = \frac{2N\beta^2 g_{mag}^2}{k} \left[3 + \exp\left(\frac{-J}{kT}\right) \right]^{-1} (1 - \rho) + \frac{N\beta^2 g_{mag}^2}{2k} \rho + TIP \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 enthält als Fit-Parameter den Zeeman-Faktor g_{mag} , die magnetische Kopplungskonstante J , die ein Maß für den energetischen Abstand zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand ist, ρ steht

⁴⁶ SQUID steht für (engl.) „Superconducting Quantum Interference Device“ und erlaubt die Messung kleiner magnetischer Flüsse.

⁴⁷ Die kristalline Probe des gemessenen Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ lag elementaranalysenrein vor, sodass keine co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle bei der Auswertung berücksichtigt werden mussten. Die für $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ berechneten Werte (in %) betragen C: 37.50, H: 6.17, N: 22.74; die experimentell ermittelten Werte (in %) wurden zu C: 37.49, H: 5.85, N: 23.22 bestimmt.

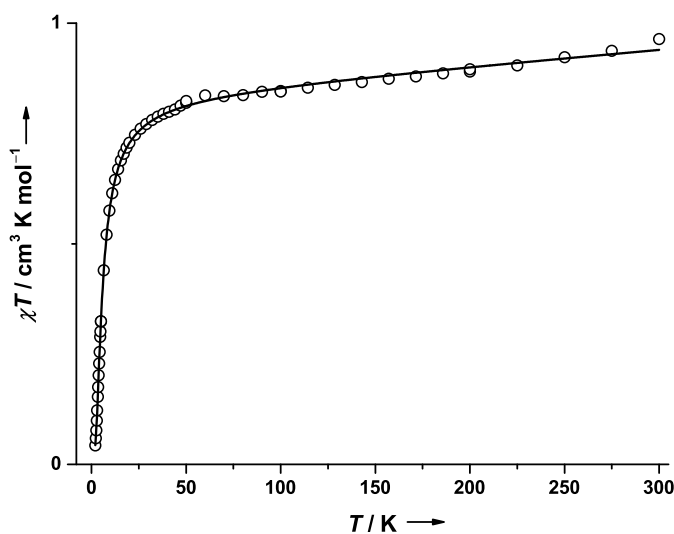


Abbildung 2.32. Temperaturabhängigkeit von χT (o) und der nach Gleichung 2.4 erhaltene Fit (-).

für den Anteil an nicht-koppelnden, paramagnetischen Verunreinigungen und der TIP -Term berücksichtigt einen zusätzlichen temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Aus der Fit-Kurve in Abbildung 2.32 und Gleichung 2.4 kann $g_{mag} = 2.11$, $J = -7.2 \text{ cm}^{-1}$, $\rho = 0.029$ und $TIP = 3.6 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt werden. Wie man anhand des Verlaufs der $\chi T - T$ -Kurve und der magnetischen Kopplungskonstante J erkennen kann, tritt im Festkörper eine durch den neutralen, verbrückenden ttmgp-Liganden sehr schwach ausgeprägte anti-ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Kupfer-Spinzentren auf. Vergleiche mit anderen bekannten binuklearen Cu(II)-Komplexen, in den die Kupferzentren ebenfalls über einen neutralen GFA-Liganden miteinander verbrückt sind, zeigen, dass die Größe der experimentell ermittelten Kopplungen mit diesen in Einklang ist.^[21]

Unter Berücksichtigung der bisher diskutierten experimentellen Ergebnisse lässt sich zusammenfassend sagen, dass sich die elektronischen Strukturen des Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Acetonitrillösung und im Festkörper erheblich voneinander unterscheiden. Während die Beschreibung der elektronischen Struktur in Acetonitrillösung als $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ erfolgen muss, wird die elektronische Struktur im Festkörper am besten durch $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ beschrieben. Mit der Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ ist es damit erstmals gelungen, einen Cu-GFA-Komplex in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen zugänglich zu machen. Ziel war es nun, dieses Phänomen der Valenztautomerie im Folgenden näher zu untersuchen, vor allem hinsichtlich der reversiblen Überführung der beiden Valenztautomere ineinander innerhalb eines Mediums durch einen externen Stimulus.⁴⁸

⁴⁸ Wie eingangs in der Einleitung erwähnt, kann es sich bei diesem Stimulus zum Beispiel um eine Änderung der Temperatur, des Drucks oder um eine Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge handeln.

Der Einfluss des Lösungsmittels

Hierzu wurden zunächst weitere UV/Vis-Messungen bei Raumtemperatur unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel durchgeführt. Löst man die grünen $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ -Kristalle in Acetonitril, so geht der Komplex wieder mit roter Farbe in Lösung. Gleiches gilt für die Verwendung von Dimethylsulfoxid. Auch hier stellt sich sofort nach Zugabe der Kristalle eine intensive Rotfärbung ein. Löst man die Kristalle allerdings in Dichlormethan, resultiert eine intensiv grün gefärbte Lösung. Die drei verwendeten Lösungsmitteln unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Polarität und damit direkt verknüpft in ihren relativen Permittivitäten ϵ_r . Acetonitril ($\epsilon_r = 37$) und Dimethylsulfoxid ($\epsilon_r = 47$) sind im Gegensatz zu Dichlormethan ($\epsilon_r = 9$) stark polare Lösungsmittel, während letzteres ein vergleichsweise unpolares Lösungsmittel darstellt, sodass die Polarität des verwendeten Lösungsmittels die vorliegende elektronische Struktur des Komplexes in Lösung bestimmt. Der beobachtete Farbunterschied zeigt sich auch in den jeweiligen UV/Vis-Spektren.

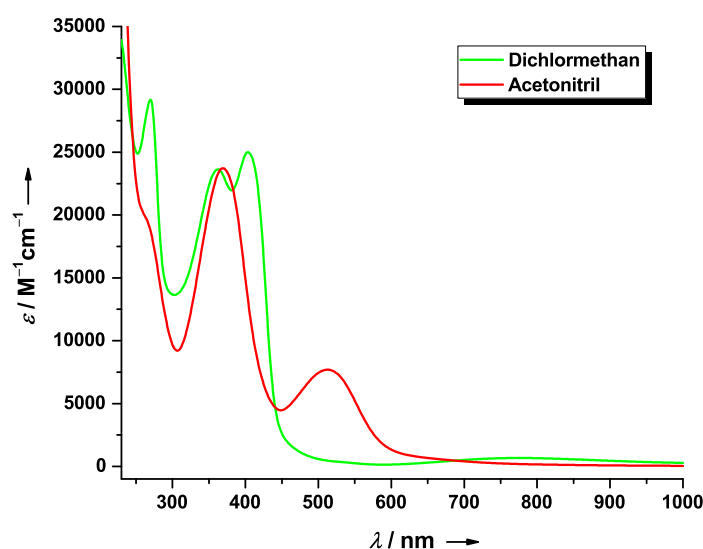


Abbildung 2.33. UV/Vis-Spektren der grünen $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ -Kristalle in Dichlormethan ($7.0 \cdot 10^{-5}$ M) und in Acetonitril ($c = 8.3 \cdot 10^{-5}$ M) bei Raumtemperatur.

In Abbildung 2.33 sind zum direkten Vergleich die beiden UV/Vis-Spektren in Acetonitril und Dichlormethan dargestellt. Das Spektrum einer $7.0 \cdot 10^{-5}$ M Lösung in Dichlormethan zeigt intensive ttmgp-zentrierte Absorptionsbanden bei $\lambda = 404$, 361 und 269 nm und eine schwach ausgeprägte Bande bei $\lambda = 779$ nm. Diese kann aufgrund des kleinen Extinktionskoeffizienten entweder den $d-d$ -Übergang der Cu(II)-Zentren zugeordnet werden oder aber es handelt sich dabei um eine verbotene CT-Bande. Form und Lage der Absorptionsbanden ähneln denen des neutralen ttmgp-Liganden in Dichlormethan.⁴⁹ Allerdings findet man eine leichte Verschiebung der Banden, die auf die Koordination der beiden neutralen CuCl_2 -Einheiten zurückzuführen ist, was in Einklang mit bereits publizierten Cu(I)- und Cu(II)-Komplexen von neutralen GFA-Liganden ist.^[21,100,101] Damit spricht alles dafür das in Dichlormethan-Lösung der Komplex als neutraler, binuklearer Cu(II)-Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ vorliegt. In völligem Kontrast dazu steht das in Acetonitril ($c = 8.3 \cdot 10^{-5}$ M) aufgenommene UV/Vis-Spektrum der Kristalle. Diese zeigt wie das direkt aus der Reaktionslösung gemessene Spektrum (vgl. Abbildung 2.28) zwei intensive Absorptionsbanden bei $\lambda = 513$ und 369 nm und eine Schulter bei $\lambda = 266$ nm und spricht aufgrund der beobachteten Absorptionsbanden, wie bei dem Spektrum der Reaktionslösung bereits diskutiert, eindeutig für das Vorliegen von

⁴⁹ In Dichlormethan zeigt ttmgp intensive Banden bei 363, 331 und 247 (Schulter) nm.

ttmgp^{2+} und zwei koordinierten $[\text{CuCl}_2]^-$ -Einheiten. Somit liegt in Acetonitrillösung $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ als neutraler, binuklearer Cu(I)-Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}-\text{ttmgp}^{2+}-\text{Cu}^{\text{I}}]$ vor.

Der Einfluss der Ionenstärke

Da die Polarität des verwendeten Lösungsmittels eine sehr große Rolle dabei spielt, welches der beiden Valenztautomere von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Lösung vorliegt, wurde anschließend versucht, durch Zugabe eines inerten Salzes zu einer Dichlormethan-Lösung des Komplexes die Ionenstärke und damit verbunden die Polarität des Mediums gezielt zu erhöhen. Durch diese Erhöhung sollte es möglich sein, das in Dichlormethan vorliegende Cu(II)-Valenztautomer über einen intramolekularen Elektronentransfers in das Cu(I)-Valenztautomer zu überführen. Die Ionenstärke I_c einer Lösung berechnet sich gemäß Formel 2.5 über die Stoffmengenkonzentration c_i und der entsprechenden Ladung z_i der gelösten Ionensorte i .

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.5)$$

Da es sich bei dem verwendeten Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat⁵⁰ ($[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$) um ein Salz handelt, das vollständig in das einwertige Kation $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+$ und das einwertige Anion $[\text{PF}_6]^-$ dissoziiert, ist die Ionenstärke in diesem Fall gleichzusetzen mit der Konzentration von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in Lösung.

Um den Einfluss der Ionenstärke untersuchen zu können, wurde in einer Quarzglas-Schutzgasküvette 2.5 mL einer $3.10 \cdot 10^{-5}$ M Lösung des Komplexes in Dichlormethan vorgelegt und mit einer Mikroliterspritze schrittweise eine 0.10 M Lösung von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in Dichlormethan hinzugegeben, wobei die Absorptionsänderungen mittels UV/Vis-Messungen verfolgt wurden. In Abbildung 2.34 sind die nach Salzzugabe erhal-

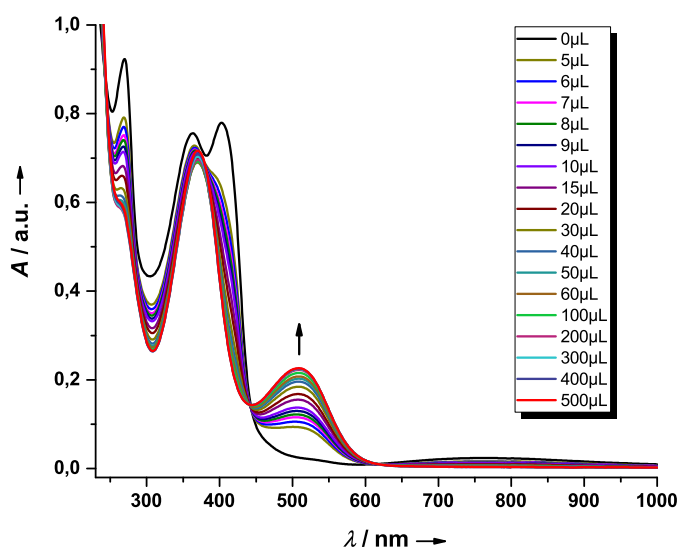


Abbildung 2.34. UV/Vis-Spektren des Titrationsexperimentes. Hierzu wurde eine $3.10 \cdot 10^{-5}$ M Lösung des Komplexes in Dichlormethan in einer Quarzglas-Schutzgasküvette vorgelegt und im Mikroliterbereich eine 0.10 M Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in Dichlormethan hinzugegeben. Der Pfeil bei $\lambda = 513$ nm soll die Zunahme der Absorptionsbande im Zuge der Salzzugabe andeuten.

⁵⁰ Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat findet unter anderem Anwendung als inertes Leitsalz in cyclovoltammetrischen (CV) Messungen. Anhand zahlreicher im Arbeitskreis *Himmel* durchgeführter CV-Messungen unter Verwendung von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ kann eine Reaktion mit dem $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplex definitiv ausgeschlossen werden.

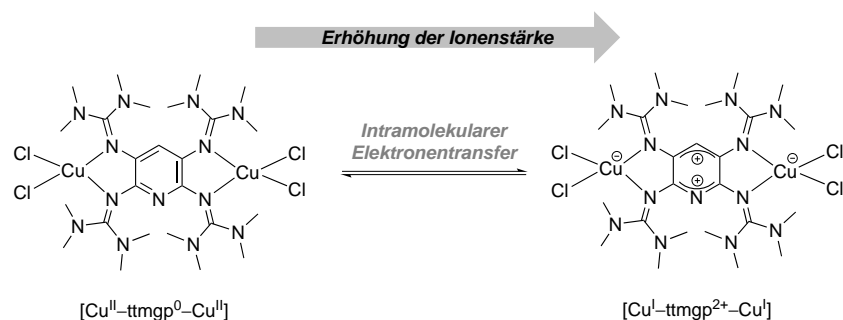


Abbildung 2.35. Durch Zugabe der $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung wird die Ionenstärke I_c der Dichlormethan-Lösung erhöht, sodass es ausgehend vom zu Beginn in Lösung vorliegenden Cu(II)-Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ zu einem simultanen intramolekularen Elektronentransfer von zwei Elektronen vom neutralen ttmgp-Liganden auf die beiden Cu(II)-Zentren kommt unter Bildung des Cu(I)-Valenztautomers $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ kommt.

tenen UV/Vis-Spektren dieses Titrationsexperiments dargestellt.⁵¹ Direkt nach Zugabe von 5 μL der 0.10 M Lösung von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$, was zu einer Ionenstärke $I_c = 2.01 \cdot 10^{-4}$ M führt, wächst bei $\lambda = 513$ nm eine neue Absorptionsbande heran, die zweifelsfrei auf die zweifache Oxidation des Liganden $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ zurückgeführt werden kann. Damit einhergehend kann man einen Rückgang der Absorptionsbanden bei $\lambda = 404$ und 361 nm beobachten unter gleichzeitiger Änderung der Bandenform, wobei die Bande bei $\lambda = 404$ nm nur noch als Schulter zu erkennen ist und die Bande bei $\lambda = 361$ nm zu etwas höherer Wellenlänge verschoben wird. Ebenso beobachtet man eine Intensitätsabnahme der schwach ausgeprägten Absorptionsbande bei $\lambda = 770$ nm. Wird die Ionenstärke der Dichlormethan-Lösung durch Salzzugabe weiter erhöht, setzt sich der eben beschriebene Trend fort. Ab einer Zugabe von insgesamt 200 μL $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung ($I_c = 7.41 \cdot 10^{-3}$ M) kann man keine Änderungen in Abhängigkeit der Ionenstärke der Lösung hinsichtlich Intensitäten oder Lage der Absorptionsbanden mehr feststellen. Das resultierende UV/Vis-Spektrum zeigt, wie in Acetonitril, die drei für das Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ charakteristische Absorptionsbanden. Dies wird auch durch die mit dem bloßen Auge festzustellende Farbänderung von hellgrün nach intensiv rot unterstützt. Somit konnte gezeigt werden, dass der in Dichlormethan vorliegende $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ durch Erhöhung der Ionenstärke der Dichlormethan-Lösung in das Cu(I)-Valenztautomer mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ überführt werden kann. Durch die schrittweise Zugabe von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ konnte die Umgebung so verändert werden, dass mit zunehmender Polarität der Lösung der Anteil an $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ ebenfalls schrittweise zugenommen hat und sich das in Abbildung 2.35 gezeigte Gleichgewicht zwischen beiden Valenztautomeren auf die rechte Seite verschiebt.

Der in den Spektren auftretende isosbestische Punkt bei $\lambda = 441$ nm ist ein klares Indiz dafür, dass zu jedem Zeitpunkt der UV/Vis-Messungen insgesamt nur zwei Komplex-Spezies in Lösung nebeneinander vorliegen. Damit kann es sich beim Übergang vom Cu(II)-Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ in das Cu(I)-Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ nur um einen simultanen intramolekularen Elektronentransfer von zwei Elektronen vom neutralen Liganden auf die beiden Cu(II)-Zentren handeln, wobei jedes dieser Zentren jeweils ein Elektron unter Bildung von Cu(I) aufnimmt. Würde es sich um einen schrittweisen intramolekularen Elek-

⁵¹ Um die jeweiligen Spektren direkt miteinander vergleichen und in einem Graphen darstellen zu können, wurde jede Messung auf die reale Konzentration korrigiert, da sich durch Zugabe der Salz-Lösung automatisch das Gesamtvolumen in der Schutzgasküvette erhöht. Die damit einhergehende Konzentrationsänderung fällt vor allem im Laufe der Messung nach Zugabe von größeren Mengen ins Gewicht. Als Beispiel hierfür sei die Messung nach Zugabe von insgesamt 100 μL Salzlösung angeführt. Das Gesamtvolumen der Lösung beträgt nach Zugabe 2.6 mL, wodurch sich die Anfangskonzentration des Komplexes in Lösung um den Faktor 1.04 von $c_0 = 3.10 \cdot 10^{-5}$ M auf $c_{\text{real}} = 2.98 \cdot 10^{-5}$ M verringert. Daher müssen die gemessenen Absorptionswerte unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes ($A = \epsilon cd$) mit 1.04 multipliziert werden um einen späteren Vergleich vornehmen zu können.

tronentransfer handeln, käme es zur intermediären Bildung eines gemischtvalenten Cu(I)/Cu(II)-Komplexes mit einem radikal-monokationischen ttmgp-Liganden, dessen elektronische Struktur durch $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{\text{+}}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ beschrieben werden muss. Sowohl die eindeutige Zuordnung der Signale zu entweder $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ oder $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)_2]$, als auch das Vorliegen eines isosbestischen Punktes sprechen gegen die Bildung eines solchen dritten Komplexes als Intermediat.

Mit der Methode der Peakentfaltung wurde im Anschluss das in Lösung vorliegende Verhältnis der beiden Valenztautomere in Abhängigkeit von der Ionenstärke I_c berechnen. Zur Entfaltung der UV/Vis-Spektren wurden die in Abbildung 2.36 links dargestellten auf 1.0 normierten Spektren bei $I_c = 0$ und $I_c = 1.67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (entspricht einer Zugabe von 500 μL der 0.10 M Lösung) als Reinspektren verwendet und für jede Ionenstärke das jeweilige experimentelle UV/Vis-Spektrum als eine Linearkombination dieser beiden dargestellt. Das daraus ermittelte Verhältnis der beiden Valenztautomere in Abhängigkeit der Ionenstärke I_c der Lösung ist in Abbildung 2.36 (rechts) zu sehen. Anhand der schnellen Abnahme von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ innerhalb eines kleinen Ionenstärkefensters lässt sich gut erkennen, wie sensitiv die Lösung auf minimale Änderungen der Ionenstärke I_c und damit verbunden eine minimale Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels reagiert. Bereits bei einer Ionenstärke von $I_c = 3.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ liegen die beiden Valenztautomere $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ im Verhältnis 1:1 vor.

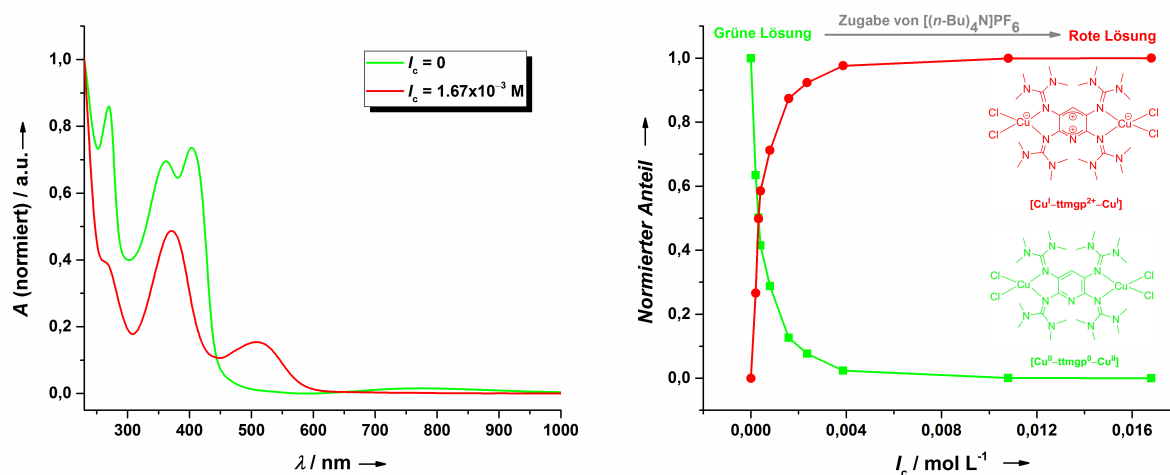


Abbildung 2.36. Im linken Spektrum sind die zur Entfaltung der experimentellen UV/Vis-Spektren verwendeten auf 1 normierten Reinspektren bei $I_c = 0$ und $I_c = 1.67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dargestellt und im rechten Graphen ist das aus der Peakentfaltung berechnete normierte Verhältnis der beiden Valenztautomere in Abhängigkeit von der Ionenstärke I_c aufgetragen.

Durch dieses Experiment ist es erstmalig gelungen, die beiden Valenztautomere des $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes innerhalb eines Mediums in Form eines von Ionenstärke beziehungsweise von der Polarität der Lösung abhängigen Gleichgewichts zugänglich zu machen. Ein Nachteil ist, dass die Reversibilität des Gleichgewichts experimentell schwer realisierbar ist. Dies liegt jedoch nicht daran, dass der intramolekulare Elektronentransfer ausgehend von Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ gehemmt ist, sondern viel mehr daran, dass sich das Ausfällen des hinzugegebenen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphats schwierig gestaltet und somit die Ionenstärke der Lösung nicht wieder gesenkt werden kann. Durch starkes Verdünnen mit Dichlormethan, wodurch die Ionenstärke der Lösung wieder abnimmt, konnte im UV/Vis-Spektrum eine leichte Zunahme der Absorptionsbanden des Valenztautomers $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ wieder festgestellt werden. Bei weiterer Dichlormethan-Zugabe wurde die Konzentration der Komplex-Lösung zu gering, um weitere UV/Vis-Spektren aufnehmen zu können. Wie bereits erwähnt, ist es möglich, Valenztautomere von Übergangsmetallkomplexen in Lösung durch einen äußeren Stimulus in Form von einer Temperaturänderung reversibel

ineinander zu überführen. Ein in Lösung temperaturabhängiges Gleichgewicht beider Valenztautomere, das zudem noch reversibel ist, wäre gerade in Hinblick auf mögliche Anwendungen von Vorteil. Daher wurden sowohl in Acetonitril, als auch in Dichlormethan temperaturabhängige UV/Vis-Spektren in einer Quarzglas-Schutzgasküvette aufgenommen. Jedoch zeigten diese in beiden Lösungsmitteln kein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen beiden Valenztautomeren.

Temperaturabhängige Valenztautomerie in Aceton

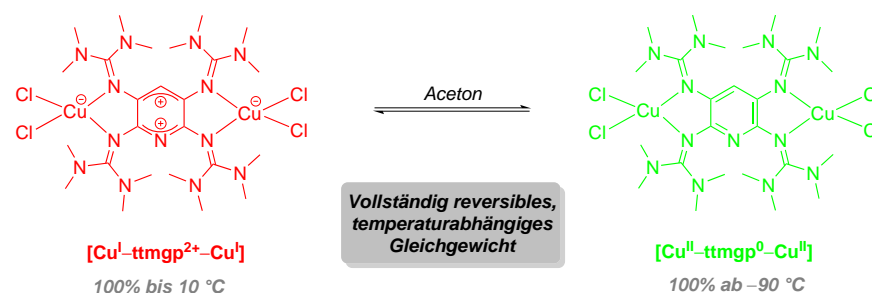


Abbildung 2.37. Reversibles, temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den beiden Valenztautomeren $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ in Aceton. Bei Temperaturen oberhalb 10°C liegt das Gleichgewicht komplett auf der Seite von $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Dazwischen stellt sich ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht ein, bis ab -90°C $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ zu 100 % vorliegt.

Daher wurde im Folgenden nach einem Lösungsmittel gesucht, dass es erlaubt in einem gewissen Temperaturbereich beide Valenztautomere in einem Gleichgewicht zu stabilisieren. Da bei den UV/Vis-Messungen in Acetonitril bei Raumtemperatur ausschließlich das Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ vorliegt, während in Dichlormethan nur das Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ zu beobachten ist, wurden verschiedene Lö-

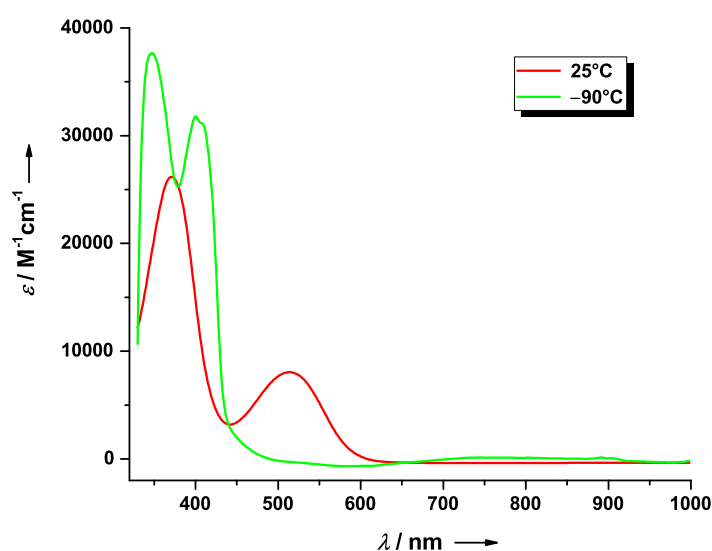


Abbildung 2.38. UV/Vis-Spektren einer $2.1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung des $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2\text{-Cu}]$ -Komplexes in Aceton bei 25°C (rotes Spektrum) und bei -90°C (grünes Spektrum), aufgenommen in einer Quarzglas-Schutzgasküvette. Bei 25°C ist die Lösung schwach rot gefärbt und es liegt ausschließlich das Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ vor, während die Lösung bei -90°C eine gelblich-grüne Färbung aufweist und ausschließlich das Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ vorliegt.

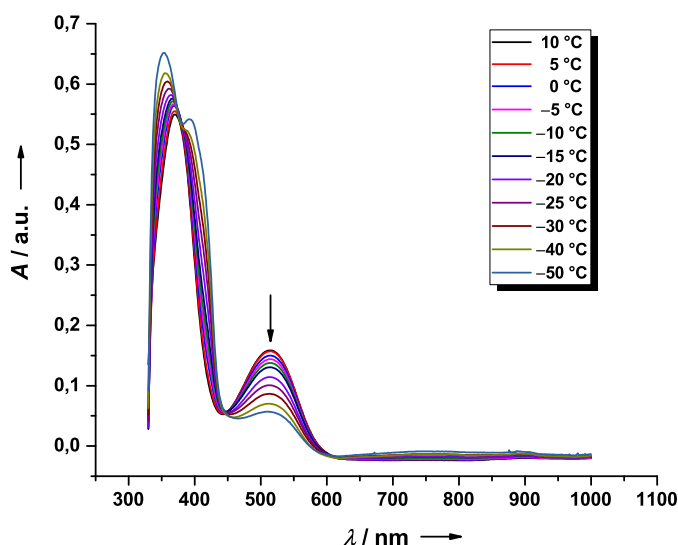


Abbildung 2.39. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren des $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes in Aceton in einem Temperaturbereich von 10 bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Der Pfeil bei $\lambda = 513\text{ nm}$ soll die Abnahme der Absorptionsbande mit abnehmender Temperatur andeuten.

sungsmittel getestet, deren relative Permittivität ϵ_r zwischen der von Acetonitril ($\epsilon_r = 37$) und Dichlormethan ($\epsilon_r = 9$) liegt. Durch die Verwendung von Aceton ($\epsilon_r = 20$), dessen Permittivität genau zwischen den beiden vorher genannten liegt, konnte in der Tat ein Lösungsmittel gefunden werden, das beide valenztautomere Formen des Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stabilisieren kann (Abbildung 2.37).

Die in Aceton aufgenommenen Spektren bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ und $25\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 2.38 dargestellt. Bei Raumtemperatur beobachtet man die für den Cu(I)-Komplex ($[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$) charakteristischen Absorptionsbanden bei $\lambda = 513$ und 371 nm , während diese bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ verschwunden sind und neue intensive Absorptionsbanden bei $\lambda = 404$ und 347 nm , sowie eine schwache Absorptionsbande bei $\lambda = 770\text{ nm}$, zu sehen sind, die eindeutig dem Cu(II)-Komplex ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$) zugeordnet werden können. Der Übergang zwischen beiden Valenztautomeren kann auch visuell wahr genommen werden. Bei Raumtemperatur ist die Aceton-Lösung des Komplexes schwach rot gefärbt und nimmt beim Abkühlen eine gelblich-grüne Farbe an. Der für das Auftreten der beiden Valenztautomere verantwortliche intramolekulare Elektronentransfer von den Kupferzentren auf den Liganden und umgekehrt ist vollständig reversibel, da beim Auftauen der Lösung auf Raumtemperatur die gelblich-grüne Lösung wieder schwach rot wird. Dies kann auch bei Durchführung mehrerer Durchgänge von schrittweise abkühlen und wieder erwärmen beobachtet werden.

Zur weiteren Untersuchung des in Schema 2.37 dargestellten temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)_2]$ und $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2]$ und zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter ΔH und ΔS wurden zusätzliche UV/Vis-Spektren aufgenommen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Die temperaturabhängigen Spektren im Bereich von $10\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 2.39 zu sehen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass eine Erhöhung der Messtemperatur⁵² bis auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ keinen Einfluss auf die Lage der bei Raumtemperatur beobachteten Absorptionsbanden hat. Ab einer Temperatur unterhalb von $10\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man eine leichte Verschiebung der Absorptionsbanden, was für eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Cu(II)-Valenztautomers hindeutet. Durch weiteres Abkühlen nimmt

⁵² Aceton besitzt einen Siedepunkt von $56,2\text{ }^\circ\text{C}$.

der Anteil an Cu(I)-Valenztautomer stetig ab, bis bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich das Cu(II)-Valenztautomer vorliegt. Anhand der mit sinkender Temperatur eintretenden Intensitätsabnahme bei $\lambda = 513\text{ nm}$ lässt sich für jede Temperatur der in Lösung vorliegende Anteil an $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ und damit auch der Anteil an $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ berechnen. Dies ist zulässig, da das Cu(II)-Valenztautomer keinen Beitrag zu dem Absorptionswert bei $\lambda = 513\text{ nm}$ liefert. Da bei Raumtemperatur das Gleichgewicht komplett auf der Seite des Cu(I)-Valenztautomers liegt, entspricht dieser Absorptionswert ($A = 0.1688$) einem Anteil von 100% $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Damit lassen sich für das in Abbildung 2.37 dargestellte Gleichgewicht für jede Temperatur die Anteile von $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ bestimmen und daraus über das Massenwirkungsgesetz in Gleichung 2.6 die jeweilige Gleichgewichtskonstante K_T berechnen.

$$K_T = \frac{c([\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}])}{c([\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}])} \quad (2.6)$$

Die aus den temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren bestimmten Absorptionswerte und die daraus berechneten Werte für K_T und $\ln(K_T)$ können dem Anhang entnommen werden. Durch Auftragung von $\ln(K_T)$ gegen T^{-1} (*Van't Hoff*-Plot) können mit Hilfe der aus dem linearen Fit erhaltenen Steigung und dem Schnittpunkt mit der Ordinate die thermodynamischen Größen ΔH und ΔS gemäß Gleichung 2.3 berechnet werden.

Der resultierende *Van't Hoff*-Plot mit dem dazugehörigen linearen Fit ist in Abbildung 2.40 zu sehen. Mit Hilfe der idealen Gaskonstanten $R = 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, der aus dem Fit erhaltenen Steigung beziehungsweise dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate erhält man für die Enthalpiedifferenz $\Delta H = 32\text{ kJ mol}^{-1}$ beziehungsweise für die Entropiedifferenz $\Delta S = 137\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ zwischen dem energetisch niedriger liegenden $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ -Komplex und dessen valenztautomerer Form $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Der berechnete ΔH -Wert stimmt gut mit dem auf BP86/def2-SVP-Niveau berechneten Wert von 12.2 kJ mol^{-1} in der Gasphase überein.

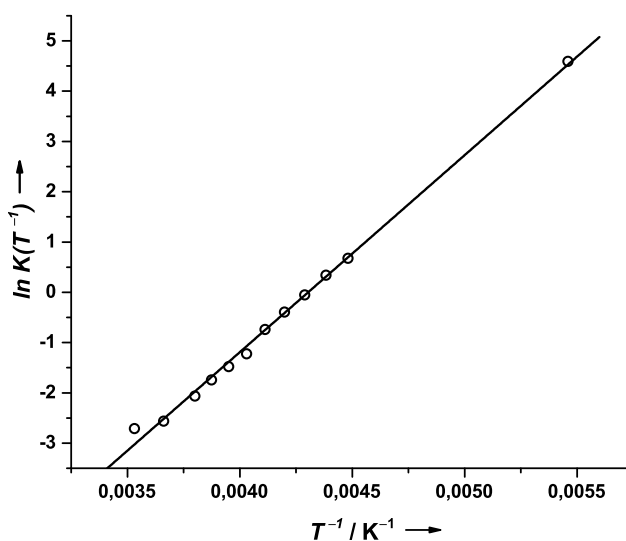


Abbildung 2.40. *Van't Hoff*-Plot (\circ) für das temperaturabhängige Gleichgewicht der beiden Valenztautomere in Aceton, sowie der entsprechende lineare Fit ($-$) ($R^2 = 0.99617$).

Vergleicht man die berechneten Werte mit den in der Literatur bekannten thermodynamischen Parametern von Cobalt-Dioxolen-Systemen,^[157,158] die ebenfalls das Phänomen der Valenztautomerie zeigen, so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung in der Größenordnung der thermodynamischen Parameter fest. Allerdings besteht auch ein gravierender Unterschied. Während in den meisten valenztautomeren Systemen die „low-spin“ Form des Komplexes bei tiefen Temperaturen vorliegt und erst bei Erhöhung der Temperatur über einen intramolekularen Elektronentransfer in die „high-spin“ Form des Komplexes übergeht, beobachtet man bei dem System $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ exakt den gegenteiligen Fall. Die experimentellen Ergebnisse auf Basis der temperaturabhängigen UV/Vis-Untersuchungen in Aceton zeigen eindeutig, dass die offenschalige Form des solvatisierten $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes (BS-Spinzustand) eine kleinere freie Energie besitzt als die geschlossenschalige Form des solvatisierten $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes (¹A-Spinzustand). Unter der Annahme, dass das valenztautomere Gleichgewicht in Acetonlösung lediglich durch den Entropieterm gesteuert wird, der sich aus der Spinrentartung der beiden individuellen Komplex-Spezies ergibt, liegt in diesem Fall ein komplett konträres Verhalten vor. Doch wie man zum einen anhand der UV/Vis-Titrationsexperimente mit $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in Dichlormethan und zum anderen am Einfluss des Lösungsmittels auf die elektronische Struktur erkennen kann, spielt die direkte Umgebung in Form des Lösungsmittels und/oder der Ionenstärke der Lösung eine enorme Rolle und beeinflusst die relative Stabilität der beiden Valenztautomere in einem hohen Maße. Vor allem an den Ergebnissen der UV/Vis-Titrationsexperimente mit $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in Dichlormethan ist zu erkennen, dass diese von der Umgebung hervorgerufenen Effekte viel stärker ausgeprägt sind, als sie sonst bei valenztautomeren Systemen beobachtet werden, sodass es sogar möglich ist, durch Salzzugabe zwischen beiden valenztautomeren Formen des $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes zu schalten. Jedoch ist die Modellierung und Berücksichtigung solcher zusätzlicher Effekte, wie zum Beispiel die exakte Solvatisierung und die Reorganisationsenergie in Lösung, im Rahmen quantenchemischer Untersuchungen eher schwierig und wurde daher an dieser Stelle nicht weiter versucht zu implementieren.

Um eine für den Farbwechsel verantwortliche reversible Aggregation des $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes in Lösung ausschließen zu können, wurden konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren sowohl in Aceton, als auch in Acetonitril und Dichlormethan aufgenommen. Die jeweiligen Spektren bei jeweils zwei verschiedenen Konzentrationen sind in Abbildung 2.41 zu sehen. In allen drei Lösungsmitteln findet keine Verschiebung der Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Konzentration statt, sodass ein Aggregationsphänomen ausgeschlossen werden kann. Dies deckt sich auch mit massenspektrometrischen Untersuchungen, bei denen keine Fragmente detektiert werden konnten, die einen Hinweis auf eine Aggregation liefern könnten. Zusätzlich sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Kristallisation der Verbindung sowohl aus Dichlormethan-, als auch aus Acetonitrillösung bei jeweils hohen Konzentrationen stattfand und dabei, wie bereits zuvor diskutiert, stets der binukleare $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplex erhalten wurde.

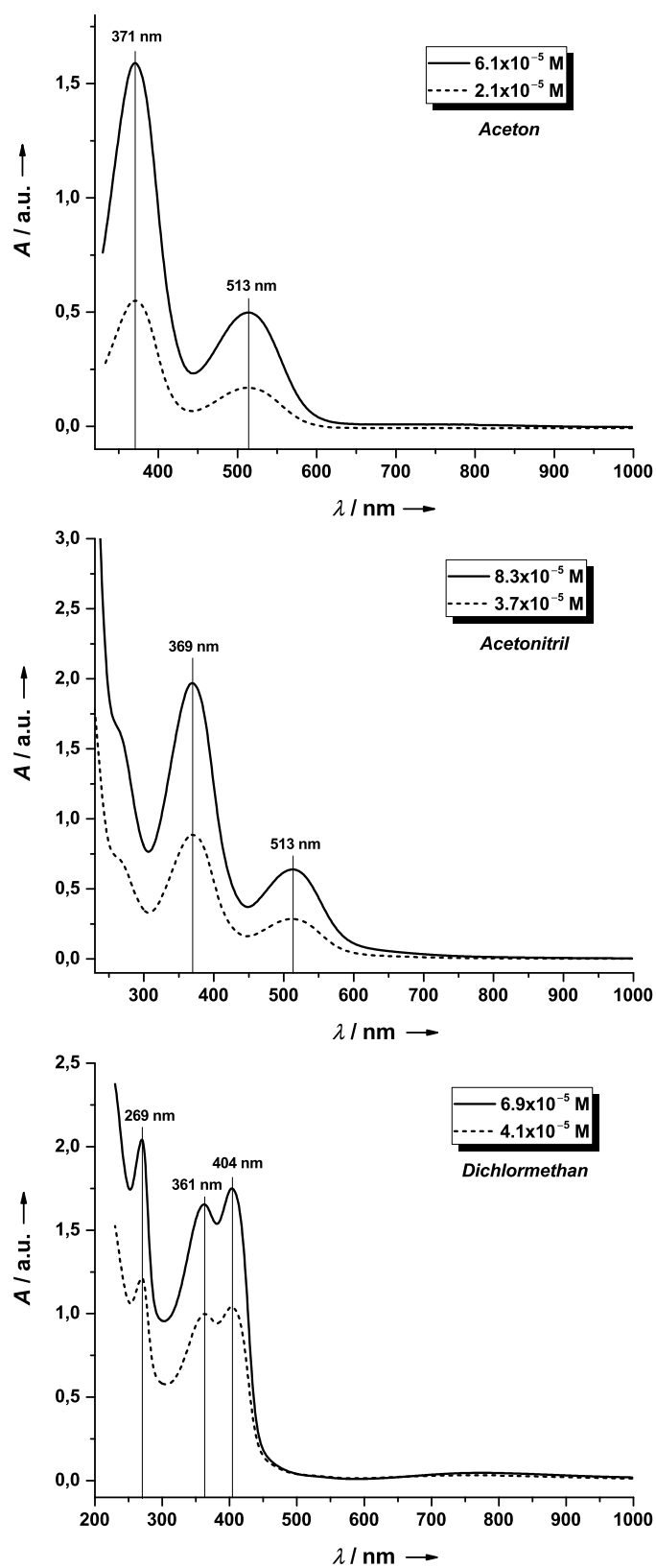


Abbildung 2.41. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren des [ttmgp(CuCl₂)₂]-Komplexes in Aceton (oben), Acetonitril (Mitte) und Dichlormethan (unten).

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Das Vorhandensein von ungepaarten Elektronen im Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Lösung wurde sowohl in Dichlormethan, als auch in Aceton mit Hilfe der ESR-Spektroskopie⁵³ genauer untersucht. Das ESR-Spektrum einer kristallinen $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Probe in gefrorener Dichlormethan-Lösung bei 30 K ist in Abbildung 2.42 dargestellt und signalisiert das Vorliegen von ungepaarten Elektronen. Das Spektrum zeigt ein intensives und breites Signal ohne jegliche Anzeichen einer Kupfer-Hyperfeinkopplung. Der aus dem Spektrum berechnete⁵⁴ g -Wert beträgt 2.12 und ist somit in guter Übereinstimmung mit dem aus den SQUID-Messungen erhaltenen g -Wert von 2.11, wobei die Größe Wertes eindeutig für eine auf den Kupferatomen zentrierte Spindichte spricht.

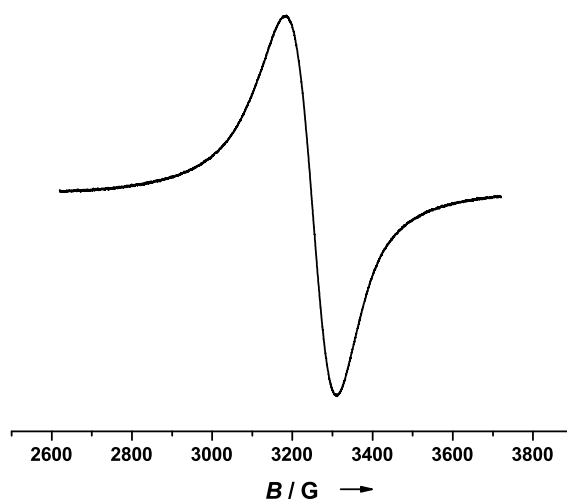


Abbildung 2.42. ESR-Spektrum von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ in gefrorener Dichlormethan-Lösung bei 30 K.

Da durch die UV/Vis-Messungen gezeigt werden konnte, dass in Acetonlösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht beider Valenztautomere vorliegt, wurden ebenfalls temperaturabhängige ESR-Spektren des $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes in Aceton aufgenommen. Hierzu wurde zunächst ein Spektrum einer gefrorenen Aceton-Lösung⁵⁵ bei 35 K aufgenommen und anschließend durch Auftauen der Lösung bei weiteren Temperaturen gemessen. Die temperaturabhängigen ESR-Spektren sind in Abbildung 2.43 dargestellt. Bei 35 K beobachtet man ein intensives und breites ESR-Signal, das leichte Anzeichen einer Kupfer-Hyperfeinkopplung aufweist. Gleiches gilt für das aufgenommene Spektrum in gefrorener Lösung bei 155 K. Wird die Lösung weiter erwärmt, nimmt die Intensität des ESR-Signals stetig ab, bis letztendlich bei Raumtemperatur nur noch ein sehr schwaches Signal innerhalb der Baseline zu erkennen ist. Diese Beobachtungen sind vollkommen in Einklang mit der in den UV/Vis-Untersuchungen beobachtete temperaturabhängigen Valenztautomerie und bestätigen, dass bei tiefen Temperaturen der paramagnetische Cu(II)-Komplex ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$) vorliegt, während bei einer Temperaturerhöhung der Komplex durch einen intramolekulare Elektronentransfer in den diamagnetischen Cu(I)-Komplex ($[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$) übergeht, der bei Raumtemperatur vollständig domi-

⁵³ ESR steht für Elektronenspinresonanz (*engl.*: EPR, electron paramagnetic resonance) und basiert auf der resonanten Absorption von Mikrowellen der zu untersuchenden Probe durch ein äußeres Magnetfeld. Daher sind vor allem solche Proben geeignet, die über ein permanentes magnetisches Moment verfügen, was gleichbedeutend mit dem Vorhandensein von ungepaarten Elektronen ist.^[159]

⁵⁴ Der g -Wert berechnet sich gemäß der Resonanzbedingung über die Gleichung $g\mu_0\mu_B H = h\nu$.^[159,160]

⁵⁵ Aceton besitzt einen Schmelzpunkt von -95.2°C , was 183.35 K entspricht.

niert. Dass in den ESR-Spektren bei Raumtemperatur noch ein schwaches ESR-Signal detektiert werden kann, kann durch die hohe Sensitivität der ESR-Spektroskopie und die Anwesenheit von Spuren des Cu(II)-Valenztautomers bei hohen Konzentrationen erklärt werden, was im Einklang steht mit den aufgenommenen temperaturabhängigen NMR-Spektren. Die bei den UV/Vis-Messungen verwendeten Konzentrationen sind zu gering, um bei Raumtemperatur die Spuren an $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ detektieren zu können.

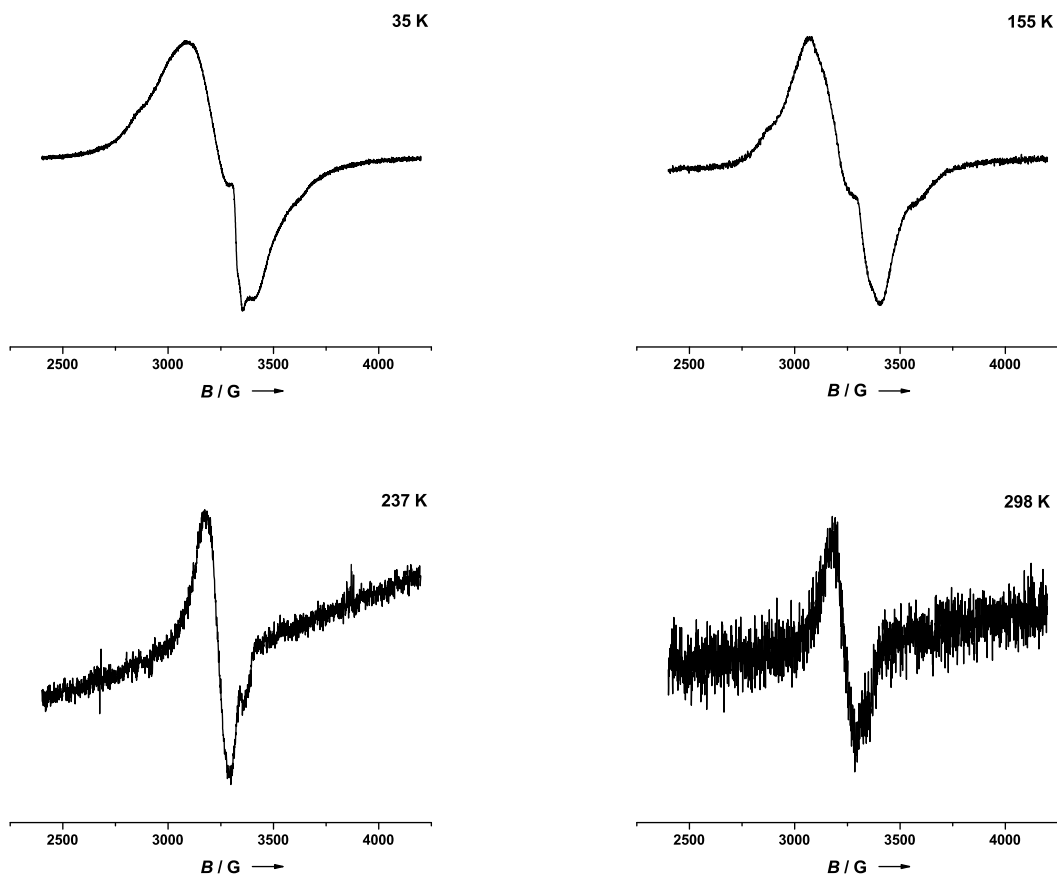


Abbildung 2.43. ESR-Spektren von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ in (gefrorener) Acetonlösung bei 35 K (links oben), 155 K (rechts oben), 237 K (links unten) und 298 K (rechts unten).

