

Detaillierte Analyse der Redoxaktivität  
guanidinofunktionalisierter Aromaten  
in Metallkomplexen und freier Form

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von  
M. Sc. Benjamin Eberle  
aus Frankenthal

2017



Detaillierte Analyse der Redoxaktivität  
guanidinofunktionalisierter Aromaten  
in Metallkomplexen und freier Form

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von  
M. Sc. Benjamin Eberle  
aus Frankenthal

Tag der Disputation: 28. April 2017

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel  
Prof. Dr. Markus Enders



Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2012 bis November 2016 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde von *Lucas Ueberricke* und *Jessica Pfisterer* im Rahmen ihrer Forschungspraktika in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Dr. Himmel* unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den, im Anhang dieser Arbeit, genannten Formen veröffentlicht.



Für meine Familie



*“Remember kids, the only difference between  
screwing around and science is writing it down.”*

Adam Savage



# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Untersuchung und Steuerung der Redoxaktivität guanidinofunktionalisierter Aromaten (GFA). Bei diesen in der Arbeitsgruppe Himmel entwickelten redoxaktiven Liganden handelt es sich um starke Elektronendonoren, deren Redoxverhalten unter anderem durch aromatische Substitution oder Komplexbildung gesteuert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Faktoren, welche für die Reduktionsstärke organischer Elektronendonoren verantwortlich sind, im Detail analysiert. Dabei wurden die intrinsische Reduktionsstärke und die extrinsischen Einflüsse (z. B. durch das Lösungsmittel) getrennt voneinander untersucht. Während die intrinsische Reduktionsstärke durch quantenchemische Modellierung der Gasphasen-Ionisierungsenergie abgeschätzt werden konnte, beinhalten cyclovoltammetrisch (CV) erhaltene Redoxpotentiale sowohl in- als auch extrinsische Faktoren. Unter anderem durch die Berechnung lösungsmittelabhängiger Ionisierungsenergien konnte gezeigt werden, dass diese Effekte oft in direkter Konkurrenz zueinander stehen. So führt eine Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Systems im Allgemeinen zu einer Zunahme der intrinsischen Reduktionsstärke, aber auch zur Abnahme der Solvatisierungsenergie, welche wiederum einen viel größeren Einfluss auf die Ionisierungsenergie hat als etwa die Generierung von Aromatizität. Zur weiteren Untersuchung der Umgebungseinflüsse wurden Matrixisolationsexperimente, in welchen gasphasenähnliche Bedingungen simuliert werden können, durchgeführt. Hierbei zeigte sich, bei zunehmender Wechselwirkung mit der Umgebung, eine starke Rotverschiebung der elektronischen Übergänge der untersuchten Substanzen.

Durch Koordination von Nickel(II)- und Palladium(II)-acetat an den redoxaktiven Zwei-Elektronendonor 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) konnten Komplexe synthetisiert werden, welche in der Lage sind zwei Elektronen in separierten Ein-Elektronenschritten abzugeben. In diesen Komplexen scheint der Acetatligand eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung des radikalkationischen Liganden zu spielen. Die starke ferromagnetische Kopplung innerhalb des Monokations  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}$  wurde durch SQUID-Messungen im Feststoff, durch paramagnetische NMR-Untersuchungen in Lösung und durch quantenchemische Rechnungen am einzelnen Molekül untersucht.

In dieser Arbeit ist mit der Herstellung von Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)benzol (hdmeqb) erstmals die Synthese und Charakterisierung eines stabilen Hexakis(guanidino)benzols gelungen. Trotz seines hohen Stickstoffgehalts, ist hdmeqb thermisch stabil und konnte durch Sublimation aufgereinigt werden. Durch die maximale Anzahl an Guanidinogruppen, führt der Elektronenreichtum des aromatischen Systems zur Bildung eines starken Elektronendonors mit reversiblen, mehrstufigem Redoxverhalten. Mit einem Redoxpotential von  $E_{1/2} = -0.43 \text{ V}$  (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) für die Abgabe von insgesamt vier Elektronen, ist hdmeqb der stärkste bisher bekannte neutrale organische Vier-Elektronendonor. Zudem sollte hdmeqb interessante koordinative Eigenschaften besitzen. So sind etwa gemischtvalente Komplexverbindungen des redoxaktiven, potentiell tris-bidentaten Liganden zu erwarten. Aufgrund seiner hohen theoretischen Ladungskapazität von  $144 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  ist hdmeqb auch als mögliche Alternative zu Li-Ionen-Akkumulatoren interessant. Der Elektronendonor hdmeqb ergänzt, durch seinen komplementären Ladungsbereich, die Reihe etablierter Elektronenakzeptoren als Material zur Ladungsspeicherung.



# Abstract

This dissertation deals with the investigation and control of the redox activity of guanidino-functionalized aromatics (GFAs). These redox-active ligands, which were developed in our working group, are strong electron donors whose redox behavior can be controlled among others by aromatic substitution or complexation. Within the scope of this work, the factors responsible for the reduction power of organic electron donors were analyzed in detail. Hereby the intrinsic reduction strength and extrinsic influences (for example by the solvent) were investigated separately from one another. While the intrinsic reduction strength could be estimated by quantum chemical modeling of the gas-phase ionization energy, redox potentials obtained by cyclic voltammetry (CV) contain both, intrinsic and extrinsic factors. Among other things, the calculation of solvent-dependent ionization energies showed that these effects are often in direct competition with each other. Thus, an expansion of the conjugated  $\pi$ -system generally leads to an increase in the intrinsic reduction strength but also to a decrease in the solvating energy, which in turn has a much greater influence on the ionization energy than the generation of aromaticity. For further investigation of environmental influences, matrix isolation experiments, in which gas-phase-like conditions can be simulated, were carried out. In this case, as the interaction with the environment increases, a strong red shift of the electronic transitions of the investigated substances could be detected.

By coordination of nickel(II) and palladium(II) acetate to the redox-active two-electron donor 1,2,4,5-tetrakis(tetramethylguanidino)benzene (ttmgb) complexes could be synthesized which can donate two electrons in separated one-electron steps. In these complexes the acetate ligand appears to play a decisive role in the stabilization of the radical cationic ligand. The strong ferromagnetic coupling within the monocation  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+\bullet}$  was investigated by SQUID measurements in the solid, by paramagnetic NMR investigations in solution and by quantum chemical calculations on the single molecule.

In this work, the synthesis of the first stable hexakis(guanidino)benzene has been successfully achieved with the preparation and characterization of hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethyleneguanidino)benzene (hdmegb). Despite its high nitrogen content, hdmegb is a thermally stable compound, which could be purified by sublimation. Due to the maximum number of guanidino groups possible, the electron richness of the aromatic system leads to the formation of a strong electron donor with reversible, multistage redox behavior. With a redox potential of  $E_{1/2} = -0.43 \text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) for the release of four electrons, hdmegb is the strongest known neutral organic four-electron donor. In addition, hdmegb should have interesting coordination properties. Thus, for example, mixed-valent complexes of the redox-active, potentially tris-bidentate ligand are to be expected. Due to its high theoretical charge capacity of  $144 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ , hdmegb is also interesting as a possible alternative to Li-ion accumulators. The electron donor hdmegb supplements the series of established electron acceptors as a material for charge storage, due to its complementary charge range.



# Inhaltsverzeichnis

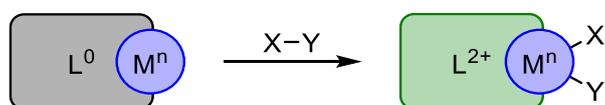
1	Einleitung und Kenntnisstand.....	1
1.1	Motivation und Zielsetzung.....	1
1.2	Organische Elektronendonoren.....	3
1.2.1	Tetrathiafulvalen (TTF).....	3
1.2.2	Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE).....	4
1.2.3	Tetraazafulvalene .....	6
1.2.4	Dimethylamino-substituierte Benzole.....	9
1.3	Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA).....	11
1.3.1	Guanidin .....	13
1.3.2	Synthese N-substituierter Guanidine.....	15
1.3.3	Modifikationsmöglichkeiten von GFA.....	17
1.3.4	Koordinative Eigenschaften von GFA.....	20
2	Ergebnisse und Diskussion.....	25
2.1	Untersuchungen zum Reduktionspotential .....	25
2.1.1	Intrinsische Eigenschaften – Donorstärke in der Gasphase.....	26
2.1.2	Extrinsische Einflüsse – Donorstärke in Lösung .....	29
2.2	Matrixisolationstechnik zur Untersuchung von Umgebungseinflüssen .....	40
2.2.1	Grundlagen der Matrixisolation .....	40
2.2.2	Apparativer Aufbau der Heidelberger Matrixanlage .....	41
2.2.3	Stand der Forschung und Aufgabenstellung .....	43
2.2.4	Experimentelle Ergebnisse .....	43
2.3	Radikalkationische GFA-Komplexe .....	49
2.3.1	Synthese und Eigenschaften radikalkationischer GFA-Komplexe.....	49
2.3.2	Paramagnetische NMR-Untersuchungen an $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$ .....	60
2.3.3	Quantenchemische Rechnungen zu $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$ .....	64

2.4	Halogene als elektronenziehende Substituenten.....	68
2.4.1	Darstellung von $\text{ttmgb}2\text{X}$ (X = Cl, Br, I).....	69
2.4.2	Koordinationsverbindungen mit $\text{ttmgb}2\text{X}$ .....	77
2.5	Guanidine als elektronenschiebende Substituenten .....	84
2.5.1	Vorstufen zu Hexakis(guanidino)benzol .....	85
2.5.2	Hexakis(guanidino)benzol .....	96
3	Zusammenfassung .....	115
4	Experimenteller Teil.....	119
4.1	Allgemeine Angaben.....	119
4.1.1	Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel.....	119
4.1.2	Analysemethoden .....	119
4.1.3	Quantenchemische Rechnungen.....	123
4.2	Synthesevorschriften .....	125
	Literaturverzeichnis.....	161
	Anhang.....	183
A	Abkürzungsverzeichnis.....	183
B	Symbolverzeichnis .....	185
C	Verbindungsverzeichnis .....	186
D	Kristallstrukturdaten .....	188
	Liste wissenschaftlicher Beiträge .....	207
	Danksagung .....	209
	Eidesstattliche Versicherung .....	211

# 1 Einleitung und Kenntnisstand

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

Während die meisten klassischen, nicht „redoxaktiven“ Liganden zur Änderung ihres Oxidationszustandes eine hohe Energie benötigen, werden seit den 1960er Jahren auch Liganden mit relativ leicht veränderbarem Oxidationszustand untersucht.<sup>[1,2]</sup> In Kombination mit bestimmten Metallen kann es dabei zu Elektronentransferprozessen zwischen einem solchen „redoxaktiven“ Liganden und dem Metall kommen, wodurch die Änderung der elektronischen Struktur eines Komplexes nicht am Metall sondern am Liganden stattfindet (siehe Schema 1-1).



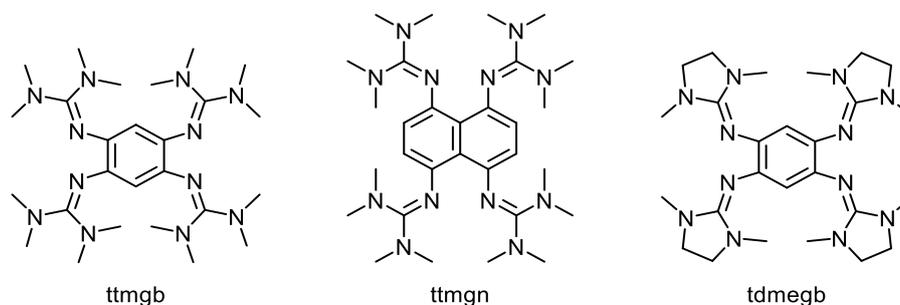
Schema 1-1: Vereinfachte Darstellung der oxidativen Addition von X-Y an einen Komplex (ML) unter Änderung des Oxidationszustandes am Liganden L.

In katalytischen Prozessen sind oft Reaktionsschritte, die eine Änderung der Metalloxidationszahl beinhalten (wie etwa oxidative Additionen bzw. reduktive Eliminierungen), die entscheidenden Schritte. Daher bieten Komplexe, in welchen die benötigten Elektronen nicht von Metallen, sondern von zusätzlichen Elektronenreservoirs redoxaktiver Liganden geliefert werden, einen neuen Zugang zu milderer bzw. selektiveren Reaktionen.<sup>[3-7]</sup> Hierbei stehen durch den Einsatz redoxaktiver Liganden mehr Elektronen zur Aktivierung von Substraten zur Verfügung, wodurch die (elektronischen) Anforderungen an die Metalle reduziert werden können.

Während die Chemie der Ein-Elektronenübertragungen lange Zeit von Metallen und Metallkomplexen beherrscht wurde,<sup>[8-13]</sup> konnten durch den Einsatz metallfreier neutraler organischer Ein-Elektronendonoren neue Radikalreaktionen erschlossen werden.<sup>[14-16]</sup> Im Unterschied zu anorganischen Reduktionsmitteln, wie Alkalimetallen, kann die intrinsische Donorstärke organischer Reduktionsmittel, durch deren einfache Modifizierbarkeit über einen weiten Bereich variiert werden. Dies bietet eine praktische Möglichkeit die Reaktivität und Selektivität einzelner Reaktionen gezielt zu steuern, wodurch organische Ein-Elektronen-Transferreaktionen eine selektive und milde Alternative zu klassischen, metallvermittelten Reaktionen darstellen.<sup>[14]</sup>

Allerdings ist zur zielgerichteten Synthese starker organischer Elektronendonoren, mit beliebig einstellbarer Reduktionsstärke, ein detailliertes Verständnis der Auswirkungen vorgenommener Modifikationen auf das Reduktionspotential notwendig. Obwohl hierfür die Kenntnis der Faktoren, die einen starken organischen Elektronendonor ausmachen, essentiell ist, sind diese Einflüsse bisher nicht hinreichend geklärt.<sup>[14]</sup> Daher sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit

diese Faktoren sowohl experimentell mittels Cyclovoltammetrie (CV) als auch durch quantenchemische Rechnungen an **guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA)** untersucht werden. Die in der Arbeitsgruppe Himmel entwickelte Klasse starker organischer Elektronendonoren besteht aus elektronenschiebenden Guanidinosubstituenten, welche an einen als Elektronenreservoir dienenden aromatischen Kern gebunden sind (siehe Schema 1-2).<sup>[17-19]</sup>



Schema 1-2: Drei ausgewählte GFA-Vertreter: 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb),<sup>[20]</sup> 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn)<sup>[21]</sup> und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol (tdmegb).<sup>[22]</sup>

Durch ihren modularen Aufbau sind GFA sowohl am Aromaten als auch an den Guanidinogruppen modifizierbar. In dieser Arbeit sollte sowohl der extrinsische Einfluss des Lösungsmittels, als auch die intrinsische Auswirkung der aromatischen Substitution auf die Elektronendonorfähigkeit untersucht werden. Neben quantenchemischen Rechnungen sollte hierbei auch die Heidelberger Matrixapparatur zur Analyse der intrinsischen Eigenschaften der vorliegenden Systeme genutzt werden.<sup>[23]</sup> Darüber hinaus sind GFA, bedingt durch ihre starke Brønsted- und Lewis-Basizität, exzellente Liganden, welche selbst in ihrer mono- bzw. dikationischen Form stabile Ligand-Metall-Bindungen bilden können.<sup>[24-27]</sup> Daher sollte, neben dem Einfluss der Komplexierung verschiedener Metalle auf die Redox Eigenschaften der GFA-Systeme, auch die elektronische Kommunikation der Liganden mit den entsprechenden Metallen untersucht werden.

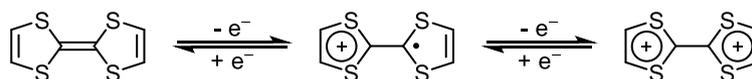
Zusätzlich sollte in dieser Arbeit die maximal mögliche Anzahl von Guanidinogruppen an Benzol geknüpft werden. Durch die Fähigkeit von Guanidinogruppen zur Stabilisierung positiver Ladungen, sollte so ein starker Elektronendonor mit mehrstufigem Redoxverhalten (und hoher Ladungsdichte) erhalten werden. Darüber hinaus sollte eine solche Verbindung interessante koordinative Eigenschaften besitzen. So sind durch die drei vorhandenen Koordinationsstellen des tris-bidentaten Liganden beispielsweise gemischtvalente Komplexverbindungen zu erwarten.

## 1.2 Organische Elektronendonoren

Molekulare organische Elektronendonoren spielen als redoxaktive Liganden sowohl in der Synthese von Übergangsmetallkomplexen,<sup>[3-7]</sup> als auch in der Bioanorganik eine wichtige Rolle.<sup>[28]</sup> Demgegenüber erforderten viele anspruchsvolle Elektronentransfer-Reaktionen,<sup>[29]</sup> wie etwa die Birch-Reduktion von Aromaten und Alkinen,<sup>[30]</sup> die Acyloin-Kupplung,<sup>[31,32]</sup> die Reduktion von Arylhalogeniden oder die Reduktion von Stickstoff im Nitrogenaseenzym<sup>[33]</sup> bisher die Reaktivität von Metallen oder Metallkomplexen. Oft werden hierbei Metalle in niedrigen Oxidationszahlen wie Alkalimetalle, Alkalimetallsalze organischer Radikalanionen, sowie solvatisierte Elektronen oder photochemisch induzierte Elektronenübertragungen verwendet.<sup>[8-13]</sup> In letzter Zeit haben sich allerdings vermehrt neutrale organische Moleküle als attraktive Elektronentransfer-Reagenzien zur Spaltung einer Vielzahl chemischer Bindungen erwiesen.<sup>[14-16]</sup> Diese neuen organischen Moleküle stellen eine modifizierbare Quelle für übertragbare Elektronen dar, welche die selektive Bildung neuer Bindungen unter milden Bedingungen ermöglichen.<sup>[14]</sup>

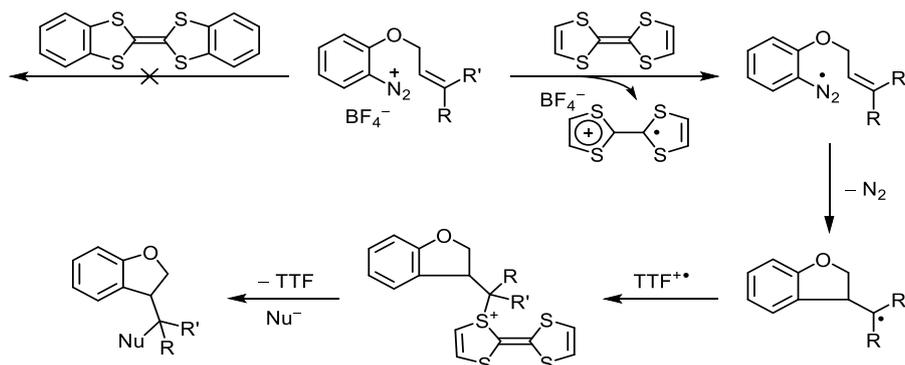
### 1.2.1 Tetrathiafulvalen (TTF)

Unter den organischen Elektronendonoren stellen die elektronenreichen Olefine die größte Gruppe dar. Ein bekannter Vertreter dieser Verbindungen ist das 1970 von Wudl synthetisierte Tetrathiafulvalen (TTF).<sup>[34]</sup> Dieses ist eine neutrale, luftstabile Verbindung und besitzt vier Schwefelatome, welche an eine zentrale Doppelbindung gebunden sind (siehe Schema 1-3).



Schema 1-3: Ein- und zweifache Oxidation von TTF.

Durch die Übertragung von Elektronendichte von den Schwefelatomen auf das planare, nichtaromatische 1,4- $\pi$ -Elektronensystem ist TTF ein elektronenreiches Reduktionsmittel mit Redoxpotentialen von  $E_{1/2} = +0.32$  und  $+0.71$  V (gegen SCE) für die Abgabe von einem bzw. zwei Elektronen.<sup>[35]</sup> Neben Untersuchungen zum Einsatz als leitfähigem Polymer oder molekularem Schalter,<sup>[35-39]</sup> ist TTF auch als mildes Reagenz für radikal-induzierte Elektronentransfer-Reaktionen geeignet.<sup>[16,40,41]</sup> So konnte von Neiland *et al.* bei der Reaktion von TTF mit Diazoniumsalzen bei Raumtemperatur die Freisetzung von Distickstoff beobachtet werden.<sup>[15,42,43]</sup> Bei der weiteren Untersuchung dieser Reaktivität konnte von Murphy *et al.* eine radikalische C-C-Bindungsbildung beobachtet werden (siehe Schema 1-4).<sup>[16,40,41]</sup> Hierbei findet zunächst, durch den Elektronentransfer von TTF auf das Diazoniumsalz, die Bildung eines Arylradikals unter anschließender Abspaltung von Distickstoff, statt. Nach der Zyklisierung des Arylradikals bildet das entstandene tertiäre Alkylradikal mit TTF<sup>•+</sup> ein Sulfoniumsalz, welches unter Rückgewinnung von TTF durch Nukleophile in Amide, Ether oder Alkohole überführt werden kann.

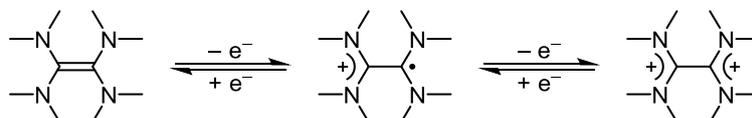


Schema 1-4: Radikalisch-polare Kreuzungsreaktion zwischen Diazoniumsalzen und TTF.

Diese neue Kombination aus radikalischer Zyklisierung und polarer Abbruchreaktion wurde von Murphy *et al.* „radikalisch-polare Kreuzungsreaktion“ genannt.<sup>[16]</sup> Interessanterweise waren analoge Reaktionen mit dem „DibenzoTTF“-Derivat nicht möglich, was von Murphy *et al.* mit einem geringeren Aromatizitätsgewinn erklärt wurde,<sup>[15,43]</sup> ohne auf die unterschiedliche Solvatisierungsenergie der beiden Systeme einzugehen. Während in beiden Fällen im Zuge der Oxidation ein aromatischer Disulfoniumring entsteht, ist laut Murphy *et al.* die Antriebskraft für die Oxidation von TTF größer, da in „DibenzoTTF“ zwei der fünf Ringatome bereits vor der Oxidation in ein aromatisches System eingebunden sind.<sup>[15,43]</sup> Während die Reduktion von Diazoniumsalzen durch TTF keine größeren Probleme darstellt und sogar zur Darstellung von Aspidospermidin eingesetzt werden konnte,<sup>[44,45]</sup> war die Reduktion anspruchsvollerer Aryl- oder Alkylhalogenide mittels TTF nicht möglich.

## 1.2.2 Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE)

Beim Wechsel von schwefel- zu stickstoffbasierten elektronenreichen Olefinen gelangt man zunächst zu Tetraaminoethylenen, wie dem bereits 1950 von Pruet *et al.* dargestellten Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE, siehe Schema 1-5).<sup>[46]</sup>

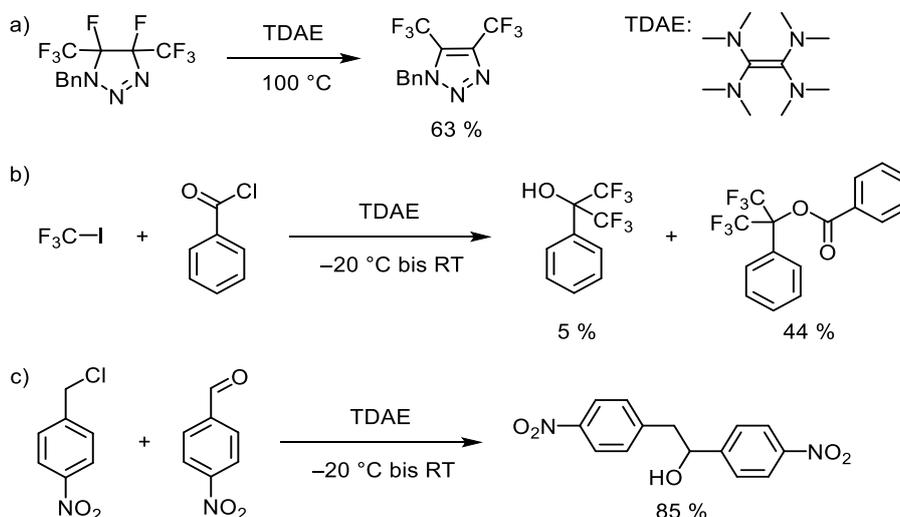


Schema 1-5: Ein- und zweifache Oxidation von TDAE.

Im Vergleich zu Schwefel senken die elektronegativeren Aminogruppen das Oxidationspotential und ermöglichen zusätzlich eine Steuerung der Reduktionsstärke durch *N*-Funktionalisierung.<sup>[14]</sup> Darüber hinaus sind Stickstoffatome aufgrund ihres freien Elektronenpaares und ihrer ähnlichen Größe zu Kohlenstoff besser in der Lage ein benachbartes Carbokation durch Orbitalüberlappung zu stabilisieren, was zu einem besseren Elektronendonator führt.<sup>[14]</sup> In der Regel erfolgt die Darstellung von Tetraaminoethylenen durch die Eliminierung von Säuren aus Aminen mittels saurer Katalyse, Behandlung mit starken Basen oder einfachem Erhitzen,<sup>[47,48]</sup> während sich

zyklische Derivate auch durch die Reaktion von Diaminen mit Ethylorthoformiat erhalten lassen.<sup>[49-52]</sup> Tetraaminoethylene sind starke Elektronendonoren die bei Reaktion mit Sauerstoff in Harnstoffderivate zerfallen,<sup>[53]</sup> wobei die Oxidation im Falle von *N*-alkylierten En-tetraminen von Chemolumineszenz begleitet ist.<sup>[54]</sup>

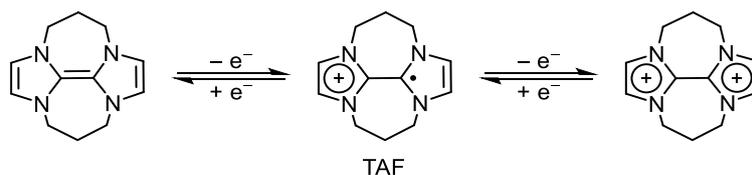
TDAE selbst ist ein starker Elektronendonor und zeigt zwei reversible Ein-Elektronen-Schritte bei  $E_{1/2} = -0.78$  und  $-0.61$  V (gegen SCE).<sup>[47,55]</sup> Trotz seines hohen Reduktionspotentials ist TDAE eine leicht zu handhabende und darüber hinaus kommerziell erhältliche Flüssigkeit. Wie von Carpenter *et al.* berichtet, eignet sich TDAE als Reduktionsmittel zur selektiven Dehalogenierung polyhalogener Kohlenwasserstoffe, wobei entweder ein einzelnes Halogen durch Wasserstoff ersetzt oder aber zwei benachbarte Halogene eliminiert werden (siehe Schema 1-6a).<sup>[56,57]</sup> Hierdurch lässt sich TDAE sowohl zur Synthese von fluorierten Dienen als auch zu deren Polymerisation nutzen.<sup>[58-60]</sup> Die von Pawelke 1989 entdeckte Anwendung von TDAE als Trifluormethylierungsreagenz<sup>[61,62]</sup> wurde von den Gruppen um Médebielle und Dolbier zur Di- und Trifluormethylierung verschiedener Elektrophile genutzt.<sup>[63,64]</sup> So konnte neben der Reduktion des elektronenarmen Iodotrifluormethans zu Trifluormethylanionen auch *p*-Nitrobenzylchlorid zum korrespondierenden Benzylanion reduziert werden (siehe Schema 1-6b und c).<sup>[55,64-66]</sup>



Schema 1-6: Anwendungsbeispiele von TDAE: a) Eliminierung von Fluorid unter Ausbildung einer Doppelbindung; b) Beispiel für eine Trifluormethylierungsreaktion; c) Reduktion von *p*-Nitrobenzylchlorid zum Benzylanion mit anschließender C-C-Bindungsknüpfung.

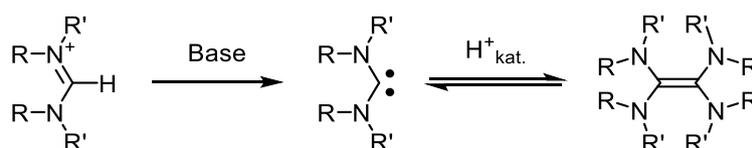
Eine weitere interessante Anwendung von TDAE stellt die von den Gruppen um Vanelle und Terme 2008 publizierte erste Chinonreduktion durch einen organischen Elektronendonor dar, welche zur Modifizierung der in der medizinischen Chemie wichtigen 1,4-Dimethoxy-9,10-anthracinone genutzt werden kann.<sup>[67]</sup> Durch TDAE konnte bisher eine Vielzahl weiterer aliphatischer und benzyliischer Halogenalkylderivate mit Elektronenmangel umgesetzt werden,<sup>[14]</sup> wohingegen ein Elektronentransfer von TDAE auf nichtaktivierte Alkyl- und Arylhalogenide sowie Chloralkylene bisher nicht beobachtet werden konnte.

### 1.2.3 Tetraazafulvalene



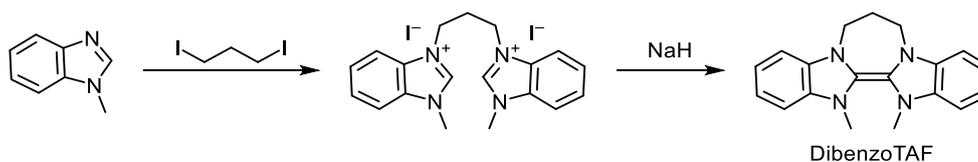
Schema 1-7: Zweifache Oxidation von TAF.

Die Tetraazafulvalene sind die Aza-Analoga der Tetrathiafulvalene und kombinieren die zuvor diskutierte Donorfähigkeit von Stickstoffatomen mit der bereits bei TTF beobachteten aromatischen Stabilisierung des Radikalkations. Ein gut untersuchter Vertreter ist das von Taton und Chen elektrochemisch synthetisierte doppelt verbrückte Tetraazafulvalen (im Folgenden als das Tetraazafulvalen, „TAF“ bezeichnet).<sup>[68]</sup> Wie Ames *et al.* zeigen konnten, ist TAF ein Zwei-Elektronendonator (siehe Schema 1-7) mit zwei Ein-Elektronen-Übergängen bei  $E_{1/2} = -1.37$  und  $-1.18$  V (gegen SCE).<sup>[14,69,70]</sup>



Schema 1-8: Carben-Dimer-Gleichgewicht nach Wanzlick.

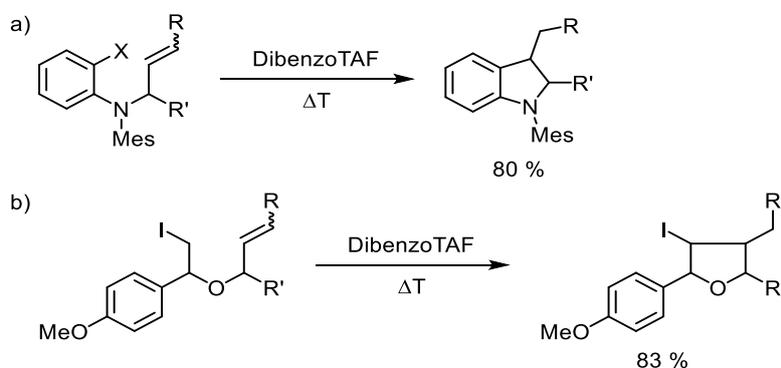
Während TAF eine bei Raumtemperatur stabile Verbindung darstellt, zerfallen andere imidazocarbenbasierte Tetraazafulvalene in der Regel gemäß dem Wanzlick-Gleichgewicht (siehe Schema 1-8) zu mesomeriestabilisierten Carbenen.<sup>[71-73]</sup> So konnten Taton und Chen in ihrer detaillierten Studie zeigen, dass beispielsweise die analogen unverbrückten oder auch länger verbrückten TAF-Derivate bei Raumtemperatur nicht stabil sind.<sup>[68]</sup> Eine weitere Ausnahme stellen die bei Raumtemperatur stabilen Dibenzo-Tetraazafulvalene, wie das in Schema 1-9 gezeigte DibenzoTAF, dar. Dieses konnte von Murphy *et al.* in einer vergleichsweise einfachen Synthese durch Deprotonierung des stabilen  $N,N'$ -verbrückten Benzimidazoliumsalzes dargestellt werden, welches wiederum aus  $N$ -Methylbenzimidazol mit 1,3-Diodopropan zugänglich ist (siehe Schema 1-9).<sup>[74]</sup>



Schema 1-9: Darstellung von DibenzoTAF.

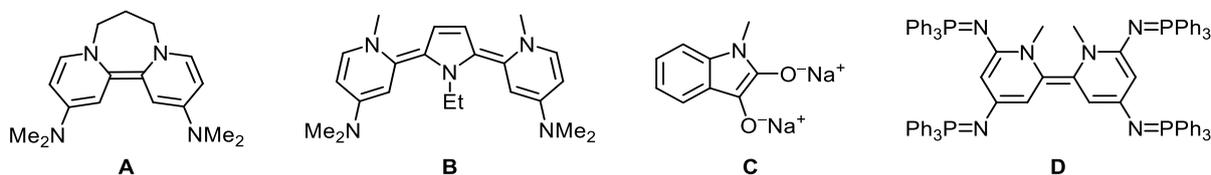
In CV-Messungen zeigt DibenzoTAF zwei Ein-Elektronen-Oxidationen bei  $E_{1/2} = -0.82$  und  $-0.76$  V (gegen SCE).<sup>[14,69]</sup> Genau wie TAF wurde auch DibenzoTAF von Murphy *et al.* als organischer

„Super-Elektronendonor“ bezeichnet.<sup>[70,74,75]</sup> Trotz seiner im Vergleich zu TAF höheren Oxidationspotentiale, ist DibenzoTAF in der Lage nichtaktivierte Aryl- und Alkylhalogenide zu den entsprechenden Aryl- bzw. Alkylradikalen zu reduzieren.<sup>[74]</sup>



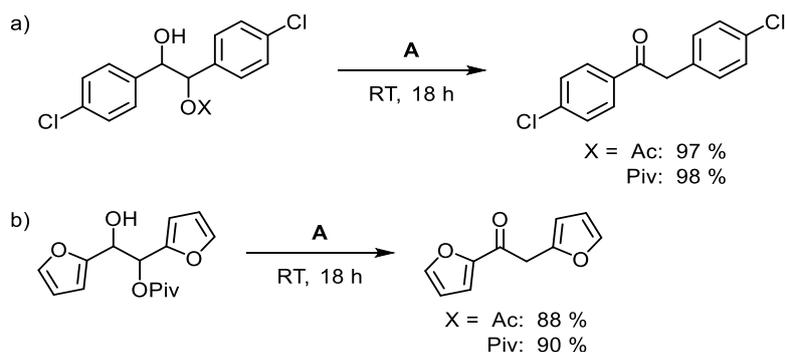
Schema 1-10: Reduktion von a) Aryl- und b) Alkylhalogeniden mit DibenzoTAF (Mes = Mesityl).<sup>[74]</sup>

Durch anschließende Zyklisierung konnten sowohl Dihydroindole als auch Tetrahydrofurane in guten Ausbeuten dargestellt werden (siehe Schema 1-10).<sup>[74]</sup> Dass die Reaktion tatsächlich über einen Ein-Elektronen-Transfers (SET; *single-electron transfer*) und nicht über ein Arylanion verläuft, konnte durch Konkurrenzreaktionen zwischen dem Radikal und dem denkbaren Carbanion gezeigt werden.<sup>[75]</sup> Aufgrund der synthetischen Probleme, wie der Bildung von Makrozyklen,<sup>[76]</sup> wurden neben Tetraazafulvalenen auch Bispyridinylidene, wie der in Schema 1-11 gezeigte auf 4-Dimethylaminopyridin basierende Elektronendonor **A** untersucht.<sup>[70]</sup>

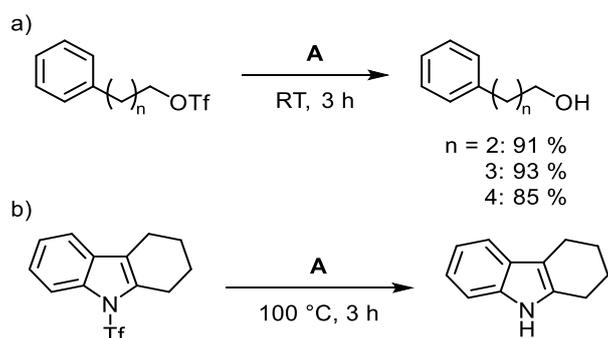


Schema 1-11: Beispiele für weitere heterozyklische Elektronendonoren.

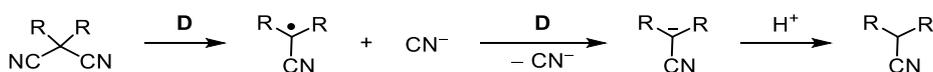
Dieser lilafarbene Feststoff zeigt einen zwei-Elektronen-Übergang mit ähnlichem Potential wie TAF bei  $E_{1/2} = -1.24$  V gegen SCE.<sup>[14,15,70]</sup> Von Cutulic *et al.* konnte Verbindung **A** zur Aktivierung von C–O-Bindungen in Acyloin-Derivaten wie Benzoin oder benzoinähnlichen Furanen verwendet werden (siehe Schema 1-12).<sup>[77]</sup> Ebenso konnten von Jolly *et al.* mit **A** aliphatische Triflate sowie Aryltriflate durch S–O-Bindungsöffnung bei Raumtemperatur in die entsprechenden Alkohole und Phenole überführt werden.<sup>[78]</sup> Bei höherer Temperatur (100 °C) konnten sogar Triflamide in vergleichsweise moderaten Ausbeuten durch **A** reduziert werden (siehe Schema 1-13).<sup>[78]</sup> Der ebenfalls in Schema 1-11 gezeigte Elektronendonor **B** konnte 2013 von Farwaha *et al.* in einer fünfstufigen Synthese dargestellt werden.<sup>[79]</sup> Dieser ungewöhnliche, trizyklische Elektronendonor zeigte ein, zur damaligen Zeit, Rekordpotential von  $E_{1/2} = -1.50$  V gegen SCE und konnte erfolgreich zur reduktiven Spaltung von Arylsulfonamiden eingesetzt werden.<sup>[79]</sup>


 Schema 1-12: Aktivierung von C–O-Bindungen in Acyloin-Derivaten durch **A** (Ac = Acyl und Piv = Pivaloyl).<sup>[77]</sup>

Ebenfalls im Jahr 2013 wurde von Sword *et al.* eine neue Klasse von Elektronendonoren auf Basis von *N*-Methylisatin vorgestellt. Der aktive Donor **C** (siehe Schema 1-11) konnte dabei aus der Reaktion von *N*-Methylisatin mit Natriumamalgam erhalten werden und zeigte in den CV-Messungen zwei quasireversible Ein-Elektronen-Oxidationen bei  $E_{1/2} = -1.9$  und  $-0.9$  V (gegen Ag/AgCl).<sup>[80]</sup> Obwohl dieser Donor im Zuge der zweifachen Elektronenabgabe Aromatizität verliert, konnten Sword *et al.* mit Hilfe von **C** neben Aryliodiden, auch Sulfone, Sulfonamide und Weinreb-Amide reduzieren.<sup>[80]</sup>

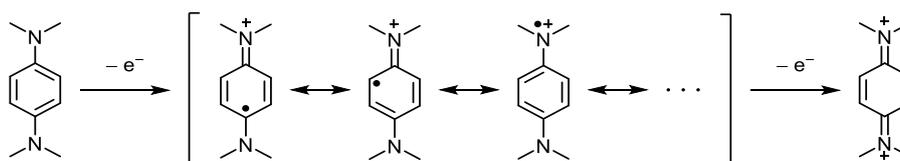

 Schema 1-13: Aktivierung von S–O-Bindungen in Triflaten bzw. S–N-Bindungen in Triflamiden durch **A** (Tf = Triflyl).<sup>[78]</sup>

Mit der Synthese des Tetra(iminophosphorano)-substituierten Bispyridinylidens **D** konnte 2015 die Reihe der „Super-Elektronendonoren“ von Hanson *et al.* erweitert werden (siehe Schema 1-11).<sup>[81]</sup> Dieser außergewöhnliche Donor besitzt ein Halbwertspotential von  $E_{1/2} = -1.70$  V für die Abgabe von zwei Elektronen. Durch seine enorme Reduktionsstärke ist **D** bisher der einzige organische Elektronendonor mit der Fähigkeit *N,N'*-Dialkylarensulfonamide, Arylhalogene und Malonsäuredinitrile (siehe Schema 1-14) ohne Anregung durch Licht zu reduzieren.<sup>[81]</sup>


 Schema 1-14: Reduktion von Malonsäuredinitrilen durch **D**.

### 1.2.4 Dimethylamino-substituierte Benzole

Die redoxaktive Verbindungsklasse der amino-substituierten Aromaten zählt zu den bereits früh untersuchten neutralen organischen Elektronendonoren. Von besonderem Interesse ist hierbei das leicht oxidierbare Bis(dimethylamino)benzol (2-DMAB),<sup>i</sup> welches 1879 von Wurster untersucht und zum Nachweis von Holzschliff<sup>ii</sup> in der Papieranalyse verwendet wurde.<sup>[82-84]</sup> Nach Oxidation bildet es intensiv blau gefärbte Lösungen, welche als „Wurster-Blau“ bekannt wurden. Noch heute ist es Gegenstand der Forschung und wird als Redoxindikator, z. B. zum Nachweis der Cytochrom-*c*-Oxidase, eingesetzt.<sup>[85,86]</sup>



Schema 1-15: Oxidation von Bis(dimethylamino)benzol (2-DMAB) zum blauvioletteten Semichinondiimin-Radikalkation und zum farblosen Chinondiimin-Dikation in zwei Ein-Elektronen-Schritten.

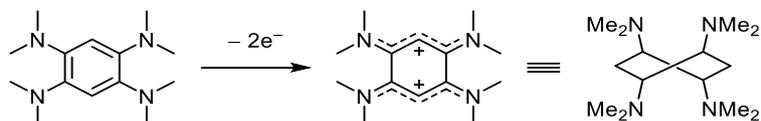
Erst in den 1930er Jahren konnte von Michaelis *et al.* gezeigt werden, dass die intensive Farbigkeit auf das organische Semichinondiimin-Radikalkation, welches aufgrund seiner Mesomeriestabilisierung (siehe Schema 1-15) eine außergewöhnlich hohe Lebensdauer besitzt, zurückzuführen ist.<sup>[87,88]</sup> Es entsteht durch reversible Ein-Elektronen-Oxidation bei  $E_{1/2} = -0.28$  V (konvertiert<sup>[13]</sup> gegen Fc/Fc<sup>+</sup>),<sup>[89,90]</sup> während durch die ebenfalls reversible Abgabe eines weiteren Elektrons bei  $E_{1/2} = +0.31$  V das farblose Chinondiimin-Dikation gebildet wird.<sup>[90]</sup> Ohne Stabilisierung durch Zugabe von Oxidationsmitteln wie AgBF<sub>4</sub> ist das Dikation in Lösung nur begrenzt stabil und synproportioniert bei Anwesenheit von neutralem 2-DMAB zum Radikalmonokation.<sup>[91]</sup>

Aufbauend auf 2-DMAB wurde von Elbl *et al.* die Redoxaktivität von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol (4-DMAB) untersucht.<sup>[92]</sup> Hierbei wurde in den CV-Messungen eine unter den verwendeten Bedingungen nicht trennbare Zwei-Elektronen-Abgabe beobachtet.<sup>[92]</sup> Eine solche „Potentialkompression“ kann immer dann beobachtet werden, wenn eine geringe Potentialdifferenz  $\Delta E$  zwischen der ersten und der zweiten Ein-Elektronen-Abgabe vorliegt.<sup>[93]</sup> Häufig liegt der Grund für die erleichterte Abgabe des zweiten Elektrons in der strukturellen Änderung des Moleküls, welche durch die Abgabe des ersten Elektrons verursacht wird.<sup>[93]</sup> In manchen Fällen kann dabei die Abgabe des zweiten Elektrons gegenüber dem ersten sogar erleichtert sein, wodurch mit  $\Delta E \leq 0$  eine sogenannte „Potentialinversion“ vorliegt.<sup>[93]</sup> Unter diesen Umständen ist das entstehende Radikalkation nicht stabil und disproportioniert, sodass die Abgabe beider Elektronen in einem konzertierten Schritt beobachtet wird.<sup>[93]</sup> Adams *et al.* konnten zeigen, dass

<sup>i</sup> Besser bekannt als *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (TMPD).

<sup>ii</sup> Holzschliff ist ein Rohstoff der Papierindustrie mit einem, im Gegensatz zu Zellstoff, hohen Ligninanteil, welcher durch Redoxindikatoren nachgewiesen werden kann.

eine Potentialkompression bzw. -inversion auch durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel bzw. Leitsalze verursacht werden kann. Für 4-DMAB konnten in Dichlormethan durch die Verwendung des Leitsalzes  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  zwei Ein-Elektronen-Prozesse bei  $E_{1/2} = -0.33$  und  $-0.23$  V (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )<sup>[13]</sup> beobachtet werden.<sup>[94]</sup>



Schema 1-16: Oxidation von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol (4-DMAB) zu 4-DMAB<sup>2+</sup>.

Von Elbl *et al.* konnte das Dikation auch auf chemischem Wege dargestellt und kristallisiert werden.<sup>[92]</sup> Hierbei zeigte sich, dass dieses eine weitgehend spannungsfreie Twist-Konformation einnimmt (siehe Schema 1-16), in welcher die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem konjugierten System wechselwirken können. Darüber hinaus sind die  $\text{C}(\text{NMe}_2)\text{-C}(\text{NMe}_2)$ -Bindungen zu  $1.53 \text{ \AA}$  verlängert und entsprechen somit nahezu Einfachbindungen, wohingegen die restlichen  $\text{C-C}$ -Bindungslängen zwischen denen von typischen Einfach- und Zweifachbindungen liegen. Konsequenterweise beschreiben Elbl *et al.* das vorliegende System als zwei „mesomere  $\pi$ -Elektronensysteme, die vinylogenen Amidinium-Einheiten entsprechen“.<sup>[92]</sup>

Nach der Einführung zweier weiterer Dimethylaminogruppen wäre eigentlich ein weiter sinkendes Redoxpotential zu erwarten. Allerdings besitzt Hexakis(dimethylamino)benzol (6-DMAB) mit  $E_{1/2} = -0.37$  V ein ähnlich hohes Zwei-Elektronen-Redoxpotential<sup>iii</sup> wie 4-DMAB, wobei auch hier eine Potentialinversion beobachtet werden konnte.<sup>[95]</sup> Wie die von Chance *et al.* erhaltene Kristallstruktur von  $6\text{-DMAB}(\text{I}_3)_2$  zeigt, ähneln die strukturellen Parameter denen von 4-DMAB<sup>2+</sup>.<sup>[96]</sup> Auch hier liegt der  $\text{C}_6$ -Ring, wie in 4-DMAB<sup>2+</sup> (siehe Schema 1-16), in einer Twist-Konformation vor, während die  $\text{C-C}$ -Bindungslängen zwischen den amino-substituierten Kohlenstoffatomen mit  $1.57 \text{ \AA}$  etwas länger sind als bei 4-DMAB<sup>2+</sup>.<sup>[96]</sup> Eine mögliche Erklärung für das unerwartet hohe Redoxpotential von 6-DMAB stellt der überfüllte sterische Anspruch der sechs Dimethylaminogruppen dar, welcher die Stabilisierung des Dikations durch Konjugation der Stickstoffatome verhindert.<sup>[96-98]</sup> Bei  $+0.33$  und  $+0.58$  V finden die (nicht vollständig reversiblen) Weiteroxidationen von 6-DMAB zum Tri- bzw. Tetrakation statt, welche direkt in bisher unbekanntem Folgereaktionen weiter reagieren.<sup>[95,99]</sup> Darüber hinaus kann 6-DMAB bei Potentialen ab etwa  $1.5$  V zu noch höher geladenen Spezies oxidiert werden.<sup>[99]</sup> Für das in Schema 1-17 gezeigte 6-DMAB-Derivat Hexaazaoctadecahydrocoronen (HOC)<sup>[100,101]</sup> ändert sich das Redoxverhalten erheblich. Im Unterschied zu 6-DMAB können hier vier getrennte Ein-Elektronen-Übergänge bei  $E_{1/2} = -0.84$  V,  $-0.34$ ,  $+0.12$  und  $+0.52$  V (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )<sup>[13]</sup> beobachtet

<sup>iii</sup> Während Johnson eine irreversible elektrochemische Oxidation beobachtete,<sup>[98]</sup> stellten Speiser *et al.* einen langsamen elektrochemisch quasireversiblen Zwei-Elektronen-Prozess und eine chemisch reversible Oxidation zum Dikation fest.<sup>[95]</sup>

werden.<sup>[102,103]</sup> Neben der neutralen Verbindung konnten auch die vier anderen Oxidationsstufen 1+, 2+, 3+ und 4+ strukturell charakterisiert werden.<sup>[102-104]</sup> Bedingt durch die Einbettung der Aminogruppen in ein rigides System führt die Oxidation von HOC nicht zu einer Twist-Konformation des C<sub>6</sub>-Rings.

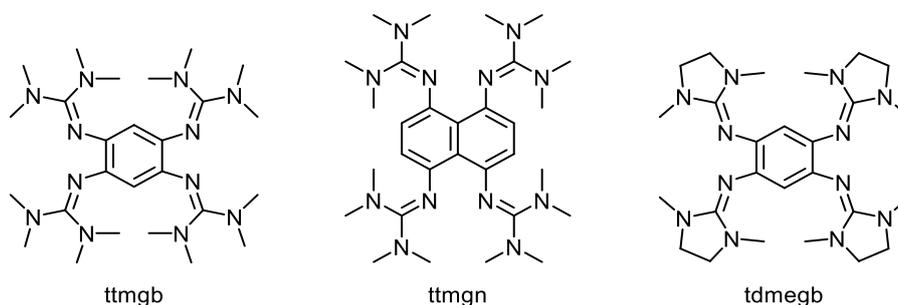


Schema 1-17: Hexakis(dimethylamino)benzol (6-DMAB) und Hexaazaoctadecahydrocoronen (HOC).

Die im Vergleich zu 4- und 6-DMAB<sup>2+</sup> geringere Strukturverzerrung des HOC<sup>2+</sup>-Dikations führt offensichtlich dazu, dass keine strukturelle Stabilisierung eintreten kann, wodurch keine Potentialinversion sondern eine normal geordnete Potentialabfolge beobachtet wird. Trotz allem kommt es auch hier zu einer Änderung der zentralen Bindungen. Diese sind nach der Oxidation zum Dikation nicht mehr gleich lang, sondern bilden, ähnlich wie in 4- und 6-DMAB<sup>2+</sup>, zwei C<sub>3</sub>-Einheiten mit kürzeren Bindungen, welche durch C-C-Einfachbindungen verknüpft sind.

### 1.3 Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA)

In der Arbeitsgruppe Himmel wurde 2008 mit der Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (im Folgenden „ttmgb“ genannt) der erste Vertreter der Substanzklasse der **guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA)** dargestellt (siehe Schema 1-18).<sup>[18]</sup> Diese bestehen aus stark elektronenschiebenden Guanidinosubstituenten, welche über ihr Iminostickstoffatom an ein, als Elektronenreservoir dienendes, aromatisches Grundgerüst gebunden sind.<sup>[17,19]</sup>

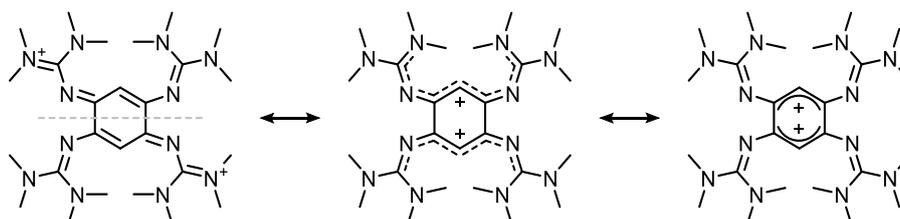


Schema 1-18: Drei ausgewählte GFA-Vertreter: 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb),<sup>[20]</sup> 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn)<sup>[21]</sup> und 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)benzol (tdmegb).<sup>[22]</sup>

Aufgrund ihres zu aminobasierten Benzolen ähnlichen Redoxverhaltens sowie der starken Lewis-Basizität der Guanidinogruppen sind GFA ausgezeichnete redoxaktive Chelatliganden, welche

selbst in ihrer kationischen Form<sup>iv</sup> beständige Ligand-Metall-Bindungen ausbilden können (siehe Kapitel 1.3.4).<sup>[24-26]</sup> Durch Untersuchungen der Ladungsdichte am mononuklearen Modelkomplex aus 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol und NiCl<sub>2</sub> konnte gezeigt werden, dass sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungsanteile vorhanden sind, wodurch sehr starke Ligand-Metall-Bindungen ausgebildet werden.<sup>[105]</sup> Darüber hinaus sind GFA nicht nur starke Lewis- sondern auch starke Brønsted-Basen (siehe Kapitel 1.3.1), was z. B. durch die Deprotonierung C-H-azider Verbindungen wie CH<sub>3</sub>CN oder Acetylen gezeigt werden konnte.<sup>[22,106]</sup>

Zudem besitzen GFA aufgrund der, zur Stabilisierung positiver Ladungen befähigten, Guanidino-gruppen (siehe Kapitel 1.3.1) negativere Oxidationspotentiale als die zuvor gezeigten aminobasierten Benzole, was GFA zu starken organischen Elektronendonoren macht.<sup>[17]</sup> In CV-Messungen weist ttmgb in Acetonitril einen Zwei-Elektronen-Übergang bei  $E_{1/2} = -0.76$  V (gegen Fc/Fc<sup>+</sup>) auf und ist somit in der Tat ein viel stärkeres Reduktionsmittel als das analoge 4-DMAB.<sup>[18,94]</sup> Aufgrund der Potentialinversion lassen sich die meisten GFA nur in Zwei-Elektronen-Schritten oxidieren. Durch die möglichen mesomeren Strukturen (siehe Schema 1-19) können GFA in der Regel als zwei über C-C-Einfachbindungen verknüpfte Bisguanidinoallyl-Einheiten beschrieben werden.



Schema 1-19: Drei der möglichen mesomeren Grenzstrukturen zur Beschreibung des Dikations ttmgb<sup>2+</sup>.

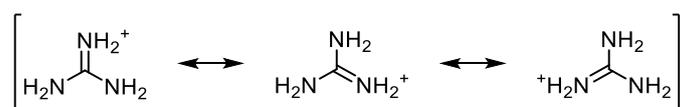
In einigen Fällen kann bei höheren Potentialen ein weiterer reversibler Ein-Elektronen-Übergang beobachtet werden, welcher vermutlich dem Übergang zum Trikation entspricht. Allerdings konnte bisher die chemische Darstellung eines GFA<sup>3+</sup>-Kations nicht realisiert werden. Anders als in den analogen Dimethylamino-Benzolen liegt in ttmgb<sup>2+</sup> der C<sub>6</sub>-Ring nicht in einer Twist-Konformation, sondern weiterhin planar vor,<sup>[18,92]</sup> was durch die geringere sterische Hinderung der Guanidinosubstituenten am Aromaten erklärt werden kann. Im Gegensatz zu Aminen besitzt das sp<sup>2</sup>-hybridisierte Iminostickstoffatom der Guanidinogruppen neben dem aromatischen Kohlenstoffatom nur einen weiteren Bindungspartner, wodurch zusätzlich zur freien Drehbarkeit der C-N-Bindung die Ladungsdelokalisation über das ganze Molekül erfolgt.

<sup>iv</sup> Mit der Verringerung der Lewis-Basizität durch Oxidation geht in der Regel eine deutliche Abnahme der Ligand-Metall-Bindungsstärke einher, wodurch die Koordination kationischer Liganden eher untypisch ist.

### 1.3.1 Guanidin

Guanidin, welches sich sowohl als Amidin der instabilen Carbamidsäure, als auch als Iminoderivat des Harnstoffs beschreiben lässt,<sup>[107]</sup> stellt eine wichtige Struktureinheit in der Natur dar.<sup>[108-110]</sup> So konnte Guanidin erstmals 1861 von Strecker durch oxidativen Abbau der Nukleinbase Guanin synthetisiert werden.<sup>[111]</sup> Neben Guanin, Kreatinin und Purin, sind eine Vielzahl weiterer biologisch und pharmakologisch aktiver Naturstoffe mit Guanidineinheiten bekannt.<sup>[108-110]</sup> Neben ihrer Bedeutung in der medizinischen Chemie,<sup>[112-114]</sup> finden Guanidinderivate auch als ionische Flüssigkeiten,<sup>[115]</sup> wirkungsvolle Süßstoffe (z. B. Lugduname),<sup>[116]</sup> Biozide,<sup>[117]</sup> Insektizide,<sup>[118]</sup> Sprengstoffe<sup>[119,120]</sup> oder als Katalysatoren (z. B. zur Umesterung von pflanzlichen Ölen)<sup>[121]</sup> Verwendung. Darüber hinaus sind Guanidine aufgrund ihrer sterischen und elektronischen Flexibilität sowie ihrer starken Elektronendonoreigenschaften attraktive Liganden, wobei die Koordination fast ausschließlich über das Iminostickstoffatom erfolgt.<sup>[122-129]</sup> Die ersten Übergangsmetallkomplexe von neutralem Tetramethylguanidin mit einer Reihe zweiwertiger Metalle (Co<sup>II</sup>, Cr<sup>III</sup>, Cu<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> und Zn<sup>II</sup>) wurden 1965 von Longhi und Drago dargestellt.<sup>[130]</sup> Mit der zunehmenden Bedeutung von Metallkomplexen in homogenkatalysierten Reaktionen, werden in letzter Zeit auch Guanidin-Metall-Komplexe vermehrt als Katalysatoren eingesetzt.<sup>[125,131-139]</sup>

Obwohl die Kristallstruktur des Guanidiniumkations bereits in den 1930er Jahren aufgeklärt wurde, konnten Strukturdaten von Guanidin-Addukten des neutralen Guanidins erst 2007 erhalten werden.<sup>[140]</sup> Die Struktur des freien Guanidinmoleküls konnte jedoch erst im Jahre 2009 vollständig aufgeklärt werden.<sup>[141]</sup> Neben den, von Alder *et al.* beschriebenen, Protonenschwämmen<sup>[142-145]</sup> zählt Guanidin mit einem  $pK_B$ -Wert von 0.4 zu den stärksten neutralen organischen Basen.<sup>[146]</sup>



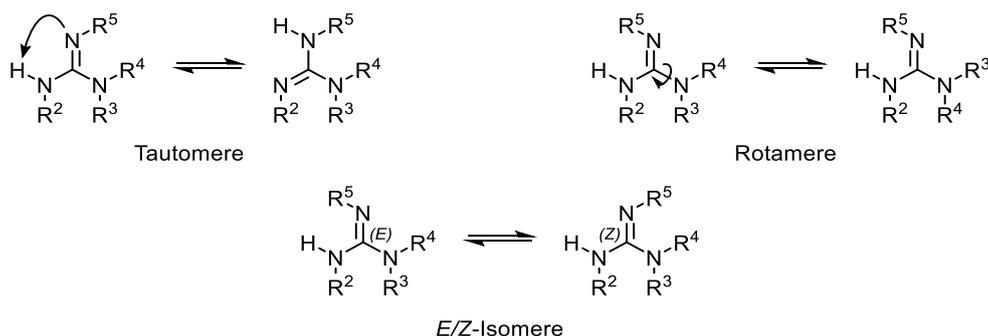
Schema 1-20: Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations.

Diese extrem hohe Brønsted-Basizität ist mit der von Alkalihydroxiden vergleichbar und begründet sich in der Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations (siehe Schema 1-20).<sup>[147]</sup> Wie durch dessen Kristallstruktur bestätigt werden konnte, sind hierbei alle drei C–N-Bindungen gleich lang,<sup>[148-150]</sup> wodurch ein Y-förmiges delokalisiertes  $\pi$ -System entsteht, in dessen Zusammenhang schon oft die sogenannte Y-Aromatizität diskutiert wurde.<sup>[151-153]</sup> Durch starke Basen ist auch die Deprotonierung von Guanidinen möglich. Die hierdurch erhaltenen einfach negativ geladenen Guanidinate sind im Vergleich zu analogen Amidinaten wesentlich basischer

und somit stärkere Donoren, wodurch viele Metalle auch in höheren Oxidationsstufen stabilisiert werden können.<sup>[125,147]</sup>

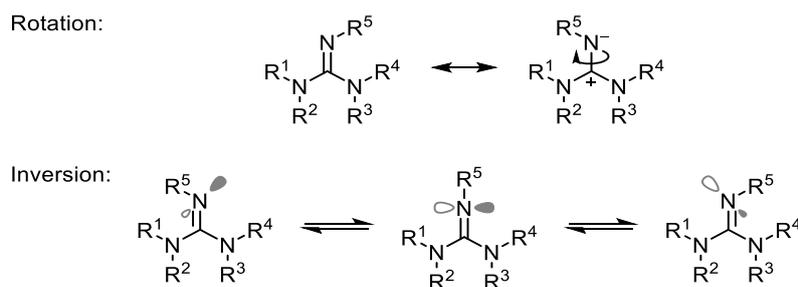
### Isomerie

Von azyklischen Guanidinen existieren je nach Art, Position und räumlicher Anordnung der Substituenten mehrere Isomere (siehe Schema 1-21). Neben Tautomeren, welche durch Wanderung eines Protons zwischen den Amino- und Iminostickstoffatomen entstehen, existieren auch Rotamere, bezüglich der C-N-Einfachbindungen sowie E/Z-Isomere aufgrund der C=N-Doppelbindung.



Schema 1-21: Verschiedene Isomeriearten azyklischer Guanidine.

Die intramolekulare *syn-anti*-Isomerisierung von Iminen des Typs RN=CR'R'', welche prinzipiell sowohl durch eine Inversion am Iminostickstoffatom als auch durch eine Rotation um die polarisierte C=N-Doppelbindung erfolgen kann (siehe Schema 1-22), konnte 1970 durch Kessler und Leibfritz nachgewiesen werden.<sup>[154]</sup>



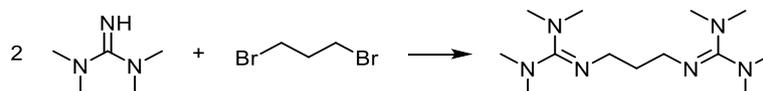
Schema 1-22: Mechanismen der *syn-anti*-Isomerisierung von Guanidinen.

Während der C-N-R<sup>5</sup>-Bindungswinkel durch die Inversion einen Wert von 180° annimmt, ändert sich die Hybridisierung des Stickstoffatoms von sp<sup>2</sup> zu sp und wieder zurück zu sp<sup>2</sup>, wodurch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zwischenzeitlich reinen p-Charakter besitzt. Demgegenüber findet während der Rotation des Substituenten R<sup>5</sup> um die C-N-Bindungsachse keine Änderung der Hybridisierung des Stickstoffatoms statt. Kessler und Leibfritz konnten, durch die temperatur- und substituiermusterabhängige Aufspaltung der CH<sub>3</sub>-Signale bei NMR-spektroskopischen Messungen, eine Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit vom

Elektronenzug des Substituenten R<sup>5</sup> beobachten.<sup>[154]</sup> So führt ein zunehmend elektronenziehender Rest R<sup>5</sup> und die damit verbundene stärkere Konjugation mit der C=N-Doppelbindung zu einer geringeren Aktivierungsbarriere für beide Mechanismen der *syn-anti*-Isomerisierung. Während für R<sup>5</sup> = Acyl nur ein <sup>1</sup>H-Signal der Methylprotonen zu sehen ist, findet für R<sup>5</sup> = Alkyl bereits bei Raumtemperatur eine Aufspaltung dieser Signale statt.<sup>[154]</sup> Während Kessler und Leibfritz den Inversionsmechanismus aufgrund sterischer Effekte als gesichert ansahen, schlossen sie dennoch eine Beteiligung der Rotation bei zunehmend elektronenziehendem Rest R<sup>5</sup> und elektronenschiebenden Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> nicht aus.<sup>[154]</sup>

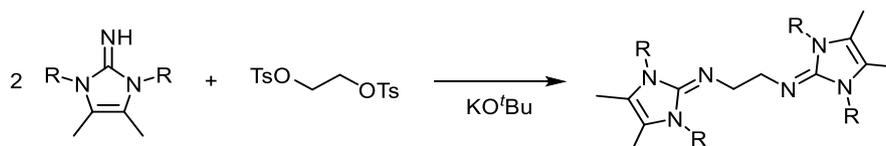
### 1.3.2 Synthese *N*-substituierter Guanidine

Die klassischen Darstellungsmethoden von Guanidinen<sup>[155]</sup> beruhen entweder auf der Funktionalisierung bereits vorhandener Guanidineinheiten (z. B. durch Alkylierung oder Arylierung) oder auf der Reaktion eines Amins mit sogenannten Guanylierungsreagenzien.<sup>[156]</sup> So lassen sich etwa pentasubstituierte Guanidine aus der Umsetzung von tetrasubstituierten Guanidinen mit Alkyl- bzw. Arylchlorid erhalten.<sup>[154,157]</sup> Die hierbei oft beobachteten Nebenreaktionen wie Eliminierungen oder unerwünschte Mehrfachsubstitutionen können dabei mit Hilfe geeigneter Schutzgruppen verhindert werden.<sup>[158]</sup> Ebenso können Bisguanidine, durch den Einsatz von  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen, erhalten werden (siehe Schema 1-23).<sup>[159]</sup> Wie die Arbeit von Köhn *et al.* aus dem Jahr 2004 zeigt, ist auch die Synthese von chiralen Guanidinen möglich.<sup>[160]</sup>



Schema 1-23: Synthese von 1,3-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)propan durch Alkylierung von 1,3-Dibrompropan.

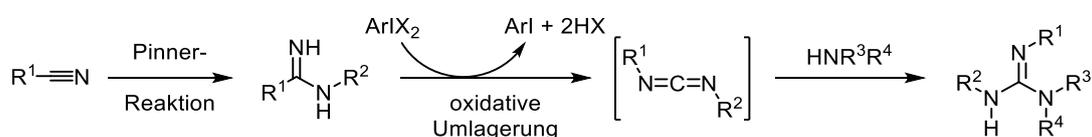
Die Alkylierung bzw. Arylierung kann außer durch Halogenide auch mit Tosylaten erfolgen, welche aus den entsprechenden Alkoholen durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid relativ einfach zugänglich sind (siehe Schema 1-24).<sup>[161,162]</sup> Ebenso konnte die Reaktion von Bromcyan mit primären und sekundären Aminen zur Synthese azyklischer und zyklischer Guanidinsysteme eingesetzt werden.<sup>[163]</sup>



Schema 1-24: Alkylierung von 1,2-Ethylenditosylat zu einem 1,2-Bis(imidazolin-2-imino)ethan-Derivat.

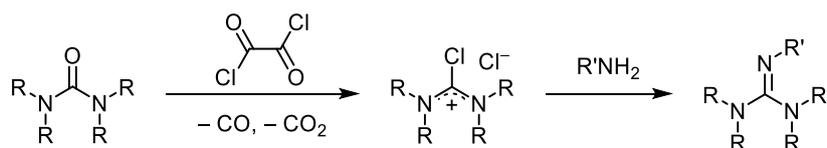
Neben gängigen Guanylierungsreagenzien wie (Thio-)harnstoffen, Isothioharnstoffen, Cyanamiden oder Aminoiminomethansulfonsäuren,<sup>[156]</sup> konnten 1998 auch *N*-Triflylguanidine,<sup>[164]</sup> sowie kürzlich von Baeten *et al.* Amidine als Guanylierungsmittel eingesetzt

werden.<sup>[165]</sup> Durch die Verwendung eines hypervalenten Iod-Reagenzes konnten die, durch die Pinner-Reaktion relativ einfach zugänglichen, Amidine zu Carbodiimiden umgesetzt werden, welche mit Aminen direkt zu den gewünschten Guanidinen weiterreagieren (siehe Schema 1-25).



Schema 1-25: Oxidative Umlagerung eines Amidins zum Carbodiimid gefolgt von der Reaktion mit einem Amin.

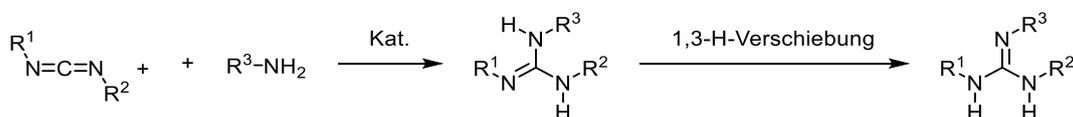
Trotz allem basieren die meisten Guanidinsynthesen nach wie vor auf der Umsetzung von Aminen mit Thioharnstoffen bzw. den ebenfalls leicht zugänglichen Isothioharnstoffen.<sup>[156,166]</sup> Diese Synthesen benötigen oft eine initiale Aktivierung der Harnstoffkomponente und gehen auf die 1884 von Rathke durchgeführte Umsetzung tetrasubstituierter Thioharnstoffe mit Methyljodid zu *S*-Methylthiuroniumsalzen zurück.<sup>[167]</sup> Diese konnten anschließend, unter Abspaltung von Methanthiol, mit Aminen zu Guanidinen umgesetzt werden. Demgegenüber lassen sich mit der von Bredereck *et al.* beschriebenen Umsetzung von, mittels Phosphoroxylchlorid aktivierten, Harnstoffderivaten mit Aminen auch sterisch anspruchsvollere Guanidine synthetisieren.<sup>[168,169]</sup> Eine weitere Methode zur Aktivierung der Harnstoffderivate mittels Phosgen oder Oxalylchlorid wurde in den 1960er Jahren von Eilingsfeld *et al.* beschrieben (siehe Schema 1-26).<sup>[170,171]</sup> Bei dieser Methode entstehen isolierbare Chloroformamidiniumchloride, welche auch als Vilsmeier-analoge Salze (oder Reagenzien) bezeichnet werden können.<sup>[172]</sup> Durch Zugabe einer Hilfsbase wie Triethylamin kann hierbei die Ausbeute oft beachtlich gesteigert werden, da das entstehende HCl abgefangen und somit die Protonierung des eingesetztenamins verhindert werden kann.<sup>[173]</sup>



Schema 1-26: Aktivierung von (Thio-)harnstoffen am Beispiel von Oxalylchlorid sowie die anschließende Umsetzung mit einem Amin.

Basierend auf der Aktivierung von Harnstoffderivaten und in Anlehnung an die Synthese von 2,2'-*o*-Phenylen-bis(1,3-dimethylguanidin)<sup>[174]</sup> wurde von Himmel *et al.* 2008 die Darstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (tmgb) veröffentlicht,<sup>[18]</sup> welche die Basis zur Darstellung pentasubstituierter guanidinofunktionalisierter Aromaten (GFA) darstellt. Im Vergleich zur ursprüngliche Synthese, erfolgt die Zugabe der Hilfsbase Triethylamin mittlerweile erst nach der Zugabe von Amin- und Formamidinium-Komponente, da so die zu einem Zyklisierungsprodukt führende Nebenreaktion besser unterdrückt werden kann.<sup>[175,176]</sup> Trisubstituierte Guanidine (und somit auch die davon abgeleiteten GFA) lassen sich nicht durch die Aktivierung entsprechender Harnstoff-Derivate darstellen, da hierbei eine Reaktion der

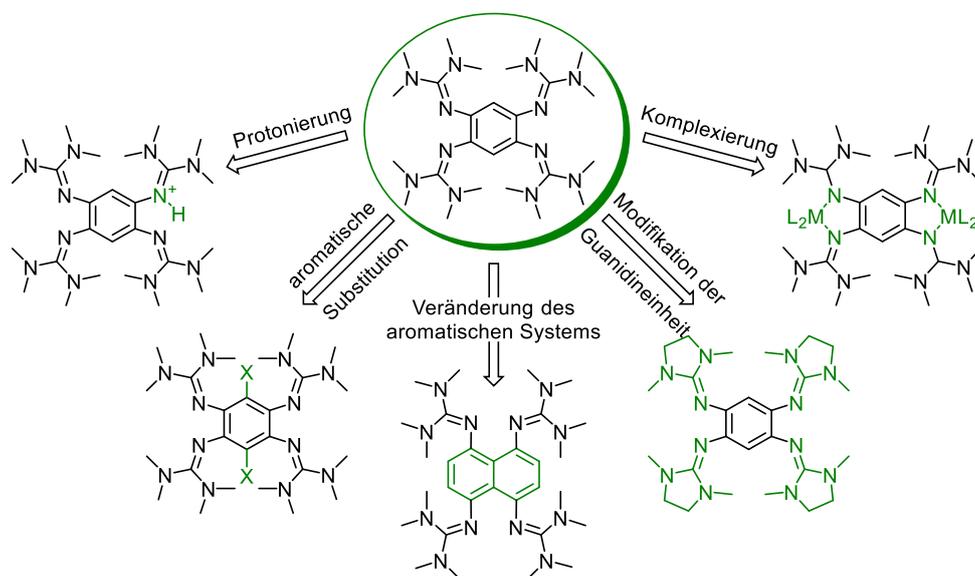
Aktivierungsreagenzien mit den sekundären Aminfunktionen zu Carbamoylchlorid bzw. Parabansäure eintreten würde.<sup>[177,178]</sup> Die Methode der Wahl zur Synthese von GFA-Verbindungen mit dialkylierten Guanidinosubstituenten besteht daher in der übergangsmetallkatalysierten Reaktion primärer Amine mit Carbodiimiden (siehe Schema 1-27).<sup>[179-181]</sup>



Schema 1-27: Katalytische Umsetzung von primären Aminen mit Carbodiimiden.

Diese bietet im Gegensatz zu den klassischen Synthesemethoden einen atomeffizienten Weg zu *N*-substituierten Guanidinen. Obwohl einige Amine direkt mit Carbodiimiden reagieren,<sup>[182]</sup> benötigen die meisten aliphatischen Amine drastische Reaktionsbedingungen, während aromatische, weniger nukleophile Amine nur katalytisch umgesetzt werden können.<sup>[183,184]</sup> So konnten etwa einige aromatische Amine, unter Anwesenheit von Tetrabutylammoniumfluorid, mit Carbodiimiden zu *N,N,N'*-Triarylguanidinen umgesetzt werden.<sup>[185]</sup> Seit den wegbereitenden Arbeiten von der Gruppe um Richeson,<sup>[186]</sup> wurden vielfältige katalytische Guanidinsynthesen ausgearbeitet.<sup>[158,183,187-189]</sup> Die Metallkatalyse mit Kupplungspartner wie Amidinen oder Guanidinen gilt dabei generell als schwierig, da die funktionellen Gruppen in der Regel starke koordinative Bindungen mit den Übergangsmetallen eingehen.<sup>[187]</sup> Neben  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ,<sup>[190]</sup> welches viele Funktionalitäten toleriert und relativ unempfindlich gegen Sauerstoff ist, haben sich unter anderem auch  $\text{ZnEt}_2$ ,<sup>[191]</sup>  $\text{MgBu}_2$ ,<sup>[191]</sup>  $n\text{BuLi}$ ,<sup>[191]</sup>  $\text{AlMe}_3$ ,<sup>[192]</sup>  $\text{MeSiCl}_3$ ,<sup>[193]</sup> sowie auf seltenen Erden basierende Katalysatoren<sup>[194-197]</sup> bewährt.

### 1.3.3 Modifikationsmöglichkeiten von GFA

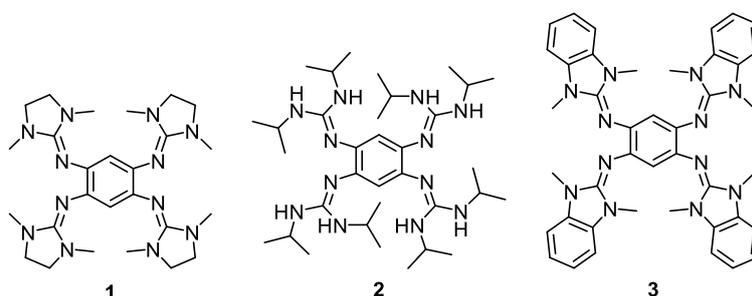


Schema 1-28: Prinzipielle Modifikationsmöglichkeiten von GFA-Verbindungen.

Aufgrund ihres modularen Aufbaus lassen sich GFA auf vielfältige Art modifizieren (siehe Schema 1-28). Durch Variation sowohl der aromatischen Einheit als auch der Guanidinogruppen kann dabei gezielt Einfluss auf Eigenschaften wie Basizität, Sterik, Löslichkeit oder die Lage der Grenzorbitale (und damit der Redoxaktivität) genommen werden.

### Variation der Guanidinogruppen

In den letzten Jahren wurden zahlreiche GFA dargestellt. Durch die Verwendung verschiedener Guanidinogruppen konnten beispielsweise GFA-Verbindungen synthetisiert werden (siehe Schema 1-29), welche als Komponenten für halbleitende organische Donor-Akzeptor Materialien oder zur Synthese von graphitähnlichen C,N-Materialien geeignet sind.<sup>[198,199]</sup> Darüber hinaus konnten durch den Einsatz von Guanidinogruppen mit zusätzlicher protischer NH-Funktion auch Verbindungen dargestellt werden, welche als Redoxschalter für die reversible Bildung von wasserstoffverbrückten Aggregaten verwendet werden können.<sup>[181]</sup> Beim Vergleich der mittels CV-Messungen erhaltenen Redoxpotentiale zeigt sich, dass der Einfluss der Guanidinogruppen auf das Redoxverhalten in der Regel eher klein ist. So ist tdmegb **1** in Acetonitril gegenüber ttmgb ein etwas stärkerer Elektronendonator (in der Größenordnung von 0.1 V),<sup>[22]</sup> während das Tetrakis(1,3-Dimethyl-2-benzimidazol)-Derivat **3** ein um etwa 0.15 V schwächeres Reduktionsmittel ist.<sup>[198]</sup>

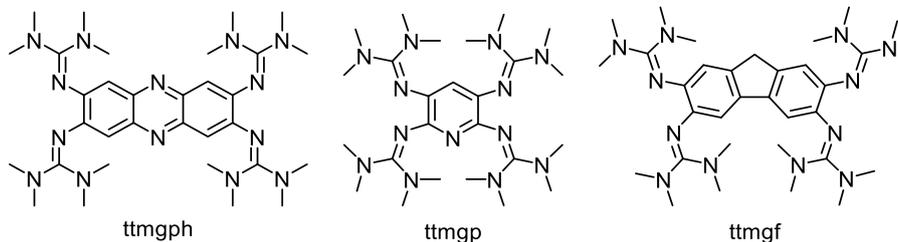


Schema 1-29: Beispiele für die Modifikation von GFA durch Guanidinogruppen: 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)benzol (**1**, tdmegb),<sup>[22]</sup> Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol (**2**)<sup>[181]</sup> und Tetrakis(1,3-Dimethyl-2-benzimidazol)benzol (**3**)<sup>[200]</sup>

### Variation des aromatischen Systems

Durch die Variation des aromatischen Grundgerüsts konnten neben ttmgb mittlerweile eine Reihe weiterer GFA synthetisiert werden (siehe Schema 1-30).<sup>[21,201-205]</sup> Da der aromatische Kern der GFA-Liganden als Elektronenreservoir für Redoxreaktionen dient, sind beim Austausch dieses Kerns die größten Änderungen im Redoxverhalten zu erwarten. So zeigt sich beim Vergleich zwischen dem Benzol-, Naphthalin- und Pyridin-Derivat, dass ttmgn mit einem  $E_{1/2}$ -Wert von  $-0.65$  V ein schwächerer Elektronendonator als ttmgb und ttmgp ist,<sup>[21]</sup> welche beide nahezu identische  $E_{1/2}$ -Werte von  $-0.76$  V besitzen.<sup>[18,202]</sup> Zudem konnte für ttmgn aufgrund des größeren aromatischen  $\pi$ -Systems ein zweiter Zwei-Elektronen-Schritt beobachtet werden, wodurch ttmgn im Gegensatz zu den meisten anderen GFA einen Vier-Elektronendonator darstellt. Eine ähnliche Beobachtung konnte auch durch die Synthese der Hexakis(guanidino)triphenylene gemacht

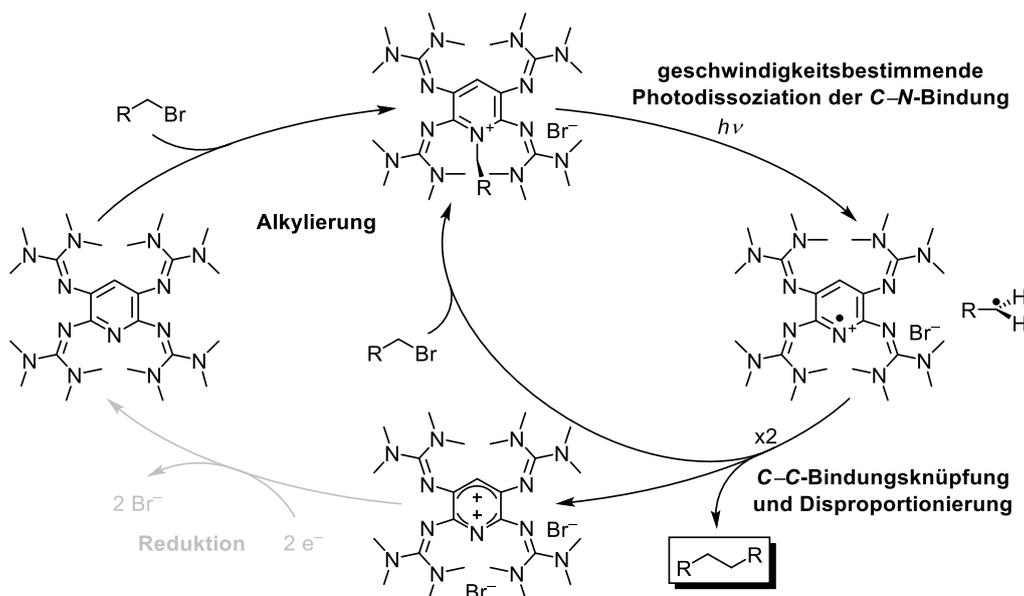
werden.<sup>[206]</sup> In Dichlormethan treten hierbei für das Tetramethylderivat ttmgt drei Zwei-Elektronen-Wellen bei  $E_{1/2} = -0.39$ ,  $+0.02$  und  $+0.38$  V (gegen Fc/Fc<sup>+</sup>) auf. Einzelne deutlich voneinander getrennte Ein-Elektronen-Übergänge konnten bisher nur bei den auf Biphenyl basierenden GFA-Verbindung nachgewiesen werden.<sup>[201]</sup>



Schema 1-30: Beispiele für die Modifikation des aromatischen Systems: 2,3,6,7-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (ttmgph),<sup>[204]</sup> 2,3,6,7-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmgp)<sup>[202]</sup> und 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)fluoren (ttmgf).<sup>[204]</sup>

Im Falle von 3,3',4,4'-Tetrakis(tetramethylguanidino)-1,1'-biphenyl konnte dabei in Acetonitril neben der Oxidation zum Monokation bei  $E_{1/2} = +0.06$  V auch die zum Dikation bei  $E_{1/2} = +0.61$  V (gegen SCE) beobachtet werden.<sup>[201]</sup> Eine weitere Ausnahme vom typischen Redoxverhalten stellen 4,4',5,5'-Tetrakis(guanidino)binaphthyle dar, welche sowohl elektrochemisch als auch durch chemische Oxidation eine C–C-Kupplung eingehen.<sup>[203]</sup> Die so gebildeten zweifach protonierten sowie zweifach oxidierten Perylensysteme, können anschließend zu neutralen Perylenen reduziert bzw. deprotoniert werden.<sup>[203]</sup>

Neben Änderungen im Redoxverhalten konnten durch die Variation des aromatischen Grundgerüsts auch unterschiedliche Reaktivitäten beobachtet werden. So ist ttmgn nicht nur ein starker doppelter Protonenschwamm,<sup>[142-145]</sup> sondern in Form von BF<sub>2</sub><sup>+</sup>-enthaltenden Borkomplexen wie [ttmgn(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, auch zur Stabilisierung von Polyhalogeniden geeignet.<sup>[21,207]</sup> Durch die Verwendung fluoreszierender Aromaten (wie etwa Phenazin) konnten auch starke GFA-Fluoreszenzfarbstoffe dargestellt werden, deren Quantenausbeute durch Metallkoordination gesteuert werden kann.<sup>[204]</sup> Demgegenüber konnte das auf Pyridin basierende System ttmgp zu photochemisch induzierten metallfreien C–C-Kupplungsreaktionen eingesetzt werden (siehe Schema 1-31).<sup>[208]</sup> Hierbei konnte, nach Bildung eines *N*-benzylierten ttmgp-Pyridiniumsalzes, durch Bestrahlung eine homolytische N–C-Bindungsspaltung herbeigeführt werden. Während das gebildete ttmgp-Radikalkation disproportioniert, entsteht aus den beiden Benzylradikalen das Homo-Kupplungsprodukt. Zusätzlich konnte durch die Verwendung zweier unterschiedlich substituierter Benzylbromid-Derivate gezeigt werden, dass auch C–C-Kreuzkupplungen möglich sind.<sup>[209]</sup> Da bisher noch kein geeignetes Reduktionsmittel zur *in-situ* Regeneration des ttmgp-Katalysators gefunden wurde, sind allerdings aktuell noch stöchiometrische Mengen des GFA nötig.<sup>[208]</sup>



Schema 1-31: Postulierter Mechanismus der photochemisch induzierten C-C-Bindungsknüpfung von primären Alkylbromiden mittels ttmgp.<sup>[208,209]</sup>

### Aromatische Substitution

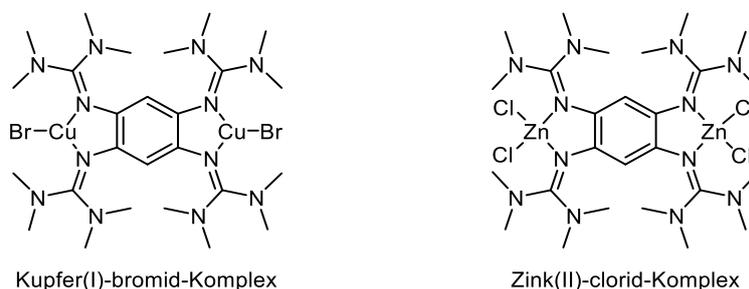
Im Fall von ttmgp konnte auch die Substitution der aromatischen Wasserstoffatome durch Iod- oder Nitrosubstituenten erreicht werden.<sup>[175]</sup> Hierbei konnte in der Reihenfolge  $H < I < NO_2$  eine Zunahme der Oxidationspotentiale von  $E_{1/2} = -0.76\text{ V}$  über  $E_{1/2} = -0.59\text{ V}$  bis zu  $E_{1/2} = -0.41\text{ V}$  beobachtet werden, was einer Abnahme der Elektronendonorstärke entspricht. Durch quantenchemische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass sich durch die Substitution die energetische Lage der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) nur leicht ändert, während die relative Lage der tiefsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMOs) ebenfalls in der Reihenfolge  $H < I < NO_2$  leicht abnimmt. Die damit verbundene Abnahme der HOMO-LUMO-Lücke kann auch visuell wahrgenommen werden, da sich die Farbe der neutralen GFA-Derivate von Farblos für ttmgb über Gelb für 3,6-Diiodo-1,2,4,5-tetrakis(tetramethylguanidino)benzol zu Rot für 3,6-Dinitro-1,2,4,5-tetrakis(tetramethylguanidino)benzol ändert.<sup>v</sup>

### 1.3.4 Koordinative Eigenschaften von GFA

GFA sind außergewöhnlich gute Chelatliganden, was sowohl auf ihre  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsbeiträge als auch auf ihre flexible Koordinationsgeometrie zurückzuführen ist. Während üblicherweise in der Koordinationschemie eingesetzte Liganden eine neutrale oder negative Ladung aufweisen, sind GFA in der Lage sowohl in ihrer neutralen als auch ihrer kationischen Form an Metalle zu binden. Da die Guanidinogruppen relativ weiche Liganden sind, konnten mit den redoxaktiven GFA-Liganden zahlreiche Komplexe mit späten Übergangsmetallen wie  $Co^{II}$ ,<sup>[19,21,206,210]</sup>

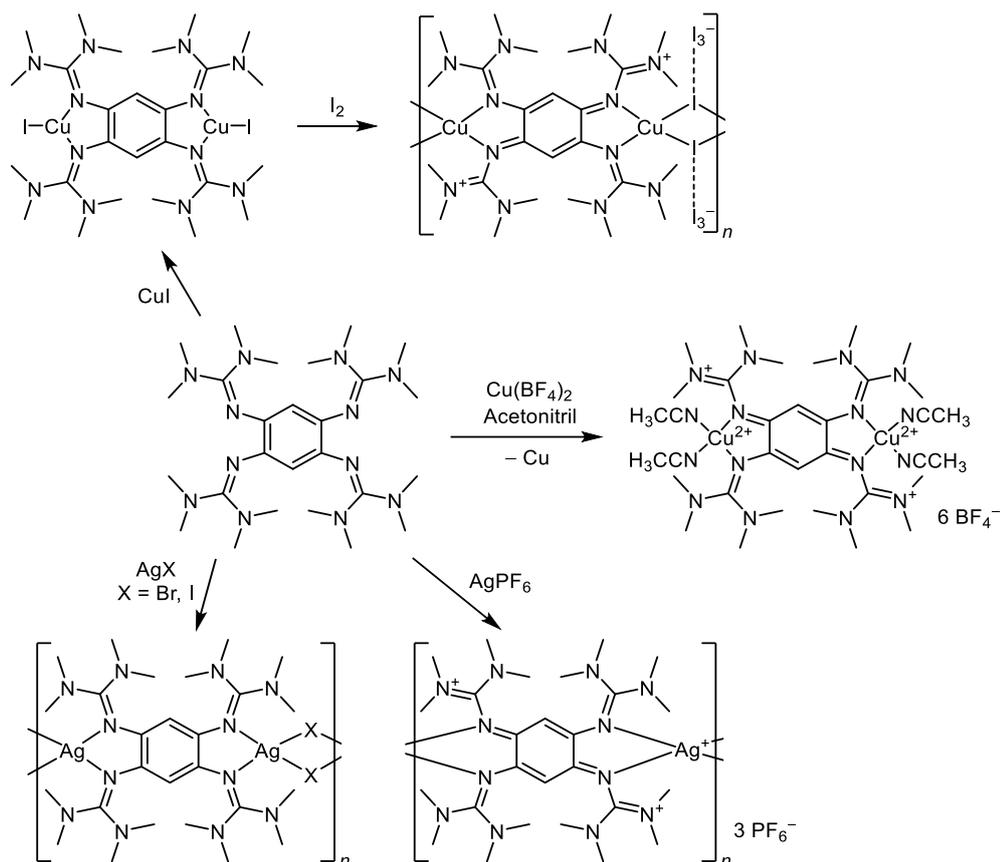
<sup>v</sup> In dem hier verwendeten Grenzfall der substantivistischen Verwendung von Farbbezeichnungen, erfolgt die Angabe der Farben in Großschreibung.

$\text{Ni}^{\text{II}}$ ,<sup>[19,210,211]</sup>  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,<sup>[212,213]</sup>  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,<sup>[25,212]</sup>  $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ ,<sup>[24,25,27]</sup>  $\text{Ag}^{\text{I}}$  <sup>[26,199,214]</sup> und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  <sup>[25,203,204]</sup> hergestellt werden. Durch die in der Regel *ortho*-ständigen Guanidinogruppen weisen GFA normalerweise eine  $\kappa^2$ -Koordination auf, wodurch binukleare und trinukleare Komplexe (wie beispielsweise bei *htmg*) gebildet werden. Im einfachsten Fall können neutrale binukleare Komplexe durch die Umsetzung eines GFA mit zwei Äquivalenten eines Metallhalogenids beziehungsweise -pseudohalogenids erhalten werden. So führt die Umsetzung von *ttmgb* mit Kupfer(I)-halogeniden zu einem Komplexen des Typs  $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}^0|\text{Cu}^{\text{I}}]$  mit trigonal-planar koordiniertem Kupferatom,<sup>[26]</sup> während die Umsetzung mit Zink(II)-, oder Nickel(II)-halogeniden zum Typ  $[\text{Zn}^{\text{II}}|\text{GFA}^0|\text{Zn}^{\text{II}}]$  mit verzerrt tetraedrisch koordinierten Metallionen führt (siehe Schema 1-32).<sup>[18]</sup>



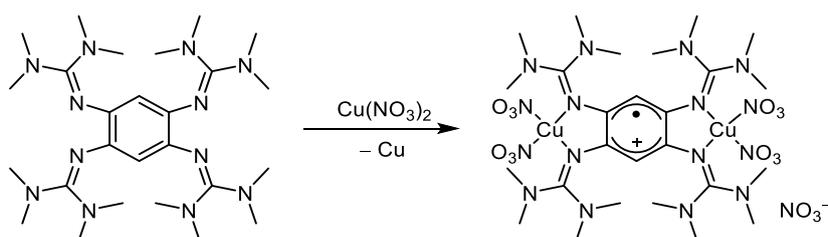
Schema 1-32: Beispiele für typische GFA-Komplexe mit Metall(I)- und Metall(II)-halogeniden.

Demgegenüber führt die Umsetzung mit Kupfer(II)-Salzen mit schwachkoordinierenden Anionen wie  $\text{BF}_4^-$  unter Bildung von elementarem Kupfer direkt zu Komplexen der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{II}}]$  mit zweifach oxidiertem GFA-Liganden (siehe Schema 1-33).<sup>[25]</sup> Anders als erwartet führt die Oxidation des neutralen Kupfer(I)-iodid-Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$  weder zur elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA}^0|\text{Cu}^{\text{II}}]$  noch zu  $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{I}}]$ , sondern zu einem halbleitenden, eindimensionalen Koordinationspolymer des Typs  $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{I}}]$  (siehe Schema 1-33), mit einer (indirekten) Bandlücke von etwa 1.1 eV.<sup>[26]</sup> Auch durch die Verwendung von Silber(I)-halogeniden werden, in Abhängigkeit von Lösungsmittel und eingesetztem Halogenid, verschiedene eindimensionale, halogenidverbrückte Polymere mit neutralem Liganden erhalten.<sup>[215]</sup> Die Verwendung schwachkoordinierender Anionen führt zur Bildung kationischer Polymerketten, in welchen die Liganden direkt über Silberatome verknüpft sind (siehe Schema 1-33).<sup>[214]</sup> Diese Polymere besitzen weniger stark ausgeprägte halbleitende Eigenschaften und Bandlücken im Bereich von 2-3 eV.<sup>[214]</sup> Bereits 2010 konnte bei der Komplexierung von Kupfer(II)-nitrat an *ttmgb* in Abhängigkeit der Stoffmengenverhältnisse der beiden Edukte neben dem neutralen Komplex  $[\text{ttmgb}^0\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2\}_2]$  auch der dikationische Komplex  $[\text{ttmgb}^{2+}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2\}_2]^{2+}$  sowie der monokationische Komplex  $[\text{ttmgb}^+\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2\}_2]^{*+}$  mit radikalischem GFA-Liganden erhalten werden (siehe Schema 1-34).<sup>[24]</sup>



Schema 1-33: Metallsalzabhängige Umsetzung von ttmgb zu GFA<sup>0-</sup>- oder GFA<sup>2+-</sup>-Komplexen bzw. GFA<sup>2+-</sup>-Polymeren.

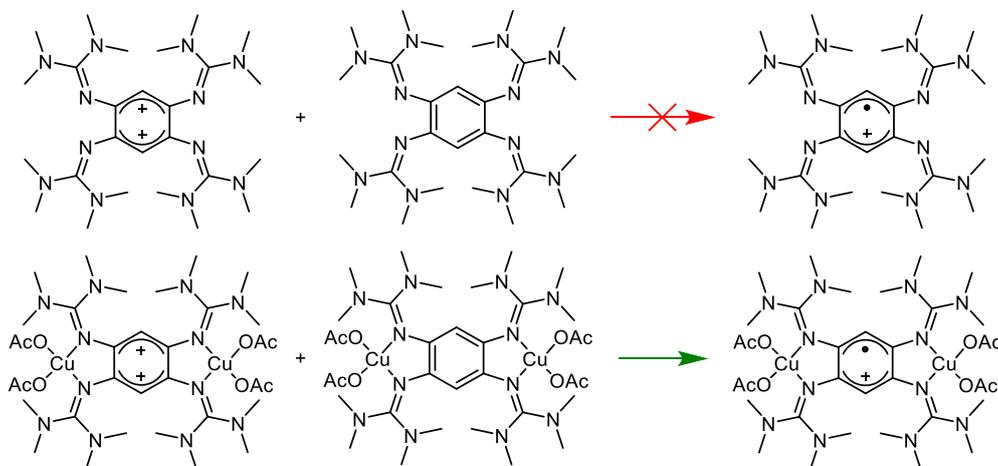
Dieser Komplex zeigt einen Quartett-Grundzustand mit einer starken ferromagnetischen Kopplung zwischen dem radikalkationischen Liganden und dem Elektron eines Kupfer(II)-Atoms  $J_{\text{Cu}-\pi}$  sowie einer schwachen antiferromagnetischen Kopplung zwischen den beiden Kupfer(II)-Zentren  $J_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ .<sup>[24]</sup>



Schema 1-34: Umsetzung von ttmgb mit Kupfer(II)-nitrat zum radikalmonokationischen [ttmgb<sup>+</sup>{Cu<sup>II</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

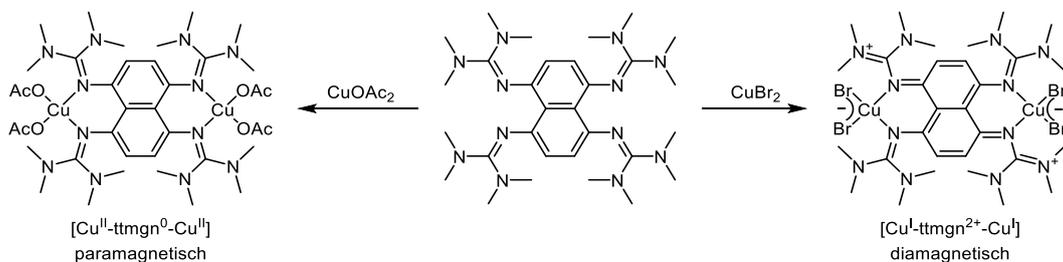
Ein ähnliches Verhalten konnte auch im Falle von Kupfer(II)-acetat beobachtet werden.<sup>[27]</sup> Durch Koordination an ttmgb konnte zunächst der neutrale Komplex [ttmgb<sup>0</sup>{Cu<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] erhalten werden, welcher sich sowohl chemisch als auch elektrochemisch (reversibel) zum Radikalmonokation [ttmgb<sup>+</sup>{Cu<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bzw. zum entsprechenden Dikation [ttmgb<sup>2+</sup>{Cu<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> oxidieren lässt.<sup>[27]</sup> Auch hier zeigt der radikalmonokationische Komplex eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen dem Liganden und den Kupferzentren. Während das Radikalkation des freien Liganden in Lösung nicht stabil ist, konnte im Falle des Kupfer(II)-acetat-

Komplexes  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]$  in Lösung die Synproportionierung zu  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$  beobachtet werden (siehe Schema 1-35).<sup>[27]</sup>



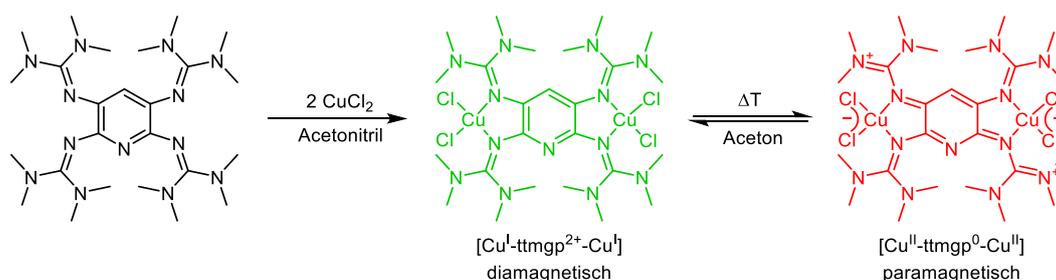
Schema 1-35: In einer Lösung aus  $\text{ttmgb}$  und  $\text{ttmgb}^{2+}$  erfolgt keine Synproportionierung zu  $\text{ttmgb}^{\bullet+}$  (oben), wohingegen das Radikalmonokation durch Komplexierung mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  stabilisiert werden kann (unten).

Die Abhängigkeit der elektronischen Struktur der GFA-Komplexe von den eingesetzten Koliganden konnte durch die Umsetzung von  $\text{ttmgn}$  mit Kupfer(II)-Salzen anschaulich gezeigt werden.<sup>[216]</sup> Während der Einsatz von harten Acetatgruppen zu paramagnetischen Komplexen des  $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA}|\text{Cu}^{\text{II}}]$  Typs führen, findet bei Verwendung weicher Bromido-Liganden ein Wechsel zu Kupfer(I)-Ionen und oxidiertem GFA-Liganden statt, sodass diamagnetische Komplexe des Typs  $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{I}}]$  erhalten werden (siehe Schema 1-36).<sup>[216]</sup>



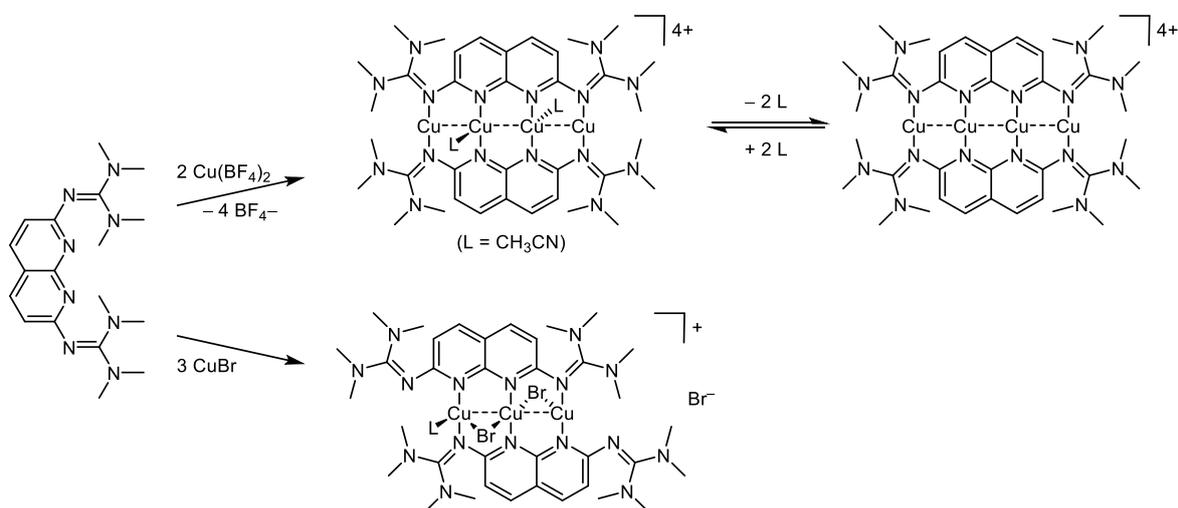
Schema 1-36: Koligandenabhängigkeit der elektronischen Struktur von Kupfer(II)-Komplexen mit  $\text{ttmgn}$ .

Ähnliches wurde auch im Falle des pyridinbasierten GFA beobachtet.<sup>[217]</sup> Hierbei konnte durch Verwendung „mittelharter“ Chlorido-Koliganden der Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  dargestellt werden, in welchem sowohl der diamagnetische  $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{I}}]$  als auch der paramagnetische Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA}|\text{Cu}^{\text{II}}]$  zugänglich sind (siehe Schema 1-37).<sup>[209]</sup> Die bevorzugte elektronische Struktur ist hierbei von der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur abhängig. Während in Acetonitril eine grüne Lösung des diamagnetischen Komplexes vorliegt, zeigt sich in Dichlormethan eine rote Lösung des paramagnetischen Komplexes. Bei der Verwendung von Aceton liegen beide Valenztautomere in einem reversiblen temperaturabhängigen Gleichgewicht vor.<sup>[209]</sup>



Schema 1-37: Temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Valenztautomeren ttmgp-Komplexen in Aceton.

Durch die Verwendung fluoreszierender guanidinofunktionalisierter Naphthyridin-Liganden konnten tetranukleare Kupferketten mit niedriger Koordinationszahl stabilisiert werden (siehe Schema 1-38).<sup>[205]</sup> Während die freien Liganden intensiv gelb gefärbt sind und blaue Fluoreszenz zeigen, findet im Zuge der Komplexbildung eine Rotverschiebung sowohl der Absorptions- (um ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) als auch der Emissionsbanden (um ca.  $2200\text{ cm}^{-1}$ ) statt. Mittels quantenchemischen Rechnungen konnte gezeigt werden, dass einige der beobachteten Banden zum Teil einer Ladungsumordnung an den Kupferzentren bzw. teilweise auch einer Ladungsübertragung zu den Liganden entsprechen. Daher ist für solche Komplexe ein lichtinduzierter, durch die Liganden unterstützter, Metall-Ligand-Charge-Transfer zu erwarten, wodurch sich interessante photokatalytische Anwendungen ergeben. In der Tat konnte in ersten Testuntersuchungen eine quantitative katalytische Umsetzung einer Azid-Alkin-Klick-Reaktion mit den dargestellten Kupferkomplexen durchgeführt werden.

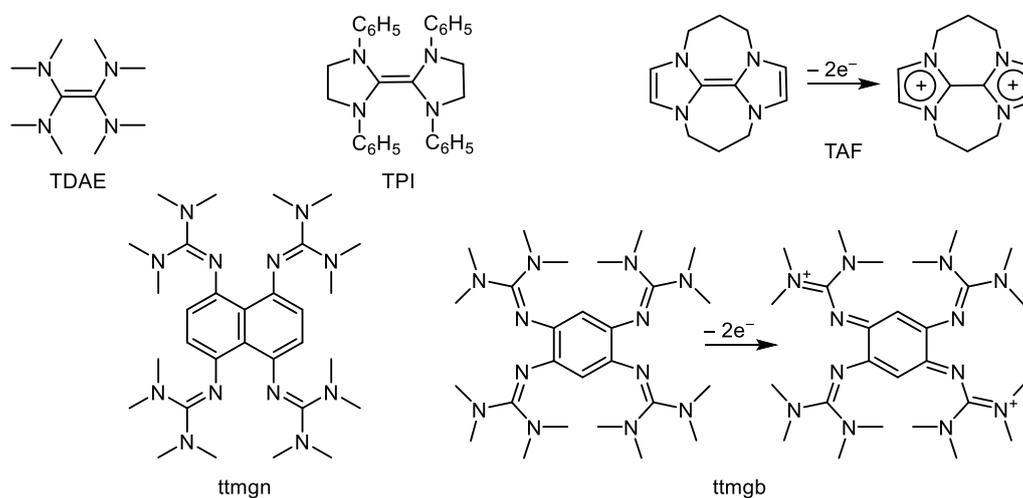


Schema 1-38: Synthese verschiedener Naphthyridinkomplexe mit tri- und tetranuklearen Kupferketten.

# 2 Ergebnisse und Diskussion

## 2.1 Untersuchungen zum Reduktionspotential

Im Unterschied zu anorganischen Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Alkalimetallen, ist es bei organischen Elektronendonoren prinzipiell möglich deren Reduktionsstärke gezielt zu beeinflussen. Ein solches Vorhaben erfordert allerdings ein detailliertes Wissen über den Einfluss der am Elektronendonator durchgeführten Veränderungen auf dessen Reduktionsstärke. Da die Faktoren, welche ein gutes organisches Reduktionsmittel ausmachen, bisher noch nicht bis ins Detail verstanden sind,<sup>[14]</sup> bestand ein Ziel der vorliegenden Arbeit darin diese genauer zu untersuchen. Hierdurch soll ein Fundament für die gezielte Synthese organischer Elektronendonoren mit genau einstellbarer Reduktionsstärke geschaffen werden.



Schema 2-1: Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE), 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (TPI) und das Tetraazafulvalen 4,5,9,10-tetrahydro-3*H*,8*H*-2*a*,5*a*,7*a*,10*a*-tetraazadizylo-penta[*ef,k*]heptalen (TAF) als typische organische Elektronendonoren. Zusätzlich sind auch die beiden GFA 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn) und 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgf) gezeigt.

Ein oft als Modellsystem verwendeter und gut untersuchter Elektronendonator ist Tetrakis-(dimethylamino)ethylen (TDAE), welches erstmals 1950 synthetisiert wurde (siehe Kapitel 1.2.2).<sup>[46]</sup> Ebenso wie TDAE wurde die verwandte Verbindung 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden, welche zehn Jahre später gefunden wurde,<sup>[52]</sup> intensiv untersucht und in zahlreichen Redoxreaktionen oder zur Bildung von Carbenkomplexen verwendet.<sup>[47]</sup> Weitere Modifikationen führten schließlich zu 4,5,9,10-tetrahydro-3*H*,8*H*-2*a*,5*a*,7*a*,10*a*-tetraazadizylo-penta[*ef,k*]heptalen,<sup>[68,75]</sup> einem Tetraazafulvalen,<sup>vi</sup> welches oft als Superelektronendonator<sup>[70,75]</sup> oder „organisches Natrium“ bezeichnet wird.<sup>[218]</sup> Da während der Oxidation dieses Tetraazafulvalens Aromatizität generiert wird (siehe Schema 2-1), sind sowohl die mono- als auch

<sup>vi</sup> Im Folgenden als das Tetraazafulvalen oder kurz „TAF“ bezeichnet.

die dikationische Spezies mesomeriestabilisiert, wodurch sich die stärkere Reduktionskraft im Vergleich zu TDAE ergibt.<sup>[42,79]</sup> Im Gegensatz dazu existiert in ttmgb und den anderen GFA bereits ein aromatisches System, welches während des Oxidationsvorgangs zum Mono- oder Dikation zerstört wird. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte ist allerdings der Verlust der Aromatizität allein keine Erklärung des, im Vergleich zu TDAE oder dem gezeigten Tetraazafulvalen, geringeren Reduktionspotentials von ttmgb. Zur Quantifizierung von organischen Elektronendonoren werden oft intrinsische Eigenschaften, wie beispielsweise ein ausgedehntes  $\pi$ -System oder die Generierung von Aromatizität während der Oxidation, also Faktoren die von der Umgebung unabhängig sind, diskutiert.<sup>[42,79]</sup> Da aber Elektronendonoren selten in der Gasphase, sondern vielmehr in Lösung eingesetzt werden müssen zusätzlich zu intrinsischen auch extrinsische Faktoren, wie z. B. die Solvatisierungsenergie,<sup>[219]</sup> in die Diskussion einbezogen werden.

### 2.1.1 Intrinsische Eigenschaften – Donorstärke in der Gasphase

Zur Quantifizierung der „intrinsischen“ (umgebungsunabhängigen) Elektronendonorstärke bietet sich die adiabatische Gasphasen-Ionisierungsenergie an, da sie prinzipiell, zumindest für volatile Verbindungen, experimentell zugänglich ist. In Experimenten, wie z. B. Röntgenphotoelektronenspektroskopie, können sowohl die adiabatische als auch die vertikale Ionisierungsenergie, welche (gemäß dem Franck-Condon-Prinzip) keine strukturelle Relaxation während der Oxidation berücksichtigt, bestimmt werden. Im Falle des TDAE sind diesbezüglich bereits einige Messungen in der Literatur bekannt. So konnte die vertikale Ionisierungsenergie von TDAE auf der Basis von He(I)-Röntgenphotoelektronenspektroskopie auf  $I_{1,v} = 5.95$  eV abgeschätzt werden.<sup>[220]</sup> Nakato *et al.* konnten für die vertikale Ionisierungsenergie einen Wert von  $I_{1,v} \leq 6.11$  eV und für die adiabatische Ionisierungsenergie einen Wert von  $I_{1,ad} \leq 5.36$  eV erhalten.<sup>[221]</sup> Des Weiteren wurden auf Basis von Elektronen- und Photoionisationsexperimenten adiabatische Ionisierungsenergien von  $I_{1,ad} = 5.30$  und  $5.20$  eV erhalten.<sup>[222]</sup> Da die Experimente im Allgemeinen den exakten Wert der adiabatischen Ionisierungsenergie eher überschätzen, scheinen somit  $I_{1,ad} = 5.20$  eV eine gute Abschätzung für die tatsächliche adiabatische Ionisierungsenergie darzustellen.

Zusätzlich zu den experimentellen Methoden kann die Ionisierungsenergie von einfachen organischen Verbindungen mittels moderner quantenchemischer Verfahren relativ exakt berechnet werden. Auch hierzu existieren im Falle des TDAE bereits einige Veröffentlichungen. So konnten unter Verwendung des B3LYP-Funktional mit zwei verschiedenen Basissätzen vertikale Ionisierungsenergien von  $I_{1,v} = 5.28$  (4-21G) und  $5.62$  eV (cc-pVDZ) sowie adiabatische Ionisierungsenergien von  $I_{1,ad} = 4.65$  (4-21G) und  $4.95$  eV (cc-pVDZ) erhalten werden.<sup>[223]</sup> In einer weiteren Arbeit wurden (ebenfalls mit dem B3LYP-Funktional) für die vertikale

Ionisierungsenergie Werte von  $I_{1,v} = 5.83$  (6-311++G(d,p)) und 5.72 eV (6-311+G(d,p)) erhalten, wohingegen die adiabatische Ionisierungsenergie mit  $I_{1,ad} = 5.15$  (6-311++G(d,p)) bzw. 5.16 eV (6-311+G(d,p)) angegeben werden konnte.<sup>[222]</sup> Diese Ergebnisse zeigen, dass das B3LYP-Funktional in Kombination mit einem mittelgroßen Basissatz in der Lage ist adiabatische Ionisierungsenergien mit ausreichender Übereinstimmung zu den experimentellen Werten zu liefern. Daher wurde dieses Funktional auch in dieser Arbeit (in Verbindung mit dem TZVP-Basissatz) zur Berechnung adiabatischer Gasphasen-Ionisierungsenergien<sup>vii</sup> verwendet.

Tabelle 2-1: Ergebnisse der quantenchemischen Berechnung zur Oxidation der Elektronendonoren TDAE, TAF, ttmgb und ttmgn sowie einiger Alkali- und Erdalkalimetalle in der Gasphase.  $I_1$  und  $I_2$  sind die erste und zweite adiabatische Gasphasen-Ionisierungsenergie (experimentelle Daten im Falle der Metalle).  $V_0$ ,  $V_+$ , und  $V_{2+}$  sind die berechneten Volumina der neutralen, monokationischen und dikationischen Verbindungen. Im Falle der Metalle wurde das Volumen als  $\frac{4}{3}\pi r^3$  mit den Kovalenzradien der Atome (Koordinationszahl = 8 für Na, K und Ba) bzw. den Ionenradien (alle mit Koordinationszahl = 10) berechnet.<sup>[224]</sup>

	$V_0$ [ $\text{\AA}^3$ ]	1te Oxidation		2te Oxidation	
		$I_1$ [eV]	$V_+$ [ $\text{\AA}^3$ ]	$I_2$ [eV]	$V_{2+}$ [ $\text{\AA}^3$ ]
TDAE	296	5.03	295	9.08	285
TAF	254	4.43	255	8.52	257
ttmgb	696	4.76	690	7.45	694
ttmgn	787	4.63	757	7.32	740
Na	27	5.14	7	47.28	-
K	49	4.34	15	31.63	-
Mg	17	7.65	-	15.04	3
Ca	32	6.11	-	11.87	6
Ba	43	5.21	-	10.00	14

Neben der ersten Ionisierungsenergie ( $I_1$ ) wurde dabei auch die zweite ( $I_2$ ) berücksichtigt, wobei diese sicherlich durch die verwendeten DFT-Methoden ungenauer wiedergegeben wird. Die berechneten Gasphasen-Ionisierungsenergien für die Verbindungen TDAE, TAF, ttmgb und ttmgn, sowie für einige Alkali- und Erdalkalimetalle sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

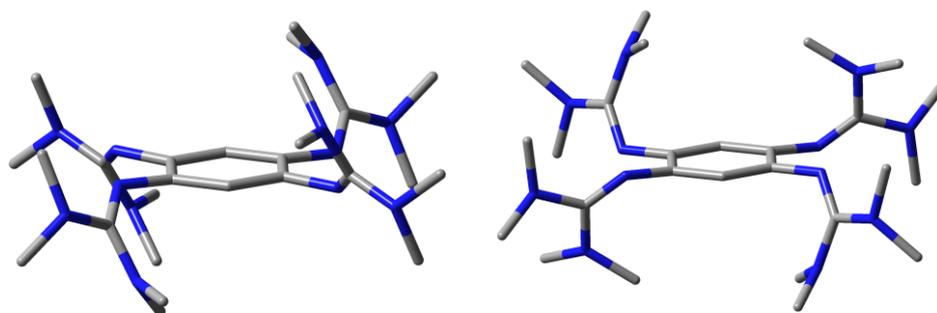


Abbildung 2-1: Die beiden berechneten Konformere von ttmgb. Die  $C_{2h}$ -symmetrische Struktur (links) liegt energetisch etwa 0.37 eV höher als die  $C_i$ -symmetrische Struktur (rechts).

<sup>vii</sup> Definiert als die Differenz zwischen den, um die Nullpunktschwingung korrigierten, Totalenergien des neutralen und des oxidierten Moleküls.

Dabei wurden für ttmgb in der Gasphase verschiedene Konformere gefunden (siehe Abbildung 2-1). Die bisher publizierte Gasphasen-Ionisierungsenergie von  $I_1 = 4.66$  eV (berechnet aus dem  $C_{2h}$ -symmetrischen Konformer)<sup>[225]</sup> muss daher auf  $I_1 = 4.76$  eV korrigiert werden.

Für TDAE konnte ein Wert von 5.03 eV für  $I_1$  erhalten werden, welcher gut mit den Werten aus den bisher bekannten Studien (4.65 bis 5.15 eV) übereinstimmt.<sup>[222,223]</sup> Für  $I_2$ , welche durch Smith *et al.* auf 9.12 eV (B3LYP/6-311+G\*) abgeschätzt werden konnte,<sup>[226]</sup> wird ein Wert von 9.08 eV erhalten. Dieser lässt sich allerdings schlecht mit den experimentellen Daten vergleichen, da diese für die Zwei-Elektronen-Ionisation von TDAE in der Gasphase extrem schwierig zu interpretieren sind.<sup>[226]</sup>

Aus Tabelle 2-1 ist ersichtlich, dass alle vier organischen Elektronendonoren in der Gasphase kleinere  $I_1$  Werte als Natrium (5.14 eV) besitzen. Der  $I_1$  Wert von TAF (4.43 eV), dem „organischen Natrium“,<sup>[218]</sup> ist sogar eher mit der Gasphasen-Ionisierungsenergie von Kalium (4.34 eV) vergleichbar. Darüber hinaus ist auch die Summe der ersten und zweiten Gasphasen-Ionisierungsenergien der organischen Reduktionsmittel geringer als für alle stabilen Erdalkalimetalle (von denen nur Magnesium, Calcium und Barium in Tabelle 2-1 aufgelistet sind). Obwohl die Unterschiede zwischen den  $I_1$  Werten relativ klein sind ( $\leq 0.6$  eV) kann ein ansteigender Trend in der Reihenfolge TAF < ttmgn  $\approx$  ttmgb < TDAE erkannt werden. Dies bedeutet, dass sowohl ttmgb als auch ttmgn eine größere intrinsische Reduktionsstärke besitzen als TDAE, was wiederum impliziert, dass der Verlust des aromatischen Systems während der Oxidation durch die Ladungsdelokalisation in die Guanidinogruppen kompensiert wird. Diese Tatsache kann auch durch den Vergleich der Ionisierungsenergien von ttmgb (4.76 eV) und Benzol (9.24 eV) verdeutlicht werden. Die Funktionalisierung mit vier Guanidinogruppen mindert die Ionisierungsenergie um 4.58 eV, was etwa der 3.5-fachen Resonanzenergie von Benzol (1.3 eV) entspricht. Die aus der Funktionalisierung resultierende Ladungsverteilung kann also auch hier den Verlust der Aromatizität ausgleichen bzw. sogar überkompensieren. Im Falle der zweiten Ionisierungsenergie sind die Unterschiede bereits viel größer ( $\leq 1.76$  eV), sodass sich hier die Reihenfolge ttmgn  $\approx$  ttmgb  $\ll$  TAF < TDAE ergibt. Damit sind ttmgb und ttmgn gegenüber TDAE und sogar TAF in der Gasphase klar die besseren Zwei-Elektronendonoren.

Wie bereits gezeigt werden konnte, ist für die Stabilisierung der positiven Ladung die Delokalisation ein entscheidender Faktor. Dies ist besonders bei Dikationen der Fall, in welchen man von einer repulsiven Abstoßung der beiden positiven Ladungen ausgehen kann. Da bei organischen Elektronendonoren die Ladung über einen großen Bereich (idealerweise das gesamte Molekül) verteilt werden kann, ist somit das Volumen des Moleküls bzw. Atoms von entscheidender Bedeutung. Betrachtet man nur den Gasphasenfall, so zeigt sich, dass ein größeres Volumen tendenziell zu kleineren  $I_1$  und  $I_2$  Werten führt. Daher sind ttmgb und ttmgn (696 und

787 Å<sup>3</sup>) in der Gasphase bessere Elektronendonoren als TDAE (296 Å<sup>3</sup>), wohingegen Alkalimetalle aufgrund ihres kleinen Volumens (welches sich zusätzlich im Zuge der Oxidation signifikant verringert) vergleichsweise hohe Ionisierungsenergien besitzen. Wie in Kapitel 2.1.2 noch explizit gezeigt wird, führt ein großes Volumen bei gelösten Verbindungen allerdings zu einer kleineren Stabilisierung durch das Lösungsmittel, wodurch hier eine Konkurrenz zwischen Ladungsverteilung und Solvatisierungsenergie zu erwarten ist. Der Grund für das in Lösung positivere Redoxpotential von ttmgb (bzw. ttmgn) gegenüber TDAE ist also nicht, wie von Murphy *et al.* vermutet,<sup>[42,43,79]</sup> der Verlust der Aromatizität (intrinsisches Argument), sondern klar ein extrinsischer Effekt.

### 2.1.2 Extrinsische Einflüsse – Donorstärke in Lösung

Um die Elektronendonorstärke einer Substanz in Lösung zu bestimmen, kommen häufig cyclovoltammetrische (CV) Messungen zum Einsatz. Die gemessenen Potentiale werden üblicherweise auf das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) Redoxpaar referenziert,<sup>[13]</sup> wobei das Ferrocen im Idealfall als interne Referenz direkt zur Lösung mit der zu untersuchenden Substanz zugegeben wird. Die interne Referenzierung ist allerdings nur möglich, wenn das Fc/Fc<sup>+</sup> Redoxpaar mit keiner Oxidationsstufe des Elektronendonors wechselwirkt. Während bisher keine Veränderung der Redoxwellen der zu untersuchenden Substanzen bei Ferrocenzugabe beobachtet wurde, zeigte sich im umgekehrten Kontrollexperiment eine kleine, aber doch signifikante, Verschiebung des Ferrocen-Signals um ca. 0.08 V bei Zugabe des Elektronendonors ttmgb (siehe Abbildung 2-2). Daher wurden alle in dieser Arbeit gezeigten Cyclovoltammogramme extern auf das Fc/Fc<sup>+</sup> Redoxpaar referenziert, wodurch sich der bisherige, intern referenzierte,  $E_{1/2}$ -Wert für ttmgb in Dichlormethan von  $-0.76$ <sup>[175]</sup> zu  $-0.70$  V verschiebt.

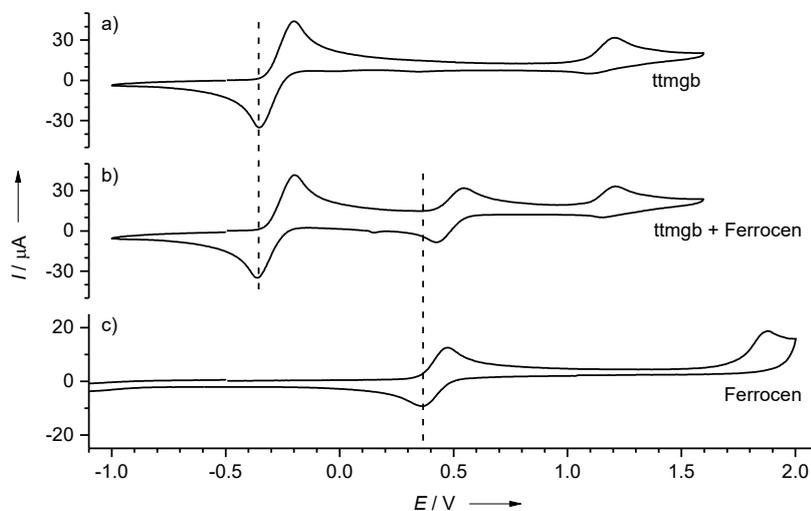


Abbildung 2-2: Experimente zur CV-Referenzierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. a) CV-Kurve von ttmgb. b) CV-Kurve von ttmgb und Ferrocen, wobei keine Verschiebung der ttmgb-Signale zu beobachten ist. c) Die CV-Kurve von reinem Ferrocen macht die Verschiebung des Ferrocen-Signals durch ttmgb im mittleren Cyclovoltammogramm sichtbar. SCE-Potentiale relativ zu Fc/Fc<sup>+</sup>, aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV·s<sup>-1</sup> und <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>) als Leitsalz.

Um den Einfluss der Solvatisierungsenergie zu untersuchen, wurden zunächst CV-Kurven von TDAE und ttmgb in vier Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität aufgenommen. In all diesen Experimenten wurde  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  als Leitsalz verwendet. Die Cyclovoltammogramme von TDAE unterscheiden sich dabei deutlich in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Wie in Abbildung 2-3 zu sehen ist zeigt TDAE zwei reversible Ein-Elektronen-Wellen in Acetonitril (mit  $E_{1/2}$ -Werten von  $-1.13$  und  $-0.97$  V), eine reversible Ein-Elektronen-Welle (mit  $E_{1/2} = -1.14$  V) und eine zweite nicht reversible Ein-Elektronen-Welle in Dichlormethan, eine reversible Zwei-Elektronen-Welle in DMF (mit  $E_{1/2} = -1.07$  V) und eine nicht reversible Zwei-Elektronen-Welle in THF.

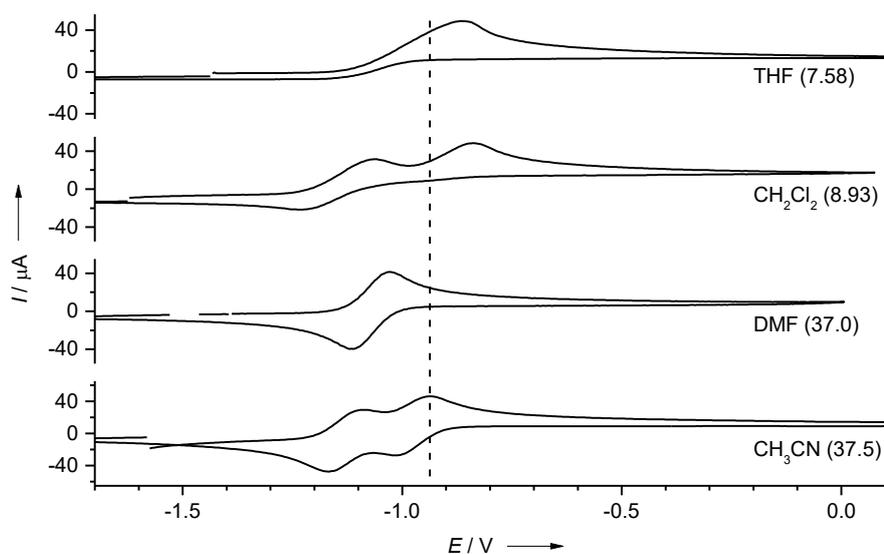


Abbildung 2-3: Vergleich zwischen den CV-Kurven von TDAE in vier verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität (die Zahlen in Klammern geben die Permittivität  $\epsilon_r$  des Lösungsmittels an). SCE-Potentiale relativ zu  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  als Leitsalz.

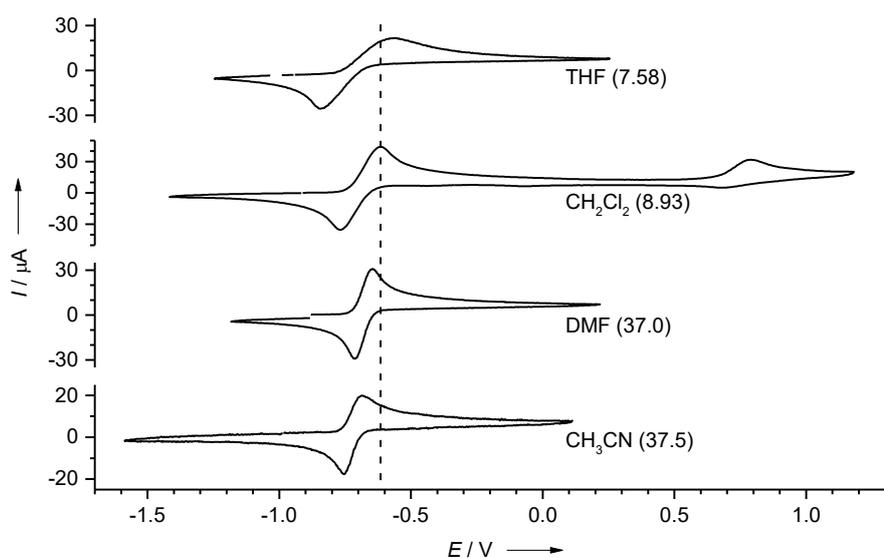


Abbildung 2-4: Vergleich zwischen den CV-Kurven von ttmgb in vier verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität (die Zahlen in Klammern geben die Permittivität  $\epsilon_r$  des Lösungsmittels an). SCE-Potentiale relativ zu  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  als Leitsalz.