Röntgen-Pulverdiffraktometrie bei erhöhten Temperaturen

Mit Hilfe temperaturabhängiger PXRDMessungen⁵⁶ wurde daher im Folgenden untersucht, ob im Festkörper ein reversibler, temperaturinduzierter Übergang vom Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ in das Valenztautomer $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ beobachtet werden kann. Abbildung 2.44 zeigt die Änderungen der Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur. Daraus lässt sich ablesen, dass ausgehend von 20 °C bis zu einer Temperatur von etwa 150 °C keine Änderungen bezüglich der Reflexpositionen eintritt. Bei Temperaturen über 150 °C erscheinen bis 170 °C Reflexe einer zweiten Phase, wobei es bei weiterer Temperaturerhöhung zu einer irreversiblen Zersetzung der zu untersuchenden Substanz kommt und nur noch ein amorphes Material vorliegt. Aufgrund dieser Zersetzung ab 170 °C wurden die Messungen nochmals wiederholt und untersucht, ob der eintretende Phasenübergang bei anschließender Temperaturerniedrigung reversibel ist. Hierzu wurde die Probe unter Verwendung des selben Heizprogrammes bis zum Auftreten des Phasenübergangs erhitzt und anschließend ausgehend von 155 °C wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Während des Abkühlens konnten in den aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen keinen Phasenübergang hin zur Ausgangsphase beobachtet werden. Somit lässt sich zusammenfassend festhalten, dass es im Festkörper zwar bei hohen Temperaturen zu einem Übergang kommt, jedoch ist dieser irreversibel.

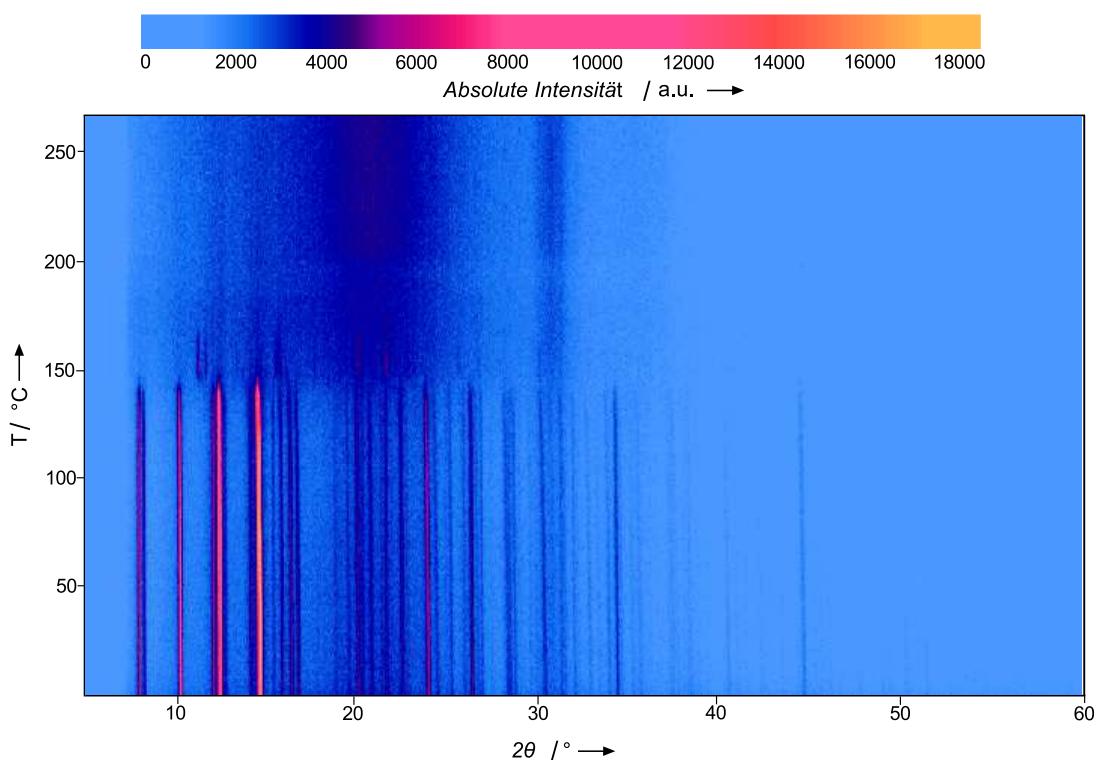


Abbildung 2.44. Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie (PXRDMessungen) einer mikrokristallinen Probe des $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes bei erhöhten Temperaturen.

⁵⁶ Für die temperaturabhängigen PXRDMessungen wurde eine mikrokristalline $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Probe unter Verwendung einer mit PTFE-Band verschlossenen Quartzglaskapillare ausgehend von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 50 K min^{-1} in 1 K-Schritten erwärmt und nach jeweils fünf Minuten das Diffraktogramm aufgenommen.

2.7.2 Quantenchemische Untersuchungen an [ttmgp(CuCl₂)₂]

Zum tieferen Verständnis und zur weiteren Aufklärung der elektronischen Struktur des [ttmgp(CuCl₂)₂]-Komplexes wurden neben den experimentellen Untersuchungen zusätzlich quantenchemische Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Untersuchungen herangezogen, die dazu dienen sollten, die auf Basis der strukturellen und spektroskopischen Parameter vorgenommene Beschreibung der elektronischen Struktur zu unterstützen. In den DFT-Untersuchungen wurden insgesamt drei verschiedene Zustände berücksichtigt. Dabei handelt es sich zum einen um den geschlossenschaligen Singulett- (¹A) und den Triplett-Spinzustand (³A) und zum anderen zusätzlich um einen „broken-symmetry“-(BS)-Spinzustand. An dieser Stelle sei bereits vorweggenommen, dass die DFT-Untersuchungen den BS-Spinzustand als den am energetisch günstigsten Spinzustand liefern. Damit besitzt der Komplex einen BS-Spinzustand mit je einem ungepaarten Elektron an jedem Kupferzentrum als elektronischen Grundzustand. Da der BS-Spinzustand jedoch nur minimal unter dem ³A-Zustand liegt und die Strukturoptimierungen auf Basis des Singulett- und Triplett-Spinzustands erfolgen, werden daher die Singulett- und Triplett-Spinzustände für den Vergleich und Einfluss verschiedener Funktionale und Basissätze herangezogen.

Zu Beginn wurden auf Basis der Kristallstruktur jeweils für den geschlossenschaligen Singulett- (¹A) und für den Triplett-Spinzustand (³A) sowohl auf BP86/def2-SVP-, als auch auf B3LYP/def2-SVP-Niveau Strukturoptimierungen durchgeführt. Anschließend Frequenzrechnungen zeigten, dass es sich bei allen erhaltenen Strukturen tatsächlich um lokale Minima auf der Potentialhyperfläche handelt. Beide verwendeten Funktionale sagen voraus, dass es sich bei dem ³A-Spinzustand um den elektronischen Grundzustand des Komplexes handelt, was in Einklang mit den experimentellen Befunden ist. Für das BP86-Funktional liegt der ³A-Zustand um 12 kJ mol⁻¹ unterhalb des Singulett-Zustands, während für das B3LYP-Funktional ein energetischer Unterschied von -75 kJ mol⁻¹ resultiert. Der größere energetische Unterschied, den man unter Verwendung des Hybridfunktionals (B3LYP) erhält, ist in Einklang mit den vorgestellten DFT-Untersuchungen an [ttmgp(CuBr₂)₂] aus Abschnitt 2.4.2. Ein Vergleich aller berechneten Strukturen in der Gasphase mit den röntgenkristallographisch ermittelten Molekülstrukturen im Festkörper zeigt, dass die Strukturen sich hauptsächlich in der räumlichen Orientierung der Guanidiny-Substituenten unterscheiden, während man für den Pyridinring und die Position der Cu-Zentren in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit der experimentell erhaltenen Struktur findet. Hierzu wurden die auf BP86/def2-SVP- und die auf B3LYP/def2-SVP-Niveau berechneten Molekülstrukturen von [ttmgp(CuBr₂)₂] unter Verwendung des Kabsch-Algorithmus^[161,162] mit der experimentell ermittelten Struktur überlagert, wobei die Wasserstoff-Atome nicht berücksichtigt wurden.

In Tabelle 2.8 sind die aus der Strukturanalyse erhaltenen RMSD-Werte aufgeführt, während in Abbildung 2.45 beispielhaft die Abweichung der Kristallstruktur von der auf BP86/def2-SVP-Niveau berechneten Strukturen des ¹A- (links) und des ³A-Zustands (rechts) zu sehen sind.⁵⁷

Da die aus der jeweiligen Überlagerung erhaltenen RMSD-Werte für das GGA-Funktional (BP86) geringer sind, wurden für die folgenden theoretischen Untersuchungen die auf BP86/def2-SVP-Niveau erhaltenen Resultate als Ausgangspunkt gewählt. Um den Einfluss der Molekülstrukturen auf den energetischen Singulett-Triplett-Abstand besser einschätzen zu können, wurden die jeweiligen Energieunterschiede in Form von „single point“-Rechnung auf B3LYP/def2-SVP//BP86/def2-SVP- und BP86/def2-SVP//B3LYP/def2-SVP-Niveau durchgeführt. Die daraus erhaltenen Werte für den energetischen Abstand von -17.6 kJ mol⁻¹ und -68.9 kJ mol⁻¹ sind sehr ähnlich zu den zuvor berechneten Werten und zeigen, dass in diesem Fall die Wahl des DFT-Funktional der bestimmende Faktor bei den theoretischen Berechnungen darstellt. Zu-

⁵⁷ Die graphische Darstellung ist eine Kombination aus absoluter und relativer RMSD-Verteilung. Der absolute Beitrag ist durch einen Farbkode von 0.0 Å (grün) bis zu ≥0.7 Å (rot) dargestellt, während der relative Beitrag innerhalb des Moleküls durch die Kugelgrößen repräsentiert wird. Unterschiede in den Bindungslängen zwischen den überlagerten Strukturen werden durch rote und grüne Farbsegmente in den Bindungen selbst angezeigt, insofern sie einen Grenzwert von 0.02 Å überschreiten. Grün repräsentiert Bindungen, die in der Kristallstruktur länger als in der optimierten Struktur sind und rot dementsprechend Bindungen, die kürzer sind.

Tabelle 2.8. Aus der Strukturanalyse erhaltene RMSD-Werte (in Å) für die Überlagerung der experimentell ermittelten Kristallstruktur (RSA) mit den Singulett-Spinzuständen (1A) und den Triplett-Spinzuständen (3A) unter Verwendung des BP86- und B3LYP-Funktionalen. Als Basissatz wurde in allen Rechnungen def2-SVP verwendet.

RMSD / Å	RSA	1A (BP86)	3A (BP86)	1A (B3LYP)	3A (B3LYP)
RSA	-/-	0.536	0.503	0.609	0.527
1A (BP86)	-/-	-/-	0.109	0.166	0.336
3A (BP86)	-/-	-/-	-/-	0.239	0.310
1A (B3LYP)	-/-	-/-	-/-	-/-	0.334
3A (B3LYP)	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-

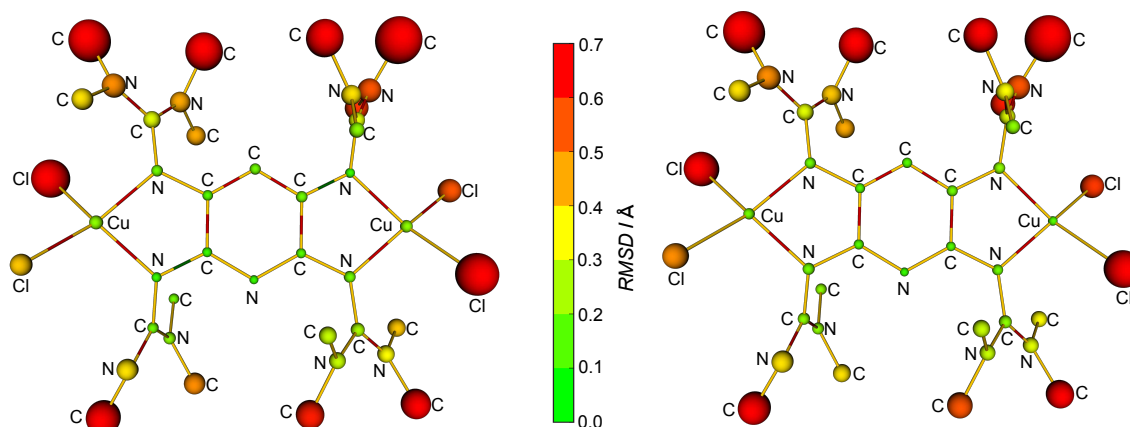


Abbildung 2.45. Graphische Darstellung der Abweichungen aus den Überlagerungen der Kristallstruktur mit den auf BP86/def2-SVP-Niveau optimierten Strukturen in der Gasphase nach dem Kabsch-Algorithmus in der Aufsicht für [ttmgp(CuCl₂)₂] (links: 1A -Spinzustand (RMSD = 0.536 Å); rechts: 3A -Spinzustand (RMSD = 0.503 Å)).

sätzliche „single point“-Rechnungen mit dem größeren def2-TZVP-Basissatz und verschiedenen GGA- und meta-GGA-Funktionalen (Tabelle 2.9) bestätigen jeweils, dass der 3A -Zustand energetisch günstiger ist als der entsprechende Singulett-Zustand, wobei die Energielücke $\Delta E = E(^3A) - E(^1A)$ in allen Fällen sehr klein ist und bestätigen somit die anhand der experimentellen Ergebnisse vorgenommene Beschreibung des elektronischen Grundzustands als [Cu^{II}-ttmgp⁰-Cu^{II}]. Unter Verwendung des BLYP-Funktionalen sind die beiden betrachteten Zustände im Rahmen der Genauigkeit des DFT-Programms sogar energetisch entartet ($\Delta E = 0.0$).

Wie zu Beginn erwähnt, muss bei den theoretischen Untersuchungen ebenfalls ein „broken-symmetry“ (BS)-Spinzustand in Betracht bezogen werden. Bei einem BS-Spinzustand handelt es sich um einen Zustand, bei dem Elektronen mit unterschiedlich orientierten Spins auf zwei verschiedenen Seiten des Moleküls lokalisiert sind und kann daher als eine Mischung aus verschiedenen reinen Spinzuständen angesehen werden.

Tabelle 2.9. Untersuchung der energetischen Differenz $\Delta E = E(^3A) - E(^1A)$ unter Verwendung verschiedener (meta-)GGA-DFT-Funktionalen. Ein negativer Wert für ΔE bedeutet, dass der 3A -Spinzustand energetisch günstiger ist.

Methode	Art des Funktionalen	ΔE / kJ mol ⁻¹
BP86/def2-TZVP	GGA	-9.1
BLYP/def2-TZVP	GGA	0.0
M06L/def2-TZVP	meta-GGA	-4.1
PBE/def2-TZVP	GGA	-10.6

Tabelle 2.10. Energetischer Unterschied $\Delta E = E(^3A) - E(\text{BS})$ zwischen Triplett- und „broken-symmetry“-Zustand und die magnetische Kopplungskonstante J in Abhängigkeit vom Funktional und vom Basissatz. Ein positiver Wert für ΔE bedeutet, dass der BS-Spinzustand energetisch günstiger ist.

Methode	$E(^3A) / \text{H}$	$E(\text{BS}) / \text{H}$	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	J / cm^{-1}
BP86/def2-SVP	-6814.453923	-6814.454774	2.23	-186.7
BP86/def2-TZVP	-6817.388474	-6817.389597	2.95	-246.5
B3LYP/def2-TZVP	-6815.236059	-6815.236250	0.50	-41.9
TPSSH/def2-TZVP	-6816.829020	-6816.829393	0.98	-81.9

Im hier vorliegenden Fall sind dies hauptsächlich der 1A - und der 3A -Spinzustand. Der BS-Spinzustand wurde ausgehend von der auf BP86/def2-SVP-Niveau optimierten 3A -Struktur berechnet, wobei an einer der beiden Kupferatome der Spin des Elektrons umgedreht wurde. Aus den Untersuchungen für den BS-Spinzustand erhält man für den Erwartungswert des Spinquadratoperators einen Wert von $\langle S^2 \rangle = 0.908$, was ein klares Indiz für eine nicht mehr vernachlässigbare Spinkontamination durch den geschlossenschaligen 1A -Spinzustand ist. Wie eingangs erwähnt, ist die auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau berechnete Energie des BS-Spinzustands um 0.5 kJ mol^{-1} geringer als die des 3A -Spinzustands ($\langle S^2 \rangle = 2.0$) und stellt somit den elektronischen Grundzustand des Komplexes [ttmgp(CuCl₂)₂] dar. Die antiferromagnetische Kopplung J zwischen den beiden Cu^{II}-Zentren wurde zu -41.6 cm^{-1} berechnet und gibt damit die im SQUID-Experiment ermittelte Art der magnetischen Kopplung zwischen den beiden Kupferzentren korrekt wieder. Zusätzlich wurde an dieser Stelle auch der Einfluss des DFT-Funktionalen und des Basissatzes auf die Energiedifferenz ΔE zwischen 3A -Spinzustand und BS-Spinzustand analysiert. Hierzu wurden Rechnungen mit den Funktionalen BP86, B3LYP und TPSSH und mit den Basissätzen def2-SVP und def2-TZVP durchgeführt. Die in Tabelle 2.10 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die Größe der Energiedifferenz $\Delta E = E(^3A) - E(\text{BS})$ von beiden Parametern abhängig ist. Jedoch erhält man in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen unter Verwendung der verschiedenen DFT-Methoden in allen Fällen eine signifikant antiferromagnetische Kopplung J . Vergleicht man zusätzlich die experimentell berechnete Spindichte-Verteilung im Komplex für den 3A - und den BS-Spinzustand (Abbildung 2.46) mit den aus den ESR- und SQUID-Messungen erhaltenen g -Werten (2.11 beziehungsweise 2.12), so deuten sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Untersuchungen daraufhin, dass die ungepaarten Elektronen hauptsächlich an den beiden Kupferzentren lokalisiert sind.

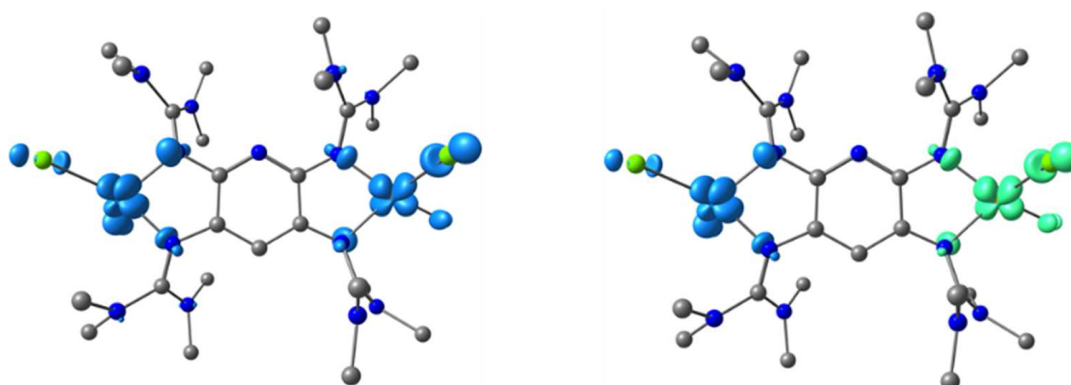
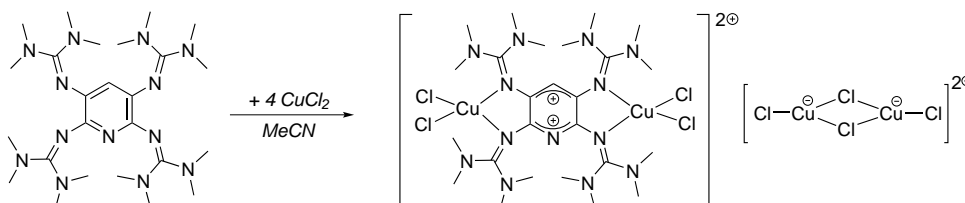


Abbildung 2.46. Auf BP86/def2-SVP-Niveau berechnete Spindichte-Verteilung für einen Isowert von 0.01 a.u. im Komplex [ttmgp(CuCl₂)₂] für den Triplett- (3A) (links) und den BS-Spinzustand (rechts).

2.7.3 Synthese von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$

Die in Schema 2.20 gezeigte Umsetzung von ttmgp mit vier Äquivalenten CuCl_2 in Acetonitril führt zur Bildung von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$. Der identische Komplex entsteht ebenfalls, wenn der binukleare Cu(II)-Komplex mit neutralem ttmgp-Liganden ($[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$) mit zwei weiteren Äquivalenten CuCl_2 in Acetonitril umgesetzt wird.



Schema 2.20. Umsetzung von ttmgp mit vier Äquivalenten CuCl_2 in Acetonitril zur Darstellung des Cu(II)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur des binuklearen $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ -Komplexes mit Cu(II)-Zentren ist in Abbildung 2.47 dargestellt. Bei der kristallisierten Verbindung handelt es sich um den binuklearen Cu(II)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$. Die Bindungslängen innerhalb des Sechsrings sprechen eindeutig für das Vorliegen zweifach oxidiertem ttmgp-Liganden im Komplex. Gleiches gilt für die restlichen Bindungen in der Ligandeneinheit, die allesamt die charakteristischen Bindungslängen von koordiniertem ttmgp^{2+} aufweisen. Der Diederwinkel an den beiden Kupferzentren beträgt 27.2° , was eindeutig für die Koordination von zwei neutralen CuCl_2 -Molekülen spricht. Vergleicht man den hier erhaltenen Diederwinkel mit dem im binuklearen Cu(II)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$, der ebenfalls aus Acetonitrillösung kristallisiert wurde und in dem die beiden neutralen

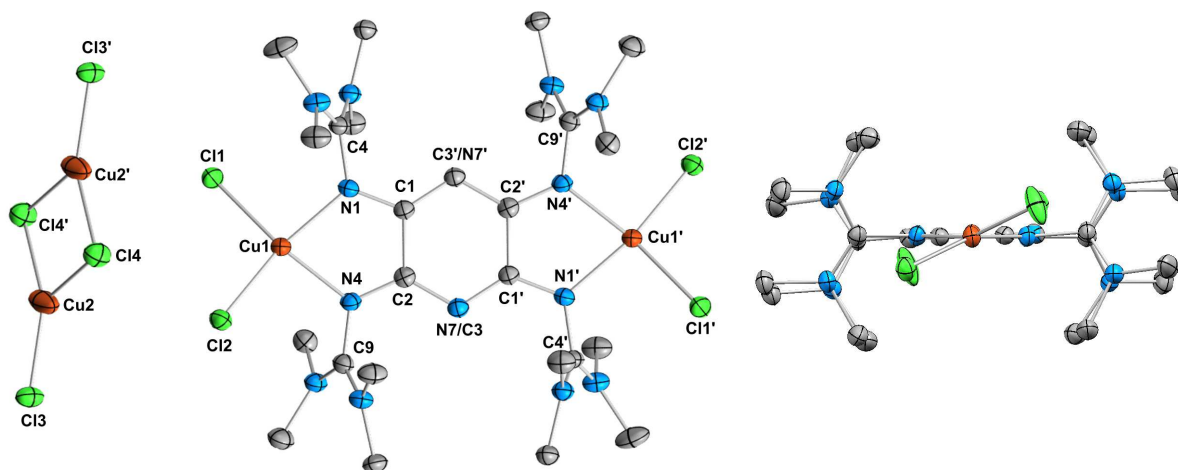


Abbildung 2.47. Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ im Kristall. Die Kristallisation erfolgte aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): Cu1–Cl1 2.214(1), Cu1–Cl2 2.209(1), Cu1–N1 1.990(3), Cu1–N4 1.988(3), Cu2–Cl3 2.158(1), Cu2–Cl4 2.313(1), Cu2–Cl4' 2.392(1), Cu2–Cl4 2.392(1), N1–C1 1.316(5), N1–C4 1.395(5), N2–C4 1.332(5), N4–C2 1.332(5), N4–C9 1.403(5), C1–C2 1.501(5), N7/C3–C1 1.377(5), N7'/C3'–C2 1.339(5); Cl1–Cu1–Cl2 99.3(5), N1–Cu1–N4 79.2(1), Cl3–Cu2–Cl4 135.9(7), Cl3–Cu2–Cl4' 127.2(6), $(\text{CuCl}_2, \text{CuN}_2)$ 27.2.

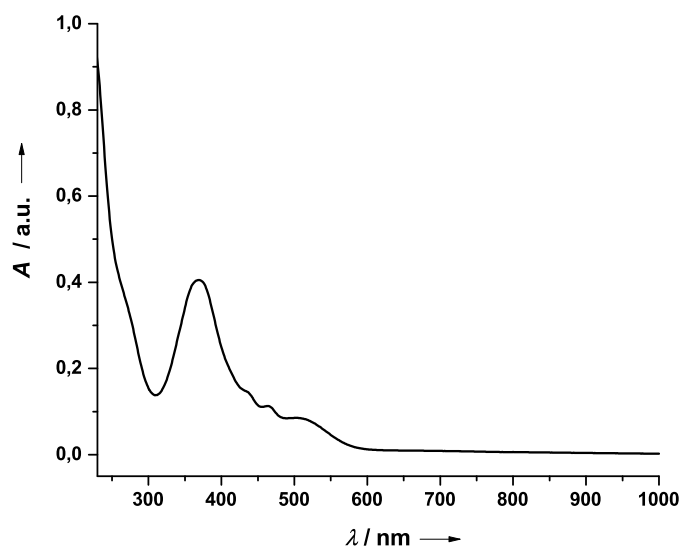


Abbildung 2.48. UV/Vis-Spektrum der $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ -Kristalle in Acetonitril.

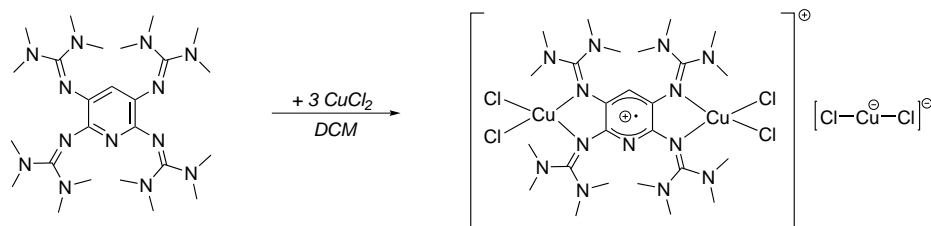
CuCl_2 -Moleküle vom neutralen ttmgp-Liganden koordiniert werden, so beobachtet man eine Abnahme des Diederwinkels um etwa 23° .

Der Komplex wurde zusätzlich mittels Elementaranalyse,⁵⁸ Massenspektrometrie (ESI⁺- und ESI⁻-Modus) und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Das UV/Vis-Spektrum der in Acetonitril gelösten Kristalle von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ ist in Abbildung 2.48 zu sehen. Neben den für ttmgp^{2+} charakteristischen Absorptionsbanden bei $\lambda=515$ und 372 nm sind zusätzlich noch zwei weitere Schultern bei $\lambda=437$ und 465 nm zu erkennen. Da es aufgrund des zweifach oxidierten ttmgp-Liganden und der Koordination der beiden Cu(II)-Zentren zu keinem intramolekularen Elektronentransfer zwischen Ligand und Metall beziehungsweise umgekehrt kommen kann, hat eine Änderung der Temperatur keinen Einfluss auf das UV/Vis-Spektrum. Dies gilt mit aller Wahrscheinlichkeit auch für den Einfluss des Lösungsmittels. Jedoch konnte der Lösungsmiteinfluss aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes in anderen Lösungsmitteln nicht näher untersucht werden.

2.7.4 Kristallisation von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{CuCl}_2]$

Aufgrund der Tatsache, dass durch Umsetzung von ttmgp mit zwei beziehungsweise vier Äquivalenten CuCl_2 der Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ beziehungsweise der Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ zugänglich sind, wurde im Folgenden versucht, diese formale Charge-Transfer-Serie zu vervollständigen und einem Cu(II)-Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ darzustellen.

⁵⁸ Die für $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_4\text{Cl}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ berechneten Werte (in %) betragen C: 29.20, H: 4.72, N: 17.66; die experimentell ermittelten Werte (in %) wurden mit C: 29.10, H: 4.77, N: 17.72 bestimmt.



Schema 2.21. Umsetzung von ttmgp mit drei Äquivalenten CuCl_2 in Dichlormethan zur Darstellung des binuklearen Cu(II)-Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{CuCl}_2]$ mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$.

Hierzu wurde, wie in Schema 2.21 gezeigt, ttmgp mit drei Äquivalenten CuCl_2 umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet, da wie in Abschnitt 2.7.1 gezeigt, eine Umsetzung von ttmgp mit zwei Äquivalenten CuCl_2 in Acetonitrillösung zur Bildung des binuklearen Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)_2]$ mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ führt. Durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent CuCl_2 würde es im besten Falle zu einer Oxidation eines der beiden Cu(I)-Zentren zu Cu(II) kommen, was letztendlich zur Bildung eines gemischtvalenten Cu(I)/Cu(II)-Komplexes mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ führen würde. An dieser Stelle kann nicht ausgeschlossen werden, dass solch ein gemischtvalenter Komplex anschließend durch einen intramolekularen Elektronentransfer eines Elektrons des Cu(I)-Zentrums auf ttmgp^{2+} zur Bildung des gewünschten Komplexes mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ führt. Um diese Problematik im Vorfeld zu umgehen, wurde auf Basis der bisherigen experimentellen Erkenntnisse Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Dichlormethan hat den Vorteil, dass zuerst der neutrale, binukleare Cu(II)-Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ gebildet wird und der im Komplex vorliegende neutrale ttmgp-Ligand im Anschluss durch ein weiteres Molekül CuCl_2 zum Radikalmonokation oxidiert werden könnte, was zu einem Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ führen würde.

Bei dem bei der Reaktion entstandenen Rohprodukt handelte es sich, wie zu erwarten war, um eine paramagnetische Verbindung, weshalb die Aufnahme eines NMR-Spektrums nicht möglich war. Die massen-

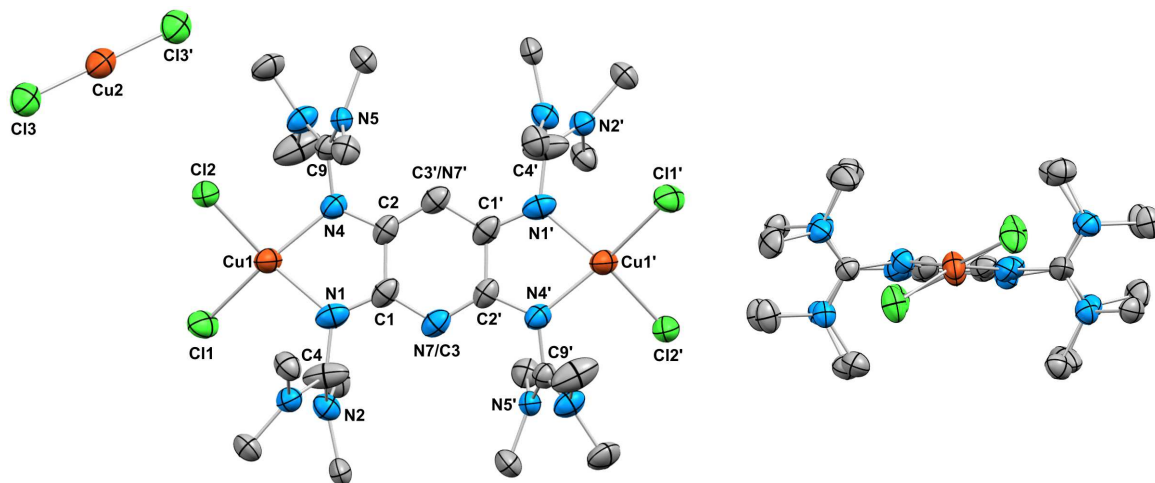


Abbildung 2.49. Molekülstruktur von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{CuCl}_2] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und co-kristallisierte Acetonitrilmoleküle nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1–Cl1 2.228(1), Cu1–Cl2 2.242(1), Cu1–N1 1.985(4), Cu1–N4 1.977(4), Cu2–Cl3 2.107(1), N1–C1 1.338(6), N1–C4 1.387(6), N2–C4 1.279(6), N4–C2 1.349(5), N4–C9 1.375(5), C1–C2 1.457(6), N7/C3–C1 1.379(6), N7'C3'–C2 1.351(6); Cl1–Cu1–Cl2 97.4(6), N1–Cu1–N4 80.6(1), Cl3–Cu2–Cl3' 180.0(7), (CuCl₂,CuN₂) 34.3.

spektrometrischen Untersuchungen hierzu waren wenig aussagekräftig, da keine eindeutige Signalzuordnung bezüglich des angestrebten Komplexes getroffen werden konnte und das Spektrum auf ein Produktgemisch hindeutete. Aus diesem Grund wurden vom bei der Reaktion ausgefallenen Rohprodukts mehrere Kristallisationsansätze bei verschiedenen Bedingungen angesetzt. Letztendlich konnten wenige für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer gesättigten Dichlormethan-/Acetonitrillösung (Verhältnis 1:1) dunkle Kristalle erhalten werden. Die daraus ermittelte Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 2.49 abgebildet. Jedoch ist es nicht gelungen, den Komplex in größeren Ausbeuten für die Durchführung einer Elementaranalyse und die Aufnahme eines ESR-Spektrums zu kristallisieren. Dies verdeutlicht nochmals, dass die Stabilisierung von GFA-Radikalmonokationen in CuCl₂-Komplexen zwar möglich ist, aber keineswegs als selbstverständlich erachtet werden sollte und es dafür geeignetere Co-Liganden für das Kupferzentrum geben muss beziehungsweise auch die Wahl des Metalls von großer Bedeutung ist.^[95,101]

Bei der kristallisierten Verbindung handelt es sich um [ttmgp(CuCl₂)₂][CuCl₂] · 1.5 CH₃CN, ebenfalls ein binuklearer Cu(II)-Komplex. Dass es sich bei den beiden Kupferzentren um Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +II handelt, kann anhand des Diederwinkels \angle (CuCl₂, CuN₂) von 34.3° eindeutig festgemacht werden. Aufgrund der Anwesenheit von einem linearen [CuCl₂]⁻-Anions besitzt der Komplex eine einfach positive Ladung. In der Kombination mit zwei koordinierten neutralen CuCl₂-Molekülen ist dies nur möglich, wenn der *ttmgp*-Ligand als Radikalmonokation vorliegt. Daher muss die elektronische Struktur dieses Komplexes als [Cu^{II}-*ttmgp*⁺-Cu^{II}] beschrieben werden, was auch aus den Bindungsverhältnissen des Liganden abgelesen werden kann.

Um dies zu verdeutlichen, werden im Folgenden Abschnitt die bisher charakterisierten binuklearen Cu(II)-Komplexe mit dem *ttmgp*-Liganden hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus gegenüber gestellt und miteinander verglichen.

2.7.5 Struktureller Vergleich der kristallisierten binuklearen Cu(II)-ttmgp-Komplexe

In Tabelle 2.11 sind die drei röntgenkristallographisch charakterisierten binuklearen Cu(II)-ttmgp-Komplexe zum direkten Vergleich gegenübergestellt, wobei die Komplexe in aufsteigender Reihenfolge bezüglich des ttmgp-Oxidationsgrads aufgeführt sind. Bei den Komplexen handelt es sich um $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit neutralem ttmgp-Liganden ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$), um $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{CuCl}_2]$ mit einfach oxidiertem ttmgp-Liganden ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$), der im vorigen Abschnitt vorgestellt wurde, und um den vollständig oxidierten Komplex $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ mit zweifach oxidiertem ttmgp-Liganden ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$). Die Nummerierung der Atome in den Komplexen kann Abbildung 2.49 entnommen werden. Zum Vergleich sind die strukturellen Parameter aufgelistet, die charakteristisch für das Vorliegen des ttmgp-Liganden in unterschiedlichen Oxidationsgraden sind.

Tabelle 2.11. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen der röntgenkristallographisch charakterisierten binuklearen Cu(II)-ttmgp-Komplexe mit Angabe der jeweiligen elektronischen Struktur. Die Komplexe sind nach zunehmendem Oxidationsgrads des ttmgp-Liganden aufgeführt. Die Nummerierung der Atome erfolgte für alle drei Komplexe gemäß der Molekülstruktur in Abbildung 2.49. Bindungslängen sind in Å und Diederwinkel in ° angegeben.

Parameter	$[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]^a$ $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$	$[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{CuCl}_2]$ $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$	$[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$
C1–C2	1.418(5)	1.457(6)	1.501(5)
N7/C3–C1 ^b	1.360(4)	1.379(6)	1.377(5)
N7'/C3'–C2 ^b	1.361(4)	1.351(6)	1.339(5)
N1–C1, N4–C2	1.398(4), 1.392(4)	1.338(6), 1.349(5)	1.316(5), 1.332(5)
N1–C4, N4–C9	1.343(4), 1.346(4)	1.387(6), 1.375(5)	1.395(5), 1.403(5)
Cu1–N1, Cu1–N4	2.001(3), 1.962(3)	1.985(4), 1.977(4)	1.990(3), 1.988(3)
Cu1–Cl1, Cu1–Cl2	2.279(1), 2.231(1)	2.228(1), 2.242(1)	2.214(1), 2.209(1)
$\angle(\text{CuCl}_2, \text{CuN}_2)$	51.6	34.3	27.2

^a Hierbei handelt es sich um die aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhaltenen Kristalle.

^b Im Röntgenbeugungsexperiment sind die Positionen N7 und C3 nicht unterscheidbar.

Mit der wichtigste strukturelle Parameter bei der Beurteilung der elektronischen Struktur des Liganden im Komplex ist die C1–C2-Bindung innerhalb des Sechsrings. Wie man sehr gut erkennen kann, nimmt diese mit zunehmendem ttmgp-Oxidationsgrad von einer klassischen aromatischen Bindung mit 1.418(5) Å in $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ über 1.457(6) Å in $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ bis auf den Wert einer C–C-Einfachbindung von 1.501(5) Å in $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ zu. Die weiteren wichtigen Parameter sind sowohl die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen der Guanidiny-Substituenten und den Kohlenstoffatomen des Sechsrings (Bindungen N1–C1 und N4–C2), als auch die Iminobindungen (Bindungen N1–C4 und N4–C9). Wie der Tabelle entnommen werden kann, werden die erstgenannten Bindungen mit zunehmendem Oxidationsgrad stark verkürzt, während die Iminobindungen eine signifikante Elongation erfahren. Da alle für die Beurteilung des Oxidationsgrads wichtigen Bindungslängen des ttmgp-Liganden in $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{CuCl}_2]$ zwischen denen der beiden anderen Komplexe liegt, in denen eindeutig neutraler beziehungsweise zweifach oxidiertes Ligand vorliegt, kann es sich hierbei nur um das ttmgp-Radikalmonokation handeln. Daher muss die Beschreibung des Komplexes als $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ erfolgen.

Obwohl in allen drei Komplexen Kupfer jeweils in der formalen Oxidationsstufe +II vorliegt, ist auch der Diederwinkel $\angle(\text{CuCl}_2, \text{CuN}_2)$ der Cu(II)-Zentren stark abhängig von der elektronischen Natur des ttmgp-Liganden im Komplex. Während der Diederwinkel in $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ noch 51.6° beträgt, stellt man im Zuge der ttmgp-Oxidation eine eindeutige Abnahme fest. Dementsprechend misst dieser in $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2][\text{CuCl}_2]$

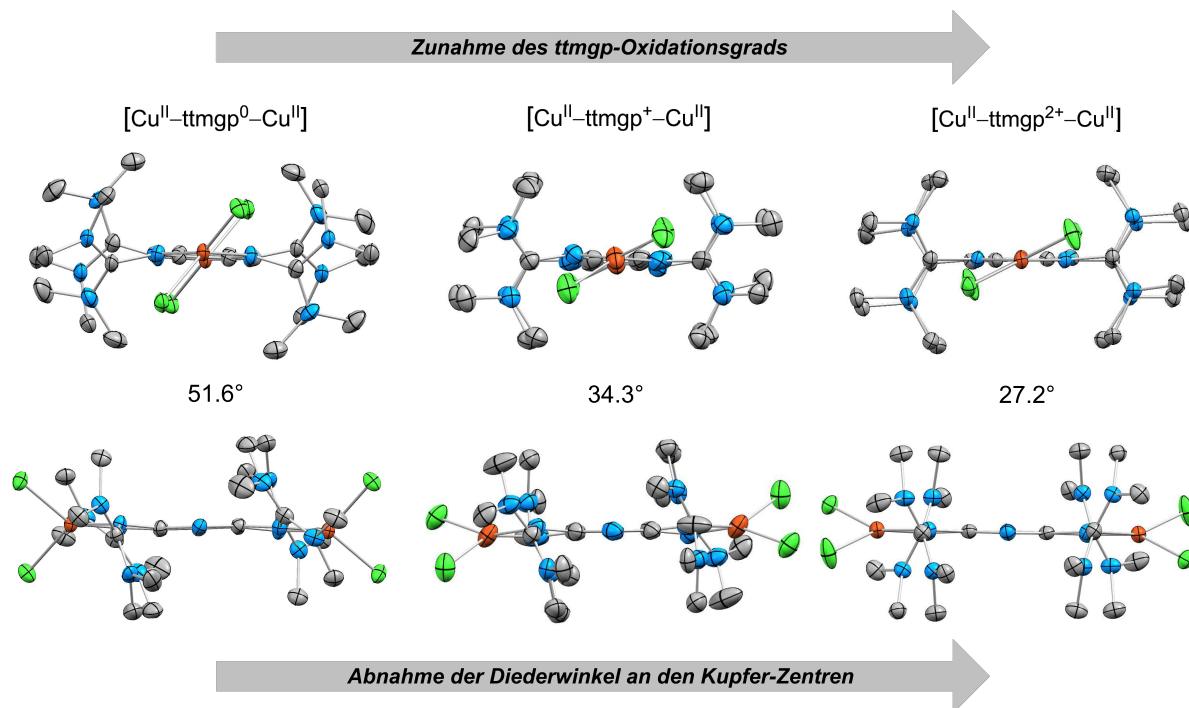


Abbildung 2.50. Vergleich der drei unterschiedlichen Cu(II)-ttmgp-Komplexe mit Blickrichtung auf die jeweiligen Kupferzentren (oben) beziehungsweise von der Seite (unten). Mit zunehmendem Oxidationsgrad des ttmgp-Liganden im Komplex nimmt auch der Kupfer-Diederwinkel ab. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Bei den gezeigten Komplexen handelt es sich um [ttmgp(CuCl₂)₂] (links), [ttmgp(CuCl₂)₂][CuCl₂] (Mitte) und [ttmgp(CuCl₂)₂][Cu₂Cl₄] (rechts), wobei für die beiden letztgenannten auf die Darstellung der jeweiligen Anionen aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wurde.

34.3° und in [ttmgp(CuCl₂)₂][CuCl₂] nur noch 27.2°. Es findet also in der eben beschriebenen Reihenfolge eine schrittweise Annäherung an die eigentlich erwartete quadratisch-planare Koordination (0°), die typisch für vierfach koordiniertes Cu(II) ist, statt. In Abbildung 2.50 sind zur Veranschaulichung alle drei diskutierten Komplexe aus zwei verschiedenen Perspektiven zu sehen. Auf den ersten Blick fällt auf, dass sich die räumliche Anordnung der Guanidinyln-Substituenten des Cu(II)-Komplexes mit neutralem ttmgp-Liganden (links) stark von den anderen beiden, in denen ttmgp in oxidiertem Zustand vorliegt, unterscheidet. Nach Oxidation wandern alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome der vier Iminbindungen derart, dass sie mit dem Sechsring in einer Ebene zum liegen kommen. Während diese Atome in [Cu^{II}-ttmgp⁺-Cu^{II}] nur noch leicht aus der Ebene herausragen, liegen sie in [Cu^{II}-ttmgp⁰-Cu^{II}] komplett in der Ebene des Sechsrings. Zusätzlich weichen die NMe₂-Gruppen nach Oxidation auf jeder Seite den Chlorido-Co-Liganden aus, wohingegen diese Reste in [ttmgp(CuCl₂)₂] jeweils in Richtung dieser Co-Liganden zeigen. Demnach sind die Gründe für die Abnahme des Diederwinkels von 51.6° in [ttmgp(CuCl₂)₂] beim Übergang zu den oxidierten Cu(II)-ttmgp-Komplexen vor allem von sterischer Natur geprägt. Vergleicht man allerdings die räumliche Anordnung der Guanidinyln-Substituenten in [ttmgp(CuCl₂)₂][CuCl₂] (Mitte) und in [ttmgp(CuCl₂)₂][Cu₂Cl₄] (rechts), so lassen sich kaum Unterschiede zwischen beiden Strukturen festmachen. Lediglich das Wegdrehen der NMe₂-Gruppen der Guanidinyln-Substituenten von den Chlorido-Co-Liganden ist etwas stärker ausgeprägt. Daher muss die weitere Abnahme des Diederwinkels beim Übergang von [Cu^{II}-ttmgp⁺-Cu^{II}] zu [Cu^{II}-ttmgp²⁺-Cu^{II}] um etwa 7° zusätzlich auch auf elektronische Gründe zurückgeführt werden. Die Cu-Cl-Bindungen werden von durchschnittlich 2.255 Å in [Cu^{II}-ttmgp⁰-Cu^{II}] über 2.235 Å in [Cu^{II}-ttmgp⁺-Cu^{II}] auf 2.212 Å in [Cu^{II}-ttmgp²⁺-Cu^{II}] verkürzt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Cu(II)-Zentren mit zunehmendem ttmgp-Oxidationsgrad weniger Elektronendichte vom Liganden erhalten und diese Abnahme der Elektronen-

dichte an Cu(II) durch eine Bindungsverkürzung zwischen den Kupferzentren und den Chlorido-Co-Liganden kompensiert wird. Interessanterweise ändern sich die durchschnittlichen Bindungslängen zwischen dem Imin-Stickstoffatom und den Kupferzentren (Bindungen Cu1–N1 und Cu1–N4) im Zuge der ttmgp-Oxidation nicht, sondern betragen in allen drei Komplexen durchschnittlich etwa 1.980 bis 1.990 Å. Eigentlich würde man auf Grundlage der verkürzten Cu–Cl-Bindungen und der Elektronendichteabnahme innerhalb des Sechsrings eine leichte Schwächung dieser Bindungen erwarten, was sich in einer Bindungsverlängerung äußern müsste.

Anhand der strukturellen Vergleiche der Kristallstrukturen konnte gezeigt werden, dass neben den Bindungsverhältnissen im aromatischen System auch der Kupfer-Diederwinkel durchaus zur Beurteilung und Beschreibung der elektronischen Struktur von binuklearen Cu(II)-GFA-Komplexen herangezogen werden kann. Dies ist nicht selbstverständlich, da für die meisten in der Literatur bekannten Komplexsysteme oftmals auf Grundlage der Kristallstrukturen keine exakte Beschreibung der elektronischen Struktur erfolgen kann, da oftmals die Änderungen von charakteristischen strukturellen Merkmalen nicht stark genug ausgeprägt sind, was zur Folge hat, dass in jedem Fall auf weiterführende analytische Untersuchungen, wie zum Beispiel ESR-Spektroskopie oder SQUID-Messungen, durchgeführt werden müssen.

2.8 [ttmgp(CuX₂)₂] versus [ttmgb(CuX₂)₂] (X = Br, Cl)

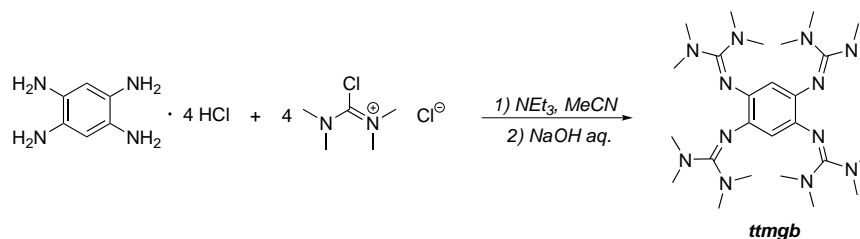
Mit der Synthese von [ttmgp(CuCl₂)₂] ist es erstmalig gelungen, Zugang zu einem bisher einzigartigen binuklearen Cu-GFA-Komplex zu erhalten, dessen elektronische Struktur sich durch das Phänomen der Valenztautomerie über einen äußeren Stimulus gezielt steuern lässt. Zusätzlich konnte durch die Synthese von [ttmgp(CuBr₂)₂] gezeigt werden, dass bereits kleine Änderungen, wie der Austausch der Co-Liganden am Kupferzentrum, einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur des Komplexes hat. Aus diesem Grund wurde in abschließenden Experimenten versucht, ausgehend vom GFA-Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidiny)benzol (ttmgb) in analoger Weise zu ttmgp die binuklearen Cu-Komplexe [ttmgb(CuX₂)₂] darzustellen und zu untersuchen, ob sich im direkten Vergleich aufgrund des leicht modifizierten Liganden Unterschiede in den elektronischen Strukturen der Komplexe ergeben.

Im Folgenden wird zunächst auf die ttmgb-Synthese eingegangen und im Anschluss daran folgt die Beschreibung der einzelnen Komplexsynthesen inklusive eines Vergleichs mit den analogen ttmgp-Komplexen, sowohl auf experimenteller, als auch auf theoretischer Basis.

2.8.1 Synthese des ttmgb-Liganden

Die Synthese von ttmgb erfolgte nach einer im Arbeitskreis *Himmel* entwickelten Synthesevorschrift.^[68] Hierzu wurde Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid in Acetonitril mit vier Äquivalenten des aktivierten Tetramethylharnstoffs⁵⁹ in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt (Schema 2.22). Nach basischer Aufarbeitung konnte ttmgb in einer Ausbeute von 61 % in Form eines farblosen Pulvers erhalten werden. Der synthetisierte Ligand wurde anschließend mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie mittels Durchführung einer Elementaranalyse charakterisiert, wobei die analytischen Daten mit denen in der Literatur beschriebenen übereinstimmen.^[68]

Von Interesse an dieser Stelle ist der Vergleich der cyclovoltammetrischen (CV) Messungen der beiden Liganden.^[68,73] Sowohl ttmgp, als auch ttmgb zeigen im CV-Experiment jeweils einen reversiblen Zwei-Elektronen-Übergang bei $E_{1/2} = -0.76$ V vs. Fc/Fc⁺.⁶⁰ Diese Oxidationswelle entspricht dem Übergang vom neutralen GFA in die zweifach oxidierte Form GFA²⁺. Demnach besitzen ttmgp und ttmgb eine identische Elektronendonorstärke. Diese experimentellen Erkenntnisse decken sich ebenfalls mit den quantenchemischen



Schema 2.22. Synthese des ttmgb-Liganden ausgehend von Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid.