Die beiden reversiblen Ein-Elektronen-Wellen in Acetonitril und die reversibel Zwei-Elektronen-Welle in DMF wurden bereits früher beobachtet.<sup>[55]</sup> Dabei wurden in Acetonitril für die beiden Ein-Elektronen-Schritte  $E_{1/2}$ -Werte von  $-0.78$  und  $-0.61$  V (gegen SCE) angegeben, welche durch die von Connelly und Geiger publizierte Skala zu  $E_{1/2} = -1.18$  und  $-1.01$  V gegen Fc/Fc<sup>+</sup> konvertiert wurden.<sup>[13]</sup> In DMF dagegen wurde für den Zwei-Elektronen-Schritt ein  $E_{1/2}$ -Wert von  $-0.62$  bzw.  $-1.02$  V gegen Fc/Fc<sup>+</sup> publiziert.<sup>[227,228]</sup> Die Cyclovoltammogramme von ttmgb werden durch das Lösungsmittel weniger stark beeinflusst (siehe Abbildung 2-4). In allen verwendeten Lösungsmitteln wurden reversible Zwei-Elektronen-Wellen gemessen, wobei der Trend der  $E_{ox}$ -Werte, wie erwartet, die bessere Stabilisierung der dikationische Spezies in polaren Lösungsmitteln mit hoher Permittivität widerspiegelt. Allerdings verändert sich die Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionswelle von  $\Delta E = 0.06$  V in DMF zu  $\Delta E = 0.28$  V in THF, wobei sich zusätzlich die Halbwertsbreite der Wellen vergrößert. Die große Halbwertsbreite in THF kann dabei eventuell bereits als zwei überlappende Ein-Elektronen-Schritte mit leicht unterschiedlichem Potential interpretiert werden. Dessen ungeachtet ist das gleichzeitige Entfernen zweier Elektronen in allen Lösungsmitteln eine bemerkenswerte Beobachtung, insbesondere, wenn man sich den signifikanten Energieunterschied zwischen der berechneten ersten und zweiten Ionisierungsenergie von 2.79 eV vor Augen führt. Somit lässt sich sagen, dass sich das Redoxpotential beim Austausch des Lösungsmittels nur wenig ändert, was konsistent mit anderen Studien an großen Molekülen ist.<sup>[13]</sup>

Tabelle 2-2: Redoxpotentiale von TDAE, ttmgb und ttmgN in verschiedenen Lösungsmitteln mit <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>) als Leitsalz. Die kleinere Tabelle zeigt die Redoxpotentiale von ttmgb in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit verschiedene Leitsalzen. Die SCE-Potentiale sind relativ zu Fc/Fc<sup>+</sup> in V angegeben und wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV·s<sup>-1</sup> aufgenommen.

Verb.	Lsm.	$E_{ox,1}$	$E_{1/2}$	$E_{ox,2}$	$E_{1/2}$
TDAE	THF	-0.86	-	-0.86	-
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-1.06	-1.14	-0.84	-
	DMF	-1.03	-1.07	-1.03	-1.07
	CH <sub>3</sub> CN	-1.09	-1.13	-0.93	-0.97
ttmgb	THF	-0.57	-0.71	-0.57	-0.71
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.62	-0.70	-0.62	-0.70
	DMF	-0.65	-0.68	-0.65	-0.68
	CH <sub>3</sub> CN	-0.69	-0.73	-0.69	-0.73
ttmgN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.55	-0.65	-0.55	-0.65

Leitsalz	$E_{ox,1}$	$E_{1/2}$
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	-0.69	-0.76
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N(ClO <sub>4</sub> )	-0.63	-0.74
<sup>n</sup> Hex <sub>4</sub> N(BF <sub>4</sub> )	-0.65	-0.75
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N(PF <sub>6</sub> )	-0.62	-0.70
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N(BPh <sub>4</sub> )	-0.55	-0.68

Bei Vergleich der gemessenen Potentiale für TDAE und ttmgb (siehe Tabelle 2-2) zeigt sich, dass in allen Lösungsmitteln TDAE der stärkere Elektronendonator ist, obwohl ttmgb die kleinere Gasphasen-Ionisierungsenergie besitzt. Während die Differenz  $e \cdot \Delta E_{1/2}$  (Lösung) der für TDAE und ttmgb gemessenen Potentiale ca.  $-0.4$  eV beträgt, ergibt sich für  $\Delta I_1$  (Gasphase) ein Unterschied von  $+0.27$  eV. Diese Diskrepanz von 0.67 eV betont die Bedeutung von Lösungseffekten bei der Diskussion zur Reduktionsstärke von Elektronendonoren.

**Einfluss der Protonierung:**

Wie bereits erwähnt, sind Guanidine starke Brønsted Basen,<sup>[146,147]</sup> wobei die Aufnahme von Protonen das Redoxpotential massiv zu positiveren Werten verschieben sollte. Diese Annahme wird auch durch den Vergleich der Gasphasen-Ionisierungsenergien von ttmgb und ttmgbH<sup>+</sup> mittels quantenchemischer Rechnungen gestützt. Für ttmgbH<sup>+</sup> konnte dabei eine Zunahme der Ionisierungsenergie von 2.64 eV auf  $I_1 = 7.40$  eV vorhergesagt werden, welche zweifellos durch die Bildung des Dikations ttmgbH<sup>2+</sup> während der Oxidation erklärt werden kann. Abbildung 2-5 zeigt die Veränderungen der CV-Kurve von ttmgb bei Addition von bis zu 2.0 Äq. HCl (2.0 M; in Et<sub>2</sub>O). Wie zu erkennen ist, wird die reversible Oxidationswelle bei  $E_{1/2} = -0.70$  V sukzessive schwächer, wobei gleichzeitig zwei neue irreversible Oxidationswellen bei  $E_{ox} = -0.39$  und  $-0.02$  V erscheinen.

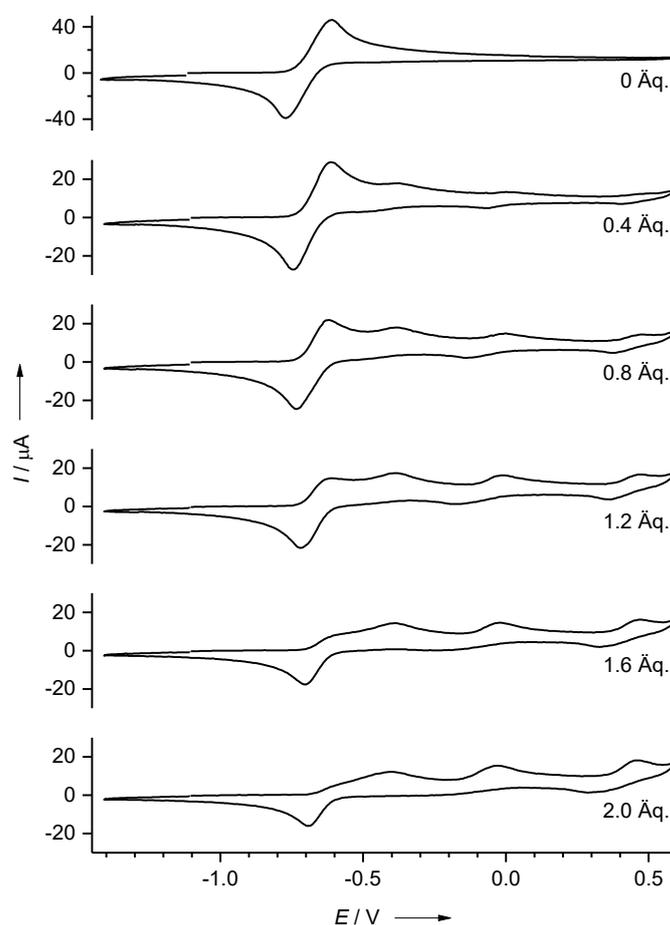


Abbildung 2-5: Verfolgung der Protonierung von ttmgb in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit bis zu 2.0 Äq. HCl (2.0 M; in Et<sub>2</sub>O) im CV. SCE-Potentiale relativ zu Fc/Fc<sup>+</sup>, aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV·s<sup>-1</sup> und <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>) als Leitsalz.

Die hier zu beobachtenden Effekte auf das Redoxpotential können sicherlich nicht nur durch die Zunahme der Gasphasen-Ionisierungsenergie in Folge der Protonierung erklärt werden. Trotz des geringen Unterschieds der Volumina zwischen ttmgb (696 Å<sup>3</sup>) und ttmgbH<sup>+</sup> (692 Å<sup>3</sup>), verhält sich die Solvatisierungsenergie für neutrale und geladene Spezies sehr unterschiedlich. Wenn durch

die Modifikationen am Molekül zu große Änderungen der Ladung oder des Dipolmoments resultieren, sollten also keine intrinsischen Argumente benutzt werden, um die Unterschiede im Redoxpotential gelöster Spezies zu erklären.

### Einfluss des Aromaten bzw. der Guanidinoeinheit:

Obwohl das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit nicht auf dem Austausch des aromatischen Systems und der Verwendung anderer Guanidinoeinheiten lag, sollen mögliche Einflüsse dieser Modifikation hier kurz erläutert werden. Vergleicht man beispielsweise *ttmgb* mit dem bereits angesprochenen Naphthalin-Derivat *ttmgn*, so führt die Betrachtung rein intrinsischer Argumente (wie dem Verlust der Aromatizität)<sup>viii</sup> zu der Vermutung, dass *ttmgn* der stärkere Elektronendonator ist. Wie bereits durch quantenchemische Rechnungen gezeigt wurde, besitzen *ttmgn* (4.63 eV) und *ttmgb* (4.76 eV) recht ähnliche Gasphasen-Ionisierungsenergien. Erachtet man allerdings den geringen Unterschied dieser Energien als signifikant, so gelangt man ebenfalls zum Schluss, dass *ttmgn* in der Gasphase der stärkere Elektronendonator ist. Beim Vergleich der  $E_{1/2}$ -Wert der Zwei-Elektronen-Oxidation dieser beiden GFA in Lösung, zeigt sich allerdings, dass *ttmgb* (-0.70 V) gegenüber *ttmgn* (-0.65 V) das stärkere Reduktionsmittel ist (siehe Abbildung 2-6). Diese Beobachtung zeigt erneut, dass der (teilweise) Verlust der Aromatizität durch andere Faktoren überkompensiert werden kann.

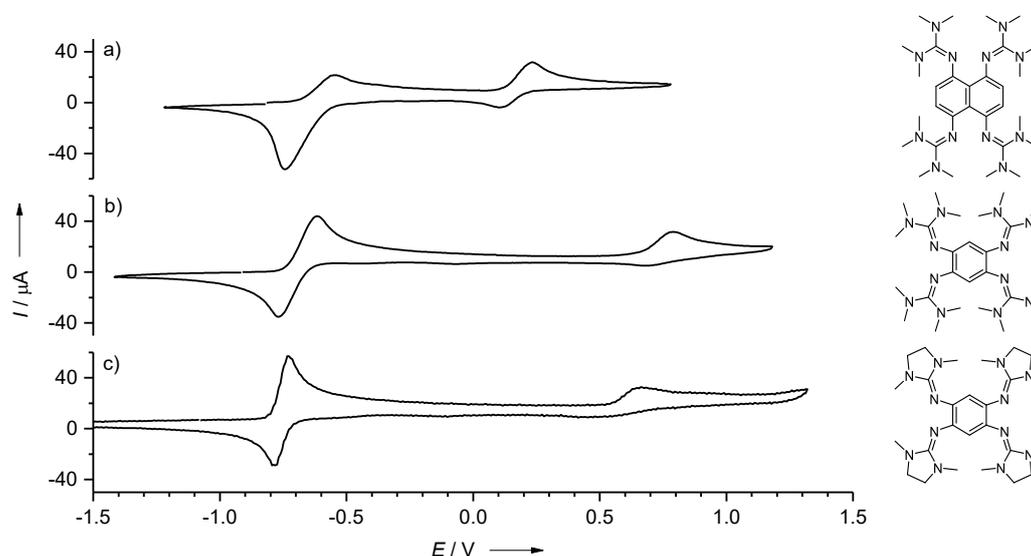


Abbildung 2-6: Unterschiede in den CV-Kurven von a) *ttmgn* (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), b) *ttmgb* (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und c) *tdmegb* (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). SCE-Potentiale relativ zu  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  als Leitsalz.

Der Einfluss verschiedener Guanidinoeinheiten lässt sich durch die Einbeziehung der ebenfalls in Abbildung 2-6 gezeigten CV-Kurve von 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)benzol (*tdmegb*), einem GFA, das sich von *ttmgb* nur durch die Guanidinoeinheiten unterscheidet,

<sup>viii</sup> In *ttmgb* wird das aromatische System während der Oxidation zerstört, wohingegen bei *ttmgn* aus dem aromatischen  $10\pi$ -System durch Oxidation ein ebenfalls aromatisches  $6\pi$ -System entsteht.

verdeutlichen. Beim Vergleich der beiden CV-Kurven zeigt sich, dass  $\text{tdmgb}$  gegenüber  $\text{ttmgb}$  mit einem  $E_{1/2}$ -Wert von  $-0.76\text{ V}$  der stärkere Elektronendonator ist. Diese Beobachtung sollte sich intrinsisch durch die bessere Ladungsdelokalisation im resultierenden Dikation erklären lassen, da der Unterschied der beiden GFA gering ist und sich insbesondere die Volumina ( $696\text{ \AA}^3$  für  $\text{ttmgb}$  bzw.  $668\text{ \AA}^3$  für  $\text{tdmgb}$ ) nicht signifikant unterscheiden.

### Ionen-Paar-Bildung:

Zur Untersuchung des Effekts der Ionen-Paar-Bildung wurden Cyclovoltammogramme von  $\text{ttmgb}$  in Dichlormethan mit verschiedenen Leitsalzen aufgenommen (siehe kleine Tabelle in Tabelle 2-2). Dabei ist zu sehen, dass der Effekt auf das Redoxpotential ähnlich groß ist (im Bereich von  $0.1\text{ V}$ ) wie der durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel. Abbildung 2-7 zeigt, dass sich die  $E_{1/2}$ -Werte zwischen  $-0.76\text{ V}$  für  ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$  und  $-0.68\text{ V}$  für  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{BPh}_4)$  bewegen. Wie erwartet führen kleinere Anionen, durch die Bildung stärkerer elektrostatischer Wechselwirkungen mit dem Kation, zu leicht negativeren Redoxpotentialen. Trotz allem ist der Effekt der Ionen-Paar-Bildung im Großen und Ganzen vernachlässigbar klein.

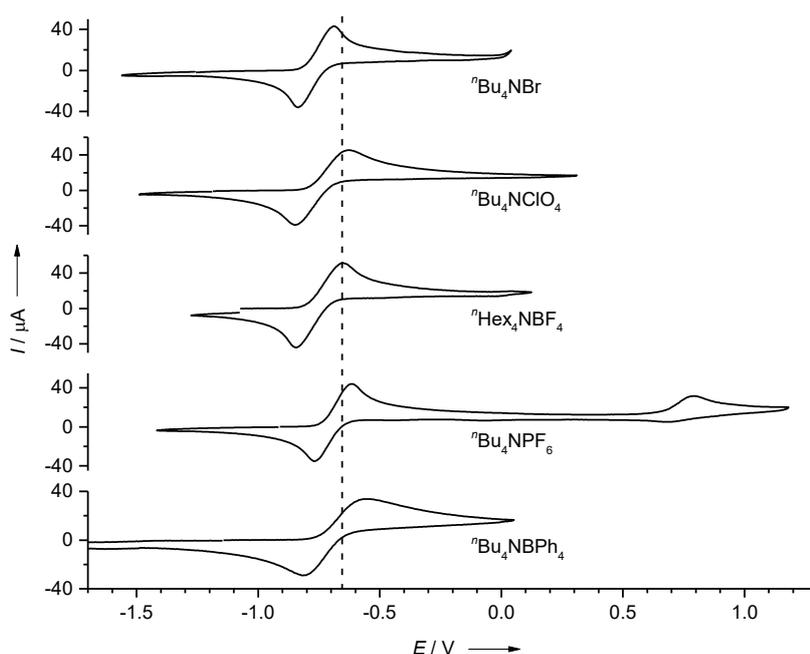


Abbildung 2-7: Vergleich der CV-Kurven von  $\text{ttmgb}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bei Verwendung verschiedener Leitsalze. SCE-Potentiale relativ zu  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### Volumenabhängigkeit der Solvatisierung:

Obwohl die CV-Experimente zeigen konnten, dass die Änderung des Redoxpotentials beim Austausch des Lösungsmittels sehr gering ist, bedeutet das nicht, dass es keinen großen Lösungsmittelleffekt gibt. Zur Verdeutlichung dieses Punktes wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Olaf Hübner Rechnungen mit dem conductor-like screening model (COSMO) durchgeführt. Trotz seiner Limitierungen (z. B. die Nichtberücksichtigung bindender Wechselwirkungen mit dem

Lösungsmittel) hat sich dieses Modell bereits früher als nützlich zur Modellierung von Redoxsystemen in Lösung erwiesen.<sup>[229]</sup> Um den gesamten Einfluss des Lösungsmittels an sich abzuschätzen wurde die Solvatisierungsenergie  $\Delta E_{\text{solv}}^{\text{ix}}$  des Radikalmonokations TDAE<sup>•+</sup> gegen die relative Permittivität  $\epsilon_r$  aufgetragen, wobei in der Gasphase  $\epsilon_r = 1$  gilt (siehe Abbildung 2-8). Eine ähnliche Auftragung wurde bereits für schwachkoordinierende Anionen von Krossing *et al.* diskutiert.<sup>[230]</sup> Aus dieser Auftragung ist sofort ersichtlich, dass die Energieunterschiede für  $\epsilon_r \leq 10$  sehr groß sind, wodurch bei  $\epsilon_r = 10$  bereits 86 % des  $\Delta E_{\text{solv}}$  Wertes für  $\epsilon_r = \infty$  (-1.85 eV) erreicht wird. Da die meisten organischen Redoxpaare nicht in unpolaren Lösungsmittel unter einem  $\epsilon_r$  Wert von ca. 8 (THF:  $\epsilon_r = 7.58$ ; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\epsilon_r = 8.93$ ) löslich sind, können durch den Austausch des Lösungsmittels nur kleine Effekte gemessen werden, obwohl sich die Permittivität zum Teil drastisch ändert ( $\epsilon_r = 37.5$  für CH<sub>3</sub>CN; bei 20 °C).

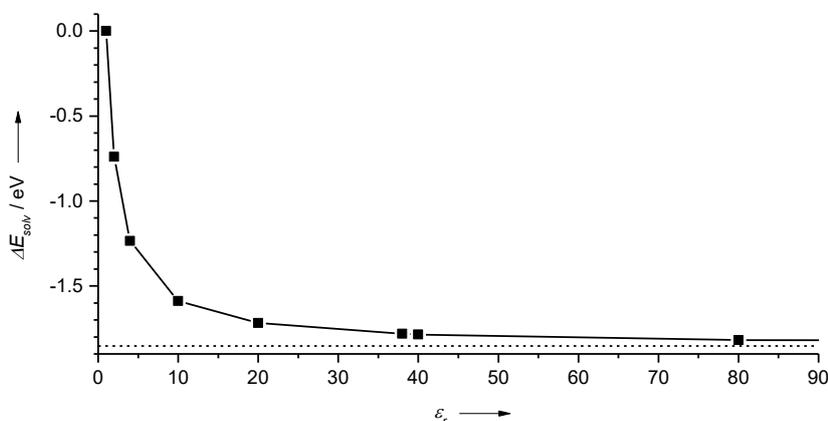


Abbildung 2-8: COSMO-Rechnungen (B3LYP/TZVP) zur Solvatisierungsenergie des Radikalkations TDAE<sup>•+</sup>. ( $\epsilon_r$ ,  $\Delta E_{\text{solv}}$ ) x- und y-Werte: (1,0), (2, -0.740), (4, -1.234), (10, -1.588), (20, -1.718), (40, -1.785), (80, -1.819), ( $\infty$ , -1.8539).

Darüber hinaus wurden für  $\epsilon_r = 38$  auch die  $\Delta E_{\text{solv}}$  Werte von TDAE (-0.05 eV), TDAE<sup>•+</sup> (-1.78 eV) und TDAE<sup>2+</sup> (-6.77 eV) sowie für ttmgb (-0.62 eV), ttmgb<sup>•+</sup> (-1.60 eV) und ttmgb<sup>2+</sup> (-4.91 eV) berechnet. Obwohl diese großen Werte die Bedeutung der Solvatisierung unterstreichen, sind sie doch relativ klein im Vergleich zu den  $\Delta E_{\text{solv}}$  Werten bei Alkali- und Erdalkalimetallionen. Für Na<sup>+</sup> liegt der  $\Delta E_{\text{solv}}$  Wert in Wasser bei -4.21 eV wohingegen er für Mg<sup>2+</sup> Ionen sogar -19.91 eV beträgt. Die Solvatisierungsenergie hängt also wie erwartet sehr stark vom Volumen der Elektronendonoren ab.<sup>[13]</sup> Dies ist folglich auch der Grund weshalb Alkali- und Erdalkalimetalle in Lösung wesentlich stärkere Reduktionsmittel als die hier untersuchten organischen Moleküle sind. Im Falle sphärischer Ionen mit symmetrischer Ladungsverteilung kann die Solvatisierungsenergie  $\Delta G_{\text{solv}}$  mit Hilfe der Born-Gleichung aus der Ladung  $z$ , dem Ionenradius  $r$  und der relativen Permittivität des Lösungsmittels  $\epsilon_r$  mit Hilfe von Gleichung (1) abgeschätzt werden.

$$\Delta G_{\text{solv}} = \frac{z^2 e N_a}{8\pi \epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad \text{Gl. (1)}$$

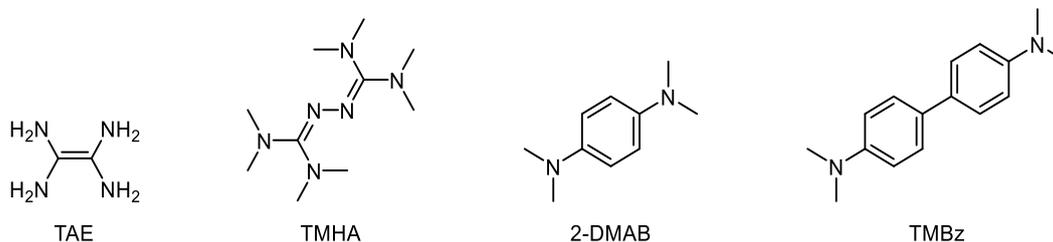
<sup>ix</sup> Als Unterschied zwischen der berechneten totalen Energie mit Lösungsmittel und der in der Gasphase.

Um die Volumenabhängigkeit der Solvatisierungsenergie organischer Elektronendonoren zu verstehen und eine relativ einfache Beziehung zwischen der Solvatisierungsenergie und der Größe (und/oder Form) des Moleküls zu finden, wurden zunächst einige Annahmen in Bezug auf organische Elektronendonoren gemacht. So besitzen alle organischen Elektronendonoren ein ausgedehntes  $\pi$ -System und haben entweder nur ein sehr kleines oder (bei punktsymmetrischer Moleküle) gar kein permanentes Dipolmoment. Dies führt im Falle der neutralen Moleküle zu kleinen Solvatisierungsenergien, wohingegen im Kation die Ladung relativ gleichmäßig über das Molekül verteilt ist. Der extrinsische Effekt (und somit die Solvatisierungsenergie) entspricht der Differenz zwischen Ionisierungsenergie in der Gasphase und in Lösung  $I_1 - I_1(\text{Lösung})$ . Dabei konnte bereits gezeigt werden, dass die Ionisierungsenergien in Lösung für  $\epsilon_r > 8$  relativ ähnlich sind, wodurch der extrinsische Effekt als Ganzes nicht stark von  $\epsilon_r$  abhängt. Um nun eine Beziehung zwischen extrinsischem Effekt (Lösungseffekt) und der Größe des Moleküls zu finden wurden quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/TZVP-Niveau durchgeführt, wobei sowohl die Ionisierungsenergien in der Gasphase und in Lösung ( $\epsilon_r = 38$ ), als auch die Volumina der neutralen Moleküle berechnet wurden (siehe Tabelle 2-3). Dabei wurde eine Reihe konjugierter Kohlenwasserstoffe, welche kein statisches Dipolmoment besitzen und gleichzeitig die Bedingung der gleichmäßigen Ladungsverteilung erfüllen, berücksichtigt.

Tabelle 2-3: Ionisierungsenergie in der Gasphase bzw. in Lösung sowie die Differenz  $I_1 - I_1(\text{Lösung})$  und die Volumina der neutralen Moleküle für eine Reihe konjugierter Kohlenwasserstoffe (alle in trans-Konformation) und der bisher betrachteten Elektronendonoren.

Verbindung	$I_1$ (eV)	$I_1$ ( $\epsilon_r = 38$ , eV)	$I_1 - I_1(\text{Lösung})$	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )
CH <sub>3</sub> •	9.85	6.51	3.34	37
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10.18	7.27	2.91	54
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> •	8.03	5.40	2.63	73
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	8.63	6.23	2.40	91
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> •	7.24	5.00	2.24	110
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	7.76	5.68	2.08	128
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> •	6.75	4.78	1.97	147
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	7.20	5.34	1.86	166
C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> •	6.42	4.64	1.78	185
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	6.80	5.11	1.69	203
TDAE	5.03	3.30	1.73	296
TAF	4.43	2.87	1.56	254
ttmgb	4.76	3.69	0.98	707
ttmgn	4.63	3.65	0.98	787
TAE	5.44	3.45	1.99	113
TMHA	5.61	4.06	1.55	313
2-DMAB	5.83	4.19	1.64	223
TMBz	5.82	4.46	1.36	316

Um die Vielfalt der Elektronendonoren zu erhöhen wurden, neben den bisher betrachteten, zusätzlich die in Schema 2-2 gezeigten Verbindungen Tetraaminoethylen (TAE) Tetramethylharnstoffazin (TMHA,  $\Delta E_{1/2} = -0.29 \text{ V}$ ),<sup>[231]</sup> 1,4-Bis(dimethylamino)benzol (2-DMAB,  $\Delta E_{1/2} = -0.28 \text{ V}$ )<sup>[89]</sup> und *N,N,N',N'*-Tetramethylbenzidin (TMbz,  $\Delta E_{1/2} = -0.09 \text{ V}$ )<sup>[232]</sup> betrachtet.



Schema 2-2: Lewis-Strukturen einiger weiterer organischer Elektronendonoren: Tetraaminoethylen (TAE), Tetramethylharnstoffazin (TMHA), 1,4-Bis(dimethylamino)benzol (2-DMAB) und *N,N,N',N'*-Tetramethylbenzidin (TMbz).

Unter Berücksichtigung der Born-Gleichung wurden die erhaltenen Werte für die Differenz  $I_1 - I_1(\text{Lösung})$  gegen  $V^{-1/3}$  aufgetragen, wodurch sich eine annähernd lineare Auftragung ergab (siehe Abbildung 2-9). Durch lineare Regression konnte letztendlich Gleichung (2) für die Ionisierungsenergie in Lösung  $I_1(\text{Lösung})$  gefunden werden.

$$I_1(\text{Lösung}) = I_1 - \frac{C_1}{\sqrt[3]{V}} + C_2 \quad \text{Gl. (2)}$$

Dabei konnte für  $C_1$  ein Wert von  $12.29 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$  und für  $C_2$  ein Wert von  $-0.36 \text{ eV}$  erhalten werden. Der Korrelationskoeffizient  $R = 0.989$  und die absolute mittlere Abweichung der Datenpunkte von der linearen Regression von  $0.053 \text{ eV}$  zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Regression mit den Daten. Daher kann im untersuchten Bereich davon ausgegangen werden, dass  $C_2$  unabhängig vom Volumen ist. Wobei darauf hingewiesen werden muss, dass Gleichung (2) im Allgemeinen nur für Moleküle mit endlichem Volumen gültig ist. Bei unendlichem Volumen wird der Solvatisierungseffekt für die neutrale und die kationische Form in etwa gleich groß, sodass sich  $I_1(\text{Lösung})$  dem Gasphasenwert  $I_1$  annähert und formal  $C_2 = 0$  wird. Die Daten der Verbindungen TDAE und TAE weichen am meisten von der linearen Korrelation ab. Dies begründet sich darin, dass die acht Methylgruppen das Ionisationspotential von TDAE durch ihren induktiven Effekt beeinflussen, aber selbst nicht an der Ladungsdelokalisation teilnehmen. Durch den Vergleich mit TAE ( $113 \text{ \AA}^3$ ) zeigt sich, dass im Falle von TDAE ( $296 \text{ \AA}^3$ ) nur etwa 40 % des Volumens als „redoxaktiver Teil“ zur Verfügung stehen. Somit müsste konsequenterweise bei der Berechnung ein „effektives Volumen“ berücksichtigt werden. Im Falle der anderen Elektronendonoren hat die Erhöhung des Volumens durch Methylgruppen keine signifikante Auswirkung, da deren Volumen bereits deutlich größer als das von TDAE ist.

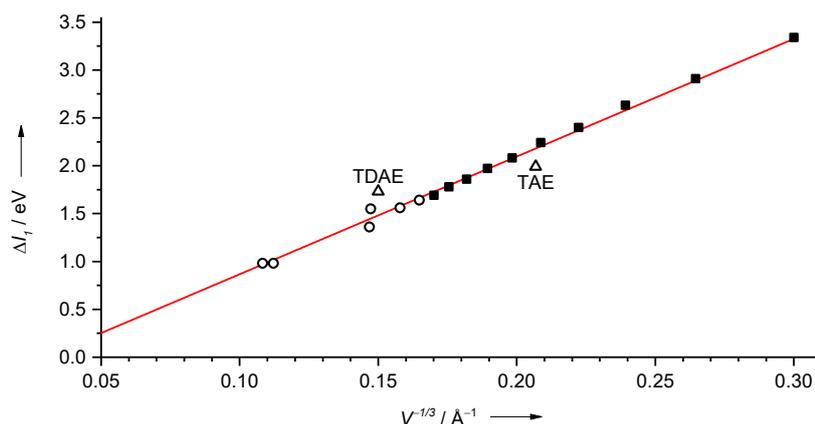


Abbildung 2-9: Lineare Regression von  $I_1-I_1(\text{Lösung})$  gegen  $V^{-1/3}$  einiger all-trans-konjugierter Kohlenwasserstoffe, sowie weiterer Elektronendonoren, um die Beziehung zwischen Solvatisierungsenergie und Molekülvolumen zu zeigen. Die Daten der Kohlenwasserstoffe sind als Rechtecke, die der übrigen Elektronendonoren als Kreis (bzw. im Falle von TDAE und TAE als Dreiecke) eingefügt.

Gewöhnlich erfolgt der Vergleich zweier Elektronendonoren A und B durch die Differenz ihrer, in Lösung gemessenen, Redoxpotentiale. Diese Differenz  $\Delta E_{1/2}^{AB}$  entspricht (multipliziert mit der Elementarladung  $e$ ) formal der Differenz  $\Delta I_1^{AB}(\text{Lösung})$  zwischen den Ionisierungsenergien der beiden Elektronendonoren A und B in Lösung. Mit Gleichung (2) folgt daraus Gleichung (3), welche die Abschätzung des Oxidationspotentials ohne explizite Berechnung von Lösungseffekten ermöglicht (mit  $C_1 = 12.29 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ ).

$$\Delta E_{1/2}^{AB} \cdot e = \Delta I_1^{AB}(\text{Lösung}) = \Delta I_1^{AB} - C_1 \cdot \left( \frac{1}{\sqrt[3]{V_A}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_B}} \right) \quad \text{Gl. (3)}$$

In Tabelle 2-4 wurden die aus Gleichung (3) erhaltenen  $\Delta E_{1/2}^{AB}$  Werte (in Bezug auf Tetraazafulvalen) sowohl den Ionisierungsenergiedifferenzen  $\Delta I_1^{AB}$  in der Gasphase und in Lösung, als auch den (durch CV) experimentell ermittelten  $\Delta E_{1/2}^{AB}$  Werte gegenübergestellt. Wie zu erkennen ist weichen die mit Gleichung (3) erhaltenen  $\Delta E_{1/2}^{AB}$  Werte weit weniger stark von den experimentell beobachteten Werten ab als die Gasphasen-Ionisierungsdifferenzen  $\Delta I_1^{AB}$ . Darüber hinaus ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den mittels COSMO berechneten Ionisierungsenergiedifferenzen in Lösung  $\Delta I_1^{AB}(\text{Lösung})$ . Aus der Tabelle wird auch ersichtlich, dass extrinsische Effekte in der Regel über intrinsische (Ladungsverteilung, Generierung von Aromatizität, etc.) überwiegen. Obwohl 2-DMAB und TMBz ähnliche  $\Delta I_1$  Werte besitzen, ist 2-DMAB aufgrund seiner geringeren Größe der stärkere Elektronendonator in Lösung. Trotz allem ist die sehr gute Übereinstimmung in Tabelle 2-4 sicherlich teilweise zufällig. So ist bekannt, dass das B3LYP-Funktional die Ionisationspotentiale von z.B. Oligoacenen unterschätzt,<sup>[233]</sup> wohingegen die Experimente die exakten Werte tendenziell eher überschätzen. Dennoch zeigt Tabelle 2-4, dass der hier etablierte Volumenterm (bis auf die erklärbare Abweichung für TDAE) in die richtige Richtung wirkt.

Tabelle 2-4: Vergleich zwischen den Ionisierungsenergieunterschieden  $\Delta I_1^{AB}$  in der Gasphase und in Lösung sowie den  $\Delta E_{1/2}^{AB}$  Werten welche mit Gleichung (3) berechnet (ber.) bzw. durch CV-Experimente (exp.) erhalten wurden.

A	B	$\Delta I_1^{AB}$ [eV]	$\Delta I_1^{AB}$ (Lösung) [eV]	$\Delta E_{1/2}^{AB}$ (ber.) [V]	$\Delta E_{1/2}^{AB}$ (exp.) [V]
TAF	TDAE	-0.60	-0.43	-0.70	-0.53
TAF	ttmgb	-0.33	-0.82	-0.79	-0.90
TAF	ttmgn	-0.20	-0.78	-0.82	-0.95
TAF	TMHA	-1.18	-1.19	-1.31	-1.31
TAF	2-DMAB	-1.40	-1.32	-1.31	-1.32
TAF	TMBz	-1.39	-1.59	-1.53	-1.51

Da  $\Delta E_{1/2}^{AB}$  experimentell relativ einfach durch CV-Messungen zugänglich ist, kann durch Umstellung von Gleichung (3) zu Gleichung (4) auch die Differenz  $\Delta I_1^{AB} = I_1(A) - I_1(B)$  der (adiabatischen) Gasphasen-Ionisierungsenergien zweier organischer Elektronendonoren abgeschätzt werden:

$$\Delta I_1^{AB} = \Delta E_{1/2}^{AB} \cdot e + C_1 \cdot \left( \frac{1}{\sqrt[3]{V_A}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_B}} \right) \quad \text{Gl. (4)}$$

Extrinsische Effekte sollten, sofern keine bindenden Wechselwirkungen durch das Lösungsmittel auftreten, nicht von der Art der Ladung (positiv oder negativ) abhängig sein. Daher kann die ähnliche Gleichung (5) auch zur Berechnung von Gasphasen-Elektronenaffinitätsunterschieden  $\Delta E_A^{AB} = E_A(A) - E_A(B)$  zweier organischer Elektronenakzeptoren verwendet werden.

$$\Delta E_A^{AB} = \Delta E_{1/2}^{AB} \cdot e + C_1 \cdot \left( \frac{1}{\sqrt[3]{V_A}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_B}} \right) \quad \text{Gl. (5)}$$

Die hier aufgestellten Formeln sind unabhängig von  $\epsilon_r$ , da die Berechnungen (und CV-Experimente) gezeigt haben, dass die Ionisierungsenergien in Lösung weitestgehend polaritätsunabhängig sind. Darüber hinaus sollten die hier aufgestellten Gleichungen auch für andere Moleküle mit kleinem (oder gar keinem) permanenten Dipolmoment anwendbar sein, sofern die Ladung der oxidierten Spezies relativ gleichmäßig auf einem signifikanten Teil des Moleküls verteilt ist. Im Falle eines großen „redoxinaktiven Volumens“, müssen hingegen effektive Volumina benutzt werden.

### 2.2 Matrixisolationstechnik zur Untersuchung von Umgebungseinflüssen

Mit Hilfe der Matrixisolation können Teilchen oder Moleküle in einer nur schwach wechselwirkenden Umgebung spektroskopisch charakterisiert werden. Dies ist für die vorliegende Arbeit besonders interessant, da so der Einfluss der Lösungsumgebung auf die elektronische Struktur der untersuchten Moleküle ausgeklammert werden kann. Somit bietet die Matrixisolation die Möglichkeit den Einfluss gezielter Veränderungen an Molekülen, auf dessen intrinsische Eigenschaften ohne extrinsische Effekte wie Solvatisierung oder Aggregation, zu untersuchen. Beispielsweise sollten sich in der Matrix bestimmte Ionisierungsenergien tendenziell gut mit experimentellen bzw. berechneten Gasphasen-Ionisierungsenergien vergleichen lassen. Darüber hinaus bietet die Matrixisolation auch einen idealen Zugang zum Verständnis intermolekularer Wechselwirkungen. Dieser Aspekt ist besonders im Hinblick auf Materialeigenschaften interessant, da bereits kleine Änderungen der Bindungsstärke zweier Moleküle zu einer anderen Packung und damit zu anderen Eigenschaften führen können.

#### 2.2.1 Grundlagen der Matrixisolation

Das Grundprinzip der Matrixisolation,<sup>[234]</sup> welche in den 1950er Jahren von der Gruppe um Pimentel entwickelt wurde,<sup>[235]</sup> besteht im Einschluss verschiedener Spezies bei tiefen Temperaturen (wenige Kelvin) in eine feste Inertgasmatrix. Dabei verhindern die entstehende inerte glasartige oder polykristalline Schicht und die niedrigen Temperaturen Teilchendiffusion und somit bimolekulare Folgereaktionen der eingeschlossenen (eventuell hochreaktiven) Spezies miteinander und mit anderen Molekülen. Darüber hinaus können selbst Zersetzungsreaktionen oder intramolekulare Umlagerungen, deren Aktivierungsbarriere häufig nur wenige  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  betragen, unterdrückt werden. Durch moderates Erwärmen der Inertgasmatrix lassen sich, durch erhöhte Teilchendiffusion, gezielt Dimer- oder Clusterbildung sowie Reaktionen untersuchen. Auf diese Weise können hochreaktive Teilchen, welche sonst nur über Kurzzeit-Messverfahren (z. B. Femtosekunden-Spektroskopie) nachweisbar wären, über Stunden oder sogar Tage stabilisiert werden. Durch die Verwendung von Edelgasen (wie Ne oder Ar) bzw.  $\text{N}_2$  kann neben der Wechselwirkung zwischen den Teilchen auch die Wechselwirkung mit der Matrix sehr gering gehalten werden, sodass der Zustand der isolierten Spezies dem des ungestörten Gasteilchens sehr nahekommt. Die Analyse dieses „eingefrorenen Gaszustandes“ kann mittels klassischer spektroskopischer Methoden (UV/Vis, IR, Raman, etc.) erfolgen,<sup>[236]</sup> da feste Edelgase für einen weiten Bereich der elektromagnetischen Strahlung nahezu vollständig transparent sind. Ein weiterer Vorteil besteht in der sehr hohen Auflösung und leichteren Interpretierbarkeit der Schwingungsspektren von matrixisolierten Molekülen, da in der Regel reine Schwingungsanregungen aus dem Grundzustand ohne Verbreiterung durch Rotationsanregungen beobachtet werden.

### 2.2.2 Apparativer Aufbau der Heidelberger Matrixanlage

Die in Heidelberg in der Arbeitsgruppe Himmel aufgebaute Matrixisolationsanlage<sup>[23,237]</sup> besteht im Wesentlichen aus einem Rhodium-beschichteten Kupferblock mit acht Aufdampfflächen, welcher sich in einer senkrechten Hochvakuumkammer (der Matrixkammer) befindet (siehe Abbildung 2-10). Dieser Kupferblock ist um nahezu 360° drehbar, und kann mit einem Kryostat auf 4 K abgekühlt bzw. durch eine integrierte Widerstandsheizung erwärmt werden. Zur zusätzlichen Abschirmung von Wärmestrahlung ist der Kupferblock von einem Schutzschild aus Kupferblech mit acht Öffnungen vor den verspiegelten Aufdampfflächen umgeben, welches auf die Temperatur der Vorstufe (ca. 50 K) abgekühlt wird. Das zum Erreichen der kryogenen Temperaturen benötigte Isoliervakuum (Basisdruck ca.  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  mbar) wird durch zwei Öldiffusionspumpen mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen erzeugt. Es verhindert darüber hinaus den Einbau von Restgasen (z. B.  $N_2$ ,  $O_2$ , Wasserdampf oder  $CO_2$ ) in die Matrix, wodurch eine wechselwirkungsfreie Umgebung der zu untersuchenden Substanzen nicht mehr gewährleistet werden könnte.

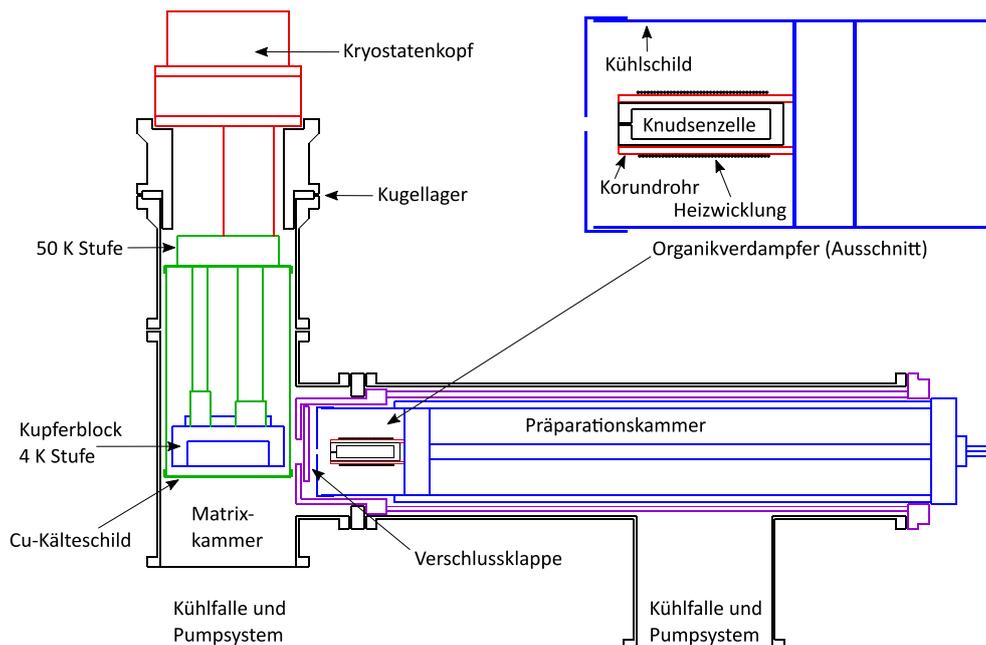


Abbildung 2-10: Aufbau der Heidelberger Matrixapparatur mit senkrechter Matrixkammer und daran anschließender Präparationskammer. Oben rechts ist ein vergrößerter Ausschnitt des Organikverdampfers zu sehen.

Die Verdampfung der organischen Moleküle erfolgt in einem eigens dafür angefertigten Organikverdampfer, welcher in eine zweite Hochvakuumkammer (die Präparationskammer) eingesetzt werden kann (siehe Abbildung 2-10). Diese zweite waagrechte Kammer ist von der Matrixkammer durch eine Verschlussklappe getrennt, wodurch sie unabhängig von der Matrixkammer belüftet bzw. evakuiert werden kann. Die Verdampfung der organischen Substanzen (typischerweise etwa 30-50  $\mu\text{mol}$ ) erfolgt aus einer Graphit-Knudsenzelle, welche in einem Korundrohr liegt. Durch die indirekte Heizung über die Wolframdrahtwicklung an der

Außenseite des Korundrohrs können Temperaturen bis etwa  $T = 500\text{ °C}$  erreicht werden (für die Korrelation zwischen angelegter Spannung und Temperatur siehe Tabelle 2-5).<sup>x</sup>

Tabelle 2-5: Beziehung zwischen angelegter Spannung  $U$  in V und der Endtemperatur  $T$  der Graphit-Knudsenzelle in  $^{\circ}\text{C}$  nach einer Aufheizzeit von 30 min bei laufender Wasserkühlung des Kupferkühlschildes.

$U$ [V]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	16	53	90	127	160	188	215	238	261	285	309	329	345	367	388

Dabei wird das Aufheizen des Matrixblocks durch die Wärmestrahlung des Verdampfers, mit einem wassergekühlten Kupferkühlschild reduziert. Das Matrixgas kann in einer Gasmischapparat mit diversen Zusätzen (z. B.  $\text{O}_2$  oder  $\text{CO}$ ) vermischt werden und wird über eine dünne Metallröhre in die Matrixkammer auf die zur Präparationskammer ausgerichtete Spiegelfläche geleitet (siehe Abbildung 2-11).

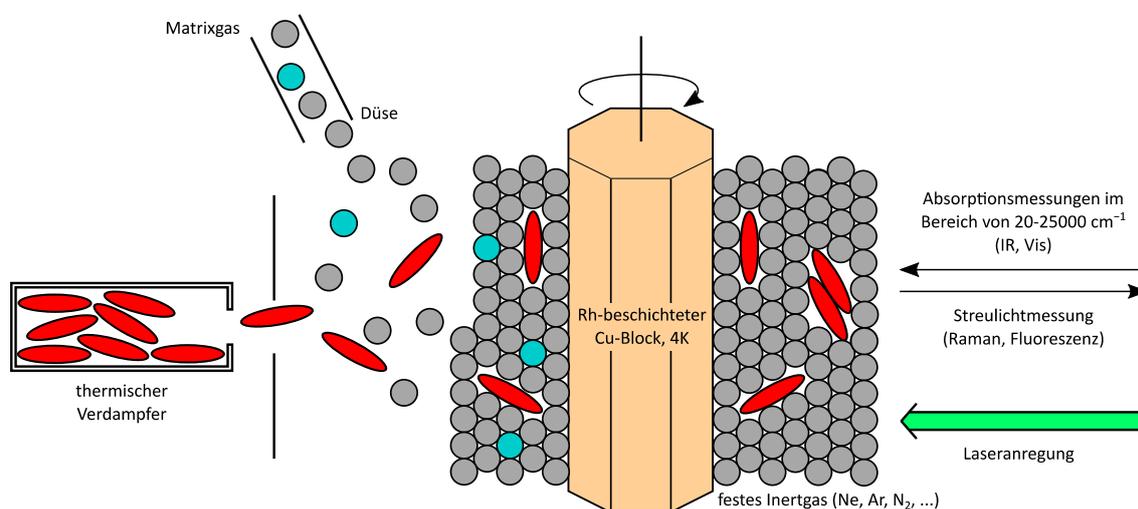


Abbildung 2-11: Prinzip der Matrixabscheidung von Matrixgas und organischen Molekülen (links) und mögliche Spektroskopiemethoden der Matrizen in Reflexionsgeometrie (rechts).

Zur Erzeugung von Dimeren kann z. B. die Konzentration der Moleküle in der Matrix und damit die Wahrscheinlichkeit zwei oder mehr Moleküle in derselben Matrixkavität anzutreffen erhöht werden. Außerdem kann sowohl durch moderates Erwärmen der Matrix als auch durch die Verwendung des deutlich mobileren Neons als Matrixmaterial die Beweglichkeit der isolierten Moleküle gesteigert werden. Durch die Drehbarkeit (siehe Abbildung 2-11) des Kupferblocks können die Spiegelflächen vor unterschiedliche Fenster positioniert werden und so kann die selbe Matrix sowohl mit Absorptionsspektroskopie im Bereich von  $20\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$  (Terahertz-Spektroskopie, IR und Vis), als auch mit Emissionsspektroskopie (Lumineszenz, Raman) untersucht werden. Durch ein weiteres Fenster kann die erzeugte Matrix mit einem Laser mit

<sup>x</sup>Die abgelesenen Temperaturen, des an der Widerstandsheizung eingeklemmten Temperaturfühlers, entsprechen nicht zwangsläufig der exakten Temperatur in der Graphit-Knudsenzelle. Daher wird im Folgenden die am Verdampfer angelegte, exakt bestimmbare Spannung angegeben.

Licht unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt werden, um die eingeschlossenen Teilchen in einen bestimmten angeregten Zustand zu überführen.

### 2.2.3 Stand der Forschung und Aufgabenstellung

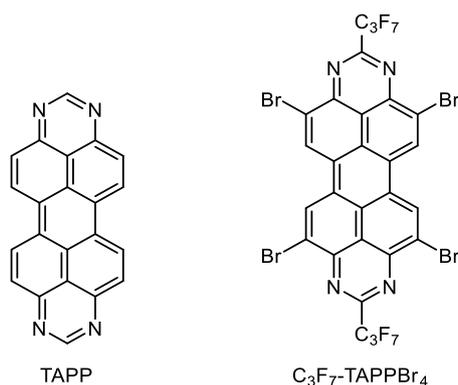
Seit ihrer Entwicklung wurde die Matrixisolation mit großem Erfolg zur spektroskopischen Analyse kleiner (Modell-)moleküle in einer gasphasenähnlichen Umgebung verwendet.<sup>[234]</sup> Im Bereich organischer Verbindungen konnte eine Reihe von Acenen mittels Matrixisolation erzeugt und charakterisiert werden. So konnten Pentacene, Hexacene und die, bei Normalbedingungen in unsubstituierter Form instabilen, Verbindungen Hexa- und Heptacene durch Licht-Bestrahlung der matrixisolierten  $\alpha$ -Diketon-Vorstufen erhalten werden.<sup>[238,239]</sup> Selbst Octa- und Nonacene konnten in der Matrix stabilisiert werden.<sup>[240,241]</sup> In der Arbeitsgruppe Himmel wurde bisher speziell die Reaktivität kleiner Metallcluster in Abhängigkeit ihres elektronischen Zustandes intensiv untersucht.<sup>[23,237,242-244]</sup> Im Hinblick auf die längerfristigen Ziele, wie ein besseres Verständnis von Umgebungseinflüssen oder intermolekularen Wechselwirkungen organischer Materialien, lag der Schwerpunkt dieser Arbeit auf Voruntersuchungen zur grundsätzlichen Machbarkeit der Matrixisolation organischer Moleküle an der Heidelberger Matrixapparatur. Hierzu sollte neben der Verdampfbarkeit organischer Verbindungen auch die Detektion dieser Moleküle in einer Matrixumgebung untersucht werden.

### 2.2.4 Experimentelle Ergebnisse

#### TAPP-Derivate

Zur Etablierung eines Standards und um das Potential der Matrixisolation im Hinblick auf die Untersuchung organischer Moleküle aufzuzeigen, boten sich die in der Arbeitsgruppe von Prof. Gade synthetisierten Tetraazaperopyrene (siehe Schema 2-3) an. Aufgrund der geringen Löslichkeit, speziell im Fall der unsubstituierten Stammverbindung 1,3,8,10-Tetraazaperopyren (TAPP),<sup>[245]</sup> bietet hier die Matrixisolationsmethode (neben Gasphasenuntersuchungen) praktisch die einzige Möglichkeit Spektren der einzelnen Moleküle aufzunehmen.

Dazu wurden etwa 15 mg TAPP in die Graphit-Knudsenzelle eingewogen und diese für 12 h bei 5 V (etwa 50 °C) im Vakuum der Präparationskammer erhitzt. Anschließend erfolgte das Aufdampfen bei 28 V (204 °C) auf eine der Spiegelflächen unter gleichzeitiger Abscheidung von Argon. Abbildung 2-12a zeigt sowohl das IR-Spektrum in CsI (oben), als auch das mittels Matrixisolation erhaltenen IR-Spektrum (unten). Der Vergleich der beiden Spektren bestätigt, dass TAPP unter Matrixisolations-Bedingungen unzersetzt verdampfbar ist und in eine inerte Argonmatrix eingebettet werden kann.



Schema 2-3: Unsubstituiertes 1,3,8,10-Tetraazaperopyren (TAPP)<sup>[245]</sup> und vierfach bromiertes 2,9-Bis(heptafluoropropyl)-4,7,11,14-tetrabromo-1,3,8,10-tetraazaperopyren ( $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub>)<sup>[246]</sup> aus der Arbeitsgruppe von Prof. Gade.

Dabei sind in den Matrixspektren zusätzliche Banden bei ca. 1620, 660 und (hier nicht gezeigt) 2340  $cm^{-1}$  zu erkennen. Diese Banden lassen sich der Biegeschwingungen von Wasser (bzw. Eis) sowie den Biege- und Streckschwingungen von Kohlenstoffdioxid zuordnen. Allerdings lässt sich die Anwesenheit sowohl der  $H_2O$ - als auch der  $CO_2$ -Spuren bisher nicht ausreichend erklären.

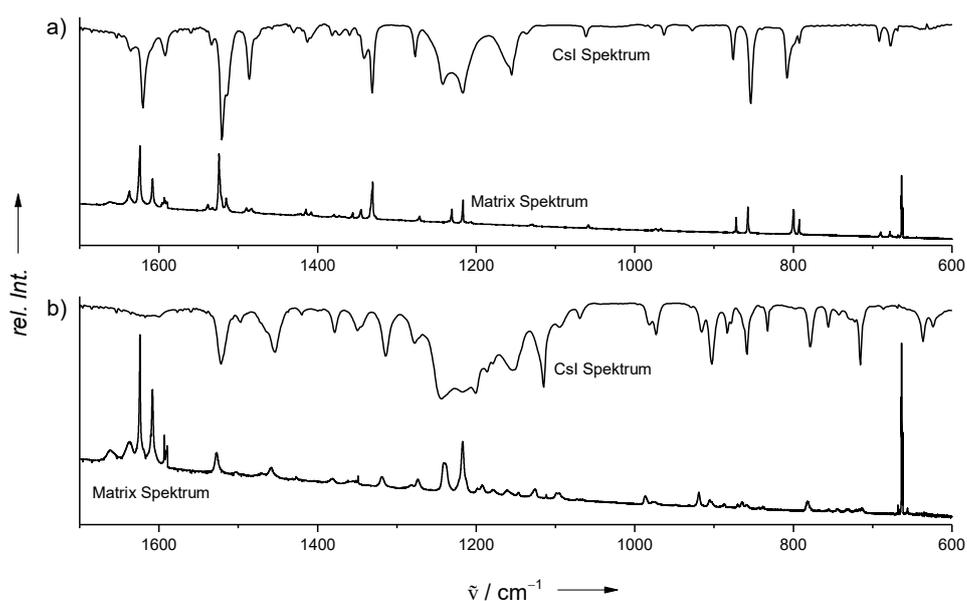


Abbildung 2-12: Vergleich der IR-Spektren von a) TAPP und b)  $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub> im Festkörper (jeweils oben) und in einer Argonmatrix (unten).

Bei den anschließenden Messungen im NIR- und sichtbaren Bereich konnte in der Nähe der Messgrenze der vorhandenen Spektrometer eine Absorptionsbande bei 23917  $cm^{-1}$  mit aufgelöster Feinstruktur beobachtet werden (siehe Abbildung 2-13). Diese Feinstruktur kommt vermutlich durch Anregung in unterschiedliche Schwingungsniveaus zustande, kann aber auch durch verschiedene Gitterplätze oder intermolekulare Wechselwirkungen in Dimeren oder kleinen Aggregaten hervorgerufen werden. Da die Absorptionsbande allerdings zu weit im kurzwelligen Bereich lag, konnte das Molekül mit keiner der vorhandenen Laserlinien angeregt werden. Daher wurde in weiteren Versuchen das vierfach bromierte 2,9-Bis(heptafluoropropyl)-

4,7,11,14-tetrabromo-1,3,8,10-tetraazaperopyren ( $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub>) verwendet, welches im Vergleich zu TAPP längerwelligere Absorptionsbanden aufweist.<sup>[246]</sup>

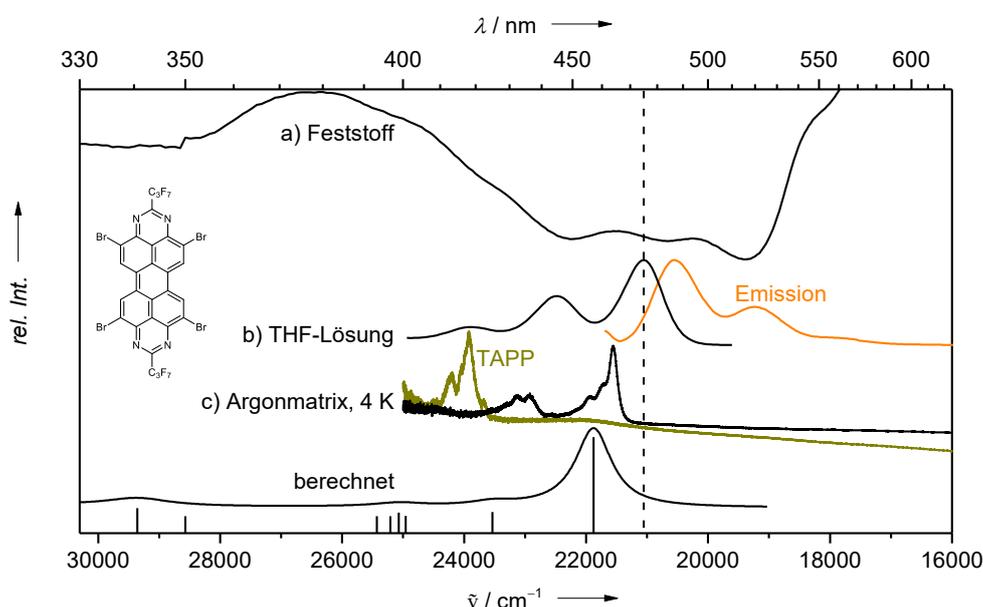


Abbildung 2-13: Absorptionsspektren von  $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub> a) im Festkörper (diffuse Reflexion), b) in THF-Lösung (inklusive zugehörigem Emissionsspektrum) und c) in der Argonmatrix bei 4 K (zum Vergleich ist zusätzlich das Spektrum der unsubstituierten Verbindung gezeigt). Das untere Spektrum zeigt das berechnete TDDFT-Spektrum von  $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub> in der Gasphase.<sup>xi</sup>

Dieses in Schema 2-3 gezeigte TAPP-Derivat konnte ebenfalls unzersetzt verdampft und in eine Argonmatrix eingebettet werden (siehe Abbildung 2-12b). Im NIR/Vis Spektrum von  $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub> (siehe Abbildung 2-13c) erkennt man eine Absorptionsbande bei 21553 cm<sup>-1</sup> (464 nm) mit einer ausgeprägten Schwingungsprogression bei 22918 cm<sup>-1</sup> (436 nm;  $\Delta\nu \approx 1400$  cm<sup>-1</sup>). Zusätzlich ist, wie im Falle von TAPP, eine weitere Feinstruktur ( $\Delta\nu \approx 200$  cm<sup>-1</sup>) im Matrixspektrum sichtbar. Weiterhin ist zu sehen, dass die Banden im Matrixspektrum gegenüber denen im Spektrum der THF-Lösung ( $\lambda_{\max} = 475$  nm bzw. 21053 cm<sup>-1</sup>)<sup>[246]</sup> um etwa 500 cm<sup>-1</sup> blauverschoben ist. Diese Verschiebung zu höherer Energie ist auf die schwächere Polarisierbarkeit der Argonmatrix-Umgebung und somit viel schwächeren Wechselwirkungen zu den matrixisolierten Molekülen zurückzuführen (vgl. auch das diffuse Reflexionsspektrum von  $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub> im Festkörper in Abbildung 2-13a), wodurch der 0→0 Übergang deutlich besser mit dem der TDDFT-Rechnung der Gasphase übereinstimmt.

Im Falle des  $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub> war es möglich das Molekül bei 464 nm mit der 458 nm (bzw. 476 nm) Laserlinie anzuregen und Emissionsspektren aufzunehmen. Abbildung 2-14 zeigt den Vergleich der Emissionsspektren von matrixisoliertem  $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub> (c), dem in Lösung erhaltenen Spektrum (b) und dem Festkörperspektrum (a).

<sup>xi</sup> Die TDDFT-Rechnungen zu  $C_3F_7$ -TAPPBr<sub>4</sub> wurden von Tim Bleith aus der Arbeitsgruppe von Prof. Gade mittels ORCA auf B3LYP/def2-QZVPP/J-RJCOSX-Niveau durchgeführt.

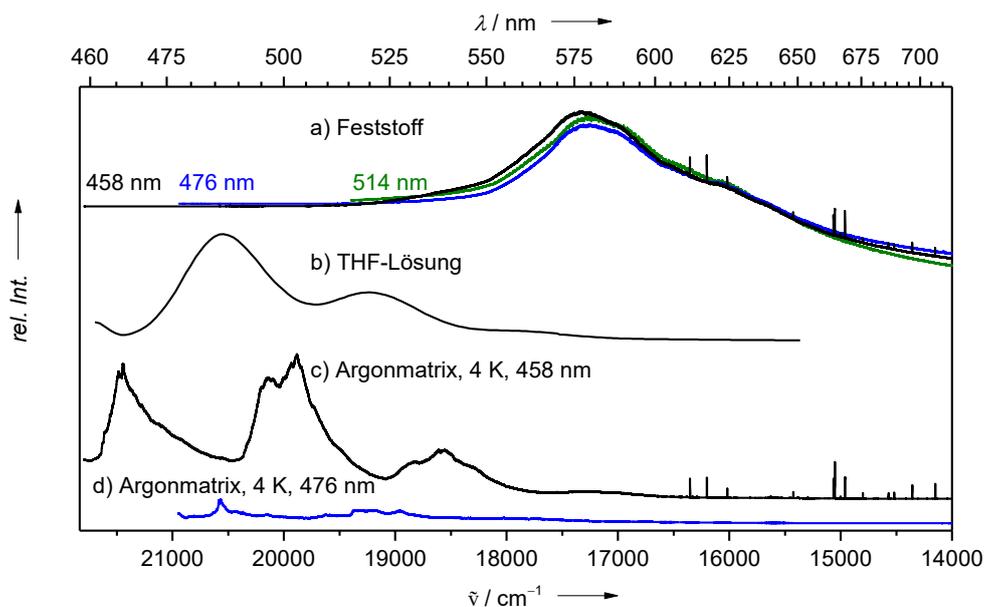
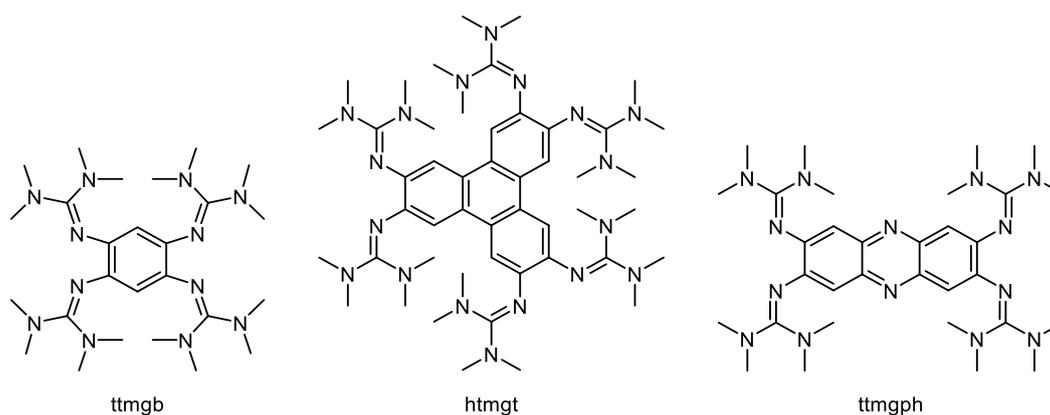


Abbildung 2-14: Emissionsspektren von  $C_3F_7-TAPBr_4$  a) im Feststoff, b) in THF-Lösung und c) bzw. d) in einer Argonmatrix bei 4 K.

Der  $0 \rightarrow 0$  Übergang des Emissionsspektrums liegt hier bei etwa  $21465 \text{ cm}^{-1}$  ( $466 \text{ nm}$ ), sodass sich die Stokes-Verschiebung von rund  $500 \text{ cm}^{-1}$  im THF-Spektrum auf nur noch etwa  $90 \text{ cm}^{-1}$  im Matrixspektrum verringert. Auffallend ist auch, dass im Lösungsspektrum der  $0 \rightarrow 0$  Übergang ( $20576 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $486 \text{ nm}$ ) der Schwingungsprogression am intensivsten ist, während im Matrixspektrum der  $0 \rightarrow 1$  Übergang intensiver wird. Die Verschiebung der Emissionsbanden zu höheren Energien beim Übergang von Feststoff zur Lösung und zur Matrix spiegelt erneut die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und ihrer Umgebung wieder. Auch hier zeigen die Matrixspektren eine deutlich höhere Auflösung, wodurch eine Feinstruktur sichtbar wird, während im Feststoffspektrum lediglich breite Emissionsbanden vorliegen. Da im Festkörper die Lage der breiten Banden nicht von der eingestrahlten Laserwellenlänge ( $458$ ,  $476$  und  $514 \text{ nm}$ ) abhängt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Lumineszenzbanden handelt. Im Gegensatz dazu erfolgt bei Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlänge  $476 \text{ nm}$  keine Absorption bei  $464 \text{ nm}$ , wodurch kein Lumineszenzspektrum, sondern ein Ramanspektrum erhalten wird (siehe Abbildung 2-14d).

### GFA-Verbindungen

Nachdem das Potential der Matrixisolation am Beispiel der Tetraazaperopyrene aufgezeigt werden konnte, sollten im Folgenden die GFA-Verbindungen unabhängig von Umgebungseinflüssen untersucht werden. Die bisherigen Untersuchungen beschränken sich allerdings zunächst auf die Detektierbarkeit verschiedener beispielhaft ausgewählter GFA (siehe Schema 2-4) mittels Schwingungsspektroskopie.