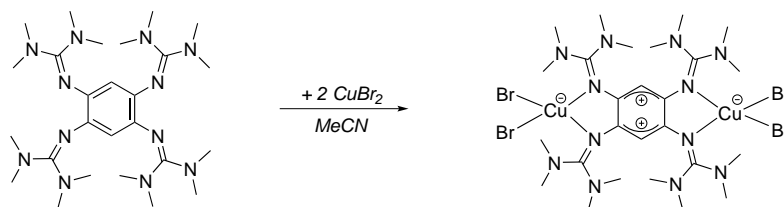
⁵⁹ Details zur Aktivierung von Tetramethylharnstoff wurden bereits bei der Synthese von ttmgp diskutiert und können daher Abschnitt 2.1 entnommen werden.

⁶⁰ Die Cyclovoltammogramme wurden in Dichlormethan unter Verwendung von [*n*-Bu₄N][PF₆] als Leitsalz und einer Ag/AgCl-Elektrode mit einer Vorschubspannung von 100 mV s⁻¹ gemessen.

(DFT)-Untersuchungen, da auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau für den HOMO-LUMO-Energieabstand ähnliche ΔE -Werte erhalten werden ($\Delta E = 4.26$ eV für ttmgb, $\Delta E = 4.35$ eV für ttmgb).^[68,73,105]

Aus diesen Gründen sollte es auch unter Verwendung von ttmgb als verbrückender GFA-Ligand prinzipiell möglich sein, Komplexe darzustellen, die das Phänomen der Valenztautomerie aufweisen.

2.8.2 Umsetzung von ttmgb mit CuBr₂



Schema 2.23. Umsetzung von ttmgb mit zwei Äquivalenten CuBr₂ in Acetonitril.

Analog zu der Synthese des [ttmgp(Cu^IBr₂)₂]-Komplexes wurde der ttmgb-Ligand ebenfalls zunächst, wie in Schema 2.23 gezeigt, mit zwei Äquivalenten CuBr₂ in Acetonitril umgesetzt. Nach Zugabe des Kupfersalzes verfärbte sich die schwach gelbe Reaktionslösung tief dunkelgrün, was ein eindeutiges Zeichen für die zweifache Oxidation von ttmgb ist.^[68] Das direkt aus der Reaktionslösung aufgenommene UV/Vis-Spektrum ist in Abbildung 2.51 dargestellt und zeigt Absorptionsbanden bei $\lambda = 218, 285$ und 416 nm, die charakteristisch für ttmgb²⁺ sind.⁶¹ Die leichte Verschiebung der Absorptionsbanden lässt darauf schließen, dass der Ligand komplexiert wurde. Massenspektrometrische Untersuchungen (ESI⁺-Modus) bestätigen ebenfalls die Bildung des [ttmgp(CuBr₂)₂]-Komplexes.⁶² Auch die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums zeigt, dass es sich in Lösung um einen diamagnetischen Komplex handelt. In DMSO-d₆ können zwei Signale bei $\delta = 5.20$ und

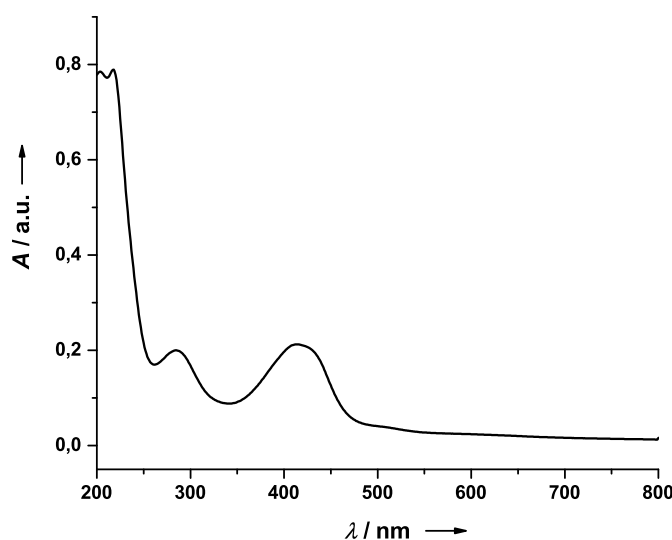


Abbildung 2.51. UV/Vis-Spektrum des binuklearen Komplexes [ttmgb(CuBr₂)₂] direkt aus der Acetonitril-Reaktionslösung.

⁶¹ Das Salz ttmgb(dca)₂ (dca = Dicyanamid) besitzt in Acetonitril Absorptionsbanden bei $\lambda = 202, 230$ (Schulter), 292 und 425 nm.^[89]

⁶² Im ESI⁺-Spektrum in Acetonitril konnten unter anderem die Komplexfragmente [M-Br]⁺ ($m/z = 977.62$) und [M-CuBr₂]⁺ ($m/z = 753.10$) detektiert werden.

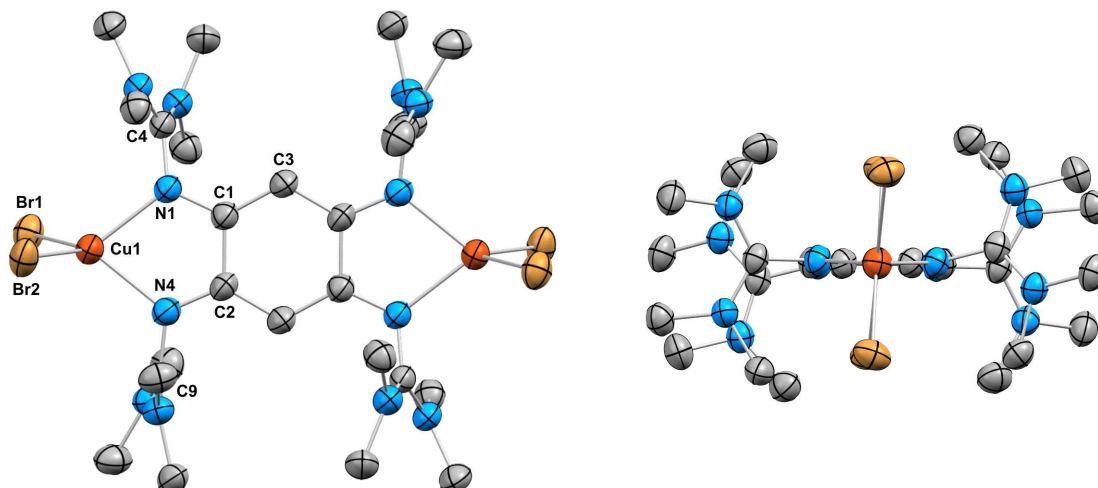


Abbildung 2.52. Molekülstruktur von [ttmgb(Cu^IBr₂)₂] im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1–Br1 2.407(8), Cu1–Br2 2.411(8), Cu1–N1 2.082(3), Cu1–N4 2.080(3), N1–C1 1.325(5), N1–C4 1.369(5), N4–C2 1.324(5), N4–C9 1.384(5), C1–C2 1.495(5), C2–C3 1.417(5); N1–Cu1–N4 76.8(1), Br1–Cu1–Br2 112.3(3), (CuBr₂,CuN₂) 86.9.

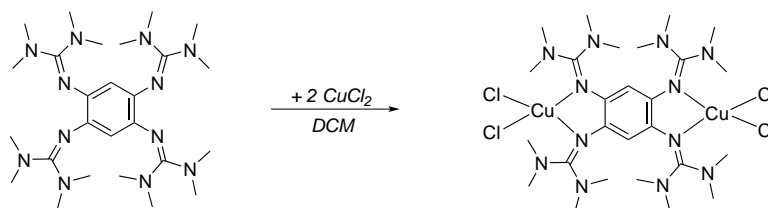
3.23 ppm im Integralverhältnis 1:24 beobachtet werden.⁶³ Im Vergleich zum neutralen, freien ttmgb erfahren die beiden Protonen am C₆-Ring eine starke Hochfeldverschiebung um 0.23 ppm, während die Methylprotonen signifikant um 0.61 ppm ins Tieffeld verschoben werden.^[68]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Komplexes konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die daraus erhaltene Molekülstruktur im Festkörper inklusive ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 2.52 zu sehen. Bei der kristallisierten Verbindung handelt es sich um den gewünschten binuklearen Komplex [ttmgb(CuBr₂)₂]. Die strukturellen Parameter zeigen eindeutig, dass der ttmgb-Ligand innerhalb des Komplexes zweifach oxidiert vorliegt. Dies ist wie bei den Komplexen mit ttmgp an der starken Aufweitung der C1–C2-Bindung im C₆-Ring von ursprünglich 1.408(1) Å in neutralem ttmgb^[68] auf 1.495(5) Å im Komplex festzumachen. Auch die kürzer werdenden Bindungen N1–C1 und N4–C2 beziehungsweise die verlängerten Iminobindungen N1–C4 und N4–C9 signalisieren das Vorliegen von ttmgb²⁺.⁶⁴ Dementsprechend handelt es sich bei den beiden koordinierten Kupferzentren um Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +I. Dies ist auch in Einklang mit dem Diederwinkel zwischen den CuBr₂- und CuN₂-Ebenen, der 86.9° misst und somit nur minimal von der für Cu(I) erwarteten idealen tetraedrischen Koordination abweicht. Beim Vergleich der Kristallstrukturen von [ttmgb(CuBr₂)₂] und [ttmgp(CuBr₂)₂] fällt auf, dass sich die jeweiligen Kupfer-Diederwinkel mit 21° signifikant unterscheiden.

Wie schon bei [ttmgp(CuBr₂)₂] gab es auch bei dem binuklearen Cu-Komplex [ttmgb(CuBr₂)₂] keine Anzeichen dafür, dass mit Hilfe der Bromido-Co-Liganden eine Stabilisierung von Cu(II) erreicht werden könnte. Somit ist der Komplex [ttmgb(CuBr₂)₂] sowohl in Acetonitrillösung als auch im Festkörper aus dem zweifach oxidiertem ttmgb²⁺-Liganden und zwei koordinierten [CuBr₂][–]-Einheiten aufgebaut und besitzt in Analogie zu [ttmgp(Cu^IBr₂)₂] im Grundzustand eine elektronische Struktur des Typs [Cu^I-ttmgb²⁺-Cu^I]. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle von Kupfer(II)-Bromid auf Kupfer(II)-Chlorid gewechselt und versucht, den analogen binuklearen Komplex zu synthetisieren.

⁶³ Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes ist die Signalintensität bereits im ¹H-NMR-Spektrum sehr gering, sodass die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich war.

⁶⁴ Im neutral ttmgb-Liganden betragen die N=C-Iminobindungen N4–C9 und N1–C4 1.287(1) beziehungsweise 1.291(1) Å.^[68]

2.8.3 Umsetzung von ttmgb mit CuCl_2 

Schema 2.24. Umsetzung von ttmgb mit zwei Äquivalenten CuCl_2 in Dichlormethan.

Die Umsetzung von ttmgb mit zwei Äquivalenten CuCl_2 wurde, wie in Schema 2.24 gezeigt, unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete dunkle Kristalle der aufgearbeiteten Verbindung⁶⁵ konnten aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die daraus ermittelte Molekülstruktur im Festkörper ist zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 2.53 gezeigt. Bei der kristallisierten Verbindung handelt es sich um den gewünschten binuklearen Cu(II) -Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$. Die Bindungslängen von ttmgb stimmen mit denen des freien neutralen Liganden überein und weisen lediglich die durch Koordination eines neutralen Cu(II) -Moleküls hervorgerufenen Änderungen auf. Der Diederwinkel an den Kupferzentren beträgt 48.8° , was auf Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +II schließen lässt und unterscheidet sich nur um etwa 2.6° von dem Diederwinkel in $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$. Somit handelt es sich bei $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ wie bei $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ um einen molekularen Cu(II) -Komplex des elektronischen Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$.

In Abbildung 2.54 sind die UV/Vis-Spektren des kristallinen Materials sowohl in Dichlormethan, als auch in Acetonitril dargestellt. Wie schon bei $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ kann auch hier eine Lösungsmittelabhängigkeit in

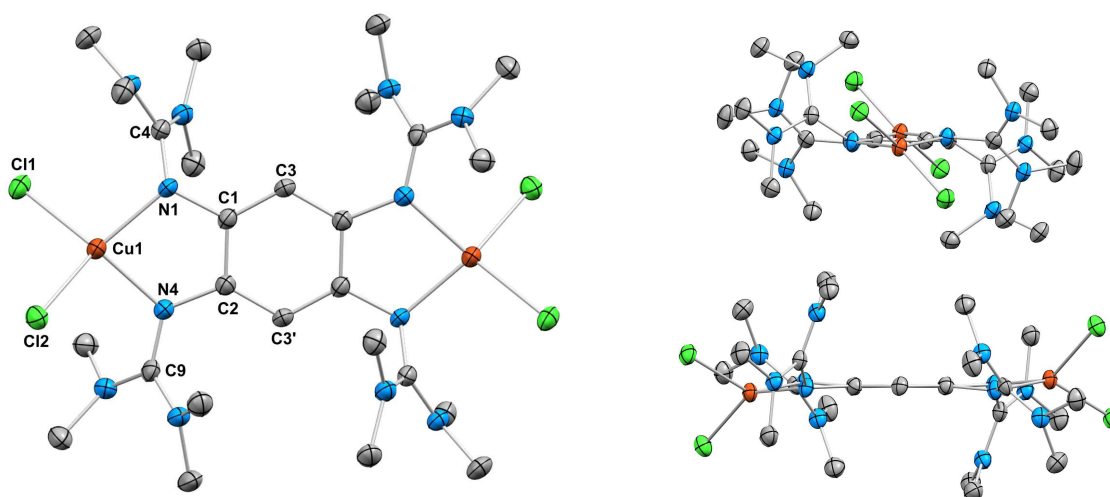


Abbildung 2.53. Molekülstruktur von $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): Cu1–Cl1 2.233(7), Cu1–Cl2 2.267(9), Cu1–N1 1.984(2), Cu1–N4 1.975(2), N1–C1 1.425(3), N1–C4 1.348(3), N4–C2 1.415(3), N4–C9 1.327(3), C1–C2 1.415(3), C2–C3 1.398(3); N1–Cu1–N4 83.1(8), Cl1–Cu1–Cl2 99.2(3), (CuN₂,CuCl₂) 48.8.

⁶⁵ Die für $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ berechneten Werte (in %) betragen C: 39.05, H: 6.30, N: 22.02; die experimentell ermittelten Werte (in %) wurden mit C: 38.26, H: 5.73, N: 20.84 bestimmt.

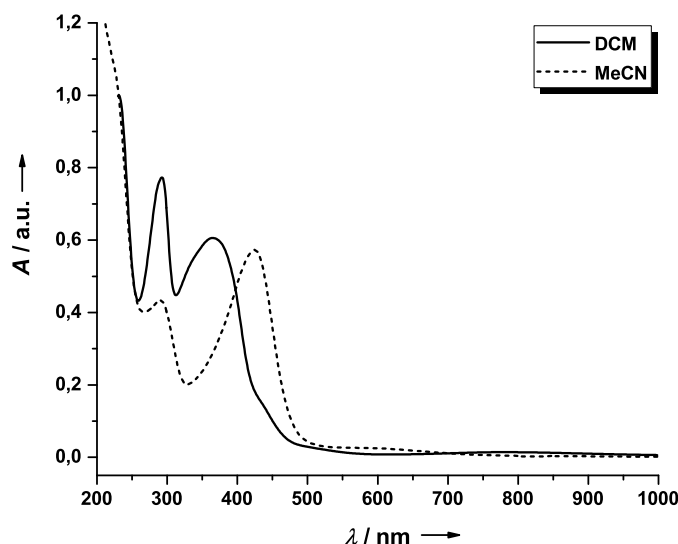


Abbildung 2.54. Vergleich der UV/Vis-Spektren von [ttm_gp(CuCl₂)₂] in Acetonitril (MeCN) und Dichlormethan (DCM).

Bezug auf die elektronische Struktur des Komplexes in Lösung beobachtet werden. Im polaren Lösungsmittel (Acetonitril, $\epsilon_r = 37$) zeigt das Spektrum Absorptionsbanden bei $\lambda = 202, 230$ (Schulter), 292 und 425 nm und spricht somit eindeutig für das Vorliegen des elektronischen Strukturtyps $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$. Der Wechsel zu einem unpolaren Lösungsmittel (Dichlormethan, $\epsilon_r = 9$) liefert ein vollkommen anderes UV/Vis-Spektrum, welches mit Absorptionsbanden bei $\lambda = 233, 291$ und 368 nm in Einklang mit dem freien neutralen ttmgb-Liganden in Dichlormethanlösung ist.⁶⁶ Im Zuge der Koordination der beiden neutralen CuCl₂-Moleküle kommt es lediglich zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden. Dieser Effekt wurde bereits für andere in dieser Arbeit diskutierten Kupferkomplexe beobachtet und beschrieben.

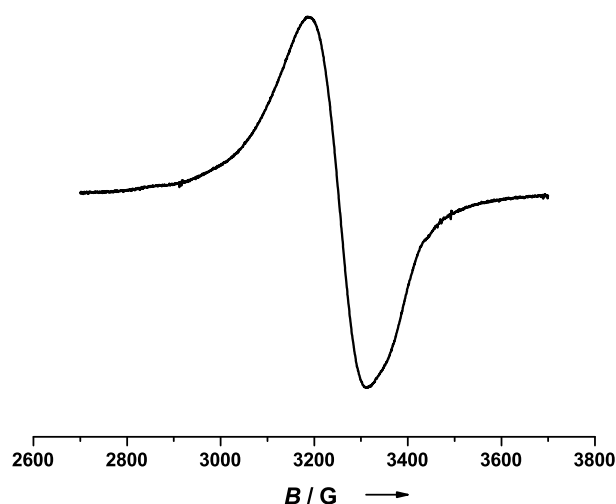


Abbildung 2.55. ESR-Spektrum des kristallinen [ttm_gb(CuCl₂)₂]-Komplexes in gefrorener Dichlormethan-Lösung bei 35 K.

⁶⁶ In Dichlormethanlösung beobachtet man für ttmgb Absorptionsbanden bei $\lambda = 266$ und 331 nm.

Die Durchführung der in Schema 2.24 gezeigten Umsetzung in Acetonitril führt in Lösung ebenfalls direkt zu einem Cu(I)-Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$, da das UV/Vis-Spektrum aus der Reaktionslösung mit dem in Abbildung 2.54 gezeigten Spektrum des kristallinen Materials in Acetonitril übereinstimmt. Wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt wiederum in Dichlormethan gelöst, so stimmt dessen gemessenes UV/Vis-Spektrum mit dem in Abbildung 2.54 gezeigten Spektrum in Dichlormethanolösung überein. Folglich muss wie im Fall des $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes auch für den binuklearen Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ eine unterschiedliche Beschreibung der elektronischen Struktur vorgenommen werden. Im Festkörper und in unpolaren Lösungsmitteln besitzt $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ eine elektronische Struktur des Typs $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$, die zugleich den Grundzustand des Komplexes darstellt, während in polaren Medien die Beschreibung als $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ erfolgen muss. Dies ist in völligem Einklang mit den elektronischen Strukturen des $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes.

Das Vorhandensein von ungepaarten Elektronen in Dichlormethanolösung konnte ebenfalls durch eine ESR-spektroskopische Messung gezeigt werden. In Abbildung 2.55 ist das ESR-Spektrum des kristallinen $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes in gefrorener Dichlormethanolösung bei 35 K zu sehen. Das ESR-Spektrum zeigt wie schon das des $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes ein breites und intensives Signal ohne ein Anzeichen einer Kupfer-Hyperfeinkopplung. Der aus dem Spektrum ermittelte g -Wert beträgt ebenfalls 2.12, was wiederum für eine Kupfer-zentrierte Spindichte spricht. Da im Halbfeld ein schwaches Signal zu erkennen ist, handelt es sich auch in Lösung um einen binuklearen Cu(II)-Komplex.

Allerdings ist der unmittelbare Effekt der direkten Umgebung auf die elektronische Struktur des Komplexes im hier vorliegenden Fall nicht so stark ausgeprägt, wie es für $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ beobachtet werden konnte. Wird der Komplex $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Dichlormethan gelöst und wie in Abschnitt 2.7.1 beschrieben zur Erhöhung der Ionenstärke mit einer $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -haltigen Dichlormethanolösung versetzt, so beobachtet man keine Änderung der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum. Folglich bleibt auch durch Salzzugabe und die damit verbundene Polaritätserhöhung die elektronische Struktur des in Lösung vorliegenden Komplexes unberührt. Des Weiteren ist es nicht möglich, unter Verwendung von Aceton beide valenztautomeren Formen des Komplexes in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht zugänglich zu machen. Durch Änderung der Temperatur kann im Gegensatz zu $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ kein intramolekularer Elektronentransfer forciert werden, der es erlaubt, den diamagnetischen Cu(I)- in den paramagnetischen Cu(II)-Komplex reversibel zu überführen.

Obwohl beide Liganden, wie eingangs diskutiert, ein identisches Redoxpotential für die zweifache Oxidation des neutralen GFA aufweisen, kann ein Schalten zwischen beiden Valenztautomeren in Lösung auf Basis eines IET unter Verwendung von ttmgb nicht beobachtet werden. Diese Tatsache unterstreicht nochmals eindrucksvoll, die bisherige Einzigartigkeit des synthetisierten $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes.

2.8.4 Quantenchemische (DFT) Untersuchungen

Zum tieferen Verständnis, warum [ttmgp(CuCl₂)₂] im Gegensatz zu [ttmgb(CuCl₂)₂] das Phänomen der Valenztautomerie aufweist, wurden begleitend zu den experimentellen Untersuchungen quantenchemische (DFT) Untersuchungen durchgeführt. Analog zu den bereits vorgestellten Ergebnissen der DFT-Untersuchungen an [ttmgp(CuCl₂)₂] ist auch im Fall von [ttmgb(CuCl₂)₂] laut DFT-Untersuchungen der paramagnetische Komplex mit der elektronischen Struktur [Cu^I-ttmgb²⁺-Cu^I] stabiler im Vergleich zum diamagnetischen Komplex, der durch die elektronischen Struktur [Cu^{II}-ttmgb⁰-Cu^{II}] beschrieben werden kann. Tabelle 2.12 enthält zusammengefasst die Ergebnisse der DFT-Untersuchungen auf verschiedenen theoretischen Niveaus sowohl für die CuCl₂-Komplexe, als auch für CuBr₂-Komplexe für beide Liganden, wobei alle Energien relativ zum ¹A-Spinzustand angegeben sind. In Übereinstimmung zu den DFT-Untersuchungen zu [ttmgp(CuCl₂)₂] ist auch in diesem Fall der „broken-symmetry“-Spinzustand der Grundzustand des Komplexes. Der BS-Spinzustand ist auf BP86/def2-TZVP-Niveau um 3.3 kJ mol⁻¹ stabiler als der ³A-Spinzustand. Der Erwartungswert des Spinquadratoperators beträgt $\langle S^2 \rangle = 0.799$, was auf eine signifikante Spinkontamination durch einen Singulett-Spinzustand hindeutet. Ein Wechsel auf das Hybridfunktional B3LYP unter Beibehaltung des TZVP-Basissatzes hat zur Folge, dass die BS- und ³A-Spinzustände im Rahmen der DFT-Genauigkeit die gleiche Energie besitzen. Unter Verwendung von B3LYP/def2-TZVP handelt es sich um einen reinen BS-Spinzustand ($\langle S^2 \rangle = 1.006$). In Einklang mit den zuvor durchgeführten DFT-Untersuchungen der ttmgp-Komplexe kann auch im Fall von [ttmgb(CuCl₂)₂] und [ttmgb(CuBr₂)₂] eine Bevorzugung des Triplett-beziehungsweise des BS-Spinzustands unter Verwendung des Hybridfunktionals beobachtet werden.

Tabelle 2.12. Zusammengefasste Ergebnisse der DFT-Untersuchungen für die Komplexe [ttmgb(CuCl₂)₂] und [ttmgb(CuBr₂)₂] unter Verwendung verschiedener DFT-Methoden für den BS-, den ³A- und den ¹A-Zustand. Angegeben sind jeweils die Erwartungswerte des Spinquadratoperators $\langle S^2 \rangle$ und die relativen Energien E_{rel} . Der ¹A-Zustand ist jeweils mit $E_{rel} = 0.0$ angegeben.

Komplex	Zustand	BP86/def2-SVP		BP86/def2-TZVP	
		$\langle S^2 \rangle$	$E_{rel} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\langle S^2 \rangle$	$E_{rel} / \text{kJ mol}^{-1}$
[ttmgb(CuCl ₂) ₂]	BS	–	–	0.799	–6.5
	³ A	2.002	–4.2	2.002	–3.2
	¹ A	0.0	0.0	0.0	0.0
		B3LYP/def2-SVP		B3LYP/def2-TZVP	
[ttmgb(CuCl ₂) ₂]	BS	–	–	1.006	–56.4
	³ A	2.006	–64.3	2.007	–56.3
	¹ A	0.000	0.0	0.000	0.0
Komplex	Zustand	BP86/def2-SVP		BP86/def2-TZVP	
		$\langle S^2 \rangle$	$E_{rel} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\langle S^2 \rangle$	$E_{rel} / \text{kJ mol}^{-1}$
[ttmgb(CuBr ₂) ₂]	BS	–	–	0.767	0.1
	³ A	2.002	–0.7	2.003	3.8
	¹ A	0.000	0.0	0.000	0.0
		B3LYP/def2-SVP		B3LYP/def2-TZVP	
[ttmgb(CuBr ₂) ₂]	BS	–	–	1.007	–30.6
	³ A	2.007	–48.0	2.008	–30.5
	¹ A	0.000	0.0	0.000	0.0

Überlagert man aber für die Komplexe $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ und $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ jeweils die auf BP86/def2-SVP-Niveau optimierten Gasphasenstrukturen des ^1A - und des ^3A -Spinzustands mit Hilfe des Kabsch-Algorithmus, so stellt man fest, dass im Falle von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ der erhaltene RMSD-Wert mit 0.084 \AA viel kleiner als der für den $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplex ($\text{RMSD} = 0.224 \text{ \AA}$) ist. Die nach dem Kabsch-Algorithmus erhaltenen Überlagerungen sind in Abbildung 2.56 (links für $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ und rechts für $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$) dargestellt. Zusätzlich sind in Tabelle 2.13 die jeweiligen RMSD-Werte für jeden einzelnen Atomtyp, sowie deren prozentualer Beitrag zum RMSD-Gesamtwert aufgeführt. Anhand der graphischen Darstellung erkennt man sofort, dass die optimierten Gasphasenstrukturen für $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ im Gesamten nur sehr geringe strukturelle Unterschiede aufweisen. Die beiden CuCl_2 -Einheiten unterscheiden sich nur minimal hinsichtlich ihrer Geometrie, folglich ist auch der Unterschied der beiden Kupfer-Diederwinkel zwischen der Singulett- und der Triplettstruktur sehr gering. Ebenso findet man eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Bindungslängen innerhalb des C_5N -Rings. Die Abweichungen für die Bindungslängen zwischen Singulett- und Triplettstruktur liegen in einem Bereich von $\leq \pm 0.02 \text{ \AA}$. Vor allem innerhalb des Sechsrings findet man kaum einen Unterschied in den Bindungslängen. All diese Beobachtungen führen dazu, dass die beiden optimierten Gasphasenstrukturen des ^1A - und ^3A -Spinzustands nahezu die selbe Geometrie besitzen, was sich auch in dem sehr kleinen RMSD-Gesamtwert von 0.084 \AA widerspiegelt. Die aus den Überlagerungen für den $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplex erhaltenen Ergebnisse zeigen im Vergleich dazu ein anderes Bild. Die strukturellen Abweichungen sind hier vor allem in den CuCl_2 -Einheiten sehr groß. Damit resultieren für den ^1A - und ^3A -Spinzustand auch unterschiedliche Kupfer-Diederwinkel. Ebenso existieren strukturelle Unterschiede in

Tabelle 2.13. Aus den Überlagerungen nach dem Kabsch-Algorithmus erhaltene RMSD-Werte für Kohlenstoff, Stickstoff, Kupfer und Chlor, sowie deren prozentualer Beitrag zum RMSD-Gesamtwert für $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ ($R^2 = 0.99964$) und für $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ ($R^2 = 0.99748$.)

	$[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$	$[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$
RMSD / Å	0.084	0.224
RMSD _C / Å	0.084 (19.85 %)	0.199 (12.95 %)
RMSD _N / Å	0.056 (10.12 %)	0.122 (4.91 %)
RMSD _{Cu} / Å	0.076 (16.35 %)	0.040 (0.53 %)
RMSD _{Cl} / Å	0.138 (53.68 %)	0.499 (81.61 %)

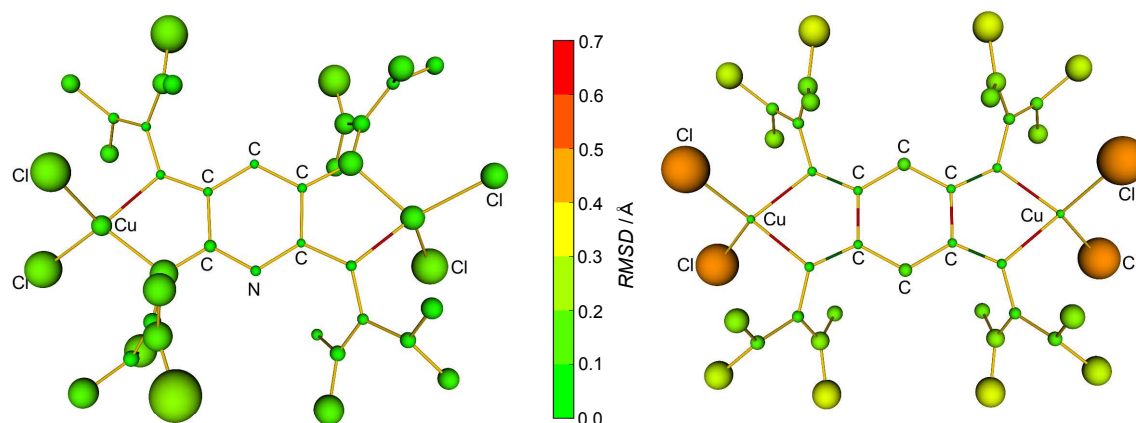


Abbildung 2.56. Graphische Darstellung der Abweichungen aus den jeweiligen Überlagerungen der auf BP86/def2-SVP-Niveau optimierten Singulett- mit der Triplettstruktur nach dem Kabsch-Algorithmus in der Aufsicht für $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ (links, $\text{RMSD} = 0.084 \text{ \AA}$) und für $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ (rechts, $\text{RMSD} = 0.224 \text{ \AA}$). Als Referenzstruktur für die Überlagerungen wurde jeweils die Triplettstruktur verwendet.

den Bindungslängen innerhalb des C₆-Rings, was in Abbildung 2.56 durch die roten Farbsegmente innerhalb der Bindungen zum Ausdruck gebracht wird. Wie bereits zuvor erwähnt, signalisieren rote Farbsegmente, dass die jeweilige Bindung in der gewählten Referenzstruktur kürzer ist. Für [ttm_gb(CuCl₂)₂] bedeutet das demnach, dass die beiden mittleren C–C-Bindungen im Sechsring in der optimierten Tripletstruktur kürzer als in der optimierten Singulettstruktur sind. Ein Sachverhalt, wie man ihn auch experimentell erwarten würde, da im ¹A-Spinzustand der ttm_gb-Ligand zweifach oxidiert vorliegt und damit diese beiden Bindungen stark verlängert sind. Diese strukturellen Unterschiede führen zu einem RMSD-Gesamtwert von 0.224 Å, der sich signifikant von dem des [ttm_gb(CuCl₂)₂]-Komplexes unterscheidet.

Genau in diesem signifikanten Unterschied der auf Basis der optimierten Gasphasenstrukturen ermittelten RMSD-Werte könnte der Grund zu suchen sein, wieso [ttm_gp(CuCl₂)₂] im Gegensatz zu [ttm_gb(CuCl₂)₂] eine geringere Barriere für die reversible Überführung der beiden Valenztautomere besitzt, über die der IET stattfinden muss und aus diesem Grund bei [ttm_gb(CuCl₂)₂] innerhalb eines Lösungsmittels zwischen beiden Formen mit Hilfe eines externen Stimulus nicht geschaltet werden kann. Reversible intramolekulare Elektronentransfer-Reaktionen sind vor allem dann begünstigt, wenn die strukturellen Änderungen im Laufe des Elektronentransfers nur gering ausfallen und die beiden Spezies strukturell gesehen dem Übergangszustand ähneln, über den der Elektronentransfer stattfindet. Laut DFT-Untersuchungen fallen die wesentlichen Änderungen der beim Übergang von [Cu^{II}-ttm_gp⁰-Cu^{II}] zu [Cu^I-ttm_gp²⁺-Cu^I] betroffenen strukturellen Parameter (Kupfer-Diederwinkel und Bindungslängen im Sechsring) bei [ttm_gb(CuCl₂)₂] so klein aus, dass sich die beiden Valenztautomere nicht wesentlich vom Übergangszustand unterscheiden können. Wie gezeigt wurde, konnte für die [ttm_gb(CuX₂)₂]-Komplexe (X = Br, Cl) zwar auch die Kontrolle über die beiden elektronischen Strukturtypen [Cu^{II}-ttm_gb⁰-Cu^{II}] (für X = Cl im Festkörper und Dichlormethan) und [Cu^I-ttm_gb²⁺-Cu^I] (für X = Cl in Acetonitril und für X = Br im Festkörper und in Acetonitril) durch die Wahl der Halogenido-Co-Liganden und die Polarität des Lösungsmittels erlangt werden, allerdings ist es nicht möglich beide Valenztautomere Komplexe in Lösung durch einen äußeren Stimulus ineinander zu überführen. Gründe hierfür könnten sich schon aus den in der Gasphasenrechnung auftretenden, deutlichen strukturellen Unterschieden zwischen den beiden elektronischen Strukturen ableiten.

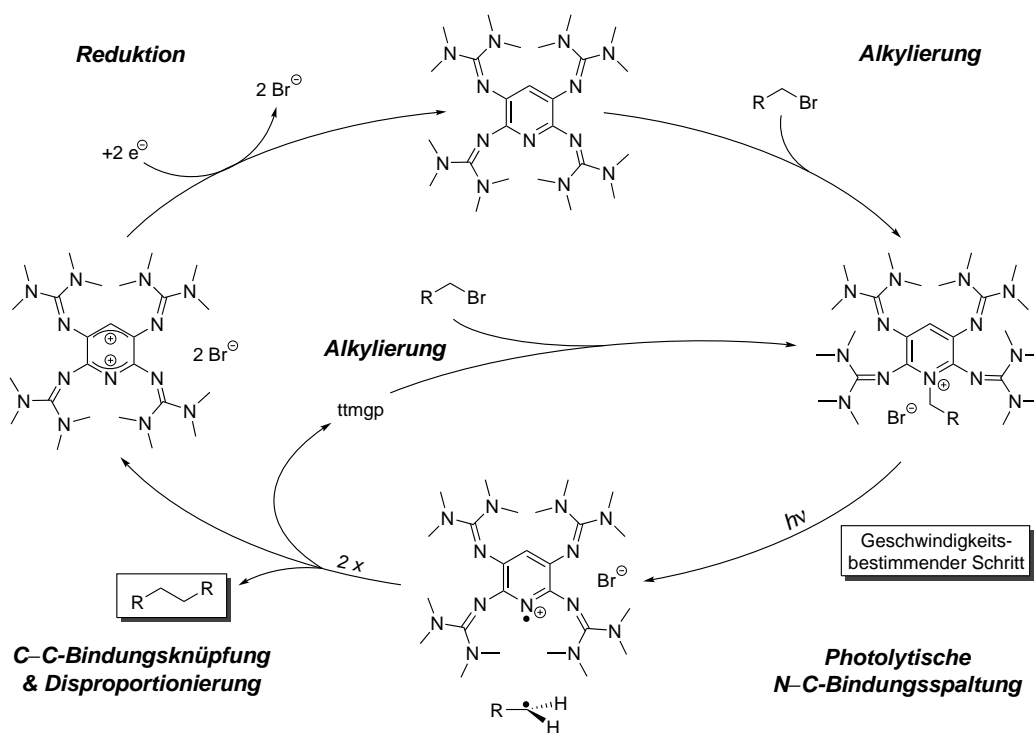
Für zukünftige Arbeiten könnten die DFT-Untersuchungen und die systematischen Vergleiche der optimierten Singulett- und Triplet-Gasphasenstrukturen als erste Anhaltspunkte dienen und das Treffen einer Vorauswahl für die Synthese neuer binuklearer Cu-GFA-Komplexe ermöglichen, die potentiell das Phänomen der Valenztautomerie zeigen. Dass diese Herangehensweise im Fall von [ttm_gp(CuCl₂)₂] und [ttm_gb(CuCl₂)₂] keine zufällige Übereinstimmung lieferte, konnte kürzlich im Arbeitskreis *Himmel* anhand der binuklearen Cu-Halogenid-Komplexe des ttm_gn-Liganden⁶⁷ gezeigt werden.^[104] Auch unter Verwendung von ttm_gn sind durch sorgfältige Wahl des Halogenids und der äußeren Umgebung beide elektronischen Strukturtypen [Cu^I-ttm_gn²⁺-Cu^I] und [Cu^{II}-ttm_gn⁰-Cu^{II}] zugänglich, wobei auch diese Komplexe keine Valenztautomerie aufweisen.^[163] In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden ergeben sich auch hier größere strukturelle Abweichungen in den Überlagerungen nach dem Kabsch-Algorithmus für die optimierten Singulett- und Tripletstrukturen des Komplexes [ttm_gn(CuCl₂)₂]. Der RMSD-Wert für [ttm_gn(CuCl₂)₂] beträgt 0.515 Å, wobei die Chlorido-Co-Liganden (RMSD_{Cl} = 1.265 Å) 81 % zum Gesamtwert beitragen. Demnach sind auch in diesem Fall die großen strukturellen Unterschiede zwischen den optimierten ¹A- und ³A-Spinzuständen der Gasphasenrechnung auf die CuCl₂-Einheiten beziehungsweise die unterschiedlichen Kupfer-Diederwinkel zurückzuführen.

⁶⁷ Bei ttm_gn^[74] handelt es sich um den GFA-Liganden 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)naphthalin.

2.9 Metallfreie ttmgp-vermittelte C–C-Bindungsknüpfung

In Abschnitt 1.5 wurden bereits der theoretische Hintergrund und die ersten in der Arbeitsgruppe *Himmel* erfolgreich durchgeführten Ansätze zur metallfreien, ttmgp-vermittelten C–C-Bindungsknüpfung von primären Alkylbromiden durch Bestrahlung mit Licht vorgestellt, wobei das Hauptaugenmerk in den Vorarbeiten auf der Homokupplung von Benzylbromid lag.^[73]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Untersuchungen erneut aufgegriffen und um eine Vielzahl an substituierten Benzylbromid-Derivaten erweitert, um vor allem den Einfluss von verschiedenen Substituenten am Benzylrest auf die Kinetik der Reaktion untersuchen zu können. In den folgenden Abschnitten wird daher näher auf die weitere Untersuchung der einzelnen Schritten des in Schema 2.25 postulierten Mechanismus eingegangen.^[78] Hierzu gehören vor allem die Synthesen der unterschiedlich substituierten *N*-benzylierten Pyridiniumsalze, UV/Vis-Kinetikmessungen und GC-MS-Untersuchungen, sowie erste *in-situ* Reduktionsversuche des im Laufe der Reaktion gebildeten ttmgp²⁺.

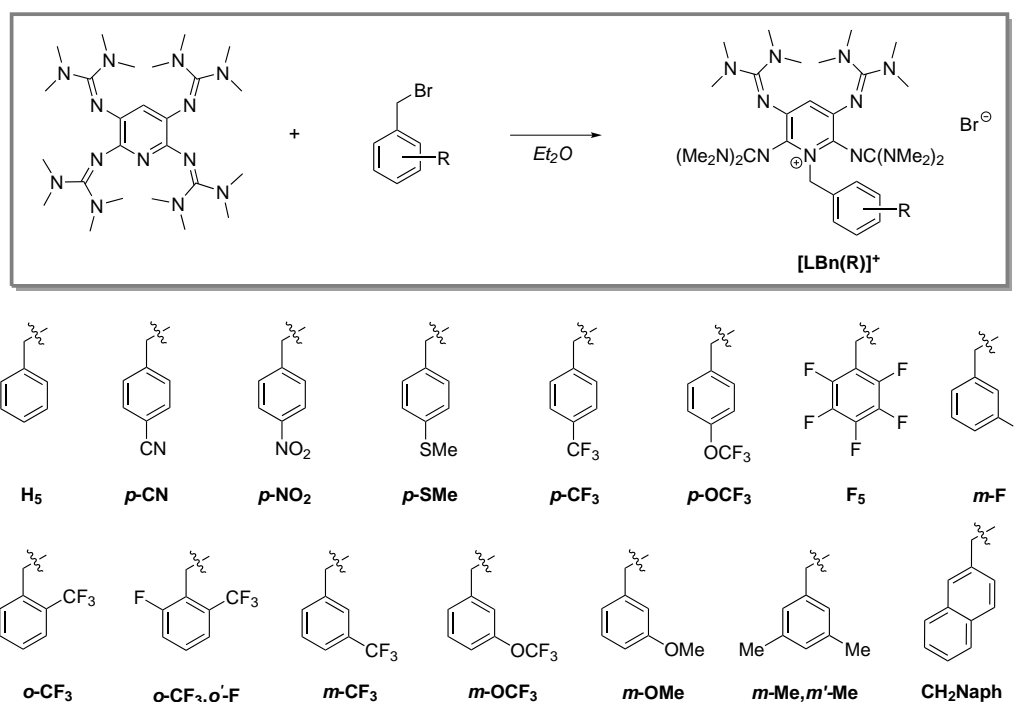


Schema 2.25. Postulierter Mechanismus der photochemischen, ttmgp-vermittelten C–C-Kupplungsreaktion von primären Alkylbromiden.

2.9.1 Synthese der *N*-benzylierten Pyridiniumsalze von *ttmgp*

Zur Synthese der *N*-benzylierten Pyridiniumsalze wurde *ttmgp* in Diethylether vorgelegt und 0.95 Äquivalente des jeweiligen Benzylbromid-Derivats⁶⁸ bei Raumtemperatur hinzugegeben (Schema 2.26). Alle durchgeführten Synthesen inklusive anschließender Aufarbeitungen wurden, sofern möglich unter Ausschluss von Licht durchgeführt, um eine durch Umgebungslicht induzierte, Spaltung der N–C-Bindung zu vermeiden. Nach Zugabe des entsprechenden Alkylbromids verfärbten sich die Reaktionslösungen tiefgelb und das in Diethylether unlösliche Pyridiniumsalz fiel mit fortschreitender Reaktionsdauer aus. Aufgrund der unterschiedlich substituierten Benzylbromid-Derivate und der damit verknüpften Reaktivität gegenüber der nukleophilen Substitution am benzylichen C-Atom ergaben sich für die einzelnen Umsetzungen verschiedene Reaktionszeiten, welche dem experimentellen Teil entnommen werden können. Die aus der Reaktionslösung ausgefallenen Produkte wurden anschließend von der Lösung abgetrennt und mehrmals mit Diethylether gewaschen, um überschüssiges *ttmgp* zu entfernen. Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgte mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, sowie massenspektrometrischen Untersuchungen.

Durch die Addition der (substituierten) Benzylreste am Pyridin-Stickstoffatom des *ttmgp*-Liganden resultiert im Allgemeinen im ¹H-NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung des aromatischen Protons und eine Tieffeldverschiebung für die Methylprotonen der Guanidinyreste. Je nach Benzylrest variiert die Lage des aromatischen Protons zwischen $\delta = 6.05$ und 5.95 ppm, während die Methylprotonen⁶⁹ im Bereich von etwa $\delta = 2.60$ und 2.70 ppm zu finden sind. Das Singulett der benzylichen Protonen der CH₂-Gruppe, das direkt an das Pyridin-Stickstoffatom gebunden ist, erfährt ebenfalls eine Tieffeldverschiebung im Vergleich



Schema 2.26. Synthese der *N*-benzylierten Pyridiniumsalze von *ttmgp*, sowie alle verwendeten Benzyl-Derivate.

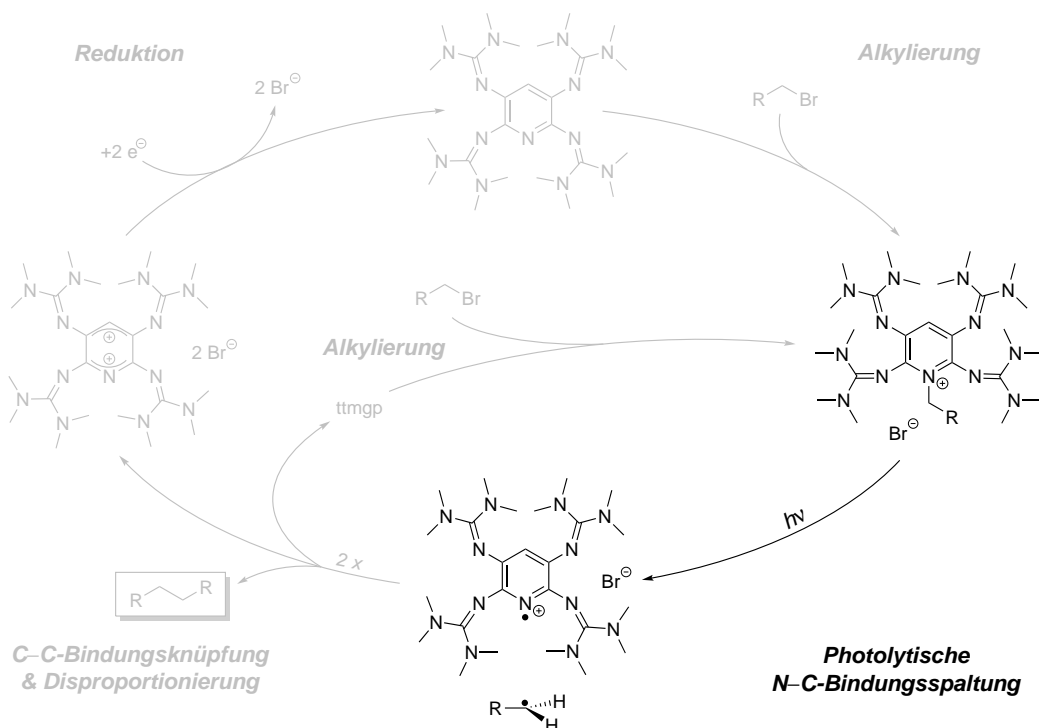
⁶⁸ An dieser Stelle sei explizit erwähnt, dass im Folgenden einfachheitshalber 2-(Brommethyl)naphthalin ebenfalls als Benzylbromid-Derivat bezeichnet wird, genau wie das damit synthetisierte Pyridiniumsalz als substituiertes *N*-benzyliertes Pyridiniumsalz des *ttmgp*-Liganden aufgefasst wird.

⁶⁹ Durch die Addition des Benzylrestes an das Pyridin-Stickstoffatom des Liganden resultiert für die Guanidiny substituenten in 2,6- und 3,5-Position eine stärker unterschiedliche chemische Umgebung als in *ttmgp* und man beobachtet deshalb zwei Singulett im Verhältnis 1:1.

zu den freien Benzylbromid-Derivaten. Die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen des Benzylrestes bleiben von der Substitution in Benzylstellung weitestgehend unberührt. Die UV/Vis-Spektren aller synthetisierten *N*-benzylierten Pyridiniumsalze unterscheiden sich kaum hinsichtlich ihrer Absorptionen. In Acetonitrillösung können vier Absorptionsbanden bei etwa $\lambda = \text{ca. } 435, 340, 259 \text{ und } 219$ (Schulter) nm mit vergleichbaren Extinktionskoeffizienten beobachtet werden. Je nach Substituent variiert lediglich die Lage der Absorptionsbande bei ca. 435 nm um ± 6 nm, wodurch gezeigt ist, dass eine Substitution am Benzylrest nur geringe Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der *N*-benzylierten Pyridiniumsalze von ttmgp hat. In den ESI⁺-Massenspektren in Acetonitril beziehungsweise Methanol ist für alle Pyridiniumsalze lediglich ein intensives Signal zu sehen, das jeweils dem entsprechenden [LBn(R)]⁺-Kation zugeordnet werden kann.

Im Anschluss an die Synthesen der *N*-benzylierten Pyridiniumsalze von ttmgp wurden sowohl die Kinetik der N-C-Bindungsspaltung, als auch die dabei entstehenden C-C-Kupplungsprodukte mittels UV/Vis-Spektroskopie und GC-MS-Messungen näher untersucht.

2.9.2 Reaktionskinetische Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie



Schema 2.27. Postulierter Mechanismus der lichtinduzierten ttmgp-vermittelten C-C-Kupplungsreaktion von primären Alkylbromiden mit Hauptaugenmerk auf den Schritt des photolytisch induzierten N-C-Bindungsbruchs zwischen der ttmgp-Einheit und des Benzylrestes.