Schema 2-4: Drei in der Matrix isolierte GFA-Vertreter: 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb),<sup>[20]</sup> 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)triphenylen (htmgt)<sup>[206]</sup> und 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (ttmgph).<sup>[204]</sup>

Zur Matrixisolation wurden etwa 25 mg der entsprechenden GFA-Verbindung in die Graphit-Knudsenzelle eingewogen und diese für 12 h bei 5 V (etwa 50 °C) im Vakuum der Präparationskammer erhitzt. Anschließend erfolgte das Aufdampfen auf eine der Spiegelflächen unter gleichzeitiger Abscheidung von Argon. Die hierzu notwendigen Verdampferspannungen bzw. Temperaturen betragen 18 V (147 °C) für ttmgb, 25 V (188 °C) für htmgt und 30 V (215 °C) für ttmgph. Abbildung 2-15 zeigt die IR-Spektren der drei matrixisolierten GFA-Systeme, sowie die zugehörigen IR-Spektren der Feststoffe in CsI bzw. KBr. Wie zu erkennen ist, zeigen auch die Matrixspektren der GFA-Derivate zusätzliche Banden im Bereich 660 bzw. 2200-2300  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{CO}_2$ - bzw. CO-Verunreinigungen, sowie die  $\text{H}_2\text{O}$ -Banden bei ca. 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Dennoch konnte durch den Vergleich der Schwingungsspektren gezeigt werden, dass alle drei GFA-Systeme unzersetzt verdampft und bei 4 K in eine Argonmatrix eingebettet werden können.

Trotz einiger noch zu lösender praktischer Probleme, wie der Reduktion der durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hervorgerufenen Banden, konnte durch die Matrixexperimente an den TAPP- und GFA-Derivaten das Potential der Matrixisolation an organischen Molekülen gezeigt werden. Sowohl die TAPP- als auch die GFA-Verbindungen konnten unzersetzt verdampft und in eine Edelgasmatrix eingebettet werden.

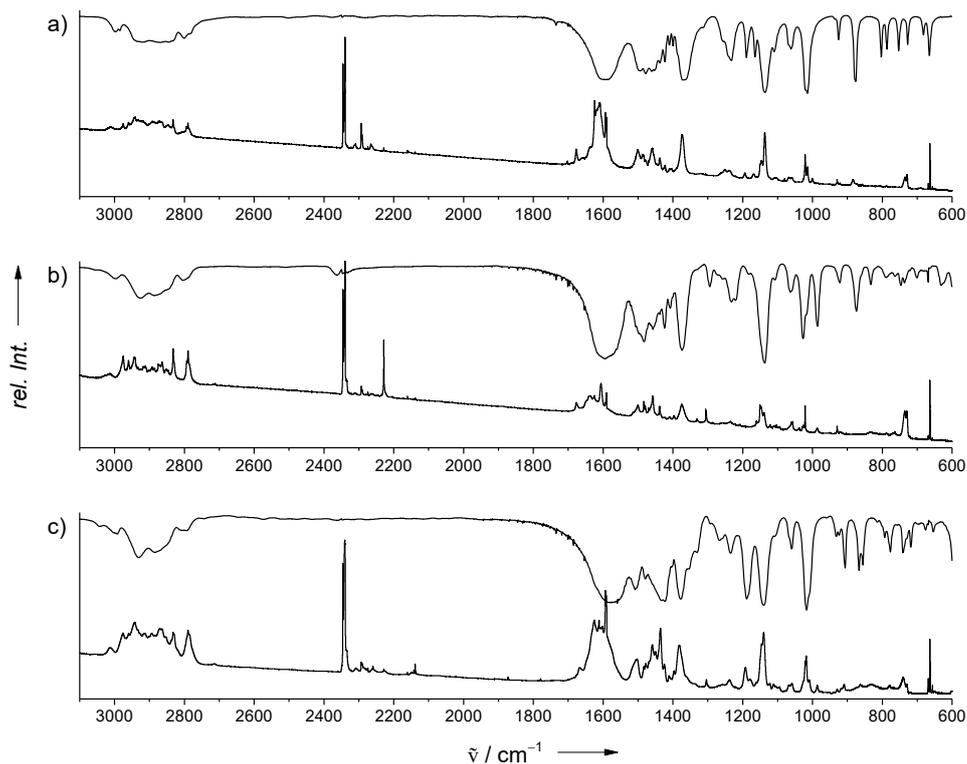


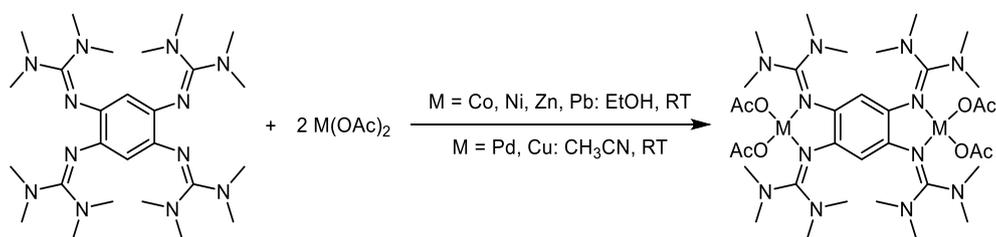
Abbildung 2-15: Vergleich der IR-Spektren der GFA-System a) 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb), b) 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)triphenylen (htmgt) und c) 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (ttmgph) im Festkörper (jeweils oben) und in einer Argonmatrix (unten).

Darüber hinaus konnten alle matrixisolierten Moleküle schwingungsspektroskopisch untersucht und identifiziert werden. Im Falle der TAPP-Systeme war es zusätzlich möglich Absorptions- und Emissionsspektren aufzunehmen und den Einfluss der Umgebung (Festkörper, Lösung, Matrix) zu untersuchen. Hierbei zeigte sich, dass die abnehmenden Wechselwirkungen (wie z. B. Dipolstabilisierung) eine Blauverschiebung des Absorptionsspektrums bewirken.

## 2.3 Radikalkationische GFA-Komplexe

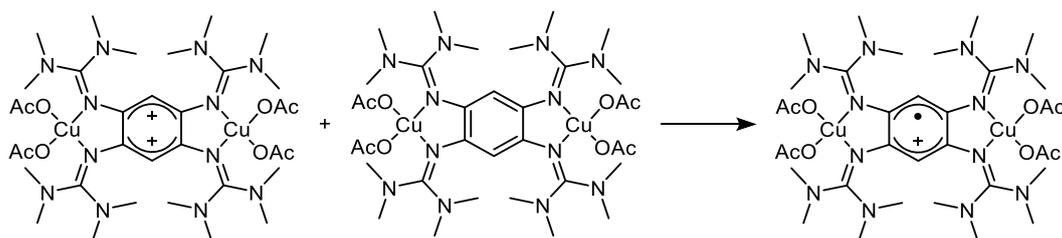
### 2.3.1 Synthese und Eigenschaften radikalkationischer GFA-Komplexe

Da GFA exzellente Liganden mit einer reichen Koordinationschemie darstellen,<sup>[17]</sup> besteht in der Komplexierung von Nebengruppenelementen eine weitere Möglichkeit das Redoxpotential dieser Systeme zu beeinflussen. Hierzu wurden zunächst verschiedene dinukleare Metall(II)-acetat-Komplexe mit späten Übergangsmetallen wie Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Palladium, sowie dem Hauptgruppenelement Blei dargestellt (siehe Schema 2-5). Die bei Raumtemperatur durchgeführte Umsetzung zwischen ttmgf und jeweils zwei Äquivalenten  $M(\text{OAc})_2$  erfolgte für Cobalt, Nickel, Zink und Blei in Ethanol, wohingegen die Kupfer- und Palladiumkomplexe in Acetonitril synthetisiert wurden.



Schema 2-5: Synthese verschiedener  $M(\text{OAc})_2$ -Komplexe.

Da sowohl der Cobalt- als auch der Kupferkomplex bereits früher synthetisiert wurden, sind deren Strukturen bereits bekannt.<sup>[27,210]</sup> Während die Redoxchemie von  $[\text{ttmgf}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}_2]$  bisher nicht untersucht wurde,<sup>[210]</sup> sind diese Eigenschaften im Falle von  $[\text{ttmgf}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]$  eingehend analysiert worden.<sup>[27]</sup> Dabei zeigte sich, dass  $[\text{ttmgf}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]$  im Unterschied zum freien Liganden zwei separierte reversible Ein-Elektronen-Übergänge besitzt.<sup>[27]</sup>



Schema 2-6: In einer Lösung aus ttmgf und  $\text{ttmgf}^{2+}$  erfolgt keine Synproportionierung zu  $\text{ttmgf}^{•+}$  (oben), wohingegen das Radikalmonokation durch Komplexierung mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  stabilisiert werden kann (unten).

Während der freie Ligand in Lösung nicht als Radikalmonokation auftritt (siehe Kapitel 1.3), konnte im Falle von  $[\text{ttmgf}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]$  in Lösung die Synproportionierung zu  $[\text{ttmgf}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}$  beobachtet werden (siehe Schema 2-6).<sup>[27]</sup> Darüber hinaus war es möglich alle drei beteiligten Oxidationsstufen  $[\text{ttmgf}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]^{0/•+/2+}$  zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.<sup>[27]</sup> Für die vier neuen Verbindungen konnten aus Dichlormethan (für  $M = \text{Ni}^{\text{II}}$ ,

Zn<sup>II</sup> und Pd<sup>II</sup>) bzw. aus Acetonitril (für M = Pb<sup>II</sup>) für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (siehe Abbildungen 2-16 bis 2-19).

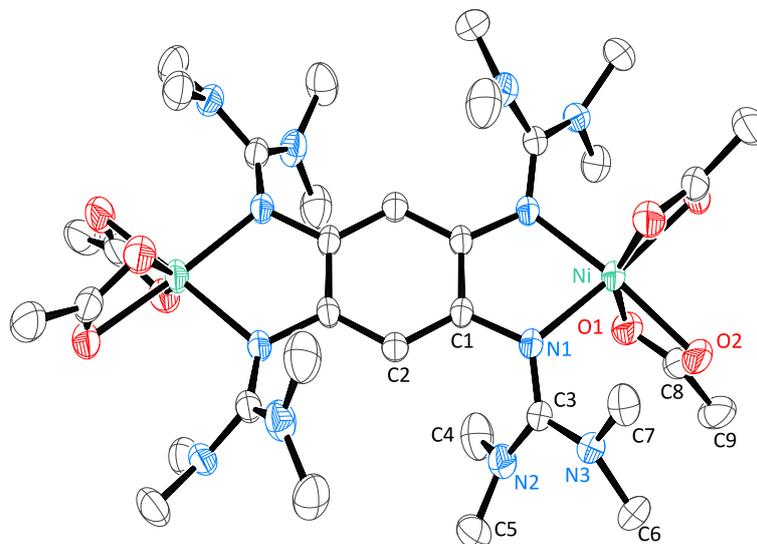


Abbildung 2-16: Kristallstruktur von [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Ni–O1 2.107(2), Ni–O2 2.143(1), Ni–N1 2.047(2), N1–C1 1.405(2), N1–C3 1.326(2), C1–C1' 1.408(4), C1–C2 1.398(2) und -winkel (in °): O1–Ni–O2 62.07(7), N1–Ni–N1' 81.70(9).

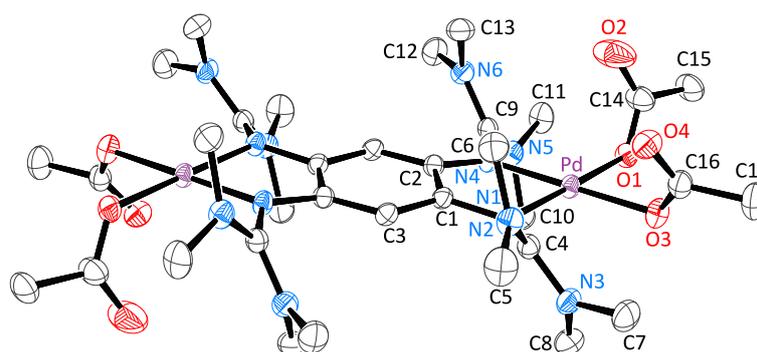


Abbildung 2-17: Kristallstruktur von [ttmgb{Pd(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Pd–O1 2.018(2), Pd···O2 3.159(3), Pd–O3 2.050(2), Pd···O4 3.130(2), Pd–N1 2.017(2), Pd–N4 2.010(2), N1–C1 1.414(3), N1–C4 1.337(3), N2–C4 1.348(3), N3–C4 1.342(3), N4–C2 1.419(2), N4–C9 1.345(3), N5–C9 1.341(3), N6–C9 1.358(3), und -winkel (in °): N1–Pd–N4 81.19(7) und O1–Pd–O3 83.99(6).

In allen vier Komplexen treten dabei unterschiedliche Koordinationsmodi und -geometrien der Acetatliganden auf. So weist [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] eine verzerrt oktaedrische Struktur auf (Abbildung 2-16), in welcher beide Sauerstoffatome der Acetatgruppen an das Nickelatom gebunden sind ( $\text{Ni-O}_{\text{max}} = 2.143 \text{ \AA}$ ). Eine ähnliche Koordination wurde auch für [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] gefunden, wobei ebenfalls beide Sauerstoffatome an das Kupferatom binden ( $\text{Cu-O}_{\text{max}} = 2.724 \text{ \AA}$ ).<sup>[27]</sup> Der analoge Palladiumkomplex hingegen besitzt wie erwartet eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie in welcher jeweils nur ein Sauerstoffatom des Acetatliganden an das Metall bindet (Abbildung 2-17). In den beiden anderen Fällen (M = Zn<sup>II</sup> und Pb<sup>II</sup>) sind sowohl eine  $\kappa^1$ - als auch eine  $\kappa^2$ -koordinierende Acetatgruppen an das selbe Metallatom gebunden (Abbildungen 2-18 bzw. 2-19), wohingegen bei [ttmgb{Co(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] ein Cobaltatom von zwei  $\kappa^1$ - und das anderen von zwei  $\kappa^2$ -Acetatgruppen koordiniert wird.<sup>[210]</sup>

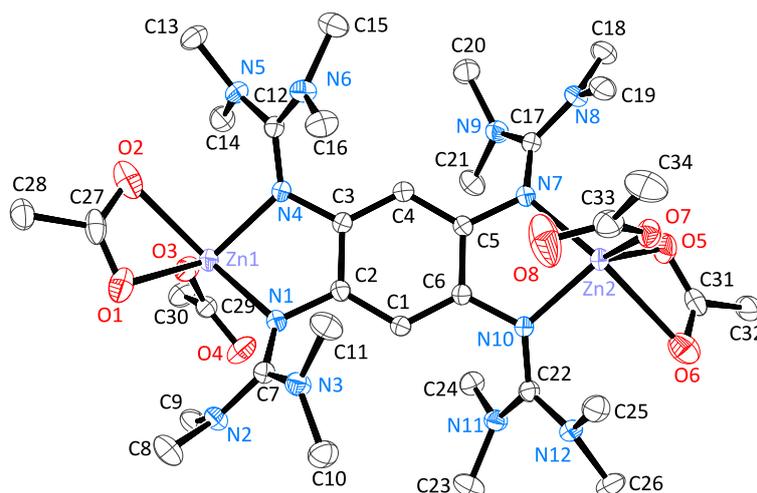


Abbildung 2-18: Kristallstruktur von  $[\text{ttmgb}\{\text{Zn}(\text{OAc})_2\}_2]$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Zn1–O1 2.096(2), Zn1–O2 2.351(2), Zn1–O3 1.947(2), Zn1...O4 3.322(2), Zn2–O5 2.010(2), Zn2–O6 2.575(3), Zn2–O7 1.955(1), Zn2...O8 2.920(3), Zn1–N1 2.061(2), Zn1–N4 2.064(2), Zn2–N7 2.064(2), Zn2–N10 2.033(2), N1–C7 1.320(2), N4–C12 1.325(2), N7–C17 1.322(2), N10–C22 1.324(2) und -winkel (in °): N1–Zn1–N4 81.86(6), N7–Zn2–N10 82.33(6).

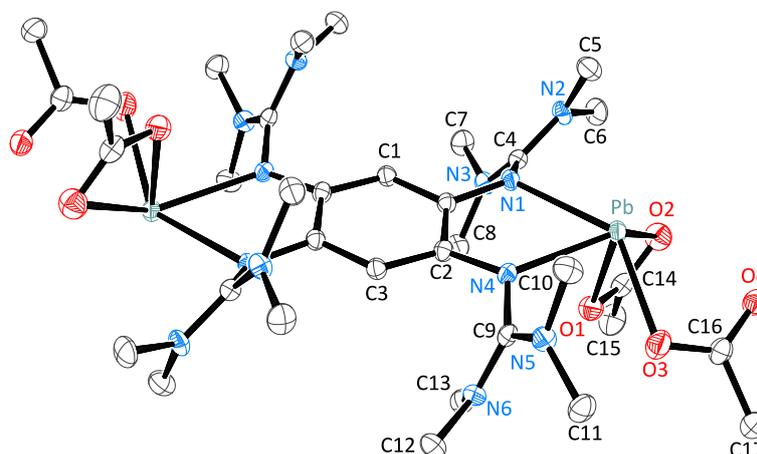


Abbildung 2-19: Kristallstruktur von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pb}(\text{OAc})_2\}_2]$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Pb–O1 2.342(2), Pb–O2 2.814(2), Pb–O3 2.438(2), Pb...O4 2.943(2), Pb–N1 2.565(3), Pb–N4 2.436(3), N1–C1 1.417(3), N1–C4 1.320(4), N2–C4 1.353(4), N3–C4 1.372(4), N4–C2 1.417(3), N4–C9 1.343(4), N5–C9 1.353(4), N6–C9 1.360(4), C1–C2 1.404(4), C1–C3 1.398(4) und C2–C3' 1.404(4) und -winkel (in °): O1–Pb–O3 76.70(9) und N1–Pb–N4 67.54(8).

Im Falle der Blei(II)-acetat-Komplexierung führt ein Überschuss an Metallsalz zur Bildung ein- und zweidimensionaler Koordinationspolymere mit der Formel  $\frac{1}{n}[\text{ttmgb}\{\text{Pb}(\text{OAc})_2\}_4]_n$ .<sup>[211]</sup>

Tabelle 2-6: Vergleich zwischen ausgewählten experimentellen Bindungslängen und -winkel der neutralen dinuklearen Metall(II)-acetat-Komplexe.

[ttmgb{M(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ]	Koordination	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
		N=C	M–N	N–M–N
M = Co	$\kappa^1:\kappa^2$	1.332	2.057	82.0
Ni	$\kappa^2$	1.326	2.047	81.7
Cu	$\kappa^2$	1.344	1.986	83.6
Zn	$\kappa^1:\kappa^2$	1.323	2.056	82.1
Pd	$\kappa^1$	1.341	2.014	81.2
Pb	$\kappa^1:\kappa^2$	1.332	2.501	67.5

In Tabelle 2-6 sind zum Vergleich einige Strukturparameter aller sechs neutralen Metall(II)-acetat-Komplexe zusammengefasst. Die mittlere N=C-Bindungslänge ist im Vergleich zum freien Liganden (128.9 pm) aufgeweitet und variiert zwischen 1.323 (für M = Zn<sup>II</sup>) und 1.344 Å (für M = Cu<sup>II</sup>).<sup>[18,25]</sup> Diese Verlängerung der N=C-Bindung kann durch die Wechselwirkung zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteilen zur Metall-Guanidin-Bindung verstanden werden.<sup>[105]</sup> Die M–N-Bindung ist mit Ausnahme des Bleikomplexes (2.501 Å) in allen Komplexen fast gleich lang (1.986 bis 2.057 Å), wodurch der N–M–N-Bindungswinkel im Bleikomplex mit 67.5° signifikant kleiner ist als bei den restlichen Komplexen (81.2 bis 83.6°).

Durch quantenchemische Rechnungen konnte eine geringere Reduktionsstärke der Komplexe gegenüber dem freien Liganden vorhergesagt werden. So beträgt die Gasphasen-Ionisierungsenergie für [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> 5.32 eV, was im Vergleich zum unkoordinierten Liganden (4.76 eV) um +0.56 eV größer ist. Als nächstes wurde die Redoxchemie aller dargestellten Komplexe mittels CV-Messungen untersucht. Wie erwartet, zeigten dabei alle Komplexe größere Oxidationspotentiale (bzw. geringere Reduktionsstärken) als der freie Ligand. Darüber hinaus können die Komplexe [ttmgb{M(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> in zwei Gruppen unterteilt werden. Die Komplexe mit M = Ni<sup>II</sup> und Pd<sup>II</sup> besitzen jeweils zwei reversible Ein-Elektronen-Übergänge (siehe Abbildung 2-20 oben), wie sie bereits für [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> gezeigt wurden.<sup>[27]</sup> Die Komplexe mit M = Co<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> und Pb<sup>II</sup> weisen dagegen keine aufgelösten reversiblen Ein-Elektronen-Übergänge auf (siehe Abbildung 2-20 unten).

Tabelle 2-7: Redoxpotentiale (in V) von ttmgb und [ttmgb{M(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> mit M = Ni, Pd, Cu.

[ttmgb{M(OAc) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	$E_{ox,1}$	$E_{red,1}$	$E_{1/2,1}$	$E_{ox,2}$	$E_{ox,2}$	$E_{1/2,2}$
ttmgb	-0.62	-0.77	-0.70	-0.62	-0.77	-0.70
M = Ni	-0.45	-0.59	-0.52	-0.26	-0.40	-0.33
Pd	-0.36	-0.49	-0.43	-0.14	-0.25	-0.20
Cu	-0.33	-0.44	-0.39	-0.14	-0.24	-0.19

Die Redoxpotentiale der „reversiblen Gruppe“ sind in Tabelle 2-7 angegeben und steigen in der Reihenfolge ttmgb < [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> < [ttmgb{Pd(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> < [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>. Dieser Trend korreliert gut mit dem ebenfalls steigenden N=C-Bindungsabstand, welcher die stärker werdende Metall-Ligand-Bindung widerspiegelt. Bei der Komplexbildung von Metallionen scheinen also intrinsische Effekte (wie die ansteigende Lewis-Acidität des koordinierten Metallions) dominierend auf das Redoxpotential zu wirken. Die extrinsischen Effekte können trotz allem an der Differenz zwischen Gasphasen-Ionisierungsenergie  $\Delta I_1$  und in Lösung gemessener Differenz  $e \cdot \Delta E_{1/2}$  beobachtet werden. Für ttmgb und [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> ( $\Delta I_1 = +0.56$  eV;  $e \cdot \Delta E_{1/2} = +0.31$  eV) ergibt sich dabei eine geringe aber signifikante Abweichung von 0.2 eV, welche sich vermutlich mit der relativ großen Volumenzunahme (von 696 Å<sup>3</sup> für den freien Liganden auf 1007 Å<sup>3</sup> für [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>) durch die Koordination erklären lässt.

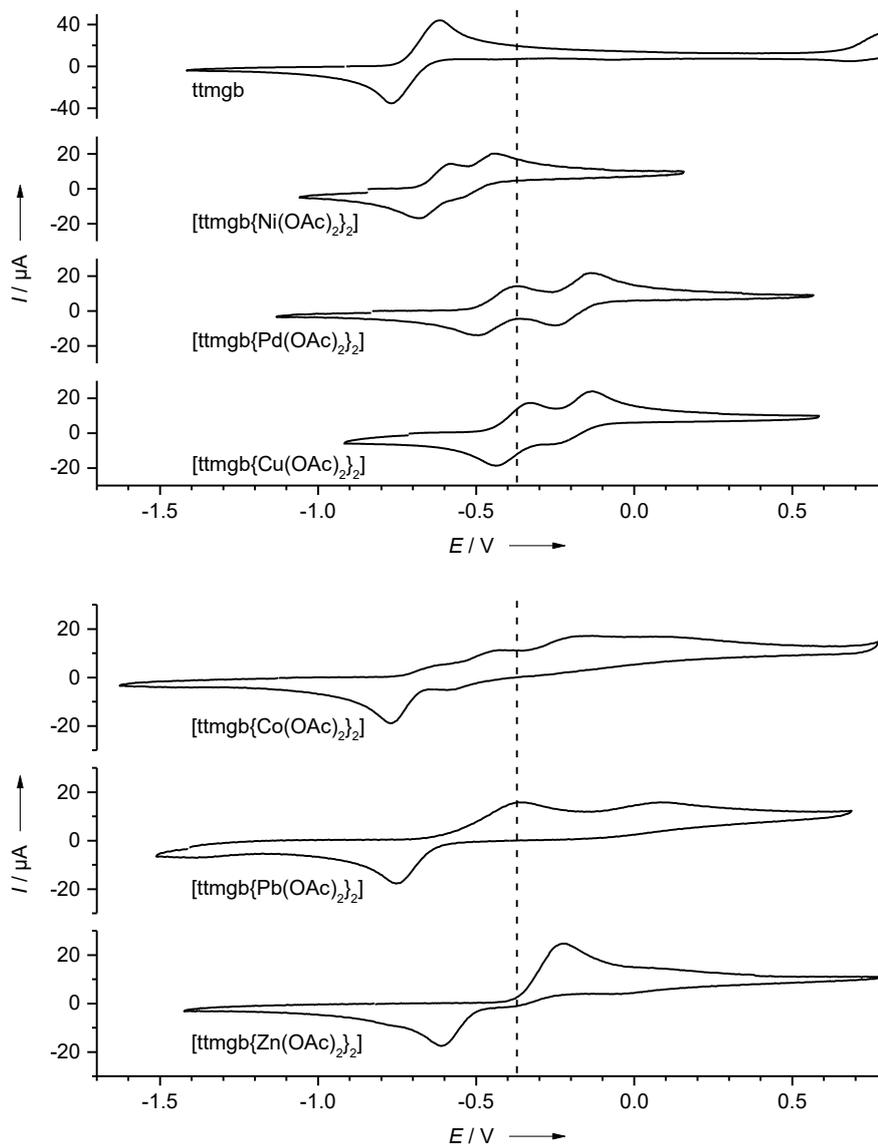


Abbildung 2-20: Vergleich der CV-Kurven des freien Liganden ttmgb und der dinuklearen Metall(II)-acetat-Komplexe  $[\text{ttmgb}\{\text{M}(\text{OAc})_2\}_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . SCE-Potentiale relativ zu  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  als Leitsalz.

Aus der Differenz  $\Delta E$  zwischen dem ersten und zweiten  $E_{1/2}$ -Wert kann die freie Disproportionierungsenergie  $\Delta G$  der Radikalmonokationen und die Disproportionierungskonstante  $K_{\text{disp}}$  über folgende Formeln abgeschätzt werden:

$$\Delta G^0 = F \cdot \Delta E^0 \quad \text{Gl. (6)}$$

$$K_{\text{disp}} = e^{\left(-\frac{F}{RT} \cdot \Delta E^0\right)} \quad \text{Gl. (7)}$$

Hierbei ist  $F$  die Faraday-Konstante,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin. Aus Tabelle 2-7 ergibt sich damit für den Nickel- und Kupferkomplex ein

$\Delta E$ -Wert von etwa 0.20 V, wodurch sich eine endergonische Disproportionierung des Radikalkations mit einem  $\Delta G$  von etwa  $+19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ableiten lässt. Die Gleichgewichtskonstante der Disproportionierung  $K_{\text{disp}}$  kann daher unter Standardbedingungen mit  $\sim 4.67\cdot 10^{-4}$  angegeben werden. Für den analogen Palladiumkomplex ergibt sich ein leicht größerer  $\Delta E$ -Wert von 0.23 V, womit  $\Delta G$  mit  $+22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $K_{\text{disp}}$  mit  $\sim 1.39\cdot 10^{-4}$  abgeschätzt werden können. Abbildung 2-20 zeigt auch die Cyclovoltammogramme der Cobalt(II)-, Zink(II)- und Blei(II)-acetat-Komplexe, welche keine aufgelösten reversiblen Ein-Elektronen-Übergänge zeigen. Die CV-Kurve von  $[\text{ttmgb}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}_2]$  zeigt zwei breite Oxidationswellen bei  $E_{\text{ox}} = -0.42$  und  $-0.13 \text{ V}$  und eine schärfere Reduktionswelle bei  $E_{\text{red}} = -0.77 \text{ V}$ . Im Falle von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pb}(\text{OAc})_2\}_2]$  können ebenfalls zwei Oxidationswellen bei  $E_{\text{ox}} = -0.37$  und  $0.08 \text{ V}$  sowie eine Reduktionswelle bei  $E_{\text{red}} = -0.75 \text{ V}$  erkannt werden. Für  $[\text{ttmgb}\{\text{Zn}(\text{OAc})_2\}_2]$  hingegen ist nur eine Oxidationswelle bei  $E_{\text{ox}} = -0.22 \text{ V}$  mit einer Schulter zu höheren Potentialen und eine Reduktionswelle bei  $E_{\text{red}} = -0.61 \text{ V}$  zu sehen. Zur weiteren Untersuchung der Redoxchemie dieser Komplexe sollten im nächsten Schritt sowohl der Palladium(II)- als auch der Nickel(II)-acetat-Komplex auf chemischem Wege oxidiert werden.

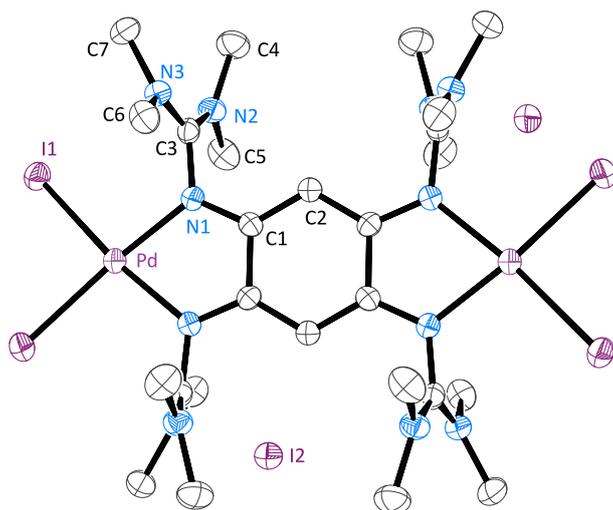
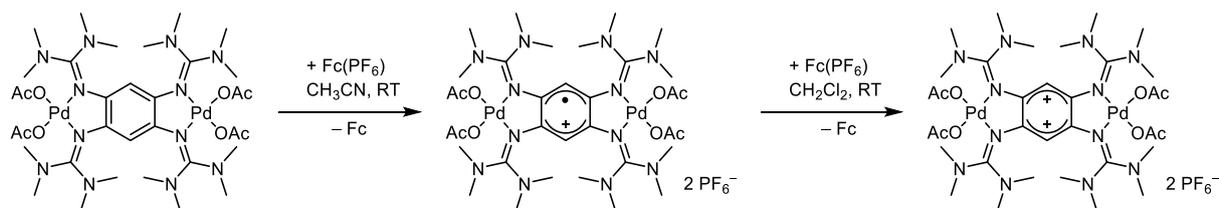


Abbildung 2-21: Kristallstruktur von  $[\text{ttmgb}(\text{PbI}_2)_2]\text{I}_2$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Pd-I1 2.5736(5), Pd-N1 2.051(3), N1-C1 1.330(5), N1-C3 1.403(5), N2-C3 1.317(5), N3-C3 1.323(5), C1-C2 1.402(5), C1-C1' 1.491(7).

Im Falle des Palladiumkomplexes führte die Umsetzung mit Iod allerdings neben der Oxidation des Liganden auch zum Austausch der Acetatgruppen gegen Iodoliganden. Der gebildete dinukleare Palladium(II)-Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{PbI}_2)_2]\text{I}_2$  konnte aus Acetonitril in Form roter, golden glänzender Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 2-21). Durch die Verwendung von Ferroceniumhexafluorophosphat, konnte in Acetonitril eine Ein-Elektronen-Oxidation zum gewünschten radikalkationischen  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{+\bullet}(\text{PF}_6)^-$  beobachtet werden. Dieser konnte als dunkelgrüner pulverförmiger Feststoff isoliert werden (siehe Schema 2-7).



Schema 2-7: Einfache Oxidation von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]$  mittels Ferroceniumhexafluorophosphat in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Weiteroxidation zu  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{2+}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Die Weiteroxidation zu  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{2+}$  mittels  $\text{Fc}(\text{PF}_6)$  ist in Acetonitril nicht möglich, gelingt allerdings in Dichlormethan. In Acetonitril ist die Darstellung über die Umsetzung von zweifach oxidiertem ttmgb mit Palladium(II)-acetat möglich.

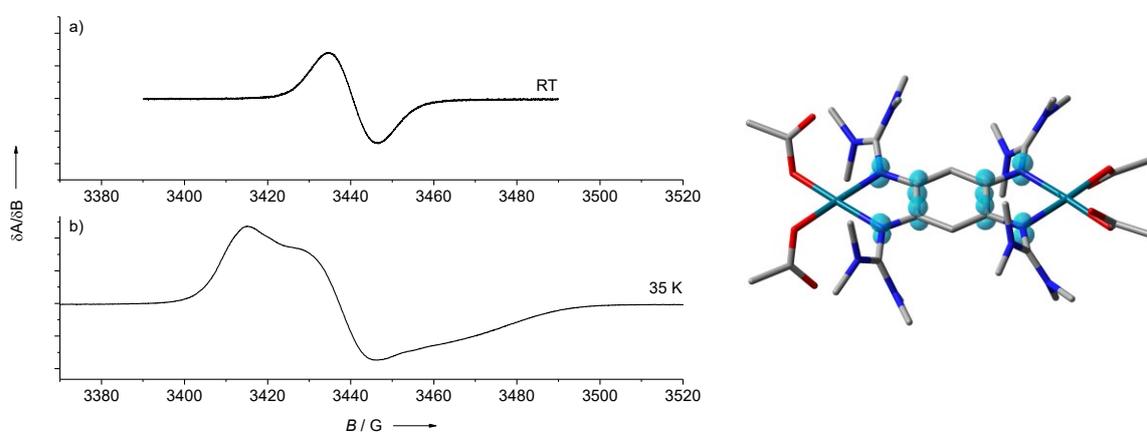


Abbildung 2-22: Links: ESR-Signal von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}(\text{PF}_6)^-$  bei a) RT mit  $g = 2.001$  ( $\nu = 9.637393$  GHz) und bei b) 35 K mit  $g = 2.003$  ( $\nu = 9.635067$  GHz). Rechts: berechnete (B3LYP/TZVP) Spindichte (isovalue = 0.01) für  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}$ .

Abbildung 2-22 zeigt sowohl das bei Raumtemperatur (a) als auch das bei 35 K (b) aufgenommene ESR-Spektrum von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}(\text{PF}_6)^-$ . Während das RT-Spektrum ein gewöhnliches ESR-Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.001 zeigt, ist bei 35 K eine Art Feinstruktur zu erkennen, wobei sich der  $g$ -Wert (mit 2.003) nicht signifikant verändert. Die beobachteten  $g$ -Werte nahe 2.000 lassen darauf schließen, dass sich das ungepaarte Elektron hauptsächlich an einem organischen Molekülfragment befindet, was das Vorhandensein eines radikalmonokationischen ttmgb $^{•+}$  bestätigt. Tatsächlich zeigt auch die Berechnung und Visualisierung der Spindichte von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}$ , dass diese hauptsächlich am Liganden zentriert ist (siehe Abbildung 2-22, rechts). Im UV/Vis-Spektrum in Acetonitril zeigt  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}$  eine intensive, breite Bande bei 708 nm (siehe Abbildung 2-23), welche im Vergleich zu  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}$  (576 nm) deutlich bathochrom verschoben ist.<sup>[27]</sup> Zusätzlich ist in Abbildung 2-23 die TDDFT-Berechnungen der elektronischen Übergänge des Dublett-Grundzustandes von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{•+}$  zu sehen.

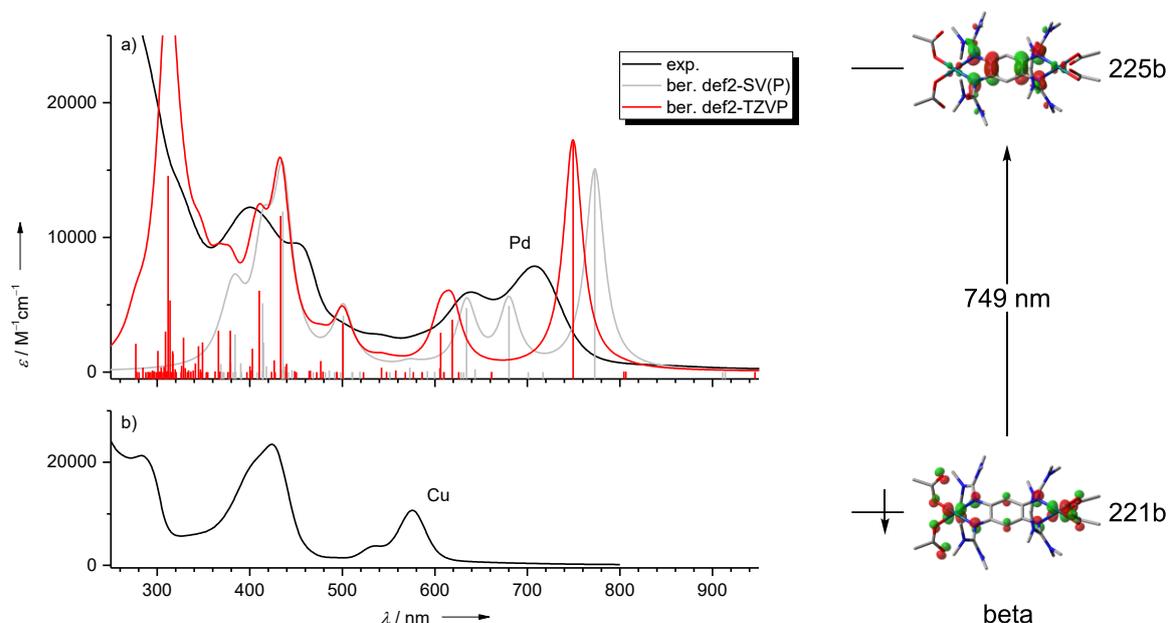
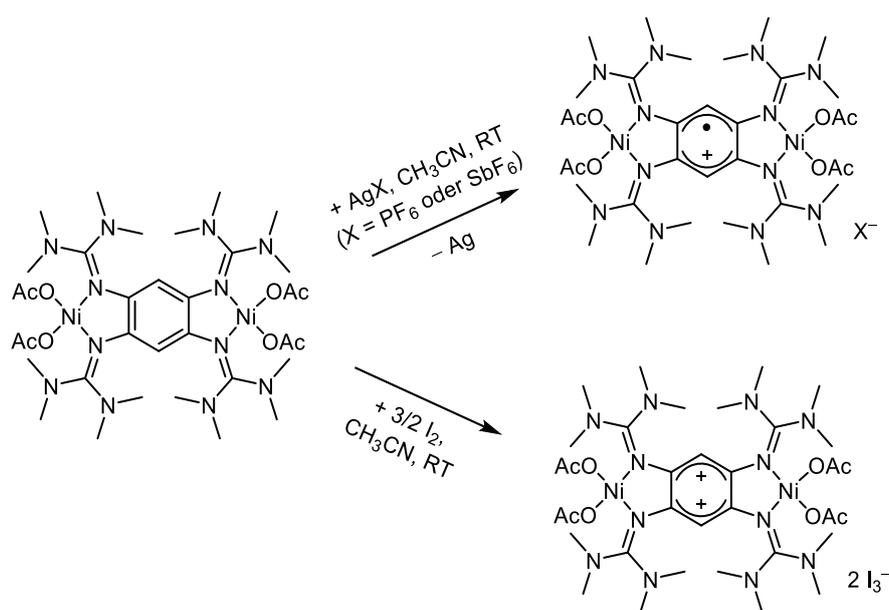


Abbildung 2-23: Links: Vergleich zwischen den UV/Vis-Spektren von a)  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{2+}(\text{PF}_6)^-$  und b)  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]^{2+}(\text{PF}_6)^-$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Zusätzlich sind die berechneten TDDFT-Spektren von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{2+}$  gezeigt (B3LYP/SV(P) in grau; B3LYP/TZVP in rot). Rechts: Visualisierung der, am berechneten Übergang bei 749 nm, maßgeblich (95 %) beteiligten Orbitale (SV(P); isovalue = 0.05).

Wie anhand der energieärmsten Bande zu erkennen ist, zeigt das mit B3LYP/TZVP simulierte UV/Vis-Spektrum (749 nm) eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem experimentell gemessenen Spektrum (708 nm), als das auf B3LYP/SV(P) basierende (773 nm). Die Visualisierung, der an dieser Bande beteiligten Orbitale (siehe Abbildung 2-23, rechts), zeigt sowohl Anteile eines Metall-Ligand als auch eines Ligand-Ligand ( $\text{OAc} \rightarrow \text{ttmgb}^{2+}$ ) Charge-Transfers, wobei die Orbitalbeiträge an den Acetatgruppen erheblich kleiner sind als im Falle des radikalkationischen Kupferkomplexes.<sup>[27]</sup>



Schema 2-8: Einfache Oxidation von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit den Silbersalzen  $\text{Ag}(\text{PF}_6)$  bzw.  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)$  und die zweifache Oxidation mittels elementarem Iod in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Die Reaktion zwischen  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  und den Silbersalzen  $\text{Ag}(\text{PF}_6)$  bzw.  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)$  führte in einer Ein-Elektronen-Oxidation zu den monokationischen Komplexen  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}(\text{PF}_6)^-$  bzw.  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}(\text{SbF}_6)^-$  (siehe Schema 2-8). Von beiden Substanzen konnten aus Dichlormethan dunkelgrüne Kristalle erhalten werden, deren Strukturen in Abbildung 2-24 dargestellt sind.

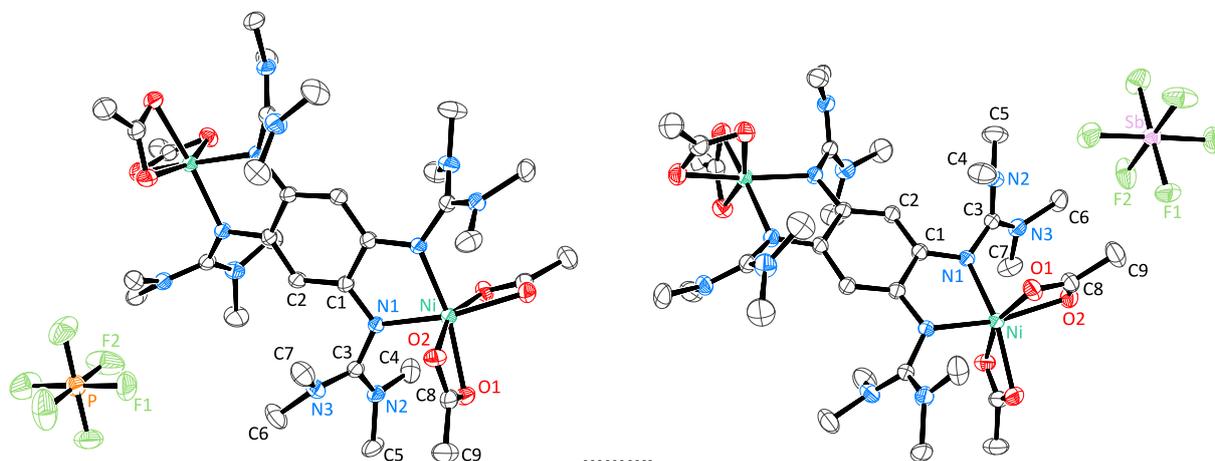


Abbildung 2-24: Links: Kristallstrukturen von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}(\text{PF}_6)^-$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Ni–O1 2.1283(15), Ni–O2 2.0815(15), Ni–N1 2.0517(14), Ni–N1' 2.0516(14), N1–C1 1.367(2), N1–C3 1.359(2), N2–C3 1.325(2), N3–C3 1.352(3), C1–C1' 1.451(3), C1–C2 1.3936(19) und -winkel (in °): O1–Ni–O2 62.72(7) und N1–Ni–N1' 79.95(7). Rechts: Kristallstrukturen von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}(\text{SbF}_6)^-$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Ni–O1 2.0843(18), Ni–O2 2.1323(18), Ni–N1 2.0491(15), Ni–N1' 2.0492(15), N1–C1 1.362(2), N1–C3 1.361(3), N2–C3 1.355(3), N3–C3 1.327(3), C1–C1' 1.458(3), C1–C2 1.398(2) und -winkel (in °): O1–Ni–O2 62.66(8), N1–Ni–N1' 79.82(8).

Durch die Verwendung von  $\text{I}_2$  als Oxidationsmittel lässt sich der dikationische Komplex  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2](\text{I}_3)_2$  als braun gefärbter Feststoff darstellen, von welchem allerdings keine Kristalle erhalten werden konnten. Tabelle 2-8 vergleicht einige strukturelle Parameter des neutralen Nickel(II)-acetat-Komplexes mit den in den monokationischen Komplexen gefundenen. Dabei fällt auf, dass die strukturellen Änderungen durch die Oxidation insgesamt relativ klein sind. Die größte Änderung zeigt sich in der Verlängerung der längsten C–C-Bindungslänge ( $\text{C}-\text{C}_{\text{max}}$ ) im  $\text{C}_6$ -Ring von 1.408 Å vor der Oxidation zu 1.451/1.457 Å.

Tabelle 2-8: Vergleich zwischen ausgewählten experimentellen Bindungslängen (gemittelte Werte) im neutralen und den monokationischen Nickel(II)-acetat-Komplexen.

Bindungslängen [Å]	$[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}\text{X}$		
	X = e <sup>-</sup>	X = (PF <sub>6</sub> ) <sup>-</sup>	X = (SbF <sub>6</sub> ) <sup>-</sup>
Ni–N	2.047	2.052	2.049
Ni–O	2.125	2.105	2.108
C–C <sub>max</sub>	1.408	1.451	1.457
C–C <sub>min</sub>	1.398	1.394	1.399
N=C	1.326	1.359	1.361
C <sub>ring</sub> –N	1.405	1.367	1.362

Auch die N=C-Bindung wird durch die Oxidation von 1.326 Å auf 1.359/1.361 Å verlängert. Weiterhin ist eine Verkürzung der C<sub>ring</sub>-N-Bindung von 1.405 Å zu 1.367/1.362 Å zu erkennen.

Das in Acetonitril aufgenommen UV/Vis-Spektrum von [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> (siehe Abbildung 2-25) zeigt einen intensiven breiten Übergang bei 635 nm, welcher zwischen den Banden von [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup> (576 nm) und [ttmgb{Pd(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup> (708 nm) liegt.<sup>[27]</sup> Diese, für den radikalmonokationischen Liganden charakteristische Bande, ist weder im neutralen noch im zweifach oxidierten Nickel(II)-acetat-Komplex zu beobachten. Zusätzlich zu den experimentellen Spektren zeigt Abbildung 2-25 die mittels TDDFT berechneten elektronischen Übergängen des Sextett-Grundzustandes von [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>. Wie zunächst zu sehen ist liefert die Verwendung von B3LYP/TZVP erneut eine bessere qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment als die Verwendung von B3LYP/SV(P). Während B3LYP/SV(P) eine energiearme Bande mittlerer Intensität bei 663 nm vorhersagt, liefert B3LYP/TZVP eine solche Bande bei 638 nm (experimentell: 635 nm). Die Visualisierung der an diesem elektronischen Übergang beteiligten Orbitale (siehe Abbildung 2-25, rechts) zeigt, analog zum radikalmonokationischen Palladiumkomplex, sowohl Anteile eines Metall-Ligand als auch eines Ligand-Ligand (OAc→ttmgb<sup>•+</sup>) Charge-Transfers. Genau wie bei [ttmgb{Pd(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup> sind auch hier die Orbitalbeiträge an den Acetatgruppen erheblich kleiner als im Falle des radikalkationischen Kupferkomplexes.<sup>[27]</sup>

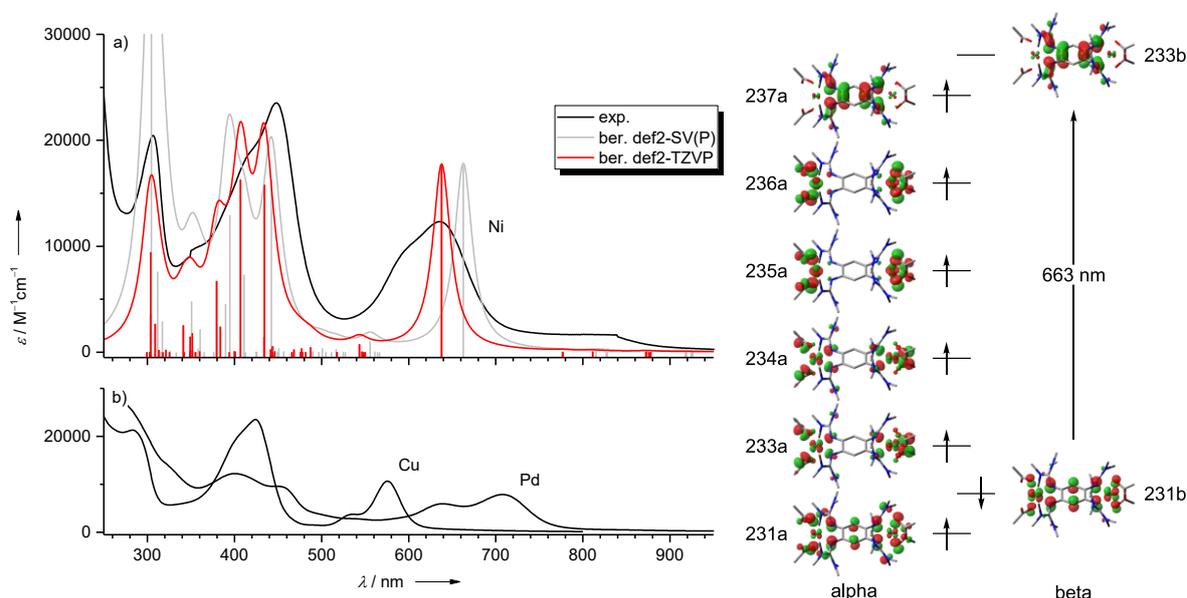


Abbildung 2-25: Links: Vergleich zwischen den UV/Vis-Spektren von a) [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> und b) [ttmgb{Pd(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> bzw. [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> <sup>[27]</sup> in CH<sub>3</sub>CN. Zusätzlich sind die berechneten TDDFT-Spektren von [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup> gezeigt (B3LYP/SV(P) in grau; B3LYP/TZVP in rot). Rechts: Visualisierung der, am berechneten Übergang bei 638 nm, maßgeblich (91 %) beteiligten Orbitale (SV(P); isovalue = 0.05), sowie der einfach besetzten SOMOs.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>•+</sup> wurden Messungen an einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (SQUID) durchgeführt (siehe Abbildung 2-26).

Als Fitparameter wurden dabei die Metall-Ligand und Metall-Metall-Kopplungskonstanten  $J_{\text{Ni}-\pi}$  und  $J_{\text{Ni}-\text{Ni}}$ , die  $g$ -Faktoren für Nickel ( $g_{\text{Ni}}$ ) und den GFA-Liganden ( $g_{\text{L}}$ ) sowie die drei Nullfeldaufspaltungparameter  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$  verwendet, wobei kein temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP) und keine paramagnetische Verunreinigung berücksichtigt wurden. So konnten die folgenden Werte erhalten werden:  $J_{\text{Ni}-\text{Ni}} = +0.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{Ni}-\pi} = +186 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2.27$ ,  $g_{\text{L}} = 2.00$ ,  $D_1 = D_3 = 3.28 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_2 = 1.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D_1 = 0.43$ ,  $E/D_2 = 1.01$ . Die ferromagnetische Metall-Ligand-Kopplungskonstante  $J_{\text{Ni}-\pi}$  von  $+186 \text{ cm}^{-1}$  führt zu einem Sextett-Grundzustand ( ${}^6\text{A}$ ) des Komplexes mit fünf ungepaarten Elektronen und ist relativ groß im Vergleich mit anderen Nickelkomplexen mit radikalischen Liganden.<sup>[210]</sup> So variiert  $J_{\text{Ni}-\text{R}}$  von etwa  $60 \text{ cm}^{-1}$  für Tetraoxolene<sup>[247]</sup> über  $60\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$  für Iminonitroxide<sup>[248-250]</sup> bis hin zu  $100\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  für Verdazyliganden.<sup>[251,252]</sup> Energetisch betrachtet sollte über dem Sextett-Grundzustand ein gebrochensymmetrischer Dublett-Term ( ${}^{(2)}\text{A}$ ) und letztendlich ein ebenfalls gebrochensymmetrischer Quartett-Term ( ${}^{(4)}\text{A}$ ) folgen. Bei den Termsymbolen der gebrochensymmetrischen Zustände wird die Multiplizität in Klammern gesetzt um zu verdeutlichen, dass diese Terme keine Eigenwerte des  $\hat{S}^2$ -Operators (sondern nur von  $\hat{S}_z$ ) sind.<sup>[253]</sup>

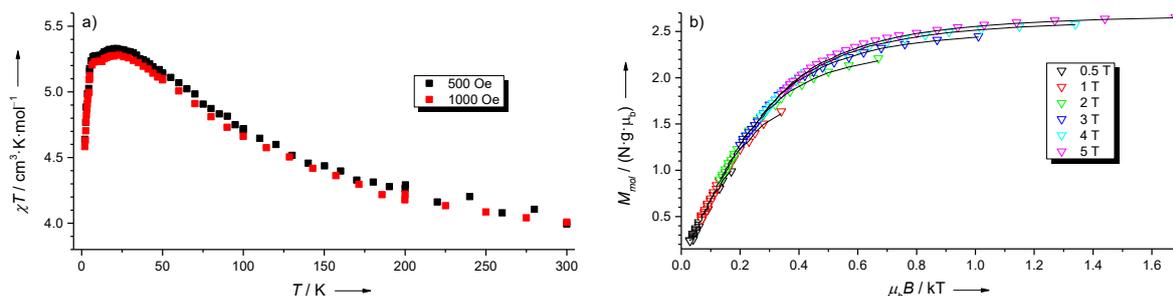


Abbildung 2-26: a) Auftragung von  $\chi T$  gegen  $T$  der SQUID-Messungen von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2](\text{PF}_6)$  bei 500 und 1000 Oe; b) Fit der Magnetisierungskurven.

Zum Vergleich wurden mit dem neutralen Komplex  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  ebenfalls SQUID-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 2-27). Als Fitparameter wurden  $J_{\text{Ni}-\text{Ni}}$ ,  $g_{\text{Ni}}$ , und die zwei Nullfeldaufspaltungparameter  $D_1$  und  $D_2$  verwendet. Außerdem wurde eine kleine paramagnetische Verunreinigung von 0.4 % sowie ein TIP von  $64 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$  bei der Auswertung berücksichtigt.

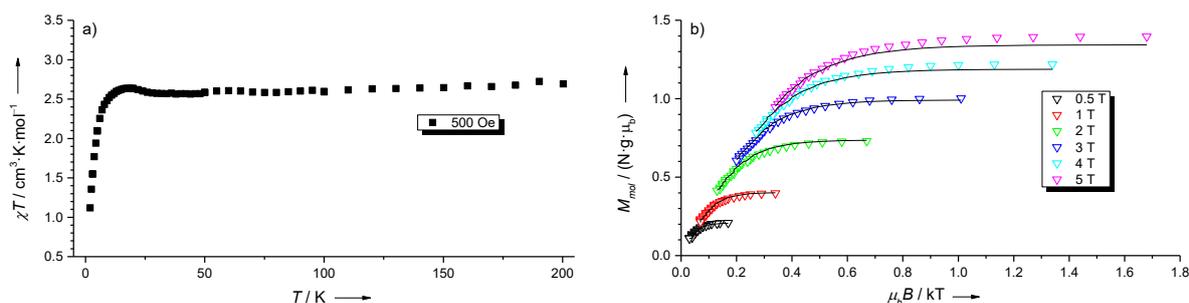


Abbildung 2-27: a) Auftragung von  $\chi T$  gegen  $T$  der SQUID-Messungen von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  bei 500 Oe; b) Fit der Magnetisierungskurven.

Der daraus folgende Wert von  $+1 \text{ cm}^{-1}$  für die Metall-Metall Kopplungskonstante  $J_{\text{Ni-Ni}}$  zeigt keine signifikante Kopplung zwischen den beiden Nickelzentren, was gut mit den Ergebnissen der Messung am radikalmonokationischen  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$  sowie den Ergebnissen bereits früher untersuchter Nickelkomplexe mit neutralen GFA-Liganden übereinstimmt.<sup>[105]</sup> Außerdem liefert der Fit die folgenden weiteren Werte:  $g_{\text{Ni}} = 2.14$ ,  $D_1 = D_2 = 10.15 \text{ cm}^{-1}$  und  $E/D_1 = E/D_2 = 0.15$ .

Im Gegensatz zum radikalmonokationischen Palladiumkomplex ist  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$  selbst bei 35 K nicht ESR-aktiv. Andererseits lässt sich  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$  sehr gut mittels paramagnetischer NMR-Spektroskopie untersuchen, wohingegen der  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$  keine klaren NMR-Signale zeigt. Dies bestätigt erneut die allgemeine Beobachtung, dass elektronische Zustände, welche langsame Relaxierungsprozesse im ESR verursachen, prinzipiell zu einer schnellen Relaxation im NMR führen und umgekehrt.

### 2.3.2 Paramagnetische NMR-Untersuchungen an $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$

Mit seinen zwei paramagnetischen Metallzentren und dem zusätzlichen  $\pi$ -Radikal stellt das vorliegende System  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$  eine seltene Gelegenheit zur Analyse der magnetischen Kopplung durch paramagnetische NMR-Messungen (pNMR) dar. Mit Hilfe bereits publizierter Anleitungen zu pNMR-Messungen bzw. deren Anwendungen,<sup>[254-265]</sup> lässt sich so der magnetische Austausch in Lösung experimentell bestimmen und mit den SQUID-Messungen im Festkörper vergleichen. Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten in Lösung wurden daher, in Zusammenarbeit mit Marko Damjanović<sup>xii</sup> aus der Arbeitsgruppe von Prof. Enders,<sup>[266]</sup> temperaturabhängige NMR-Messungen durchgeführt.<sup>[211]</sup>

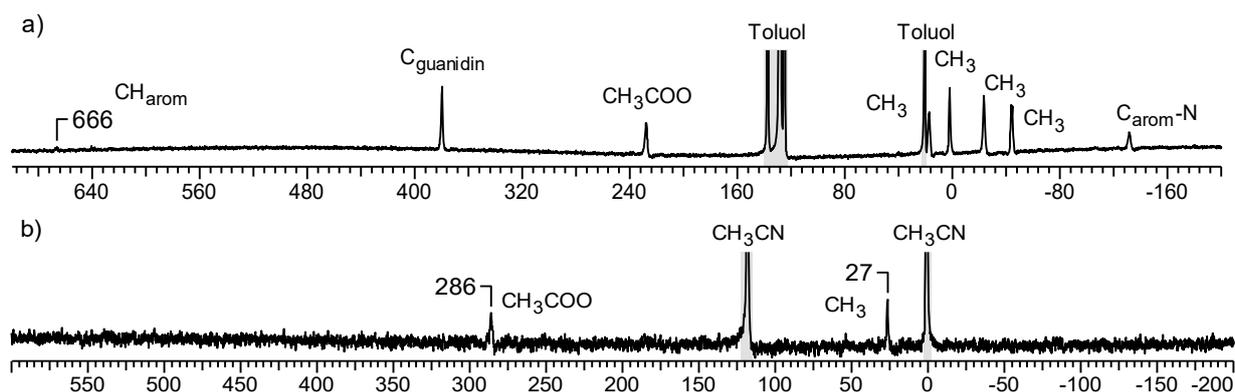


Abbildung 2-28:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (150.90 MHz) der paramagnetischen Komplexe a)  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  in  $d_8$ -Toluol und b)  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 275 K. 275 K erwies sich für  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  als beste Temperatur zu Aufnahmen von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

Abbildung 2-28 zeigt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie die Zuordnung der beobachteten Signale von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  in  $d_8$ -Toluol sowie von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{\bullet+}(\text{PF}_6)^-$  in  $d_3$ -Acetonitril bei 275 K.

<sup>xii</sup> Sowohl die Auswertung der paramagnetischen NMR-Messungen als auch die mit den pNMR-Untersuchungen zusammenhängenden DFT-Rechnungen wurden von Marko Damjanović durchgeführt.

Wie erwartet wurden dabei für den neutrale Komplex neun verschiedene Signale bei  $\delta = 666.3, 379.7, 227.8, 17.5, 1.9, -23.3, -44.2, -131.7$  und  $-598.2$  ppm gefunden, deren Zuordnung in Abbildung 2-28a gezeigt ist. Im Falle des Radikalmonokations waren nur zwei Signale bei  $\delta = 286.3$  und  $26.8$  ppm zu beobachten, welche in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen, den  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Acetatliganden bzw. den  $\text{CH}_3$ -Gruppen von *ttmgb* zugeordnet wurden. Zur Berechnung der Fermi-Kontakt-Verschiebungen ( $\delta_{\text{FK}}$ ) wurde das B3LYP\*-Funktional<sup>[267-270]</sup> in Kombination mit einem Tripel- $\zeta$  Basissatz gewählt, da Borgogno *et al.* 2014 zeigen konnten, dass die Beschreibung paramagnetischer NMR-Spektren von  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$  am besten durch diese Kombination wiedergegeben wird.<sup>[271]</sup> Durch die Verwendung der gemittelten Spindichten der chemisch äquivalenten Gruppen konnte so die Fermi-Kontakt-Verschiebung additiv erhalten werden (siehe Tabelle 2-9).<sup>[266]</sup>

Tabelle 2-9: Experimentelle und berechnete  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$ .

	$\delta_{\text{FK}}$ [ppm]	$\delta_{\text{orb}}$ [ppm]	$\delta_{\text{ber}}$ [ppm]	$\delta_{\text{exp}}$ [ppm]
$\text{CH}_{\text{arom}}$	691.4	110.5	801.9	666.3
$\text{C}_{\text{guanidin}}$	231.0	164.6	395.6	379.7
$\text{CH}_3\text{COO}$	354.3	23.3	377.6	227.8
$\text{CH}_3$ (1)	-37.7	39.5	1.8	17.5
$\text{CH}_3$ (2)	-54.8	39.5	-15.3	1.9
$\text{CH}_3$ (3)	-66.7	39.5	-27.2	-23.3
$\text{CH}_3$ (4)	-107.8	39.5	-68.3	-44.2
$\text{C}_{\text{arom-N}}$	-207.1	135.7	-71.4	-131.7
$\text{C}_{\text{carbonyl}}$	-806.1	176.7	-629.4	-598.2

Durch NMR-Messungen an  $[\text{ttmgb}\{\text{Zn}(\text{OAc})_2\}_2]$ , als diamagnetischer Referenzsubstanz, konnte die (temperaturunabhängige) Orbital-Verschiebung  $\delta_{\text{orb}}$  bestimmt werden.

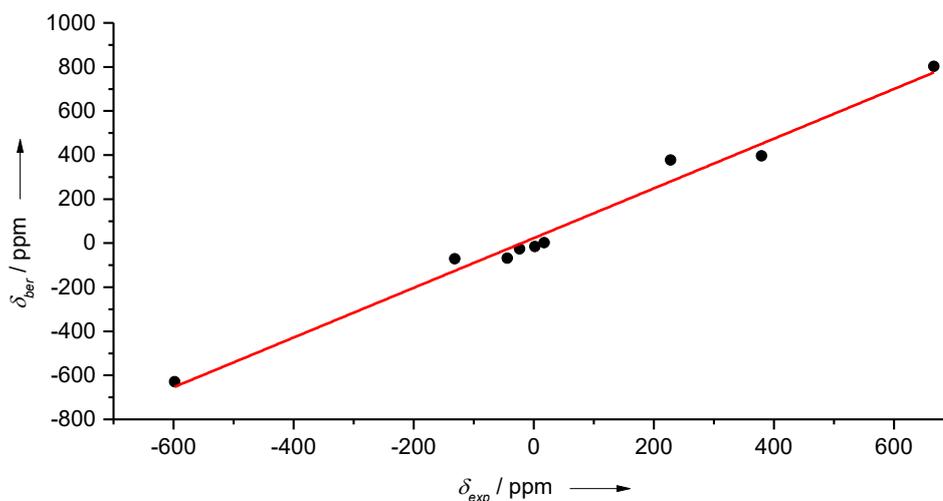


Abbildung 2-29: Auftragung der experimentell erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung  $\delta_{\text{exp}}$  von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  bei 275 K gegen die berechneten Verschiebungen  $\delta_{\text{ber}}$ , welche als Summe aus Fermi-Kontakt- und Orbital-Verschiebung erhalten wurde. Die Daten wurden mit einer linearen Funktion mit einer Steigung von 1.12847 und einem y-Achsenabschnitt von 22.88 ppm angepasst (rote Linie,  $r^2 = 0.98007$ ).

Dieser diamagnetische Anteil ergibt, zusammen mit der paramagnetischen Verschiebung (in erster Näherung der Fermi-Kontakt-Verschiebungen) die berechnete chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{ber}}$  (siehe Tabelle 2-9). Abbildung 2-29 zeigt, dass die DFT-Berechnungen mit dem gewählten Funktional und Basissatz (B3LYP\*/TZVP) die experimentellen Verschiebungen sehr gut wiedergeben. Konsequenterweise kann der Fermi-Kontakt-Term als Hauptbeitrag der paramagnetischen Verschiebung angesehen werden, während der Pseudo-Kontakt-Beitrag im neutralen Komplex  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  eher klein zu sein scheint.