Wie eingangs in Abschnitt 1.5 erwähnt und in Schema 2.27 anhand des postulierten Mechanismus hervorgehoben, unterliegen die *N*-alkylierten Pyridiniumsalze des ttmgp-Liganden einer lichtinduzierten Spaltung der N-C-Bindung zwischen GFA und Benzylrest. Die hierbei gebildeten Benzylradikale reagieren anschließend zum Homokupplungsprodukt weiter und das monoradikalische ttmgp⁺ disproportioniert zum neutralen und zum zweifach oxidierten ttmgp. Die Bildung des zweifach oxidierten ttmgp ausgehend von dem eingesetzten Pyridiniumsalz kann aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsbanden von Edukt und Produkt und der charakteristischen Absorptionsbande bei $\lambda = 513$ nm sehr leicht über eine UV/Vis-Messung verfolgt werden. Zur Bestimmung der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k der photolytischen N-C-Bindungsspaltung, bei der es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt,^[78,105] wurde jedes der fünfzehn synthetisierten Pyridiniumsalze in Lösung bestrahlt und die Reaktion mit Hilfe der Aufnahme mehrerer UV/Vis-Spektren verfolgt. Hierzu wurde jeweils eine $(2.50 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$ M Lösung des entsprechenden Pyridiniumsalzes in Acetonitril hergestellt und in einer Quarzglas-Schutzgasküvette unter Argonatmosphäre mit einer 150 W Mitteldruck Quecksilberdampfampe im Abstand von 10 cm bestrahlt.⁷⁰ Alle verwendeten *N*-benzylierten Pyridiniumsalze zeigen in den Bestrahlungsversuchen ähnliches Verhalten. In Abbildung 2.57 sind als Beispiel die mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgte N-C-Bindungsspaltung der Acetonitrillösungen von [LBn(F₅)]Br (oben), [LBn(*m*-OCF₃)]Br (Mitte) und [LBn(*p*-CN)]Br (unten) zu sehen. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer nimmt für alle Substrate die charakteristische Bande des zweifach oxidierten ttmgp-Liganden bei

⁷⁰ Um eine direkte Vergleichbarkeit der reaktionskinetischen Untersuchungen gewährleisten zu können, wurde stets darauf geachtet, dass sowohl die Konzentrationen der verwendeten Lösungen als auch die räumliche Anordnung der Schutzgasküvette in Bezug auf die Quecksilberdampfampe im Rahmen der Messungenauigkeit übereinstimmen. Vor allem zu große Unterschiede in den Konzentrationen würde zu unterschiedlich starken Eigenabsorptionen der intensiv gefärbten Reaktionslösungen führen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen (bei höher konzentrierten Lösungen) beziehungsweise erhöhen (bei niedriger konzentrierten Lösungen).

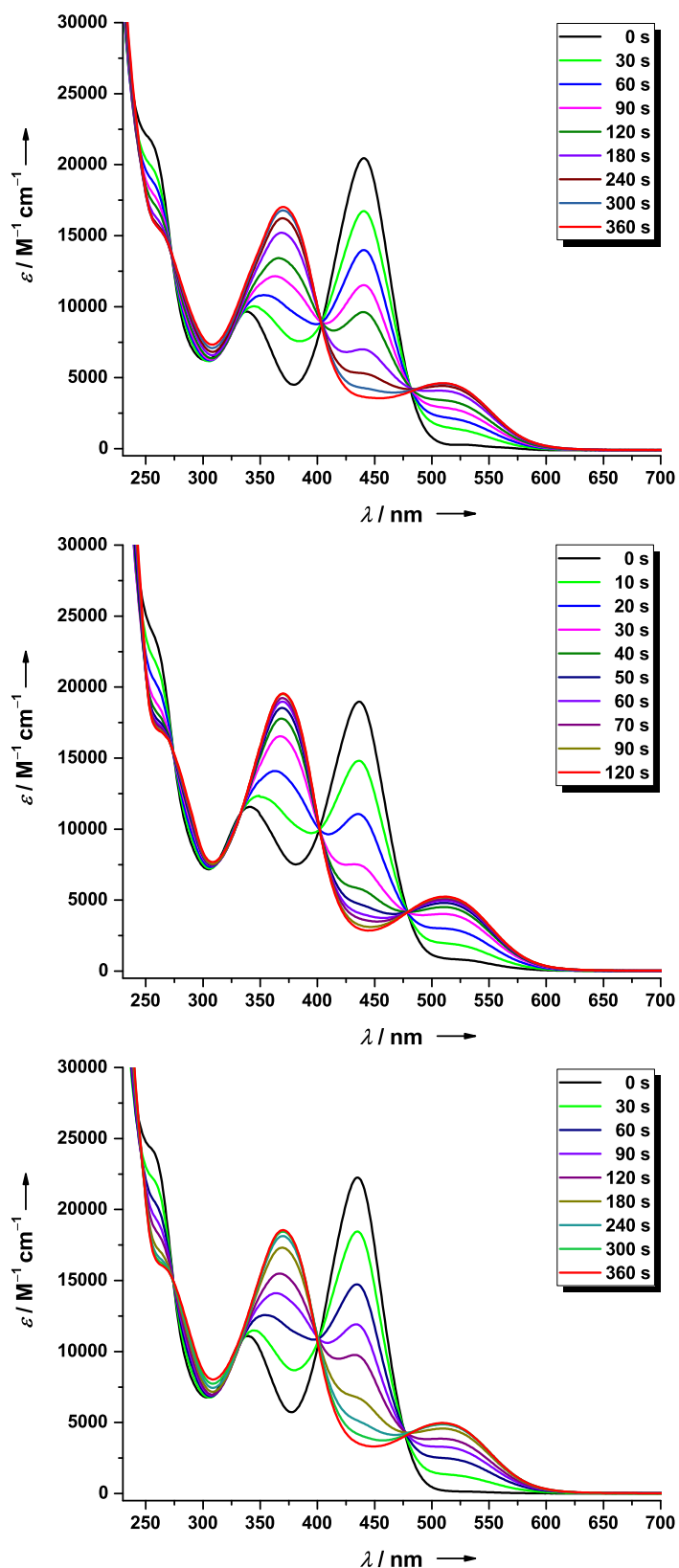


Abbildung 2.57. UV/Vis-Spektren nach verschiedenen Bestrahlungsdauern einer $2.48 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von $[\text{LBn}(\text{F}_5)]\text{Br}$ (oben), einer $2.55 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von $[\text{LBn}(m\text{-OCF}_3)]\text{Br}$ (Mitte) und einer $2.48 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von $[\text{LBn}(p\text{-CN})]\text{Br}$ (unten) jeweils in Acetonitril bis der Extinktionskoeffizient ϵ bei $\lambda = 513$ nm ein Maximum erreicht hat.

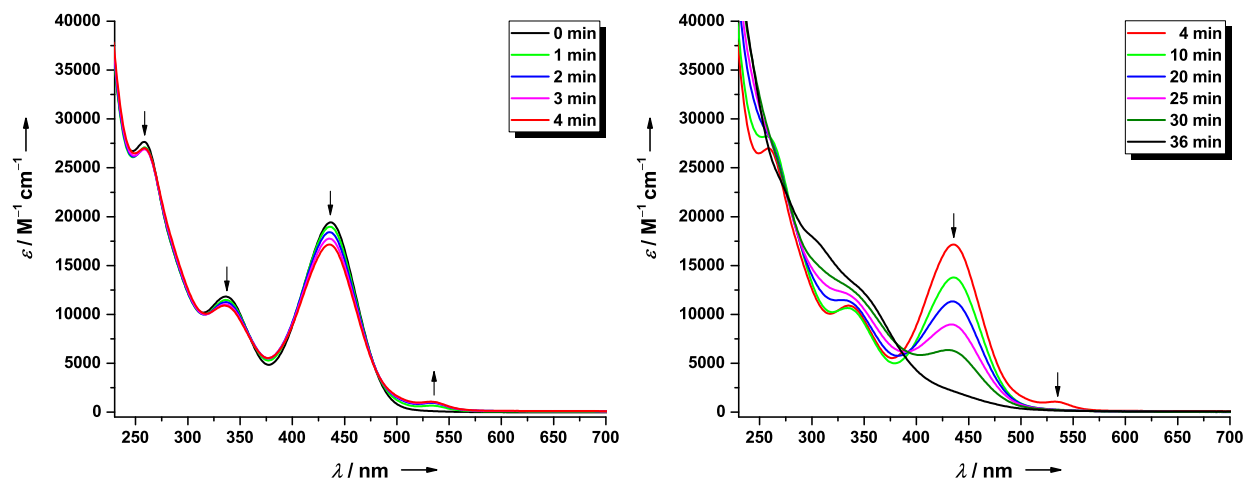


Abbildung 2.58. UV/Vis-Spektren nach verschiedenen Bestrahlungsdauern einer $2.47 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von $[\text{LBn}(p\text{-NO}_2)]\text{Br}$ in Acetonitril. Der linke Graph zeigt die aufgenommenen Spektren bis zu einer Bestrahlungszeit von vier Minuten und der rechte Graph die entsprechenden mit einer Bestrahlungsdauer bis zu 36 Minuten.

$\lambda = 513$ nm zu, während die Bande bei etwa $\lambda = 440$ nm abnimmt. Dass es zur Bildung von ttmgp^{2+} kommt, kann auch daran erkannt werden, dass sich die Farbe der bestrahlten Lösung von gelb zu rot ändert. Nachdem das gesamte in Lösung vorliegende Pyridiniumsalz gespalten wurde, stagniert die Zunahme der Absorptionsbande bei $\lambda = 513$ nm und es kommt bei weiterer Bestrahlung zu einer Photodegradation des gebildeten, zweifach oxidierten ttmgp -Liganden. Dies macht sich dadurch bemerkbar, dass die Intensität der Absorptionsbande bei $\lambda = 513$ nm wieder abnimmt und sich die Lösung entfärbt. Da in allen UV/Vis-Spektren zwei isosbestische Punkte bei etwa $\lambda = 475$ und 400 nm vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass nur zwei im sichtbaren Bereich absorbierende Spezies an der Photoreaktion beteiligt sind.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei der Bestrahlung einer $[\text{LBn}(p\text{-NO}_2)]\text{Br}$ -Acetonitrillösung keine ttmgp^{2+} -Bildung beobachtet werden konnte und demnach auch keine photolytische Spaltung der N-C-Bindung erfolgt ist. Die aufgenommenen UV/Vis-Spektren einer $2.47 \cdot 10^{-5}$ M Acetonitrillösung von $[\text{LBn}(p\text{-NO}_2)]\text{Br}$ nach verschiedenen Bestrahlungszeiten sind in Abbildung 2.58 zu sehen. Bis zu einer Bestrahlungszeit von vier Minuten kann lediglich eine geringe Intensitätsabnahme aller Absorptionsbanden unter

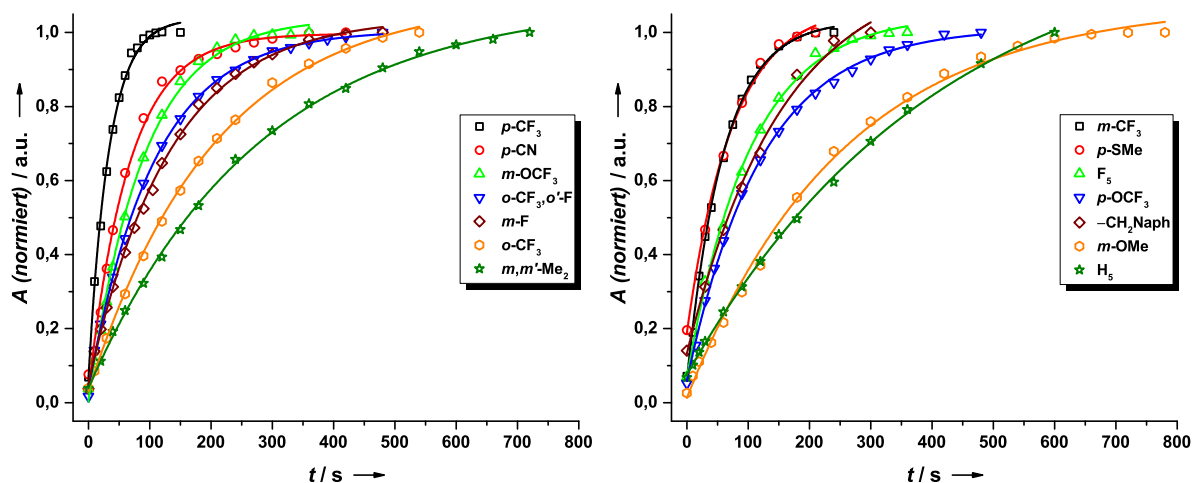


Abbildung 2.59. Auftragung der normierten Absorption bei $\lambda = 513$ nm (offene Datenpunkte) in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer t inklusive der exponentiellen Anpassungen (-). Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung der Datensätze in zwei separaten Graphen.

gleichzeitiger Ausbildung einer schwachen Bande bei $\lambda = 533$ nm beobachtet werden, die allerdings aufgrund ihrer Lage nicht auf die Bildung von ttmgp^{2+} hinweist (linker Graph). Eine darüber hinaus gehende Bestrahlung der Lösung führt offensichtlich zu einer Zersetzung des Pyridiniumsalzes und der neu gebildeten Spezies mit der Absorptionsbande bei $\lambda = 533$ nm (rechter Graph).

Die einzelnen Pyridiniumsalze unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Substitutionsmuster am Benzylrest hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit der N–C-Bindungsspaltung. Dies ist aus den UV/Vis-Messungen daran zu erkennen, dass alle substituierten Derivate nach einer kürzeren Bestrahlungszeit ihr Absorptionsmaximum bei $\lambda = 513$ nm im Vergleich zu dem unsubstituierten Benzyl-Derivat erreicht haben. Für alle untersuchten Salze wurde anschließend jeweils die auf 1.0 normierte Absorptionzunahme bei $\lambda = 513$ nm gegen die Zeit aufgetragen und der erhaltene Datensatz mit Hilfe einer exponentiellen Fit-Funktion angepasst. In Abbildung 2.59 ist die Auftragung der normierten Absorption bei $\lambda = 513$ nm gegen die Bestrahlungszeit t inklusive der exponentiellen Anpassung dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung der Datensätze in zwei separaten Graphen. Die aus den exponentiellen Anpassungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k sind für alle untersuchten Substrate in Tabelle 2.14 in absteigender Reihenfolge angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten k der untersuchten *N*-benzylierten Pyridiniumsalze decken einen weiten Bereich von 0.15 bis 1.80 min^{-1} ab. Die Einführung mindestens eines Substituenten führt dazu, dass der Wert für k im Vergleich zum unsubstituierten Benzylrest $-\text{Bn}(\text{H}_5)$ in allen Fällen zunimmt, da für $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ $0.15 \pm 0.01 \text{ min}^{-1}$ die kleinste Geschwindigkeitskonstante für die photolytische N–C-Bindungsspaltung vorliegt. Tendenziell werden die größten k -Werte durch Einführung von Substituenten in *para*-Position erreicht. Ebenfalls positiv wirkt sich die Einführung von CF_3 -Substituenten am Benzylrest aus, wobei auch in diesem Fall die Stellung des Substituenten eine große Rolle spielt. Diese Abhängigkeit drückt sich dadurch aus, dass für CF_3 -Substituenten $k_{\text{para}} > k_{\text{meta}} \gg k_{\text{ortho}}$ beobachtet werden kann.

Tabelle 2.14. Aus den UV/Vis-Kinetikmessungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten k für die lichtinduzierte N–C-Bindungsspaltung aller verwendeter Pyridiniumsalze sowie die auf BP86/def2-SVP- beziehungsweise B3LYP/def2-TZVP//BP86/def2-SVP-Niveau berechneten Änderungen der Enthalpie ΔH und der Freien Enthalpie ΔG bei 298 K und 0.1 MPa für den N–C-Bindungsbruch des Pyridiniumsalzes $[\text{LBn}(\text{R})]^+ \rightarrow \text{L}^{*+} + [\text{Bn}(\text{R})]^+$.

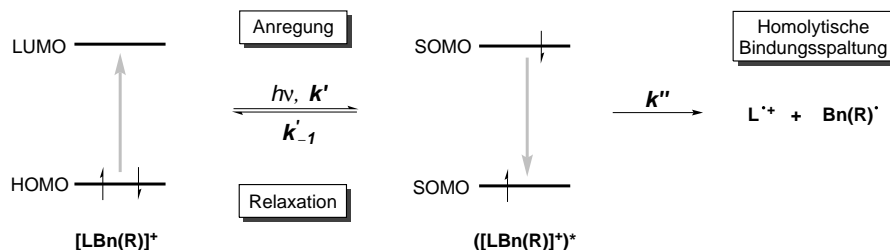
Pyridiniumsalz	k / min^{-1}	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$ $\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$ $\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	
		BP86/def2-SVP		B3LYP/def2-TZVP//BP86/def2-SVP	
$[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]^+$	1.80 ± 0.07	152.2	86.6	105.1	39.5
$[\text{LBn}(m\text{-CF}_3)]^+$	1.00 ± 0.03	160.5	92.4	119.1	54.9
$[\text{LBn}(p\text{-CN})]^+$	0.90 ± 0.04	147.8	83.5	108.5	44.3
$[\text{LBn}(p\text{-SMe})]^+$	0.81 ± 0.06	159.2	94.7	121.1	56.6
$[\text{LBn}(m\text{-OCF}_3)]^+$	0.68 ± 0.03	165.2	94.4	– ^a	– ^a
$[\text{LBn}(\text{F}_5)]^+$	0.58 ± 0.02	149.8	84.7	104.7	39.6
$[\text{LBn}(o\text{-CF}_3, o'\text{-F})]^+$	0.56 ± 0.01	148.8	86.5	103.0	38.8
$[\text{LBn}(p\text{-OCF}_3)]^+$	0.50 ± 0.01	158.1	84.5	121.2	47.7
$[\text{LBn}(m\text{-F})]^+$	0.46 ± 0.01	161.8	97.5	122.7	58.5
$[\text{L}(\text{CH}_2\text{Naph})]^+$	0.39 ± 0.05	157.8	92.3	119.4	54.0
$[\text{LBn}(o\text{-CF}_3)]^+$	0.30 ± 0.01	157.1	94.6	115.6	51.4
$[\text{LBn}(m\text{-OMe})]^+$	0.23 ± 0.01	160.3	94.6	121.5	55.7
$[\text{LBn}(m\text{-Me}, m'\text{-Me})]^+$	0.22 ± 0.01	163.2	100.7	124.5	62.0
$[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+$	0.15 ± 0.01	162.3	98.1	124.2	60.0
$[\text{LBn}(p\text{-NO}_2)]^+{}^b$	–	147.3	83.1	108.1	43.9

^a Wert wurde nicht berechnet.

^b $[\text{LBn}(p\text{-NO}_2)]\text{Br}$ zeigte in den Bestrahlungsversuchen keine Reaktion.

Zum tieferen Verständnis der N–C-Bindungsspaltung wurden im Anschluss an die Kinetikmessungen zur Abschätzung der N–C-Bindungsstärke quantenchemische (DFT) Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurde die Reaktion des N–C-Bindungsbruchs $[\text{LBn}(\text{R})]^+ \rightarrow \text{L}^{\cdot+} + [\text{Bn}(\text{R})]^{\cdot}$ herangezogen. Für alle *N*-benzylierten Pyridiniumsalze $[\text{LBn}(\text{R})]^+$, das Monoradikalkation $\text{L}^{\cdot+}$ und die jeweiligen Benzylradikale $\text{Bn}(\text{R})^{\cdot}$ wurden zunächst Strukturoptimierungen auf BP86/def2-SVP-Niveau durchgeführt. Anschließende Frequenzanalysen der auf BP86/def2-SVP-Niveau optimierten Strukturen zeigten, dass es sich in allen Fällen um lokale Minima auf der jeweiligen Potentialhyperfläche handelt. In Tabelle 2.14 sind die erhaltenen Ergebnisse der DFT-Untersuchungen unter Angabe der berechneten Änderungen der Enthalpie ΔH und der Freien Enthalpie ΔG bei 298 K und 0.1 MPa für den N–C-Bindungsbruch der Pyridiniumsalze des *ttmgp*-Liganden sowohl auf BP86/def2-SVP-, als auch auf B3LYP/def2-TZVP//BP86/def2-SVP-Niveau zusammengefasst. Der Wert für ΔH entspricht hierbei direkt der N–C-Bindungsdissoziationsenergie der homolytischen Bindungsspaltung. Da die N–C-Bindungsspaltung nur unter Zufuhr von Energie in Form von Bestrahlung abläuft, handelt es sich, wie erwartet, bei allen Reaktionen um endergone Vorgänge ($\Delta G > 0$). Die Bindungsstärke der *N*-benzylierten Pyridiniumsalze bewegt sich zwischen $\Delta H = 147$ und 192 kJ mol^{-1} . Die erhaltenen ΔH - und ΔG -Werte unter Verwendung des theoretisch höheren Niveaus sind allesamt kleiner, zeigen aber den selben Trend. Überraschenderweise besitzt $[\text{LBn}(p\text{-NO}_2)]^+$ die geringste N–C-Bindungsstärke, obwohl diese Verbindung, wie bereits erwähnt, unter Bestrahlung keine C–C-Kupplungsreaktion eingeht. Zwischen den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k und der N–C-Bindungsstärke ΔH kann keine Korrelation gefunden werden, sodass die N–C-Bindungsstärke im Grundzustand vermutlich nicht der ausschlaggebende Faktor für die Effizienz der C–C-Kupplungsreaktion ist. Daher wurde zusätzlich die Möglichkeit untersucht, dass der homolytischen N–C-Bindungsspaltung eine Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO als direkte Folge der Bestrahlung vorausgeht und aus diesem angeregten Zustand heraus der Zerfall des Pyridiniumsalzes, wie in Abbildung 2.28 schematisch dargestellt, gemäß $([\text{LBn}(\text{R})]^+)^* \rightarrow \text{L}^{\cdot+} + [\text{Bn}(\text{R})]^{\cdot}$ erfolgt. Vom angeregten Zustand heraus gibt es prinzipiell zwei denkbare Möglichkeiten. Zum einen die Relaxation in den Grundzustand mit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{-1} und zum anderen den homolytischen N–C-Bindungsbruch zwischen Ligand und (substituiertem) Benzylrest mit der Geschwindigkeitskonstanten k'' . Da der homolytische Zerfall in den UV/Vis-Messungen direkt verfolgt werden kann, ist k'' wesentlich kleiner als k'_{-1} . Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass der angeregte Zustand zurück in den Grundzustand relaxiert, viel größer, als dass ausgehend vom angeregten Zustand der N–C-Bindungsbruch stattfindet. Bei ungefähr gleichen Werten von k'_{-1} und k'' würde der Zerfall des Pyridiniumsalzes so rasch erfolgen, dass man dessen Kinetik durch UV/Vis-Messungen nicht bestimmen könnte. Aufgrund der aus den UV/Vis-Kinetikmessungen erhaltenen, unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten, muss für Pyridiniumsalze von *ttmgp* mit einem großem k -Wert die Wahrscheinlichkeit eines N–C-Bindungsbruchs größer sein, als es bei Pyridiniumsalzen mit einem kleinerem k -Wert der Fall ist. Dies könnte darin begründet sein, dass die strukturellen Unterschiede zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand für Pyridiniumsalze mit großer ermittelter Geschwindigkeitskonstante größer sind, als für solche mit kleinerer Geschwindigkeitskonstante. Bei großen strukturellen Unterschieden ist die Wahrscheinlichkeit für eine Relaxation in den Grundzustand geringer, was gleichbedeutend mit einer Abnahme von k'_{-1} ist.

Um diese These auf Basis quantenchemischer DFT-Untersuchungen genauer untersuchen zu können, wurden zunächst mit Hilfe von TDDFT-Untersuchungen auf B3LYP/def2-SVP-Niveau die elektronischen Anregungsenergien der *N*-benzylierten Pyridiniumsalze berechnet. Als Grenzfälle in Bezug auf die ermittelte Geschwindigkeitskonstante wurden hierfür die Verbindungen $[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]^+$ ($k = 1.80 \pm 0.07 \text{ min}^{-1}$) und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+$ ($k = 0.15 \pm 0.01 \text{ min}^{-1}$) herangezogen. Die TDDFT-Untersuchungen ergaben, dass für $[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]^+$ beziehungsweise für $[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+$ die energetisch niedrigste Anregung bei 3.147 eV (393.9 nm) zu 91 % beziehungsweise bei 3.176 eV (390.4 nm) zu 92 % vom HOMO ins LUMO erfolgt. Damit ist die getroffene



Schema 2.28. Anregung eines Elektrons des Pyridiniumsalzes vom HOMO ins LUMO durch Bestrahlung. Aus dem angeregten Zustand heraus kann entweder eine Relaxation in den Grundzustand stattfinden oder es kann zur homolytischen N–C-Bindungsspaltung kommen. Da $k'_{-1} \gg k''$ ist die Wahrscheinlichkeit einer Relaxation wesentlich größer.

ne Annahme, dass der erste angeregte Zustand durch Anhebung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO beschrieben werden kann, gerechtfertigt. Für beide Verbindungen besitzt dieser Übergang die größte Oszillatorstärke f_{osc} und stellt somit auch den Übergang mit der größten Intensität I dar. Ein Vergleich der berechneten energetisch niedrigsten Anregung mit den experimentellen UV/Vis-Spektren von $[LBn(p-CF_3)]Br$ und $[LBn(H_5)]Br$ zeigt, dass für beide Verbindungen lediglich eine Abweichung von etwa 40 nm resultiert, was für eine TDDFT-Untersuchung unter Verwendung des def2-SVP-Basissatzes ein sehr gutes Ergebnis ist. Aus diesem Grund wurde auf eine TDDFT-Untersuchung auf dem theoretisch höheren B3LYP/def2-TZVP-Niveau verzichtet, da der zentrale Befund, dass der energetisch niedrigste Übergang einen nahezu reinen HOMO-LUMO-Charakter und die größte Intensität besitzt von der Größe des Basissatzes praktisch unabhängig ist. Lediglich die Absorptionsenergie dieses Übergangs und damit die Wellenlänge würden sich durch einen größeren Basissatz noch ändern.

Im nächsten Schritt wurde für $[LBn(p-CF_3)]^+$ und $[LBn(H_5)]^+$ jeweils der erste angeregte Zustand auf B3LYP/def2-SVP-Niveau berechnet und dieser mit den jeweiligen optimierten Strukturen des Grundzustands verglichen. Die Überlagerungen nach dem Kabsch-Algorithmus, die in Abbildung 2.60 dargestellt sind, zeigen, dass es in beiden Fällen durch die Anregung des Grundzustands zu ausgeprägten strukturellen Änderungen kommt, die sich auch in den hohen RSMD-Werten wiederfinden. Allerdings fällt der strukturelle Unterschied zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand für $[LBn(p-CF_3)]^+$ (RSMD = 0.627 Å) viel größer aus, als es für $[LBn(H_5)]^+$ (RSMD = 0.229 Å) der Fall ist. Dies ist in Einklang mit den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten und der Annahme, dass der Grad der Geometrieänderung der Grund für

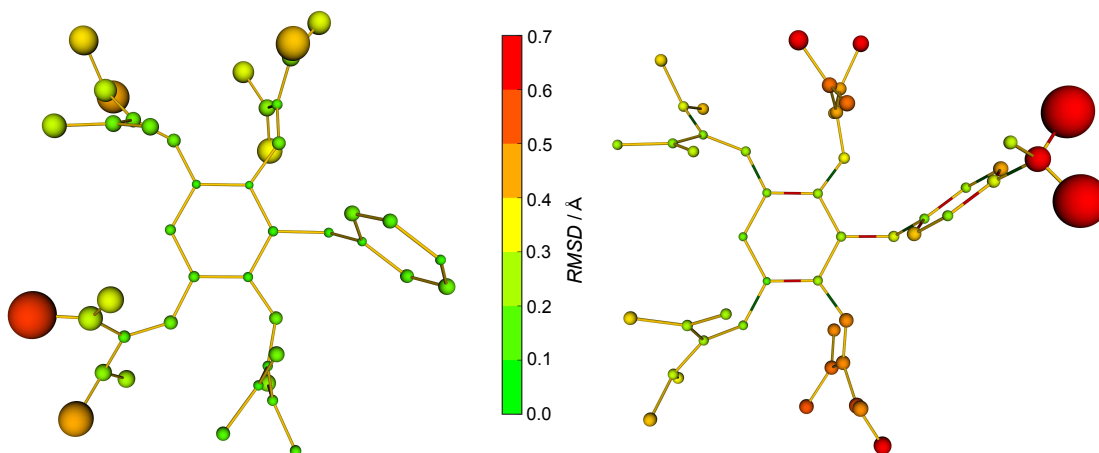


Abbildung 2.60. Graphische Darstellung der Abweichungen aus den jeweiligen Überlagerungen der auf B3LYP/def2-SVP-Niveau optimierten Strukturen des Singulett-Grundzustands und des ersten angeregten Zustands nach dem Kabsch-Algorithmus in der Aufsicht für $[LBn(H_5)]^+$ (links, RSMD = 0.229 Å) und für $[LBn(p-CF_3)]^+$ (rechts, RSMD = 0.627 Å).

die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten des N–C-Bindungsbruchs ist. Im Fall von $[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]^+$ ist der große RMSD-Wert vor allem auf deutlich strukturelle Änderungen des $p\text{-CF}_3$ -substituierten Benzylrests zurückzuführen. Dies betrifft nicht nur einzelne Bindungswinkel, sondern auch eine große Anzahl an Bindungslängen, was wiederum durch die roten und grünen Farbsegmente signalisiert wird. Im angeregten Zustand von $[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]^+$ beobachtet man, neben Änderungen der Bindungslängen innerhalb der Liganden- und Benzyleinheit, eine signifikante Verlängerung der N–C-Bindung zwischen Ligand und Benzylrest um etwa 0.09 \AA . Im gleichen Zuge verkürzen sich die C–C-Bindungen zwischen Benzolring und CH_2 -Gruppe um fast 0.04 \AA auf 1.485 \AA und die zwischen Benzolring und des CF_3 -Substituenten um etwa 0.05 \AA auf 1.465 \AA . Ebenso kommt es zu einer leichten Deformation des Benzylrests, die sich dadurch bemerkbar macht, dass der CF_3 -Substituent und die benzyliche CH_2 -Gruppe nicht mehr in einer Ebene mit dem Benzolring liegen. Der Winkel zwischen der Pyridinring- und des Benzylringebene nimmt von 77° im Grundzustand auf 83° im angeregten Zustand zu, während der Winkel $\angle (\text{N}_{\text{py}}\text{-C}_{\text{CH}_2}\text{-C}_{\text{Ph}})$ mit 114° unverändert ist. Für $[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+$ fällt dagegen die Änderung der strukturellen Parameter geringer ist, wodurch der angeregte Zustand bevorzugt in der Grundzustand relaxiert, was zur Folge hat, dass mit $k = 0.15 \text{ min}^{-1}$ ein viel kleinerer Wert für die Geschwindigkeitskonstante des homolytischen Zerfalls resultiert, als es bei $[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]^+$ ($k = 1.80 \text{ min}^{-1}$) der Fall ist. $[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+$ besitzt im angeregten Zustand ähnliche Bindungslängen wie im Grundzustand. In Übereinstimmung zu $[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]^+$ ändert sich auch hier der Winkel zwischen der Pyridinring- und Benzylringebene, allerdings nur um etwa 3° .

Demnach deutet alles daraufhin, dass die strukturellen Änderungen zwischen der Geometrie des Grundzustands und der des angeregten Zustands maßgeblich dafür verantwortlich sind, dass die photolytische N–C-Bindungsspaltung der Pyridiniumsalze von ttmgp unterschiedlich schnell ablaufen, wobei die strukturelle Änderung durch Einführung des CF_3 -Substituenten hervorgerufen wird. Um diese These zu untermauern, wurden die DFT-Untersuchungen auf $[\text{LBn}(m\text{-F})]^+$ ausgeweitet, da dieses Pyridiniumsalz mit $k = 0.46 \text{ min}^{-1}$ eine Geschwindigkeitskonstante besitzt, die zwischen der von $[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]^+$ und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+$ liegt.

In Abbildung 2.61 ist die Überlagerung der auf B3LYP/def2-SVP-Niveau erhaltenen optimierten Strukturen des Grundzustands und des angeregten Zustands dargestellt. Auch hier stellt man eine durch die Einführung des Fluor-Substituenten hervorgerufene, stark ausgeprägte Geometrieänderung des ersten angeregten Zustands in Bezug auf den Grundzustand fest (RMSD = 0.536 \AA). Somit ergibt sich, bezogen auf die Größe der strukturellen Abweichung des Grundzustand zum ersten angeregten Zustand, mit $[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+ < [\text{LBn}(m\text{-F})]^+$

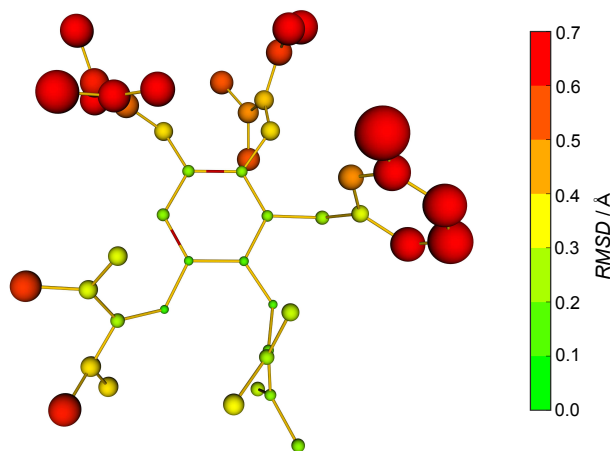


Abbildung 2.61. Graphische Darstellung der Abweichung aus der Überlagerung der auf B3LYP/def2-SVP-Niveau optimierten Strukturen des Singulett-Grundzustands und des ersten angeregten Zustands nach dem Kabsch-Algorithmus in der Aufsicht für $[\text{LBn}(m\text{-F})]^+$ (RMSD = 0.536 \AA).

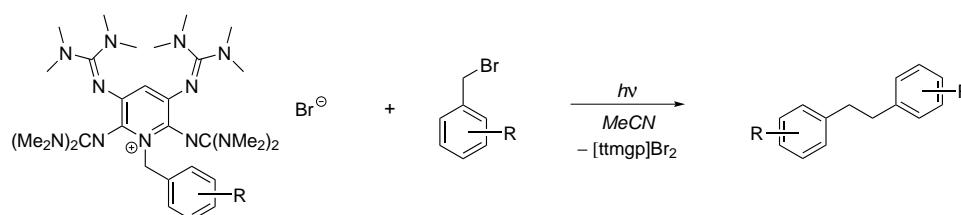
F)]⁺ < [LBn(*p*-CF₃)]⁺ die gleiche Reihenfolge, wie man sie auch für die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten *k* erhält.

Die ausschlaggebenden, strukturellen Änderungen des angeregten Zustands von [LBn(*m*-F)]⁺ sind wie bei [LBn(*p*-CF₃)]⁺ im substituierten Benzylrest lokalisiert und man beobachtet ebenfalls eine leichte Aufweitung der N–C-Bindung, die im Laufe der Bestrahlungsreaktionen homolytisch gespalten wird, sowie Änderungen des Winkels zwischen der Pyridinring- und der Benzolringebene um 8°. Ebenso kommt es Verlängerungen einzelner Bindungslängen im Pyridinring um etwa 0.02 bis 0.03 Å. Die Anzahl der sich ändernden Bindungslängen ist allerdings wesentlich kleiner, als es für [LBn(*p*-CF₃)]⁺ der Fall ist. Insgesamt betrachtet fallen bei der Beurteilung von strukturellen Änderungen für Prozesse, die in Lösung ablaufen, in der Gasphase ermittelte Änderungen von Bindungslängen stärker ins Gewicht, als es für Änderungen von Bindungswinkeln und/oder Torsionen der Fall ist. Strukturelle Änderungen auf Grundlage letztgenannter Parameter sind in Lösungen weniger aussagekräftig, als es für signifikante Änderungen von Bindungslängen der Fall ist.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass durch die Einführung von Substituenten am Benzylrest in den Pyridiniumsalzen [LBn(R)]Br ein intrinsischer Faktor zum Tragen kommt, der bewirkt, dass die angeregten Zustände eine stärkere geometrische Abweichung im Vergleich zum jeweiligen Grundzustand aufweisen, als es bei dem unsubstituierten *N*-benzylierten Pyridiniumsalz [LBn(H₅)]Br der Fall ist. Eine große Änderung in der Geometrie führt unweigerlich dazu, dass die Relaxation von ([LBn(R)]Br)* in den Grundzustand unwahrscheinlicher ist und bevorzugt der homolytische Zerfall der Pyridiniumsalze erfolgt, was zu einer größeren Geschwindigkeitskonstanten *k* führt.

2.9.3 GC-MS-Untersuchungen

Aufgrund der Tatsache, dass die Bildung der C-C-Kupplungsprodukte in den UV/Vis-Messungen nicht verfolgt werden kann, wurden zusätzlich GC-MS-Messungen durchgeführt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sowohl der freie beziehungsweise zweifach oxidierte ttmgp-Ligand als auch die jeweiligen substituierten *N*-benzylierten Pyridiniumsalze in den GC-MS-Messungen nicht detektiert werden können, da diese entweder vom Säulenmaterial gebunden werden oder aufgrund der hohen Siedepunkt nicht verdampfbar sind. Für die GC-MS-Messungen wurde gemäß der in Schema 2.29 gezeigten Reaktion ein Äquivalent des Pyridiniumsalzes in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents der Benzylbromid-Komponente in Acetonitrillösung unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre bestrahlt.



Schema 2.29. Allgemeine Reaktion zur Darstellung der C-C-Kupplungsprodukte der substituierten Benzylbromid-Derivate.

Alternativ ist es möglich, den freien ttmgp-Liganden in Acetonitril vorzulegen und zwei Äquivalente des entsprechenden substituierten Benzylbromid-Derivats hinzuzugeben, da die Bildung des Pyridiniumsalzes in Acetonitril sehr schnell abläuft. Um zu gewährleisten, dass es zu einer quantitativen *in-situ* Bildung des jeweiligen *N*-benzylierten Pyridiniumsalzes gekommen ist, wurden die Lösungen vor Beginn der Bestrahlung für zehn Minuten gerührt. Die gewählte Reaktionsführung hat keinerlei Auswirkung auf die erzielten Ausbeuten der C-C-Kupplungsreaktion, weshalb aus praktischen Gründen auf die letztgenannte Variante zurückgegriffen. Damit die Reaktionsansätze nicht unter Verwendung von Edukt-Stammlösungen durchgeführt werden mussten, wurden höher konzentrierte Lösungen für die GC-MS-Messungen bestrahlt als es in den UV/Vis-Experimenten der Fall gewesen ist, sodass die Konzentrationen der gebildeten Produkt ausreichend hoch sind, um sie mittels GC-MS-Messung detektieren zu können. Bei jeder untersuchten C-C-Kupplungsreaktion wurde daher in Bezug auf das verwendete *N*-benzylierte Pyridiniumsalz beziehungsweise in Bezug auf den ttmgp-Liganden jeweils eine $4.7 \cdot 10^{-3}$ M Lösung bestrahlt. Dies hat zur Folge, dass die Eigenabsorption der Reaktionslösungen im Vergleich zu den in den UV/Vis-Kinetikmessungen verwendeten Lösungen stark erhöht ist, was unweigerlich zu einer direkten Verlängerung der benötigten Bestrahlungszeiten führt. Ein Nachteil der verlängerten Bestrahlungszeiten mit der Quecksilberdampfampe ist, dass die Reaktionslösung durch die Strahlungswärme stark erhitzt wird, was sich vor allem bei einer durchgehenden Bestrahlungszeit von $t \geq 2$ min bemerkbar macht.⁷¹ Daher wurden alle für die GC-MS-Messungen angesetzten Reaktionen in einem zusätzlich mit Glas ummantelten Schlenkrohr durchgeführt, das es erlaubt die Reaktionslösung mittels eines externen Wasserkreislaufs während den Bestrahlungen auf 20 °C zu kühlen, wobei auch in diesem Fall ein 10 cm Abstand zur Quecksilberdampfampe gewählt wurde.

Für die GC-MS-Messungen wurden im Laufe der Bestrahlung in unterschiedlichen Zeitabständen jeweils Proben entnommen und vermessen. Der Umsatz nach jeder Entnahme wurde über die detektierten Peakflächen bestimmt, wobei als Referenz die eingesetzte Benzylbromid-Komponente herangezogen wurde. Hierzu

⁷¹ An dieser Stelle sei erwähnt, dass ein Aufheizen der Lösungen durch die Strahlungswärme der Quecksilberdampfampe in den UV/Vis-Kinetikmessungen zu keinem Zeitpunkt eine Rolle gespielt hat, da die maximale an einem Stück durchgeführte Bestrahlungsdauer t nie länger als eine Minute gewesen ist. Zwischen den einzelnen UV/Vis-Messungen konnte die Lampe wieder vollständig abkühlen.

Tabelle 2.15. Aus den GC-MS-Messungen bestimmte Ausbeuten der C–C-Kupplungsreaktionen unter Verwendung verschieden substituierter Benzylbromid-Derivate. Angegeben sind die maximale Bestrahlungsdauer t , nach der kein Umsatz mehr stattgefunden hat, die prozentualen Ausbeuten des gewünschten C–C-Kupplungsprodukts (Produkt), die prozentualen Ausbeuten des gebildeten Isomers des C–C-Kupplungsprodukts (Isomer), die prozentualen Ausbeuten von unerwünschtem entsprechenden substituierten Benzaldehyd (Aldehyd), sowie die prozentuale Gesamtausbeute aller gebildeten C–C-Kupplungsprodukte.

Benzylbromid-Derivat	t / h	Ausbeute / %			
		Produkt	Isomer	Aldehyd	gesamt ^a
Bn(<i>p</i> -CF ₃)Br	3.0	77	13	0	90
Bn(<i>m</i> -F)Br	4.0	76	0	0	76
Bn(<i>p</i> -CN)Br	1.5	75	18	0	93
Bn(CH ₂ Naph)Br	3.0	62	4	22	66
Bn(H ₅)Br	2.0	60	0	0	60
Bn(<i>m</i> -CF ₃)Br	6.0	55	0	0	55
Bn(F ₅)Br	4.0	52	0	0	52
Bn(<i>m</i> -Me, <i>m'</i> -Me)Br	4.0	50	0	0	50
Bn(<i>o</i> -CF ₃ , <i>o'</i> -F)Br	4.0	50	10	18	60
Bn(<i>o</i> -CF ₃)Br	6.0	51	0	0	51
Bn(<i>p</i> -OCF ₃)Br	2.0	47	15	0	62
Bn(<i>m</i> -OMe)Br	4.0	46	0	10	46
Bn(<i>p</i> -SMe)Br	2.0	44	1	31	45
Bn(<i>m</i> -OCF ₃)Br	4.0	42	4	0	46

^a Bei der Angabe der Gesamtausbeute wurden nur die Ausbeuten der C–C-Kupplungsprodukte berücksichtigt.

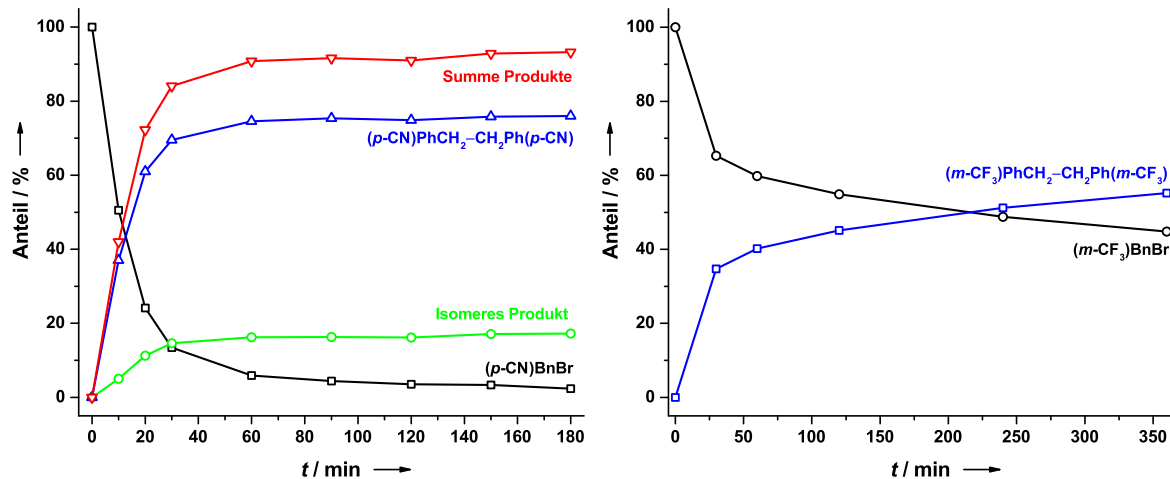


Abbildung 2.62. Aus den GC-MS-Messungen erhalten Ausbeuten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer t für die in Schema 2.29 gezeigte Reaktion für Bn(*p*-CN)Br (links) und Bn(*m*-CF₃)Br (rechts).

wurde jeweils vor Beginn der Bestrahlungsreaktionen eine Probe für eine GC-MS-Messung entnommen, um die Peakfläche der freien in Lösung vorhandenen Benzylbromid-Komponente zu bestimmen. Die Bestrahlung der Reaktionslösungen erfolgte so lange, bis keine Zunahme des C–C-Kupplungsprodukts mehr festgestellt werden konnte. In Tabelle 2.15 sind die aus den GC-MS-Messungen bestimmten Umsätze für alle untersuchten Substrate der in Schema 2.29 gezeigten C–C-Kupplungsreaktion aufgeführt, wobei sich die Verbindungen nach abnehmender Ausbeute des gewünschten C–C-Kupplungsprodukt aufgelistet sind. Die Ausbeuten der gewünschten C–C-Kupplungsprodukte liegen je nach Benzylrest im Bereich von 42 bis 77%. Obwohl

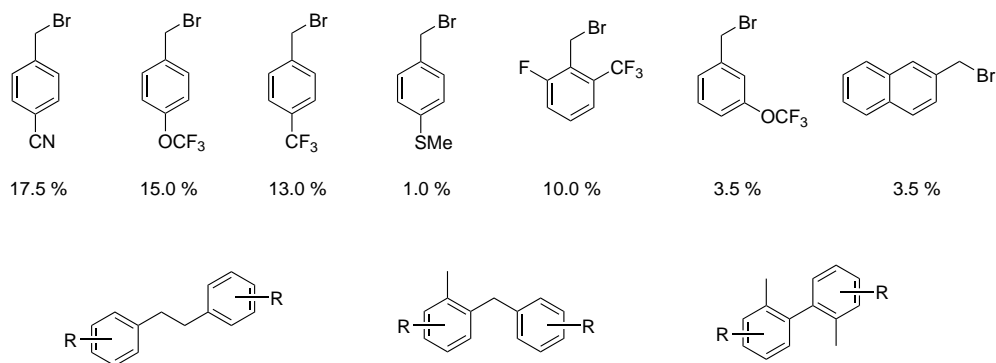
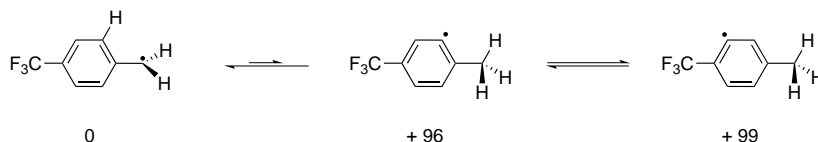


Abbildung 2.63. Substituierte Benzylbromid-Derivate, die im Laufe der C–C-Kupplungsreaktion eine Isomerisierung eingehen inklusive des über GC-MS-Messungen bestimmten prozentualen Anteils (oben). Symmetrisches C–C-Kupplungsprodukt (links unten) und zwei der möglichen unsymmetrischen Isomere der C–C-Kupplungsreaktion (Mitte und rechts unten).

alle Bestrahlungsreaktionen unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in mehrfach unter vermindertem Druck ausgeheizten Schlenkrohren durchgeführt wurden, kam es bei der Verwendung von vier Benzylbromid-Derivaten stets zu der Bildung des entsprechenden Benzaldehyds, wie man der Tabelle 2.15 entnehmen kann. Da sowohl der eingesetzte *ttm*gp-Ligand, als auch diese vier Benzylbromid-Derivate keinerlei Anzeichen von Wasserspuren aufweisen und zusätzlich stets wasserfreies, über Molsieb getrocknetes Acetonitril zum Einsatz gekommen ist, kann die Aldehydbildung nicht vollständig geklärt werden. Dass die Reaktion nach längerer Bestrahlungszeit zum Erliegen kommt, obwohl noch Benzylbromid-Derivat detektiert werden kann, liegt wahrscheinlich an der bereits erwähnten Photodegradation von *ttm*gp, womit sich kein neues Pyridiniumsalz mehr bilden kann. Wie schon bei den berechneten N–C-Bindungsstärken besteht auch hier kein direkter Zusammenhang zwischen den aus den UV/Vis-Kinetikmessungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten und den über die GC-MS-Messungen bestimmten Ausbeuten.

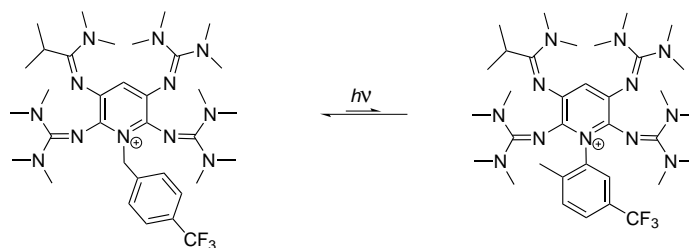
In Abbildung 2.62 sind als Beispiele die für $\text{Bn}(p\text{-CN})\text{Br}$ (links) und für $\text{Bn}(m\text{-CF}_3)\text{Br}$ (rechts) aus den GC-MS-Messungen erhalten Ausbeuten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer t für die in Schema 2.29 gezeigte Reaktion aufgetragen. Dies veranschaulicht nochmal, dass die Reaktion, wie oben beschrieben, nach einer gewissen Bestrahlungsdauer zum Erliegen kommt und die restliche Benzylbromid-Komponente nicht weiter reagieren kann.