Im kationischen Komplex  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+}$  kann eine durch das  $\pi$ -Radikal erzeugte ligandenzentrierte Pseudo-Kontakt-Verschiebung zur Verschiebung des  $\text{CH}_{\text{ring}}$ -Signals beitragen. Dieser Beitrag wurde mit Hilfe einer Methode von Kuprov *et al.* berechnet,<sup>[272,273]</sup> wodurch es möglich war die Pseudo-Kontakt-Verschiebung des  $^1\text{H}$ -Kerns am vormals aromatischen System von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+}$  zu bestimmen. Da die erhaltenen Werte für die  $\pi$ -Radikal Pseudo-Kontakt-Verschiebung allerdings nur im Bereich zwischen 0.1 und 1.5 ppm liegen,<sup>[266]</sup> wurden sie nicht mit in die Berechnung des magnetischen Austauschs einbezogen. Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten  $J_{\text{Ni}-\pi}$  und  $J_{\text{Ni}-\text{Ni}}$  reicht somit die Verwendung des Fermi-Kontakt-Terms aus, welcher sich aus den experimentellen Verschiebungen durch Subtraktion des diamagnetischen Anteils ( $\delta_{\text{orb}}$ ) der Referenzsubstanz  $[\text{ttmgb}\{\text{Zn}(\text{OAc})_2\}_2]$  erhalten lässt.

Abbildung 2-30 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  und  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+}$  bei 295 K. Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Signale basiert auf den relativen Signalintensitäten der chemischen Verschiebungen. Aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ist ersichtlich, dass die Rotationsbarriere der Guanidinofragmente in  $\text{ttmgb}$  durch die Oxidation signifikant gesenkt wird, was ebenfalls aus den strukturellen Daten in Tabelle 2-8 hervorgeht.

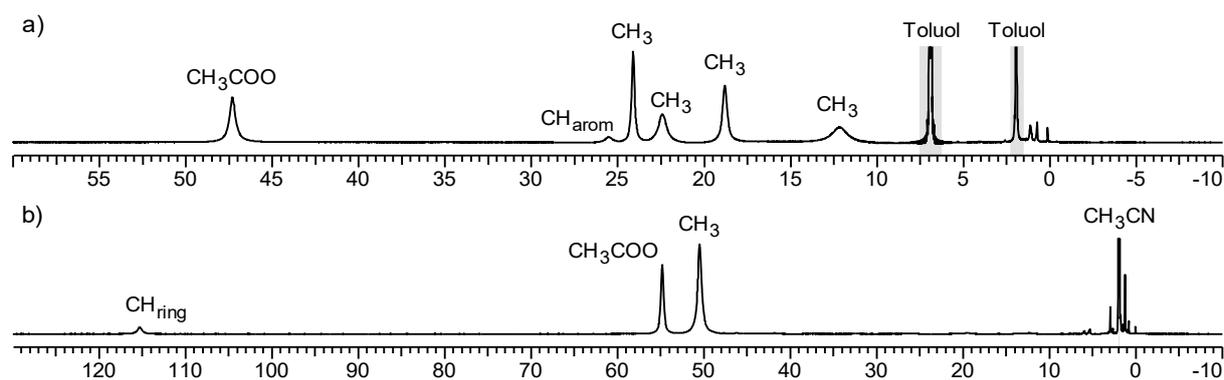


Abbildung 2-30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.13 MHz) der paramagnetischen Komplexe a)  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  in  $d_8$ -Toluol und b)  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 295 K.

Die fallspezifischen Gleichung (8) für  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  bzw. (9) für  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+}$  zur Extraktion der magnetischen Kopplungskonstanten sind aus dem Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Hamiltonian (siehe Gleichung (10) in Kapitel 2.3.3) abgeleitet und hier angeben:<sup>[262,263,274,275]</sup>

$$\delta_{FK} = 10^6 \cdot A_{NMR} \left( \frac{g_e \mu_B}{3\gamma_H k_B T} \right) \frac{3 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + 15 \exp\left(-\frac{E_3}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{E_3}{k_B T}\right)} \quad \text{Gl. (8)}$$

$$\delta_{FK} = 10^6 \cdot A_{NMR} \left( \frac{g_e \mu_B}{3\gamma_H k_B T} \right) \frac{1.5 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + 15 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + 52.5 \exp\left(-\frac{E_3}{k_B T}\right)}{2 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + 6 \exp\left(-\frac{E_3}{k_B T}\right)} \quad \text{Gl. (9)}$$

Hierbei ist  $\delta_{FK}$  die experimentelle temperaturabhängige Fermi-Kontakt-Verschiebung,  $10^6$  der Konvertierungsfaktor zu ppm,  $A_{NMR}$  die Hyperfein-Kopplungskonstante der beobachteten Protonenresonanz (in Hz),  $g_e$  der mittlere Landé-Faktor,  $\mu_B$  das bohrsche Magneton,  $\gamma_H$  das gyromagnetische Verhältnis eines Protons,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin und  $k_B$  die Boltzmannkonstante. Die  $E_x$ -Variablen entsprechen den Energien der Spinzustände mit den Gesamtspin-Multiplizitäten 3 und 5 für den neutralen Nickel(II)-acetat-Komplex, sowie 2, 4 und 6 für  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{*+}$ .

Die erhaltenen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  wurden, in Kooperation mit Marko Damjanović, durch einen Fit von Gleichung (8) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Hierbei wurden Daten über 340 K nicht berücksichtigt, da aufgrund von dynamischen Prozessen (Rotation der Guanidin- und Dimethylamin-Fragmente) bei höheren Temperaturen nur noch ein Signal für die  $\text{CH}_3$  Gruppen auftrat. Wie durch die SQUID-Messungen an  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  zu erwarten, konnten die experimentellen Daten durch einen Fit in welchem  $J_{\text{Ni-Ni}}$  auf 0 gesetzt wurde sehr gut wiedergegeben werden (siehe Fit in Abbildung 2-31, links).<sup>[266]</sup>

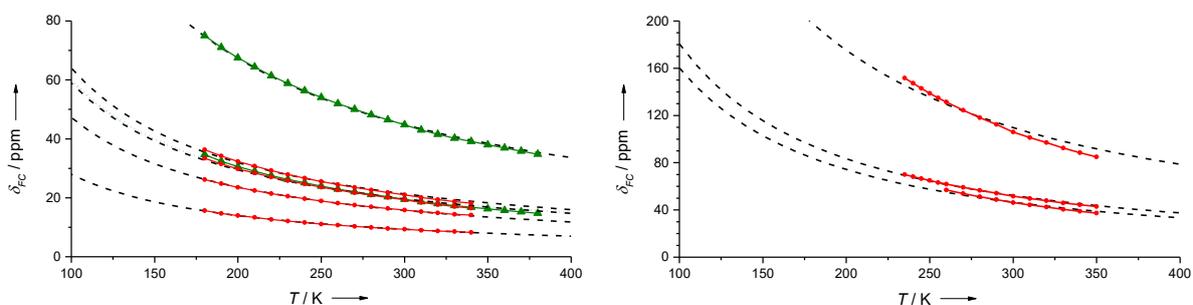


Abbildung 2-31: Auftragung der Fermi-Kontakt-Verschiebung  $\delta_{FK}$  der Komplexe  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  (links) bzw.  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{*+}$  (rechts) gegen die Temperatur. Die gefitteten Daten sind schwarz (--) bzw. für  $\text{CH}_{\text{arom}}$  grün (··) und die gemessenen Werte als verbundene rote Punkte (bzw. grüne für  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) dargestellt.

Im Falle des radikalmonokationischen Komplexes wurden die  $^1\text{H-NMR}$  Daten, ebenfalls in Kooperation mit Marko Damjanović, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, wobei der  $J_{\text{Ni-Ni}}$  Wert auf 0 gesetzt wurde. Hierdurch konnte für  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{*+}$  eine  $J_{\text{Ni-}\pi}$  Kopplung in der Größenordnung von etwa  $+80 \text{ cm}^{-1}$  gefunden werden (siehe Fit in Abbildung 2-31, rechts), welche die ferromagnetische Kopplung zwischen Metallzentrum und  $\pi$ -Radikal bestätigt.<sup>[266]</sup> Die aus dem Fit erhaltenen Hyperfein-Kopplungskonstanten sind ebenso wie die mittels single-point-Rechnungen erhaltenen Werte in Tabelle 2-10 angegeben. Die Daten

zeigen im Falle der  $\text{CH}_{\text{ring}}$ -Gruppe eine leichte Abweichung, die sich auch im Fit widerspiegelt. Diese Abweichung entsteht vermutlich durch andere kleinere Beiträge zur paramagnetischen Verschiebung der  $\text{CH}_{\text{ring}}$ -Gruppe.

Tabelle 2-10: Die aus den gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR Daten von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{*+}$  extrahierten  $J_{\text{Ni}-\pi}$ - und  $A_{\text{NMR}}$ -Werte. Die  $A'_{\text{NMR}}$ -Werte wurden durch den Fit mit gemittelter Kopplungskonstante ( $J_{\text{mittel}}$ ) erhalten. Zum Vergleich sind die mittels single-point-Rechnungen erhaltenen  $A_{\text{DFT}}$ -Werte angegeben.

	$J_{\text{Ni}-\pi}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A_{\text{NMR}}$ [MHz]	$A'_{\text{NMR}}$ [MHz]	$A_{\text{DFT}}$ [MHz]
$\text{CH}_{\text{ring}}$	77.10	0.4288	0.4274	0.48263
$\text{CH}_3\text{COO}$	77.30	0.2040	0.2035	0.3594
$\text{CH}_3$	81.79	0.1803	0.1813	0.2792
$J_{\text{mittel}}$	78.73			

Darüber hinaus konnten Hilbig *et al.* zeigen, dass alle Phänomene, welche die Hyperfein-Kopplung und die magnetische Kopplungskonstante  $J_{ij}$  temperaturabhängig machen, die Präzision mit der  $J_{ij}$  bestimmt werden kann beeinflussen.<sup>[258]</sup> Bedenkt man das Vorhandensein energetisch niedriger Schwingungsmoden (vibronische Kopplung), dynamischer Prozesse (Rotation der Guanidin- und Dimethylamin-Fragmente) sowie Nullfeldaufspaltung im untersuchten System, ist die Übereinstimmung der erhaltenen Daten zufriedenstellend.

Zusätzlich zur Bestimmung der magnetischen Kopplung konnte auch die Elektronen-Austauschrate zwischen  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  und  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{*+}$  bestimmt werden.<sup>[211]</sup> Hierzu wurde das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Mischung beider Verbindungen bei 340 K aufgenommen.<sup>[266]</sup> Aus den Halbwertsbreiten sowie den Stoffmengenanteilen der beiden Verbindungen konnte für den Elektronen-Austausch eine Geschwindigkeit von  $10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  abgeschätzt werden.<sup>[276,277]</sup> Dies stellt für einen organischen  $\text{M}^0/\text{M}^+$ -Elektronentransferprozesse einen typischen Wert dar, wobei durch die Verteilung der positiven Ladung des Kations auf ein großes  $\pi$ -System, nur eine kleine Geometrieänderung stattfinden muss, wodurch wiederum die Geschwindigkeit des Elektronentransfers erhöht wird.<sup>[278]</sup>

### 2.3.3 Quantenchemische Rechnungen zu $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{*+}$

Um die experimentellen Daten mit der Theorie zu vergleichen, wurden zusätzlich zu den SQUID-Messungen am Festkörper und den pNMR-Untersuchungen in Lösung auch quantenchemische Rechnungen des isolierten Komplexes  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{*+}$  durchgeführt. Dabei wurden fünf verschiedene elektronische Zustände von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{*+}$  mit drei verschiedenen Funktionalen (TPSSH, B3LYP und BHLYP) untersucht, welche sich hauptsächlich in ihrem Anteil an Hartree-Fock-Austausch unterscheiden. (siehe Literatur in Kapitel 4.1.3) Durch Vergleichsrechnungen mit den Basisätzen SV(P) und TZVP konnte gezeigt werden, dass die Verwendung des größeren TZVP-Basissatzes keine präziseren Ergebnisse liefert (siehe Tabelle 2-11). Daher

wurden die hier dargestellten Rechnungen aus Gründen der Zeitersparnis auf B3LYP/SV(P)-Niveau ausgeführt. Mit allen drei Funktionalen wurde, analog zu den SQUID-Messungen, ein ferromagnetisch gekoppelter Sextett-Grundzustand ( ${}^6A$ ) erhalten. Auch die energetische Abfolge der darüber liegenden gebrochensymmetrischen Zustände,<sup>xiii</sup> in welchen die Spins der ungepaarten Elektronen an einzelnen ausgewählten Spinzentren von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Spin umgekehrt wurden, ist für alle drei Funktionalen identisch (siehe Tabelle 2-11).

Tabelle 2-11: Relative Energien (in eV) der untersuchten fünf elektronischen Zustände von  $[tmgb\{Ni(OAc)_2\}_2]^{*+}$  sowie die daraus abgeschätzten Kopplungskonstanten  $J_{ij}$  (in  $cm^{-1}$ ) aus den SV(P) bzw. TZVP-Berechnungen mit verschiedenen Funktionalen.

	def2-SV(P)			def2-TZVP
	TPSSh	B3LYP	BHLYP	B3LYP
el. Zustand				
${}^{(2)}A-1$	0.701	0.680	0.900	
${}^{(4)}A-1$	0.673	0.660	0.886	
${}^{(4)}A$	0.057	0.039	0.029	0.041
${}^{(2)}A$	0.027	0.019	0.014	0.020
${}^6A$	0	0	0	0
Kopplungskonstante				
$J_{Ni-\pi}$	+115 $cm^{-1}$	+80 $cm^{-1}$	+59 $cm^{-1}$	83 $cm^{-1}$
$J_{Ni-Ni}$	-2.3 $cm^{-1}$	-1.2 $cm^{-1}$	-0.4 $cm^{-1}$	-0.8 $cm^{-1}$

Aus der relativen Energie der gebrochensymmetrischen Zustände zum high-spin-Zustand, können die Kopplungskonstanten  $J_{Ni-\pi}$  und  $J_{Ni-Ni}$  des in Gleichung (10) gezeigten Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Hamiltonoperators bestimmt werden.<sup>[279]</sup> Dieser reduziert die Beschreibung des Systems auf die Wechselwirkung zwischen N lokalen Spinzentren  $\hat{S}_i$ , welche durch die Kopplungskonstante  $J_{ij}$  zwischen den Zentren i und j beschrieben wird, wobei  $J_{ij}$  positive Werte für ferromagnetische und negative für antiferromagnetische Kopplung annimmt.

$$\hat{H}^{HDVV} = -2 \sum_{i < j}^N J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad \text{Gl. (10)}$$

Sowohl der der high-spin-Zustand als auch die gebrochensymmetrischen Zustände sind Eigenfunktionen des, in Gleichung (11) gezeigten, Ising-Hamiltonoperators, welcher nur die z-Komponenten  $\hat{S}_{z,i}$  der Spinoperatoren  $\hat{S}_i$  enthält.<sup>[280,281]</sup> Durch die Berechnung der entsprechenden elektronischen Zustände, deren Energieniveaus durch den Ising-Hamiltonoperator gegeben sind, und das Lösen des daraus resultierenden linearen Gleichungssystems, lassen sich die  $J_{ij}$ -Werte bestimmen.<sup>[279]</sup>

$$\hat{H}^{Ising} = -2 \sum_{i < j}^N J_{ij} \hat{S}_{z,i} \cdot \hat{S}_{z,j} \quad \text{Gl. (11)}$$

<sup>xiii</sup> Zur Verdeutlichung, dass die gebrochensymmetrischen Zustände keine Eigenwerte des  $\hat{S}^2$ -Operators sind, erfolgt die Angabe der Multiplizität dieser Terme in Klammern.<sup>[253]</sup>

Im vorliegenden Fall mussten dabei die drei verschiedenen Zustände  ${}^6A$ ,  ${}^{(2)}A$  und  ${}^{(4)}A$  (siehe Abbildung 2-32) berücksichtigt werden um die Kopplungskonstanten  $J_{Ni-\pi}$  und  $J_{Ni-Ni}$  (siehe Tabelle 2-11) zu erhalten.

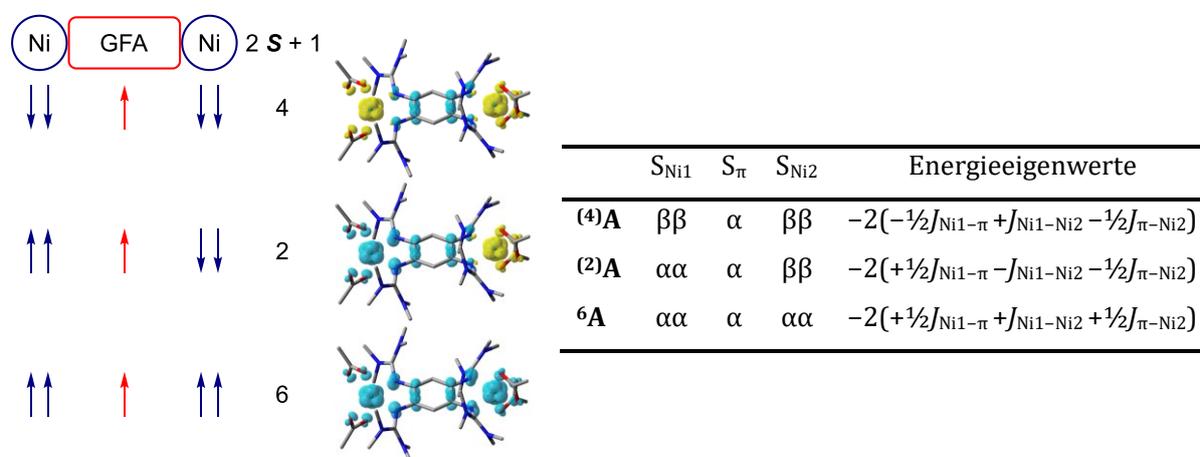


Abbildung 2-32:  ${}^6A$  high-spin-Zustand und die gebrochensymmetrischen Zustände  ${}^{(2)}A$  und  ${}^{(4)}A$  von  $[ttmgb\{Ni(OAc)_2\}_2]**$  ( $S_{Ni1} = S_{Ni2} = 1$ ,  $S_{\pi} = \frac{1}{2}$ ; isovalue = 0.01) sowie die jeweiligen Energien in Abhängigkeit der  $J_{ij}$ -Werte.

Die Berechnungen zeigen, dass  $J_{Ni-Ni}$  im Vergleich zu  $J_{Ni-\pi}$  sehr viel kleiner ist, was sowohl mit den SQUID- als auch mit den pNMR-Daten übereinstimmt. Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass die  $J_{ij}$ -Werte sehr stark vom gewählten Funktional und insbesondere vom Beitrag an Hartree-Fock-Austausch abhängig sind.<sup>[282,283]</sup> Während der exakte Anteil an Hartree-Fock-Austausch vom TPSSh (10 %) über das B3LYP (25 %) zum B3LYP (50 %) Funktional steigt, erkennt man deutlich den abnehmenden Trend der Kopplungskonstanten von 115 über 80 zu 59  $cm^{-1}$ . Im hier vorliegenden Fall sind die berechneten  $J_{Ni-\pi}$  Werte deutlich kleiner als die aus den SQUID-Messungen erhaltenen Werte, was vermutlich auf die Ungenauigkeit der verwendeten Rechenmethoden zurückzuführen ist. So ist bekannt, dass einige Annahmen bzw. Vereinfachungen der aktuellen DFT-Methoden (wie etwa der Reduzierung des Gesamtspins auf die z-Komponente) zu fundamentalen Problemen bei der Beschreibung austauschgekoppelter Systeme führen können.<sup>[284]</sup> Die große Abweichung zwischen der magnetischen Messung im Festkörper und den Gasphasenrechnungen könnte allerdings auch auf Umgebungs- oder Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen sein. In diesem Fall müssten sich allerdings beim Vergleich der Kristallstruktur mit den berechneten Strukturen deutliche Unterschiede finden lassen. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Strukturen mit Hilfe der von Arne Wagner entwickelten Software aRMSD überlagert (siehe Abbildung 2-33).<sup>[285]</sup> Durch den integrierten Kabsch-Algorithmus wurde die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung zwischen der berechneten und der Kristallstruktur bestimmt.<sup>[286-288]</sup>

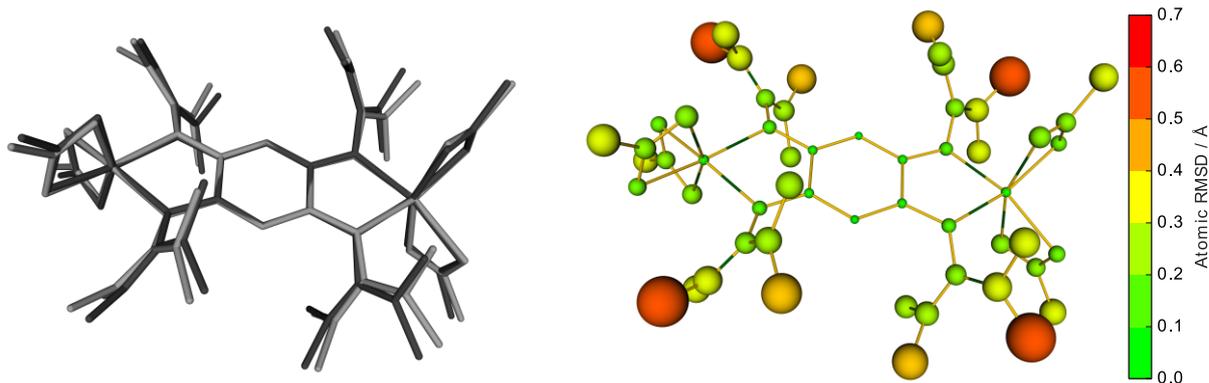
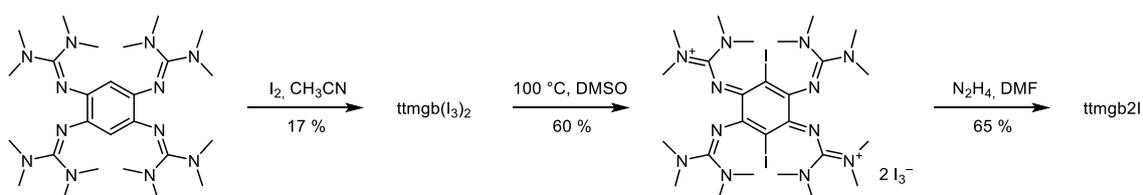


Abbildung 2-33: a) Überlagerung der experimentell und quantenchemisch (B3LYP/SV(P)) erhaltenen Strukturen von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+\bullet}$ . b) Abweichung zwischen berechneter und experimenteller Struktur von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+\bullet}$ . Die graphische Darstellung beinhaltet sowohl die absolute (farbkodiert von grün (0.0 Å) bis rot (>0.7 Å)) als auch die intramolekulare bzw. relative mittlere quadratische Abweichung (proportional zur Sphärengröße).

Die erhaltenen Werte (B3LYP/SV(P):  $\text{RMSD} = 0.275 \text{ \AA}$ ,  $R^2 = 99.7 \%$ ; B3LYP/TZVP:  $\text{RMSD} = 0.222 \text{ \AA}$ ,  $R^2 = 99.8 \%$ ) zeigen, dass die Molekülstruktur des Komplexes sehr gut durch die quantenchemischen Rechnungen wiedergegeben wird. Packungseffekte können daher als Ursache der Differenz zwischen SQUID-Messung und DFT-Rechnung weitestgehend ausgeschlossen werden.

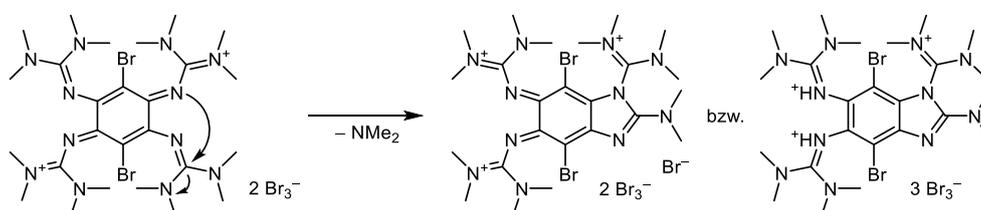
## 2.4 Halogene als elektronenziehende Substituenten

Bei der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Substituenten am aromatischen System von ttmgb auf dessen Redoxpotential sollte zunächst die Auswirkung elektronenziehender Gruppen betrachtet werden. Als Modellreaktion wurde hierzu die Halogenierung gewählt, da hier bereits Vorarbeiten bekannt waren.<sup>[176]</sup> So war es bereits 2012 in der Arbeitsgruppe Himmel gelungen ein neutrales doppelt iodiertes 3,6-Diiodo-1,2,4,5-tetrakis(tetramethylguanidino)-benzol (im Folgenden „ttmgb2I“ genannt)<sup>xiv</sup> durch die Reduktion von (ttmgb2I)(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mittels Hydrazin in DMF darzustellen.<sup>[175]</sup> Wie Schema 2-9 zeigt, entsteht dieses beim Erhitzen von ttmgb(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in DMSO,<sup>[25]</sup> was durch die I<sub>2</sub>-katalysierte Disproportionierung von DMSO zu Dimethylsulfid und Dimethylsulfon erklärt werden kann.<sup>[289]</sup> Der 1:1 Komplex aus Dimethylsulfid und I<sub>2</sub> dissoziiert im stark polaren DMSO zu I<sup>-</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SI<sup>+</sup> welches, unter Abspaltung von Dimethylsulfid, zu elektrophiler Substitution der aromatischen Protonen befähigt ist. Das ttmgb(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hingegen wurde aus der Oxidation von ttmgb mittels I<sub>2</sub> in Acetonitril erhalten.<sup>[18]</sup>



Schema 2-9: Bisherige Iodierung von ttmgb über die Oxidation zu ttmgb(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die Iodierung zu (ttmgb2I)(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und die anschließende Reduktion zu ttmgb2I.<sup>[18,25,175]</sup>

Die analoge Herangehensweise zur Synthese eines bromierten (oder chlorierten) ttmgbs führte allerdings nicht zu einem reinen Produkt.<sup>[176]</sup> Durch die Oxidation von ttmgb mit Brom konnte ein Produktgemisch aus oxidierten und (bis zu vierfach) protonierten ttmgb- und ttmgb2Br-Verbindungen erhalten werden. Aus diesem Gemisch konnten aus Dichlormethan einige Kristalle von ttmgb2Br(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhalten werden, welches sich nach einiger Zeit zu einem (doppeltbromierten) Benzoimidazol umlagerte (siehe Schema 2-10).<sup>[176]</sup>



Schema 2-10: Umlagerung von ttmgb2Br(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu einem doppeltbromierten Benzoimidazol.<sup>[176]</sup>

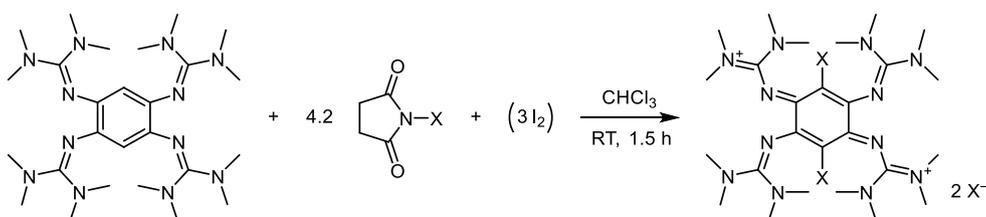
Dieses bildet sich durch die Abspaltung einer Dimethylaminogruppe unter Ausbildung eines Fünfrings, analog zu bereits früher beobachteten Zyklisierungsreaktion in zweifach oxidiertem

<sup>xiv</sup> Die hier eingeführte Notation wird im Folgenden für alle substituierten GFA-Derivate verwendet, während für oxidierte Spezies mit mehreren Gegenionen X die Notation (ttmgb)X<sub>2</sub> gilt.

1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin<sup>[91]</sup> bzw. bei der Synthese von ttmgb.<sup>[175,176]</sup> Die starke Oxidationswirkung und geringe Selektivität von elementarem Brom konnte auch bei Oxidationsversuchen der neutralen Kupfer(I)-Komplexe [ttmgb(CuBr)<sub>2</sub>] bzw. [ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> beobachtet werden. Beide Reaktionen führen durch gleichzeitige Bromierung und Oxidation des Liganden bzw. der Kupferzentren zu einem Kupfer(II)-bromid-Komplex von ttmgb<sub>2</sub>Br.<sup>[26,27]</sup>

### 2.4.1 Darstellung von ttmgb<sub>2</sub>X (X = Cl, Br, I)

Aufgrund der geringen Gesamtausbeute des zweifach iodierten ttmgb<sub>2</sub>I von etwa 6.5 % und den dargelegten Problemen bei der Synthese äquivalenter chlorierter oder bromierter Verbindungen, musste in der vorliegenden Arbeit zunächst eine alternative Synthesestrategie gefunden werden. Daher wurde versucht die ersten beiden Schritte der bisherigen Syntheseroute (siehe Schema 2-9) zu kombinieren und sowohl Oxidation als auch Iodierung in einem Schritt durchzuführen. Hierzu wurde ttmgb in DMSO mit elementarem Iod versetzt und diese Reaktionsmischung für mehrere Stunden erhitzt. Dabei zeigten die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der erhaltenen Rohprodukte, dass sowohl niedrige Reaktionstemperaturen als auch eine zu geringe Menge Iod zu einem Gemisch aus ttmgb<sup>2+</sup> und dem einfach iodierten ttmgb<sup>[2+]</sup><sup>[175]</sup> führen. Erst bei Verwendung eines Überschusses an I<sub>2</sub> und einer Temperatur von ca. 180 °C konnte eine quantitative Umsetzung erreicht werden. Da sich allerdings die Isolierung und Abtrennung des Produkts aus der DMSO-Reaktionslösung als schwierig erwiesen, wurde die bisherige Syntheseroute komplett verworfen.



Schema 2-11: Halogenierung von ttmgb mittels *N*-Halogensuccinimid (NXS; X = Cl, Br, I) unter gleichzeitiger Oxidation. Im Falle der Iodierung mit NIS müssen zur vollständigen Umsetzung zusätzlich 3 Äq. Iod zugegeben werden.

Die daraufhin ausgearbeitete Synthese stützte sich auf die Halogen-Derivate des Succinimids,<sup>[290]</sup> welche moderate Reagenzien zur Halogenierung darstellen – in neuerer Zeit werden zu diesem Zweck auch Derivate des elektronegativeren Saccharins eingesetzt.<sup>[291-295]</sup> Erste Experimente mit zwei Äquivalenten des kommerziell erhältlichen NBS (*N*-Bromsuccinimid) in Acetonitril bei Raumtemperatur zeigten, dass ttmgb während der Reaktion nicht nur bromiert, sondern auch oxidiert wird. Um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten wurde daher in den folgenden Experimenten ein Überschuss von 4.2 Äquivalenten NBS eingesetzt (siehe Schema 2-11). Die anschließend durchgeführten NMR-Messungen bestätigen neben dem bei der Reaktion entstehenden Succinimid die vollständige Umsetzung des GFA. Durch die Verwendung von

Chloroform als Lösungsmittel konnte das Produkt als dunkelgrünes Pulver aus der Reaktionslösung ausgefällt und die sonstigen Verunreinigungen (wie das bei der Reaktion entstehende Succinimid) leicht abgetrennt werden. Durch Filtration und Waschen des Produktes mit Diethylether konnte  $(\text{ttmgb}2\text{Br})\text{Br}_2$  als dunkelgrünes Pulver in 91 %iger Ausbeute erhalten werden. Durch die analoge Reaktion mit NCS (*N*-Chlorsuccinimid) konnte ebenfalls die doppelt chlorierte Verbindung  $(\text{ttmgb}2\text{Cl})\text{Cl}_2$  als dunkelbraunes Pulver in 76 %iger Ausbeute dargestellt werden. Aus Dichlormethan konnten sowohl dunkelbraune Kristalle von  $(\text{ttmgb}2\text{Cl})\text{Cl}_2$  als auch dunkelgrüne Kristalle von  $(\text{ttmgb}2\text{Br})\text{Br}_2$  (siehe Abbildungen 2-34 und 2-35) erhalten werden.

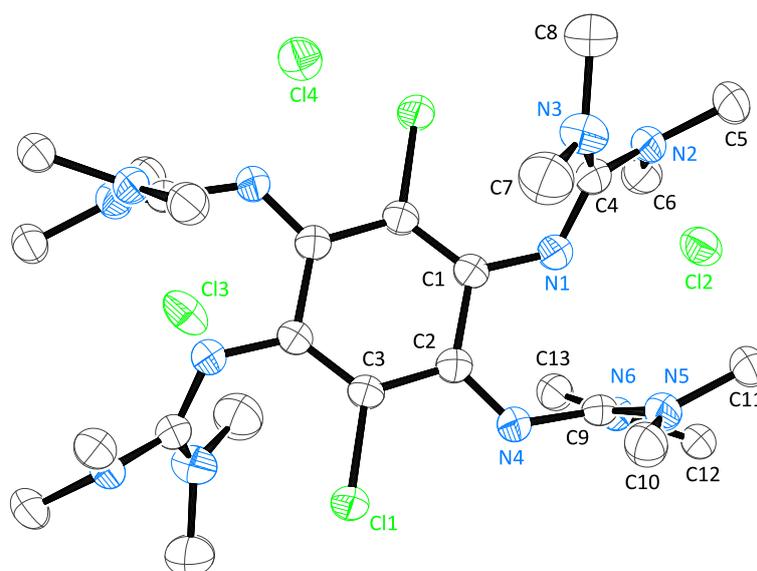


Abbildung 2-34: Kristallstruktur von  $(\text{ttmgb}2\text{Cl})\text{Cl}_2$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.501(3), C2–C3 1.433(3), C3–C1' 1.370(3), C1–N1 1.346(3), N1–C4 1.340(3), C4–N2 1.344(3), C4–N3 1.356(4), C2–N4 1.294(3), N4–C9 1.382(3), C9–N5 1.332(3), C9–N6 1.332(3), C3–C11 1.743(2).

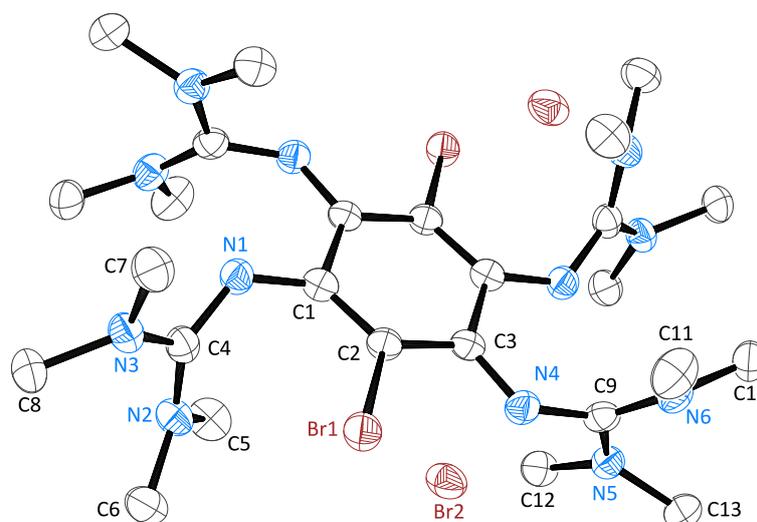


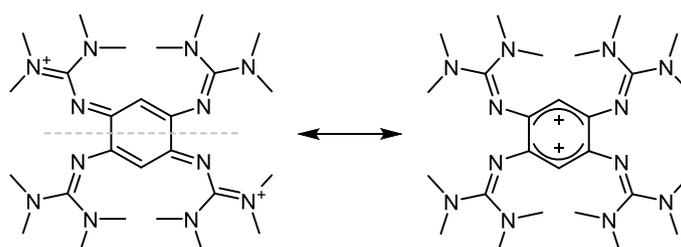
Abbildung 2-35: Kristallstruktur von  $(\text{ttmgb}2\text{Br})\text{Br}_2$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.375(5), C2–C3 1.430(5), C3–C1' 1.520(5), C1–N1 1.335(4), N1–C4 354(5), C4–N2 341(5), C4–N3 1.337(5), C2–Br1 894(3), C3–N4 1.294(4), N4–C9 1.373(5), C9–N5 1.323(5), C9–N6 1.346(5).

Im Falle der Iodierung mit NIS (*N*-Iodsuccinimid) konnte dagegen zunächst nur wenig (bzw. in manchen Versuchen gar kein) Produkt aus der Reaktionslösung ausgefällt werden. Aufschluss darüber konnte schließlich die Röntgenstrukturanalyse geben, da einige aus Acetonitril erhaltene Kristalle als (ttmgb2I)(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> identifiziert werden konnten.<sup>[25]</sup> Nach Erhöhung der Stöchiometrie des eingesetzten elementaren Iods um zwei bis drei Äquivalente (siehe Schema 2-11), konnte die vollständige Ausfällung eines dunkelbraunen Niederschlags erreicht werden. Durch Filtration und anschließende Umkristallisation des Rohprodukts aus DMF konnte das doppelt iodierte (ttmgb2I)(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 61 %iger Ausbeute isoliert werden, dessen Struktur bereits bekannt war.<sup>[25]</sup>

Tabelle 2-12: Vergleich ausgewählter experimenteller Bindungslängen (in Å) von (ttmgb2Cl)<sup>2+</sup> und (ttmgb2Br)<sup>2+</sup> mit bereits bekannten strukturellen Parametern von dikationischem ttmgb<sup>2+</sup>(dca<sup>-</sup>)<sub>2</sub><sup>xv</sup> und neutralem ttmgb.

	(ttmgb2Cl) <sup>2+</sup>	(ttmgb2Br) <sup>2+</sup>	(ttmgb2I) <sup>2+</sup> [25]	ttmgb <sup>2+</sup> (dca <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> [199]	ttmgb [18]
C–C <sub>min</sub>	1.370(3)	1.375(5)	1.376(7)	1.366(3)	1.396(2)
C–C <sub>max</sub>	1.501(3)	1.520(5)	1.506(7)	1.498(3)	1.409(2)
C=C	1.433(3)	1.430(5)	1.442(7)	1.427(2)	1.398(2)
C <sub>ring</sub> –N1	1.346(3)	1.335(4)	1.296(7)	1.307(2)	1.414(2)
C <sub>ring</sub> –N4	1.294(3)	1.294(4)	1.347(6)	1.360(2)	1.423(2)
C <sub>ring</sub> –X1	1.743(2)	1.894(3)	2.113(5)	-	-
N1–C4	1.340(3)	1.354(5)	1.355(7)	1.372(2)	1.288(2)
N4–C9	1.382(3)	1.373(5)	1.337(6)	1.335(2)	1.291(2)

Wie aus dem Vergleich der Bindungsparameter in Tabelle 2-12 ersichtlich ist, besitzen die zweifach oxidierten ttmgb2X-Verbindungen, abgesehen von der mit steigender Größe des Halogens zunehmenden C<sub>ring</sub>–X1-Bindungslänge, keine signifikant auffälligen Bindungsgrößen. Die Dikationen lassen sich, analog zu bereits bekannten Strukturen,<sup>[26,199]</sup> als zwei über C–C-Einfachbindungen verknüpfte Bisguanidinoallyl-Einheiten beschreiben (siehe Schema 2-12).



Schema 2-12: Zwei der zur Beschreibung des Dikations ttmgb<sup>2+</sup> nötigen mesomeren Grenzstrukturen.

Hierbei zeigt sich im Vergleich zu neutralem ttmgb eine Verlängerung zweier gegenüberliegender C–C-Bindungen im C<sub>6</sub>-Rings auf etwa 1.50 Å, während die anderen C–C-Bindungen weiterhin delokalisierten Charakter besitzen. Die Verkürzung der C<sub>ring</sub>–N1 bzw. C<sub>ring</sub>–N4-Bindungslängen sowie die Verlängerung der vormaligen Iminbindung N–C<sub>guanidin</sub> belegen, dass sich die Delokalisation der positiven Ladung auch in die Guanidinogruppen fortsetzt.

<sup>xv</sup> Bei „dca“ handelt es sich um das Dicyanamid-Anion N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen für alle drei Verbindungen ein einziges Singulett der  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei  $\delta = 2.88$  ppm, während in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von  $(\text{ttmgb}2\text{Cl})\text{Cl}_2$  und  $(\text{ttmgb}2\text{Br})\text{Br}_2$  vier Signale beobachtet wurden. Hierbei zeigten sich in Abhängigkeit des Halogens verschiedene chemische Verschiebungen des direkt an das Halogen gebundenen Kohlenstoffatoms  $\text{C}_{\text{ring-X}}$  von  $\delta = 108.39$  ppm für  $(\text{ttmgb}2\text{Cl})\text{Cl}_2$  bzw.  $\delta = 99.87$  ppm für  $(\text{ttmgb}2\text{Br})\text{Br}_2$ . Die übrigen drei Signale beider Verbindungen bei  $\delta \approx 167$ ,  $152$  und  $41$  ppm konnten dem Kohlenstoffatom der Guanidinogruppen, den restlichen Kohlenstoffatomen des  $\text{C}_6$ -Rings sowie den  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Guanidinoeinheiten zugeordnet werden.

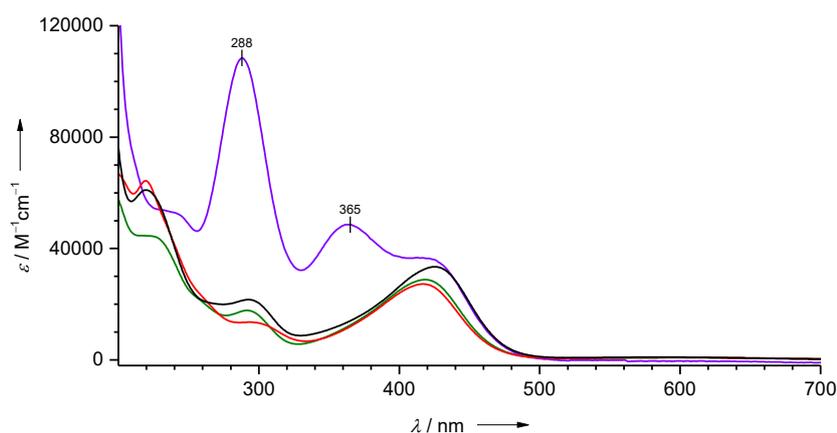
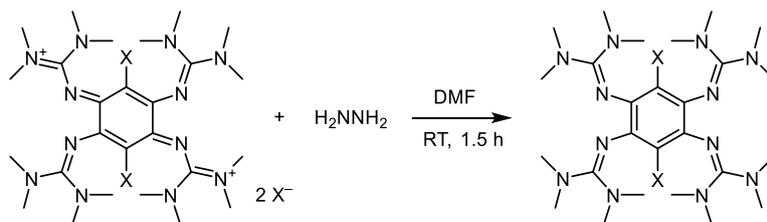


Abbildung 2-36: Vergleich der, in  $\text{CH}_3\text{CN}$  aufgenommenen, UV/Vis-Spektren der doppelthalogениerten Verbindungen  $(\text{ttmgb}2\text{Cl})\text{Cl}_2$  (grün),  $(\text{ttmgb}2\text{Br})\text{Br}_2$  (rot) und  $(\text{ttmgb}2\text{I})\text{I}_3$  (lila) mit oxidiertem ttmgb in  $\text{ttmgb}(\text{dca})_2^{\text{xv}}$  (schwarz).

Die UV/Vis-Spektren der drei Verbindungen in Acetonitril unterscheiden sich kaum voneinander (siehe Abbildung 2-36) und sind auch sehr ähnlich zum (ebenfalls gezeigten) Spektrum von  $\text{ttmgb}(\text{dca})_2^{\text{xv}}$  mit unsubstituiertem  $\text{ttmgb}^{2+}$ -Dikation.<sup>[199]</sup> Zusätzlich zu den Banden der Triiodid-Ionen in  $\text{ttmgb}2\text{I}(\text{I}_3)_2$  bei  $\lambda = 288$  und  $365$  nm, zeigen alle halogenierten zweifach oxidierten Verbindungen drei weitere signifikante Banden im Bereich von  $\lambda \approx 295$ ,  $420$  und  $600$  nm.

### Reduktion zu $\text{ttmgb}2\text{X}$

Zur Reduktion der zweifach oxidierten Verbindungen wurde auf die literaturbekannte Reaktion mit Hydrazinhydrat in DMF zurückgegriffen (siehe Schema 2-13).<sup>[175]</sup> Hierzu wurde das zuvor erhaltene  $\text{ttmgb}2\text{X}(\text{X})_2$  in DMF gelöst und die Reaktionsmischung nach Hydrazinhydrat-Zugabe für ein bis zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Filtration konnte ein (blass-)gelbes Rohprodukt erhalten werden, welches zunächst mit Acetonitril gewaschen und anschließend in verdünnter HCl gelöst wurde. Durch die Extraktion der, mittels Natronlauge alkalisierten, wässrigen Phase mit Dichlormethan konnte das Produkt als gelbes Pulver erhalten werden. Die Gesamtausbeuten in Bezug auf das ursprünglich eingesetzte ttmgb betragen dabei 71 % für  $\text{ttmgb}2\text{Cl}$ , 88 % für  $\text{ttmgb}2\text{Br}$  sowie 76 % für  $\text{ttmgb}2\text{I}$ .



Schema 2-13: Reduktion der halogenierten ttmgb2X-Verbindungen mittels Hydrazin.

Von den hier erstmalig synthetisierten Verbindungen ttmgb2Cl und ttmgb2Br konnten aus Dichlormethan farblose bzw. gelbe Kristalle erhalten werden (siehe Abbildungen 2-37 und 2-38).

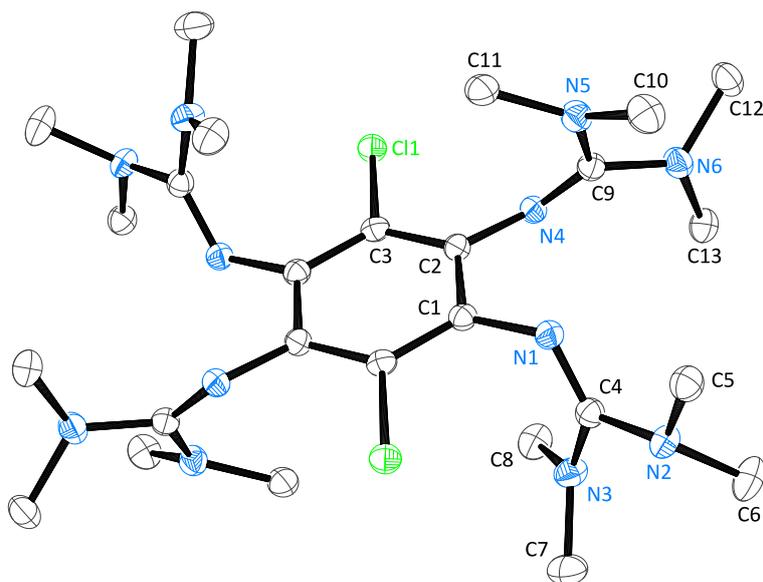


Abbildung 2-37: Kristallstruktur von ttmgb2Cl. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.416(2), C2–C3 1.399(2), C3–C1' 1.400(2), C1–N1 1.410(2), N1–C4 1.293(2), C4–N2 1.386(2), C4–N3 1.382(2), C2–N4 1.403(2), N4–C9 1.297(2), C9–N5 1.380(2), C9–N6 1.381(2), C3–Cl1 1.754(2).

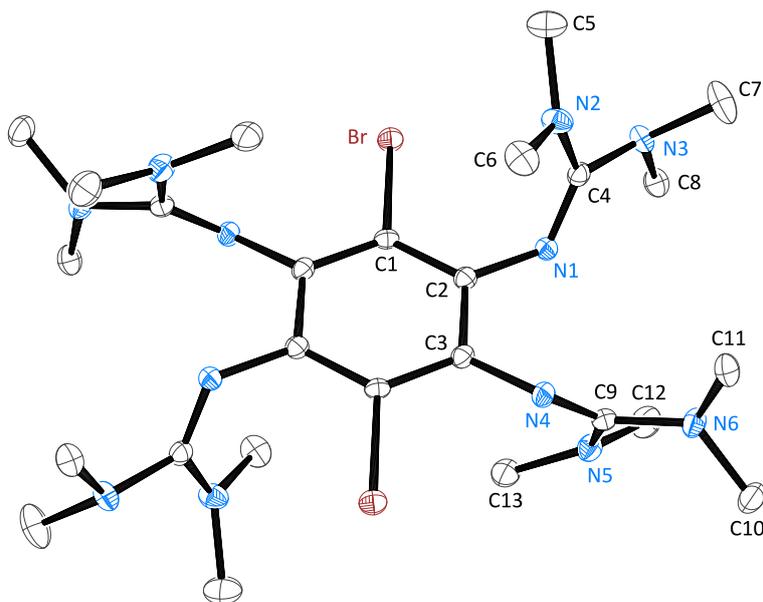


Abbildung 2-38: Kristallstruktur von ttmgb2Br. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.399(2), C2–C3 1.416(2), C3–C1' 1.403(2), C1–Cl1 1.907(2), C2–N1 1.414(2), N1–C4 1.292(2), C4–N2 1.379(2), C4–N3 1.387(2), C3–N4 1.406(2), N4–C9 1.298(2), C9–N5 1.380(2), C9–N6 1.379(2).

Der Vergleich dieser beiden Strukturen mit den bereits bekannten Strukturen von  $\text{ttmgb2I}^{[175]}$  und  $\text{ttmgb}^{[18]}$  ist in Tabelle 2-13 gezeigt. Wie erwartet liegen die aromatischen C–C-Bindungslängen der neutralen Verbindungen im Bereich von 1.40 Å, während die Länge der  $\text{C}_{\text{arom}}\text{–X1}$ -Bindung, mit steigender Größe des Halogens, zunimmt. Auch die mittlere N=C-Bindungslänge der Guanidinoeinheit liegt mit 1.30 Å im erwarteten Bereich.

Tabelle 2-13: Vergleich einiger ausgewählter experimenteller Bindungslängen (in Å) der halogenierten Verbindungen  $\text{ttmgb2Cl}$ ,  $\text{ttmgb2Br}$  und  $\text{ttmgb2I}^{[175]}$  mit der unsubstituierten Stammverbindung  $\text{ttmgb}^{[18]}$ .

	$\text{ttmgb2Cl}$	$\text{ttmgb2Br}$	$\text{ttmgb2I}^{[175]}$	$\text{ttmgb}^{[18]}$
C=C <sub>min</sub>	1.399(2)	1.399(2)	1.398(3)	1.396(2)
C=C <sub>max</sub>	1.416(2)	1.416(2)	1.413(3)	1.409(2)
C=C	1.401(2)	1.403(2)	1.404(3)	1.398(2)
C <sub>arom</sub> –N1	1.410(2)	1.414(2)	1.407(3)	1.414(2)
C <sub>arom</sub> –N4	1.403(2)	1.406(2)	1.415(3)	1.423(2)
C <sub>arom</sub> –X1	1.754(2)	1.907(2)	2.104(2)	-
N1=C4	1.293(2)	1.292(2)	1.300(3)	1.288(2)
N4=C9	1.297(2)	1.298(2)	1.290(3)	1.291(2)

Analog zu den Dikationen zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{ttmgb2Cl}$ ,  $\text{ttmgb2Br}$  und  $\text{ttmgb2I}$  ein einziges Singulett der  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei  $\delta = 2.67$  ppm, während in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren vier verschiedene Signale beobachtet wurden. Hierbei zeigen alle drei Verbindungen ähnliche  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung sowohl für die Guanidinogruppe (bei  $\delta \approx 159$  ppm) als auch für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe (bei  $\delta \approx 39$  ppm). Demgegenüber kann mit größer werdendem Halogenatom eine leichte Tieffeldverschiebung des  $\text{C}_{\text{arom}}\text{–N}$ -Signals der aromatischen Kohlenstoffatome von  $\delta = 136$  über 137 zu 139 ppm beobachtet werden. Für das direkt an das Halogen gebundenen Kohlenstoffatom ist dagegen in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  eine noch deutlichere Verschiebung des  $\text{C}_{\text{arom}}\text{–X}$ -Signals zu höherem Feld ( $\delta = 118, 113, 97$  ppm) sichtbar.

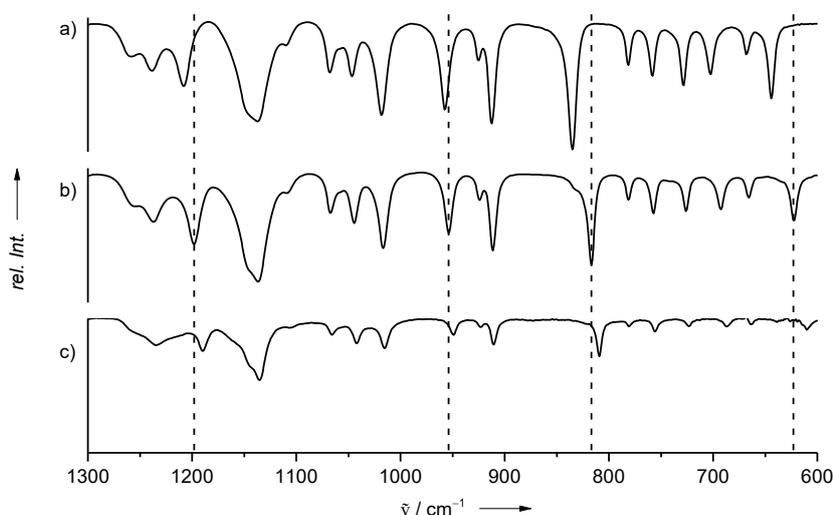


Abbildung 2-39: Ausschnitt der IR-Spektren von a)  $(\text{ttmgb2Cl})\text{Cl}_2$ , b)  $(\text{ttmgb2Br})\text{Br}_2$  und c)  $(\text{ttmgb2I})(\text{I}_3)_2$ .

Die IR-Spektren aller drei Verbindungen unterscheiden sich hauptsächlich im Bereich zwischen  $1300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 2-39). Während die Position einiger Banden (z. B. bei  $\tilde{\nu} = 1136$ ,  $1067$  und  $757\text{ cm}^{-1}$ ) unverändert bleibt, kann bei einigen Banden mit steigender Masse des Substituenten eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen sowie eine Intensitätsabnahme beobachtet werden. Da nach dem hookeschen Gesetz eine höhere reduzierte Masse zu einer niedrigeren Wellenzahl führt, müssen an den beobachteten Schwingungen offensichtlich die Halogen-Kohlenstoff-Bindungen beteiligt sein.

In den UV/Vis-Spektren zeigt sich, mit steigender Masse des Halogens, eine leichte Rotverschiebung der Bande niedrigster Energie (von  $\lambda = 333\text{ nm}$  für Chlor über  $339\text{ nm}$  für Brom zu  $339\text{ nm}$  für Iod). Gleichzeitig kann auch eine leichte Intensitätsabnahme dieser Bande beobachtet werden. Während diese Banden bei  $\text{ttmgb}2\text{Cl}$  und  $\text{ttmgb}2\text{Br}$  erst etwa ab  $380\text{ nm}$  ansteigen, liegt der Anstieg dieser Bande für  $\text{ttmgb}2\text{I}$  bereits bei etwa  $400\text{ nm}$ .

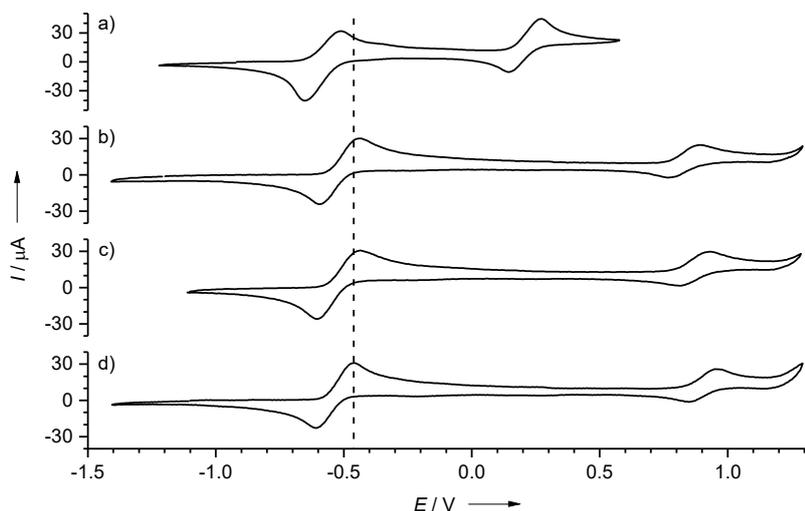


Abbildung 2-40: Vergleich der CV-Kurven von a)  $\text{ttmgb}$ , b)  $\text{ttmgb}2\text{Cl}$ , c)  $\text{ttmgb}2\text{Br}$  und d)  $\text{ttmgb}2\text{I}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . SCE-Potentiale relativ zu  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  als Leitsalz.

Der Vergleich der Cyclovoltammogramme in Abbildung 2-40 zeigt, dass die Redoxpotentiale von  $\text{ttmgb}2\text{Cl}$ ,  $\text{ttmgb}2\text{Br}$  und  $\text{ttmgb}2\text{I}$  sehr ähnlich sind. Die  $E_{1/2}$ -Werte der Zwei-Elektronenwelle liegen für  $\text{ttmgb}2\text{Br}$  und  $\text{ttmgb}2\text{Cl}$  bei  $E_{1/2} = -0.52\text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.44\text{ V}$ ), während  $\text{ttmgb}2\text{I}$  mit  $E_{1/2} = -0.54\text{ V}$  ( $E_{\text{ox}} = -0.46\text{ V}$ ) ein geringfügig besserer Elektronendonator ist. Im Vergleich zu  $\text{ttmgb}$  liegen diese Werte allerdings um  $0.18\text{ V}$  höher. Mit  $0.19\text{ eV}$  bzw.  $0.28\text{ eV}$  sind die Differenzen der Gasphasen-Ionisierungsenergien ( $I_1$ ) zwischen  $\text{ttmgb}$  ( $4.76\text{ eV}$ ) und  $\text{ttmgb}2\text{Cl}$  ( $4.95\text{ eV}$ ) bzw.  $\text{ttmgb}$  und  $\text{ttmgb}2\text{I}$  ( $5.04\text{ eV}$ ) fast identisch bzw. ähnlich groß wie die Differenzen in Lösung. Dies bedeutet, dass im vorliegenden Fall das Redoxpotential nicht durch Lösungseffekte beeinflusst wird, was aufgrund der ähnlichen Volumina der untersuchten Verbindungen ( $696\text{ \AA}$  für  $\text{ttmgb}$ ,  $733\text{ \AA}$  für  $\text{ttmgb}2\text{Cl}$  und  $767\text{ \AA}$  für  $\text{ttmgb}2\text{I}$ ) zu erwarten war. Da zudem durch die aromatische

Substitution keine wesentliche Änderung der Ladung oder des Dipolmoments erfolgt, sind zur Abschätzung der Potentialdifferenzen in Lösung intrinsische Argumente wie die Gasphasen-Ionisierungsenergien ausreichend.

### Quantenchemische Rechnungen zur HOMO- und LUMO-Energie

Um den Einfluss elektronenschiebender Substituenten am aromatischen Kern auf die energetische Lage der Grenzorbitale zu untersuchen wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt (siehe Abbildung 2-41). Die (negative) Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) kann nach dem Koopmans-Theorem als Näherung für die vertikale Ionisierungsenergie verstanden werden,<sup>[296]</sup> wodurch das HOMO die Fähigkeit des Moleküls zur Elektronenabgabe repräsentiert, während das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) seine Elektronenakzeptorstärke widerspiegelt. Obwohl absolute Energien (insbesondere der LUMOs) mit einfachen DFT-Methoden nicht korrekt wiedergegeben werden können, lassen sich relativ betrachtet dennoch qualitative Aussagen (insbesondere zur Differenz der Grenzorbitale) treffen. Allerdings verbietet sich solch eine einfache Betrachtungsweise beim Vergleich der berechneten Energien mit experimentell (z. B. durch CV) bestimmten Werten, da diese nicht mit der vertikalen, sondern mit der adiabatischen Ionisierungsenergie verbunden sind, wodurch die Gültigkeit des Koopmans-Theorems in Lösung nicht gegeben ist.<sup>[225]</sup>

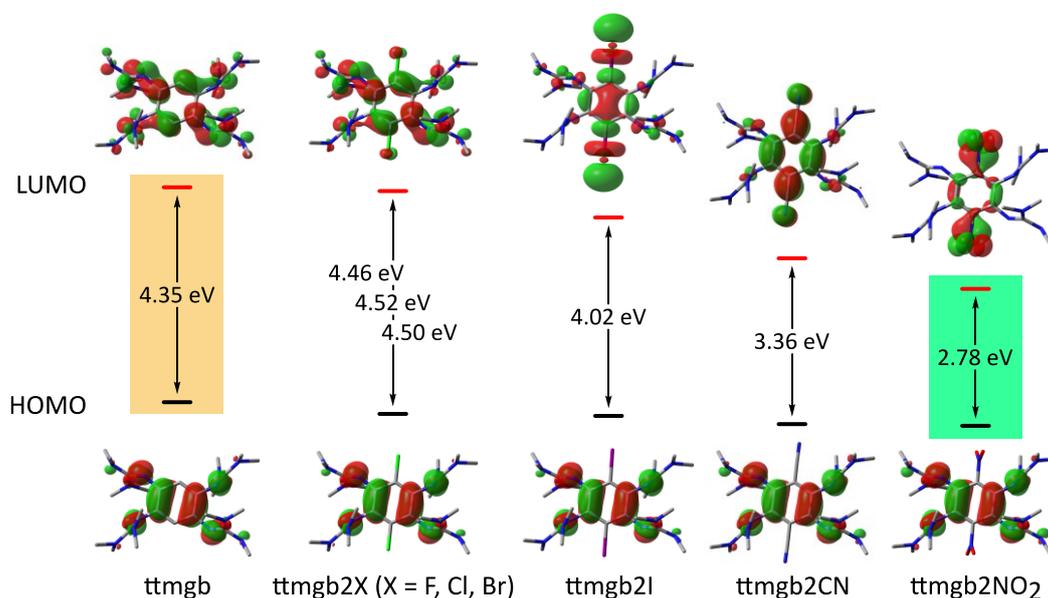


Abbildung 2-41: Einfluss verschiedener paraständiger Substituenten auf die relative Energie der HOMOs und LUMOs von ttmbg (isovalue = 0.03).

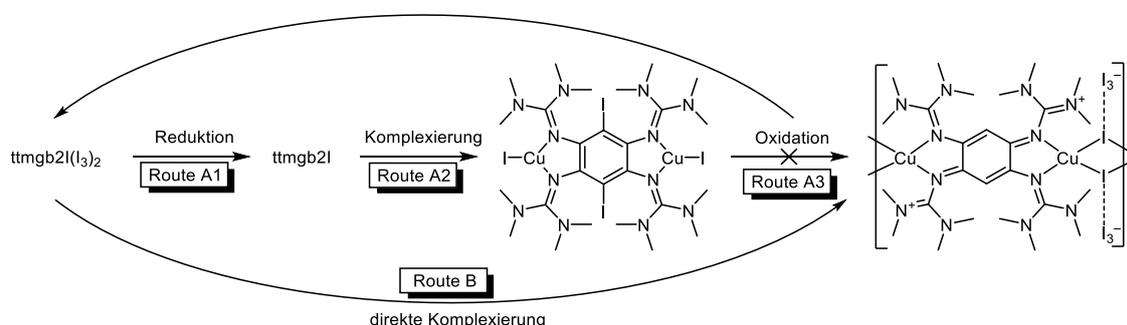
Bei den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen zeigte sich, dass die Einführung von Fluor-, Chlor- sowie Bromsubstituenten so gut wie keine Auswirkung auf die Lage der beiden Grenzorbitale hat. Lediglich im Falle der Iodierung zeigt sich eine deutliche Absenkung des LUMOs, wodurch sich eine geringere HOMO-LUMO-Lücke von 4.02 eV (vgl. 4.35 eV für ttmbg)

ergibt. Allerdings wird auch hier die energetische Lage des HOMOs, und somit die intrinsische Fähigkeit zur Elektronenabgabe, kaum beeinflusst.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen werden verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Halogenatome sowohl einen  $-I$ - als auch einen  $+M$ -Effekt besitzen. Durch die Kompensation beider Effekte im Falle der leichteren Halogene verändert sich die Lage der Grenzorbitale daher kaum. Obwohl der  $-I$ -Effekt mit sinkender Elektronegativität der Halogene im PSE von oben nach unten abnimmt, schwindet durch die zunehmende Größe der Halogene auch der  $+M$ -Effekt. Im Falle des Iods beispielsweise stehen zur Überlappung mit den 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs nur überdimensionierte 5p-Orbitale zur Verfügung, wodurch hier keine nennenswerte Orbitalwechselwirkung zustande kommt. Daher bleibt bei  $\text{ttmgb2I}$  nur ein (schwacher)  $-I$ -Effekt, welcher das LUMO energetisch absenkt. Anders sieht es im Falle der stark elektronenziehenden (und somit deaktivierend wirkenden)  $\text{CN-}$  bzw.  $\text{NO}_2$ -Substituenten aus. Durch ihren (sehr) starken  $-I$  und  $-M$ -Effekt bewirken diese eine signifikante Absenkung des LUMOs und eine geringfügige Absenkung des HOMOs.