Darüber hinaus konnte bei der Bestrahlung der Acetonitrillösungen unter Verwendung von $[\text{LBn}(p\text{-CF}_3)]\text{Br}$, $[\text{LBn}(p\text{-CN})]\text{Br}$, $[\text{LBn}(p\text{-SMe})]\text{Br}$, $[\text{LBn}(o\text{-CF}_3, o'\text{-F})]\text{Br}$, $[\text{L}(\text{CH}_2\text{Naph})]\text{Br}$, $[\text{LBn}(p\text{-OCF}_3)]\text{Br}$ und $[\text{LBn}(m\text{-OCF}_3)]\text{Br}$, die im oberen Teil der Abbildung 2.63 dargestellt sind, jeweils ein zweites C–C-Kupplungsprodukt in Ausbeuten von 4 bis 18 % detektiert werden. Bei diesem zweiten Produkt, das in allen Fällen eine geringere Retentionszeit als das Hauptprodukt besitzt, handelt es sich zweifelsfrei um ein Isomer des gewünschten, symmetrischen C–C-Kupplungsprodukts, da beide Verbindungen den gleichen m/z -Wert besitzen. Neben den Retentionszeiten unterscheiden sich die beiden Isomere signifikant in ihrem Massenfragmentierungsmuster. Für das symmetrische C–C-Kupplungsprodukt findet man jeweils die Signale für $[\text{M}]^+$ und $[\text{M}]^{2+}$, wobei letzteres stets das intensivere der beiden Signale ist. Im Falle des unsymmetrischen C–C-Kupplungsprodukts tritt im Massenspektrum zunächst ausgehend von $[\text{M}]^+$, das in diesen Fällen das intensivste Signal darstellt, die Abspaltung einer Methylgruppe ($m/z = 15$) auf, was zur Detektion von $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ führt, das das zweitintensivste Signal im Massenspektrum darstellt. Ausgehend von $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ erfolgt dann die weitere Fragmentierung des Moleküls. Die Intensität des Signals von $[\text{M}]^{2+}$ ist jeweils nur noch sehr gering. Demnach muss es sich bei dem unsymmetrischen C–C-Kupplungsprodukt um eines der in Abbildung 2.63 (unten) als Beispiel gezeigten Isomere handeln. Das rechte Isomer, bei dem die beiden R-substituierten Toluol-Einheiten



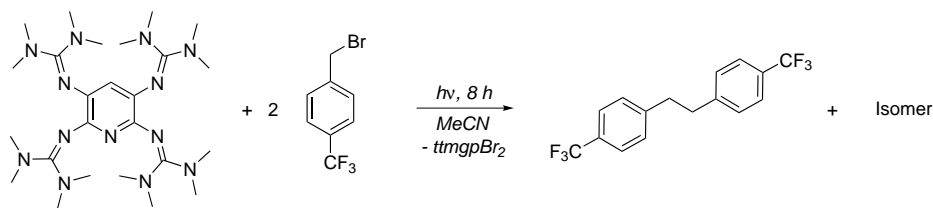
Schema 2.30. Umlagerung eines p -CF₃-substituierten Benzylradikals über einen H-Shift. Unter den beiden umgelagerten isomeren Radikalen ist jeweils die auf BP86/def2-SVP-Niveau bestimmte relative Energie E_{rel} in kJ mol⁻¹ zum Benzylradikal angegeben.

direkt über eine C_{sp²}-C_{sp²} miteinander verknüpft sind, ist aufgrund der erhaltenen Fragmentierungsmuster auszuschließen. Für das mittlere Isomer gibt es je nach Anzahl der Substituenten und dem entsprechenden Substitutionsmuster mehrere Möglichkeiten. Für R = p -CN, p -CF₃, p -OCF₃, p -SMe, o -CF₃, o' -F ergeben sich jeweils zwei mögliche Isomere und für R = m -OCF₃ vier mögliche Isomere. Im Fall von -CH₂Naph ergeben sich sogar insgesamt neun Möglichkeiten für ein C_{sp²}-C_{sp³}-verknüpftes Isomer. Allerdings ist es auf Basis der massenspektrometrischen Untersuchungen nicht möglich, das gebildete Isomer zu identifizieren. Grundsätzlich kann die Bildung der isomeren C-C-Kupplungsprodukte nur durch eine schnelle Umlagerung der nach der N-C-Bindungsspaltung gebildeten substituierten Benzylradikale in Form eines H-Shifts erklärt werden, wie es in Schema 2.30 stellvertretend anhand des p -CF₃-substituierten Benzylradikals dargestellt ist. Die beiden isomeren Radikale sind energetisch gesehen auf BP86/def2-SVP-Niveau um 96 beziehungsweise 99 kJ mol⁻¹ ungünstiger als das entsprechende Benzylradikal. Dieser energetische Unterschied der beiden substituierten Phenylradikale im Vergleich zum substituierten Benzylradikal kann durch die fehlende Resonanzstabilisierung bei Phenylradikalen und den sp²-Charakter erklärt werden. Daher ist es umso erstaunlicher, dass es im Laufe der C-C-Kupplungsreaktion zur Bildung von unsymmetrischen C-C-Kupplungsprodukten kommt, die nur durch die Bildung dieser isomeren Phenylradikale begründet werden können. Eine vor der N-C-Bindungsspaltung durch Bestrahlung stattfindende Umlagerung des jeweiligen N -benzylierten Pyridiniumsalzes, wie in Schema 2.31 gezeigt, erscheint allein aus sterischer Sicht gesehen als wenig wahrscheinlich, wie später in Abschnitt 2.9.6 noch genauer gezeigt wird.



Schema 2.31. Mögliche durch Bestrahlung induzierte Umlagerung eines substituierten N -benzylierten Pyridiniumsalzes von ttmgp.

Um eine durch die GC-Säule hervorgerufene Isomerisierung des C-C-Kupplungsprodukts ausschließen zu können, wurde im Anschluss die in Schema 2.32 gezeigte Synthese unter Verwendung von p -(Trifluormethyl)benzylbromid im größerem präparativen Maßstab zur Isolierung und Charakterisierung der C-C-Kupplungsprodukte durchgeführt. Hierzu wurde ttmgp in Acetonitril gelöst, zwei Äquivalente p -(Trifluormethyl)benzylbromid hinzugegeben und nach zehn Minuten Rühren bei Raumtemperatur für acht Stunden unter Wasserkühlung bestrahlt. Die verlängerte Bestrahlungszeit ist nötig, um die Eigenabsorption der hochkonzentrierten, intensiv farbigen Lösung zu kompensieren. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel der Reaktionslösung vollständig unter vermindertem Druck entfernt und die C-C-Kupplungsprodukte mittels Kugelrohrdestillation vom entstandenen ttmgpBr₂ abgetrennt. Das isolierte Kupplungsprodukt wurde an-



Schema 2.32. Umsetzung von *ttmgp* mit zwei Äquivalenten *p*-(Trifluormethyl)benzylbromid in Diethylether zur Identifizierung der Isomerisierungsprodukte.

schließlich durch ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, sowie durch eine GC-MS-Messung charakterisiert. Alle aufgenommenen NMR-Spektren weisen darauf hin, dass es sich um das symmetrische $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Kupplungsprodukt (*p*- CF_3)Ph-(CH_2) $_2$ -Ph(*p*- CF_3) handelt. Das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 2.64 in CD_3CN zeigt zwei Dubletts bei $\delta = 7.59$ ($^3J = 8.13$ Hz) und 7.39 ppm ($^3J = 8.06$ Hz), sowie ein Singulett bei $\delta = 3.03$ ppm in einem Integralverhältnis von 1:1:1, während man im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 62.82$ ppm erhält. Die GC-MS-Messungen ergaben für das isolierte Produkt die selbe Retentionszeit, wie das zuvor in den GC-MS-Untersuchungen detektierte Hauptprodukt der C–C-Kupplungsreaktion. Ebenso konnte kein isomeres C–C-Kupplungsprodukt detektiert werden. Somit kann eine im Laufe der GC-MS-Messung auf der Säule eintretende Isomerisierungsreaktion des Produkts definitiv ausgeschlossen werden, was bedeutet, dass die Bildung der Isomere auf eine nach der lichtinduzierten N–C-Bindungsspaltung eintretende Umlagerung der substituierten Benzylradikale zurückzuführen ist. Letztendlich unterstützt diese experimentelle Beobachtung auch den postulierten radikalischen Mechanismus der Reaktion. Mehrere Versuche, das zweite Isomer der in Schema 2.63 gezeigten Reaktion sowohl mittels Kugelrohrdestillation, als auch mittels säulenchromatographischer Trennung zu isolieren, schlugen fehl, da der Anteil an gebildeten Isomer in den benötigten großen Ansätzen stets sehr gering gewesen ist. Dass es zur Bildung eines Isomers gekommen ist, konnte aber durch eine GC-MS-Messung des Rohprodukts belegt werden.

Im Fall des *p*-CN- und des *o*- CF_3 , *o'*-F-substituierten Pyridiniumsalzes von *ttmgp* konnten aus den durchgeführten C–C-Kreuzkupplungsreaktionen für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

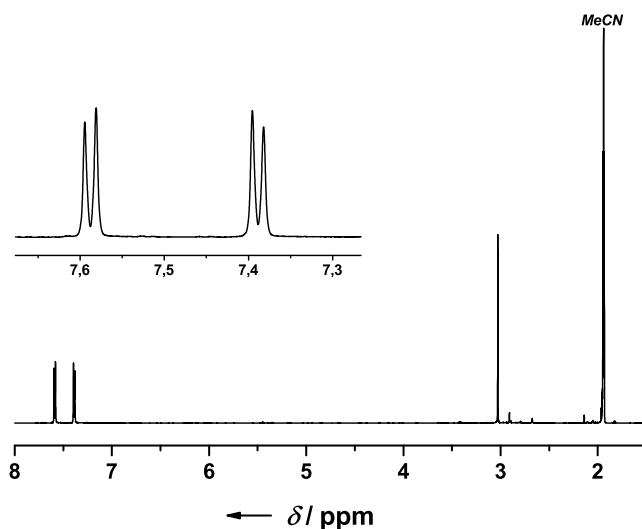


Abbildung 2.64. ^1H -NMR-Spektren (600.13 MHz in CD_3CN) des mittels Kugelrohrdestillation isolierten symmetrischen $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Kupplungsprodukts (*p*- CF_3)Ph-(CH_2) $_2$ -Ph(*p*- CF_3).

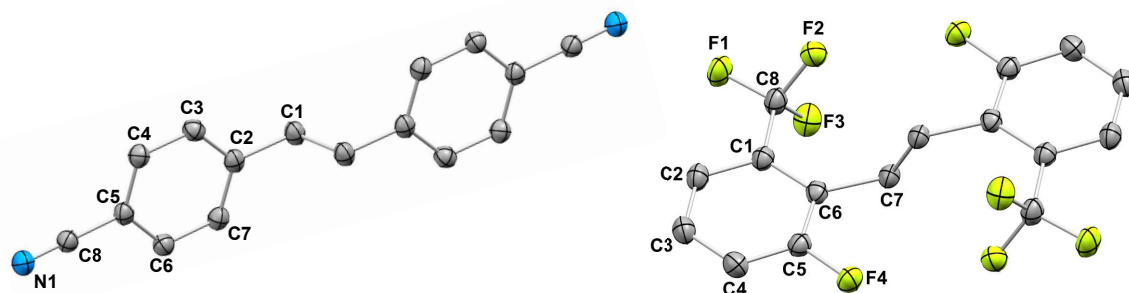


Abbildung 2.65. Molekülstruktur von 1,2-Di-(4-cyanophenyl)ethan (links) und 1,2-Di-(2-fluor-6-(trifluormethyl)phenyl)ethan (rechts) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): 1,2-Di-(4-cyanophenyl)ethan: N1–C8 1.1500(13), C1–C2 1.5062(14), C1–C1' 1.539(2), C2–C3 1.3937(15), C2–C7 1.4001(15), C3–C4 1.3884(14), C4–C5 1.3986(15), C5–C6 1.3975(15), C5–C8 1.4436(14), C6–C7 1.3860(14), C2–C1–C1' 111.44(10); 1,2-Di-(2-fluor-6-(trifluormethyl)phenyl)ethan: C1–C2 1.3930(16), C1–C6 1.4086(15), C1–C8 1.4978(17), C2–C3 1.3876(18), C3–C4 1.3861(17), C4–C5 1.3797(17), C5–C6 1.3893(16), C6–C7 1.5140(15), C7–C7' 1.547(2), C8–F1 1.3435(13), C8–F2 1.3488(15), C8–F3 1.3476(15), C5–F4 1.3600(13), C6–C7–C7' 112.08(11).

Die daraus ermittelten Molekülstrukturen im Festkörper von 1,2-Di-(4-cyanophenyl)ethan beziehungsweise 1,2-Di-(2-fluor-6-(trifluormethyl)phenyl)ethan inklusive ausgewählter Bindungslängen- und -winkel sind in Abbildung 2.65 zu sehen. In beiden Fällen liegen die Bindungslängen der Phenylreste mit 1.38 bis 1.41 Å im Bereich der klassischen aromatischen Bindungen, während die Bindungen C1–C1' (1.539(2) Å) im 1,2-Di-(4-cyanophenyl)ethan und C7–C7' (1.547(2) Å) im 1,2-Di-(2-fluor-6-(trifluormethyl)phenyl)ethan, die jeweils die beiden Benzyleinheiten miteinander verknüpft, im Bereich einer klassischen Einfachbindung liegen.

2.9.4 Einfluss der Abgangsgruppe auf die C–C-Kupplungsreaktion

Da sich die Synthesen der *N*-benzylierten Pyridiniumsalze des ttmgp-Liganden und die anschließenden Bestrahlungsreaktionen bisher auf die Verwendung von Benzylbromid-Derivaten beschränkt hatten, wurden im Folgenden in ersten Versuchen sowohl Benzylchlorid als auch Benzyltosylat als Edukte für die Synthese der in Abbildung 2.66 Pyridiniumsalze verwendet, um den Einfluss der Abgangsgruppe beziehungsweise im gebildeten Pyridiniumsalz der Einfluss des Anions auf die Kinetik der lichtinduzierten N–C-Bindungsspaltung zu untersuchen und direkt mit [LBn(H₅)]Br vergleichen zu können.

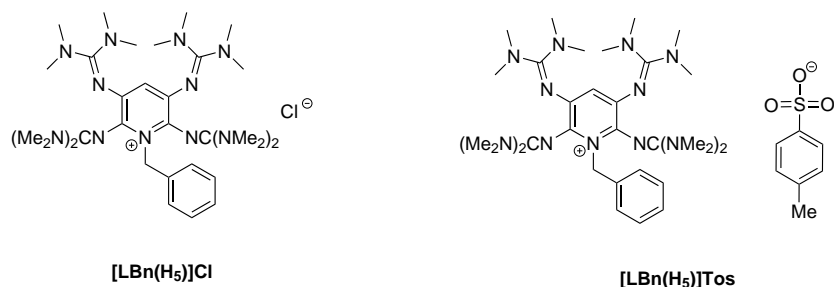


Abbildung 2.66. *N*-benzylierte Pyridiniumsalze von ttmgp mit Chlorid (links) beziehungsweise Tosylat (rechts) als Gegenion.

Zur Synthese des *N*-benzylierten Pyridiniumchlorids des ttmgp-Liganden wurde kommerziell erhältliches Benzylchlorid verwendet, während zur Synthese des entsprechenden Pyridiniumtosylats zunächst Benzyltosy-

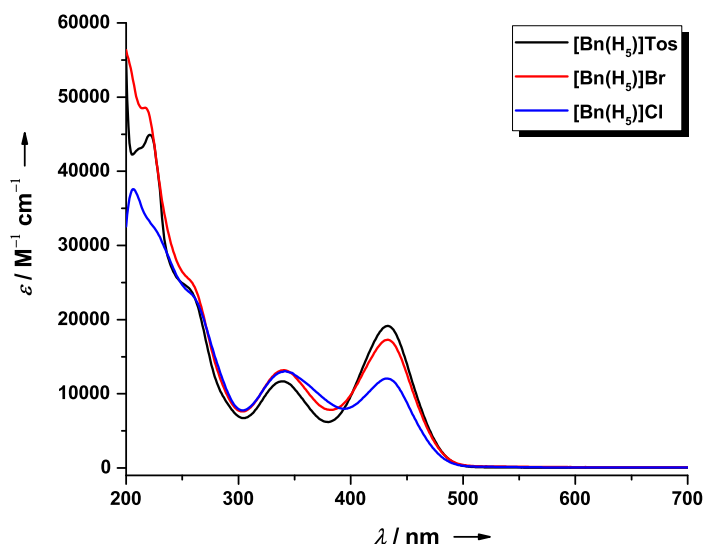


Abbildung 2.67. UV/Vis-Spektren von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$, $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$ in Acetonitrillösung.

lat durch Umsetzung von Benzylbromid mit Silbertosylat nach einer literaturbekannten Vorschrift hergestellt wurde.^[164,165] Die Synthese der Verbindungen $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$ und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$ erfolgte wie bei den analogen Bromid-Salzen durch Umsetzung von ttmgp mit einem leichten Unterschuss (0.95 Äquivalente) der jeweiligen Benzyl-Verbindung in Diethylether. Bereits bei der Synthese zeigte sich schon, dass die Natur und Stabilität der Abgangsgruppe einen großen Einfluss hat. Die Bildung von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$ erfolgte sehr rasch nach Zugabe von $\text{Bn}(\text{H}_5)\text{Tos}$ bei Raumtemperatur, was daran zu erkennen war, dass sich ähnlich wie bei der Synthese von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ sofort nach Zugabe ein Niederschlag gebildet hatte. Die schnelle Substitution am benzylichen Kohlenstoffatom ist nicht überraschend, da das gebildete Tosylat-Anion aufgrund seiner mesomeren Grenzformeln besonders stabil ist. Die Umsetzung von ttmgp mit $\text{Bn}(\text{H}_5)\text{Cl}$ in Diethylether bei Raumtemperatur verlief sehr langsam und auch nach Rühren über Nacht nicht vollständig. Dies liegt daran, dass Cl^- in Substitutionsreaktionen eine schlechtere Abgangsgruppe im Vergleich zu Br^- ist. Erst durch einen Wechsel des Lösungsmittels von Diethylether zu Tetrahydrofuran und eine Erhöhung der Temperatur auf 50°C konnte eine quantitative Bildung von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$ erreicht werden.

Vor den eigentlichen UV/Vis-Kinetikmessungen wurden von den beiden neuen Salzen jeweils ein UV/Vis-Spektrum in Acetonitril aufgenommen, die zusammen mit dem von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ in Abbildung 2.67 dargestellt sind. Die Lage der Absorptionsmaxima aller drei Salze unterscheiden sich nicht voneinander. Die Pyridiniumsalze $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$ besitzen zu dem noch sehr ähnliche Extinktionskoeffizienten ϵ . $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$ unterscheidet sich hingegen signifikant hinsichtlich des Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 432\text{ nm}$. Dieser beträgt $\epsilon_{432} = 12100\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ und ist damit um 5300 beziehungsweise $7900\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ kleiner als der von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ beziehungsweise der von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$. Des Weiteren ist das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden bei $\lambda = 432$ und 340 nahezu gleich 1.0, während die Absorptionsbande bei $\lambda = 432\text{ nm}$ bei $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$ eine deutlich höhere Intensität besitzt.

Vergleicht man die aus den UV/Vis-Kinetikmessungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der photolytischen N-C-Bindungsspaltung, so stellt man auch hier gravierende Unterschiede bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten fest. Die Werte für k unter Verwendung von Chlorid beziehungsweise Tosylat als Anion nehmen im Vergleich zu dem Bromid-Salz drastisch ab. In Abbildung 2.68 sind die auf 1.0 normierten Absorptionen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer für $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$, $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$ und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$ dargestellt. Die aus den exponentiellen Anpassungen erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante betragen $k = (0.05 \pm 0.02)\text{ min}^{-1}$ für $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$ und $k = (0.03 \pm 0.01)\text{ min}^{-1}$ für $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$, während k

für $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ einen Wert von $(0.15 \pm 0.01) \text{ min}^{-1}$ annimmt, woraus die Reihenfolge $k_{\text{Br}} \gg k_{\text{Tos}} > k_{\text{Cl}}$ resultiert. Dass k_{Cl} im Vergleich zu k_{Br} kleiner ist, kann dadurch erklärt werden, dass die Wechselwirkung des Chlorid-Anions mit dem einfach positiv geladenen $[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+$ -Kation aufgrund des kleineren Ionenradius von Cl^- größer ist und somit $[\text{LBn}(\text{H}_5)]^+$ gegenüber eines N–C-Bindungsbruchs besser stabilisiert wird, als es bei Br^- der Fall ist. Auf Basis dieser Überlegungen sollte k_{Tos} allerdings größer als k_{Br} sein oder sich zumindest in einem ähnlichen Bereich bewegen, da das Tosylat-Anion aufgrund seiner Größe im Vergleich zu Br^- ein viel schwächer koordinierendes Anion ist. Doch auch unter Verwendung von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$ läuft der N–C-Bindungsbruch viel langsamer ab, als es bei $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$. Auffällig ist auch, dass sich die UV/Vis-Spektren der bestrahlten $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$ - und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$ -Lösungen nach Erreichen des Absorptionsmaximums bei $\lambda = 513 \text{ nm}$ in ihren Extinktionskoeffizienten deutlich unterscheiden. Die Extinktionskoeffizienten sind um fast die Hälfte kleiner als es bei den Bestrahlungen der zuvor untersuchten (substituierten) Pyridiniumsalze $[\text{LBn}(\text{R})]\text{Br}$ der Fall gewesen war. Dies kann entweder darauf zurückgeführt werden, dass aufgrund der längeren Bestrahlungszeit t , die benötigt wird um ein Maximum bei $\lambda = 513 \text{ nm}$ zu erreichen, bereits gebildetes zweifach oxidiertes ttmgp einer Photodegradation unterliegt und somit die Kinetikmessung beeinflusst oder aber es findet nebst dem N–C-Bindungsbruch in diesen Fällen noch eine andere bisher unbekannte Reaktion statt. Die langsamere Kinetik des lichtinduzierten N–C-Bindungsbruchs macht sich auch in den GC-MS-Messungen bemerkbar, in denen nur ein sehr geringer Umsatz detektiert werden konnte. Dies ist vor allem für die C–C-Kupplungsreaktion von Benzylchlorid nicht verwunderlich, da im Laufe der Reaktion eine Realkylierung des gebildeten neutralen Liganden stattfinden muss. Wie anhand der Synthese von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$ diskutiert, läuft die Benzylierung nur sehr langsam ab, somit wird bereits ein Großteil an neu gebildetem ttmgp in Lösung photolytisch abgebaut.^[78,105]

Auf Grundlage einer im Jahr 2015 erschienenen Veröffentlichung von der Arbeitsgruppe *Lehn* wäre es auch denkbar,^[166] dass das Bromid-Anion nukleophil an der Benzylposition angreift und somit über das in Schema 2.33 gezeigte Gleichgewicht stets kleine Mengen an freiem ttmgp vorhanden sind. Durch Anregung der neutralen ttmgp-Verbindung kommt es zu einem Übertrag eines Elektrons (SET, *engl.* „single electron

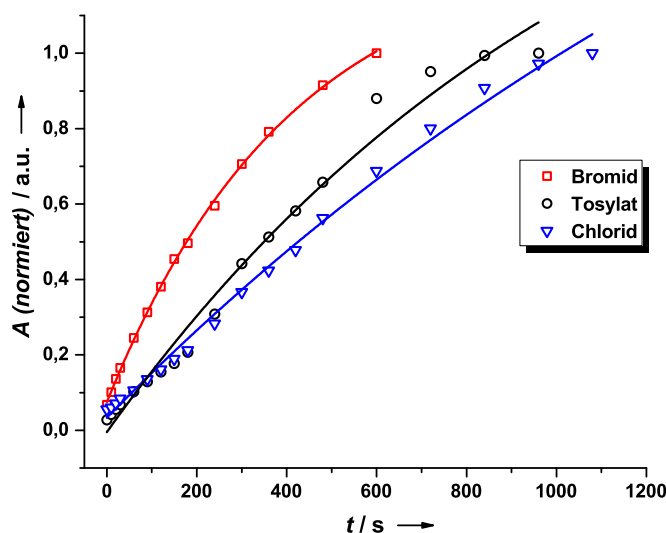
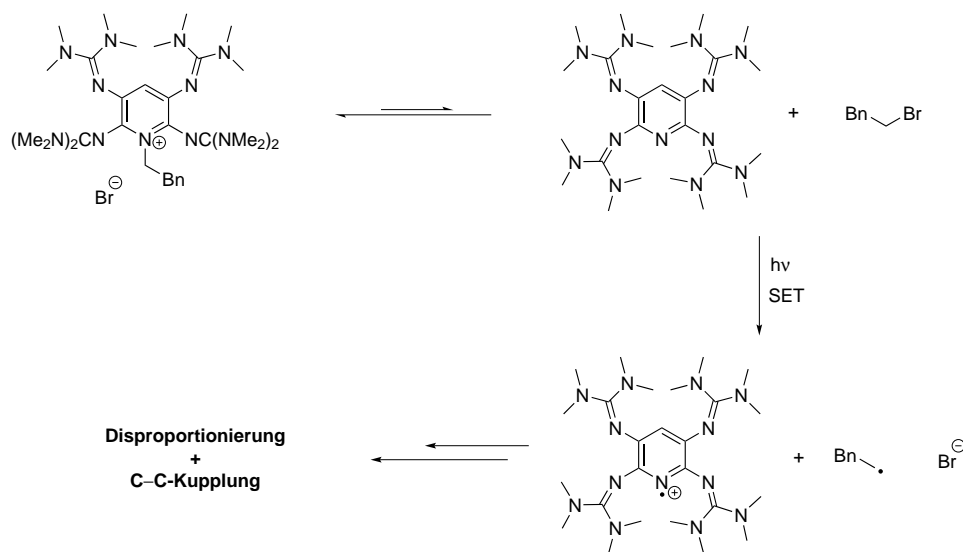


Abbildung 2.68. Auftragung der auf 1.0 normierten Absorptionzunahme bei $\lambda = 513 \text{ nm}$ (offene Datenpunkte) für $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Tos}$, $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ und $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Cl}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer t , inklusive der jeweiligen exponentiellen Anpassung (–).



Schema 2.33. Möglicher alternativer Mechanismus auf Basis der Spaltung des Pyridiniumsalzes durch einen nukleophilen Angriff des Bromids in der benzylicischen Position.

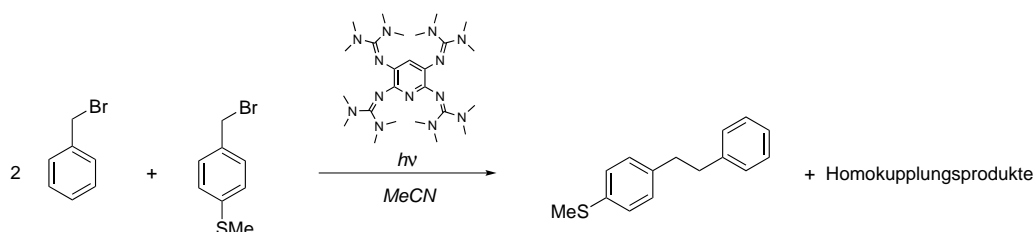
transfer“) auf die Benzylbromid-Komponente, wodurch es zur Bildung der radikalmonokationischen *ttmgp*-Verbindung, eines Benzylradikals und einem Bromid-Anion kommt, die anschließend weiter reagieren können unter Bildung des Kupplungsprodukts, sowie der Disproportionierung von *ttmgp*⁺. Da Bromid im Vergleich zu Chlorid und Tosylat in Acetonitril das beste Nukleophil darstellt, könnte dies erklären, wieso unter Verwendung von Chlorid und Tosylat die Reaktion so viel langsamer abläuft.

Zur Aufklärung des Anioneneinflusses auf die lichtinduzierte, *ttmgp*-vermittelte C–C-Kupplungsreaktion von Benzyl-Derivaten der allgemeinen Form [Bn(R)]X, sollte daher in zukünftigen Arbeiten auf diesem Gebiet die Substratpalette durch weitere Abgangsgruppen am (substituierten) Benzyl-Rest erweitert werden und diese Erweiterung systematisch auf die unterschiedlich substituierten Benzyl-Derivate ausgedehnt werden.

2.9.5 C–C-Kreuzkupplungsreaktionen

Abschließend wurde in einer GC-MS-Versuchsreihe untersucht, ob es möglich ist, unter Verwendung zwei unterschiedlicher Benzylbromid-Derivate eine C_{sp^3} – C_{sp^3} -Kreuzkupplungsreaktion herbeizuführen, bei der das gewünschte Kreuzkupplungsprodukt das Hauptprodukt darstellt. Dass eine Kreuzkupplung prinzipiell möglich ist, konnte in vorangegangenen Untersuchungen bereits beobachtet werden.^[78,105] Durch Bestrahlung einer $[L\text{Bn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ -haltigen Actonitrillösung in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents Allylbromid konnten hierbei mittels GC-MS-Messung das Homokupplungsprodukt 1,2-Diphenylethan und das Kreuzkupplungsprodukt 4-Phenyl-1-buten im Verhältnis 2:1 nachgewiesen werden.

In einem ersten Versuch wurde die Kreuzkupplung zwischen Benzylbromid und *p*-(Methylthio)benzylbromid untersucht (Schema 2.34). Hierzu wurden zunächst zwei Äquivalente Benzylbromid und ein Äquivalent *p*-(Methylthio)benzylbromid in Acetonitril vorgelegt, ein Äquivalent ttmgp hinzugegeben und die Reaktionslösung anschließend bestrahlt. Der Grundgedanke dabei war, die Komponente, die in den Homokupplungsreaktionen langsamer reagiert, im Überschuss vorzulegen. Nach $t = 90$ min konnten mittels GC-MS-Messung insgesamt drei C–C-Kupplungsprodukte detektiert werden. Dabei handelt es sich um die Homokupplungsprodukte $\text{Ph}-(\text{CH}_2)_2-\text{Ph}$, das Kreuzkupplungsprodukt $(p\text{-SMe})\text{Ph}-(\text{CH}_2)_2-\text{Ph}$, sowie das Homokupplungsprodukt $(p\text{-SMe})\text{Ph}-(\text{CH}_2)_2-\text{Ph}(p\text{-SMe})$, wobei das Produktverhältnis zu diesem Zeitpunkt 1:2:1 betrug,⁷² sodass das Kreuzkupplungsprodukt tatsächlich das Hauptprodukt der C–C-Kupplungsreaktion darstellt. Interessanterweise konnte bei den Kreuzkupplungsversuchen kein einziges C_{sp^2} – C_{sp^3} -verknüpftes Isomer detektiert werden.



Schema 2.34. Lichtinduzierte, ttmgp-vermittelte Kreuzkupplungsreaktion zwischen zwei Äquivalenten Benzylbromid und einem Äquivalent *p*-(Methylthio)benzylbromid in Acetonitril. Neben dem gewünschten Kreuzkupplungsprodukt entstehen als Nebenprodukte die beiden Homokupplungsprodukte.

Allerdings kann für die Reaktion aufgrund eines fehlenden internen Standards keine prozentuale Ausbeute angegeben werden. Bei den zuvor vorgestellten Homokupplungsreaktionen diente stets das überschüssige Äquivalent an Benzylbromid-Derivat als interner Standard. Da in diesem Fall aber beide Benzylbromid-Derivate zuerst vorgelegt wurden und anschließend die Zugabe von ttmgp erfolgte, kann keine Aussage darüber getroffen werden, in welchem Verhältnis die Pyridiniumsalze $[L\text{Bn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ und $[L\text{Bn}(p\text{-SMe})]\text{Br}$ vor Beginn der Bestrahlung gebildet wurden.⁷³ Somit ist es auch nicht möglich, die entsprechenden Peakflächen der vor der Bestrahlung detektierten Benzylbromid-Derivate als Referenz für die Bestimmung der Ausbeute heranzuziehen.

Aus diesem Grund wurde die selbe Reaktion nochmals wiederholt, allerdings wurden zunächst die zwei Äquivalente Benzylbromid zusammen mit einem Äquivalent ttmgp in Acetonitril vorgelegt und anschließend für 30 Minuten gerührt, sodass es zur quantitativen Bildung von $[L\text{Bn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ kam.⁷⁴ Erst im Anschluss

⁷² Die Reihenfolge der angegebenen C–C-Kupplungsprodukte richtet sich stets nach den entsprechenden Retentionszeiten, wobei die Aufzählung nach zunehmender Retentionszeit erfolgt.

⁷³ Wie bereits eingangs erwähnt, können die Pyridiniumsalze in der GC-MS-Messung nicht detektiert werden.

⁷⁴ An dieser Stelle wurde diese Vorgehensweise aus praktischen Gründen dem direkten Vorlegen von $[L\text{Bn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ vorgezogen, um eine vorherige Isolation und Aufarbeitung umgehen zu können.

daran erfolgte die Zugabe von einem Äquivalent *p*-(Methylthio)benzylbromid, sodass mit Hilfe der GC-MS-Messung vor der Bestrahlung zum Zeitpunkt $t = 0$ sowohl die Peakfläche von *p*-(Methylthio)benzylbromid als auch die von Benzylbromid als interner Standard für eine spätere Ausbeutebestimmung herangezogen werden konnte. Nach 2.5 Stunden Bestrahlung betrug die Ausbeute des Kreuzkupplungsprodukts (*p*-SMe)Ph-(CH₂)₂-Ph 52 % in Bezug auf *p*-(Methylthio)benzylbromid, während das Produktverhältnis zu 37:50:13 bestimmt werden konnte. Im Vergleich zu der ersten Reaktion konnte der Anteil des Homokupplungsprodukts von *p*-(Methylthio)benzylbromid verringert werden, während das Homokupplungsprodukt von Benzylbromid zugenommen hat. Diese Beobachtung könnte darauf zurückgeführt werden, dass zunächst ausschließlich [LBn(H₅)]Br in Lösung vorgelegen hat und es dadurch zunächst bevorzugt zur Bildung des entsprechenden Homokupplungsprodukts gekommen ist. Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass das gewünschte Kreuzkupplungsprodukt weiterhin das Hauptprodukt der Reaktion ist. Nach 4.5 Stunden konnte eine maximale Ausbeute von 57 % erhalten werden. Auch dieses Mal konnten keine Isomerisierungsprodukte beziehungsweise keine Aldehydbildung beobachtet werden.

Mit dieser hier vorgestellten Herangehensweise konnte gezeigt werden, dass es durchaus möglich ist, auf Grundlage der lichtinduzierten, ttmgp-vermittelten C-C-Kupplungsreaktion Kreuzkupplungen durchzuführen, bei denen das gewünschte Kreuzkupplungsprodukt das Hauptprodukt ist. Allerdings ist es auf Basis der bisher erhaltenen Ergebnisse nicht möglich, die Bildung der Homokupplungsprodukte gänzlich zu unterdrücken. Denkbar wäre, dass in zukünftigen Versuchen mit weiteren Benzylbromid-Derivaten durch weitere Variation der verwendeten Stöchiometrie der Anteil an Kreuzkupplungsprodukt noch zusätzlich erhöht werden könnte.

2.9.6 Verwendung sekundärer und tertiärer Alkylbromide

Bisher wurden mit Methyljodid^[78], Allylbromid^[78] und den substituierten Benzylbromid-Derivaten lediglich primäre Alkylsubstrate verwendet. Um zu testen, ob die Synthese der *N*-alkylierten Pyridiniumsalze von ttmgp und eine anschließende C–C-Bindungsknüpfung auch unter Verwendung von sekundären und tertiären Alkylbromiden möglich ist, wurde ttmgp hierzu unter Argonatmosphäre im abschmelzbaren NMR-Röhrchen mit jeweils einem Äquivalent *iso*-Propylbromid beziehungsweise einem Äquivalent *tert*-Butylbromid in deuteriertem Acetonitril umgesetzt, um die in Abbildung 2.69 gezeigten Pyridiniumsalze herzustellen, und die Reaktion mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt.

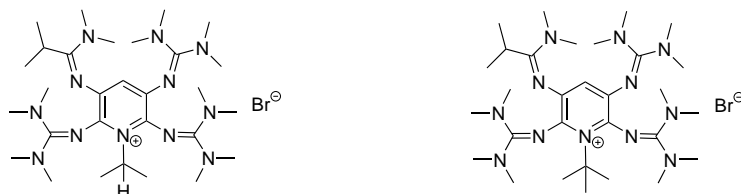


Abbildung 2.69. *N*-propyliertes (links) beziehungsweise *N*-butyliertes Pyridiniumsalz von ttmgp (rechts).

In den aufgenommenen NMR-Spektren der Reaktion von ttmgp mit *iso*-Propylbromid konnten auch nach mehreren Tagen erhitzen auf 60 °C lediglich die Signale der Edukte detektiert werden, sodass keine Umsetzung stattgefunden hat und es daher nicht zu der Bildung des *N*-propylierten Pyridiniumsalzes gekommen ist.

Im Gegensatz dazu konnte unter Verwendung von *tert*-Butylbromid in den gemessenen Spektren eine Umsetzung beobachtet. Allerdings zeigte sich bereits nach Aufnahme der ersten ¹H-NMR-Spektren, dass es nicht zu der Bildung des gewünschten *N*-butylierten Pyridiniumsalzes gekommen ist. Abbildung 2.70 zeigt die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren (200.13 MHz) in CD₃CN nach einer halben Stunde, einer Stunde, drei Stunden und sechs Stunden Reaktionszeit. Das NMR-Spektrum nach 0.5 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zeigt lediglich eine nicht abreagierte Lösung bestehend aus ttmgp-Ligand (drei Signale bei $\delta = 5.87$ (aromatisches Proton) und 2.62/2.64 ppm (Methylprotonen)) und *tert*-Butylbromid (ein Singulett bei $\delta = 1.79$ ppm).

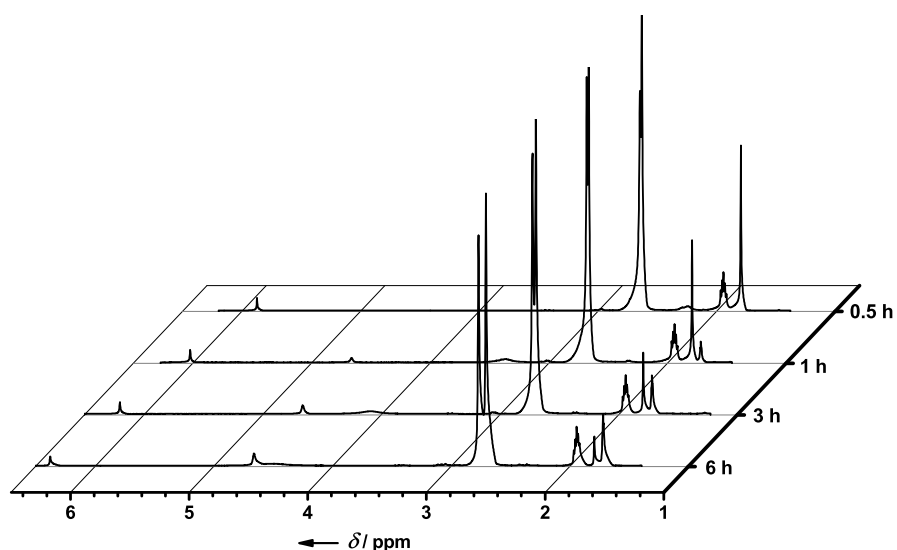


Abbildung 2.70. ¹H-NMR-Spektren (200.13 MHz) der Umsetzung von ttmgp mit einem Äquivalent *tert*-Butylbromid bei 60 °C in CD₃CN.

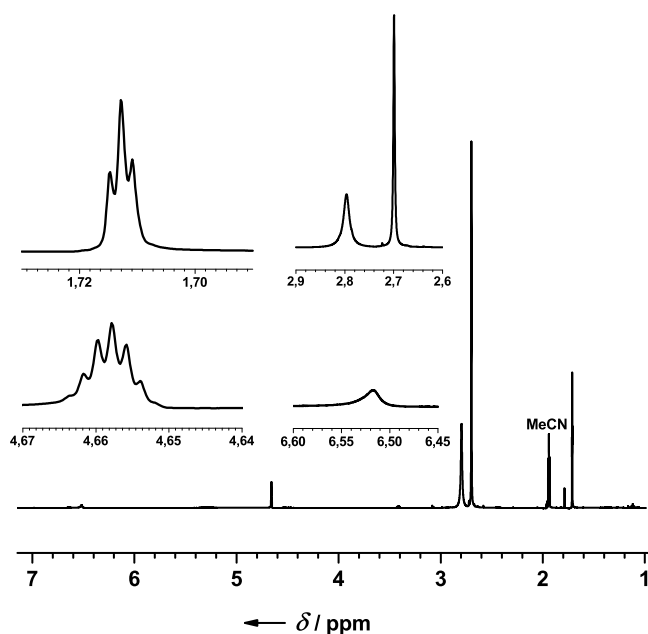


Abbildung 2.71. ^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz) der Umsetzung von *ttmgp* mit einem Äquivalent *tert*-Butylbromid bei 60 °C in CD_3CN nach einem Tag.

Daher wurde die Reaktionslösung anschließend für mehrere Stunden im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 60 °C erhitzt. Die NMR-Spektren zeigen, dass die Signale des *ttmgp*-Liganden eine Tieffeldverschiebung erfahren und zwei neue Signale bei $\delta = 1.71$ und 4.66 ppm entstehen und im gleichen Zuge das Signal des *tert*-Butylbromids bei $\delta = 1.79$ ppm kleiner wird. Für das gewünschte *N*-butylierte Pyridiniumsalz würde man keine neuen Signale erwarten, daher kann die Bildung dieses Salzes ausgeschlossen werden.

Die Reaktionslösung wurde über Nacht weiter erhitzt und anschließend ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, das in Abbildung 2.71 zu sehen ist. Das Spektrum zeigt neben dem Lösungsmittelsignal insgesamt fünf weitere Signale, die von Interesse sind. Zum einen drei Singulets $\delta = 6.52$, 2.79 und 2.70 ppm im Integralverhältnis 1:24:24, die vom *ttmgp*-Liganden stammen, und zum anderen die beiden zuvor erwähnten Signale bei $\delta = 1.71$ und 4.66 ppm. Ebenso können bei $\delta = 1.79$ ppm noch geringe Spuren der eingesetzten Alkylkomponente detektiert werden. Die Multiplizität und die chemische Verschiebung spricht dafür, dass sich im Laufe der Reaktion Isobuten gebildet hat. Der *ttmgp*-Ligand hat in diesem Fall als Base fungiert und eine der Methylgruppen in *tert*-Butylbromid deprotoniert, wodurch es unter gleichzeitiger Bromid-Abspaltung zur Ausbildung der Doppelbindung des Isobutens⁷⁵ und des Salzes $[\text{ttmgpH}]\text{Br}$ gekommen sein muss. Das vermeintliche Triplet bei $\delta = 1.71$ ppm ist daher die Überlagerung zweier Dubletts, die aufgrund der hohen Symmetrie des entstandenen Isobutens eine fast identische chemische Verschiebung aufweisen. Dass es sich dabei um zwei Dubletts handelt, kann anhand der leicht unterschiedlichen Kopplungskonstanten von $^4J_{\text{H,H}} = 1.158$ Hz und 1.164 Hz festgemacht werden.⁷⁶ Erstere bezieht sich auf die *cis*-Kopplung der Vinyl-Protonen mit den CH_3 -Gruppen und letztere auf die entsprechende *trans*-Kopplung. Aufgrund dessen handelt es sich bei dem Signal bei etwa $\delta = 4.66$ ppm nicht um ein Septett, sondern um zwei überlagerte Quartetts, in denen sich die identischen Kopplungskonstanten wiederfinden.

⁷⁵ Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die für Isobuten charakteristischen Signale bei $\delta = 143.3$, 110.9 und 24.0 ppm. Diese Signale koppeln in den 2-dimensionalen HMBC- und HSQC-Spektren dementsprechend auch mit den Signalen aus dem ^1H -NMR-Spektrum.

⁷⁶ Auch ein nachträgliches Phasen des Spektrums lieferte unterschiedliche Kopplungskonstanten.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass die Bildung *N*-alkylierter Pyridiniumsalze des ttmgp-Liganden unter Verwendung von sekundären oder tertiären Alkylbromiden vermutlich aufgrund sterischer Ursachen nicht möglich ist. Die GuanidinyI-Substituenten in 2,6-Position scheinen räumlich betrachtet nicht flexibel genug zu sein, damit das Stickstoffatom des Pyridingerüsts mit seinem freien Elektronenpaar nukleophil am positiv polarisierten Kohlenstoffatom der sekundären beziehungsweise tertiären⁷⁷ Alkylkomponente angreifen kann. Somit ist das Vorhandensein von mindestens zwei H-Substituenten am Kohlenstoffatom der Abgangsgruppe, wie es im Methyljodid oder in den Benzylbromid-Derivaten der Fall ist, essentiell für die Bildung der *N*-alkylierten Pyridiniumsalze.

Diese Annahme wird auch durch quantenchemische (DFT) Untersuchungen gestützt. Die beiden hypothetischen Pyridiniumsalze wurden sowohl auf BP86/def2-SVP-, als auch auf B3LYP/def2-TZVP//BP86/def2-SVP-Niveau untersucht. In den optimierten Strukturen, bei denen es sich jeweils um lokale Minima handelt, beträgt die Bindungslänge der N–C-Bindung zwischen Pyridin-Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom, an das zuvor die Abgangsgruppe gebunden war, 1.51 Å ($[\text{L}(^i\text{Pr})]^+$) und 1.57 Å ($[\text{L}(^t\text{Bu})]^+$). Für alle anderen zuvor diskutierten *N*-benzylierten Pyridiniumsalze der allgemeinen Form $[\text{LBn}(\text{R})]^+$ beträgt die N–C-Bindungslänge 1.48 Å, unabhängig von den eingeführten Substituenten am Benzylrest. Dies deckt sich mit dem in der Literatur röntgenkristallographisch ermittelten Wert von 1.48 Å für *N*-Benzylpyridinium-tetrabromidocuprat(II).^[168] Für $[\text{LMe}]^+$ und $[\text{L}(\text{Allyl})]^+$ betragen die auf dem selben theoretischen Niveau berechneten Bindungslängen 1.47 Å beziehungsweise 1.48 Å. Die Elongation der Bindung um 0.03 Å auf 1.51 Å in $[\text{L}(^i\text{Pr})]^+$ durch die repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem *iso*-Propyl- und den GuanidinyI-substituenten reicht demnach bereits aus, damit das Pyridiniumsalz des ttmgp-Liganden nicht mehr stabil ist. Gleiches gilt für das hypothetische *N*-butylierte Pyridiniumsalz. Auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau resultiert für die N–C-Bindung nur noch ein Wert von $\Delta H = 48 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Reaktion der homolytischen Bindungsspaltung wird exergon ($\Delta G = -27 \text{ kJ mol}^{-1}$). Allerdings kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktion auch aufgrund kinetischer Probleme nicht abläuft. Demnach wären die entsprechenden Pyridiniumsalz-Derivate noch stabil, aber die Barriere zur Bildung ist viel zu groß.

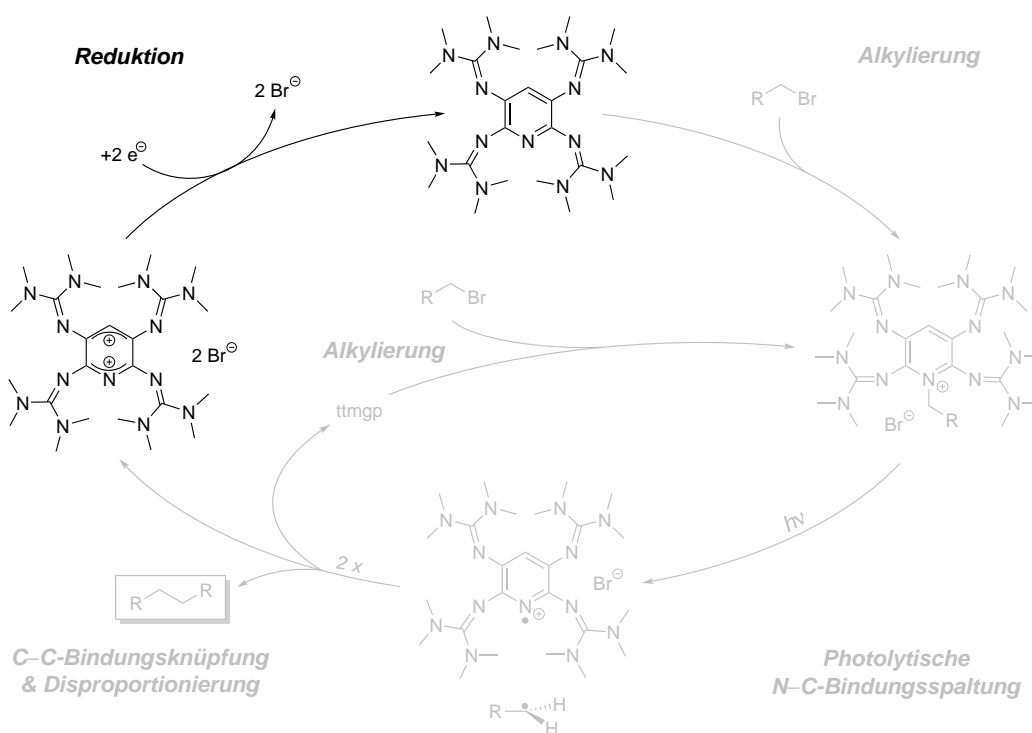
⁷⁷ Bei der Verwendung tertiärer Alkylkomponenten ist in der Regel nur ein $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus denkbar, der vor allem im basischen Medium eher unwahrscheinlich ist, da dies, wie in diesem Fall, bevorzugt zu einer Eliminierungsreaktion führt.^[167]

2.9.7 Versuche zur *in-situ* Reduktion von $ttmgp^{2+}$

In Schema 2.35 ist nochmals der postulierte radikalische Mechanismus der lichtinduzierten, *ttmgp*-vermittelten C–C-Bindungsknüpfung primärer Alkylbromide dargestellt, wobei nun das Hauptaugenmerk auf den Schritt der $ttmgp^{2+}$ -Reduktion gelegt werden soll. Um den Zyklus der Reaktion komplett schließen zu können, ist eine Reduktion des bei der Reaktion gebildeten zweifach oxidierten Liganden notwendig. Eine Reduktion des bei der Reaktion gebildeten $ttmgp^{2+}$ würde eventuell neue Wege hin zur katalytischen Durchführung der lichtinduzierten, *ttmgp*-vermittelten C–C-Kupplungsreaktion von primären Alkylbromiden eröffnen.

Auf den ersten Blick sollte sich die Suche nach einem geeigneten Reduktionsmittel nicht sehr schwierig gestalten, doch auf den zweiten Blick muss das Reduktionsmittel neben einer geeigneten Reduktionsstärke auch weitere Bedingungen für den *in-situ* Einsatz erfüllen. Hierzu gehören allen voran, dass es keinerlei Nebenreaktionen mit anderen an der Reaktion beteiligten Komponenten eingehen darf und es sollte sowohl in seiner reduzierten als auch in seiner oxidierten Form nicht im sichtbaren Bereich absorbieren. Vor allem diese beiden an das Reduktionsmittel gestellten Randbedingungen erschweren die Suche nach einem geeigneten Reagenz.

Im Folgenden wird daher zunächst auf die gezielte Darstellung von zweifach oxidiertem *ttmgp* eingegangen und im Anschluss verschiedene Reduktionsmittel vorgestellt, sowie deren Einsatz diskutiert.

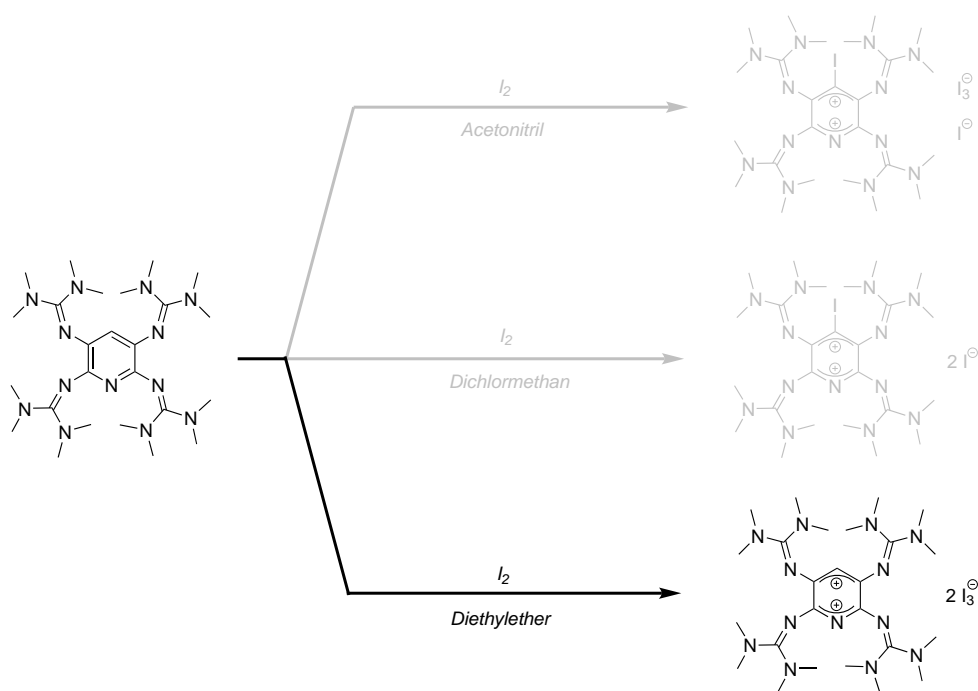


Schema 2.35. Postulierter Mechanismus der lichtinduzierten, *ttmgp*-vermittelten C–C-Bindungsknüpfung primärer Alkylbromide mit Hauptaugenmerk auf den Schritt der Reduktion.

Oxidation von ttmgp mit elementarem Iod

An dieser Stelle wurde nicht auf Brom als Oxidationsmittel zurückgegriffen, da unter Verwendung von Brom, auch durch Variation des Lösungsmittels, eine Substitution am Sechsring nicht verhindert werden kann.^[73,105] Um dennoch ein Halogenid als Gegenion zu erhalten, wurde zur Oxidation von ttmgp elementares Iod verwendet. Die zweifache Oxidation des ttmgp-Liganden unter Verwendung von elementarem Iod ist eine bereits literaturbekannte Reaktion,^[73] die in Acetonitril als Produkt $[(\text{ttmgpI})][(\text{I}_3)\text{I}]$ liefert, während in Dichlormethan $[(\text{ttmgpI})][\text{I}]_2$ entsteht (Schema 2.36).⁷⁸ Die zweifache Oxidation von ttmgp zu ttmgp^{2+} verläuft in beiden Lösungsmitteln unter gleichzeitiger Substitution des Protons am Sechsring. Wie zu Beginn der Arbeit in Abschnitt 1.3.2 vorgestellt, hat eine Substitution dieses Protons einen direkten Einfluss auf die HOMO-LUMO-Energielücke des Liganden und in Folge dessen verschieben sich auch die entsprechende Redoxpotential.^[21,72] Daher wurde die Polarität des Lösungsmittel gewechselt und die ttmgp-Oxidation mit elementarem Iod in Diethylether durchgeführt (Schema 2.36).

Hierzu wurde ttmgp in Diethylether vorgelegt und langsam eine stark verdünnte Diethylether-Iod-Lösung zu der Reaktionslösung zugegeben, sodass der gebildete, zweifach oxidierte Ligand sofort ausfällt und durch die stets niedrig gehaltene Iod-Konzentration eine gleichzeitige Substitution nicht stattfinden kann. Dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um den nicht-substituierten, zweifach oxidierten Liganden handelt, konnte durch NMR-Spektroskopie belegt werden, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 5.50$ ppm ein Singulett zu sehen ist, dass dem Proton am zweifach oxidierten Pyridinkern zuzuordnen ist, während die Methylprotonen zwei nahe beieinander liegende Singulets bei $\delta = 2.94$ und 2.92 ppm ergeben. Die charakteristische Hochfeldverschiebung des Protons am Sechsring beziehungsweise die Tieffeldverschiebung der Methylprotonen sind ein



Schema 2.36. Zweifache Oxidation von ttmgp unter Verwendung von elementarem Iod in Acetonitril (oben),^[73] Dichlormethan (Mitte)^[73] und Diethylether (unten). Je nach Polarität des eingesetzten Lösungsmittel kommt es gleichzeitig zur Substitution des vormaligen aromatischen Protons, was durch den Einsatz von Diethylether als Lösungsmittel verhindert werden kann.

⁷⁸ Beide erhaltenen Oxidationsprodukte konnten röntgenkristallographisch charakterisiert werden und im Zuge dessen konnten die jeweils vorliegenden Anionen identifiziert werden.

eindeutiges Indiz für die zweifache Oxidation. Dieses Ergebnis wurde zusätzlich durch massenspektrometrische Untersuchungen untermauert, da im ESI⁺-Spektrum das intensivste Signal bei $m/z = 265.9$ zu finden ist, das eindeutig ttmgp^{2+} zugeordnet werden kann. Da von dem erhaltenen Produkt keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, ist die Natur des vorliegenden Anions nicht genau geklärt. Allerdings legt das in Acetonitril aufgenommene UV/Vis-Spektrum nahe, dass, wie in Schema 2.36 dargestellt, Triiodid-Anionen bei der Oxidation gebildet wurden. Dies lässt sich anhand der beiden intensiven Signale bei $\lambda = 290$ und 366 nm im UV/Vis-Spektrum feststellen,⁷⁹ die beide für das Vorliegen von Triiodid-Anionen sprechen.^[169] Dies spiegelt sich auch durch das Signal bei $m/z = 380.5$ im ESI⁻-Massenspektrum wider, das den Triiodid-Anionen zugeordnet werden kann. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Produkt um $[\text{ttmgp}][\text{I}_3]_2$ handelt.

Reduktion von $[\text{ttmgp}][\text{I}_3]_2$

Für die Reduktion von $[\text{ttmgp}][\text{I}_3]_2$ wurden die in Abbildung 2.72 gezeigten Reduktionsmittel Kaliumformiat (KHCOO), Hydrazin (N_2H_4) in Tetrahydrofuran, Cobaltocen (Bis(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt, Cp_2Co) und mit 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidiny)l)benzol (ttmgb)^[68] ein weiterer GFA verwendet. Bei allen Reaktionen wurde das Reduktionsmittel zunächst im Unterschuss zu der ttmgp^{2+} -haltigen Lösung in Acetonitril hinzugegeben und nach erfolgreicher Reduktion der entstandene neutrale ttmgp-Ligand mit Diethylether extrahiert.

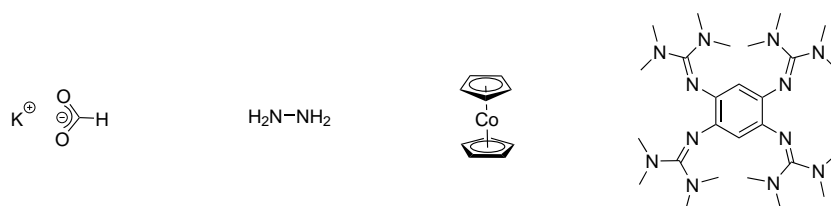


Abbildung 2.72. Verwendete Reduktionsmittel für die Reduktion von ttmgp^{2+} .

Unter Verwendung von KHCOO und ttmgb konnte in den mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführten Reaktionskontrollen keine Umsetzung beobachtet werden. Bei Kaliumformiat könnte dies vor allem daran liegen, dass dieses im Laufe der Reaktion nicht in Lösung ging und somit ttmgp^{2+} nicht unter Bildung von CO_2 reduzieren konnte. Die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der Reaktion mit ttmgb zeigten lediglich die beiden eingesetzten Edukte in Lösung nebeneinander. In beiden Fällen wurde die Acetonitril-Reaktionslösung anschließend für mehrere Stunden auf 60°C erhitzt, was aber auch nicht zum erwünschten Erfolg geführt hat.

Als weiteres Reduktionsmittel wurde Cobaltocen (Cp_2Co) verwendet, welches ein starkes Ein-Elektronen-Reduktionsmittel ist und dabei selbst zum $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ -Kation oxidiert wird. Die große Reduktionskraft von Cp_2Co ist darauf zurückzuführen, dass das vorliegende Co(II) 19 Elektronen besitzt und somit ein Elektron mehr als es gemäß der 18-Elektronen-Regel benötigen würde. Dieses zusätzliche Elektron befindet sich in den antibindenden e_{1g}^* -Molekülorbitalen und kann daher leicht unter Bildung des zu Ferrocen isoelektronischen $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ abgegeben werden. Unter Verwendung von Cobaltocen konnte der zweifach oxidierte Ligand erfolgreich reduziert und anschließend extrahiert werden. In Abbildung 2.73 sind zum direkten Vergleich die ¹H-NMR-Spektren in CD_3CN vor und nach der Reduktion zu sehen. Nach der Zugabe von Cobaltocen wurde die Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem

⁷⁹ *Isci et al.* konnten durch die Reaktion von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{I}$ mit I_2 in Acetonitril gezielt Triiodid-Anionen synthetisieren, die im UV/Vis-Spektrum starke Absorptionen bei $\lambda = 292$ und 363 nm zeigen.

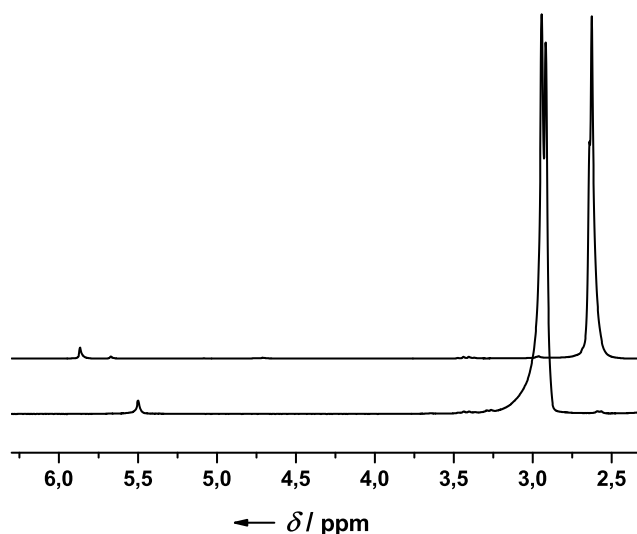


Abbildung 2.73. ^1H -NMR-Spektren (200.13 MHz in CD_3CN) von $[\text{ttmgp}][\text{I}_3]_2$ (unten) und nach der Reaktion mit Cp_2Co inklusive anschließender Extraktion mit Diethylether (oben).

Druck entfernt und anschließend der reduzierte Ligand mit Diethylether extrahiert. Durch die Reduktion verschiebt sich das Signal des Protons am Sechsring ins Tieffeld, während die Methylprotonen eine Hochfeldverschiebung erfahren. Das resultierende ^1H -NMR-Spektrum mit Signalen bei $\delta = 5.87$ und 2.63 ppm im Integralverhältnis 1:48 spricht eindeutig für eine erfolgreiche Reduktion von ttmgp^{2+} .

Im nächsten Schritt wurde versucht, Cobaltocen *in-situ* bei der Bestrahlung von $[\text{LBn}(\text{H}_5)]\text{Br}$ und einem weiteren Äquivalent Benzylbromid in Acetonitril als Reduktionsmittel zu verwenden. Jedoch zeigte sich, dass nach Zugabe des Reduktionsmittels eine lichtinduzierte C–C-Bindungsspaltung wohl aufgrund der intensiven Färbung von Cp_2Co beziehungsweise vom entstehenden $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ nicht mehr möglich ist.

Die Reduktion von zweifach oxidierten GFA-Liganden mit Hydrazin-Monohydrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurde im Arbeitskreis *Himmel* bereits erfolgreich durchgeführt. Damit war es unter anderem möglich, zweifach iodsubstituiertes $[\text{ttmgbI}_2][\text{I}_3]_2$ in den neutralen Liganden $[\text{ttmgbI}_2]$ zu überführen.^[72] Aufgrund der Oxidations- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des ttmgp -Liganden wurde für die Reduktion eine Hydrazin-Lösung in Tetrahydrofuran anstelle von $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Durch Verwendung des wasserfreien Hydrazins in Tetrahydrofuran konnte $[\text{ttmgp}][\text{I}_3]_2$ ebenfalls erfolgreich reduziert werden. Jedoch erwies sich N_2H_4 in den sich anschließenden *in-situ* Reduktionsversuchen als ungeeignet, da es eine Reaktion mit der Alkylbromid-Komponente eingegangen ist.

Abschließend lässt sich festhalten, dass eine Reduktion von zweifach oxidiertem ttmgp durchaus möglich ist, allerdings muss in folgenden Arbeiten erst ein geeignetes Reduktionsmittel gefunden werden, dass während der Bestrahlungsversuche *in-situ* zugegeben werden kann und weder mit der Alkylbromid-Komponente reagiert noch die Eigenabsorption der Reaktionslösung derart erhöht, dass dann kein lichtinduzierter N–C-Bindungsbruch herbeigeführt werden kann. Vor allem die Berücksichtigung der beiden genannten Randbedingungen gestaltet, wie eingangs bereits erwähnt, die Suche nach einem geeigneten Reduktionsmittel schwierig.

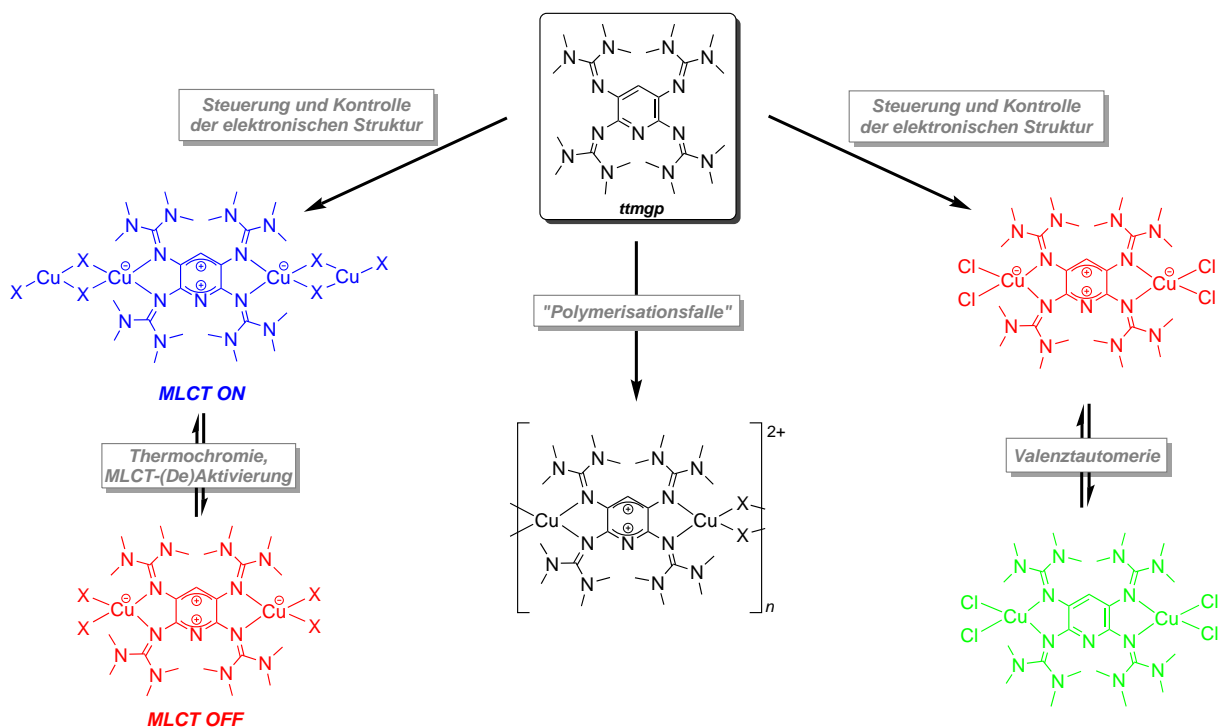
3 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich im Wesentlichen in zwei Teile, wobei zunächst die ersten Synthesen von Cu(I)- und Cu(II)-Komplexen mit dem redoxaktiven, auf Pyridin-basierenden Guanidinyln-funktionalisierten Aromaten (GFA) ttmgp als verbrückende, neutrale beziehungsweise zweifach geladene Ligandeneinheit beschrieben werden, wodurch die ersten Komplexe mit den elektronischen Strukturen $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ erhalten werden konnten.

Im Vorfeld dieser Arbeit konnten keine molekularen Komplexe aus zwei Cu(I)-Zentren, die durch einen zweifach positiven GFA-Liganden verbrückt sind, und durch die elektronische Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ beschrieben werden können, hergestellt werden, da bisher die dazu durchgeführten Syntheseansätze zur Ausbildung der jeweiligen Koordinationspolymere führte. Die Darstellung des Komplextyps $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ erfolgt prinzipiell durch Oxidation des neutralen GFA-Liganden in binuklearen Komplexen mit dreifach koordinierten Cu(I)-Zentren. Da im Zuge der Oxidation des Liganden die Ligand-Kupfer-Bindung geschwächt wird, setzt zur Stabilisierung des Kupfers eine Polymerisation ein, wodurch dessen Koordinationszahl von drei auf vier erhöht wird. Aus diesem Grund wurden zwei neue Syntheserouten ausgearbeitet, um Cu(I)-Zentren in solchen Komplexen effektiv stabilisieren zu können und somit eine Reaktion zum thermodynamisch stabilen Koordinationspolymer zu unterbinden.

Ausgehend von den elektronenreichen, binuklearen Kupfer(I)-Halogenid-Komplexen mit neutralem ttmgp-Liganden $[\text{ttmgp}(\text{CuX})_2]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) und der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$ wurden gezielt die entsprechenden Koordinationspolymere $\{[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$ beziehungsweise $\{[\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2](\text{CuBr}_2)_2\}_n$ durch Oxidation mit elementarem Iod beziehungsweise durch Oxidation mit Kupfer(II)-Bromid dargestellt, um den stabilisierenden Effekt der Polymerisation, die sogenannte „Polymerisationsfalle“, besser verstehen zu können (Schema 3.1, Mitte). Die erhaltenen Koordinationspolymere gehören formal gesehen ebenfalls dem elektronischen Strukturtyp $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ an.

Durch Oxidation von $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ mit elementarem Iod in Anwesenheit zwei weiterer Äquivalente CuI ist es anschließend gelungen, den ersten molekularen Cu(I)-Komplex mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ in Form des tetranuklearen Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{I}_3)_2]$ herzustellen (Schema 3.1, links). Interessanterweise sind die Lösungen des Komplexes in Acetonitril bei tiefen Temperaturen blau gefärbt und zeigen im UV/Vis-Spektrum eine intensive Charge-Transfer Absorptionsbande bei $\lambda = 638 \text{ nm}$, die bei Erhöhung der Temperatur deaktiviert wird, was zu einer reversiblen Farbänderung zu rot-violett führt, womit der Komplex das Phänomen der Thermochromie zeigt. Durch temperaturabhängige UV/Vis-Messungen und weiterführende Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Thermochromie auf einer bei hohen Temperaturen einsetzenden Abspaltung von zwei neutralen CuI-Molekülen aus den koordinierten $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{I}_3]^-$ -Einheiten beruht. Bei tiefen Temperaturen ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) liegen ausschließlich die $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{X}_3)_2]$ -Komplexe (blaue „Tiefemperatur-Form“) vor, während bei hohen Temperaturen ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) ausschließlich die $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2)_2]$ -Komplexe (rot-violette „Hochtemperatur-Form“) vorliegen. Im Bereich dazwischen stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen beiden Komplexen ein, wobei die thermodynamischen Parameter experimentell zu $\Delta H = 82 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S = 343 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die Addition von zwei Molekülen CuI an $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ bestimmt werden konnten. Die hohe Intensität und Lage der aktivierten MLCT-Bande macht dieses Komplexsystem für die Verwendung als temperaturgesteuerter, optischer Filter, der auf Basis der Thermochromie



Schema 3.1. Schematische Zusammenfassung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse. Synthese von Koordinationspolymeren (Mitte), Synthese tetranuklearer und binuklearer Cu(I)-Komplexe, die Thermochromie zeigen und eine intensive MLCT-Bande besitzen (links), sowie die Synthese des ersten valenztautomeren Cu-GFA-Komplexes (rechts).

beruht, interessant. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Transmission für die Emission eines roten Lasers ($\lambda = 633\text{ nm}$) deutlich unter 1 % sinkt, während die Transmission bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ fast 50 % beträgt.

Eine weitere ausgearbeitete Strategie zur Synthese solcher Komplexe bestand darin, das Oxidationsmittel und die koordinierende Cu(I)-Einheit in einer Komponente zu vereinen. Dies gelang durch Umsetzung von ttmgp mit zwei Äquivalenten CuBr_2 unter Ausbildung des Komplexes $[\text{ttmgp}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2)_2]$. Das Cu(II)-Salz oxidiert zunächst ttmgp zu ttmgp^{2+} und das dabei gebildete $[\text{CuBr}_2]^-$ wird anschließend koordiniert. Durch Zugabe von zwei Äquivalenten CuBr kann dieser Komplex ebenfalls in einen analogen tetranuklearen Komplex überführt werden, der ebenfalls Thermochromie zeigt.

Umfassende analytische Untersuchungen zeigen, dass es sich bei allen tetranuklearen und binuklearen Komplexen sowohl in Lösung, als auch im Festkörper um diamagnetische Kupfer(I)-Komplexe handelt und somit durch Wahl weicher Iodido-/Bromido-Co-Liganden an den Cu-Zentren gezielt Kupfer in der formalen Oxidationsstufe +I stabilisiert werden kann.

Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von ttmgp mit zwei Äquivalenten CuCl_2 zum ersten valenztautomeren, binuklearen Kupferkomplex mit einem verbrückenden GFA-Liganden ($[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$) (Schema 3.1, rechts), während einfache Chlorido-Co-Liganden die Koordinationszahl von vier an den Kupferzentren komplettieren, sodass weder elektronisch noch sterisch anspruchsvollen Hilfsliganden nötig sind. Die elektronische Struktur dieses einzigartigen Komplexes ist stark von der chemischen Umgebung abhängig. In polaren Lösungsmitteln liegt der Komplex in Form des diamagnetischen Cu(I)-Komplexes $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ vor (rot), während in unpolaren Lösungsmitteln der paramagnetische Cu(II)-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ vorliegt. Sowohl aus polaren, als auch aus unpolaren Lösungsmitteln kristallisierte der Cu(II)-Komplex aus, wonach es sich bei $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ um den elektronischen Grundzustand des Komplexes handelt, was auch unter anderem durch temperaturabhängige ESR-Spektroskopie und SQUID-Messungen, sowie ausführ-

liche quantenchemische Untersuchungen bestätigt werden konnte. Durch die Erhöhung der Ionenstärke einer Dichlormethanolösung wird ein intramolekularer Elektronentransfer (IET) ausgelöst, der zu einem reversiblen Übergang in das Cu(I)-Valenztautomer führt. Unter Verwendung von Aceton sind, wie in Abbildung 3.1 rechts dargestellt, beide Valenztautomere in Form eines temperaturabhängigen Gleichgewichts zugänglich, wobei mit Hilfe temperaturabhängiger UV/Vis-Messungen (Abbildung 3.1, links) gezeigt werden konnte, dass bei -90 °C das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des paramagnetischen Komplexes liegt. Durch schrittweise Erhöhung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des diamagnetischen Komplexes, bis ab 10 °C ausschließlich dieses Valenztautomer vorliegt. Die Enthalpie- beziehungsweise Entropiedifferenz zwischen den beiden Valenztautomeren konnten zu $\Delta H = 32\text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S = 137\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bestimmt werden, wobei das Cu(II)-Valenztautomer das energetisch günstigere ist.

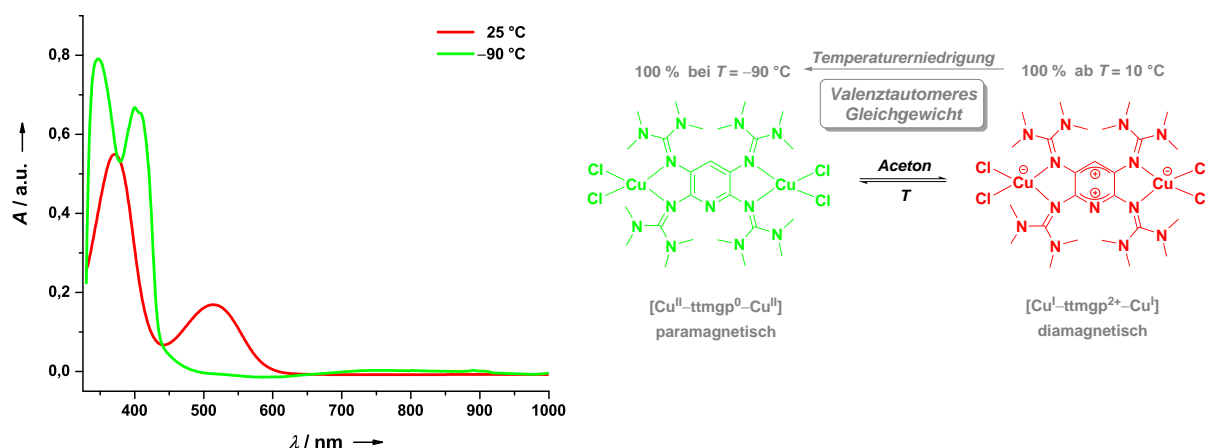
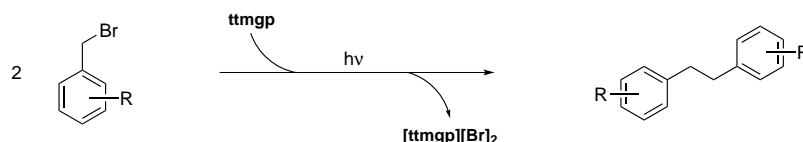


Abbildung 3.1. Temperaturabhängige UV/Vis-Messungen des $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes in Aceton (links), sowie das zugrunde liegende temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen den beiden Valenztautomeren (rechts).

Durch die anschließende Synthese des analogen binuklearen CuCl_2 -Komplex mit dem benzolhaltigen GFA-Liganden ttmgb konnte die Einzigartigkeit des valenztautomeren $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ -Komplexes weiter zum Ausdruck gebracht werden. Durch Wahl des Lösungsmittels sind bei $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ zwar die beiden elektronischen Zustände $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgp}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ (in Acetonitril) und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgp}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ (in Dichlormethan) zugänglich, allerdings kann weder durch Variation der Ionenstärke der Lösungen, noch durch eine Änderung der Temperatur zwischen beiden Valenztautomeren durch Auslösen eines IET geschaltet werden. Durch einen Vergleich der quantenchemisch berechneten Gasphasenstrukturen des Singulett- und des Triplett-Spinzustands konnte für beide Komplexe gezeigt werden, dass die strukturellen Unterschiede beider Valenztautomere im Falle des ttmgp-Liganden viel kleiner ausfällt ($\text{RMSD} = 0.084\text{ \AA}$), als es bei dem ttmgb-Komplex der Fall ist ($\text{RMSD} = 0.224\text{ \AA}$). Den größten Beitrag zur strukturellen Abweichung liefern die koordinierten CuCl_2 -Fragmente, was vermutlich der Grund ist, weshalb im Fall von $[\text{ttmgp}(\text{CuCl}_2)_2]$ im Gegensatz zu $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ ein reversibles Schalten zwischen beiden Valenztautomeren möglich ist, da reversible IET-Reaktionen vor allem bei geringen strukturellen Änderungen im Laufe des Elektronentransfers begünstigt sind.

Die erhaltenen Ergebnisse auf dem Gebiet der Kupfer-Koordinationschemie stellen einen wegweisenden Schritt in Richtung der potentiellen Anwendung valenztautomerer, binuklearer Kupfer-GFA-Komplexe in katalytischen Reaktionen dar und bilden die Grundlage für die zukünftigen Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der metallfreien, photochemischen C–C-Kupplungsreaktion von primären Benzylbromiden unter Verwendung von ttmgp als molekularer Elektronendonator (Schema 3.2). Diese $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Kupplungsreaktion verläuft zunächst über die Bildung *N*-benzylierter Pyridiniumsalze von



Schema 3.2. Photochemisch induzierte, ttmgp-vermittelte C–C-Kupplungsreaktion von primären, substituierten Benzylbromiden. [78,105]

ttmgp, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die photochemisch induzierte, homolytische N–C-Bindungsspaltung zwischen ttmgp und dem Benzylrest ist, die zur *in-situ*-Bildung der entsprechenden Benzylradikale führt, welche in guten bis sehr guten Ausbeuten zum C–C-Kupplungsprodukt weiter reagieren. Das entstehende ttmgp-Monoradikalkation disproportioniert in zweifach oxidiertes und neutrales ttmgp, wobei letzteres durch ein weiteres Äquivalent Benzylbromid-Komponenten wieder realkyliert werden kann.

Zur Ausweitung der kinetischen Untersuchungen des Reaktionsmechanismus wurden zunächst 14 verschiedene *N*-benzylierten Pyridiniumsalze mit unterschiedlichen Substitutionsmustern von ttmgp hergestellt, um deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen. Substitutionen am Benzylrest zeigen in allen Fällen mitunter signifikante Beschleunigungen der Reaktion im Vergleich zum nicht-substituierten Benzylbromid. Die durch quantenchemischen Untersuchungen bestimmten N–C-Bindungsstärken der einzelnen Pyridiniumsalze von ttmgp zeigen keine Korrelation mit den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten.

TDDFT-Untersuchungen in Kombination mit Bestrahlungsversuchen durch einen Argon-Ionen-Laser [78,105] legen nahe, dass der homolytische N–C-Bindungsbruch aus dem ersten angeregten Zustand des Pyridiniumsalzes heraus stattfindet. Daher wurden in weiterführenden quantenchemischen Untersuchungen die strukturellen Änderungen im Zuge der Anregung für einige ausgewählte Pyridiniumsalze untersucht. Im Vergleich mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigt sich, dass große strukturelle Unterschiede zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen, da der homolytische Zerfall gegenüber einer Relaxation in den Grundzustand in solchen Fällen bevorzugt stattfindet.

In GC-MS-Untersuchungen konnte für einige Derivate die Bildung isomerer, unsymmetrischer C–C-Kupplungsprodukte beobachtet werden, was nur durch einen schnellen Umlagerungsprozess der *in-situ* generierten Benzylradikale in die entsprechenden Phenylradikale erklärt werden kann. Zusätzlich konnte unter Verwendung zwei unterschiedlich substituiertes Benzylbromid-Derivate gezeigt werden, dass C–C-Kreuzkupplungsreaktionen möglich sind, in denen das Kreuzkupplungsprodukt das Hauptprodukt ist.

In ersten Versuchen, ein Reduktionsmittel zu finden, dass die *in-situ* Reduktion von ttmgp²⁺ ermöglicht, konnte durch Verwendung von Hydrazin oder Cobaltocen gezeigt werden, dass eine Reduktion des oxidierten GFA durchaus möglich ist, allerdings sind die bisher untersuchten Reduktionsmittel durch Reaktion mit den Benzylbromid-Komponenten beziehungsweise wegen ihren großen Eigenabsorptionen nicht für einen katalytische Reaktion geeignet.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Arbeitsmethoden

Alle beschriebenen Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff mittels Standard-Schlenktechnik unter einer inerten Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, wobei das verwendete Argon zuvor über eine mit Phosphorpentoxid gefüllte Säule getrocknet wurde. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch unter vermindertem Druck mehrfach ausgeheizt und mit Argon gespült. Luft- beziehungsweise feuchtigkeitsempfindliche Edukte und (Zwischen)Produkte wurden in einer *MBRAUN LABmaster DP* Glovebox gelagert und darin in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingewogen. Bei den photochemischen Bestrahlungsexperimenten kam eine 150 W Quecksilber-Mitteldruckdampfampe der Firma *Heraeus* zum Einsatz.

Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrem Gebrauch entweder nach in der Literatur beschriebenen Trocknungsmethoden destilliert oder einer *MBRAUN MB-SPS-800* Lösungsmittel Trocknungsanlage entnommen und anschließend unter Argonatmosphäre über Molekularsieb der Porengröße 3 beziehungsweise 4 Å gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden von den Firmen *Deutero GmbH* und *Euriso-Top* bezogen und ebenfalls unter einer Argonatmosphäre über Molekularsieb gelagert. Alle verwendeten Reagenzien und Chemikalien wurden entweder von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell bei den folgenden Firmen erworben: *ABCR GmbH*, *Acros Organics*, *Sigma Aldrich*, *Strem Chemicals*.

Kernresonanzspektroskopie

Alle gemessenen NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 200 (200.13 MHz) mit Temperatureinheit, einem Bruker Avance II 400 (399.89 MHz) und einem Bruker Avance III 600 (600.13 MHz) mit Kryo-Probenkopf aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung entgast und unter Argonatmosphäre über Molsieb der Porengröße 3 beziehungsweise 4 Å gelagert. Die gemessenen NMR-Spektren wurden auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard relativ zum externen Standard TMS kalibriert: $^1\text{H-NMR}$: δ (DMSO- d_6) = 2.50 ppm, δ (CDCl_3) = 7.26 ppm, δ (CD_2Cl_2) = 5.32 ppm, δ (CD_3CN) = 1.94 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ (CDCl_3) = 77.16 ppm, δ (CD_2Cl_2) = 53.80 ppm, δ (CD_3CN) = 1.32 bzw. 118.26 ppm, δ (DMSO- d_6) = 39.52 ppm. Die chemischen Verschiebungen δ werden in *parts per million* (ppm) und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Die Multiplizitäten der Signale werden mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett und m = Multiplett angegeben. Alle $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Für die Zuordnung der Resonanzen wurden DEPT-135-Spektren und heteronukleare 2D-NMR-Experimente (HSQC und HMBC) genutzt.

Massenspektrometrie und GC-MS

Die massenspektrometrischen Messungen wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Die ESI⁺-Spektren wurden auf einem Bruker ApexQe FT-ICR aufgenommen. Die EI⁺- und FAB⁺-Spektren (Matrix = *o*-Nitrophenyloctylether (NPOE) bzw. 4-Nitrobenzylalkohol (NBA)) sowie die entsprechenden HR-Spektren wurden auf einem JEOL JMS-700 gemessen.

Die GC-MS-Messungen wurden auf einem *Agilent 6890 Series* Gaschromatographen durchgeführt, der mit Helium als Trägergas und einer HP-5MS-Säule (5 % Diphenylpolysiloxan und 95 % Dimethylpolysiloxan) betrieben wurde.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg mittels *vario EL* und *vario MICRO cube* Messgeräten der Firma *Elementar Analysesysteme GmbH* durchgeführt. Die in dieser Arbeit angegebenen C,H,N-Werte entsprechen den jeweils besten Übereinstimmungen zwischen den berechneten und experimentell gefundenen Probenzusammensetzungen bei mehreren Messungen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgten als Lösung der Substanz in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel in Quarzglasküvetten und wurde an einem *Varian Cary 5000* UV/Vis-NIR-Spektrometer durchgeführt. Sauerstoff- beziehungsweise feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden mittels einer Quarzglas-Schutzgasküvette unter einer Argonatmosphäre vermessen. Tief- beziehungsweise Hochtemperatur-UV/Vis-Untersuchungen wurden mit Hilfe eines über eine externe Heizeinheit gesteuerten Temperaturblock unter vermindertem Druck durchgeführt, sodass keine Luftfeuchtigkeit bei tiefen Temperaturen kondensieren konnte.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem *BioRad Merlin Excalibur FT 3000* FT-IR-Gerät als KBr- oder CsI-Presslinge aufgenommen. Die KBr-Presslinge sauerstoff- beziehungsweise feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre präpariert. Die Beschreibung der gemessenen Signalstärke erfolgt relativ zur Absorptionsbande der höchsten Intensität. Hierbei kommen folgende Abkürzungen zum Einsatz: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

Kristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt der Mutterlauge entnommen und auf einem Glasobjektträger in perfluoriertes Polyetheröl getaucht. Messbare Kristalle wurden mit Hilfe einer Nylonschlaufe fixiert und im N₂-Strom des Goniometers auf 100 K heruntergekühlt. Die Messungen erfolgten in unserer Arbeitsgruppe auf einem *Nonius Kappa CCD* Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.) und auf einem Wadepohl-Gerät. Die Datenverarbeitung erfolgte mit der *Denzo-SMN-Software* der Firma *Nonius*^[170] und anschließend wurden die Strukturen aus den erhaltenen Datensätzen mit direkten Methoden gelöst, wobei die Verfeinerung von Atomkoordinaten und thermischen Parametern mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden isotropisch auf idealisierten Positionen mit einbezogen. Geometrische Einflüsse, Polarisationseffekte und Absorption der Röntgenstrahlung wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktoren, sowie durch Absorptionskorrekturen berücksichtigt. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-97 und

SHELXS-97^[171] unter Verwendung von XPMA^[172] zur graphischen Darstellung. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) eingesehen werden. Die graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen Mercury 3.5.1^[173] und POV-Ray 3.7.0.^[174] Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Pulverdiffraktogramme wurden in einer versiegelten Glaskapillare auf einem *STOE STADI P* Diffraktometer mit Cu-K_α-Strahlung (Germanium-Monochromator, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) im Transmissionsmodus gemessen.

Quantenchemische Untersuchungen

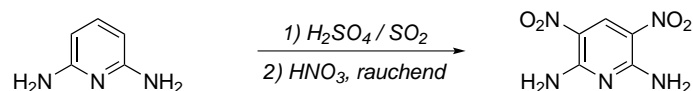
Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden die Programme Turbomole 6.6,^[175] Gaussian 09 Rev. B^[176] und Orca 3.0.3^[177] oder deren Vorläuferversionen verwendet. Als Ausgangspunkte für die Geometrieoptimierungen wurden Kristallstrukturen oder manuell erstellte Strukturen herangezogen, die anschließend unter Verwendung von Turbomole oder Orca optimiert wurden. Hierzu wurden die jeweiligen Strukturen ohne Symmetriebeschränkungen auf DFT-Niveau optimiert. Durch anschließende Frequenzrechnungen wurden analytische Kraftkonstanten berechnet, um die entsprechenden Strukturen als Minima auf ihrer Potentialhyperfläche charakterisieren zu können. Für die Geometrieoptimierungen und „single-point“-Untersuchungen wurde eine Kombination der DFT-Funktionale BP86,^[178,179] B3LYP,^[180,181] PBE,^[182,183] BLYP,^[179] und M06L^[184] mit den Basissätzen def2-SV(P), def2-SVP und def2-TZVP verwendet.^[185–191] In allen Rechnungen wurden soweit möglich, *RI*- oder *RIJCOSX*-Näherungen^[192] in Verbindung mit den entsprechenden Hilfsbasissätzen^[193] verwendet.

4.2 Synthesevorschriften

Ein Teil der in dieser Arbeit synthetisierten Ausgangsverbindungen war bereits im Vorfeld literaturbekannt. Daher wurde bei diesen Verbindungen auf eine komplette Charakterisierung verzichtet. Die Analytik stützte sich in diesen Fällen hauptsächlich auf NMR-spektroskopische Daten sowie massenspektrometrische Messungen. Die weiteren analytischen Daten dieser Verbindungen können den jeweils angegebenen Referenzen an den entsprechenden Stellen entnommen werden.

4.2.1 Synthese von ttmgp

2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin

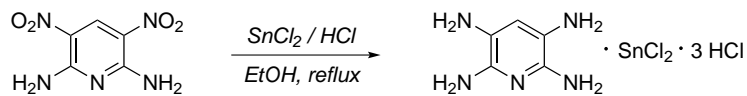


2,6-Diaminopyridin (0.50 g, 4.58 mmol) wird portionsweise bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter starkem Rühren in 8 mL Oleum gelöst, sodass die Temperatur der Reaktionsmischung stets unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt. Nach beendeter Zugabe wird die dunkle Lösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird 1.3 mL rauchende Salpetersäure bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise zugegeben, für weitere 3 h bei $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und auf 50 mL Eiswasser gegeben. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit weiteren 50 mL Eiswasser gewaschen und unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet. Die Ausbeute an 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin beträgt 75 % (0.68 g, 3.44 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, DMSO- d_6 , 295.0 K):

$\delta = 9.01$ (s, 1H, CH), 8.30 (bs, 4H, NH_2) ppm.

Weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[78,105]

2,3,5,6-Tetraaminopyridin

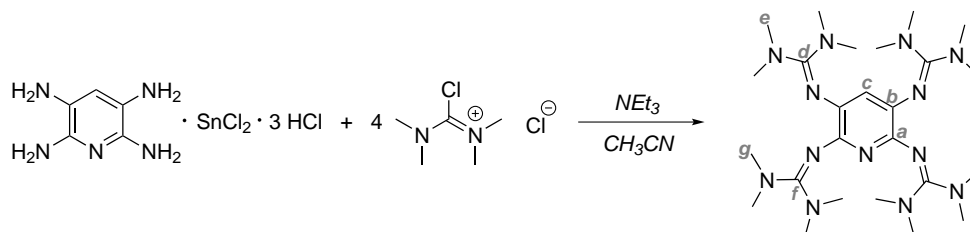
2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin (0.68 g, 3.44 mmol) wird unter starkem Rühren zu einer Mischung aus Zinnchlorid (13.27 g, 70.00 mmol), Ethanol (50 mL) und konzentrierter Salzsäure (70 mL) gegeben und für 3 h bei 60 °C gerührt. Der während der Reaktion ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit 20 mL gekühltem Ethanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. 2,3,5,6-Tetraaminopyridin wird als cremefarbener Feststoff in Form von C₆H(NH₂)₂(NO₂)₂ · 2 SnCl₂ · 3 HCl in 80 % Ausbeute (1.72 g, 2.75 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600.1 MHz, DMSO-d₆, 295.0 K):

δ = 8.20 (bs, 8H, NH₂), 7.42 (s, 1H, CH ppm).

Weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[78,105]

2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridin (ttmgp)



Tetramethylharnstoff (3.0 mL, 24.75 mmol) wird in CHCl_3 (15 mL) vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur Oxalylchlorid (10.8 mL, 123.75 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Et_2O gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das erhaltene Chloroformamidiniumchlorid wird anschließend ohne weitere Aufreinigung in 30 mL CH_3CN gelöst und tropfenweise bei 0°C zu einer Suspension von $\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{SnCl}_2 \cdot 3 \text{HCl}$ (1.72 g 2.75 mmol) und 7.8 mL Triethylamin in 20 ml CH_3CN zugegeben. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch 4 h bei 0°C gerührt. Der entstandene Feststoff wird unter Schutzgasbedingungen abfiltriert, mit 20 mL vorgekühltem CH_3CN gewaschen und in 10 mL HCl (10 %ig) gelöst. Nach Zugabe von 30 mL NaOH (25 %ig) wird die wässrige Phase solange unter Schutzgasatmosphäre mit Et_2O extrahiert, bis die organische Phase farblos ist. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridin wird als hellgelbes Pulver in 60 % Ausbeute (0.88 g, 1.65 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = 5.86$ (s, 1H, CH^c), 2.64 (s, 24H, NCH_3^g), 2.62 (s, 24H, NCH_3^f) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, DMSO-d_6 , 295.0 K):

$\delta = 5.79$ (s, 1H, CH^c), 2.60 (s, 24H, NCH_3^g), 2.58 (s, 24H, NCH_3^f) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3 , 295.0 K):

$\delta = 6.07$ (s, 1H, CH^c), 2.67 (s, 48H, $\text{NCH}_3^{e,g}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295.0 K):

$\delta = 5.87$ (s, 1H, CH^c), 2.65 (s, 48H, $\text{NCH}_3^{e,g}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, THF-d_8 , 295.0 K):

$\delta = 6.05$ (s, 1H, CH^c), 2.65 (s, 24H, NCH_3^e), 2.61 (s, 24H, NCH_3^g) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = 160.18$ (C^f), 158.95 (C^d), 148.55 (C^a), 133.46 (C^b), 123.16 (C^c), 39.95 ($\text{C}^{e,g}$) ppm.

^{13}C -NMR (150.92 MHz, DMSO- d_6 , 295.0 K)⁸⁰:

$\delta = 158.32$ (C^f), 157.31 (C^d), 146.87 (C^a), 131.90 (C^b), 121.64 (C^c), ca. 40-39 ($C^{e,g}$) ppm.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 6.69 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 247$ (Schulter) ($1.89 \cdot 10^4$), 329 ($1.12 \cdot 10^4$), 365 ($1.05 \cdot 10^4$) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

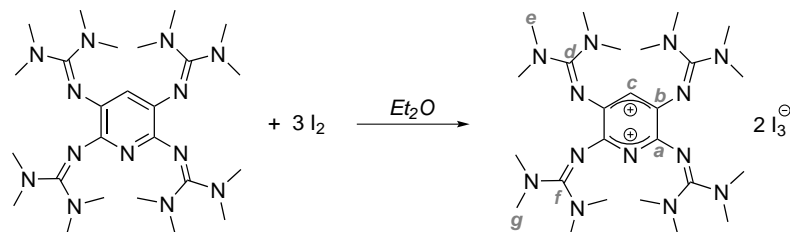
UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 1.19 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 208$ ($4.11 \cdot 10^4$), 242 (Schulter) ($1.94 \cdot 10^4$), 332 ($1.10 \cdot 10^4$), 360 ($1.09 \cdot 10^4$) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[78,105]

⁸⁰ Das Signal der Methylprotonen wird vom Lösungsmittel-Signal überdeckt, daher kann anhand der 2-dimensionalen Spektren (HSQC, HMBC) nur ein ungefährender Bereich für die chemische Verschiebung dieser Protonen angegeben werden.

4.2.2 Oxidation von ttmgp

[ttmgp][I₃]₂

2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidynyl)pyridin (100.0 mg, 0.188 mmol, 1 eq.) wird in 20 mL Diethylether gelöst. Zu der blassgelben Reaktionslösung wird tropfenweise eine Lösung von elementarem Iod (119.3 mg, 0.470 mmol, 2.5 eq.) in 10 mL Diethylether zugegeben, wobei ein dunkelroter Feststoff ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird der ausgefallene Feststoff von der Lösung abgetrennt, zwei Mal mit 10 mL Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Ausbeute an $\text{ttmgp}(\text{I}_3)_2$ beträgt 75 % (152.6 mg, 0.118 mmol) bezogen auf I_2 .