## 2.4.2 Koordinationsverbindungen mit $\text{ttmgb2X}$

Nachdem es nun möglich war alle drei halogenierten Vertreter des  $\text{ttmgb}$  (inklusive des bereits bekannten  $\text{ttmgb2I}$ ) in akzeptablen Ausbeuten darzustellen, sollten die neuen Verbindungen auch hinsichtlich ihrer koordinativen Eigenschaften untersucht werden. Motiviert durch die im Vergleich zu  $\text{ttmgb}$  geringere HOMO-LUMO-Lücke von  $\text{ttmgb2I}$  sollte ein leitfähiges Koordinationspolymer nach dem Vorbild des 2010 publizierten  $\frac{1}{n}[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_n$  dargestellt werden.<sup>[26]</sup> In der Hoffnung eine erhöhte Leitfähigkeit zu erhalten wurden verschiedene Reaktionspfade zur Synthese eines solchen Polymers auf Basis von  $\text{ttmgb2I}$  untersucht (siehe Schema 2-14).



Schema 2-14: Übersicht der geplanten Syntheserouten A und B zum Koordinationspolymer  $\frac{1}{n}[\text{ttmgbI2}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_n$ .

Zunächst sollte ausgehend von  $\text{ttmgb2I}$  mit Kupfer(I)-iodid die dinukleare Koordinationsverbindung  $[(\text{ttmgb2I})(\text{CuI})_2]$  dargestellt werden. Hierzu wurde  $\text{ttmgb2I}$  zusammen mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)-iodid für vier Stunden bei Raumtemperatur in Dichlormethan zu Reaktion

gebracht. Durch Waschen des gelbgrünen, sehr oxidationsempfindlichen Rohprodukts mit kaltem, wasser- und sauerstofffreiem Acetonitril wurde, neben einer auf Oxidationsprodukte hindeutenden grünlichen Waschlösung, ein blassgelber Feststoff in einer Ausbeute von etwa 68 % erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus Dichlormethan erhalten werden (siehe Abbildung 2-42).

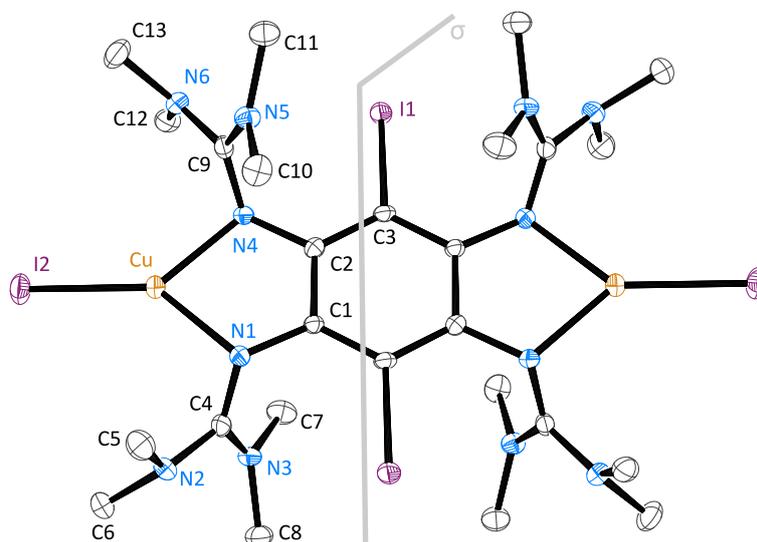


Abbildung 2-42: Kristallstruktur von  $[(\text{ttmgb}2\text{I})(\text{CuI})_2]$  mit eingezeichneter Spiegelebene  $\sigma$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.422(3), C2–C3 1.403(3), C3–C1' 1.407(3), C1–N1 1.408(3), N1–C4 1.323(3), C4–N2 1.374(3), C4–N3 1.359(3), C2–N4 1.413(3), N4–C9 1.337(3), C9–N5 1.356(3), C9–N6 1.357(3), C3–I1 2.107(2), Cu1–I2 2.432(1), Cu1–N1 2.045(2), Cu1–N4 2.025(2).

Auffällig bei der von  $[\text{ttmgb}2\text{I}(\text{CuI})_2]$  erhaltenen Kristallstruktur ist zunächst die durch I1 und I1' definierte Spiegelebene  $\sigma$  senkrecht zur aromatischen  $\text{C}_6$ -Ebene. Diese für GFA-Komplexe untypische Anordnung der Guanidinogruppen ergibt sich vermutlich aus dem zusätzlichen sterischen Anspruch des Halogens. Während I1 im Vergleich zur  $\text{C}_6$ -Ebene um etwa  $7^\circ$  nach hinten geneigt ist, müssen beide benachbarten Guanidinogruppen zur selben Seite des Komplexes (aus der Papierebene heraus) ausweichen. Demgegenüber zeigt I1' leicht aus der Papierebene heraus, weshalb hier die beiden Guanidinogruppen nach hinten ausweichen müssen. Darüber hinaus kommt es im Zuge der Koordination der N1- und N4-Stickstoffatome an die Cu–I-Einheit zu einer leichten Verlängerung der mittleren N=C-Bindung von vormals 1.30 auf 1.33 Å.

Nach der erfolgreichen Darstellung von  $[\text{ttmgb}2\text{I}(\text{CuI})_2]$  sollte dieser Komplex im nächsten Schritt, analog zu  $[(\text{ttmgb})(\text{CuI})_2]$ ,<sup>[26]</sup> mit Iod sowohl oxidiert als auch zum Koordinationspolymer  $\frac{1}{n}\{[(\text{ttmgb}2\text{I})(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$  verbrückt werden. Allerdings wurde in allen durchgeführten Versuchen lediglich die Bildung des zweifach oxidierten Liganden mit Iodid- und/oder Triiodid-Anionen beobachtet. Durch die Auflösung der neutralen, dinuklearen Komplexe wurde Syntheseroute A um zwei Schritte zurückgeworfen (siehe Schema 2-14). Ähnliche Beobachtungen konnten bereits bei der versuchten Darstellung des analogen Polymers  $\frac{1}{n}\{[(\text{ttmgb}2\text{NO}_2)(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2\}_n$  auf Basis des

doppelt nitrierten  $\text{ttmgb2NO}_2$  gemacht werden. Auch hier war keine Oxidation des entsprechenden Kupfer(I)-iodid-Komplexes unter Beibehaltung der Koordination möglich.<sup>[176]</sup>

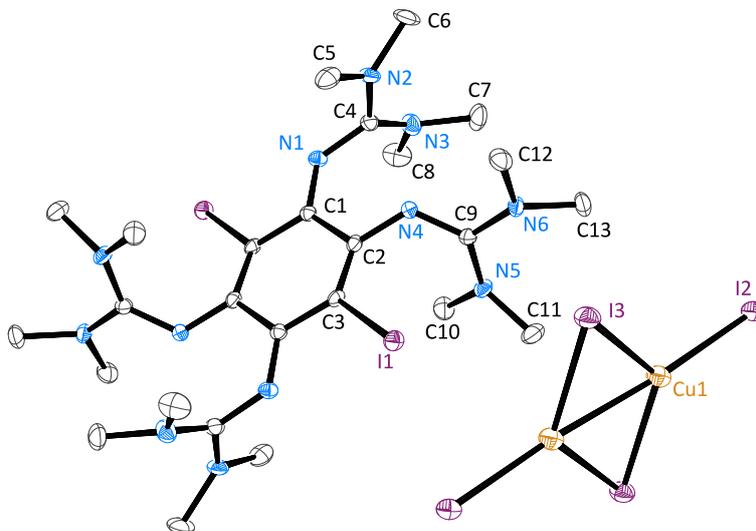


Abbildung 2-43: Kristallstruktur von  $(\text{ttmgb2I})(\text{Cu}_2\text{I}_4)$ , eines Nebenprodukts der Oxidation von  $[(\text{ttmgb2I})(\text{CuI})_2]$  mit elementarem  $\text{I}_2$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.512(4), C2–C3 1.366(4), C3–C1' 1.439(4), C1–N1 1.296(4), N1–C4 1.368(4), C4–N2 1.333(4), C4–N3 1.341(4), C2–N4 1.352(4), N4–C9 1.340(4), C9–N5 1.360(4), C9–N6 1.343(4), C3–I1 2.098(3), Cu1–I2 2.513(1), Cu1–I3 2.600(1).

Neben den bereits bekannten Oxidationsprodukten konnte im vorliegenden Fall mit der Kristallisation von  $(\text{ttmgb2I})(\text{Cu}_2\text{I}_4)$  aus Acetonitril ein weiteres Nebenprodukt der Oxidation von  $[(\text{ttmgb2I})(\text{CuI})_2]$  erhalten werden (siehe Abbildung 2-43). Ähnliche Produkte wurden auch bei der Handhabung des Komplexes  $[(\text{ttmgb2I})(\text{CuI})_2]$  an Luft gefunden. So konnte aus Chloroform das in Abbildung 2-44 gezeigte  $(\text{ttmgb2I})\text{I}(\text{I}_3)$  kristallisiert werden.

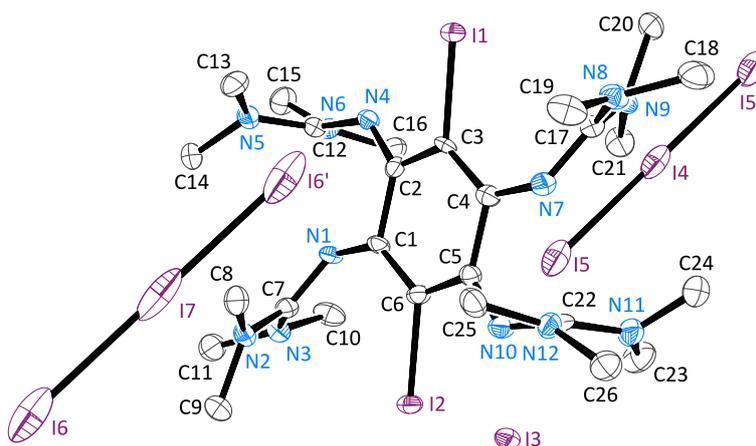


Abbildung 2-44: Kristallstruktur von  $(\text{ttmgb2I})\text{I}(\text{I}_3)$ , des Produkts der Oxidation von  $[(\text{ttmgb2I})(\text{CuI})_2]$  an Luft. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.507(7), C2–C3 1.438(6), C3–C4 1.385(7), C4–C5 1.500(7), C5–C6 1.440(7), C6–C1' 1.373(7), C1–N1 1.345(6), N1–C7 1.329(6), C7–N2 1.336(6), C7–N3 1.365(6), C2–N4 1.291(6), N4–C12 1.370(6), C12–N5 1.352(6), C12–N6 1.338(7), C3–I1 2.096(4), C4–N7 1.348(6), N7–C17 1.346(6), C17–N8 1.338(7), C17–N9 1.353(7), C5–N10 1.298(6), N10–C22 1.361(6), C22–N11 1.342(6), C22–N12 1.347(7), C6–I2 2.101(5), I4–I5 2.944(1), I6–I7 2.943(1).

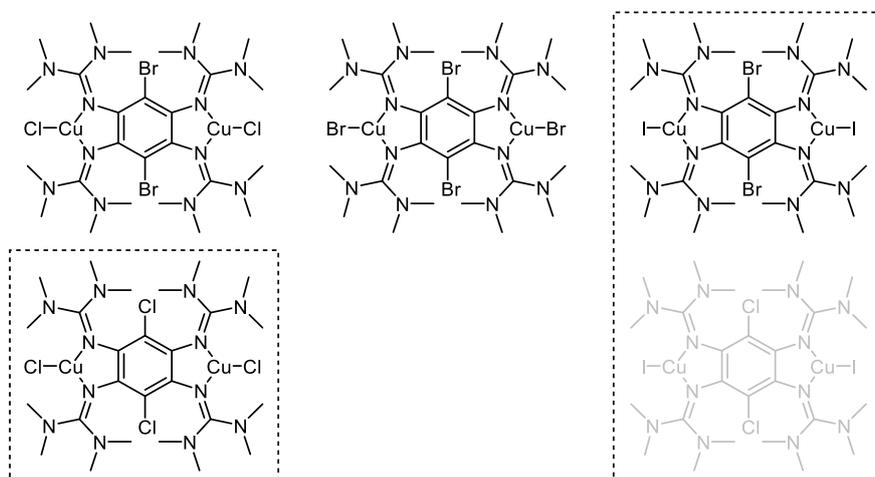
Nachdem alle Versuche zur Darstellung des gewünschten Polymers durch Oxidation des Komplexes  $[(\text{ttmgb2I})(\text{CuI})_2]$  fehlschlugen, wurde versucht das Polymer durch direkte

Komplexierung von  $(\text{ttmgb2I})(\text{I}_3)_2$  mit Kupfer(I)-iodid darzustellen. Allerdings zeigten sich auch bei dieser als Syntheseroute B bezeichneten Vorgehensweise (siehe Schema 2-14) keine Anzeichen einer erfolgreichen Koordination. Der Grund für die gemachten Beobachtungen scheint die reduzierte Elektronendichte des GFA zu sein. Durch den elektronenziehenden –I-Effekt der eingeführten Substituenten wird die Nukleophilie des Liganden offensichtlich so weit herabgesetzt, dass dieser im zweifach oxidierten Zustand nicht mehr in der Lage ist eine Koordinationsverbindung zu bilden bzw. aufrechtzuerhalten. Offensichtlich scheint hier eine Grenze erreicht zu sein, an welcher GFA in ihrer zweifach oxidierten Form nicht mehr zur Komplexierung befähigt sind.

### Weitere Kupfer(I)-halogenid-Komplexe

Neben dem bereits vorgestellten Kupfer(I)-iodid-Komplex von  $\text{ttmgb2I}$  konnten, durch hierzu analoge Reaktionen, noch weitere Komplexe synthetisiert werden. Von diesen in Schema 2-15 gezeigten Verbindungen konnte die Reihe der Kupfer(I)-halogenid-Komplexe auf Basis von  $\text{ttmgb2Br}$  sowie der Komplex  $[(\text{ttmgb2Cl})(\text{CuCl})_2]$  elementaranalysenrein gewonnen werden.

Darüber hinaus konnten von den Verbindungen  $[(\text{ttmgb2Cl})(\text{CuCl})_2]$ ,  $[(\text{ttmgb2Cl})(\text{CuI})_2]$  und  $[(\text{ttmgb2Br})(\text{CuI})_2]$  (gestrichelt umrandete Verbindungen in Schema 2-15) gelbe Kristalle erhalten werden, deren Molekülstrukturen mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten (siehe Abbildungen 2-45 bis 2-47).



Schema 2-15: Übersicht der synthetisierten dinuklearen Kupfer(I)-halogenid-Komplexe. Verbindungen in schwarz wurden elementaranalysenrein erhalten, gestrichelt (--) umrandete Verbindungen konnten kristallisiert werden.

Wie Tabelle 2-14 zeigt besitzen alle dargestellten Kupfer(I)-Komplexe, abgesehen von der offensichtlichen Änderung der  $C_{\text{arom}}-X$  bzw.  $\text{Cu}-X$ -Bindungslängen in Abhängigkeit des Halogens, auf den ersten Blick ähnliche Bindungsparameter. Im Zuge der Koordination der N1- und N4-Stickstoffatome an die  $\text{Cu}-X$ -Einheit kommt es, analog zu  $[\text{ttmgb2I}(\text{CuI})_2]$ , zu einer leichten Verlängerung der mittleren  $\text{N}=\text{C}$ -Bindungen von vormals 1.30 auf 1.33 Å. Anhand der leicht größeren Bindungslänge der koordinativen  $\text{N}-\text{Cu}$ -Bindung im Vergleich zu  $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$  kann

gezeigt werden, dass alle halogenierten ttmgb2X-Verbindungen etwas schlechtere Liganden als ttmgb sind, was durch die zuvor durchgeführten Oxidationsexperimente bestätigt wurde. Wie bereits bei  $[\text{ttmgb}2\text{I}(\text{CuI})_2]$  beobachtet, zeigen die beiden dem Halogen benachbarten Guanidinogruppen zur selben Seite des Komplexes. Hierbei kann allerdings in der Reihenfolge  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  ein abnehmender  $\angle \text{C}_{\text{arom}}-\text{X}1$ -Winkel zwischen der aromatischen Ebene und dem gebundenen Halogenatom beobachtet werden.

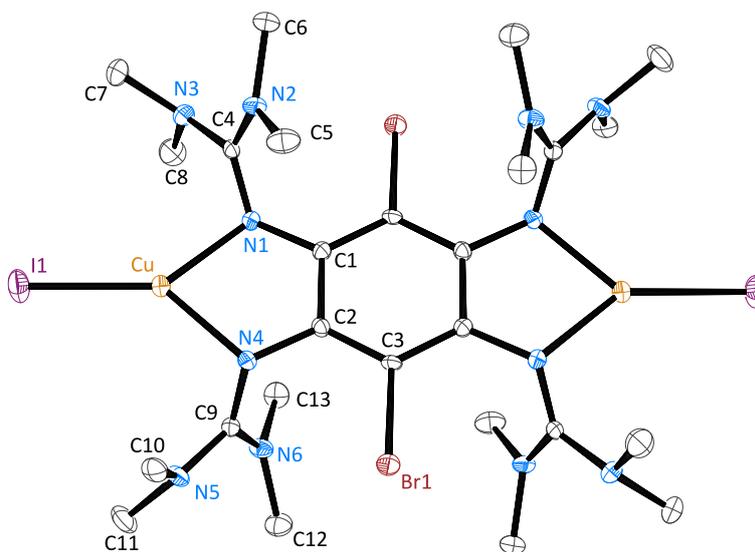


Abbildung 2-45: Kristallstruktur von  $[(\text{ttmgb}2\text{Br})(\text{CuI})_2]$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.420(3), C2–C3 1.401(3), C3–C1' 1.401(3), C1–N1 1.408(2), N1–C4 1.326(3), C4–N2 1.359(3), C4–N3 1.368(2), C2–N4 1.412(2), N4–C9 1.332(3), C9–N5 1.356(3), C9–N6 1.362(3), C3–Br1 1.906(2), Cu1–I1 2.430(1), Cu1–N1 2.048(2), Cu1–N4 2.029(2).

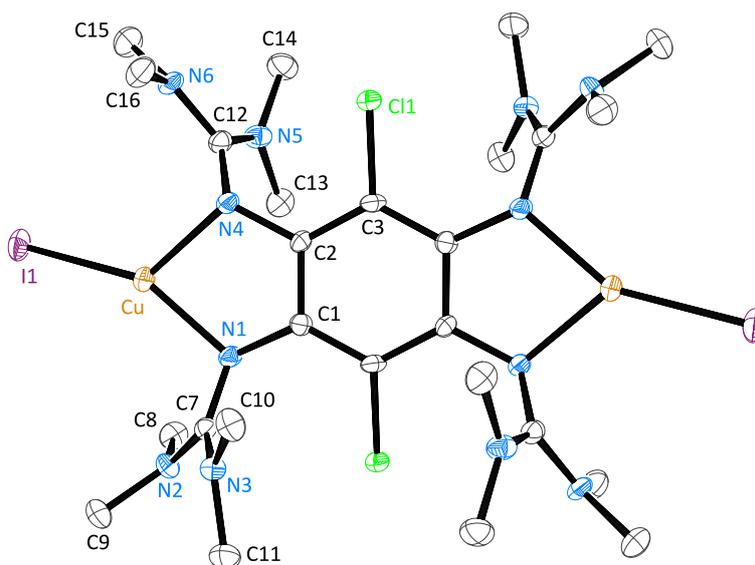


Abbildung 2-46: Kristallstruktur von  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl})(\text{CuI})_2]$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.421(3), C2–C3 1.401(4), C3–C1' 1.405(3), C1–N1 1.402(3), N1–C7 1.328(3), C7–N2 1.358(3), C7–N3 1.371(3), C2–N4 1.405(3), N4–C12 1.333(3), C12–N5 1.368(4), C12–N6 1.353(3), C3–Cl1 1.745(2), Cu1–I1 2.432(1), Cu1–N1 2.003(2), Cu1–N4 2.066(2).

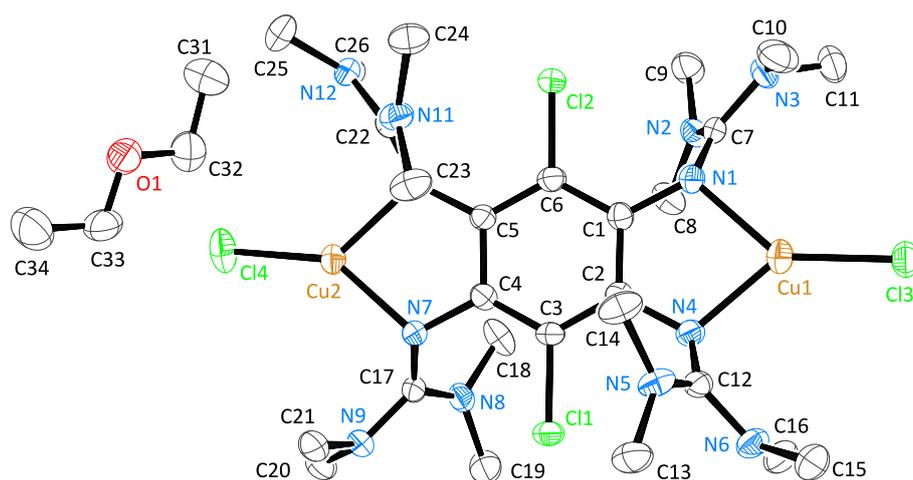


Abbildung 2-47: Kristallstruktur von  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl})(\text{CuI})_2]$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.405(4), C2–C3 1.392(4), C3–C4 1.394(4), C4–C5 1.411(4), C5–C6 1.398(4), C6–C1' 1.396(4), C1–N1 1.413(4), N1–C7 1.325(4), C7–N2 1.347(4), C7–N3 1.375(4), C2–N4 1.422(4), N4–C12 1.318(4), C12–N5 1.361(4), C12–N6 1.368(4), C3–Cl1 1.752(3), C4–N7 1.420(4), N7–C17 1.318(4), C17–N8 1.364(4), C17–N9 1.372(4), C5–N10 1.413(4), N10–C22 1.335(4), C22–N11 1.353(4), C22–N12 1.357(4), C6–Cl2 1.751(3), Cu1–Cl3 2.139(1), Cu1–N1 2.051(2), Cu1–N4 2.036(2), Cu2–Cl4 2.142(1), Cu2–N7 2.033(2), Cu2–N10 2.047(2).

Tabelle 2-14: Vergleich einiger ausgewählter experimenteller Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) der Komplexe  $[(\text{ttmgb}2\text{X}^1)(\text{CuX}^2)_2]$ .

	$[(\text{ttmgb})(\text{CuI})_2]^{[26]}$	$\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{I}$	$\text{X}^1 = \text{Br}, \text{X}^2 = \text{I}$	$\text{X}^1 = \text{Cl}, \text{X}^2 = \text{I}$	$\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Cl}$
$\text{C}_{\text{arom}}-\text{X}1$	-	2.107	1.906	1.749	1.752
$\angle \text{C}_{\text{arom}}-\text{X}1$	-	7.0°	5.8°	5.2°	2.1°
$\text{C}_{\text{arom}}-\text{N}$	1.411	1.411	1.410	1.408	1.417
$\text{N}-\text{Cu}$	2.017	2.035	2.039	2.033	2.042
$\text{N}=\text{C}_{\text{guanidin}}$	1.324	1.330	1.329	1.332	1.327
$\text{Cu}-\text{X}2$	2.442	2.432	2.430	2.427	2.141
$\angle \text{C}_{\text{arom}}-\text{Cu}$	10.5°	7.5°	8.4°	6.5°	4.1°

Während der Synthese von  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl})(\text{CuI})_2]$  konnten dunkelgrüne, fast schwarze Kristalle von 2,5-Dichlor-3,6-bis(tetramethylguanidino)chinon (siehe Abbildung 2-48) erhalten werden.

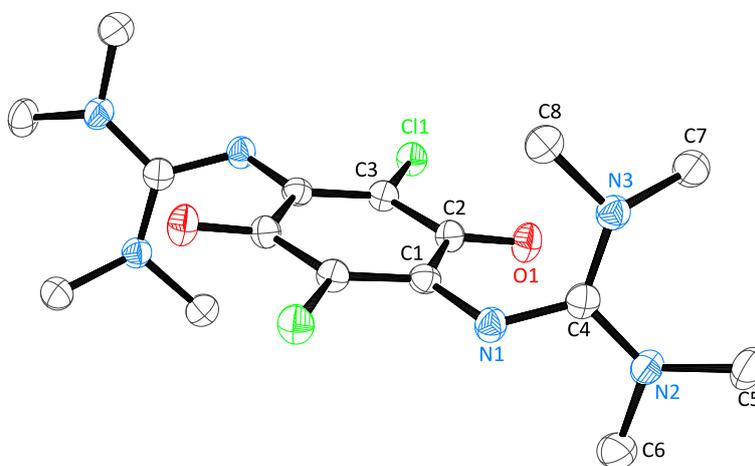
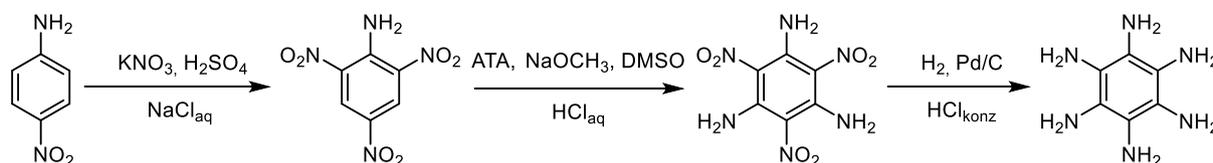


Abbildung 2-48: Kristallstruktur von 2,5-Dichlor-3,6-btmgc. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.525(3), C2–C3 1.426(2), C3–C1' 1.379(3), C1–N1 1.327(2), N1–C4 1.345(2), C4–N2 1.339(2), C4–N3 1.360(2), C2–O1 1.240(2), C3–Cl1 1.741(2).

Dieses 1,4-Benzochinon-Derivat entsteht durch den, auch bei der Synthese von  $\text{ttmgb2NO}_2$  beobachteten,<sup>[176]</sup> Austausch zweier paraständiger Guanidinogruppen durch Sauerstoffatome. In dieser Struktur liegen sowohl die Sauerstoff- als auch die Chloratome in einer Ebene mit dem  $\text{C}_6$ -Ring, wobei die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen mit  $1.240 \text{ \AA}$  etwas länger sind als im unsubstituierten 1,4-Benzochinon ( $1.222 \text{ \AA}$ ).<sup>[297,298]</sup> Die  $\text{C3}-\text{Cl1}$ -Bindung ist mit  $1.741 \text{ \AA}$  im Vergleich zu neutralem  $\text{ttmgb2Cl}$  leicht verkürzt und ähnelt eher der  $\text{C}_{\text{ring}}-\text{Cl}$ -Bindung in  $(\text{ttmgb2Cl})^{2+}$ . Wie die Bindungslängen der  $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen zeigen liegt offensichtlich, anders als im Nitro-Derivat,<sup>[176]</sup> keine vollständige Delokalisation sondern eine bisallylische Mesomerie vor. Während die  $\text{C1}-\text{C2}$ -Bindung mit  $1.525 \text{ \AA}$  einer Einfachbindung entspricht, zeigen die Bindungen  $\text{C2}-\text{C3}$  und  $\text{C3}-\text{C1}'$  mit  $1.426$  bzw.  $1.379 \text{ \AA}$  delokalisierten Charakter. Die im Vergleich zu  $\text{ttmgb2Cl}$  auf  $1.327 \text{ \AA}$  verkürzte  $\text{C1}-\text{N1}$ -Bindung sowie die verlängerte  $\text{N1}-\text{C4}$ -Bindung von  $1.345 \text{ \AA}$  zeigen, dass sich die Delokalisation auch in die Guanidinogruppen fortsetzt.

## 2.5 Guanidine als elektronenschiebende Substituenten

Neben den bereits vorgestellten Modifikationen am Grundgerüst von ttmgb, wie der Halogenierung, sollte im Rahmen dieser Arbeit auch die Synthese eines sechsfach guanylierten Benzolkerns durchgeführt werden. Da die Guanylierung amino-substituierter Aromaten mit einem Vilsmeier-Salz üblicherweise eine verlässliche Route zu GFA-Verbindungen darstellt, bestand die ursprüngliche Idee zur Synthese einer solchen Verbindung in der Guanylierung von 3,6-Diamino-ttmgb (ttmgb2NH<sub>2</sub>), welches durch die Reduktion von 3,6-Dinitro-ttmgb erhalten werden sollte. Allerdings wurde diese Syntheseroute relativ schnell verworfen, da sich die Herstellung und Aufreinigung von ttmgb2NO<sub>2</sub> bereits früher als schwierig erwiesen hatte.<sup>[175]</sup> Folglich musste die Einführung der Aminogruppen bereits zu einem früheren Zeitpunkt der Synthese erfolgen, wodurch Hexaaminobenzol als Vorläuferverbindung in Betracht gezogen wurde. Eine mögliche Darstellung des benötigten Hexaaminobenzols bestand dabei in der 1989 von Mataka *et al.* beschriebenen Reduktion von Benzotris[1,2,5]-thiadiazol durch Zinn.<sup>[299]</sup> Auf den zweiten Blick erschien allerdings auch diese Syntheseroute wenig praktikabel, da das benötigte Benzotris[1,2,5]-thiadiazol durch die Umsetzung von 4,5-Dibrombrenzcatechin<sup>[300-303]</sup> mit Tetraschwefeltetranitrid (S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) hergestellt werden musste und die Ausbeute außerdem lediglich 32 % betrug.<sup>[299]</sup> Demgegenüber schien die vermeintlich einfache Route, welche 2013 von Mahmood *et al.* publiziert wurde, die ideale Synthese zur Darstellung größerer Mengen von Hexaaminobenzol zu sein.<sup>[304]</sup>



Schema 2-16: Hexaaminobenzol-Syntheseroute ausgehend von 4-Nitroanilin.

Die beschriebene Syntheseroute (siehe Schema 2-16) startet mit der, laut Mahmood *et al.* „altbekannten“, Nitrierung von 4-Nitroanilin durch Kaliumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure zu 2,4,6,-Trinitroanilin (TNA, Pikramid). Dieses wird anschließend in einer stellvertretenden nukleophilen Substitution (vicarious nucleophilic substitution; VNS) mit 4-Amino-1,2,4-triazol (ATA) und Natriummethanolat in DMSO zu 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATB) umgesetzt. Das TATB wird anschließend unter 4.2 bar Wasserstoffatmosphäre mittels 10 % Pd/C in Essigsäureethylester zu Hexaaminobenzol (HAB) hydriert und mit HCl zum im Vergleich zur freien Base wesentlich stabileren HAB Trihydrochlorid umgesetzt. Gegen Ende dieser Arbeit wurde von Prof. Siebert mit der übergangsmetallkatalysierten Trimerisierung entsprechender amino-substituierter Alkine eine weitere elegante Syntheseroute vorgeschlagen.<sup>[305]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte diese allerdings nicht mehr untersucht werden, da zudem die Synthese der entsprechenden Diaminoalkin-Edukte nicht unproblematisch ist.<sup>[306,307]</sup>

## 2.5.1 Vorstufen zu Hexakis(guanidino)benzol

### Trinitroanilin (Pikramid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)

Bei 2,4,6-Trinitroanilin (TNA, Pikramid) handelt es sich um ein Anilin- bzw. Nitrobenzol-Derivat mit einer Amino- und drei Nitrogruppen. Es ist ein gelb bis orangeroter, kristalliner Feststoff dessen Kristallstruktur 1972 durch Holden *et al.* aufgeklärt wurde.<sup>[308]</sup> Ebenso wie andere Trinitrobenzole ist Trinitroanilin im trockenen Zustand sowohl durch Schlag,<sup>xvi</sup> Wärme oder andere Zündquellen explosiv.<sup>[119,309-311]</sup> Aufgrund dieser explosiven Eigenschaften wurde auf das Trocknen der Produkte im Vakuum,<sup>xvii</sup> die Durchführung von Elementaranalysen, sowie das Verpressen mit KBr bzw. CsI zur Aufnahme von IR-Spektren verzichtet

### Unstimmigkeiten bei der Nitrierung von 4-Nitroanilin zu Trinitroanilin

Da die von Mahmood *et al.* angegebene Literaturstelle [14]<sup>xviii</sup> zur Nitrierung von 4-Nitroanilin nicht verfügbar war, wurde diese Reaktion zunächst direkt entsprechend den Angaben von Mahmood *et al.* durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung aus 4.8 Äquivalenten<sup>xix</sup> Kaliumnitrat in Schwefelsäure bei 50 °C zu, ebenfalls in Schwefelsäure gelöstem, 4-Nitroanilin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für drei Stunden auf 80 °C und danach für weitere drei Stunden auf 110 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt, in Eiswasser geschüttet, filtriert und der entstandene gelbe Feststoff an Luft getrocknet. Statt der erwarteten Ausbeute von 50 % wurden allerdings nur ca. 30 % Rohprodukt erhalten, weshalb auf die Umkristallisation aus verdünnter Salzsäure verzichtet wurde. Die Ergebnisse von NMR- und massenspektrometrischen<sup>xx</sup> Untersuchungen des Produkts waren identisch zu den Angaben von Mahmood *et al.*, weshalb die erhaltene Verbindung direkt in der, in Schema 2-16 dargestellt, stellvertretenden nukleophilen Substitution (VNS) als Edukt eingesetzt wurde.

Allerdings zeigten NMR-, IR- (siehe Seite 90, Abbildung 2-51a) und massenspektrometrische Untersuchungen, des durch die VNS gewonnenen Produkts, dass das gewünschte 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATB) nicht erhalten wurde. Durch EI<sup>+</sup>- ( $m/z = 259$ ) und ESI-Massenspektren ( $m/z = 258$ ) konnte lediglich eine geringe Menge 3,5-Diamino-2,4,6-trinitrophenol nachgewiesen werden. Daher wurde vermutet, dass bereits die Nitrierung von

<sup>xvi</sup> Eine Einstufung als explosionsgefährlicher Stoff erfolgt nach dem Sprengstoffgesetz sowie der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Europäischen Kommission unter einem Schlagenergie-Grenzwert von 40 Joule. Zum Vergleich die Schlagenergien einiger ausgesuchter Explosivstoffe: Nitroglycerin (0.2 J); Silberazid (1 J); Pikrinsäure, Trinitrobenzol (7.4 J); Trinitrotoluol, Trinitroanilin (15 J); Trinitrochlorbenzol (16 J); Ammoniumperchlorat (25 J); TATB: (50 J).<sup>[119]</sup>

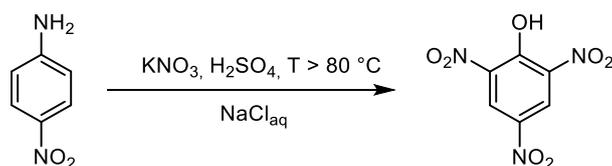
<sup>xvii</sup> Zu Beginn der Arbeiten wurde eine kleine Produktcharge im Vakuum getrocknet, wodurch es zu einer spontanen (aber folgenlosen) Zersetzung des Produktes kam. Bis auf diesen einen Vorfall waren die hier dargestellten Verbindungen in phlegmatisierter Form (z. B. durch Spuren von H<sub>2</sub>O) gut handhabbar.

<sup>xviii</sup> You, B. W.; Bo, Z. W.; Zhi, H. Y.; Yan, S.; Hui, Q. *Chin. J. Energ. Mater.* **2011**, *19*, 142.

<sup>xix</sup> 20 g 4-Nitroanilin ( $M = 138.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) entsprechen nicht wie behauptet 88 mmol, sondern 145 mmol.

<sup>xx</sup> Eigenartigerweise waren fast alle EI<sup>+</sup>-Signale ( $m/z = 229, 213, 199, 171, 136, 91, 62$ ) etwa 1 u zu schwer.

4-Nitroanilin unter den angegebenen Bedingungen nicht zum gewünschten 2,4,6-Trinitroanilin, sondern vollständig zu 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure) führt (siehe Schema 2-17).



Schema 2-17: Die Reaktion von 4-Nitroanilin führt bei zu hohen Temperaturen nahezu quantitativ zu Pikrinsäure.

Bestätigt wurde dieser Verdacht durch den direkten Vergleich der analytischen Daten des Nitrierungsprodukts mit denen reiner Pikrinsäure, welche freundlicherweise von Herrn Dr. Klaus Felix vom Universitätsklinikum Heidelberg zur Verfügung gestellt wurde. Sowohl NMR- (siehe Abbildung 2-49b) als auch EI<sup>+</sup>-Massenspektren zeigen eindeutig, dass es sich bei der von Mahmood *et al.* beschriebenen Verbindung „TNA“ in Wahrheit um Pikrinsäure handelt. Diese Verbindung ist etwa 1 u schwerer als Pikramid, was die von Mahmood *et al.* aufgenommenen EI<sup>+</sup>-Spektren erklärt. Selbst die Daten der von Mahmood *et al.* erhaltenen Elementaranalyse (C 30.51, H 1.30, N 20.70) zeigen größere Übereinstimmung mit Pikrinsäure (C 31.45, H 1.32, N 18.34;  $|\Delta_{\text{ges}}| = 3.3$ ) als mit Pikramid (C 31.59, H 1,77, N 24.56;  $|\Delta_{\text{ges}}| = 5.4$ ).<sup>xxi</sup>

### Nitrierung von 4-Nitroanilin zu Trinitroanilin

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass das erforderliche Pikramid nicht auf dem vorliegenden Weg dargestellt werden konnte, wurde auf eine Veröffentlichung von Otto Witt und Erhard Witte aus dem Jahre 1908 zurückgegriffen,<sup>[312]</sup> in welcher klar vor Temperaturen  $>5\text{ °C}$  während der Reaktion gewarnt wird.<sup>xxii</sup> Diese Synthesvorschrift wurde, in leicht veränderter Version, auch von Holleman in seiner Abhandlung über 1,3,4,5-Tetranitrobenzol zur Darstellung von Pikramid benutzt.<sup>[313]</sup> Auf Basis dieser Informationen wurde die bereits durchgeführte Synthese mit denselben Mengenverhältnissen wiederholt, wobei die Temperatur unter  $5\text{ °C}$  gehalten wurde. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 1 h unter Eiskühlung weiter gerührt und anschließend, wie zuvor beschrieben, aufgearbeitet, wodurch ein orangefarbenes Pulver in einer Ausbeute von ca. 48 % (Lit: 60-70 %) erhalten wurde. Neben den Signalen der bereits bekannten Pikrinsäure (siehe Abbildung 2-49b), welche, wie bereits Witt erkannte, auf Hydrolyse durch geringe Wasserspuren in der konzentrierten Schwefelsäure zurückzuführen ist,<sup>[312,314,315]</sup> zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in d<sub>6</sub>-DMSO (siehe Abbildung 2-49a) das Vorliegen zweier neuer Spezies.

<sup>xxi</sup> Ohnehin sind bei derart großen Abweichungen der Elementaranalyse vielfältige Interpretationen möglich.

<sup>xxii</sup> „Die Ausbeuten sind gut und in erster Linie von der Vermeidung jeglicher Erwärmung des Reaktionsgemisches abhängig.“<sup>[312]</sup>

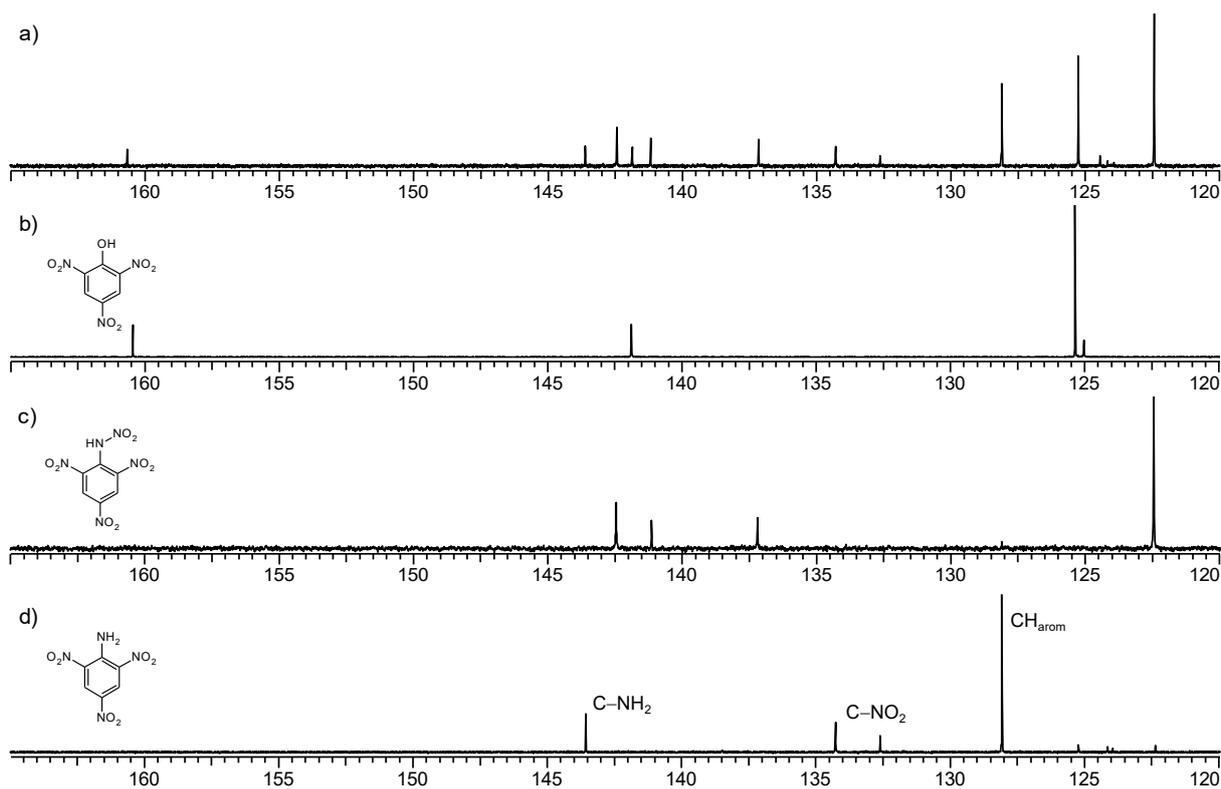


Abbildung 2-49: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (600.13 MHz) der Nitrierung von 4-Nitroanilin in d<sub>6</sub>-DMSO. a) Produktgemisch der eisgekühlten Reaktion; b) reine Pikrinsäure; c) *N*-(2,4,6-Trinitrophenyl)nitramin (399.89 MHz) und d) Pikramid.

Eine dieser beiden Verbindungen konnte durch Kristallisation aus Dichlormethan als *N*-(2,4,6-Trinitrophenyl)nitramin (siehe Abbildung 2-50, links) identifiziert werden. Dieses entsteht durch Nitrierung der Aminogruppe des Anilins zum Nitramin (bzw. Nitramid) und konnte bereits durch Witt und Witte als Natriumsalz isoliert werden.<sup>[312]</sup> Neben der Hydrolyse zu Pikrinsäure machten sie das gebildete Nitramin für die fehlende Ausbeute des gewünschten Pikramids verantwortlich und verwiesen dabei auf eine Publikation von Martinsen. Dieser stellte 1905 durch kinetische Untersuchungen ebenfalls ein Ende der Reaktion bei zwei Drittel des Umsatzes fest,<sup>[316]</sup> wofür er, laut Witt und Witte, fälschlicherweise eine Sulfonierung verantwortlich machte. Eine ebenfalls kinetische Studie von Burya zur C-Nitrierung von 2,4-Dinitroanilin kommt zum Schluss, dass dieses zunächst über ein vorgelagertes Gleichgewicht praktisch vollständig zum Nitramin reagiert,<sup>xxiii</sup> welches anschließend entweder zu einem nicht näher spezifizierten Oxidationsprodukt oder unter Umlagerung zum Pikramid weiter reagiert, wobei die Ausbeute in 70-78 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei ca. 80 % liegt.<sup>[317]</sup> Im vorliegenden Fall, sollte dieses Nebenprodukt in den Folgereaktionen zu keinen Ausbeuteverlusten führen, da es analog zu Pikramid zum gewünschten 1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzol umgesetzt werden sollte.

Nachdem nun zwei von drei Reaktionsprodukten bekannt waren, sollte es sich bei dem verbleibenden Signalsatz im <sup>13</sup>C-NMR um das gewünschte Pikramid handeln. Allerdings wurden

<sup>xxiii</sup> Die Geschwindigkeitskonstante des direkten C-Angriffs ist dabei laut Burya näherungsweise null.

mittels Dünnschichtchromatographie (DC) mit Kieselgel und einem Lösungsmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether (1:3) gleich zwei weitere Verbindungen mit  $R_f$ -Werten von 0.35 bzw. 0.55 gefunden. Durch GC/MS-Untersuchungen konnte die schneller laufende Verbindung als 2-Chloro-1,3,5-trinitrobenzol (TNCB) mit charakteristischen Signalen bei  $m/z = 247$ , 109 und 74 identifiziert werden. Mittels säulenchromatographischer Auftrennung des Produktgemischs konnten Kristalle dieses Nebenproduktes erhalten werden (siehe Abbildung 2-50, rechts). NMR-Untersuchungen zeigen, dass 2-Chloro-1,3,5-trinitrobenzol in  $d_6$ -DMSO entweder die gleiche chemische Verschiebung wie Pikrinsäure besitzt oder, was wahrscheinlicher ist, zu Pikrinsäure umgesetzt wird. Somit ist verständlich warum im  $^{13}\text{C}$ -NMR nur drei und nicht vier verschiedene Signalsätze zu finden sind. Die Bildung von TNCB, durch die formale Ersetzung der Aminogruppe des Anilins bzw. der Hydroxygruppe der Pikrinsäure durch einen Chlorosubstituenten, konnte ebenfalls aufgeklärt werden. Wie sich herausstellte, stammten die hierfür notwendigen Chloratome aus dem zur Aufarbeitung der Reaktion verwendeten Eis, welches aus nicht vollständig entsalztem Wasser hergestellt wurde. Bei den folgenden Synthesen konnte die Bildung dieses Nebenprodukts durch die Verwendung von chloridfreiem Eis erfolgreich verhindert werden.

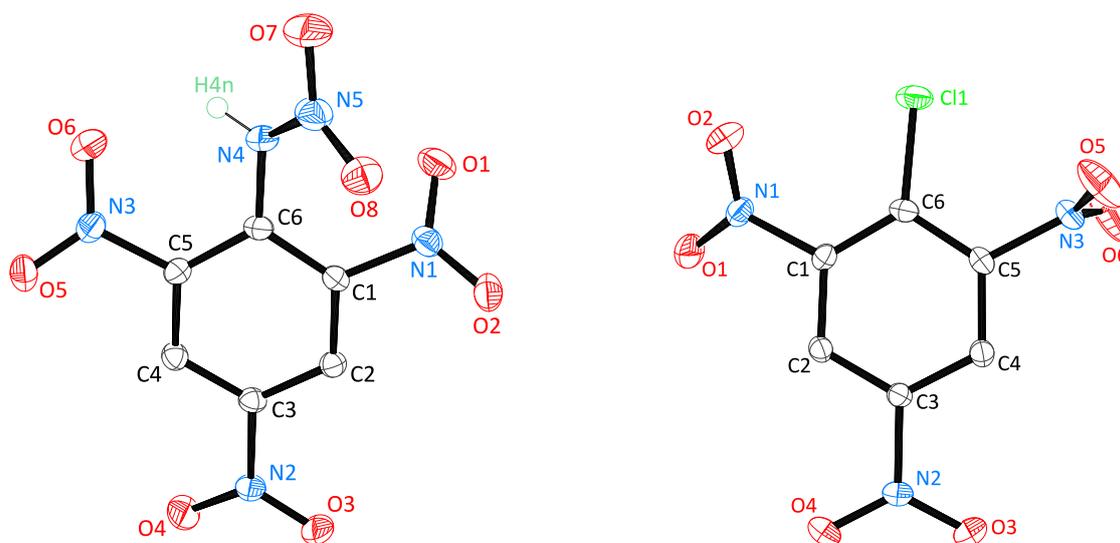


Abbildung 2-50: Links: Kristallstruktur von *N*-(2,4,6-Trinitrophenyl)nitramin. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Schnittwinkel (in °): C1–C2 1.379(2), C2–C3 1.375(2), C3–C4 1.375(2), C4–C5 1.381(2), C5–C6 1.417(2), C6–C1' 1.404(2), N1–C1 1.480(2), N2–C3 1.467(2), N3–C5 1.462(2), N4–N5 1.394(3),  $\angle_{\text{Carom-N1(O1/O2)}}$  33.44,  $\angle_{\text{Carom-N2(O3/O4)}}$  12.18,  $\angle_{\text{Carom-N3(O5/O6)}}$  16.83,  $\angle_{\text{Carom-N5(O7/O8)}}$  49.38. Rechts: Kristallstruktur von 2-Chloro-1,3,5-trinitrobenzol (rechts). Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Schnittwinkel (in °): C1–C2 1.379(2), C2–C3 1.375(2), C3–C4 1.375(2), C4–C5 1.381(2), C5–C6 1.417(2), C6–C1' 1.404(2), N1–C1 1.480(2), N2–C3 1.467(2), N3–C5 1.462(2), N6–Cl 1.394(3),  $\angle_{\text{Carom-N1(O1/O2)}}$  32.65,  $\angle_{\text{Carom-N2(O3/O4)}}$  13.94,  $\angle_{\text{Carom-N3(O5/O6)}}$  84.72.

Die während der DC etwas langsamer laufende Verbindung konnte, ebenfalls durch GC/MS-Messungen, als das gewünschte Pikramid (2,4,6,-Trinitroanilin), mit charakteristischen Signalen bei  $m/z = 228$ , 198, 136 und 90, identifiziert werden. Auch die säulenchromatographische Auftrennung lieferte neben TNCB eine zweite vorwiegend Pikramid enthaltende Fraktion, wodurch letztendlich die Aufklärung aller NMR-Signale der vorliegenden Produkte möglich war

(siehe Tabelle 2-15). Die genaue Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale erfolgte durch 2D-Korrelationsexperimente bzw. dem Vergleich mit literaturbekannten Daten anderer 1-Amino-2,4,6-trinitrobenzole und ist für Pikramid in Abbildung 2-49d gezeigt.<sup>[318]</sup>

Tabelle 2-15:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (in ppm) verschiedener Trinitrobenzol-Derivate in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

	$\text{d}_6\text{-DMSO}$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
Pikrinsäure	$^1\text{H}$ : 14.14; 8.60 $^{13}\text{C}$ : 160.4; 141.9; 125.4; 125.0	11.30; 9.05 153.5; 139.2; 138.7; 127.0	11.86; 9.20 153.6; 138.5; 137.5; 126.9
Ammoniumpikrat	$^1\text{H}$ : 8.60; 7.10 $^{13}\text{C}$ : 160.9; 141.9; 125.3; 124.4	8.66; 6.15 162.5; 126.5	unlöslich
Pikramid	$^1\text{H}$ : 9.05; 8.99 $^{13}\text{C}$ : 143.6; 134.3; 132.6; 128.1	9.20; 8.79 145.4; 135.4; 134.6; 129.6	9.37; 8.96 144.8; 134.6; 134.4; 129.3
<i>N</i> -(2,4,6-Trinitrophenyl)nitramin	$^1\text{H}$ : 8.75 $^{13}\text{C}$ : 142.4; 141.2; 137.2; 122.4	8.68 129.6; 123.7	-
2-Chloro-1,3,5-trinitrobenzol	$^1\text{H}$ : analog Pikrinsäure $^{13}\text{C}$ :	8.91 150.5; 147.4; 127.3; 124.2	8.88 150.0; 146.2; 127.7; 123.3

### Triamino-trinitrobenzol (TATB, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ )

1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (*kurz* TATB)<sup>[319]</sup> besteht aus einem alternierend mit Amino- und Nitrogruppen substituierten Benzolring und wurde erstmals 1888 von Jackson und Wing synthetisiert.<sup>[320]</sup> Es bildet gelbe, trikline Kristalle, deren Struktur 1965 von Cady und Larson gelöst werden konnte.<sup>[321]</sup> Aufgrund der hohen Sprengkraft<sup>xxiv</sup> einerseits und der Beständigkeit gegen Hitze- und Stoßeinwirkung andererseits<sup>[119,309-311]</sup> wird TATB seit den 1970er Jahren intensiv erforscht<sup>[319,322]</sup> und trotz seiner relativ hohen Herstellungskosten als Sprengstoff eingesetzt.<sup>[323,324]</sup> Die auffallend hohe Stabilität von TATB ist seit den 1950er Jahren bekannt und lässt sich durch die Ausbildung von sowohl inter- als auch intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Amino- und Nitrogruppen erklären.<sup>[321]</sup> Darüber hinaus scheinen diese Wechselwirkungen auch der Grund für die schlechte Löslichkeit von TATB in gängigen Lösungsmitteln zu sein.<sup>[325,326]</sup>

Zur Darstellung von 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATB) sind mittlerweile zahlreiche Syntheserouten bekannt.<sup>[319,327,328]</sup> In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Synthese von TATB über die bereits erwähnte VNS-Reaktion. In dieser werden, durch einen nukleophilen Angriff einer  $\text{NH}_2$ -Spezies, die beiden verbliebenen Wasserstoffatome des Trinitroanilins durch Aminogruppen ersetzt. Dieser Reaktionstyp substituerter Nitroaromaten wurde in den 1980er Jahren intensiv von Małosza *et al.* (im Wesentlichen mit Carbanionen als angreifender Spezies) untersucht.<sup>[329-332]</sup> Darauf aufbauend wurde 1986 von Katritzky *et al.* die direkte Aminierung substituerter Nitrobenzole durch 4-Amino-1,2,4-triazol (ATA) beschrieben.<sup>[333]</sup> Schließlich wurde in den 1990er Jahren die Aminierung durch VNS zur Synthese von TATB unter anderem

<sup>xxiv</sup> Die Detonationsgeschwindigkeit von TATB ( $7350 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  bei einer Dichte von  $1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ist vergleichbar mit der von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT).<sup>[119]</sup>

aus Trinitroanilin durch Mitchell *et al.* ausgearbeitet und patentiert.<sup>[328,334-342]</sup> Hierbei wurde neben ATA, welches für die gewünschte Umsetzung 65-70 °C benötigt, auch das reaktivere 1,1,1-Trimethylhydraziniumiodid (TMHI) untersucht, mit welchem die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.<sup>[341]</sup>

### Aminierung von Trinitroanilin zu Triaminotrinitrobenzol

Zur Aminierung von Trinitroanilin wurde das Produktgemisch aus Pikramid, Nitramin und Pikrinsäure zusammen mit sechs Äquivalenten TMHI und 22 Äquivalenten Natriummethanolat in DMSO für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit Salpetersäure versetzt und 48 Stunden bei 3-4 °C aufbewahrt. Anschließend wurde die Lösung filtriert, der entstandene Feststoff mit kaltem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Das EI<sup>+</sup>-Massenspektrum des erhaltenen Produkts zeigt das Vorhandensein von TATB mit charakteristischen Signalen bei  $m/z = 258, 228, 119, 91$  und  $67$ .<sup>xxv</sup> In Abbildung 2-51 ist, neben dem IR-Spektrum des VNS-Produkts bei Verwendung von (nach Mahmood *et al.* hergestelltem) „TNA“ (a), auch das IR-Spektrum des Produkts (b) sowie das berechnete (B3LYP/TZVP) Schwingungsspektrum von TATB zu sehen. Hiervon zeigt a) weder mit dem berechneten TATB-Spektrum noch mit den Literaturdaten von TATB gute Übereinstimmung.<sup>[343-347]</sup>

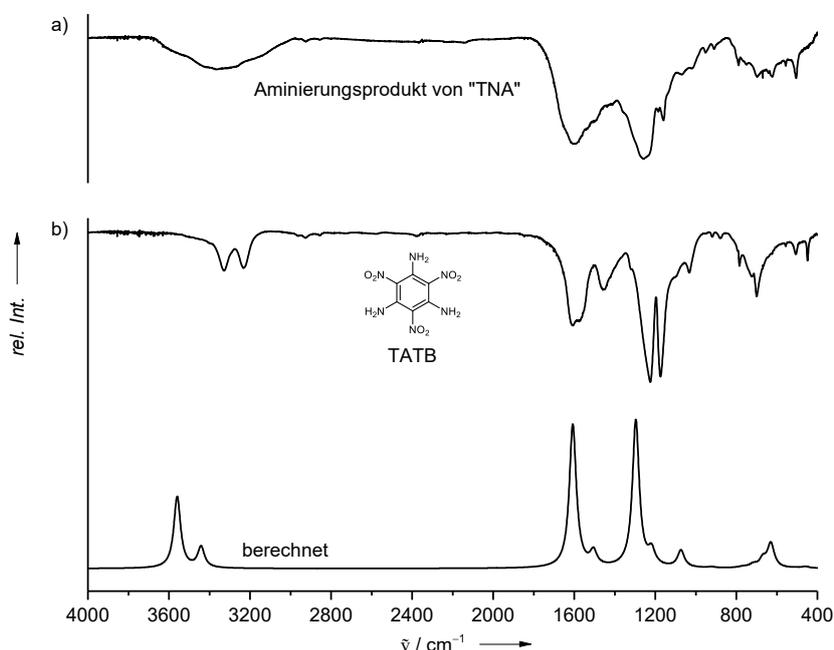


Abbildung 2-51: Vergleich zwischen den IR-Spektren der Aminierungsprodukte von a) „TNA“ (Pikrinsäure) nach Mahmood *et al.* (vermutlich 3,5-Diamino-2,4,6-trinitrophenol) b) TNA nach Witt und Witte (TATB) und des berechneten IR-Spektrums von TATB (unten).

Außerdem ist es durch die breite O–H-Schwingung schwierig eine Aussage zum Vorhandensein von N–H-Schwingungen zu machen. Daher bleibt unklar, ob Pikrinsäure durch die VNS-Reaktion

<sup>xxv</sup> Wiederum scheinen die von Mahmood *et al.* erhaltenen Signale um etwa 1 u zu schwer zu sein.

vollständig zu 3,5-Diamino-2,4,6-trinitrophenol umgesetzt wird oder ob dieses nur als Nebenprodukt in geringen Mengen entsteht. Beim Vergleich von (b) mit dem für TATB berechneten Spektrum fällt neben unterschiedlichen Signalintensitäten auch eine leichte Verschiebung der  $\nu(\text{N-H})$ -Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen ( $3560 / 3450 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Diese Verschiebung wurde bereits durch Huang *et al.* beobachtet und von Liu *et al.* auf die Verwendung reiner DFT-Methoden zurückgeführt.<sup>[343,344]</sup> Der Vergleich des experimentellen IR-Spektrums b) mit Literaturdaten zeigt eindeutig, dass es sich bei der hergestellten Verbindung um TATB handelt.<sup>[343-347]</sup> Neben den charakteristischen antisymmetrischen bzw. symmetrischen N-H-Streckschwingungen bei  $\nu_{\text{as}} = 3327$  und  $\nu_{\text{s}} = 3233 \text{ cm}^{-1}$ , konnten mit Hilfe der Literatur auch die Banden bei  $\tilde{\nu} = 1606, 1577$  und  $1457 \text{ cm}^{-1}$  als  $\nu_{\text{s}}(\text{C-NH}_2)$ ,  $\nu_{\text{a}}(\text{N-O})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{C-C})$  (alle drei in Kombination mit  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingungen) identifiziert werden. Auch die energetisch tiefer liegenden Banden ( $\tilde{\nu} = 1319, 1223, 1173, 1031, 784$  und  $699 \text{ cm}^{-1}$ ) im Fingerprintbereich liefern eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.<sup>[343,344,346]</sup>

### Hexaaminobenzol (HAB, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$ )

Die Reduktion von TATB zu Hexaaminobenzol (*kurz* HAB) wurde bereits von Jackson und Wing mit verschiedenen Reduktionsmitteln versucht, wobei sie allerdings nur die Abspaltung von  $\text{NH}_3$  beobachten konnten.<sup>[320]</sup> Erstmals erfolgreich synthetisiert wurde Hexaaminobenzol 1929 von Flürscheim *et al.* durch die Reduktion von, aus Pentanitroanilin dargestelltem,<sup>[348]</sup> TATB mittels Phenylhydrazin.<sup>[349]</sup> Durch Pulverdiffraktometrie konnten 1931 Knaggs *et al.* die Molekülsymmetrie von HAB bestimmt werden.<sup>[350]</sup> Erst etwa 50 Jahre später wurden mit der katalytische Hydrierung durch Breslow *et al.* und der Reduktion mittels Natrium in flüssigem Ammoniak durch Rogers *et al.* weitere Synthesen der freien Base veröffentlicht.<sup>[100,351]</sup> Nachdem es Kohne *et al.* gelang durch katalytische Hydrierung nahezu farbloses HAB darzustellen,<sup>[352]</sup> konnte 1989 die Kristallstruktur von Hexaaminobenzol durch Dixon *et al.* aufgeklärt werden.<sup>[353]</sup> Da die freie Base sowohl gegenüber Sauerstoff als auch Licht extrem empfindlich ist, konzentrierten sich Khisamutdinov *et al.* auf die Synthese des wesentlich stabileren HAB Hydrochlorids, durch Reduktion von Benzotrifuroxan bzw. Petanitroanilin mittels Zinnchlorid und Salzsäure.<sup>[354]</sup>

### Reduktion von Triaminotrinitrobenzol zu Hexaaminobenzol

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst versucht das zuvor dargestellte TATB analog zur Beschreibung von Mahmood *et al.* mit Wasserstoff zu HAB zu hydrieren.<sup>[304]</sup> Hierzu wurden in verschiedenen Ansätzen 1.5 bis 3.0 mmol TATB zusammen mit 10 % Pd/C und 20-40 ml Essigsäureethylester in einen Autoklav gegeben und dieser mit 4-5 bar Wasserstoff gefüllt. Nach dreitägigem Rühren dieser Reaktionsmischung wurde konzentrierte Salzsäure, zur Stabilisierung des entstandenen Hexaaminobenzols durch Protonierung, zugegeben und die Reaktion für weitere fünf Stunden unter 4-5 bar Wasserstoffatmosphäre fortgesetzt. Nach Beendigung der

Reaktion wurde die Suspension über Celite® filtriert und versucht das Produkt aus der hellgelben Lösung auszukristallisieren. Da allerdings keine Kristalle erhalten werden konnten, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene hellbraune Rohprodukt mittels NMR- und IR-Spektroskopie (siehe Seite 95, Abbildung 2-55b) sowie Massenspektrometrie untersucht. Hierbei konnte jedoch keine katalytische Hydrierung von TATB zu HAB nachgewiesen werden. Lediglich Essigsäure, Ethanol und Wasser konnten als Hydrierungsprodukte des als Lösungsmittel eingesetzten Essigsäureethylesters durch NMR-Messungen nachgewiesen werden.

Da durch die von Mahmood *et al.* beschriebene katalytische Hydrierung kein Produkt erhalten werden konnte, wurde auf die von Khisamutdinov *et al.* beschriebene Reduktion mittels Zinn(II)-chlorid in konzentrierter Salzsäure zurückgegriffen.<sup>[354]</sup> Hierbei wurde eine Suspension von TATB und 25 Äquivalenten Zinn(II)-chlorid in 10 ml konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur gerührt und nach zwei Tagen filtriert. Der sandfarbene Feststoff wurde anschließend mit Ethanol (bzw. in früheren Synthesen mit Salzsäure)<sup>xxvi</sup> gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch das Hydrochlorid von Hexaaminobenzol in 64 %iger Ausbeute erhalten wurde. Beim Versetzen des beigefarbenen Produkts mit konzentrierter Salpetersäure wurde eine rotviolette Lösung erhalten, welche vermutlich auf oxidiertes Hexaaminobenzol zurückzuführen ist und bereits von Kohne *et al.* bei Luftkontakt beobachtet wurde.<sup>[352]</sup> Aus 37 %iger HCl-Lösung konnten farblose Kristalle des Tetrahydrochlorids von Hexaaminobenzol ( $\text{HAB} \cdot 4 \text{HCl}$ ) erhalten werden.

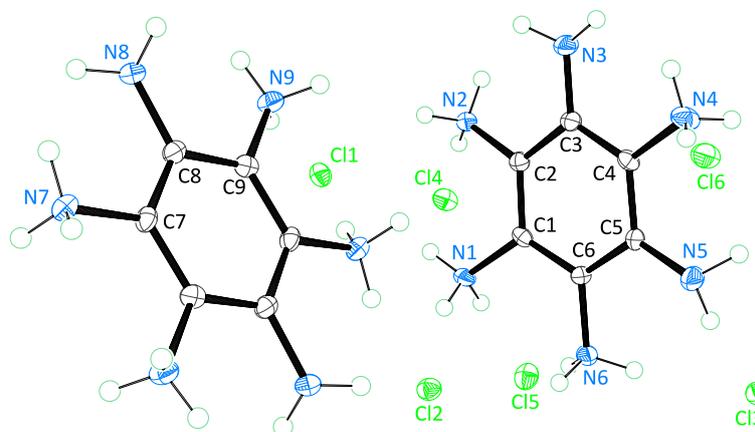


Abbildung 2-52: Kristallstruktur von  $\text{HAB} \cdot 4 \text{HCl}$ . Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.386(3), C2–C3 1.407(4), C3–C4 1.391(4), C4–C5 1.400(3), C5–C6 1.397(4), C6–C1' 1.392(4), N1–C1 1.458(3), N2–C2 1.453(3), N3–C3 1.358(3), N4–C4 1.452(3), N5–C5 1.381(3), N6–C6 1.471(3), C7–C8 1.396(3), C8–C9 1.391(4), C9–C7' 1.386(4), N7–C7 1.456(3), N8–C8 1.409(3), N9–C9 1.463(3).

Dabei wurden pro Elementarzelle zwei unterschiedlich protonierte Hexaaminobenzolmoleküle gefunden. Hierbei stehen in einem dieser Moleküle die beiden nicht-protonierten Aminogruppen

<sup>xxvi</sup> Das Waschen des Produkts mit konzentrierter Salzsäure führte zu Ausbeuteverlusten sowie zu niedrigeren C-, H- und N-Werten in der Elementaranalyse.

in para-Stellung zueinander, während sie im anderen zwei meta-Positionen besetzen (siehe Abbildung 2-52).

Nach etwa zwei Wochen konnten, aus der bei 3-4 °C an Luft aufbewahrten Salzsäurelösung, zusätzlich hellrosafarbene bis rotbraune, nadelförmige Kristalle des Oxidationsproduktes (HAB)Cl<sub>2</sub> erhalten werden (siehe Abbildung 2-53a). Das Dikation HAB<sup>2+</sup> kann dabei, ähnlich wie die Dikationen der ttmg<sub>b</sub>-Derivate, als zwei Allylkationen, welche durch C–C-Einfachbindungen verknüpft sind, aufgefasst werden (siehe Abbildung 2-53b). Hierbei ist die positive Ladung über die Atome N2-C2-C1-C3'-N3' verteilt, während die Aminogruppe an N1 nicht an der Delokalisation beteiligt ist. Daher sind auch sowohl die N2–C2 als auch die N3'–C3'-Bindungen mit 1.320 und 1.227 Å im Vergleich zu neutralem HAB verkürzt. Auch innerhalb des zuvor aromatischen C<sub>6</sub>-Rings ist die C1–C2-Bindung mit 1.375 Å verkürzt, wohingegen die Bindung C2–C3 mit 1.520 Å einer Einfachbindung entspricht.

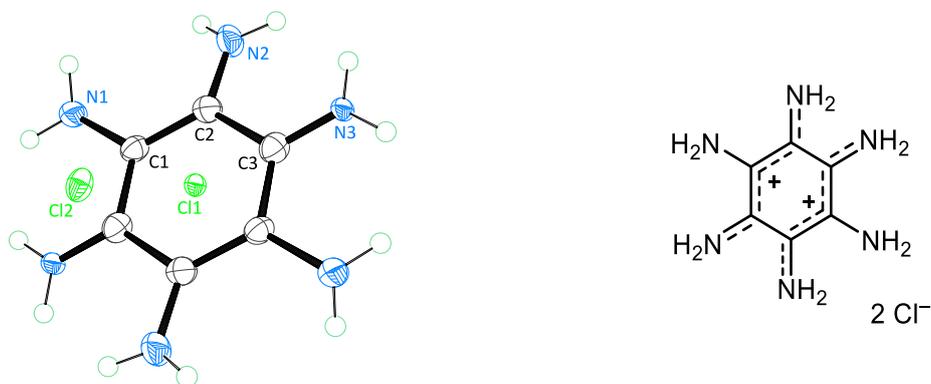
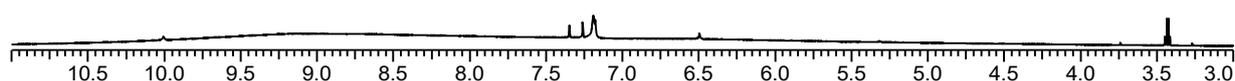


Abbildung 2-53: Links: Kristallstruktur von (HAB)Cl<sub>2</sub>. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.375(6), C2–C3 1.520(6), C1–C3' 1.412(7), N1–C1 1.456(6), N2–C2 1.320(6), N3–C3 1.227(6). Rechts: Lewis-Beschreibung des HAB-Dikations.

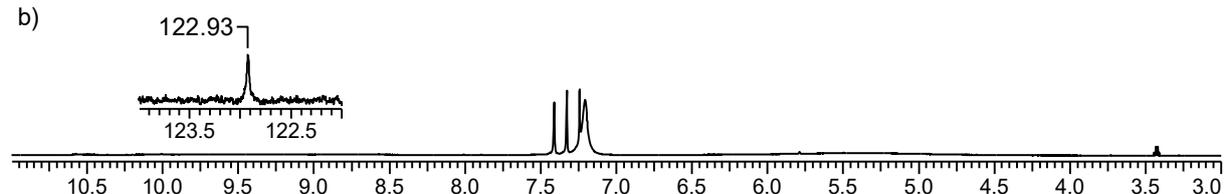
Die geringen C-, H- und N-Werte der durch die Aufreinigung mit Salzsäure erhaltenen Elementaranalysen können durch die Anwesenheit größerer Mengen HCl erklärt werden. Dies ist verständlich, wenn man die verschiedenen möglichen Hydrochloride des Hexaaminobenzols berücksichtigt. Allerdings wird für Hexaaminobenzol mit einer variablen Menge HCl ein  $\frac{C}{N}$ -Verhältnis von 0.86 erwartet, wohingegen die gefundenen  $\frac{C}{N}$ -Verhältnisse zwischen 0.91-0.95 für die Aufarbeitung mit Salzsäure und zwischen 0.95-1.05 für die Aufarbeitung mit Ethanol schwanken. Diese Diskrepanz kann durch die Anwesenheit von Pentaaminobenzol, welches möglicherweise durch Abspaltung von Ammoniak während der Reduktion entsteht, erklärt werden. Darüber hinaus kann auch das Vorhandensein nicht umgesetzten Edukts, aufgrund der schlechten Löslichkeit von TATB in gängigen Lösungsmitteln, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Generell hängt die Qualität des hergestellten Hexaaminobenzols offensichtlich stark von der Reinheit des eingesetzten Edukts ab. Für die Aufarbeitung mit Ethanol lassen die erhaltenen Werte darauf schließen, dass noch Ethanol-Reste vorhanden sind. Allerdings konnte auch durch

längeres Trocknen des Produkts im Vakuum bei Temperaturen bis 80 °C keine signifikante Verbesserung der Elementaranalysen erzielt werden. Daher wurde die Verbindung in der erhaltenen Form charakterisiert und als „vierfach protoniertes Hexaaminobenzol“ ('HAB · 4 HCl') weiter umgesetzt.

a)



b)



c)

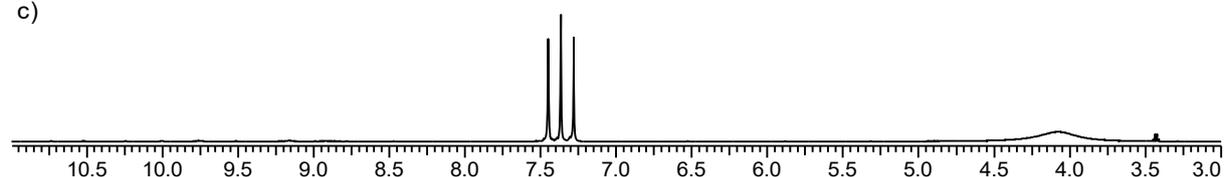


Abbildung 2-54:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.13 MHz) in  $\text{d}_6$ -DMSO von a) Hexaaminobenzol b) nach einem Tag und c) nach weiteren zwei Tagen.

Wie die Abbildungen 2-54a-c zeigen, weist das NMR-Spektrum der dargestellten Verbindung in  $\text{d}_6$ -DMSO ein zeitabhängiges Verhalten auf. Neben den Lösungsmittelsignalen von DMSO (hier nicht gezeigt) und Ethanol (Quartett bei 3.43 ppm) zeigt sich zunächst ein breites Signal bei etwa 9 ppm. Zusätzlich ist bei 7.26 ppm ein (teilweise durch ein anderes Signal überlagertes) Triplet mit etwa gleicher Intensität und einer Kopplungskonstante von  $J = 50.7$  Hz zu sehen. Während sich das breite Signal bei 9.00 ppm im Verlauf von ein bis zwei Tagen zu höherem Feld verschiebt, nimmt die Intensität des Triplets zu. Durch die Intensitätsverteilung von 1:1:1 muss es sich bei diesem Triplet um die Kopplung zu einem Kern mit einem Kernspin von  $I = 1$  handeln, wozu im vorliegenden Fall nur Stickstoff oder Deuterium in Frage kommen. Da die chemische Verschiebung von  $\text{H}_2$  (bzw. HD) in  $\text{d}_6$ -DMSO bei 4.61 ppm zu erwarten wäre,<sup>[355]</sup> kann Deuterium als Kopplungspartner ausgeschlossen werden. Daher wird vermutet, dass es sich bei dem beobachteten Signal entweder um das gewünschte Produkt oder um abgespaltenes Ammoniak bzw. Ammonium handelt,<sup>[356-359]</sup> wobei Letzteres die zeitliche Intensitätszunahme dieses Signals erklären könnte. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird nur für den in Abbildung 2-54b gezeigten Zustand, wenn das breite Signal im Bereich von 7.2 ppm liegt, ein Signal bei etwa 123 ppm detektiert, während vorher und nachher keine Signale zu erkennen sind. Da von Kohne *et al.* für Hexaaminobenzol in  $\text{D}_2\text{O}$  ein  $^{13}\text{C}$ -Signal bei 121.78 ppm beobachtet wurde,<sup>[352]</sup> könnte das hier beobachtete Signal ebenfalls von Hexaaminobenzol stammen.

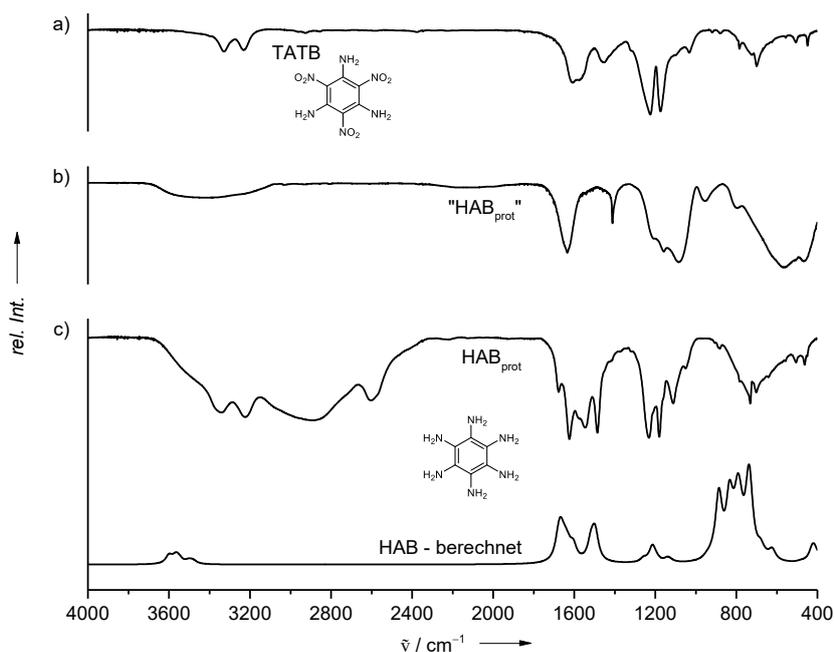


Abbildung 2-55: Vergleich zwischen den IR-Spektren von a) Triaminotrinitrobenzol (TATB), b) dem Rohprodukt der Autoklaven-Reaktion nach Mahmood *et al.*, c) protoniertem HAB und dem berechneten IR-Spektrum von HAB (unten).

Der Vergleich des erhaltenen IR-Spektrums (siehe Abbildung 2-55c) mit den Literaturdaten der neutralen<sup>[351-353]</sup> bzw. protonierten Verbindung<sup>[354]</sup> zeigt, neben den charakteristischen Banden bei etwa  $\tilde{\nu} = 3350, 3250, 1650, 1480$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , vier zusätzliche Banden bei ca.  $\tilde{\nu} = 2890, 2600, 1620$  und  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Diese vier zusätzlichen Banden waren in allen Produktchargen vorhanden und sind vermutlich auf die Protonierung zurückzuführen. Darüber hinaus zeigen die experimentellen Daten auch mit dem (für die neutrale Verbindung) berechneten Schwingungsspektrum gute qualitative Übereinstimmung. Vergleicht man das IR-Spektrum des Produkts mit dem von TATB (siehe Abbildung 2-55a) so könnten sowohl die beiden  $\nu(\text{CH})$ -Banden bei  $\tilde{\nu} = 3350$  und  $3250 \text{ cm}^{-1}$  als auch die Banden bei  $\tilde{\nu} = 1230, 1180$  und  $700 \text{ cm}^{-1}$  eventuell von nicht umgesetztem Edukt verursacht werden, wobei diese Banden teilweise bereits früher beobachtet und Hexaaminobenzol zugeordnet wurden.<sup>[351-354]</sup> Demgegenüber zeigt das IR-Spektrum<sup>[351-354]</sup> des nach Mahmood *et al.* hergestellten Rohprodukts (siehe Abbildung 2-55b) wenig Übereinstimmung mit den bekannten Literaturdaten bzw. dem für HAB berechneten IR-Spektrum.

## 2.5.2 Hexakis(guanidino)benzol

Nachdem mit der Darstellung von Hexaaminobenzol die erforderliche Vorstufe für ein sechsfach guanyliertes Benzol vorhanden war, wurde versucht dieses analog der etablierten Guanylierung mit einem „Vilsmeier Salz“ umzusetzen. Dabei führte die Reaktion von Hexaaminobenzol mit 13 Äquivalenten Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid und 20 Äquivalenten Triethylamin als Hilfsbase in Acetonitril nicht zum gewünschten Hexakis(tetramethylguanidino)benzol (htmgb). Stattdessen wurde ein Gemisch aus verschiedenen Zyklisierungsprodukten erhalten (siehe Schema 2-18), aus welchem keine reine Verbindung in größeren Ausbeuten isoliert werden konnte. Lediglich aus Acetonitril wurden einige dunkelorange gefärbte Kristalle eines Bis(tetramethylguanidino)benzobisimidazols (btmgbi, siehe Abbildung 2-56) erhalten.

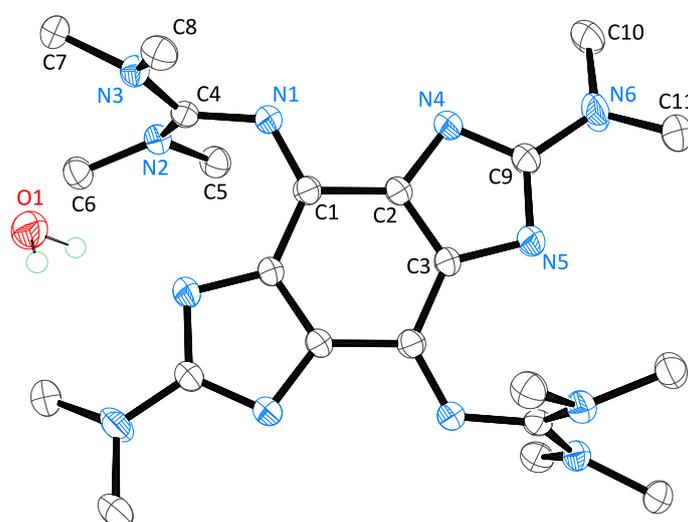
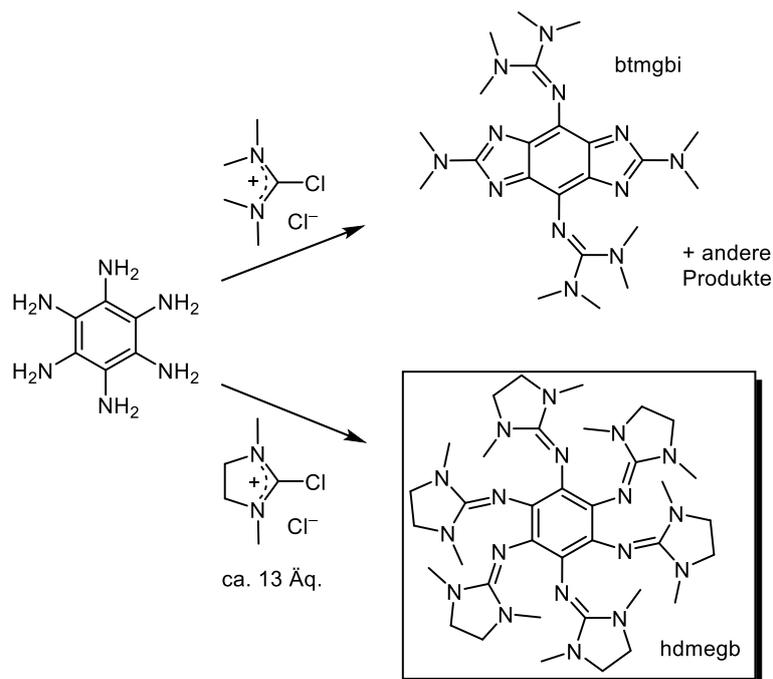


Abbildung 2-56: Kristallstruktur von btmgbi. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–N1 1.313(2), N1–C4 1.369(2), C4–N2 1.353(2), C4–N3 1.332(2), C2–N4 1.361(2), N4–C9 1.364(2), C3–N5 1.380(2), N5–C9 1.353(2), C9–N6 1.375(2).

Jeder der beiden Fünfringe entsteht dabei durch eine Zyklisierungsreaktion zwischen einer Amino- und einer orthoständigen Guanidinogruppe unter Eliminierung von Dimethylamin. Solche Zyklisierungsreaktionen wurden bereits früher beobachtet (siehe auch Seite 68) und verlaufen offensichtlich mit steigender Anzahl an Aminogruppen am Aromaten bevorzugt ab.<sup>[175]</sup> Da diese Reaktionen selbst durch einen Überschuss des Vilsmeier Salzes nicht unterdrückt werden konnten, musste die Eliminierung der Dialkylaminogruppen der Guanidinoeinheit durch deren Einbettung in ein cyclisches System verhindert werden. Tatsächlich führte die Reaktion mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid in Acetonitril zum gewünschten Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol (siehe Schema 2-18).<sup>[360]</sup>



Schema 2-18: Produkte der Guanylierung von Hexaaminobenzol mit Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid (oben) und 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (unten).

Die erhaltene Verbindung ist thermisch stabil und kann im Vakuum ohne Zersetzung bei 250 °C sublimiert werden. Gegenüber Sauerstoff ist hdmeqb allerdings extrem empfindlich. Sowohl farblose Lösungen von hdmeqb, als auch die weiße pulverförmige Substanz verfärben sich bei Sauerstoffkontakt schnell gelb. In inerter Argonatmosphäre ist hdmeqb hingegen über Monate unverändert lagerbar. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der neutralen Verbindung konnten aus Dichlormethan erhalten werden (siehe Abbildung 2-57).

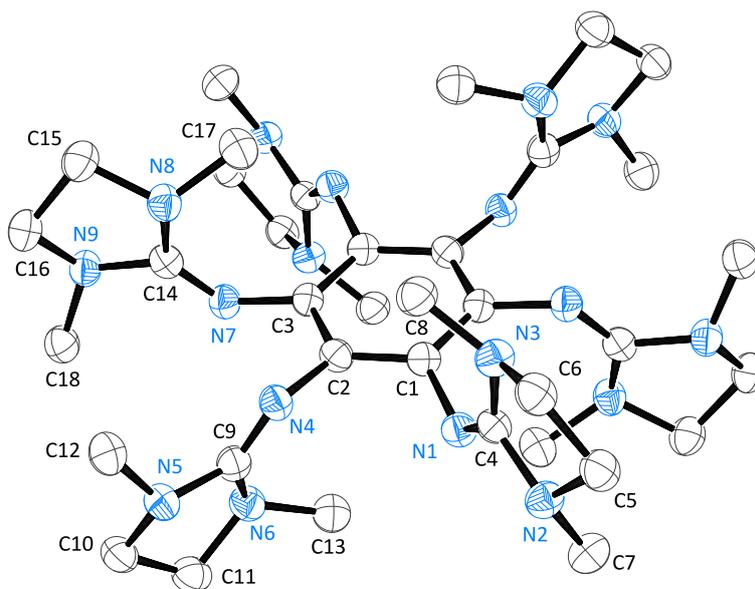


Abbildung 2-57: Kristallstruktur von hdmeqb. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.403(3), C2–C3 1.406(3), C3–C1' 1.402(3), C1–N1 1.421(2), N1–C4 1.268(2), C4–N2 1.403(2), C4–N3 1.386(2), C2–N4 1.419(2), N4–C9 1.277(2), C9–N5 1.390(2), C9–N6 1.392(2), C3–N7 1.415(2), N7–C14 1.274(2), C14–N8 1.398(2), C14–N9 1.399(2).

Die C–C-Bindungen des aromatischen C<sub>6</sub>-Rings sind mit 1.403, 1.406 und 1.402 Å alle etwa gleich lang und liegen für aromatische Bindungen im typischen Bereich. Wie bereits zuvor an anderen GFA-Verbindungen beobachtet wurde,<sup>[18,361]</sup> sind die NCN<sub>2</sub>-Einheiten in Bezug auf das aromatische C<sub>6</sub>-System sehr stark (ca. 82°) verdreht. Die Guanidino-N=C-Bindungen sind mit 1.268, 1.277 und 1.274 Å ähnlich lang und im Vergleich zum Tetrakis-Derivat leicht verkürzt (1.287 bzw. 1.290 Å).<sup>[22]</sup>

Neben der neutralen Struktur von hdmegb konnten auch das Dikation hdmegb<sup>2+</sup> sowie das Tetrakation hdmegb<sup>4+</sup> strukturell charakterisiert werden. Bereits während der Synthese von hdmegb konnten aus Acetonitril gelbe Kristalle von hdmegbCl<sub>2</sub> sowie orangefarbene Kristalle von hdmegb(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhalten werden (siehe Abbildung 2-58). Beide Nebenprodukte gehen vermutlich auf die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Aufarbeitung der Reaktion zurück. Die Anwesenheit von Hydrogencarbonat ist dabei sehr wahrscheinlich auf die Verwendung von Kaliumcarbonat als Trockenmittel zurückzuführen. In beiden Strukturen liegt eine *p*-benzochinonartige Struktur vor, in welcher zwei Guanidinogruppen direkt an der Delokalisation der positiven Ladungen beteiligt sind (siehe Schema 2-19, links).

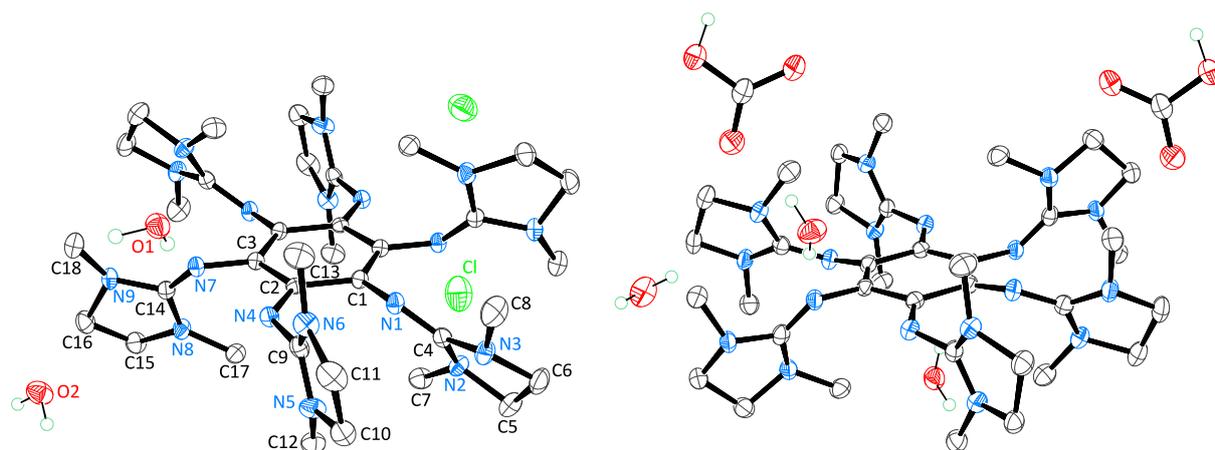
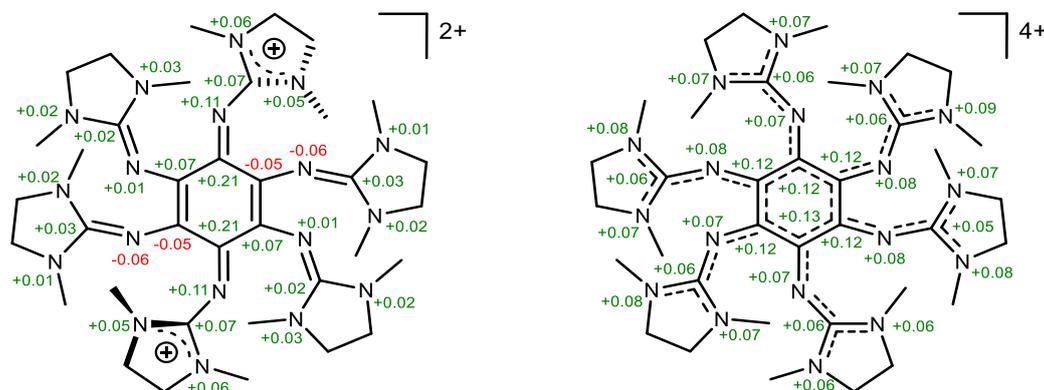


Abbildung 2-58: Links: Kristallstruktur von hdmegbCl<sub>2</sub>. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.470(2), C2–C3 1.470(2), C3–C1' 1.374(2), C1–N1 1.382(2), N1–C4 1.302(2), C4–N2 1.362(2), C4–N3 1.373(2), C2–N4 1.297(2), N4–C9 1.366(2), C9–N5 1.326(2), C9–N6 1.332(2), C3–N7 1.386(2), N7–C14 1.310(2), C14–N8 1.357(2), C14–N9 1.365(2); Rechts: Kristallstruktur von hdmegb(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Beschriftung der Atome verzichtet, da diese eine andere Nummerierung als in hdmegbCl<sub>2</sub> besitzen (siehe Tabelle 2-16).

Konsequenterweise zeigen diese beiden Gruppen eine Verkürzung der Bindung zum zentralen C<sub>6</sub>-Ring zu 1.297 Å und eine Verlängerung der früheren Iminbindung (N4–C9) zu 1.366 Å.<sup>xxvii</sup> Durch die Wechselwirkung des *p*-Orbitals von N4 mit dem π-System wird das C3-Atom der an der Delokalisation beteiligten Guanidinoeinheiten in die Ebene des C<sub>6</sub>-Rings gedreht, während sich die anderen Guanidinokohlenstoffatome alternierend über- bzw. unterhalb dieser Ebene befinden. Die Bindungslängen dieser vier Guanidinogruppen sind recht ähnlich zu denen der

<sup>xxvii</sup> Da beide Kristallstrukturen recht ähnlich sind, beschränkt sich die Diskussion des Dikations auf die strukturellen Parameter aus der Struktur von hdmegbCl<sub>2</sub>.

neutralen Struktur (siehe Tabelle 2-16). Innerhalb des C<sub>6</sub>-Rings sind zwei C–C-Bindungen (C3–C1') zu 1.374 Å verkürzt, was die Verringerung der Aromatizität anzeigt.



Schema 2-19: Ergebnisse der Populationsanalyse (NPA; engl. *Natural Population Analysis*)<sup>[362]</sup> für das *p*-benzochinon-artige hdmegb<sup>2+</sup> (links) und das schaufelradförmige hdmegb<sup>4+</sup> (rechts). Die abgebildeten Werte repräsentieren die Ladungsänderung im Vergleich zu neutralem hdmegb.

Wie bereits erwähnt, konnte die Kristallstruktur des Tetrakations ebenfalls erhalten werden (siehe Abbildung 2-59). Die Kristallisation von hdmegb(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> gelang dabei während NMR-Versuchen zum Oxidationsverhalten mit Nitrosylhexafluoroantimonat (NO(SbF<sub>6</sub>)) in CD<sub>3</sub>CN-Lösung. Das Tetrakation zeigt im Vergleich zum Dikation eine delokalisiere Bindungssituation, wobei alle sechs Guanidinoeinheiten an der Ladungsverteilung teilnehmen (siehe Schema 2-19, rechts bzw. Tabelle 2-16). Hierdurch stehen die NC<sub>3</sub>-Guanidinoeinheiten nahezu senkrecht zur C<sub>6</sub>-Ebene, wodurch die relative Orientierung der Guanidinoeinheiten in hdmegb<sup>4+</sup>, anders als in der neutralen bzw. dikationischen Struktur, zu einem schaufelradförmigen Konformer führt.

Tabelle 2-16: Vergleich einiger ausgewählter Bindungslängen (in Å) zwischen den Kristallstrukturen und den berechneten Strukturen (B3LYP/TZVP) von neutralem hdmegb, sowie des Di-, Tetra- und Pentakations von hdmegb.

	hdmegb			hdmegb <sup>2+</sup> ·2X <sup>-</sup>		hdmegb <sup>4+</sup> <sup>a</sup>		hdmegb <sup>5+</sup> <sup>a</sup>
	exp.	ber.	X = Cl: exp.	X = HCO <sub>3</sub> : exp. <sup>b</sup>	ber.	exp.	ber.	ber.
C1–C2	1.403(3)	1.406	1.470(2)	1.459(3)	1.451	1.475(10)	1.468	1.494
C2–C3	1.406(3)	1.402	1.470(2)	1.495(3)	1.491	1.463(10)	1.468	1.494
C3–C1'	1.402(3)	1.406	1.374(2)	1.362(3)	1.379	1.447(9)	1.469	1.496
C1–N1	1.421(2)	1.404	1.382(2)	1.407(3)	1.386	1.300(8)	1.295	1.280
C2–N4	1.419(2)	1.404	1.297(2)	1.293(3)	1.295	1.298(8)	1.295	1.280
C3–N7	1.415(2)	1.407	1.386(2)	1.367(3)	1.351	1.304(9)	1.295	1.280
N1–C4	1.268(2)	1.270	1.302(2)	1.292(3)	1.294	1.383(9)	1.355	1.374
N4–C9	1.277(2)	1.272	1.366(2)	1.365(3)	1.336	1.384(9)	1.355	1.374
N7–C14	1.274(2)	1.273	1.310(2)	1.315(3)	1.294	1.384(9)	1.355	1.373

<sup>a</sup> bei hdmegb<sup>4+/5+</sup> handelt es sich um ein schaufelradförmiges Konformer; <sup>b</sup> für hdmegb(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gilt eine andere Nummerierung der Atome.

Mit 1.475, 1.447 und 1.463 Å sind alle C–C-Bindungen im C<sub>6</sub>-Ring etwa gleich lang und damit im Vergleich zur neutralen Struktur leicht verlängert. Die größte Änderung zeigt sich bei den früheren Iminbindungen der Guanidinoeinheit, welche mit 1.38 Å im Vergleich zur neutralen

Struktur um ca. 0.16 Å länger sind. Demgegenüber sind die C–N-Bindungen vom zentralen C<sub>6</sub>-Ring von vormals 1.42 auf etwa 1.30 Å verkürzt.

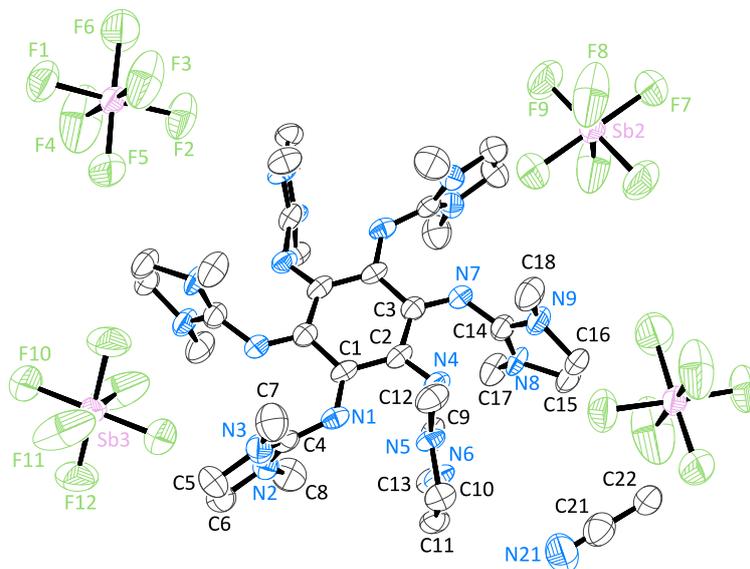


Abbildung 2-59: Kristallstruktur von hdmegb(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.475(10), C2–C3 1.463(10), C3–C1' 1.447(9), C1–N1 1.300(8), N1–C4 1.383(9), C4–N2 1.327(9), C4–N3 1.325(8), C2–N4 1.298(8), N4–C9 1.384(9), C9–N5 1.328(8), C9–N6 1.338(9), C3–N7 1.304(9), N7–C14 1.384(9), C14–N8 1.334(8), C14–N9 1.323(9).

Bei den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen wurden (besonders für die neutralen Strukturen hdmegb und htmgb) mehrere Konformere gefunden. Es zeigte sich allerdings, dass hiervon hauptsächlich zwei Konformere von Bedeutung sind. Zum einen eines, in welchem die Guanidinogruppen ähnlich wie in den Kristallstrukturen von hdmegb und hdmegbCl<sub>2</sub> angeordnet sind sowie zum anderen eine schaufelradförmige Struktur wie sie in hdmegb(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> gefunden wurde. Dabei wurde im Falle des Tetrakations die schaufelradförmige Struktur von allen verwendeten Methoden als energieärmstes Konformer vorhergesagt (siehe Tabelle 2-17). Im Falle der berechneten Dikationen zeigte sich allerdings eine starke Abhängigkeit der gefundenen Struktur von der gewählten Rechenmethode. Dabei wirkte sich insbesondere die Berücksichtigung von Dispersionseffekten<sup>[363-367]</sup> stark auf die energetische Abfolge der gefundenen Konformere aus. So ergaben die Berechnungen ohne Dispersionskorrektur (B3LYP\_oD3) für das Dikation eine schaufelradförmige Struktur, mit ähnlichen C–C Abständen innerhalb des aromatischen Rings, wohingegen die experimentelle Struktur von hdmegbCl<sub>2</sub> ein *p*-benzochinonartiges Konformer darstellt. Dieses konnte erst durch die Verwendung der Dispersionskorrektur mit Hilfe des DFT-D3 Ansatzes von Grimme *et al.* als energieärmstes Konformer bestätigt werden.<sup>[366,367]</sup> Obwohl die Energiedifferenz beider Konformere recht klein ist (~0.14 eV), zeigen die DFT-D3-Rechnungen eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Daher wurden alle hier gezeigten Strukturen letztlich mit D3-Korrektur auf B3LYP/TZVP-Niveau berechnet.

Tabelle 2-17: Berechnete elektronische Energien  $E_{el}$  für hdmegb und einige seiner Oxidationsstufen in eV. Das Konformer niedrigster Energie für jeden Oxidationszustand ist in Rot angegeben. Zum Vergleich zeigt die rechte Spalte die elektronischen Energien  $E_{el}$  von htmgb<sup>x+</sup> (B3LYP/TZVP).

	def2-SV(P)		def2-TZVP		def2-TZVP
	B3LYP_oD3 <sup>a</sup>	B3LYP	B3LYP_oD3 <sup>a,b</sup>	B3LYP <sup>b</sup>	htmgb <sup>b</sup>
hdmegb	-65037.5085	<b>-65042.2036</b>	-65111.9337	<b>-65116.3121</b>	<b>-65311.0211</b>
hdmegb <sup>*c</sup>	<b>-65037.8106</b>	-65042.0975	<b>-65111.9810</b>	(-65116.2692)	-
hdmegb_SR <sup>d</sup>	-	-	-65110.9915	-65115.6805	-65310.5331
hdmegb <sup>+</sup>	-	-	-	<b>-65112.0794</b>	<b>-65306.4370</b>
hdmegb <sup>+</sup> _SR <sup>d</sup>	-	-	-	-65111.7044	-65306.3752
hdmegb <sup>2+</sup>	-65026.9193	<b>-65031.5912</b>	-65100.7927	<b>-65105.3150</b>	-65299.1694
hdmegb <sup>2+</sup> _SR <sup>d</sup>	<b>-65027.0331</b>	-65031.4674	<b>-65100.9202</b>	-65105.1735	<b>-65299.6888</b>
hdmegb <sup>3+</sup>	-	-	-	-65095.6525	-65289.4227
hdmegb <sup>3+</sup> _SR <sup>d</sup>	-	-	-	-	<b>-65290.0239</b>
hdmegb <sup>4+</sup>	-65004.6613	-65009.0912	-65078.5945	-65083.0127	-65276.8401
hdmegb <sup>4+</sup> _SR <sup>d</sup>	<b>-65005.6100</b>	<b>-65009.8714</b>	<b>-65079.5697</b>	<b>-65083.8019</b>	<b>-65277.8625</b>
hdmegb <sup>5+</sup> _SR <sup>d</sup>	-	-	-	<b>-65067.8481</b>	-

<sup>a</sup> „B3LYP\_oD3“ bezeichnet Berechnungen ohne Dispersionskorrektur. <sup>b</sup> Geometrien sind laut durchgeführten Frequenzanalysen bzw. Lowest Eigenvalue Searches (LES) stationäre Punkte der Potentialhyperfläche.<sup>[368-370]</sup> <sup>c</sup> Das Konformer hdmegb<sup>\*</sup> ist sehr ähnlich zu hdmegb, zeigt aber bereits eine schaufelradförmige Struktur. <sup>d</sup> SR bezeichnet die schaufelradförmigen Strukturen.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen lassen sich auch durch den Vergleich der berechneten IR-Spektren mit dem experimentell erhaltenen Spektrum von hdmegb nachvollziehen. Hierbei ergeben die für das *p*-benzochinonartige Konformer berechneten Frequenzen eine qualitativ bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Wie in Abbildung 2-60 zu sehen ist, zeigt hdmegb eine intensive Bande bei 1664 cm<sup>-1</sup>, die der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann, sowie zwei weitere charakteristische Banden bei ca. 2930 und 2830 cm<sup>-1</sup>, welche den  $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Streckschwingungen zuzuordnen sind.

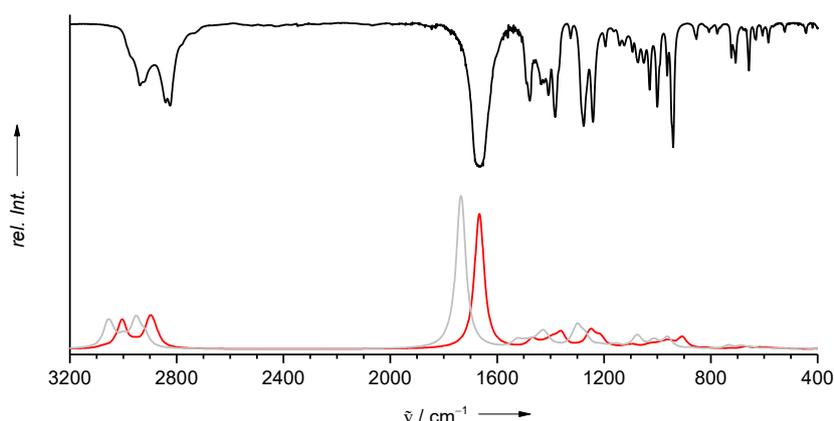


Abbildung 2-60: Vergleich des experimentellen IR-Spektrums von hdmegb (schwarze Linie, KBr-Pressling) mit den berechneten Spektren (B3LYP-D3/TZVP) der energieärmsten Struktur (rote Linie) sowie des schaufelradförmigen Konformers (graue Linie).

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden CV-Messungen durchgeführt. Hierbei zeigte das Cyclovoltammogramm (siehe Abbildung 2-61, oben) von hdmegb in Acetonitril

zwei reversible Zwei-Elektronen-Wellen bei  $E_{1/2} = -0.96$  V ( $E_{ox} = -0.93$  V) und  $E_{1/2} = -0.43$  V ( $E_{ox} = -0.39$  V) gegen Fc/Fc<sup>+</sup> sowie eine reversible Ein-Elektronen-Welle bei  $E_{1/2} = +0.82$  V ( $E_{ox} = +0.88$  V). In Dichlormethan hingegen, zeigt hdmegb ein weniger reversibles Verhalten, was vermutlich auf die schlechtere Löslichkeit der oxidierten Spezies zurückzuführen ist. Durch die Potentialdifferenzen zwischen der ersten (zu hdmegb<sup>2+</sup>) und zweiten Zwei-Elektronen-Oxidation (zu hdmegb<sup>4+</sup>) konnte ein  $\Delta G$ -Wert von 102 kJ·mol<sup>-1</sup> für die Disproportionierung von hdmegb<sup>2+</sup> zu hdmegb und hdmegb<sup>4+</sup> abgeschätzt werden. Der reversible Ein-Elektronen-Schritt bei  $E_{1/2} = +0.82$  V deutet möglicherweise auf eine Weiteroxidation zu einem radikalischen hdmegb<sup>•5+</sup> hin. Die gemessenen Werte zeigen, dass hdmegb offensichtlich ein starker Elektronendonator ist, obwohl das Potential der ersten Zwei-Elektronen-Oxidation bei  $E_{1/2} = -0.96$  V nicht ungewöhnlich ist.<sup>[14,42,79-81]</sup> Die zweite Zwei-Elektronen-Oxidation (zu hdmegb<sup>4+</sup>) bei  $E_{1/2} = -0.43$  V stellt in der Tat einen Rekordwert für neutrale organische Verbindungen dar.<sup>[360]</sup>

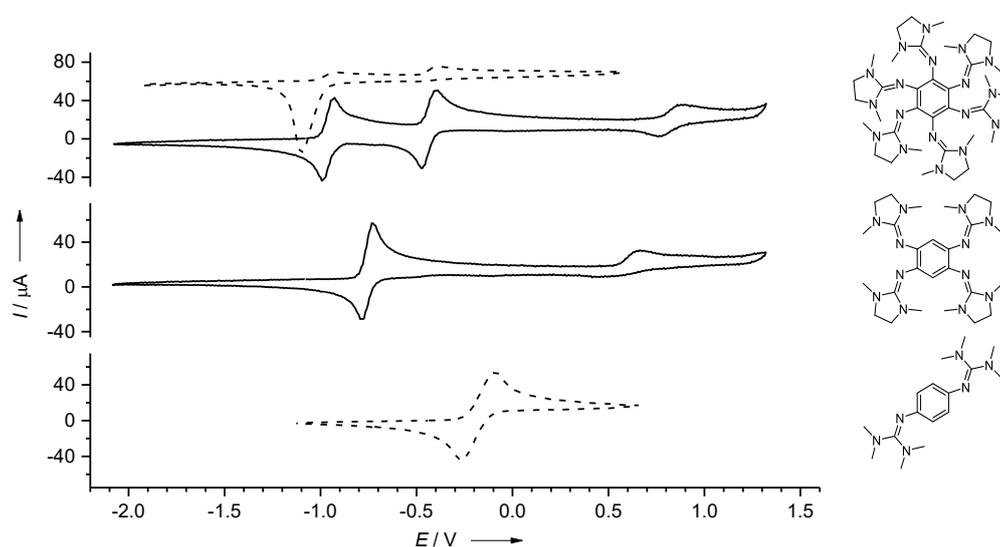
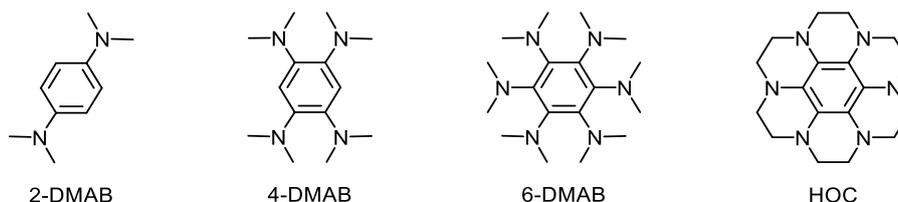


Abbildung 2-61: Vergleich der CV-Kurven von hdmegb in CH<sub>3</sub>CN (und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gestrichelte Linie), 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol in CH<sub>3</sub>CN (tdmegb, Mitte) und 1,4-Bis(tetramethylguanidino)benzol in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (btmgb, unten, gestrichelte Linie). SCE-Potentiale relativ zu Fc/Fc<sup>+</sup>, aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV·s<sup>-1</sup> und <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>) als Leitsalz.

Das Hexakis(tetramethylguanidino)triphenylen (und Derivate davon) waren bisher die einzig bekannten GFA, welche zur reversiblen Abgabe von mehr als vier Elektronen im Stande sind.<sup>[206]</sup> In Dichlormethan treten hierbei drei Zwei-Elektronen-Wellen bei  $E_{1/2} = -0.39$ ,  $+0.02$  und  $+0.38$  V gegen Fc/Fc<sup>+</sup> auf, woran erneut die außergewöhnliche Reduktionsstärke von hdmegb ersichtlich wird. Neben der CV-Kurve von hdmegb zeigt Abbildung 2-61 auch die Cyclovoltammogramme von 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol (tdmegb, Mitte) und 1,4-Bis(tetramethylguanidino)benzol (btmgb, unten). Wie zu sehen ist verringert sich das Redoxpotential mit steigender Anzahl an Guanidinogruppen von  $E_{1/2} = -0.22$  V für btmgb<sup>[361]</sup> über  $-0.76$  V für tdmegb<sup>[22]</sup> bis zu  $-0.96$  V für hdmegb (siehe Tabelle 2-18).



Schema 2-20: Lewis-Strukturen von 1,4-Bis(dimethylamino)benzol (2-DMAB), 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol (4-DMAB), Hexakis(dimethylamino)benzol (6-DMAB) und Hexaazaocadecahydrocoronen (HOC).

Der Vergleich mit der analogen Reihe dimethylamino-substituierter Benzole (siehe Schema 2-20 bzw. Kapitel 1.2.4), betont die Vorteile von Guanidinogruppen gegenüber Aminogruppen (siehe Abbildung 2-62). Die Verbindung 1,4-Bis(dimethylamino)benzol (2-DMAB)<sup>xxviii</sup> bildet nach Ein-Elektronen-Oxidation bei  $E_{1/2} = -0.28$  V eine intensiv blau gefärbte Lösung (Wurster-Blau).<sup>[89]</sup> Wie bei guanidino-substituierten Benzolen würde man auch hier erwarten, dass das Redoxpotential bei Erhöhung der Anzahl an Dimethylamino-Gruppen zu niedrigeren Werten verschoben wird.

Tabelle 2-18: Vergleich zwischen den experimentellen  $E_{1/2}$ -Potentialen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (in V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) und den berechneten (B3LYP/TZVP) ersten Ionisierungsenergien  $I_1$  (in eV) in der Gasphase ( $\epsilon_r = 1$ ) und in Lösung ( $\epsilon_r = 38$ ) einiger organischer Elektronendonoren. Wenn nötig wurden Potentiale aus der Literatur auf  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  konvertiert.<sup>[13]</sup>

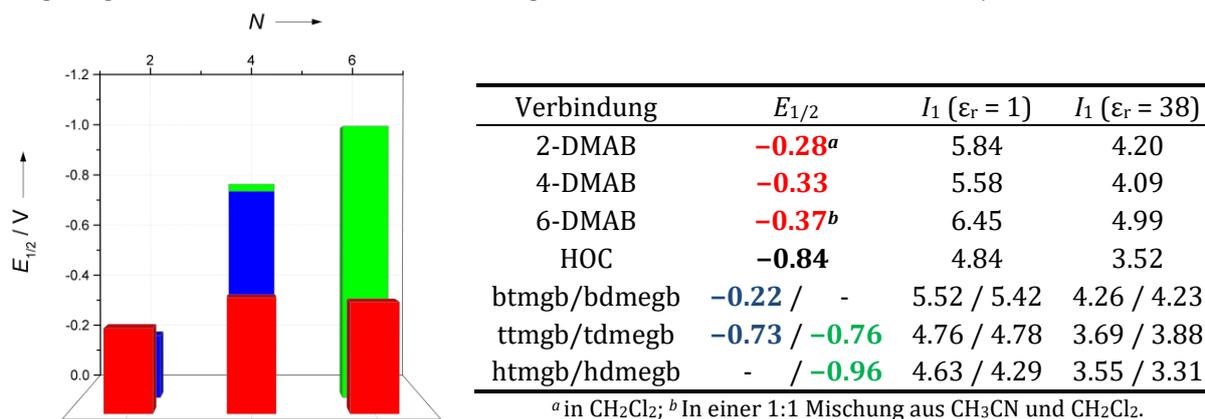


Abbildung 2-62: Auftragung der ersten  $E_{1/2}$ -Potentiale von amino- und guanidino-substituierten Benzolen gegen die Anzahl N der Substituenten. Dimethylaminobenzole sind in Rot, Tetramethylguanidinobenzole in Blau und Dimethylethylguanidinobenzole in Grün angegeben.

In der Tat ist 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol (4-DMAB) mit  $E_{1/2} = -0.33$  V ein besserer Elektronendonator als 2-DMAB.<sup>[92,94]</sup> Allerdings besitzt Hexakis(dimethylamino)benzol (6-DMAB), als nächster Vertreter dieser Reihe, ein unerwartet hohes Zwei-Elektronen-Redoxpotential von  $E_{1/2} = -0.37$  V (um 0.59 V höher als das von hdmegb).<sup>[95]</sup> Eine mögliche Erklärung hierfür stellt die, durch den sterischen Anspruch der sechs Dimethylaminogruppen, stark verdrehte Struktur des Dikations dar (siehe Abbildung 2-63).<sup>[96-98]</sup> Andererseits besitzt neutrales 6-DMAB ein, im Vergleich zu 2-DMAB ( $-4.49$  eV)<sup>xxix</sup> und 4-DMAB ( $-4.5$  eV),<sup>xxix</sup> ungewöhnlich stabiles HOMO ( $-5.2$  eV),<sup>xxix</sup> was ebenfalls zu einem schlechteren Elektronendonorverhalten führt. Dieses energetisch tiefliegende HOMO resultiert aus den senkrecht zur  $\text{C}_6$ -Ebene angeordneten

<sup>xxviii</sup> Besser bekannt als *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (TMPD).

<sup>xxix</sup> Basierend auf quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP/TZVP-Niveau.

Dimethylaminogruppen, wodurch keine Erweiterung des  $\pi$ -Systems und somit keine energetische Anhebung des HOMOs erfolgt.

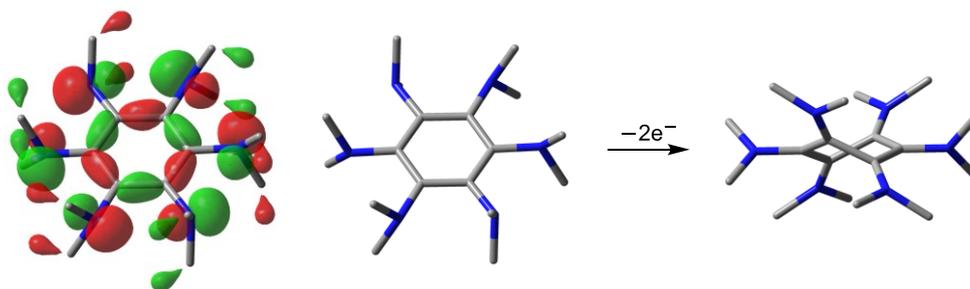


Abbildung 2-63: Links: Visualisierung des HOMOs des neutralen Moleküls (isovalue = 0.04); Rechts: Verdrehung des 6-DMAB<sup>2+</sup>-Moleküls nach zweifacher Oxidation.<sup>xxix</sup>

Bei +0.33 und +0.58 V finden die Weiteroxidationen zum Tri- bzw. Tetrakation statt, welche allerdings nicht vollständig reversibel sind.<sup>[95,99]</sup> Für die Verbindung HOC<sup>[100,101]</sup> (siehe Schema 2-20) ändert sich das Redoxpotential erheblich. Durch die Einbettung der Aminogruppen in ein rigides System können hier vier getrennte Ein-Elektronen-Übergänge bei  $E_{1/2} = -0.84$  V,  $-0.34$ ,  $+0.12$  und  $+0.52$  V (gegen Fc/Fc<sup>+</sup>)<sup>[13]</sup> beobachtet werden.<sup>[102,103]</sup> In Bezug auf Vier-Elektronen-Oxidation liegt das Redoxpotential von HOC (+0.52 V) somit um 0.95 V höher als das von hdmegb ( $E_{1/2} = -0.43$  V).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von hdmegb zeigt aufgrund der Methylen- bzw. Methylprotonen, zwei Signale bei  $\delta = 3.06$  und 2.61 ppm (siehe Abbildung 2-64). Neben den entsprechenden Signalen bei  $\delta = 49.34$  und 35.12 ppm konnten im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum auch die Signale der quartären Kohlenstoffatome der Guanidinogruppe (bei  $\delta = 152.19$  ppm) sowie des aromatischen C<sub>6</sub>-Rings (bei  $\delta = 127.46$  ppm) detektiert werden.

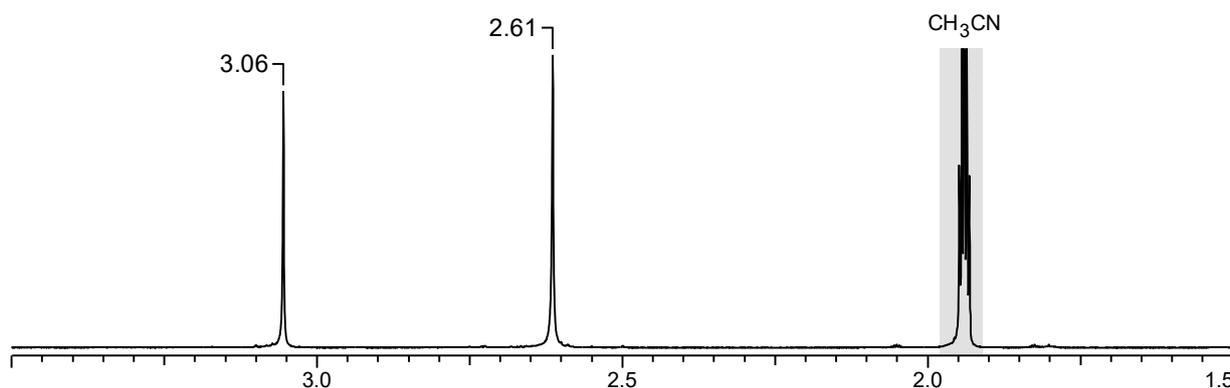


Abbildung 2-64: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600.13 MHz) von neutralem hdmegb in CD<sub>3</sub>CN.

Aufgrund der Tatsache, dass Guanidine starke Brønstedbasen sind,<sup>[146,147]</sup> wurde die Protonierung von hdmegb in NMR-Experimenten untersucht. Dazu wurden zu einer CD<sub>3</sub>CN-Lösung von hdmegb ( $c = 3 \cdot 10^{-3}$  M) zwei, drei, vier und sechs Äquivalente Bis(trifluormethan)sulfonimid ((F<sub>3</sub>CsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH) zugegeben. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der farblosen Lösungen zeigten dabei mit steigender

Säurekonzentration eine zunehmende Tieffeldverschiebung der Methylen- bzw. Methylprotonen (siehe Abbildung 2-65).

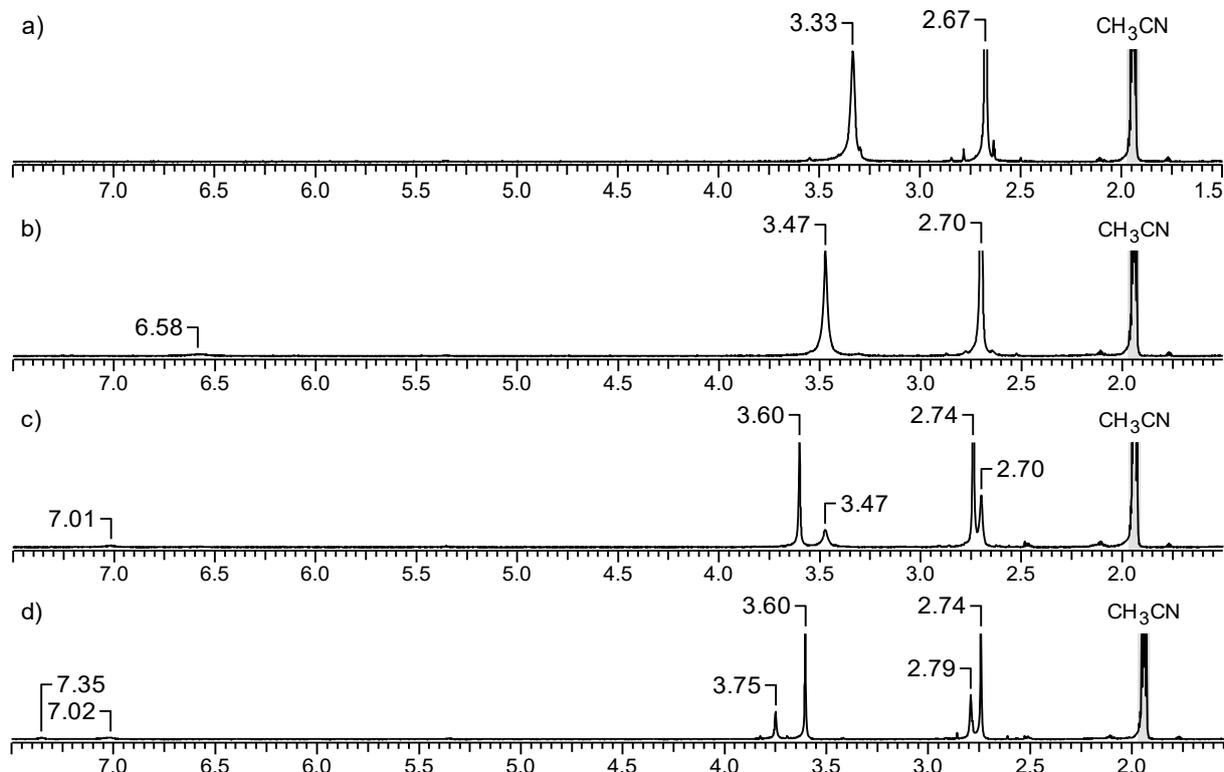


Abbildung 2-65:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (399.89 MHz) der Protonierung von hdmegb in  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit a) 2 Äq. b) 3 Äq. c) 4 Äq. und d) 5 Äq. Bis(trifluormethan)sulfonimid  $((\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{NH})$ .

Die beiden Signale in Abbildung 2-65a bei  $\delta = 3.33$  und  $2.67$  ppm wurden zunächst der zweifach protonierten Spezies zugeordnet, wonach die Signale bei  $\delta = 6.58$ ,  $3.47$  und  $2.70$  ppm der dreifach protonierten Spezies zuzuordnen sind. Das NMR-Spektrum der Lösung mit vier Äquivalenten  $\text{H}^+$  (Abbildung 2-65c) zeigt sowohl eine kleine Menge der dreifach protonierten Spezies als auch vierfach protoniertes hdmegb bei  $\delta = 7.01$ ,  $3.60$  und  $2.74$  ppm. Die weitere Zugabe von  $\text{H}^+$  führt schließlich zu einer Mischung aus hauptsächlich vierfach sowie einer kleinen Menge fünffach protoniertem hdmegb mit Signalen bei  $\delta = 7.35$ ,  $3.75$  und  $2.79$  ppm.



Abbildung 2-66: Foto der NMR-Röhrchen mit  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösungen von hdmegb mit 2, 3, 4 bzw. 6 Äq.  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$ .

Zur Vervollständigung der NMR-Untersuchungen wurden neben den Protonierungs- auch Oxidationsexperimente durchgeführt. Hierzu wurden zu einer  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung von  $\text{hdmeqb}$  ( $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) zwei, drei, vier und acht Äquivalente Nitrosylhexafluoroantimonat ( $\text{NO}(\text{SbF}_6)$ ) zugegeben. Wie Abbildung 2-66 zeigt ist die Lösung mit zwei Äquivalenten Oxidationsmittel gelb gefärbt, wohingegen die Lösungen mit vier und mehr Äquivalenten intensiv blau gefärbt sind. Die grüne Farbe der Lösung mit drei Äquivalenten  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$  ergibt sich dabei als Mischfarbe aus den Farben des Di- und Tetrakations.

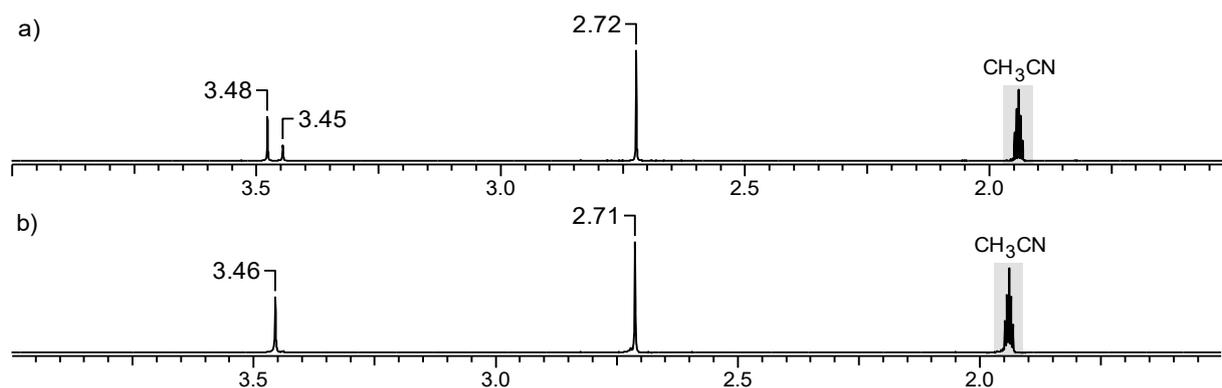


Abbildung 2-67:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.13 MHz) von  $\text{hdmeqb}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  a) nach der Zugabe von 2 Äq.  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$  und b) nach Entfernen des Lösungsmittels und erneutem Lösen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Für  $\text{hdmeqb}^{2+}$  konnte ein Spektrum mit zwei Signalen bei  $\delta = 3.48$  und  $3.45$  ppm für die Methylenprotonen, sowie einem Signal der Methylgruppe bei  $\delta = 2.72$  ppm erhalten werden (siehe Abbildung 2-67a). Da die Signalintensitäten etwa  $16 : 8 : 36$  (von links nach rechts) betragen wurde zunächst angenommen, dass sich zwei Guanidinogruppen von den anderen vier unterscheiden. Demnach wäre es auch im NMR möglich die *p*-benzochinonartige Struktur des Dikations aus der Kristallstruktur zu beobachten, wobei auch das Signal der Methylgruppen aufspalten müsste. Diese Vermutung wurde auch durch die aufgenommenen HSQC- und HMBC-Spektren gestützt, welche jeweils zwei Signale für die quartären Kohlenstoffatome der Guanidinogruppen (bei  $161.32$  und  $156.82$  ppm), der Methylengruppen (bei  $48.93$  und  $49.22$  ppm) bzw. der Methylgruppen (bei  $34.43$  und  $33.69$  ppm) zeigen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und erneutem Lösen in  $\text{d}_3$ -Acetonitril wurde allerdings ein anderes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für  $\text{hdmeqb}^{2+}$  erhalten. In diesem Spektrum (siehe Abbildung 2-67b) zeigt sich neben dem Signal der Methylprotonen bei  $\delta = 2.71$  ppm nur ein Signal für die Methylenprotonen bei  $\delta = 3.46$  ppm. Auch in den 2D-Korrelationsexperimenten konnte neben dem Signal der Methylgruppe bei  $\delta = 33.7$  ppm nur jeweils ein Signal für die Methylengruppen bzw. die quartären Kohlenstoffatome der Guanidinogruppen bei  $\delta = 48.90$  und  $160.97$  ppm detektiert werden. Die Beobachtung verschiedener NMR-Spektren für  $\text{hdmeqb}^{2+}$  führte zu der Vermutung, dass es sich bei den zuerst beobachteten Signalen um die Überlagerung verschiedener Konformere handeln könnte, von welchen während der erneuten Messung nur noch eines beobachtet werden konnte. Da allerdings die Kontaminierung der erneut gelösten Probe mit Sauerstoff nicht vollständig

ausgeschlossen werden konnte, wurde zur Überprüfung dieser Hypothese eine weitere  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung des Dikations präpariert, und durch Abschmelzen des NMR-Röhrchens unter Vakuum, luftdicht versiegelt. Wie in Abbildung 2-68a zu sehen ist, unterscheidet sich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Probe von den beiden zuvor erhaltenen Spektren.