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = 5.50$ (s, 1H, CH^c), 2.94 (s, 24H, NCH_3^g), 2.92 (s, 24H, NCH_3^e) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = 170.71$ (C^f), 167.64 (C^d), 157.82 (C^a), 157.40 (C^b), 105.23 (C^c), 41.34 ($\text{C}^{e,g}$), 41.00 ($\text{C}^{e,g}$) ppm.

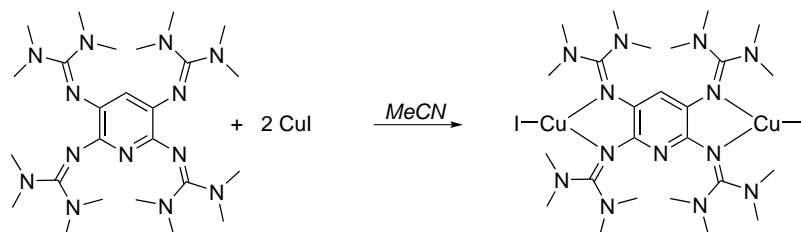
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

$m/z = 265.86$ ([ttmgp]²⁺, 100.00 %).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.48 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 245$ ($5.1 \cdot 10^4$), 290 ($4.0 \cdot 10^4$), 366 ($3.7 \cdot 10^4$), 512 ($8.1 \cdot 10^3$) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

4.2.3 Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe mit neutralem ttmgp

[ttmgp(CuI)₂]

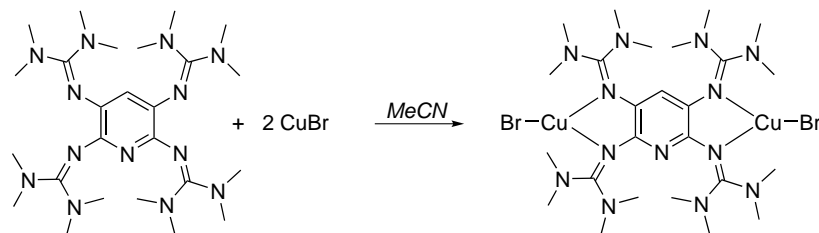
2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridin (50.0 mg, 0.094 mmol, 1.0 eq.) wird in 12 mL Acetonitril gelöst und im Ar-Gegenstrom Kupfer(I)-Iodid (34.1 mg, 0.179 mmol, 1.9 eq.) zugegeben. Die blassgelbe Lösung wird nach Zugabe sofort dunkelgrün und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel auf 2/3 des ursprünglichen Volumens reduziert, die Lösung über Nacht bei 0 °C gelagert und das Lösungsmittel vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Diethylether gewaschen und danach unter vermindertem Druck getrocknet. Die Ausbeute an [ttmgp(CuI)₂] beträgt 72 % (58.8 mg, 0.064 mmol) bezogen auf CuI.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Dimethylsulfoxidlösung bei Raumtemperatur gewonnen.

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 5.73 (s, 1H, CH_{py}), 2.79 (s, 48H, NCH₃) ppm.

Weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[78,105]

[ttmgp(CuBr)₂]

2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidyl)pyridin (50.0 mg, 0.094 mmol, 1.0 eq.) wird in 12 mL Acetonitril gelöst und im Ar-Gegenstrom Kupfer(I)-Bromid (25.7 mg, 0.179 mmol, 1.9 eq.) zugegeben. Die blassgelbe Lösung wird nach Zugabe sofort dunkelgrün und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelbgrüner Feststoff ausfällt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel auf 2/3 des ursprünglichen Volumens reduziert, die Lösung über Nacht bei 0 °C gelagert und das Lösungsmittel vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Diethylether gewaschen und danach unter vermindertem Druck getrocknet. Die Ausbeute an [ttmgp(CuBr)₂] beträgt 81 % (42.6 mg, 0.052 mmol) bezogen auf CuBr.

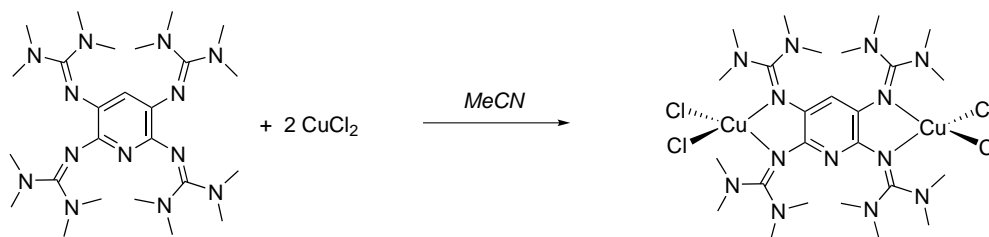
¹H-NMR (600.1 MHz, DMSO-d₆, 295.0 K):

δ = 5.70 (s, 1H, CH_{py}), 2.75 (bs, 48H, NCH₃) ppm.

IR-Spektrum:

$\tilde{\nu}$ = 2963(w), 2924(w), 2799(w), 1617(s), 1577(m), 1551(m), 1514(m), 1480(m), 1465(s), 1443(m), 1398(s), 1385(s), 1357(m), 1293(s), 1228(m), 1176(m), 1137(w), 110(w), 1067(w), 1033(m), 897(w), 796(w) cm⁻¹.

Weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[78,105]

[ttmgp(CuCl₂)₂]

2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridin (50.0 mg, 0.094 mmol, 1.0 eq.) wird in 12 mL Acetonitril gelöst und im Ar-Gegenstrom Kupfer(II)-Chlorid (14.1 mg, 0.179 mmol, 1.9 eq.) zugegeben. Die blassgelbe Lösung wird nach Zugabe sofort dunkelrot und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird durch Zugabe von 30 mL Diethylether ausgefällt und von der nun hellgrünen Lösung abgetrennt. Nach Waschen mit Diethylether und Trocknung unter vermindertem Druck wird das hellgrüne Produkt [ttmgp(CuCl₂)₂] in einer Ausbeute von 75 % (56.5 mg, 0.071 mmol) bezogen auf CuCl₂ erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer mit Diethylether überschichteten, gesättigten Acetonitrillösung bei -20°C beziehungsweise aus einer mit Diethylether überschichteten, gesättigten Dichlormethanolösung bei Raumtemperatur gewonnen.

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃Cu₂Cl₄, MW = 800.65 g mol⁻¹):

ber.: C: 37.50 % H: 6.17 % N: 22.74 %

gef.: C: 37.49 % H: 5.85 % N: 23.22 %

Massenspektrum (ESI⁺, CH₂Cl₂):

$m/z = 764.10$ ([M-Cl]⁺, 3.7 %), 666.18 ([M-(CuCl₂)]⁺, 15.8 %), 629.22 ([ttmgp+(CuCl)]⁺, 3.0 %), 531.31 ([ttmgp]⁺, 13.2 %), 314.63 ([ttmgp+(CuCl)]²⁺, 24.0 %), 265.86 (ttmgp]²⁺, 100.0 %).

IR-Spektrum:

$\tilde{\nu} = 2932(\text{w}), 2887(\text{w}), 2797(\text{w}), 1558(\text{s}), 1515(\text{s}), 1458(\text{m}), 1430(\text{m}), 1393(\text{s}), 1331(\text{m}), 1302(\text{w}), 1260(\text{w}), 1247(\text{m}), 1206(\text{w}), 1161(\text{w}), 1134(\text{w}), 1063(\text{w}), 1032(\text{w}), 993(\text{w}), 917(\text{w}), 900(\text{w}), 849(\text{w}), 814(\text{w}), 803(\text{w}), 760(\text{w}), 711(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

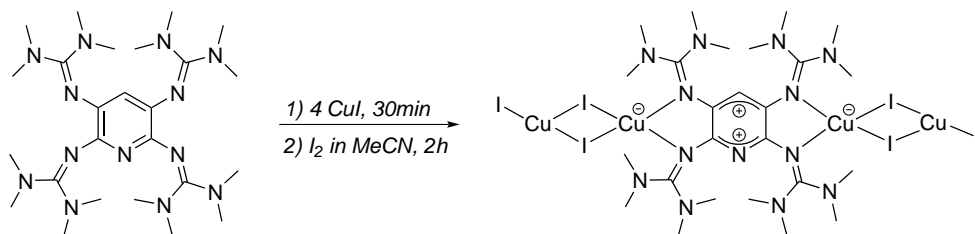
UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, $c = 7.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 269 (2.91 \cdot 10^4), 361 (2.36 \cdot 10^4), 404 (2.50 \cdot 10^4), 775 (600) \text{ nm } (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

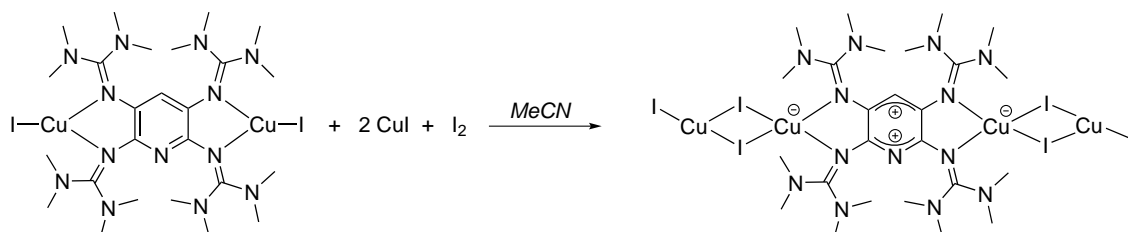
UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 266 (\text{Schulter}) (1.94 \cdot 10^4), 369 (2.47 \cdot 10^4), 513 (0.77 \cdot 10^4) \text{ nm } (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

4.2.4 Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe mit zweifach oxidiertem ttmgp

[ttmgp(CuI₂)₂(CuI)₂]

Variante A: In 12 mL Acetonitril wird 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridin (50 mg, 0.094 mmol, 1. eq.) gelöst und im Ar-Gegenstrom Kupfer(I)-Iodid (71 mg, 0.377 mmol, 4.0 eq.) zugegeben. Die entstandene dunkelgrüne Suspension wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird tropfenweise elementares Iod (24 mg, 0.094 mmol, 1.0 eq.) gelöst in 8 mL Acetonitril zugegeben. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 20 mL Diethylether überschichtet und über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene, dunkle Feststoff wird von der Lösung abgetrennt, zwei Mal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck beträgt die Ausbeute an [ttmgp(CuI₂)₂(CuI)₂] 89 % (129.7 mg, 0.084 mmol).



Variante B: In 12 mL Acetonitril wird [ttmgp(CuI)₂] (40 mg, 0.044 mmol, 1 eq.) durch leichtes Erwärmen vollständig gelöst und im Ar-Gegenstrom Kupfer(I)-iodid (16.8 mg, 0.088 mmol, 2 eq.) zugegeben. Im Anschluss wird bei Raumtemperatur tropfenweise elementares Iod (11.2 mg, 0.044 mmol, 1 eq.) gelöst in 5 mL Acetonitril zugegeben. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 20 mL Diethylether überschichtet und über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene, dunkle Feststoff wird von der Lösung abgetrennt, zwei Mal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck beträgt die Ausbeute an [ttmgp(CuI₂)₂(CuI)₂] 81 % (55.6 mg, 0.036 mmol).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, DMSO- d_6 , 295.0 K)⁸¹:

$\delta = 5.28$ (s, 1H, CH_{py}), 3.11 (s, 48H, NCH_3) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_4\text{I}_6$, $MW = 1547.36\text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 19.41 % H: 3.19 % N: 11.77 %

gef.: C: 19.79 % H: 3.43 % N: 12.07 %

Massenspektrum (ESI⁺, CH_3CN):

$m/z = 1419.66$ ($[\text{M-I}]^+$, 3.7 %), 1229.83 ($[\text{M}-(\text{CuI}_2)]^+$, 47.9 %), 1039.99 ($[\text{M-CuI-CuI}_2]^+$, 91.3 %), 911.09 ($[\text{M-2CuI}_2]^+$, 13.6 %), 848.16 ($[\text{M}+(\text{CuI}_2)]^+$, 100.0 %), 531.42 (ttmgp^+ , 29.1 %), 265.71 (ttmgp^{2+} , 26.1 %).

Massenspektrum (ESI⁻, CH_3CN):

$m/z = 316.73$ ($[\text{CuI}_2]^-$, 100.0 %)

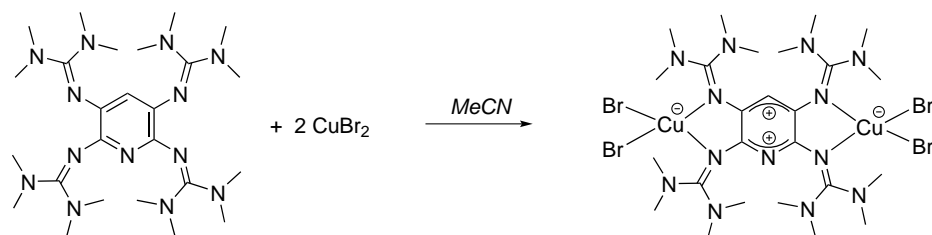
IR-Spektrum:

$\tilde{\nu} = 3011(\text{w})$, $2959(\text{w})$, $2962(\text{w})$, $2803(\text{w})$, $1612(\text{s})$, $1585(\text{m})$, $1553(\text{m})$, $1509(\text{m})$, $1485(\text{s})$, $1468(\text{s})$, $1393(\text{s})$, $1364(\text{m})$, $1295(\text{s})$, $1224(\text{w})$, $1172(\text{m})$, $1064(\text{w})$, $1029(\text{w})$, $896(\text{w})$, $800(\text{w})\text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis-Spektrum ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, CH_3CN , $c = 6.45 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 327 (1.98 \cdot 10^4)$, $638 (1.75 \cdot 10^4)\text{ nm}$ ($\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$).

⁸¹ Aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen polaren Lösungsmitteln ist die Aufnahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums nicht möglich. In DMSO- d_6 ist lediglich ein schwaches Signal bei etwa 40 ppm für die Methylgruppen zu beobachten, das zusätzlich vom Lösungsmittelsignal überdeckt wird

[ttmgp(CuBr₂)₂]

In 6 mL Acetonitril wird 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridin (42.0 mg 0.079 mmol, 1.0 eq.) gelöst und im Ar-Gegenstrom Kupfer(II)-Bromid (34.4 mg, 0.154 mmol, 1.95 eq.) zugegeben und die dunkle Reaktionslösung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Lösung mit 20 mL Diethylether überschichtet und über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung abgetrennt und mit zwei Mal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck wird [ttmgp(CuBr₂)₂] in 65 % Ausbeute (50.0 mg, 0.051 mmol) erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung mittels Diethylether-Diffusion bei Raumtemperatur gewonnen.

¹H-NMR (600.13 MHz, DMSO-d₆, 295.0 K)⁸²:

$\delta = 5.45$ (s, 1H, CH_{py}), 3.04 (s, 48H, NCH₃) ppm.

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃Cu₂Br₄, MW = 978.47 g mol⁻¹):

ber.: C: 30.69 % H: 5.05 % N: 18.61 %

pgef.: C: 30.83 % H: 5.28 % N: 18.80 %

Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

$m/z = 898.04$ ([M-Br]⁺, 32.6 %), 754.19 ([M-(CuBr₂)]⁺, 100.0 %), 610.34 ([ttmgp+Br]⁺, 10.2 %).

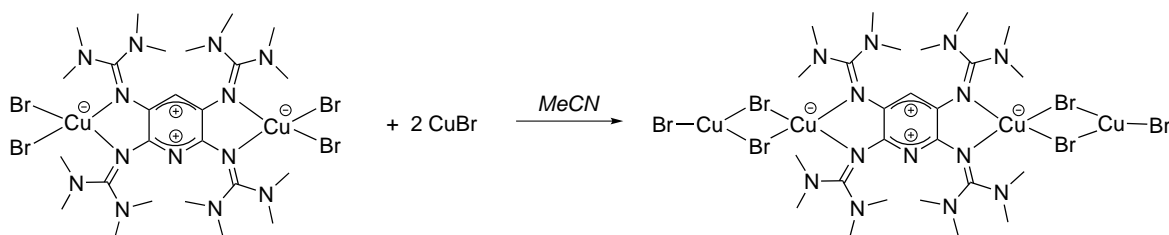
Massenspektrum (ESI⁻, CH₃CN):

$m/z = 222.76$ ([CuBr₂]⁻, 100.0 %)

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 5.10 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 272$ (Schulter) ($1.68 \cdot 10^4$), 358 ($1.73 \cdot 10^4$), 524 ($0.75 \cdot 10^4$) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

⁸² Aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen polaren Lösungsmitteln ist die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich. In DMSO-d₆ ist lediglich ein schwaches Signal bei etwa 40 ppm für die Methylgruppen zu beobachten, das zusätzlich vom Lösungsmittelsignal überdeckt wird.

[ttmgp(CuBr₂)₂(CuBr)₂]

In 12 mL Acetonitril wird [ttmgp(CuBr₂)₂] (40.0 mg 0.041 mmol, 1.0 eq.) gelöst und im Ar-Gegenstrom Kupfer(I)-Bromid (11.7 mg, 0.082 mmol, 2.0 eq.) zugegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung tief dunkelblau färbt. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 20 mL Diethylether überschichtet und über Nacht bei -20 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung abgetrennt und zwei Mal mit je 10 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck wird [ttmgp(CuBr₂)₂(CuBr)₂] in 73 % Ausbeute (38.0 mg, 0.030 mmol) erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei -20 °C gewonnen.

¹H-NMR (600.13 MHz, DMSO-d₆, 295.0 K)⁸³:

δ = 5.36 (s, 1H, CH_{py}), 3.13 (s, 48H, NCH₃) ppm.

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃Cu₄Br₆, MW = 1265.36 g mol⁻¹):

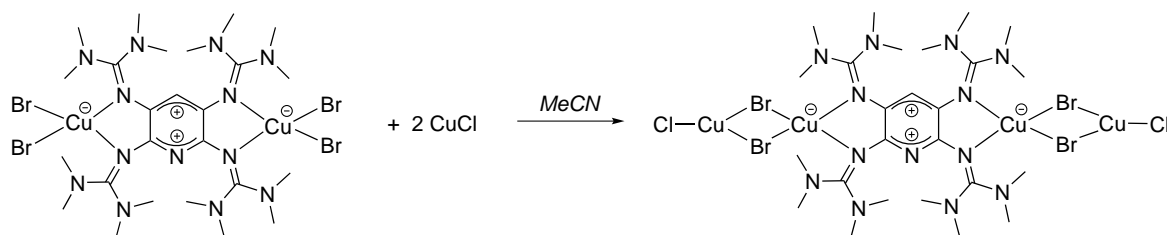
ber.: C: 23.73 % H: 3.90 % N: 14.39 %

gef.: C: 23.41 % H: 3.68 % N: 14.11 %

UV/Vis-Spektrum (-30 °C, CH₃CN, c = 5.35 · 10⁻⁵ mol L⁻¹):

λ(ε) = 327 (2.09 · 10⁴), 638 (1.77 · 10⁴) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

⁸³ Aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen polaren Lösungsmitteln ist die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich. In DMSO-d₆ ist lediglich ein schwaches Signal bei etwa 40 ppm für die Methylgruppen zu beobachten, das zusätzlich noch vom Lösungsmittelsignal überdeckt wird.

[ttmgp(CuBr₂)₂(CuCl)₂]

In 12 mL Acetonitril wird [ttmgp(CuBr₂)₂] (50.0 mg 0.051 mmol, 1.0 eq.) gelöst und im Ar-Gegenstrom Kupfer(I)-chlorid (10.1 mg, 0.102 mmol, 2.0 eq.) zugegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung tief dunkelblau färbt. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 20 mL Diethylether überschichtet und über Nacht bei -20 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung abgetrennt und zwei Mal mit je 10 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck wird [ttmgp(CuBr₂)₂(CuCl)₂] in 53 % Ausbeute (31.8 mg, 0.027 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, DMSO-d₆, 295.0 K)⁸⁴:

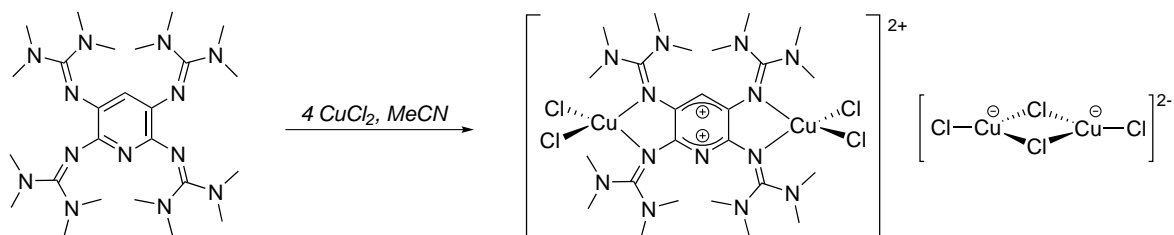
δ = 5.58 (s, 1H, CH_{ar}), 3.26 (bs, 48H, NCH₃) ppm.

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃Cu₄Br₄Cl₂, MW = 1176.46 g mol⁻¹):

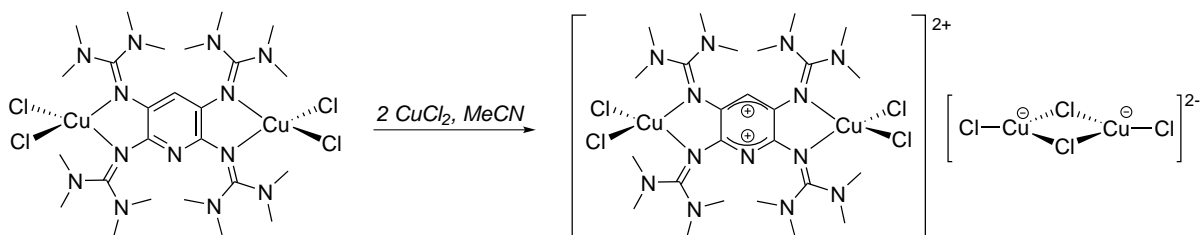
ber.: C: 25.52 % H: 4.20 % N: 15.48 %

gef.: C: 25.17 % H: 4.62 % N: 15.18 %

⁸⁴ Aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen polaren Lösungsmitteln ist die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich. In DMSO-d₆ ist lediglich ein schwaches Signal bei etwa 40 ppm für die Methylgruppen zu beobachten, das zusätzlich vom Lösungsmittelsignal überdeckt wird.

[ttmgp(CuCl₂)₂][Cu₂Cl₄]

Variante A: In 12 mL Acetonitril wird ttmgp (40 mg, 0.074 mmol, 1.0 eq.) vorgelegt und unter Rühren CuCl₂ (40 mg, 0.296 mmol, 4.0 eq.) zugegeben. Die schwarze Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Überschichten mit 25 mL Diethylether fällt bei -20°C ein dunkler Feststoff aus, der von der Lösung abgetrennt und mit zwei Mal 10 mL Diethylether gewaschen wird. Nach Trocknung unter vermindertem Druck wird [ttmgp(CuCl₂)₂][Cu₂Cl₄] in 83 % Ausbeute (62.5 mg, 0.061 mmol) erhalten.



Variante B: In 12 mL Acetonitril wird [ttmgp(CuCl₂)₂] (30 mg, 0.037 mmol, 1 eq.) vorgelegt und unter Rühren im Argon-Gegenstrom CuCl₂ (9.9 mg, 0.074 mmol, 2 eq.) zugegeben. Die schwarze Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Überschichten mit 25 mL Diethylether fällt bei -20°C ein dunkler Feststoff aus, der von der Lösung abgetrennt und mit zwei Mal 10 mL Diethylether gewaschen wird. Nach Trocknung unter vermindertem Druck wird [ttmgp(CuCl₂)₂][Cu₂Cl₄] in 89 % Ausbeute (35.3 mg, 0.033 mmol) erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur gewonnen.

Elementaranalyse (C₂₅H₄₉N₁₃Cu₄Cl₈ · CH₃CN, MW = 1110.59 g mol⁻¹):

ber.: C: 29.20 % H: 4.72 % N: 17.66 %
 gef.: C: 29.10 % H: 4.77 % N: 17.72 %

Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

$m/z = 933.66$ ([M-CuCl₂]⁺, 9.0 %), 835.84 ([M-Cu₂Cl₃]⁺, 11.5 %), 798.97 ([ttmgp+2(CuCl₂)]⁺, 37.5 %), 701.12 ([ttmgp+CuCl₂+Cl]⁺, 20.9 %), 666.26 ([ttmgp+CuCl₂]⁺, 18.8 %), 332.23 ([ttmgp+CuCl₂]²⁺, 100.0 %), 265.91 ([ttmgp]²⁺, 91.9 %)

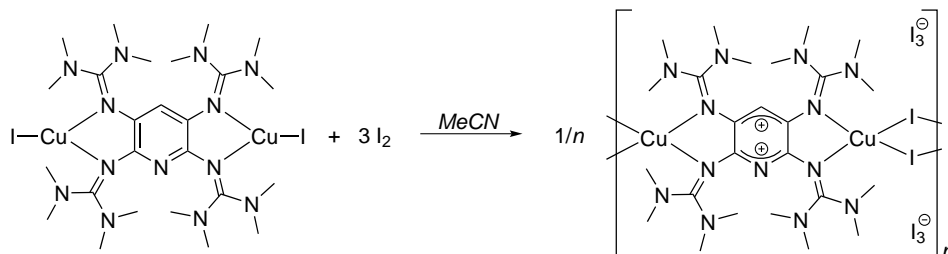
Massenspektrum (ESI⁻, CH₃CN):

$m/z = 133.05$ ([CuCl₂]⁻, 100.0 %)

IR-Spektrum:

$\tilde{\nu} = 2976$ (w), 2961 (w), 29859 (w), 1647 (s), 1597 (m), 1560 (m), 1516 (m), 1483 (s), 1463 (s), 1431 (m), 1398 (s), 1360 (m), 1310 (m), 1293 (m), 1228 (w), 1176 (m), 1064 (w), 1034 (w), 897 (w), 830 (w) cm⁻¹.

4.2.5 Cu(I)-Koordinationspolymere



In 10 mL Acetonitril wird $[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2]$ (40 mg, 0.044 mmol, 1.0 eq.) suspendiert und durch Erwärmen auf 50 °C gelöst. Zu der dunkelgrünen Lösung werden 8 mL elementares Iod (33.5 mg, 0.132 mmol, 3.0 eq.) gelöst in Acetonitril zugegeben und die dunkle Reaktionslösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird der ausgefallene schwarze Feststoff von der Lösung abfiltriert und mit zwei Mal 10 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck erhält man $\{[\text{ttmgp}(\text{CuI})_2][\text{I}_3]_2\}_n$ in 65 % Ausbeute (48.5 g, 0.029 mmol).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer verdünnten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur gewonnen.

Elementaranalyse ($\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_2\text{I}_8$, $MW = 1674.09 \text{ g mol}^{-1}$):

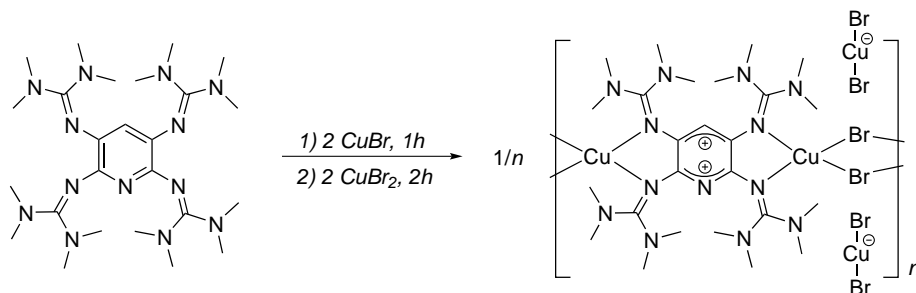
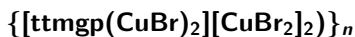
ber.: C: 17.94 % H: 2.95 % N: 10.88 %

gef.: C: 18.18 % H: 3.23 % N: 11.07 %

IR-Spektrum:

$\tilde{\nu} = 3013(\text{w}), 2961(\text{w}), 2918(\text{w}), 2799(\text{w}), 1616(\text{s}), 1577(\text{m}), 1549(\text{m}), 1510(\text{m}), 1480(\text{s}), 1458(\text{s}), 1441(\text{m}), 1400(\text{s}), 1383(\text{s}), 1353(\text{m}), 1290(\text{s}), 1226(\text{w}), 1174(\text{m}), 1136(\text{w}), 1101(\text{w}), 1064(\text{w}), 1030(\text{w}), 894(\text{w}), 794(\text{w}), 760(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Koordinationspolymers in den gängigen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren der erhaltenen Verbindung aufgenommen werden.



In 10 mL Acetonitril wird $\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2$ (42 mg, 0.051 mmol, 1.0 eq.) suspendiert und durch Erwärmen auf 50 °C gelöst. Zu der hellgrünen Lösung wird im Ar-Gegenstrom Kupfer(II)-Bromid (22.9 mg, 0.103 mmol, 2.0 eq.) zugegeben und die dunkle Reaktionslösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit 15 mL Diethylether überschichtet und bei Raumtemperatur über Nacht gelagert. Der ausgefallene dunkle Feststoff wird von der Lösung abfiltriert und zwei Mal mit je 10 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck erhält man $\{[\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2][\text{CuBr}_2]_2\}_n$ in 68 % Ausbeute (34.0 g, 0.035 mmol).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer mit Diethylether überschichteten, gesättigten Acetonitrillösung bei -20 °C gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, DMSO-d_6 , 295.0 K)⁸⁵:

$\delta = 5.40$ (s, 1H, CH_{py}), 3.12 (s, 48H, NCH_3) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_{13}\text{Cu}_4\text{Br}_6$, $MW = 1265.39 \text{ g mol}^{-1}$):

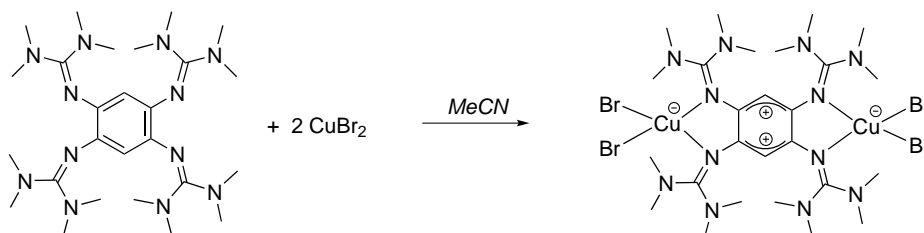
ber.: C: 23.73 % H: 3.90 % N: 14.39 %

gef.: C: 23.93 % H: 4.04 % N: 14.79 %

⁸⁵ Aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen polaren Lösungsmitteln ist die Aufnahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums nicht möglich. In DMSO-d_6 ist lediglich ein schwaches Signal bei etwa 40 ppm für die Methylgruppen zu beobachten, das zusätzlich vom Lösungsmittelsignal überdeckt wird.

4.2.6 Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe mit neutralem und zweifach oxidiertem ttmgb

Der in diesem Abschnitt verwendete GFA-Ligand 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidiny)benzol (ttmgb) wurde nach einer im Arbeitskreis Himmel ausgearbeiteten und veröffentlichten Vorschrift synthetisiert. Experimentelle Details hierzu können der entsprechenden Literatur entnommen werden.^[68]

[ttmgb(CuBr₂)₂]

In 12 mL Acetonitril wird CuBr₂ (40 mg, 0.178 mmol, 1.95 eq.) vorgelegt, im Ar-Gegenstrom ttmgb (50.0 mg, 0.094 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und die dunkle Reaktionslösung anschließend für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit 30 mL Diethylether überschichtet und bei Raumtemperatur über Nacht gelagert. Der ausgefallene dunkle Feststoff wird von der Lösung abfiltriert und zwei Mal mit je 10 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck erhält man [ttmgb(CuBr₂)₂] in 56 % Ausbeute (61.4 g, 0.059 mmol).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer mit Diethylether überschichteten, gesättigten Acetonitrillösung bei -20°C gewonnen.

¹H-NMR (600.13 MHz, DMSO-d₆, 295.0 K)⁸⁶:

δ = 5.20 (s, 2H, CH_{ar}), 3.23 (bs, 48H, NCH₃) ppm.

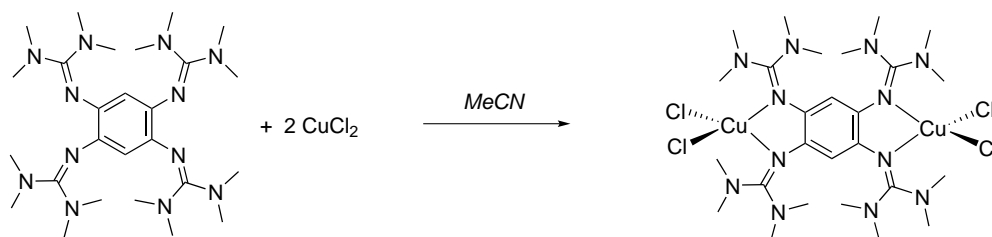
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 977.62 ([M-Br]⁺, 1.0 %), 753.10 ([M-CuBr₂]⁺, 19.5 %), 530.36 ([ttmgb]⁺, 11.5 %), 265.46 ([ttmgb]²⁺, 100.0 %).

IR-Spektrum:

$\tilde{\nu}$ = 2924(w), 1614(s), 1508(m), 1466(m), 1397(s), 1310(s), 1228(w), 1174(m), 1066(w), 1033(w), 897(w) cm⁻¹.

⁸⁶ Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes in allen gängigen polaren Lösungsmitteln ist die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich. Die Intensität der Signale im ¹H-NMR-Spektrum ist ebenfalls sehr gering.

[ttmgb(CuCl₂)₂]

In 11 mL Acetonitril wird CuCl₂ (24.1 mg, 0.179 mmol, 1.95 eq.) vorgelegt, im Ar-Gegenstrom ttmgb (50.0 mg, 0.094 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und die dunkle Reaktionslösung anschließend für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit 25 mL Diethylether überschichtet und über Nacht bei -20 °C gelagert. Der ausgefallene dunkle Feststoff wird von der Lösung abfiltriert und zwei Mal mit je 15 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck erhält man [ttmgb(CuCl₂)₂] in 79 % Ausbeute (59.4 g, 0.074 mmol).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei Raumtemperatur gewonnen.

Elementaranalyse (C₂₆H₅₀N₁₂Cu₂Cl₄, MW = 799.66 g mol⁻¹):

ber.: C: 39.05 % H: 6.30 % N: 21.02 %

gef.: C: 38.26 % H: 5.73 % N: 20.84 %

Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

$m/z = 663.23$ ([M-(CuCl₂)]⁺, 19.8 %), 530.42 ([ttmgb]⁺, 18.3 %), 265.41 ([ttmgb]²⁺, 100.0 %).

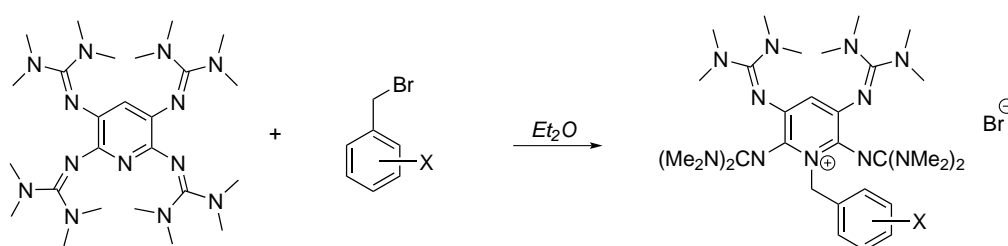
IR-Spektrum:

$\tilde{\nu} = 2932(\text{w})$, $1559(\text{s})$, $1517(\text{s})$, $1483(\text{s})$, $1458(\text{m})$, $1397(\text{s})$, $1318(\text{m})$, $1315(\text{m})$, $1278(\text{w})$, $1232(\text{w})$, $1174(\text{w})$, $1140(\text{w})$, $1033(\text{w})$, $895(\text{w})$, $806(\text{w})$.

4.2.7 Benzylierungsreaktionen am Pyridin-*N*-Atom von ttmgp

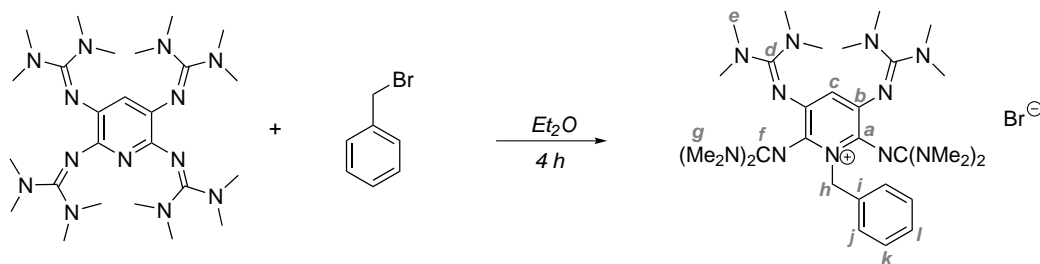
Da es sich bei den folgenden synthetisierten *N*-Pyridiniumsalzen von 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidinyl)-pyridin allesamt um lichtempfindliche Substanzen handelt, die vor allem in Lösung gegenüber sichtbarem Licht unbeständig sind, wurden sämtliche Arbeitsschritte unter Ausschluss von Licht durchgeführt. Die beschriebene Empfindlichkeit gegenüber Umgebungslicht hat zur Folge, dass es bei manchen Substraten bereits im NMR-Röhrchen zu einer in dem Fall ungewollten C-C-Kupplungsreaktion kommt, was in vielen Fällen eine exakte Zuordnung der Signale für die substituierten Benzylreste in den NMR-Spektren erschwert.

Allgemeine Vorschrift zur Benzylierung von ttmgp



In einer typischen Benzylierungsreaktion werden 1.0 eq. ttmgp (50 mg, 0.094 mmol) unter Rühren bei Raumtemperatur in 15 mL Diethylether vorgelegt. Zu der hellgelben Lösung wird im Ar-Gegenstrom mit Hilfe einer Mikroliter-Spritze 0.95 eq. flüssige Benzylbromid-Komponente beziehungsweise bei festen Benzylbromid-Komponenten direkt 0.95 eq. Feststoff im Ar-Gegenstrom zugegeben. Unter Ausschluss von Licht wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein intensiv gelb gefärbter Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird auf 2/3 des ursprünglichen Volumens reduziert und der ausgefallene Feststoff mit Hilfe einer Teflonkanüle von der Lösung abfiltriert. Das erhaltene Rohprodukt wird dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet und stets unter Ausschluss von Licht aufbewahrt. Die eingesetzte Menge an Benzylbromid-Komponente, Reaktionszeiten, sowie die analytischen Daten können dem folgenden Abschnitt entnommen werden.

1-Benzyl-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. Benzylbromid entsprechen 15.2 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 4 h

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = 7.48$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.64$ Hz, 2H, CH^{j}), 7.27 - 7.21 (m, 3H, $\text{CH}^{\text{k,l}}$), 6.01 (s, 1H, CH^{c}), 5.70 (s, 2H, CH_2^{h}), 2.64 (s, 24H, NCH_3^{g}), 2.62 (s, 24H, NCH_3^{e}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = 163.50$ (C^{f}), 160.83 (C^{d}), 145.36 (C^{b}), 138.42 (C^{i}), 131.46 (C^{a}), 130.17 (C^{j}), 129.05 (C^{k}), 128.29 (C^{l}), 125.06 (C^{c}), 51.22 (C^{h}), 39.84 ($C^{\text{g,e}}$) ppm.

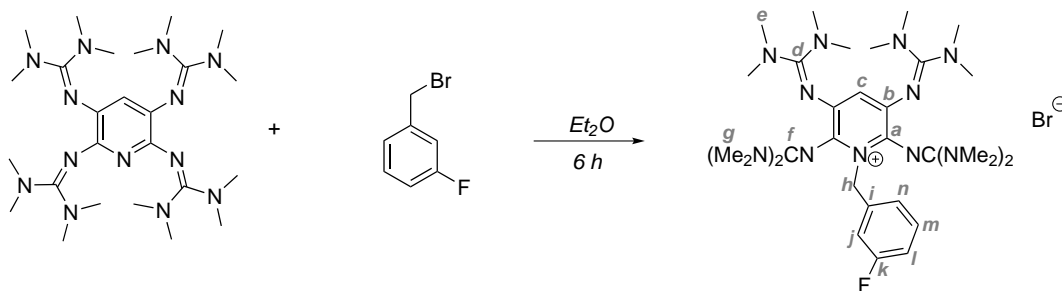
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

$m/z = 622.46$ ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.47 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 433$ ($1.73 \cdot 10^4$), 340 ($1.32 \cdot 10^4$), 259 ($2.49 \cdot 10^4$), 219 ($4.83 \cdot 10^4$) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

1-(3-Fluorbenzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 3-Fluorbenzylbromid entsprechen 16.8 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 6 h

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = 7.33\text{--}7.23$ (m, 3H, CH^{n,m,l}), 7.01–6.96 (m, 1H, CH^j), 6.02 (s, 1H, CH^c), 5.68 (s, 2H, CH₂^h), 2.65 (s, 24H, NCH₃^g), 2.61 (s, 24H, NCH₃^e) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = 163.13$ (C^f), 160.69 (C^d), 145.09 (C^b), 141.11 (Cⁱ), 141.03 (C^k), 131.25 (C^a), 130.74 (C^m), 125.96 (Cⁿ), 124.61 (C^c), 116.77 (C^j), 114.86 (C^l), 50.84 (C^h), 39.60 (C^{g,e}) ppm.

¹⁹F-NMR (376.27 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = -115.47$ (CF^k) ppm.

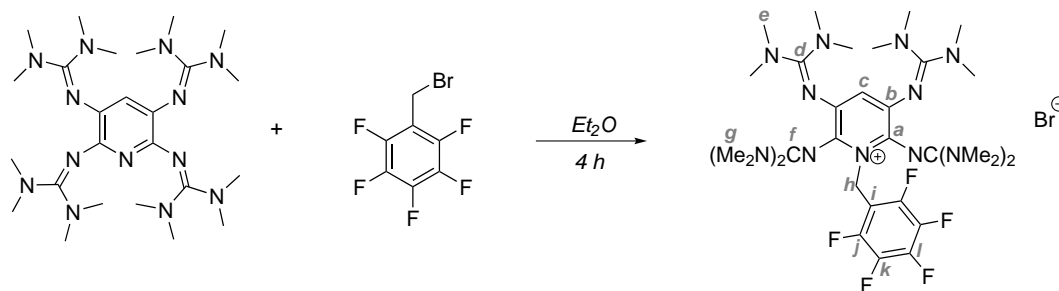
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

$m/z = 640.4673$ ([M-Br]⁺, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.50 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 435$ ($1.92 \cdot 10^4$), 340 ($1.13 \cdot 10^4$), 259 ($2.34 \cdot 10^4$), 219 ($4.53 \cdot 10^4$) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

1-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 2,3,4,5-Pentafluorbenzylbromid entsprechen 23.22 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 4 h

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = 6.03$ (s, 1H, CH^c), 5.80 (s, 2H, CH_2^b), 2.67 (s, 24H, NCH_3^g), 2.61 (s, 24H, NCH_3^e) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN , 295.0 K):⁸⁷

$\delta = 39.74$ ($\text{C}^{g,e}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = -144.45$ (2F, CF^j), -155.76 (1F, CF^l), -155.76 (2F, CF^k) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺, CH_3CN):

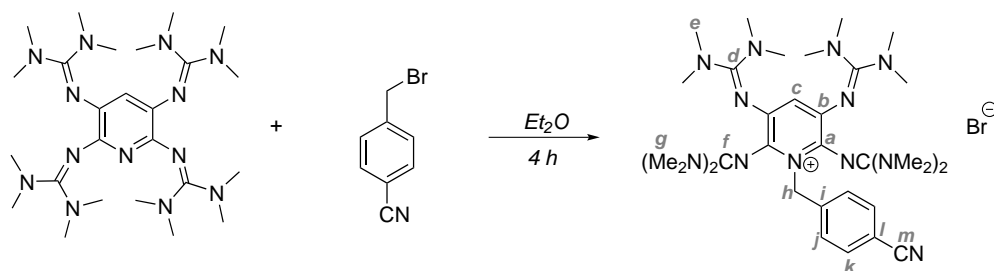
$m/z = 712.3981$ ($[\text{M-Br}]^+$, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 2.48 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 440$ ($2.05 \cdot 10^4$), 340 ($0.96 \cdot 10^4$), 259 ($2.09 \cdot 10^4$), 219 ($4.00 \cdot 10^4$) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

⁸⁷ 1-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid erwies sich als schwerlöslich, daher war es nicht möglich, ein aussagekräftiges $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufzunehmen. Lediglich das Signal der Methylprotonen konnte beobachtet werden.

1-(4-Cyanobenzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 4-Cyanobenzylbromid entsprechen 17.4 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 4 h

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = 7.62$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.37$ Hz, 2H, CH^{k}), 7.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.34$ Hz, 2H, CH^{j}), 6.02 (s, 1H, CH^{c}), 5.73 (s, 2H, CH_2^{h}), 2.64 (s, 24H, NCH_3^{g}), 2.61 (s, 24H, NCH_3^{f}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = 163.21$ (C^{f}), 160.68 (C^{d}), 145.06 (C^{b}), 144.14 (C^{i}), 132.85 , 131.02 (C^{a}), 130.45 (C^{j}), 129.15 , 124.68 (C^{c}), 119.61 (C^{m}), 111.37 (C^{l}), 51.15 (C^{h}), 39.70 ($\text{C}^{\text{g,e}}$) ppm.

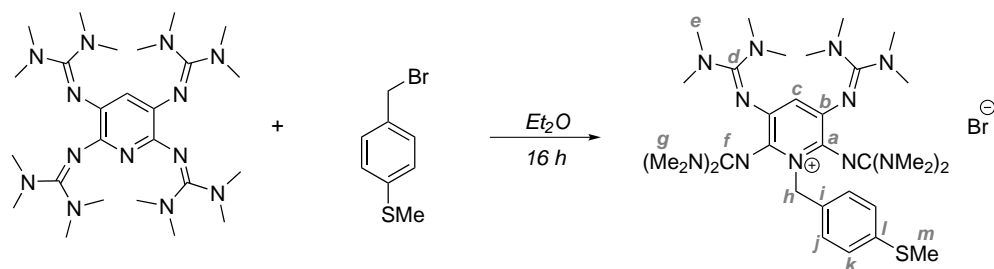
Massenspektrum (ESI^+ , CH_3CN):

$m/z = 647.4757$ ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 2.48 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 438$ ($1.95 \cdot 10^4$), 340 ($1.21 \cdot 10^4$), 259 ($2.62 \cdot 10^4$), 219 ($5.07 \cdot 10^4$) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

1-(4-(Methylthio)benzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 4-(Methylthio)benzylbromid entsprechen 19.3 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 16 h

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = 7.44$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.31$ Hz, 2H, CH^j), 7.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.41$ Hz, 2H, CH^k), 6.00 (s, 1H, CH^c), 5.64 (s, 2H, CH_2^h), 2.65 (s, 24H, NCH_3^g), 2.61 (s, 24H, NCH_3^e), 2.43 (s, 3H, SCH_3^m) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = 163.06$ (C^f), 160.68 (C^d), 145.15 (C^b), 138.53 (C^l), 134.97 (C^i), 131.35 (C^a), 130.78 (C^j), 126.71 (C^k), 124.50 (C^c), 50.94 (C^h), 39.72 ($C^{e,g}$), 15.70 (C^m) ppm.

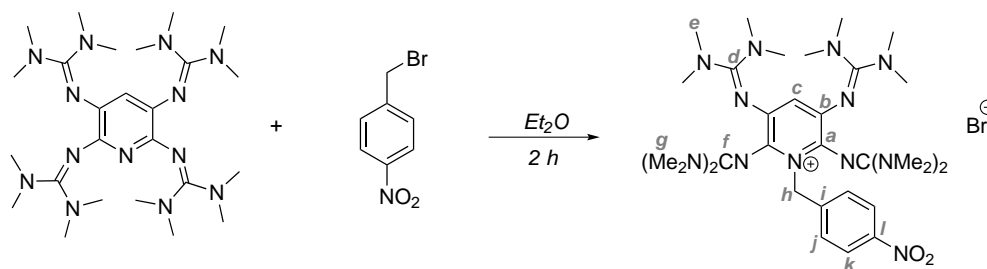
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

$m/z = 668.42$ ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100.0%), 334.88 ($[\text{M}+\text{H}-\text{Br}]^{2+}$, 51.19%).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.47 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 259$ ($3.52 \cdot 10^4$), 342 ($1.15 \cdot 10^4$), 433 ($1.52 \cdot 10^4$) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

1-(4-(Nitrobenzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 4-Nitrobenzylbromid entsprechen 19.2 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 2 h

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = 8.13$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.72$ Hz, 2H, CH^k), 7.66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.64$ Hz, 2H, CH^j), 6.03 (s, 1H, CH^c), 5.78 (s, 2H, CH_2^h), 2.66 (s, 24H, NCH_3^g), 2.62 (s, 24H, NCH_3^e) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.92 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = 163.37$ (C^f), 160.81 (C^d), 147.98 (C^l), 146.42 (C^i), 145.1 (C^b), 131.13 (C^a), 130.65 (C^j), 124.79 (C^c), 124.19 (C^k), 51.05 (C^h), 39.82 ($\text{C}^{e,g}$) ppm.

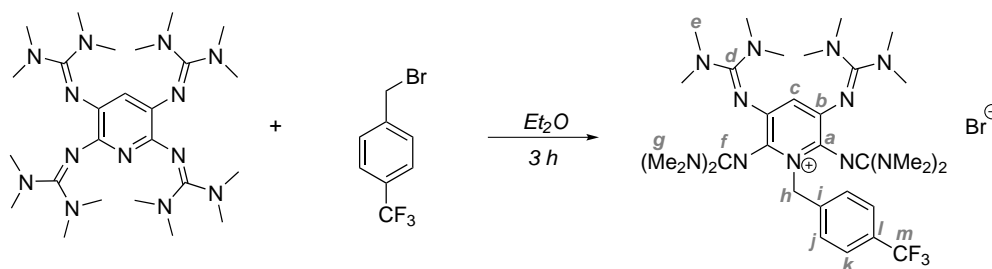
Massenspektrum (ESI^+ , CH_3CN):

$m/z = 667.46$ ($[\text{M-Br}]^+$, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 2.46 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 218$ ($4.69 \cdot 10^4$), 258 ($2.78 \cdot 10^4$), 336 ($1.19 \cdot 10^4$), 437 ($1.95 \cdot 10^4$) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

1-(4-(Trifluormethyl)benzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 4-(Trifluormethyl)benzylbromid entsprechen 21.3 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 3 h

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 7.64 (d, ³J_{H,H} = 8.38 Hz, 2H, CH^k), 7.58 (d, ³J_{H,H} = 8.23 Hz, 2H, CH^j), 6.02 (s, 1H, CH^c), 5.75 (s, 2H, CH^h), 2.65 (s, 24H, NCH₃^g), 2.62 (s, 24H, NCH₃^e) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 163.21 (C^f), 160.70 (C^d), 145.11 (C^b), 143.09 (Cⁱ), 143.08, 131.10 (C^a), 130.34 (C^j), 125.77 (C^k), 124.66 (C^c), 51.01 (C^h), 39.70 (C^{g,e}) ppm.

¹⁹F-NMR (376.27 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = -62.91 (CF₃^m) ppm.

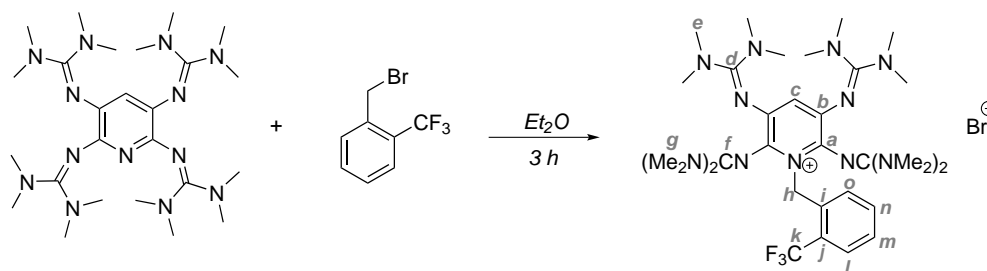
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 690.4610 ([M-Br]⁺, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.46 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

λ (ϵ) = 437 (1.89 · 10⁴), 340 (1.16 · 10⁴), 259 (2.33 · 10⁴), 219 (5.41 · 10⁴) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

1-(2-(Trifluormethyl)benzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridiniumbromid



0.95 eq. 2-(Trifluormethyl)benzylbromid entsprechen 21.3 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 3 h

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN, 295.0 K):⁸⁸

$\delta = 6.08$ (s, 1H, CH^c), 5.86 (s, 2H, CH^h₂), 2.63 (s, 24H, NCH^g₃), 2.62 (s, 24H, NCH^e₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.27 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

$\delta = -59.98$ (CF^k₃) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

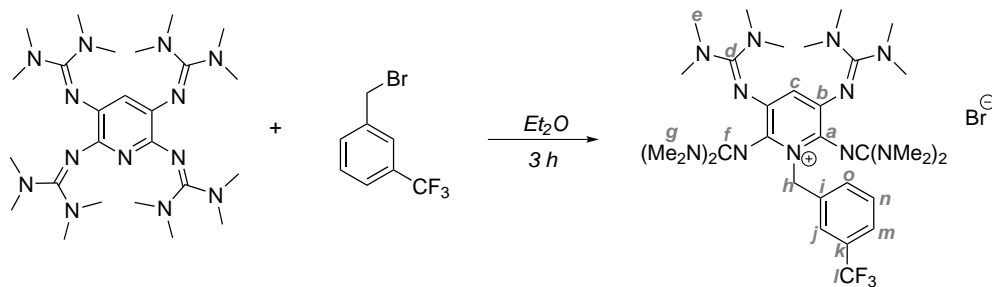
$m/z = 690.4765$ ([M+Br]⁺, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.44 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 440$ ($2.00 \cdot 10^3$), 345 ($0.97 \cdot 10^4$), 219 ($2.77 \cdot 10^4$) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

⁸⁸ Eine genaue Angabe und Zuordnung der Signale für den Benzylrest ist an dieser Stelle nicht möglich.

1-(3-(Trifluormethyl)benzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 3-(Trifluormethyl)benzylbromid entsprechen 21.3 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 3 h

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = 7.87$ (s, 1H, CH^j), 7.77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.73$ Hz, 1H, CH^m), 7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.85$ Hz, 1H, CH^o), 7.47 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.75$ Hz, 1H, CH^n), 6.02 (s, 1H, CH^c), 5.75 (s, 2H, CH_2^h), 2.65 (s, 24H, NCH_3^g), 2.62 (s, 24H, NCH_3^e) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.11 MHz, CD_3CN , 295.0 K):

$\delta = -63.28$ (CF_3^l) ppm.

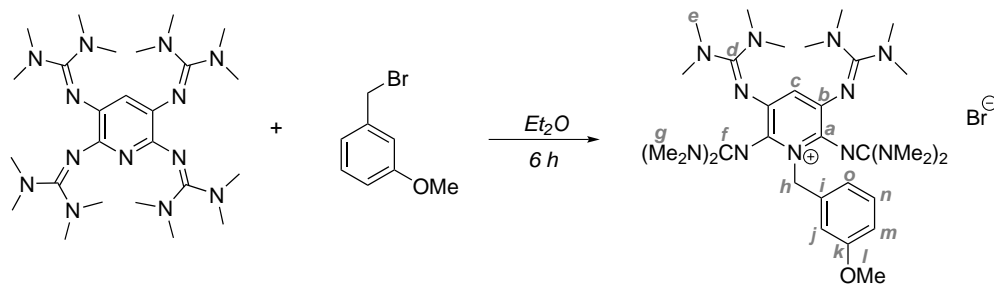
Massenspektrum (ESI $^+$, CH_3CN):

$m/z = 690.4812$ ($[\text{M-Br}]^+$, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 2.43 \cdot 10^{-5}$ mol L $^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 437$ ($1.45 \cdot 10^4$), 340 ($0.84 \cdot 10^4$), 259 ($1.72 \cdot 10^4$), 219 (Schulter) ($3.41 \cdot 10^4$) nm (L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

1-(3-(Methoxy)benzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 3-(Methoxy)benzylbromid entsprechen 17.9 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 6 h

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 7.16 (t, ³J_{H,H} = 7.84 Hz, 1H, CHⁿ), 7.10 (s, 1H, CH^j), 7.05 (d, ³J_{H,H} = 7.61 Hz, 1H, CH^o), 6.78 (d, ³J_{H,H} = 8.22 Hz, 1H, CH^m), 6.01 (s, 1H, CH^c), 5.66 (s, 2H, CH₂^h), 2.65 (s, 24H, NCH₃^g), 2.62 (s, 24H, NCH₃^e) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 162.99 (C^f), 160.71 (C^d), 145.16 (C^b), 139.74 (C^k), 131.46, 129.85, 124.56 (C^c), 122.53, 114.71, 55.68 (C^l), 51.34 (C^h), 39.70 (C^{g,e}) ppm.

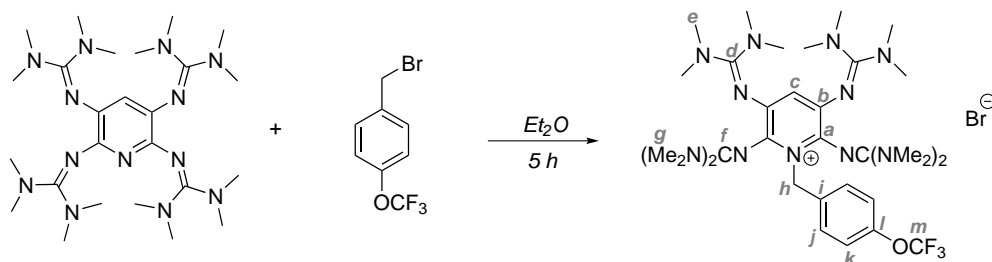
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 652.4907 ([M-Br]⁺, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.39 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 432 (1.37 \cdot 10^4)$, $339 (1.19 \cdot 10^4)$, $260 (2.25 \cdot 10^4)$, 219 (Schulter) $(4.80 \cdot 10^4)$ nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

1-(4-(Trifluormethoxy)benzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 4-(Trifluormethoxy)benzylbromid entsprechen 22.7 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 5 h

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 7.59 (d, ³J_{H,H} = 8.75 Hz, 2H, CH^j), 7.19 (d, ³J_{H,H} = 8.66 Hz, 2H, CH^k), 6.01 (s, 1H, CH^c), 5.78 (s, 2H, CH^h), 2.65 (s, 24H, NCH₃^g), 2.61 (s, 24H, NCH₃^e) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 163.13 (C^f), 160.71 (C^d), 149.00, 145.09 (C^b), 137.79, 131.84, 131.27 (C^a), 124.61 (C^c), 121.53, 67.10, 50.64 (C^h), 39.70 (C^{g,e}) ppm.

¹⁹F-NMR (376.27 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = -58.72 (s, CF₃^m) ppm.

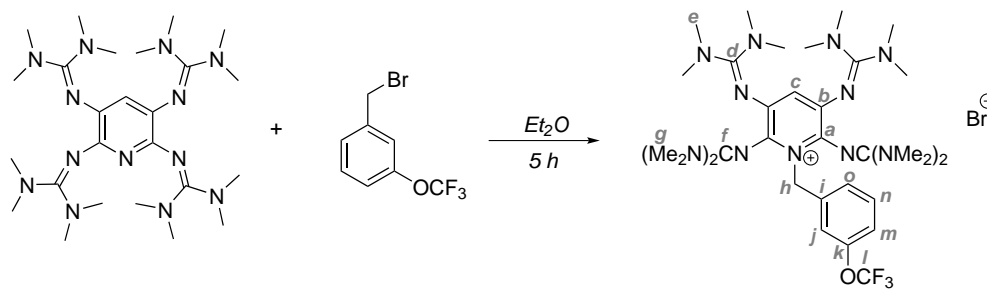
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 706.4528 ([M-Br]⁺, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.47 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

λ (ϵ) = 434 (2.24 · 10⁴), 339 (1.13 · 10⁴), 259 (2.41 · 10⁴), 219 (Schulter) (5.40 · 10⁴) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

1-(3-(Trifluormethoxy)benzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 3-(Trifluormethoxy)benzylbromid entsprechen 22.7 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 5 h

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 7.50 - 7.46 (m, 2H, CH^{o,j}), 7.37 (t, ³J_{H,H} = 7.94 Hz, 1H, CHⁿ) 7.16 (d, ³J_{H,H} = 8.25 Hz, 1H, CH^m), 6.01 (s, 1H, CH^c), 5.71 (s, 2H, CH₂^h), 2.65 (s, 24H, NCH₃^g), 2.61 (s, 24H, NCH₃^g) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 163.11 (C^f), 160.80 (C^d), 149.73, 149.74, 145.02 (C^b), 141.00, 131.45 (C^a), 130.63, 129.11, 124.70 (C^c), 122.09, 50.81 (C^h), 39.69 (C^{g,e}) ppm.

¹⁹F-NMR (376.27 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = -58.55 (OCF₃^l) ppm.

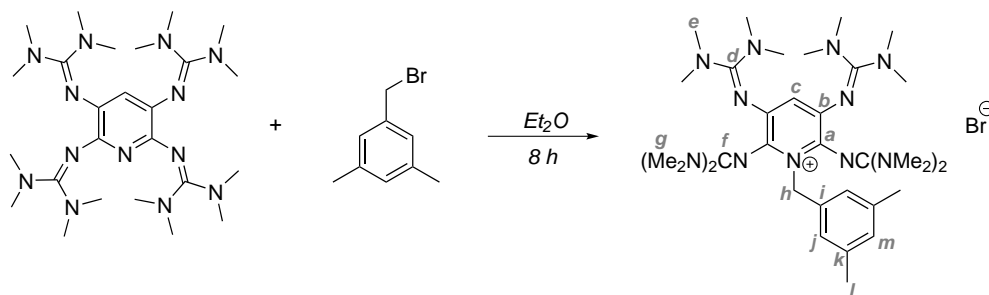
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 706.4628 ([M-Br]⁺, 100.0 %)

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.55 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon)$ = 435 (2.22 · 10⁴), 340 (1.11 · 10⁴), 259 (2.37 · 10⁴), 219 (4.67 · 10⁴) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

1-(3,5-Dimethylbenzyl)-2,3,5,6-tetrakis(tetramethylguanidinyl)pyridiniumbromid



0.95 eq. 3,5-Dimethylbenzylbromid entsprechen 17.7 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 8 h

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 7.10 (s, 2H, CH^j), 6.87 (s, 1H, CH^m), 6.01 (s, 1H, CH^c), 5.62 (s, 2H, CH₂^h), 2.65 (s, 24H, NCH₃^g), 2.62 (s, 24H, NCH₃^e), 2.18 (s, 6H, CH₃^l) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 162.9 (C^f), 160.72 (C^d), 145.14 (C^b), 139.18 (C^k), 138.35 (Cⁱ), 131.57 (C^a), 129.27 (C^m), 127.80 (C^j), 124.57 (C^c), 51.13 (C^h), 39.70 (C^{g,e}), 21.16 (C^l) ppm.

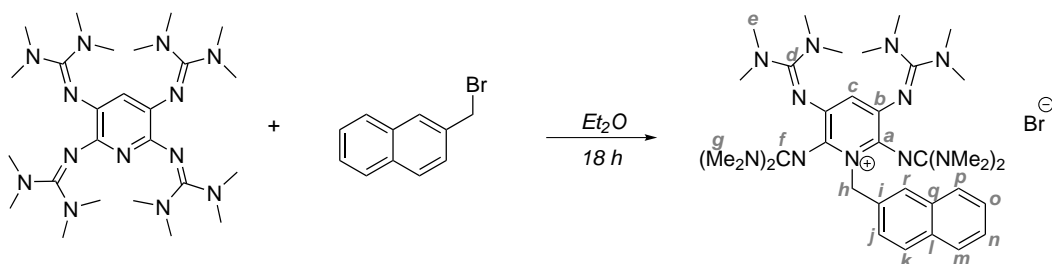
Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 650.5038 ([M-Br]⁺, 100.0 %).

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.60 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

λ (ϵ) = 431 (1.63 · 10⁴), 340 (1.20 · 10⁴), 259 (2.32 · 10⁴), 219 (4.98 · 10⁴) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

Umsetzung mit 2-(Brommethyl)naphthalin



0.95 eq. 2-(Brommethyl)naphthalin entsprechen 19.7 mg, 0.089 mmol; Reaktionszeit : 18 h

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 7.92 (s, 1H, CH^r), 7.88-7.69 (m, 6H), 6.03 (s, 1H, CH^c), 5.86 (s, 2H, CH₂^h), 2.64 (s, 24H, NCH₃^g), 2.63 (s, 24H, NCH₃^g) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₃CN, 295.0 K):

δ = 163.29 (C^f), 160.73 (C^d), 147.96, 146.34, 145.08 (C^b), 131.05 (C^a), 130.57, 124.76, 124.11 (C^c), 51.51 (C^h), 39.74 (C^{g,e}) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 672.46 ([M-Br]⁺, 100.00 %), 336.93 ([M+H-Br]²⁺, 63.40 %).

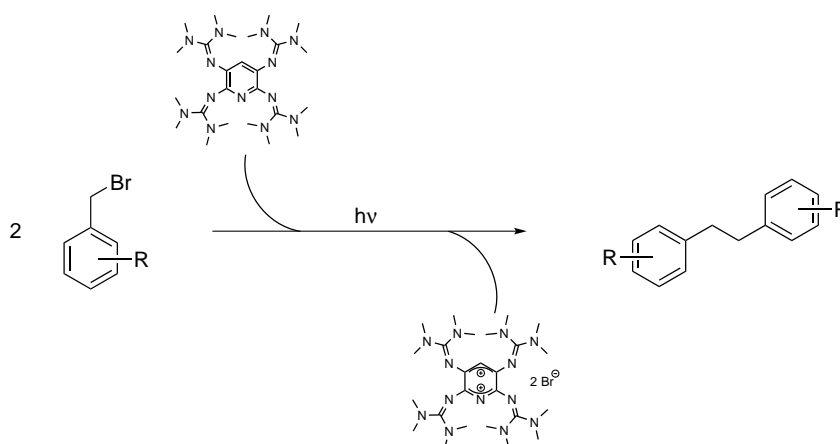
UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 2.48 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 223 (1.05 \cdot 10^5)$, 259 ($2.81 \cdot 10^4$), 340 ($1.22 \cdot 10^4$), 433 ($1.52 \cdot 10^4$) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

4.2.8 Durchführung der C–C-Kupplungsreaktionen

Alle durchgeführten C–C-Kupplungsreaktionen wurden in einem Duranglas-Schlenk Kolben durchgeführt, der während der gesamten Bestrahlungszeit direkt mittels eines Glaskühlmantels mit Wasser auf Raumtemperatur gekühlt wurde um ein Erhitzen der Reaktionslösung durch die abgegebene Wärmestrahlung der Quecksilberdampfampe zu verhindern. Um die einzelnen Bestrahlungen untereinander in Bezug auf Ausbeute in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit vergleichen zu können, wurde stets die gleiche ttmgp-Konzentration verwendet um die Eigenabsorption der Lösung konstant zu halten.

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der C–C-Kupplungsreaktionen



In einem typischen Bestrahlungsexperiment werden 1.0 eq. ttmgp (50 mg, 0.094 mmol) unter Rühren bei Raumtemperatur in 20 mL Acetonitril vorgelegt. Zu der hellgelben Lösung wird im Ar-Gegenstrom mit Hilfe einer Mikroliter-Spritze 2.0 eq. (0.188 mmol) flüssige Benzylbromid-Komponente bzw. bei festen Benzylbromid-Komponenten direkt 2.0 eq. (0.188 mmol) Feststoff im Ar-Gegenstrom zugegeben. Unter Ausschluss von Licht wird die Reaktionslösung für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und vor der Bestrahlung mit der Quecksilberdampfampe eine GC-MS-Probe entnommen. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Wasserkühlung für mehrere Stunden mit der Quecksilberdampfampe bestrahlt, wobei in verschiedenen Zeitabständen Proben für eine GC-MS-Messung entnommen werden. Die Bestrahlungsreaktion wird solange fortgesetzt, bis mittels GC-MS-Messung kein Umsatz der C–C-Kupplungsprodukte mehr festgestellt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 486–509.
- [2] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie 22nd ed.*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [3] A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, *118*, 151.
- [4] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651–5655.
- [5] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–352.
- [6] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253–2268.
- [7] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie 2nd ed.*, Salle und Sauerländer, **1992**.
- [8] H. Dugas, C. Penney, *Biorganic Chemistry*, Springer, New York, **1981**.
- [9] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 397–401.
- [10] W. Theilacker, *Z. Kristallogr.* **1931**, *76*, 303–309.
- [11] W. Theilacker, *Z. Kristallogr.* **1935**, *90*, 51–76.
- [12] W. Theilacker, *Z. Kristallogr.* **1935**, *90*, 256–272.
- [13] E. Kühle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 20–34; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 18–32.
- [14] T. Weyl, H. Houben, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.
- [15] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297–309.
- [16] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278–2295.
- [17] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836–845.
- [18] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232–1245.
- [19] A. Vilsmeier, A. Haack, *Chem. Ber.* **1927**, *60*, 119–122.
- [20] D. Martinetz, *Der Gaskrieg 1914/1918. Entwicklung, Herstellung und Einsatz chemischer Kampfstoffe*, Bernard & Graefe Verlag, **1996**.
- [21] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940–1952.
- [22] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879–4890.
- [23] M. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
- [24] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511–2517.

- [25] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, P. D. G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2641–2649.
- [26] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
- [27] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11–14.
- [28] S. Herres-Pawlis, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, *57*, 20–23.
- [29] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7564–7566.
- [30] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, *4*, 537–546.
- [31] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651.
- [32] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.
- [33] D. J. Aitken, A. Albinati, A. Gautier, H.-P. Husson, G. Morgant, D. Nguyen-Huy, J. Kozelka, P. Lemoine, S. Ongeri, S. Rizzato, B. Viossat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *21*, 3327–3334.
- [34] U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1419–1426.
- [35] S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089–1095.
- [36] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10228–10234; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10374–10380.
- [37] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
- [38] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440–1459.
- [39] N. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 766–779; *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 809–822.
- [40] T. A. Taton, P. A. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1011–1013.
- [41] J. A. Murphy, S. Z. Zhou, D. W. Thomson, F. Schoenebeck, M. Mahesh, S. R. Park, T. Tuttle, L. E. A. Berlouis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5178–5183; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8274–8295.
- [42] S. Ait-Mahand, N. Takechi, M. Medebielle, W. R. D. Jr., *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4271–4273.
- [43] C. Pooput, M. Medebielle, W. R. D. Jr., *Org.* **2004**, *6*, 301–303.
- [44] C. Pooput, W. R. D. Jr., M. Medebielle, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3564–3568.
- [45] N. Takechi, S. Ait-Mahand, M. Medebielle, W. R. D. Jr., *Org. Lett.* **2004**, *4*, 4671–4672.
- [46] J. Broggi, T. Terme, P. Vanelle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 384–413; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 392–423.
- [47] J. A. Murphy, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3731–3746.
- [48] E. Doni, J. A. Murphy, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6073–6087.
- [49] S. S. Hanson, E. Doni, K. T. Traboulsee, G. Coulthard, J. A. Murphy, C. A. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11236–11239; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11388–11391.
- [50] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.

- [51] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie. Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen. 5th ed.*, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- [52] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [53] A. Wanat, T. Schnepfensieper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4–10.
- [54] P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9740.
- [55] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343–348.
- [56] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 275–288.
- [57] K. Ray, T. Petrenko, K. W. W. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552–1566.
- [58] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752–9765.
- [59] C. Wurster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 2071–2073.
- [60] C. Wurster, E. Schobig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1807–1813.
- [61] J. Gordon, J. W. McLeod, *J. Pathol.* **1928**, *31*, 185–190.
- [62] R. Kuhn, H. Katz, *Z. Angew. Chem.* **1933**, *46*, 478–479.
- [63] R. Nietzki, E. Hagenbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 328–331.
- [64] R. Nietzki, *Z. Angew. Chem.* **1887**, *20*, 2114–2121.
- [65] R. Nietzki, E. Müller, *Z. Angew. Chem.* **1889**, *22*, 440.
- [66] P. Ruggli, R. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1945**, *28*, 1270–1280.
- [67] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1023–1025; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1024–1026.
- [68] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *35*, 5907–5914.
- [69] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302–1314.
- [70] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578–8590.
- [71] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [72] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620–1631.
- [73] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695–704.
- [74] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [75] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Herten, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3467–3485.
- [76] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163–171.

- [77] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9876–9896.
- [78] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5288–5297.
- [79] V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14108–14116.
- [80] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4220–4233.
- [81] U. Wild, C. Neuhäuser, S. Wiesner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5914–5925.
- [82] C. Krämer, U. Wild, O. Hübner, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 1044–1055.
- [83] U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4848–4860.
- [84] H. Herrmann, A. Ziesak, U. Wild, S. Leingang, D. Schrempp, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 351–365.
- [85] D. Li, J. Guang, W.-X. Zhang, Y. Wang, Z. Xi, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1816–1820.
- [86] C. Alonso-Moreno, F. Carillo-Hermosilla, A. Garcées, A. Otero, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, A. Antiñolo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2789–2795.
- [87] X. Zhu, Z. Du, F. Xu, Q. Shen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6347–6349.
- [88] W.-X. Zhang, D. Li, Z. Wang, Z. Xi, *Organometallics* **2009**, *28*, 882–887.
- [89] B. Eberle, H.-J. Himmel **2016**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [90] H.-J. Himmel, *Top. Heterocycl. Chem.* **2015**, 1–39.
- [91] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593–1604.
- [92] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
- [93] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770–4782.
- [94] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4220–4233.
- [95] B. Eberle, M. Damjanovic, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1683–1696.
- [96] 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.
- [97] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695–704.
- [98] B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3671–3679.
- [99] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988–3989.
- [100] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.

- [101] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.
- [102] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, B. Eberle, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *35*, 6039–6050.
- [103] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *46*, 16494–16503.
- [104] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111–19125.
- [105] S. Stang, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2014**.
- [106] M. D. Dooley, M. A. McGuirl, D. E. Brown, P. N. Turowski, W. S. McIntire, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *349*, 262–264.
- [107] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 43–60; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47–64.
- [108] J. Rall, E. Waldhör, B. Schwederski, M. Schwach, S. Kohlmann, W. Kaim, *Bioinorganic Chemistry: Transition Metals in Biology and their Coordination Chemistry*, A. X. Trautwein (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [109] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152–2187; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236.
- [110] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 23–40.
- [111] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827–835.
- [112] D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 63–95.
- [113] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957–2971.
- [114] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 1137–1154.
- [115] D. A. Shultz, *Magnetism: Molecules to Materials II: Molecule-based Materials*, J. S. Miller, M. Drillon (Eds.), Wiley-VCH: New York, **2001**, chapter Valence Tautomerism in Dioxolene Complexes of Cobalt, pp. 281–306.
- [116] P. Gütllich, A. Dei, *Angew. Chem Int. Ed.* **1997**, *36*, 2734–2736; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2852–2855.
- [117] O. Sato, A. Cui, R. Matsuda, J. Tao, S. Hayami, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 361–369.
- [118] A. Dei, L. Sorace, *Appl. Magn. Res.* **2010**, *38*, 139–153.
- [119] J. S. Miller, K. S. Min, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 262–272; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 268–278.
- [120] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45–87.
- [121] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236.
- [122] C. W. Lange, M. Földeaki, V. I. Nevodchikov, K. Cherkasov, G. A. Abakumov, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4220–4222.
- [123] G. Abakumov, G. Razuvaev, V. Nevodchikov, V. Cherkasov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 485–494.
- [124] A. Caneschi, A. Dei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3005–3007; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3220–3222.

- [125] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1172–1179.
- [126] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6184–6187.
- [127] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3051–3056.
- [128] M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2041–2049.
- [129] M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *103*, 3961–3963.
- [130] A. S. Attia, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4427–4433.
- [131] N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R. J. Butcher, P. Banerjee, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5908–5918.
- [132] A. J. Simaan, M.-L. Boillot, R. Carrasco, J. Cano, J.-J. Girerd, T. A. Mattioli, J. Ensling, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* **2005**, *6*, 1779–1793.
- [133] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3420–3426.
- [134] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6301–6303; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6461–6463.
- [135] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951–4957.
- [136] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1127–1128.
- [137] C. G. P. Ok-Sang Jung, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2227–2235.
- [138] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2802–2809.
- [139] W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Zalis, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 163–172.
- [140] S. Ye, B. Sarkar, M. Niemeyer, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4735–4738.
- [141] S. Ye, B. Sarkar, F. Lissner, T. Schleid, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2103–2106; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2140–2143.
- [142] G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5653–5659.
- [143] S. Roy, B. Sarkar, D. Bubrin, M. Niemeyer, S. Zalis, G. K. Lahiri, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15230–15231.
- [144] N. Kundu, M. Maity, P. B. Chatterjee, S. J. Teat, A. Endo, M. Chaudhury, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20104–20107.
- [145] W. Matheis, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3337–3339.
- [146] M. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Heely, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- [147] A. R. Katritzky, C. H. Watson, Z. Dega-Szafran, J. R. Eyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2471–2478.
- [148] A. R. Katritzky, C. H. Watson, Z. Dega-Szafran, J. R. Eyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2479–2484.

- [149] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley VCH, Weinheim, **2001**.
- [150] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [151] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101st ed.*, de Gruyter, **1995**.
- [152] J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood Ltd., New York, **1978**.
- [153] B. G. Malmström, *Eur. J. Biochem.* **1994**, *223*, 711–718.
- [154] H.-H. Yao, J.-M. Lo, B.-H. Chen, T.-H. Lu, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1012–1013.
- [155] Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, *279*, 537–540.
- [156] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley VCH, Weinheim, **1993**.
- [157] C. G. Pierpont, O.-S. Jung, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4281–4283.
- [158] D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11515–11528.
- [159] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie 4th ed.*, Wiley VCH, Weinheim, **2006**.
- [160] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie 6th ed.*, Wiley VCH, Weinheim, **2012**.
- [161] W. Kabsch, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 922–923.
- [162] W. Kabsch, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 827–828.
- [163] A. Ziesak, H.-J. Himmel **2016**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [164] S.-D. Yoh, Y. Tsuno, M. Fujio, M. Sawada, Y. Yukawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, *1*, 7–13.
- [165] S.-D. Yoh, *J. Korean Chem. Soc.* **1975**, *19*, 116–118.
- [166] S. Kulchat, J.-M.-Lehn, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2484–2496.
- [167] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie 4th ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [168] Y. Zheng, S. Han, D.-D. Zhou, X.-P. Liu, J.-R. Zhou, L.-M. Yang, C.-L. Ni, X.-L. Hu, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2010**, *40*, 772–778.
- [169] H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 271–274.
- [170] *DENZO-SMN Data processing software*, Nonius, **1998**.
- [171] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [172] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA* **1994**.
- [173] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>.
- [174] D. K. Buck, *POV-Ray for Windows Version 3.7.0*, **2014**, <http://www.povray.org>.
- [175] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *4*, 91–100.

- [176] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2010**.
- [177] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [178] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [179] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [180] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [181] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [182] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [183] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [184] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [185] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [186] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [187] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762.
- [188] T. H. D. Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [189] R. A. Kendall, T. H. D. Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [190] D. E. Woon, T. H. D. Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*.
- [191] E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514–518.
- [192] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [193] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
ber.	berechnet
BS	„broken-symmetry“
Cp	Cyclopentadien
CT	Charge-Transfer
d	Tag(e)
dca	Dicyanamid ($\text{N}(\text{CN})_2^-$)
DMSO	Dimethylsulfoxid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>engl.</i> density functional theory)
eq.	Äquivalente (<i>engl.</i> equivalents)
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz (<i>engl.</i> electron paramagnetic resonance, EPR)
Et ₂ O	Diethylether ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$)
EtOH	Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
Fc	Ferrocen
gef.	gefunden
GFA	Guanidinyl-Funktionalisierte Aromaten (<i>engl.</i> Guanidinyl-Functionalized Aromatics)
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
HF	Hartree-Fock
IET	Intramolekularer Elektronentransfer
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
μ_{B}	Bohrsches Magneton
LLCT	Ligand-zu-Ligand Charge-Transfer (<i>engl.</i> Ligand to Ligand Charge Transfer)
MeCN	Acetonitril (CH_3CN)
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
MLCT	Metall-zu-Ligand Charge-Transfer (<i>engl.</i> Metal to Ligand Charge Transfer)
NMR	Kernmagnetresonanz (<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance)
OAc	Acetat (CH_3COO^-)
ppm	<i>engl.</i> parts per million
PXRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (<i>engl.</i> powder X-ray diffraction)
RIET	Redoxinduzierter intramolekularer Elektronentransfer
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur

SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (<i>engl.</i> superconducting quantum interference device)
TDDFT	Time-dependent density functional theory (<i>dt.</i> Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie)
THF	Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus (<i>engl.</i> temperature independent paramagnetism)
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidiny)benzol
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidiny)pyridin
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar (<i>engl.</i> visible)
VT	variable Temperatur (<i>engl.</i> variable temperature)

B Kristallographische Daten

Verbindung	[ttm ₂ gp(Cu ₃ I ₄) ₂ [I] ₂]	[ttm ₂ gp(Cu ₂ Cl _{2.03} Br _{1.97})] [AuBr ₂]
Summenformel	C _{28.40} H _{54.10} N _{14.70} Cu ₃ I ₅	C ₂₉ H ₅₅ N ₁₅ AuBr _{3.97} Cl _{2.03} Cu ₂
Molmasse / g mol ⁻¹	1426.68	1327.02
Messtemperatur / K	100	120
λ / Å	0.71073	1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/n	<i>I</i> a
<i>a</i> / Å	9.6480(19)	18.5549(4)
<i>b</i> / Å	36.299(7)	16.6254(3)
<i>c</i> / Å	14.009(3)	16.1845(3)
α / °	90	90
β / °	99.14(3)	104.968(2)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	4843.8(17)	4823.23(16)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 4
Dichte (berechnet) / Mg m ⁻³	1.956	1.827
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	4.529	11.824
<i>F</i> ₀₀₀	2718	2578
Kristalldimensionen / mm ³	0.49 × 0.20 × 0.15	0.058 × 0.054 × 0.020
Messbereich θ / °	1.85 bis 30.00	1.813 bis 36.063
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -51 ≤ k ≤ 51 -19 ≤ l ≤ 19	-22 ≤ h ≤ 22 -20 ≤ k ≤ 20 -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	99012	96984
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	14130 (0.0763)	9217 (0.0795)
Data / restraints / parameter	14130 / 0 / 497	9217 / 5 / 500
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.065	1.063
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0563 <i>wR</i> ₂ = 0.1294	<i>R</i> ₁ = 0.0358 <i>wR</i> ₂ = 0.0638
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0917 <i>wR</i> ₂ = 0.1428	<i>R</i> ₁ = 0.0419 <i>wR</i> ₂ = 0.0662
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	1.821 und -2.345	0.829 und -0.836

Verbindung	[ttmgp(CuI) ₂] · DMSO	[ttmgp(CuCl _{1.20} Br _{0.80})] [AuBr ₂] ₂
Summenformel	C ₂₉ H ₄₉ N ₁₃ Cu ₂ I ₂ O ₂ S ₂	C ₂₅ H ₄₉ N ₁₃ Au ₂ Br _{4.80} Cl _{1.20} Cu
Molmasse / g mol ⁻¹	1056.81	1415.35
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/m	P2(1)/n
a / Å	15.991(3)	19.060(4)
b / Å	14.547(3)	12.020(2)
c / Å	9.6040(19)	21.604(4)
α / °	90	90
β / °	95.05(3)	103.92(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	2225.4(8)	4804.2(17)
Formeleinheiten pro Zelle	2	Z = 4
Dichte (berechnet) / Mg m ⁻³	1.577	1.957
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	2.478	10.621
F ₀₀₀	1052	2662
Kristalldimensionen / mm ³	0.25 × 0.15 × 0.12	0.20 × 0.20 × 0.10
Messbereich θ / °	2.13 bis 30.05	1.28 bis 30.12
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 22 -16 ≤ k ≤ 20 -13 ≤ l ≤ 13	-26 ≤ h ≤ 26 -16 ≤ k ≤ 16 -30 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	6479	79350
Unabhängige Reflexe (R _{int})	3382 (0.0319)	14071 (0.0786)
Data / restraints / parameter	3382 / 0 / 130	14071 / 0 / 451
Goodness-of-fit on F ²	1.051	0.989
Endgültige R Indizes / I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0369 wR ₂ = 0.0858	R ₁ = 0.0487 wR ₂ = 0.0998
R Indizes	R ₁ = 0.0619 wR ₂ = 0.0973	R ₁ = 0.0973 wR ₂ = 0.1111
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	1.466 und -0.994	1.804 und -2.445

Verbindung	[ttmgp(CuCl ₂) ₂][CuCl ₂]	[ttmgp(CuCl ₂) ₂]
Summenformel	C ₂₈ H _{53.50} Cl ₆ Cu ₃ N _{14.50}	C ₂₅ H ₄₉ Cl ₄ Cu ₂ N ₁₃
Molmasse / g mol ⁻¹	996.67	800.65
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.468(2)	9.819(2)
<i>b</i> / Å	11.042(2)	14.939(3)
<i>c</i> / Å	12.834(3)	12.835(3)
α / °	113.89(3)	90
β / °	104.28(3)	111.85(3)
γ / °	95.38(3)	90
Zellvolumen / Å ³	1282.6(4)	1747.5(6)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 1	Z = 2
Dichte (berechnet) / Mg m ⁻³	1.290	1.522
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.579	1.562
<i>F</i> ₀₀₀	512	832
Kristalldimensionen / mm ³	0.20 × 0.20 × 0.15	0.20 × 0.20 × 0.20
Messbereich θ / °	1.83 bis 30.10	2.19 bis 30.18
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 13 -21 ≤ k ≤ 20 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	21868	29874
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	7536 (0.0817)	5130 (0.0762)
Data / restraints / parameter	7536 / 6 / 291	5130 / 0 / 207
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.047	1.088
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0745 <i>wR</i> ₂ = 0.2212	<i>R</i> ₁ = 0.0591 <i>wR</i> ₂ = 0.1631
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1248 <i>wR</i> ₂ = 0.2457	<i>R</i> ₁ = 0.0821 <i>wR</i> ₂ = 0.1765
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	2.567 und -0.786	1.231 und -1.508

Verbindung	[ttmgp(CuCl ₂) ₂][Cu ₂ Cl ₄]	[ttmgp(CuCl ₂) ₂] · 2 CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₂₅ H ₄₉ Cl ₈ Cu ₄ N ₁₃	C ₂₇ H ₅₃ Cl ₈ Cu ₂ N ₁₃
Molmasse / g mol ⁻¹	1069.53	970.50
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	Fddd
<i>a</i> / Å	8.9110(18)	23.542(5)
<i>b</i> / Å	11.271(2)	26.191(5)
<i>c</i> / Å	12.327(3)	28.132(6)
α / °	68.28(3)	90
β / °	75.70(3)	90
γ / °	77.19(3)	90
Zellvolumen / Å ³	1102.8(4)	17346(6)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 1	Z = 16
Dichte (berechnet) / Mg m ⁻³	1.610	1.487
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	2.423	1.511
<i>F</i> ₀₀₀	542	8000
Kristalldimensionen / mm ³	0.30 × 0.15 × 0.10	0.35 × 0.30 × 0.27
Messbereich θ / °	1.81 bis 30.18	2.26 bis 30.02
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33 -36 ≤ <i>k</i> ≤ 36 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Gemessene Reflexe	18477	12672
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	6472 (0.0504)	6337 (0.0210)
Data / restraints / parameter	6472 / 0 / 234	6337 / 0 / 236
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.039	1.102
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0607 <i>wR</i> ₂ = 0.1439	<i>R</i> ₁ = 0.0433 <i>wR</i> ₂ = 0.0969
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0873 <i>wR</i> ₂ = 0.1545	<i>R</i> ₁ = 0.0576 <i>wR</i> ₂ = 0.1018
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	2.020 und -2.086	0.653 und -0.585

Verbindung	{[ttmgp(CuI) ₂][I ₃] ₂ } _n	[ttmgp(CuBr ₂) ₂] · 0.25 CuBr
Summenformel	C ₂₅ H ₄₉ Br ₆ Cu ₄ N ₁₃	C ₂₇ H ₅₂ N ₁₅ Br _{4.25} Cu _{2.25} N ₁₄
Molmasse / g mol ⁻¹	1265.39	1055.41
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/m	P2(1)/n
a / Å	15.906(3)	19.597(4)
b / Å	10.926(2)	9.3450(19)
c / Å	13.095(3)	25.411(5)
α / °	90	90
β / °	113.23(3)	111.06(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	2091.3(7)	4344.7(15)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Dichte (berechnet) / Mg m ⁻³	2.010	1.613
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	7.774	5.043
F ₀₀₀	1232	2104
Kristalldimensionen / mm ³	0.22 × 0.20 × 0.20	0.40 × 0.20 × 0.10
Messbereich θ / °	2.33 bis 30.04	1.14 bis 27.60
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22 -15 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18	-25 ≤ h ≤ 25 -12 ≤ k ≤ 12 -32 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	5907	59045
Unabhängige Reflexe (R _{int})	3211 (0.0321)	10026 (0.0940)
Data / restraints / parameter	3211 / 0 / 121	10026 / 0 / 460
Goodness-of-fit on F ²	1.060	1.076
Endgültige R Indizes / I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0520 wR ₂ = 0.1370	R ₁ = 0.0827 wR ₂ = 0.2118
R Indizes	R ₁ = 0.0731 wR ₂ = 0.1483	R ₁ = 0.1403 wR ₂ = 0.2383
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	3.235 und -1.482	4.935 und -1.128

Verbindung	[ttmgp(CuBr ₂) ₂]	[ttmgp(Cu ₂ I ₃) ₂]
Summenformel	C ₂₅ H ₄₉ Br ₄ Cu ₂ N ₁₃	C ₃₃ H ₆₁ Cu ₄ I ₆ N ₁₇
Molmasse / g mol ⁻¹	978.49	1711.55
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/n	<i>P</i> 2(1)/n
<i>a</i> / Å	10.063(2)	9.936(2)
<i>b</i> / Å	14.764(3)	20.419(4)
<i>c</i> / Å	13.127(3)	14.184(3)
α / °	90	90
β / °	111.47(3)	96.08(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	1815.0(6)	2861.5(10)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 2
Dichte (berechnet) / Mg m ⁻³	1.790	1.986
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	5.613	4.742
<i>F</i> ₀₀₀	976	1624
Kristalldimensionen / mm ³	0.25 × 0.25 × 0.25	0.30 × 0.15 × 0.15
Messbereich θ / °	2.16 bis 30.09	2.29 bis 30.04
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	30649	16479
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	5322 (0.0637)	8346 (0.0284)
Data / restraints / parameter	5322 / 0 / 207	8346 / 0 / 281
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.022	1.046
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0379 <i>wR</i> ₂ = 0.0692	<i>R</i> ₁ = 0.0378 <i>wR</i> ₂ = 0.0905
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0682 <i>wR</i> ₂ = 0.0776	<i>R</i> ₁ = 0.0596 <i>wR</i> ₂ = 0.0992
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.613 und -0.761	0.636 und -1.072

Verbindung	[ttmgb(CuCl ₂) ₂]	[ttmgb(CuBr ₂) ₂]
Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ Cl ₄ Cu ₂ N ₁₂	C ₂₆ H ₅₀ Cu ₂ Br ₄ N ₁₂
Molmasse / g mol ⁻¹	799.66	977.50
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/n	<i>P</i> 2(1)/n
<i>a</i> / Å	6.5350(13)	9.745(2)
<i>b</i> / Å	20.853(4)	15.441(3)
<i>c</i> / Å	13.101(3)	15.747(3)
α / °	90	90
β / °	98.89(3)	99.30(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	1763.9(6)	2338.3(8)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 2
Dichte (berechnet) / Mg m ⁻³	1.506	1.388
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.546	4.356
<i>F</i> ₀₀₀	832	976
Kristalldimensionen / mm ³	0.20 × 0.10 × 0.10	0.40 × 0.40 × 0.30
Messbereich θ / °	1.85 bis 30.06	2.61 bis 30.21
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -29 ≤ k ≤ 29 -18 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 13 -21 ≤ k ≤ 21 -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	10285	37450
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	5172 (0.0434)	6890 (0.0807)
Data / restraints / parameter	5172 / 0 / 207	6890 / 0 / 207
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.012	0.980
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0413 <i>wR</i> ₂ = 0.0856	<i>R</i> ₁ = 0.0570 <i>wR</i> ₂ = 0.1504
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0769 <i>wR</i> ₂ = 0.0965	<i>R</i> ₁ = 0.0896 <i>wR</i> ₂ = 0.1639
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.655 und -0.476	1.028 und -0.691

Verbindung	$\{[\text{ttmgp}(\text{CuCl})_2][\text{CuCl}_2]_2\}_n$	$\{[\text{ttmgp}(\text{CuBr})_2][\text{CuBr}_2]_2\}_n$
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_{13}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{N}_{13}$
Molmasse / g mol^{-1}	998.63	1265.39
Messtemperatur / K	100	100
λ / \AA	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$
a / \AA	15.582(3)	15.906(3)
b / \AA	10.741(2)	10.926(2)
c / \AA	13.063(3)	13.095(3)
α / $^\circ$	90	90
β / $^\circ$	112.30(3)	113.23(3)
γ / $^\circ$	90	90
Zellvolumen / \AA^3	2022.8(7)	2091.3(7)
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 2$
Dichte (berechnet) / Mg m^{-3}	1.640	2.010
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	2.507	7.774
F_{000}	1016	1232
Kristalldimensionen / mm^3	$0.30 \times 0.15 \times 0.15$	$0.22 \times 0.20 \times 0.20$
Messbereich θ / $^\circ$	2.36 bis 30.12	2.33 bis 30.04
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-15 \leq k \leq 14$ $-18 \leq l \leq 18$	$-22 \leq h \leq 22$ $-15 \leq k \leq 14$ $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	5600	5907
Unabhängige Reflexe (R_{int})	3110 (0.0387)	3211 (0.0321)
Data / restraints / parameter	3110 / 0 / 121	3211 / 0 / 121
Goodness-of-fit on F^2	1.077	1.060
Endgültige R Indizes / $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0540$ $wR_2 = 0.1412$	$R_1 = 0.0520$ $wR_2 = 0.1370$
R Indizes	$R_1 = 0.0809$ $wR_2 = 0.1546$	$R_1 = 0.0731$ $wR_2 = 0.1483$
Max. Restelektronendichte e \AA^{-3}	1.561 und -1.075	3.235 und -1.482

Verbindung	C ₁₆ H ₁₂ N ₂	C ₁₆ H ₁₀ F ₈
Summenformel	C ₁₆ H ₁₂ N ₂	C ₁₆ H ₁₀ F ₈
Molmasse / g mol ⁻¹	232.28	354.24
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/n	<i>C</i> 2/m
<i>a</i> / Å	7.7767(16)	10.408(2)
<i>b</i> / Å	5.9107(12)	8.1650(16)
<i>c</i> / Å	13.239(3)	8.1710(16)
α / °	90	90
β / °	92.94(3)	94.38(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	607.7(2)	692.4(2)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 2
Dichte (berechnet) / Mg m ⁻³	1.269	1.699
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.076	0.174
<i>F</i> ₀₀₀	244	356
Kristalldimensionen / mm ³	0.60 × 0.50 × 0.60	0.30 × 0.30 × 0.20
Messbereich θ / °	2.97 bis 30.18	1.96 bis 30.05
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -8 ≤ k ≤ 8 -18 ≤ l ≤ 18	-14 ≤ h ≤ 14 -11 ≤ k ≤ 11 -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	6308	4062
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	1777 (0.0473)	2029 (0.0182)
Data / restraints / parameter	1777 / 0 / 82	2029 / 0 / 109
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.035	1.050
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0458 <i>wR</i> ₂ = 0.1202	<i>R</i> ₁ = 0.0373 <i>wR</i> ₂ = 0.0993
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0642 <i>wR</i> ₂ = 0.1313	<i>R</i> ₁ = 0.0512 <i>wR</i> ₂ = 0.1067
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.267 und -0.181	0.275 und -0.231

Liste wissenschaftlicher Beiträge

Teile dieser vorliegenden Arbeit wurden bereits in Form von wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, sowie auf nationalen und internationale Konferenzen beziehungsweise Tagungen in Form von Vorträgen und Posterbeiträgen vorgestellt.

Publikationsliste

- V. „A Valence Tautomeric Dinuclear Copper Tetrakisguanidine Complex“
S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, **2016**, zur Veröffentlichung eingereicht.
- IV. „Thermochromism of Cu^I Tetrakisguanidine Complexes: Reversible Activation of Metal-to-Ligand Charge-Transfer Bands“
S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16494–16503.
- III. „Urea azines (bisguanidines): Electronic structure, redox properties and coordination chemistry“
H. Herrmann, M. Reinmuth, S. Wiesner, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2345–2361.
- II. „Redox-Controlled Hydrogen Bonding: Turning a Superbase into a Strong Hydrogen-Bond Donor“
U. Wild, C. Neuhäuser, S. Wiesner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *20*, 5914–5925.
- I. „4,4',5,5'-Tetrakis(guanidiny)binaphthyls: Synthesis and Properties of Two New Redox-Active Ligands and Oxidative C-C Coupling to Perylene Derivatives“
S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163–171.

Vorträge auf Tagungen

- II. „Der erste valenztautomere binukleare Kupfer-Tetrakisguanidin-Komplex“
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2016**.
- I. „Guanidin-funktionalisierte Aromaten“
1. Symposium des Promotionskollegs „Connecting Molecular π -Systems into Advanced Functional Materials“, Heidelberg, Deutschland, **2012**.

Posterbeiträge

- IV. „Metal-Free C-C Coupling Reactions Mediated By Tetraguanidino-Functionalized Pyridine And Light“
Heidelberg Forum of Molecular Catalysis (HFMC), Heidelberg, Deutschland, **2015**.

- III. „*Tetraguanidino-Functionalized Pyridine: Coordination Chemistry and Metal-Free C–C Coupling Reactions*“
5th EuCheMS Chemistry Congress, Istanbul, Türkei, **2014**.
- II. „*Guanidinyl-Functionalized Aromatic Compounds (GFAs)*“
2. Symposium des Promotionskollegs „*Connecting Molecular π -Systems into Advanced Functional Materials*“, Heidelberg, Deutschland, **2012**.
- I. „*Guanidinyl-funktionalisierte Aromaten: Eine Familie redoxaktiver Liganden*“
16. Wöhler-Tagung, Göttingen, Deutschland, **2012**.

Eidesstattliche Versicherung

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Redoxaktive Guanidiny-funktionalisierte Aromaten: Steuerung der elektronischen Struktur molekularer Kupfer-Komplexe und Anwendung in metallfreien, photochemischen C–C-Kupplungsreaktionen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

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

Heidelberg, den

Unterschrift