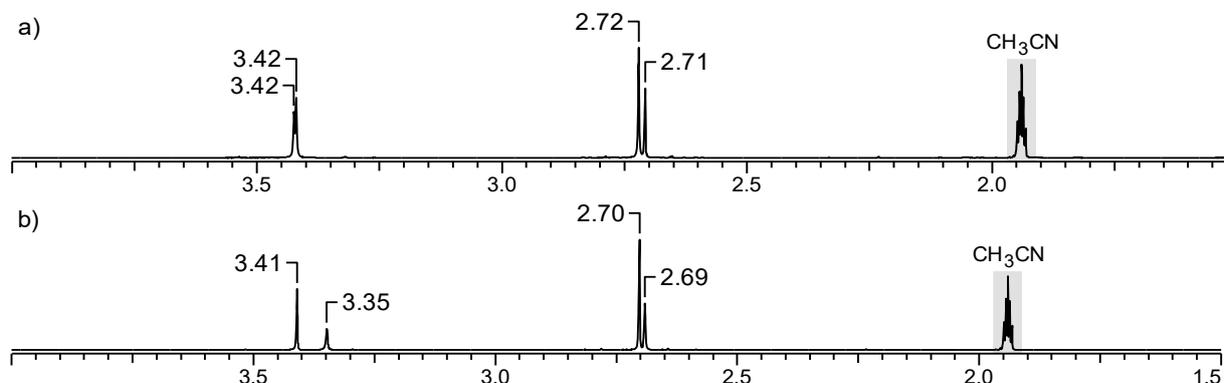


Abbildung 2-68:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.13 MHz) des zweiten Ansatzes von hdmegb in  $\text{CD}_3\text{CN}$  in einem luftdicht versiegelten NMR-Röhrchen a) nach der Zugabe von 2 Äq.  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$  und b) nach etwa sieben Tagen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der versiegelten Probe zeigt insgesamt vier Signale, zwei bei etwa 3.42 ppm ( $\text{CH}_2$ ) und zwei weitere bei  $\delta = 2.72$  und 2.71 ppm ( $\text{CH}_3$ ). Diese vier Signale können erneut den Methylen- bzw. Methylgruppen mit den  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von  $\delta = 48.99$ , 49.26, 34.47 und 33.81 ppm zugeordnet werden. Trotz der Vermeidung von Luftkontakt zeigt sich auch hier nach etwa sieben Tagen eine Veränderung der NMR-Signale (siehe Abbildung 2-68b), welche vermutlich ebenfalls auf Konformationsumwandlungen zurückzuführen ist. Während das größere Signal bei  $\delta = 3.42$  ppm sowie das Signal bei 2.72 ppm an Intensität abnimmt und sich zu  $\delta = 3.35$  und 2.69 ppm hochfeldverschiebt, nehmen die anderen beiden Signale bei  $\delta = 3.42$  und 2.71 ppm an Intensität zu und verschieben sich kaum. Die Intensitätsveränderungen können auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beobachtet werden, wobei sich allerdings die chemische Verschiebung nicht signifikant ändert. Auffällig ist, dass sowohl die chemische Verschiebung als auch (das neue) Intensitätsverhältnis der  $^{13}\text{C}$ -Signale der versiegelten Probe mit dem zuerst gezeigten Spektrum von  $\text{hdmegb}^{2+}$  (siehe Abbildung 2-67a) übereinstimmen. Abgesehen von einer geringen absoluten Verschiebung von  $\Delta\delta = 0.07$ , 0.1 bzw. 0.02-0.03 ppm zeigt sich auch eine qualitative Ähnlichkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Möglicherweise kann die absolute Verschiebung durch unterschiedliche Konzentration an  $\text{NO}_x$  erklärt werden. Da dieses sehr wahrscheinlich durch die Verwendung von Vakuum beim Versiegeln der zweiten Probe entfernt wurde, könnte die beobachtete Verschiebung durch unterschiedliche Polaritäten der Lösungen hervorgerufen werden. Darüber hinaus könnte auch die im Vergleich zur ersten Probe langsamere Konformationsumwandlung durch das Nichtvorhandensein von  $\text{NO}_x$  erklärt werden. Trotz allem konnten die für das Dikation von hdmegb beobachteten Phänomene, insbesondere die Koaleszenz der Methylenprotonen bei  $\delta = 3.45$  ppm, nicht vollständig aufgeklärt werden.

In den NMR-Spektren von  $\text{hdmeqb}^{4+}$  konnten ähnliche Effekte wie in den Spektren des Dikations beobachtet werden. So wurde zunächst ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit vier Signalen bei  $\delta = 3.76, 3.55, 2.74$  und  $2.73$  ppm erhalten (siehe Abbildung 2-69a). Das beobachtete Intensitätsverhältnis von etwa  $18 : 4 : 30 : 6$  (von links nach rechts), deutet an, dass sich eine Guanidinogruppe von den restlichen fünf unterscheidet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR konnten insgesamt vier Signale bei  $\delta = 164.97, 148.00, 49.33$  und  $33.24$  ppm detektiert werden, welche dem quartären Kohlenstoff der Guanidinogruppe, einem quartären Kohlenstoffatom des  $\text{C}_6$ -Rings, sowie den Methylen- bzw. Methylgruppen zugeordnet werden konnten. Durch das HSQC-Spektrum konnte auch ein zweites  $^{13}\text{C}$ -Signal bei  $34.51$  ppm beobachtet werden, welches zur selben Methylgruppe gehört wie das  $^1\text{H}$ -Signal bei  $2.73$  ppm. Auch hier konnte durch das Entfernen des Lösungsmittels und erneutes Lösen in  $\text{d}_3$ -Acetonitril ein anderes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhalten werden (siehe Abbildung 2-69b). Dieses zeigt nur noch die beiden Signale bei  $\delta = 3.76$  und  $2.74$  ppm, wohingegen im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum die zugehörigen Signale bei  $\delta = 49.33$  und  $33.24$  ppm zu erkennen sind. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen bei variabler Temperatur konnte gezeigt werden, dass das  $^1\text{H}$ -Signal der diastereotopen Protonen der Ethyleneinheit bei  $3.76$  ppm bei tiefen Temperaturen (ca.  $-30$  °C) in zwei Signale aufspaltet.

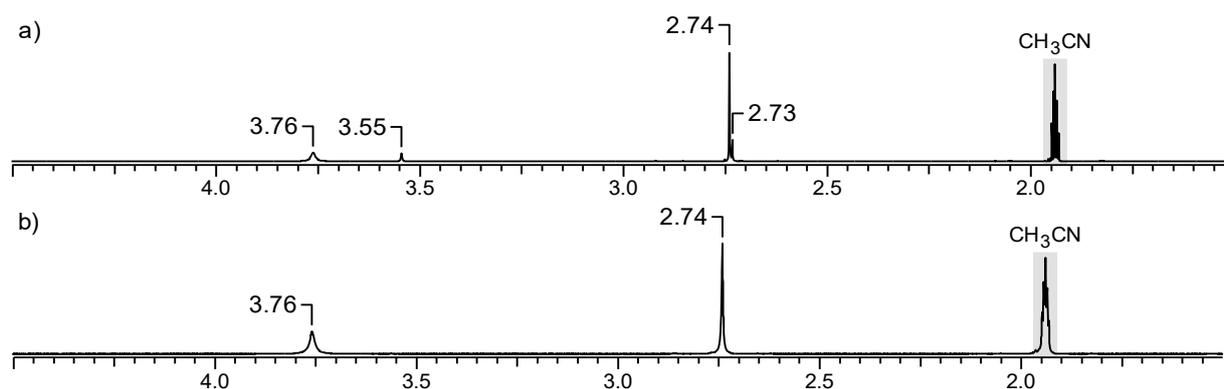


Abbildung 2-69:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.13 MHz) von  $\text{hdmeqb}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  a) nach der Zugabe von 4 Äq.  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$  und b) nach Entfernen des Lösungsmittels und erneutem Lösen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Lösung mit drei Äquivalenten  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$  zeigen ebenfalls ein zeitabhängiges Verhalten. So konnte zunächst das in Abbildung 2-70a gezeigte Spektrum erhalten werden. Dabei stammen die Signale bei  $\delta = 3.76$  und  $2.74$  ppm vermutlich von  $\text{hdmeqb}^{4+}$ , wodurch die Signale bei  $\delta = 3.53, 3.49, 2.73$  und  $2.71$  ppm vermutlich dem Dikation zuzuordnen sind. Nach etwa sieben Tagen zeigte sich eine Koaleszenz dieser Signale zu  $3.52$  und  $2.73$  ppm, wobei sich die Signale des Tetrakations kaum änderten (siehe Abbildung 2-70b). Hierbei könnte die Tieffeldverschiebung des Methylenprotonensignals (vgl. Abbildung 2-67b) möglicherweise durch die zusätzliche Anwesenheit von  $\text{hdmeqb}^{4+}$  und der daraus folgenden höheren Polarität der Lösung erklärt werden. Erneut zeigt sich bei tiefen Temperaturen ( $-30$  °C) eine Aufspaltung des  $^1\text{H}$ -Signals bei  $3.75$  ppm, was zusätzlich die Zugehörigkeit dieses Signals zu  $\text{hdmeqb}^{4+}$  unterstützt.

Das aufgenommene  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigt für das Tetrakation-Signale bei  $\delta = 49.33$  und  $33.25$  ppm bzw. für das Dikation-Signale bei  $\delta = 48.91$  und  $33.59$  ppm.

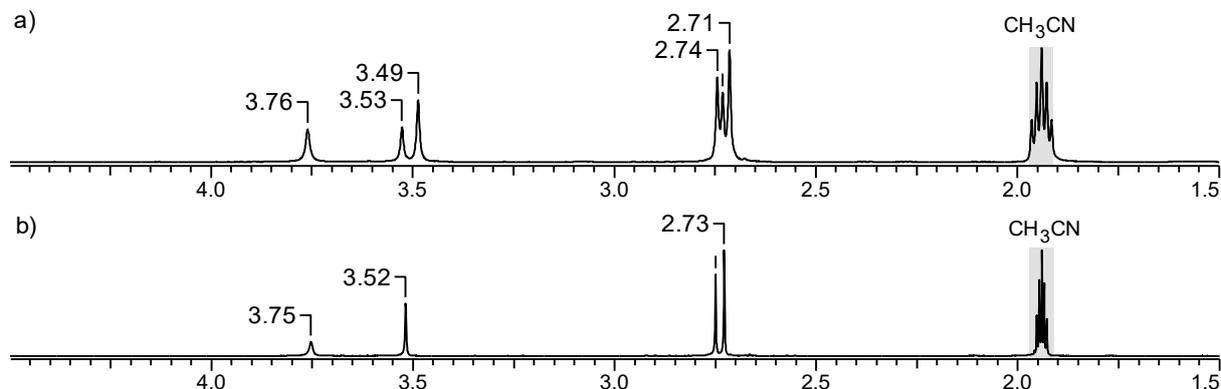


Abbildung 2-70:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von hdmegb in  $\text{CD}_3\text{CN}$  a) nach der Zugabe von 3 Äq.  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$  (200.13 MHz) und b) nach etwa sieben Tagen (399.89 MHz).

Letztlich zeigen die NMR-Spektren der oxidierten Spezies von hdmegb ein sehr komplexes Verhalten. Offensichtlich treten im Zuge der Oxidation einige Konformere bzw. strukturelle Änderungen der Moleküle auf, wodurch die NMR-Spektren des Dikations nicht zweifelsfrei interpretiert werden konnten. Demgegenüber scheint die Zuordnung der Signale zu  $\text{hdmegb}^{4+}$  widerspruchlos möglich zu sein. Das NMR-Spektrum der Probe mit einem Überschuss an Oxidationsmittel (8 Äq.) zeigt schwache und breite Signale, was möglicherweise auf die Bildung einer paramagnetischen Spezies hindeutet.

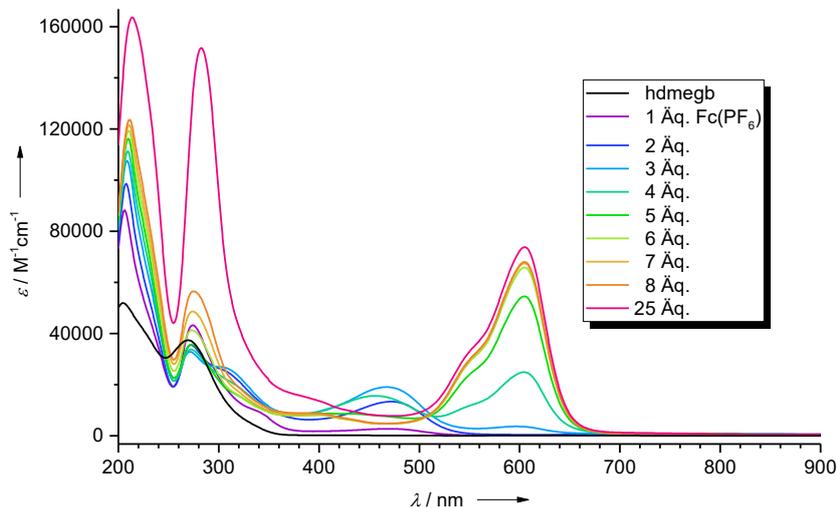


Abbildung 2-71: UV/Vis-Spektren der chemischen Oxidation von hdmegb in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durch stufenweise Zugabe von  $\text{Fc}(\text{PF}_6)$ . Die Extinktionskoeffizienten sind unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung angegeben.

Um das Auftreten der verschiedenen Farben während der Oxidation von hdmegb genauer zu untersuchen wurden UV/Vis-spektroskopische Messungen durchgeführt. Hierzu wurden  $0.05 \mu\text{mol}$  hdmegb in  $2.55 \text{ ml}$  Acetonitril gelöst und schrittweise mit je  $50 \mu\text{l}$  einer Acetonitril-Lösung von Ferroceniumhexafluorophosphat ( $c = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) titriert. Das Spektrum der

neutralen Spezies zwei Banden im UV-Bereich bei  $\lambda = 205$  und  $270$  nm (siehe Abbildung 2-71, schwarze Linie). Bereits nach Zugabe von einem Äquivalent  $\text{Fc}(\text{PF}_6)$  bildet sich eine neue Bande bei  $\lambda = 472$  nm. Diese Bande steigt bei weiterer  $\text{Fc}(\text{PF}_6)$ -Zugabe an, bis ein Maximum bei drei Äquivalenten erreicht ist. Ab dieser Konzentration an  $\text{Fc}(\text{PF}_6)$  verschwindet diese Bande zugunsten einer neuen bei  $\lambda = 604$  nm. Diese neue Bande wird bei weiterer  $\text{Fc}(\text{PF}_6)$ -Zugabe bis etwa acht Äquivalenten sukzessive größer und zeigt auch bei einem Überschuss von 25 Äquivalenten keine große Veränderung mehr.

Die Beobachtungen des UV/Vis-Experiments lassen sich am besten durch Gleichgewichtsreaktionen zwischen  $\text{hdme}g\text{b}$ ,  $\text{hdme}g\text{b}^{2+}$  und  $\text{hdme}g\text{b}^{4+}$  erklären. Unter der Annahme, dass nur diese drei Spezies beteiligt sind, kann die Bande bei  $\lambda = 472$  nm dem Dikation und die Bande bei  $\lambda = 604$  nm dem Tetrakation zugeordnet werden. Somit wird bereits bei einem Äquivalent Oxidationsmittel ein Teil des  $\text{hdme}g\text{b}$ s direkt zu  $\text{hdme}g\text{b}^{2+}$  oxidiert. Genauso zeigt das gleichzeitige Vorhandensein der Banden bei  $\lambda = 472$  und  $604$  nm bei Zugabe von drei Äquivalenten das Vorliegen von  $\text{hdme}g\text{b}^{4+}$  neben  $\text{hdme}g\text{b}^{2+}$  und vermutlich auch  $\text{hdme}g\text{b}$  an.

Zur weiteren Aufklärung des Oxidationsverhaltens von  $\text{hdme}g\text{b}$  und der dabei stattfindenden Veränderung der elektronischen Struktur wurden spektroelektrochemische Messungen durchgeführt. Hierzu wurde  $\text{hdme}g\text{b}$  zusammen mit  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  (ca.  $0.1$  M) in Acetonitril gelöst ( $c = 1.86 \cdot 10^{-4}$  M) und UV/Vis-Spektren in Abhängigkeit der angelegten Spannung gemessen.<sup>xxx</sup> Die verwendeten Spannungen ( $-1.35$ ,  $-0.75$ ,  $-0.1$ ,  $+0.45$ ,  $+1.05$  und  $+1.35$  V; siehe Abbildung 2-72) wurden jeweils für etwa eine Minute (zwei Minuten im Falle von  $-0.1$  V) gehalten, wobei 60 UV/Vis-Spektren pro Minute aufgenommen wurden.

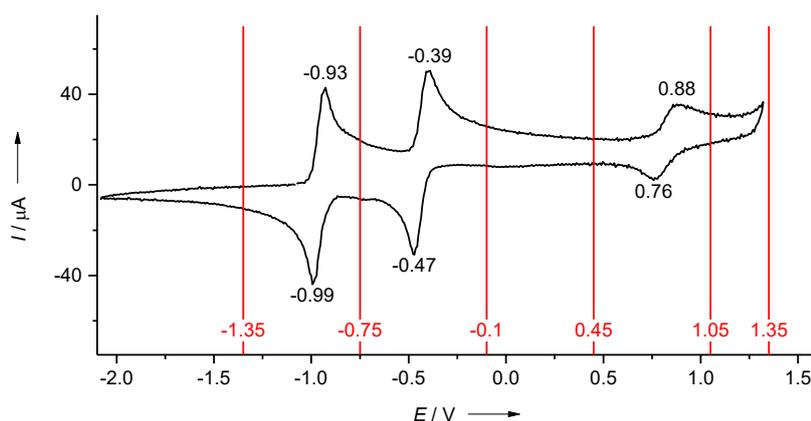


Abbildung 2-72: CV-Kurve von  $\text{hdme}g\text{b}$  mit den während der spektroelektrochemischen Messungen verwendeten Spannungen (in Bezug auf  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ; die tatsächlichen Werte liegen  $0.15$  V tiefer).

<sup>xxx</sup> Die für diesen Versuchsaufbau verwendete Silber-Elektrode ( $0.01$  M  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ ,  $0.1$  M  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ag}$ ) zeigte im Vergleich zu den  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenzierten Werten der sonst verwendeten Kalomelektrode (SCE) eine Abweichung von  $-150$  mV. Durch die Korrektur der angelegten Spannungen auf  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , liegen alle hier angegebenen Werte folglich  $0.15$  V über den effektiv verwendeten Spannungen.

In Abbildung 2-73 ist der (zeitliche)<sup>xxxii</sup> Verlauf der spektroelektrochemischen Messung zu sehen. Wie erwartet findet beim Erhöhen der Spannung auf  $-0.75$  V mit dem Auftauchen einer neuen Bande zwischen  $\lambda = 400$  und  $500$  nm die erste Veränderung statt. Die zweite Veränderung beim Übergang zu  $-0.1$  V äußerte sich durch das Verschwinden dieser Bande zu Gunsten einer anderen zwischen  $\lambda = 500$  und  $600$  nm. Dieser Prozess kehrte sich allerdings nach längerer Messung bei  $-0.1$  V um und war erst ab einer Spannung von etwa  $+1.05$  V stabil. Nach Abbildung 2-72 wäre hier bereits das Endstadium der Oxidationskaskade zu erwarten. Trotzdem war beim Anlegen eines Potentials von etwa  $+1.35$  V eine weitere Veränderung zu sehen. Diese machte sich sowohl durch die Intensitätsabnahme der vorhandenen Banden als auch durch die Zunahme des Rauschens im Bereich von  $\lambda = 700-900$  nm bemerkbar. Die Notwendigkeit höherer Spannungen im Vergleich zu den CV-Messungen lässt sich möglicherweise durch dynamische (Diffusions-)Prozesse an der Elektrode bzw. eine Überspannung erklären.

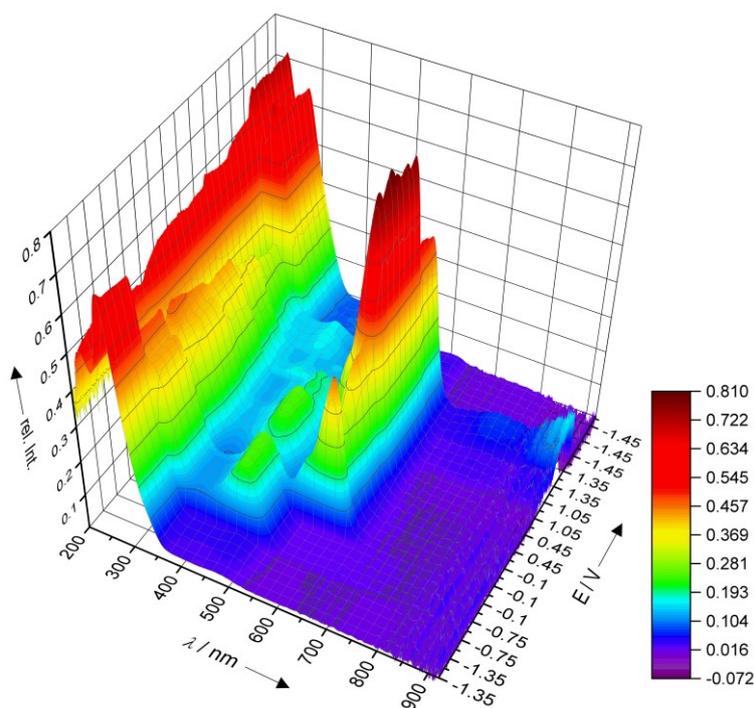


Abbildung 2-73: Verlauf der spektroelektrochemischen Messung von hdmegb in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $c = 1.86 \cdot 10^{-4}$  M).

Die detaillierte Betrachtung der einzelnen UV/Vis-Spektren bei Spannungen, welche die neutrale ( $-1.35$  V), die dikationische ( $-0.75$  V) und die tetrakationische Spezies ( $+1.05$  V) begünstigen, bestätigt die bisherigen Annahmen der UV/Vis-Experimente. Genau wie bei der chemischen Oxidation mittels  $\text{Fc}(\text{PF}_6)$  (siehe Abbildung 2-71) zeigt sich auch hier mit steigender Ladungen eine starke bathochrome Verschiebung der energieärmsten elektronischen Anregung (siehe Abbildung 2-74). Während die Bande für hdmegb bei  $\lambda = 270$  nm liegt, zeigt das Absorptionsspektrum von  $\text{hdmegb}^{2+}$  eine Bande bei  $\lambda = 472$  nm. Im Falle des Tetrakations ist eine

<sup>xxxii</sup> Durch die Anzahl der pro Spannung gemessenen Spektren (60 bzw. 120 für  $-0.1$  V) und der Gesamtdauer von 7 min des Experiments (420 Spektren) lässt sich die zeitliche Abfolge bestimmen.

Bande bei  $\lambda = 604$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda = 553$  nm zu sehen. Die bathochrome Verschiebung bei höherer Ladung wird auch durch die ebenfalls in Abbildung 2-74 dargestellten TDDFT-Spektren bestätigt. Diese zeigen mit berechneten Banden bei  $\lambda = 309$  (für hdmegb), 526 (hdmegb<sup>2+</sup>) und 548 nm (für hdmegb<sup>4+</sup>) zufriedenstellende qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Die Visualisierung der an den entsprechenden Übergängen beteiligten Orbitale zeigt, dass diese im Allgemeinen aus  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen der Benzolorbitale bestehen (siehe Abbildung 2-74, unten). Durch die Oxidation zum Dikation werden zwei Elektronen aus dem HOMO ( $\Psi_3$ ) entfernt, wodurch die Quasientartung der beiden  $\pi$ -Orbitale mit einer Knotenfläche ( $\Psi_2$  und  $\Psi_3$ ) aufgehoben wird. Der elektronische Übergang im Dikation erfolgt dann aus dem HOMO-1 ( $\Psi_1$ ) in eines dieser nun leeren Orbitale ( $\Psi_3$ ). Im Tetrakation sind sowohl  $\Psi_2$  als auch  $\Psi_3$  nicht besetzt, sodass elektronische Übergänge in beide Orbitale stattfinden können.

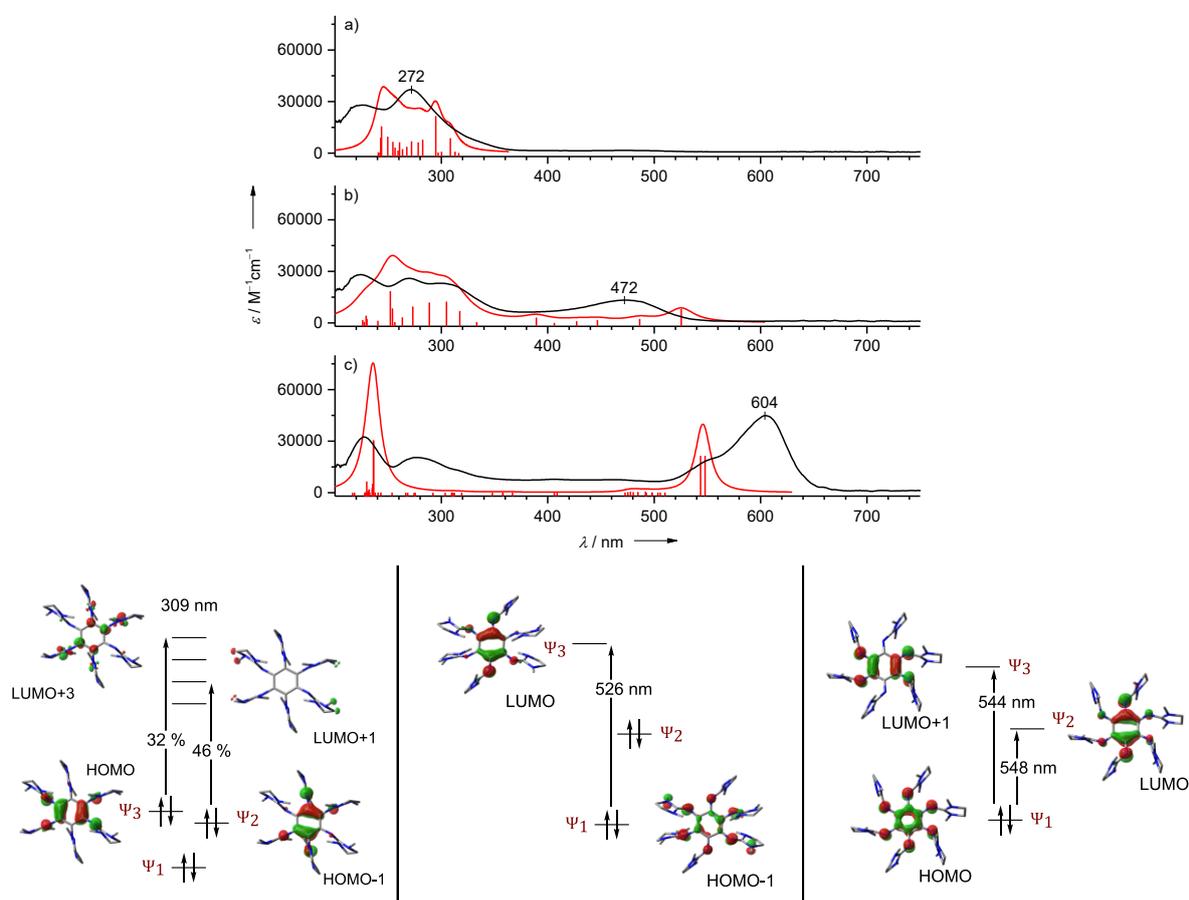


Abbildung 2-74: Oben: UV/Vis-Spektren von hdmegb ( $c = 1.86 \cdot 10^{-4}$  M, mit  $0.1$  M  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ ) beim Anlegen von a)  $-1.35$  V b)  $-0.75$  V und c)  $+1.05$  V, sowie die berechneten UV/Vis-Spektren (B3LYP/TZVP) der jeweiligen Oxidationsstufen. Unten: Visualisierung der an den entsprechenden Übergängen (0:  $\lambda = 309$  nm, 2+:  $\lambda = 526$  nm, 4+:  $\lambda = 544$  und  $548$  nm) maßgeblich (0: 32 bzw 46 %, 2+: 90 %, 4+: je 96 %) beteiligten Orbitale (isovalue = 0.05).

Beim Anlegen sehr hoher Spannungen (ab  $1.35$  V) wurde die Bande des Tetrakations bei  $\lambda = 604$  nm kleiner und zwei neue Banden erschienen bei  $\lambda = 407$  und  $771$  nm (siehe Abbildung 2-75). Diese beiden Banden wurden, aufgrund der bisherigen Indizien, wie dem Ein-Elektronen-Übergang bei  $E_{1/2} = +0.82$  V im CV und den möglicherweise paramagnetischen NMR-Signalen bei Zugabe eines Überschusses an Oxidationsmittel, dem bisher hypothetischen hdmegb<sup>5+</sup>

zugeordnet. Tatsächlich zeigt das berechnete Absorptionsspektrum von  $\text{hdmeqb}^{\bullet 5+}$  einige Banden im Bereich zwischen  $\lambda = 700$  und  $750$  nm, wovon die energieärmste bei  $\lambda = 743$  nm einer Kombination aus elektronischen Übergängen des SOMOs entspricht (Abbildung 2-75, rechts).

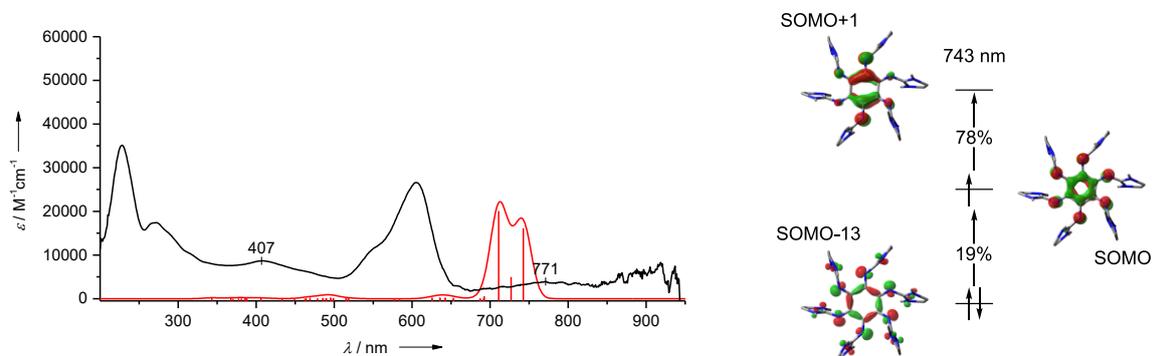


Abbildung 2-75: Links: UV/Vis-Spektrum von  $\text{hdmeqb}$  ( $c = 1.86 \cdot 10^{-4}$  M, mit  $0.1$  M  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ ) bei Anlegen von  $+1.35$  V (gegen SCE) sowie das berechnete (B3LYP/TZVP) UV/Vis-Spektrum von  $\text{hdmeqb}^{\bullet 5+}$ . Unten: Visualisierung der am berechneten Übergang bei  $\lambda = 743$  nm maßgeblich (78 bzw. 19 %) beteiligten Orbitale (isovalue = 0.05).

Zur weiteren Überprüfung, ob es sich bei der beobachteten Verbindung tatsächlich um das Radikalpentakation  $\text{hdmeqb}^{\bullet 5+}$  handelt, wurden ESR-Messungen durchgeführt. Hierzu wurde  $\text{hdmeqb}$  mit etwa acht Äquivalenten  $\text{NO}(\text{SbF}_6)$  versetzt. Wie Abbildung 2-76a zeigt, konnte in Acetonitril ein breites ESR-Signal bei Raumtemperatur beobachtet werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte dieses ESR-Signal (etwas schärfer) auch im Feststoff detektiert werden.

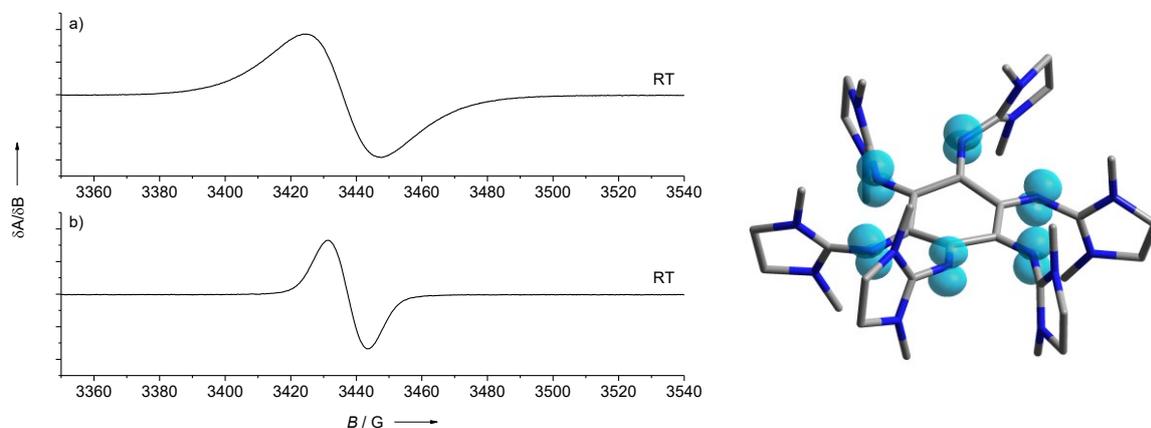
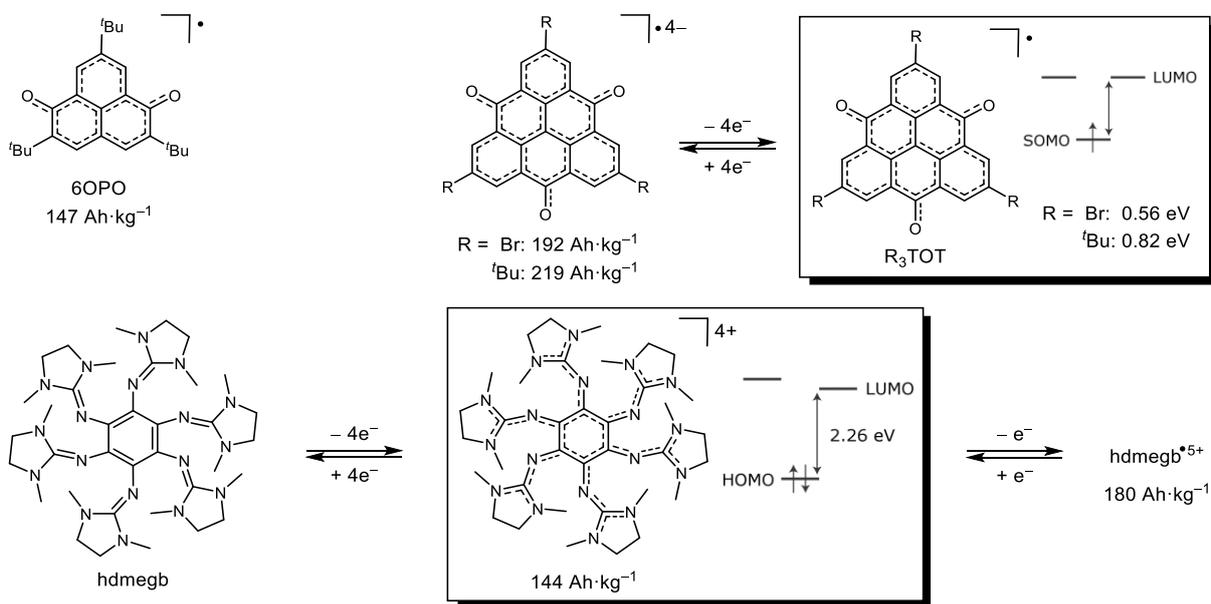


Abbildung 2-76: Links: ESR-Signal von  $\text{hdmeqb}^{\bullet 5+}$  a) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur mit  $g = 2.003$  ( $\nu = 9.635624$  GHz) und b) im Feststoff (ebenfalls bei RT) mit  $g = 2.004$  ( $\nu = 9.635589$  GHz). Rechts: berechnete (B3LYP/TZVP) Spindichte (isovalue = 0.004) für  $\text{hdmeqb}^{\bullet 5+}$ .

Die Berechnung der Spindichte von  $\text{hdmeqb}^{\bullet 5+}$  (siehe Abbildung 2-76b) zeigt, dass diese gleichmäßig über die Iminostickstoffatome der Guanidinoeinheiten verteilt ist. Dies könnte zusammen mit der Verzerrung des Moleküls erklären warum statt der zu erwartenden Hyperfeinkopplung nur ein breites ESR-Signals auftritt. Aufgrund der bisherigen Untersuchungsergebnisse kann die Existenz des Radikalpentakations  $\text{hdmeqb}^{\bullet 5+}$  als gesichert und  $\text{hdmeqb}$  somit als einer von wenigen organischen Fünf-Elektronendonoren angesehen werden.<sup>[371,372]</sup>

Durch seine hohe (theoretische) Ladungskapazität<sup>xxxii</sup> von  $144 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  (bei Berücksichtigung von vier Elektronen) oder sogar  $180 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  (für das Freisetzen von fünf Elektronen) ist hdmegb als mögliche Alternative zu Lithium-Ionen-Akkumulatoren (ca.  $150\text{-}170 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) interessant.<sup>[373]</sup> Im Vergleich zu anderen bekannten Molekülen mit hoher Ladungskapazität (Schema 2-21), wie etwa den radikalischen Elektronenakzeptoren 6-Oxophenalenoxyl (6OPO) oder den dreifachsubstituierten Trioxotriangulenen  $\text{Br}_3\text{TOT}$  bzw.  $(t\text{Bu})_3\text{TOT}$ , besitzt hdmegb (als Elektronendonator) einen entgegengesetzten Ladungsbereich.<sup>[374]</sup> Die Ähnlichkeit der Grenzorbitale von  $\text{hdmegb}^{4+}$  bzw.  $\text{hdmegb}^{5+}$  mit  $\text{R}_3\text{TOT}$  ist in Schema 2-21 gezeigt. Wie durch die Analyse der elektronischen Übergänge bereits gezeigt wurde, bestehen diese im Fall von  $\text{hdmegb}^{n+}$  aus  $\pi$ -Orbitalen des Benzols mit kleineren Beiträgen an den Guanidinogruppen.



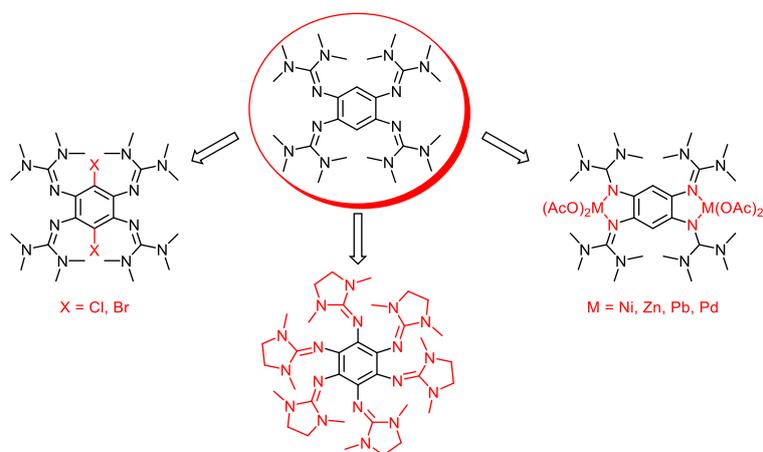
Schema 2-21: Vergleich der Ladungsbereiche (Elektronenakzeptor bzw. Elektronendonator) und der theoretischen Ladungskapazitäten von  $\text{R}_3\text{TOT}$  und hdmegb. Die relativen Orbitalenergien sind Abschätzungen aus DFT-Rechnungen (B3LYP-D3/TZVP für  $\text{hdmegb}^{4+}$ ; ROB3LYP/UB3LYP/6-31G(d,p)<sup>[373]</sup> für  $\text{R}_3\text{TOT}$ ).

Sowohl bei  $\text{hdmegb}^{5+}$  als auch bei den neutralen Radikalen  $\text{R}_3\text{TOT}$  sind diese Grenzorbitale nur von einem einzelnen Elektron besetzt, wodurch ein mehrstufiges Redoxverhalten begünstigt wird. Obwohl die relativen Orbitalenergien nur Abschätzungen aus DFT-Rechnungen darstellen, sollten Materialien basierend auf hdmegb größere Ausgangsspannungen liefern als  $\text{R}_3\text{TOT}$ -Materialien. Dies wiederum sollte zu geringeren Selbstentladungsraten und höheren Leistungen (bzw. geringeren Strömen) führen. Zusammen mit der Temperaturstabilität und der leichten Sublimierbarkeit machen all diese Faktoren hdmegb zu einem interessanten Material zur Ladungsspeicherung, dessen Anwendbarkeit als Akkumulator-Material weiter untersucht werden sollte.

<sup>xxxii</sup> Theoretische Ladungskapazität =  $\frac{z \cdot N_A}{M} [e \cdot g^{-1}] = \frac{z \cdot N_A \cdot e}{M \cdot 3.6} [\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}]$ .

# 3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Steuerung der Redoxaktivität guanidino-funktionalisierter Aromaten (GFA) untersucht. Diese Klasse starker Elektronendonoren wurde in der Arbeitsgruppe Himmel entwickelt und besteht aus aromatischen Verbindungen mit daran gebundenen Guanidinosubstituenten. Durch diesen modularen Aufbau lassen sich GFA sehr leicht modifizieren (siehe Schema 3-1). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Auswirkungen dieser Modifikationen auf das Redoxpotential von GFA mittels Cyclovoltammetrie (CV) und quantenchemischer Rechnungen im Detail analysiert.



Schema 3-1: Untersuchte Modifikationen von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb).<sup>[20]</sup>

Der Vergleich der durch CV-Messungen experimentell ermittelten Oxidationspotentiale in Lösung mit berechneten Gasphasen-Ionisierungsenergien zeigte eine direkte Konkurrenz intrinsischer und extrinsischer Effekte. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Systems zwar zur Erhöhung der intrinsischen Reduktionsstärke führt, aber gleichzeitig auch eine Abnahme der Solvatisierungsenergie bewirkt. Durch den Vergleich der berechneten Solvatisierungsenergien der untersuchten Elektronendonoren mit den Werten von Alkali- und Erdalkalimetallen konnte die Volumenabhängigkeit der Solvatisierungsenergie analysiert werden. Die weitere Untersuchung des extrinsischen Lösungseffekts mittels CV-Experimenten zeigte, dass die Änderung des Redoxpotentials von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) beim Austausch des Lösungsmittels sehr gering ist (im Bereich von 0.1 V). Diese Beobachtung konnte durch die Berechnung der Ionisierungsenergien in Lösung bestätigt werden, welche zeigen, dass der extrinsische Effekt ab einer Permittivität  $\epsilon_r > 8$  weitestgehend unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist.

Durch quantenchemische Rechnungen wurde eine lineare Beziehung zwischen dem extrinsischen Effekt, als Differenz der Ionisierungsenergie in der Gasphase und in Lösung  $I_1 - I_1(\text{Lösung})$ , sowie dem Volumen eines Moleküls ( $V^{-1/3}$ ) gefunden (siehe Abbildung 3-1).

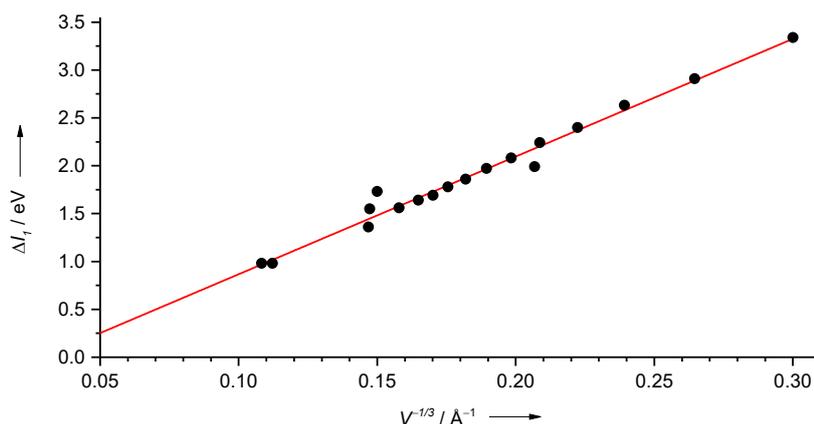


Abbildung 3-1: Lineare Regression von  $I_1 - I_1(\text{Lösung})$  gegen  $V^{-1/3}$  verschiedener Elektronendonoren zur Verdeutlichung der Beziehung zwischen Molekülvolumen und Solvatisierungsenergie.

Anhand von  $I_1$  und  $V$  erlauben die daraus abgeleiteten Gleichungen die Abschätzung des Oxidationspotentials eines Elektronendonors ohne explizite Berechnung von Lösungseffekten. Hierbei kann, unter der Voraussetzung eines nicht zu großen permanenten Dipolmoments, sowie einer relativ gleichmäßigen Ladungsverteilung in der oxidierten Spezies, die Gültigkeit der gefundenen Gleichungen auch für andere Moleküle angenommen werden. Umgekehrt kann bei Kenntnis des  $\Delta E_{1/2}^{AB}$  Werts zweier organischer Elektronendonoren A und B auch die Differenz  $\Delta I_1^{AB}$  der (adiabatischen) Gasphasen-Ionisierungsenergien abgeschätzt werden:

$$\Delta I_1^{AB} = \Delta E_{1/2}^{AB} \cdot e + C_1 \cdot \left( \frac{1}{\sqrt[3]{V_A}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_B}} \right) \quad \text{mit } C_1 = 12.29 \text{ eV} \cdot \text{Å}$$

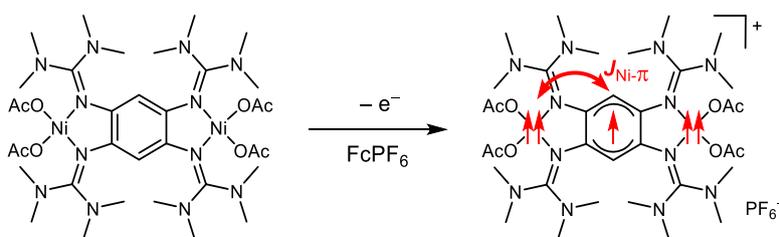
Durch Protonierung der stark basischen GFA-Verbindungen konnte eine drastische Verschiebung des Redoxpotentials zu positiveren Werten beobachtet werden. Diese lässt sich nicht allein durch die Zunahme der Gasphasen-Ionisierungsenergie erklären, da neutrale und geladene Spezies deutlich unterschiedliche Solvatisierungsenergien besitzen. Aus diesem Grund können Auswirkungen von Modifikationen, welche eine Änderungen der Ladung oder des Dipolmoments bewirken, nicht durch rein intrinsische Betrachtungen vorhergesagt werden.

Zur weiteren Untersuchung der Umgebungseinflüsse wurden Matrixisolationsexperimente durchgeführt. In diesen kann die Wechselwirkung mit der Umgebung reduziert werden, was die Untersuchung von Substanzen unter gasphasenähnlichen Bedingungen ermöglicht. Neben der prinzipiellen Anwendbarkeit der Matrixisolationstechnik für verschiedene organische Systeme, konnte zudem eine starke Rotverschiebung der elektronischen Übergänge der untersuchten Substanzen, bei zunehmender Wechselwirkung mit der Umgebung, beobachtet werden.

Zur Untersuchung des Einflusses von Metallkomplexierung auf das Redoxpotential des Zwei-Elektronendonors ttmg<sub>b</sub>, wurden verschiedene Metall(II)-acetat-Komplexe synthetisiert und mittels CV-Messungen untersucht. Mit steigender Lewis-Acidität des koordinierten Metallions

konnte hierbei ein ebenfalls steigender Trend der Redoxpotentiale beobachtet werden. Darüber hinaus zeigt der geringe Unterschied (etwa 0.3 V für ttmgb und  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]$ ) zwischen Gasphasen-Ionisierungsenergie  $\Delta I_1$  und der in Lösung gemessenen Differenz  $e \cdot \Delta E_{1/2}$  nur geringe extrinsische Effekte durch Solvatisierung. Trotz der relativ großen Volumenzunahme von rund 43 % durch die Koordination an ttmgb ( $V_0 = 696 \text{ \AA}^3$ ) scheinen hier intrinsische Effekte dominierend auf das Redoxpotential zu wirken.

Darüber hinaus konnte die, trotz ausgeprägtem Unterschied der Gasphasen-Ionisierungsenergien  $I_1$  und  $I_2$ , üblicherweise simultan ablaufende Abgabe zweier Elektronen von ttmgb, mittels Koordination von Nickel(II)- bzw. Palladium(II)-acetat in zwei separierte reversible Ein-Elektronen-Schritte aufgetrennt werden. Hierbei zeigen intensive Charge-Transfer-Banden mit sowohl Ligand-Ligand ( $\text{OAc} \rightarrow \text{ttmgb}^{+\bullet}$ ) als auch Metall-Ligand Anteilen, dass der Acetatligand offensichtlich eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung des radikal-kationischen Liganden spielt.



Schema 3-2: Ferromagnetische Kopplung zwischen  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion und dem radikalischen Liganden  $\text{ttmgb}^{+\bullet}$ .

Durch die Ein-Elektronen-Oxidation der neutralen Nickel(II)- bzw. Palladium(II)-acetat-Komplexe konnten monokationische, dinukleare Komplexe mit radikalischem GFA-Liganden dargestellt werden. Im Falle des Monoradikalkations  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]^{+\bullet}$  mit fünf ungepaarten Elektronen konnte durch SQUID-Messungen im Feststoff eine starke ferromagnetische Metall-Ligand-Kopplung von fast  $200 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (siehe Schema 3-2), welche zu einem Sextett-Grundzustand führt. Diese Messungen konnten durch quantenchemische Rechnungen am einzelnen Molekül und – im Gegensatz zum früher synthetisierten Kupfer(II)-acetat-Komplex  $[\text{ttmgb}\{\text{Cu}(\text{OAc})_2\}_2]^{+\bullet}$  – mittels paramagnetischer NMR-Experimente ergänzt werden.

Für die Untersuchungen der aromatischen Substitution an ttmgb wurde eine neue Syntheseroute für die bereits früher synthetisierte Verbindung 3,6-Diiodo-1,2,4,5-tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb2I) ausgearbeitet. Hierdurch konnten auch die beiden bisher nicht synthetisierten doppelt halogenierten Derivate ttmgb2Cl und ttmgb2Br dargestellt werden. Ähnlich wie die Koordination zeigt auch die Substitution am Aromaten nur geringe extrinsische Effekte auf das Redoxpotential. Aufgrund der geringen Volumendifferenz können hier Lösungseffekte vernachlässigt werden, wodurch intrinsischen Argumente zur Abschätzung der Potentialdifferenzen in Lösung ausreichen. Während der Untersuchung der koordinativen

Eigenschaften der beiden neuen Liganden konnten zusätzlich verschiedene Kupfer(I)-Komplexe hergestellt werden. Im Gegensatz zum früher synthetisierten Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$ , welcher durch Oxidation zu einem leitfähigen Polymer umgesetzt werden konnte,<sup>[26]</sup> führt die Oxidation des analogen  $[(\text{ttmgb}2\text{I})(\text{CuI})_2]$  zur Auflösung der koordinativen Bindung.

Mit der Einführung der maximal möglichen Anzahl an Guanidinogruppen, ist es in dieser Arbeit gelungen die erste stabile Hexakis(guanidino)benzol-Verbindung zu synthetisieren und zu charakterisieren. Trotz seines Stickstoffreichtums stellt Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-guanidino)benzol (hdmegb) eine thermisch stabile Verbindung dar, welche durch Sublimation aufgereinigt werden konnte. Der Elektronenreichtum des konjugierten  $\pi$ -Systems durch die insgesamt sechs Guanidinogruppen führt zu einem starken Elektronendonator, welcher in den CV-Untersuchungen ein reversibles mehrstufiges Redoxverhalten zeigt. Neben der Oxidation zum Dikation  $\text{hdmegb}^{2+}$  bei  $E_{1/2} = -0.96 \text{ V}$  konnten durch CV-Messungen auch die Oxidation zum Tetrakation  $\text{hdmegb}^{4+}$  bei  $E_{1/2} = -0.43 \text{ V}$  sowie die Weiteroxidation zu einem Radikalpentakation  $\text{hdmegb}^{\bullet 5+}$  bei  $E_{1/2} = +0.82 \text{ V}$  beobachtet werden (siehe Abbildung 3-2).

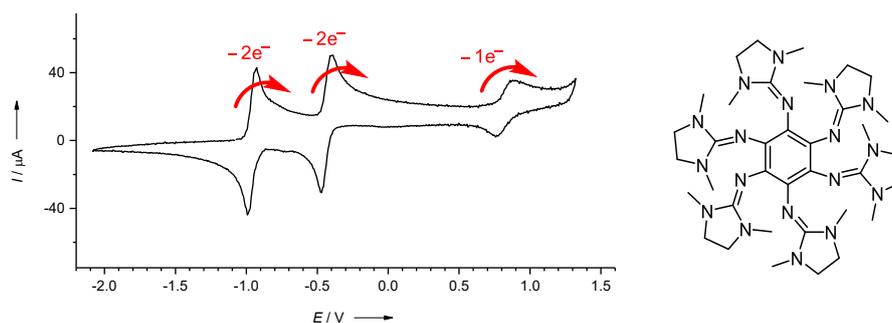


Abbildung 3-2: Links: CV-Kurve von hdmegb in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . SCE-Potentiale relativ zu  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  als Leitsalz. Rechts: Lewis-Struktur von neutralem hdmegb.

Hierbei erwies sich das  $E_{1/2}$ -Redoxpotential von  $-0.43 \text{ V}$  (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als Rekordwert für die Abgabe von vier Elektronen. Durch die spektroskopische Analyse aller vier (0, 2+, 4+, 5+) Redoxzustände konnten die elektronischen Eigenschaften von hdmegb detailliert untersucht werden. Sowohl für die neutrale Form als auch für das Di- und Tetrakation von hdmegb konnte darüber hinaus auch eine strukturelle Charakterisierung erfolgen. Aufgrund des dreistufigen Redoxverhaltens sowie der Koordinationsgeometrie des redoxaktiven, potentiell tris-bidentaten Liganden ist eine reichhaltige Koordinationschemie zu erwarten. In Bezug auf die Speicherung von vier Elektronen besitzt hdmegb eine zu Li-Ionen-Akkumulatoren vergleichbare theoretische Ladungskapazität von  $144 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Zudem ergänzt hdmegb als Elektronendonator die bisher etablierten Materialien zur Ladungsspeicherung durch seinen komplementären Ladungsbereich. Daher sollte in Zukunft, neben den koordinativen Eigenschaften, auch das Potential dieser Verbindung als Material zur Ladungsspeicherung weiter untersucht werden.

# 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Allgemeine Angaben

### 4.1.1 Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, nach Standard-Schlenktechnik unter inerter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Das verwendete Argon wurde durch einen beheizten Kupferkatalysator<sup>[375]</sup> von Sauerstoffspuren befreit und unter Verwendung von Molekularsieb (Porengröße 4 Å) und Phosphorpentoxid getrocknet. Besonders luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden in einer *MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G)* bzw. *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox gelagert und dort in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingewogen.

Die hier verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell von den jeweiligen Herstellerfirmen (Sigma-Aldrich Co. LLC., Strem Chemicals Inc., Acros Organics und abcr GmbH) erworben. Verwendete Chemikalien wurden, sofern notwendig, unter Argon gelagert und in der Regel ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die benutzten Lösungsmittel wurden über den üblichen Trockenmitteln destilliert oder aus einer *MBRAUN MB-SPS-800* Lösungsmitteltrockenanlage entnommen. Anschließend wurden sie durch drei bis vier Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert.<sup>[376]</sup> Deuterierte Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top bezogen und ebenfalls entgast sowie über Molekularsieb gelagert.

### 4.1.2 Analysemethoden

#### Elementaranalyse

Elementaranalysen zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts erfolgten durch die Mitarbeiter des Mikroanalytischen Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an einem *vario EL* und *vario MICRO cube* Gerät der Firma Elementar Analysensysteme GmbH.

#### Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit den Geräten *BRUKER Avance DPX 200* (Feldstärke: 4.7 Tesla), *BRUKER Avance II 400* (Feldstärke: 9.4 Tesla) bzw. *BRUKER Avance III 600* (Feldstärke: 14.1 Tesla) des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Die Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (295-298 K) durchgeführt. In <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Experimenten wurden die Signale der verwendeten Locksubstanzen als Sekundärreferenzen genutzt ( $\delta_{1H} = 7.26$  (CDCl<sub>3</sub>), 5.32 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 4.79 (D<sub>2</sub>O), 2.50 (d<sub>6</sub>-DMSO), 2.08

( $d_8$ -Toluol), 1.94 ( $CD_3CN$ ) und 1.73 ppm ( $d_8$ -THF)).<sup>[355,377]</sup> Alle  $^{13}C$ -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen erfolgte mit Hilfe von 2D-Korrelationsexperimenten ( $^1H$ - $^1H$  COSY,  $^1H$ - $^{13}C$  HMBC,  $^1H$ - $^{13}C$  HSQC) und DEPT-135-NMR-Spektren. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgte in ppm und die Angabe der Kopplungskonstante  $^nJ_{(AB)}$  in Hz, wobei  $n$  die Anzahl der Bindungen zwischen den beiden koppelnden Kernen  $A$  und  $B$  angibt. Die Multiplizitäten der einzelnen NMR-Signale wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multipllett) und Kombinationen davon abgekürzt.

### Schwingungsspektroskopie

IR-Messungen von pulverförmigen Substanzen wurden an einem *BioRad Merlin Excalibur FT 3000* FT-IR-Gerät durchgeführt. Die Proben wurden als CsI- bzw. KBr-Tabletten vermessen. Die Angabe der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  der Absorptionsbanden erfolgte in  $cm^{-1}$ . Die Einteilung der Signalstärken in vs = sehr stark ( $>0.9$ ), s = stark (0.7-0.9), m = mittelstark (0.2-0.7) und w = schwach ( $<0.2$ ) erfolgte relativ zur IR-Bande größter Intensität. Eventuelle Zuordnungen von Banden erfolgten auf Basis von Literaturdaten und/oder quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen.

### Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen (ESI, EI und FAB) wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an den Geräten *JEOL JMS-700 magnetic sector*, *BRUKER ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR* und *Finnigan LCQ quadrupole ion trap* durchgeführt. Als Matrix für die FAB-Spektren wurde 4-Nitrobenzylalkohol (NBA) bzw. o-Nitrophenyloctylether (NPOE) verwendet. Zudem wurden ESI-Spektren an einem *BRUKER MicroTOF-II* Gerät der Arbeitsgruppe von Prof. Krämer aufgenommen.

### UV/Vis-Spektren

UV/Vis-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem *VARIAN Cary 5000* UV/Vis-NIR-Spektrometer von verdünnten (ca.  $10^{-5}$  M)  $CH_2Cl_2$ - bzw.  $CH_3CN$ -Lösungen der entsprechenden Substanz in Quarzglasküvetten aufgenommen. Die Elektrospektroskopie-Messungen erfolgten in der Arbeitsgruppe von Prof. Comba mit Hilfe eines *J&M Tidas II* UV/Vis-Spektrometers und eines *660 D* Potentiostats/Galvanostats der Firma CH Instruments.

### Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Untersuchungen wurden an einem *EG&G Princeton 273* Apparat durchgeführt. Dabei diente eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) als Arbeits- und ein Platinblech als Gegenelektrode. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) verwendet. Die Cyclovoltammogramme wurden bei Raumtemperatur aufgenommen und extern gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion ( $Fc/Fc^+$ ) referenziert. Als Lösungsmittel ( $10^{-3}$  M) wurden

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. CH<sub>3</sub>CN verwendet, wobei nBu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>) (electrochemical grade ≥99.0 %, Fluka) als Leitsalz (0.1 M) diene.

### ESR-Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren (9.5 GHz) wurden an einem *BRUKER ESP 300 E* mit einem rechteckigen Resonator im TE<sub>102</sub> Modus durchgeführt. Dabei wurden die Proben, sofern nicht anders angegeben, in Lösung bzw. gefrorener Lösung (idealerweise glasartig) vermessen. Tieftemperatur-Messungen erfolgten im Bereich 110-150 K mittels eines Durchflusskryostaten mit einem Eurotherm (*B-VT-2000*) Temperaturregler bzw. im Tieftemperaturbereich unter 110 K mit Hilfe eines Oxford Instruments *ESR 900 continuous liquid helium flow Kryostaten* und eines *ITC 4* Temperaturreglers.

### Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen wurden an einem *Quantum Design MPMS-XL 5 (5 T)* SQUID-Magnetometer untersucht. Hierfür wurde sowohl die Temperatur- als auch die Feldabhängigkeit der molaren Suszeptibilität ( $\chi_m$ ) einer Substanz in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5 T gemessen. Um eine feldinduzierte Ausrichtung der Probe während der Messung zu verhindern, wurde die pulverförmige Probe in eine Gelatinekapsel eingepresst und in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt. Die Messdaten wurden um den diamagnetischen Beitrag der Gelatinekapsel und des Probenhalters korrigiert, sowie mit Hilfe der Pascal-Konstanten um den diamagnetischen Anteil der Probe selbst.<sup>[378]</sup> Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit Hilfe des Programms *JulX*.<sup>[379]</sup>

### GC/MS

Alle GC-MS-Messungen wurden mit Helium als Trägergas an einem *Agilent 6890 Series* Gaschromatographen mit einer HP-5MS-Säule (5 % Diphenylpolysiloxan und 95 % Dimethylpolysiloxan; Abmessungen: 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) und einem *Agilent 5973 Mass Selective Detector* durchgeführt.

### Matrixisolation

Die Matrixisolationsexperimente erfolgten an einer in Heidelberg in der Arbeitsgruppe Himmel selbst aufgebauten Matrixisolutionsanlage (siehe Kapitel 2.2.2), wobei zwei Öldiffusionspumpen mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen zur Vakuumerzeugung dienten. Die Abkühlung des Kupferblocks wurde mithilfe eines zweistufigen *Closed-Cycle-Helium-Kryostaten* (VeriCold Technologies GmbH), welcher mit einem Kompressor der Firma Leybold-Heraeus GmbH verbunden ist, erreicht. Matrizen wurden durch die gleichzeitige Kondensation von Argon (Air Liquide, 99.999 %) und der verdampften, organischen Verbindung (typischerweise etwa 30-50 µmol) auf eine der Rh-beschichteten Spiegelflächen erzeugt. Die Aufdampfdauer betrug für

Matrizen zur IR-Detektion etwa 20-40 min (1 min für NIR/Vis-Messungen). IR- und NIR/Vis-Messungen erfolgten mit einem *VERTEX 80v* der Firma Bruker Optics Corporation mit einer Auflösung von  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , wobei wahlweise eine Hg-Mitteldrucklampe für den fernen IR-Bereich, ein Siliziumcarbid-Globar für den mittleren IR-Bereich oder eine Halogenlampe für den sichtbaren und nahen IR-Bereich als Strahlenquelle verwendet wurde. Durch eine drehbare Scheibe zwischen der Matrixkammer und dem IR-Gerät kann je nach eingestelltem Spektralbereich entweder ein  $\text{CaF}_2$ -, CsI- oder Polyethylen-Fenster zur spektroskopischen Analyse der Matrizen verwendet werden. Zur Detektion stand sowohl eine Silizium-Diode ( $25000\text{-}9000 \text{ cm}^{-1}$ ), ein MCT-Detektor (*HgCdTe*,  $12000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ ), ein DTGS-Detektor (*deuteriertes Triglycinsulfat*,  $700\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch ein Bolometer ( $600\text{-}8 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Verfügung. Die Anregung der Matrizen zur Aufnahme von Raman- und Fluoreszenzspektren erfolgte über einen Argon-Ionen-Laser *Innova 90C-3* der Firma Coherent Corporation.

### Kristallstrukturanalyse

Zur Analyse von Kristallstrukturen wurden geeignete Kristalle direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschleife fixiert. Die Messungen erfolgten an einem *AXS Kappa CCD* Einkristalldiffraktometer der Firma NONIUS mittels monochromatischer  $\text{Mo-K}_\alpha$  Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) im  $\text{N}_2$ -Strom bei einer Temperatur von 100 K. Die gesammelten Daten wurden mit der Software *Denzo-SMN* von Nonius verarbeitet.<sup>[380]</sup> Alle Berechnungen wurden von Dr. Elisabeth Kaifer mit dem SHELXT-PLUS Softwarepaket durchgeführt. Strukturen wurden durch direkte Methoden mit Hilfe des SHELXS-97 Programms gelöst und mittels SHELXL-97 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.<sup>[381-383]</sup> Während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde die graphische Auswertung der Strukturdaten mit XPLAT durchgeführt.<sup>[384]</sup> In speziellen Fällen wurden Kristalle im Strukturanalytischen Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg von Prof. Dr. Wadepohl an einem Bruker AXS Smart 1000 CCD ( $\text{Mo-K}_\alpha$  Strahlung) bzw. einem *Agilent Technologies Supernova-E CCD* ( $\text{Cu-K}_\alpha$  bzw.  $\text{Mo-K}_\alpha$  Strahlung) Einkristalldiffraktometer vermessen. Zur endgültigen Auswertung und graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurden die Programme Mercury<sup>[385]</sup> vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)<sup>[386]</sup> und Ortep<sup>[387-389]</sup> eingesetzt. Dabei wurden alle thermischen Schwingungsellipsoide mit einem Wahrscheinlichkeitslevel von 50 % dargestellt. Auf die Anzeige von Wasserstoffatomen wurde, sofern diese nicht von Bedeutung waren, verzichtet. Die wichtigsten Messwerte (Kristallsystem, Gitterparameter, R Indizes, etc.) wurden in tabellarischer Form in Anhang D zusammengefasst. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim CCDC<sup>[386]</sup> unter der jeweiligen CCDC-Nr. abgerufen werden.

## Pulverdiffraktometrie

Pulverförmige Proben wurden in einer abgeschlossenen Glaskapillare mit einem *STOE Stadi P* Pulverdiffraktometer in Transmissionsgeometrie mittels Cu-K $\alpha$  Strahlung (Germanium-Monochromator,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) vermessen.

### 4.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung von Vielelektronenproblemen, wie in Übergangsmetall- und Hauptgruppenverbindungen ab der dritten Periode, hat sich, neben der Verwendung von *ab initio* Methoden<sup>xxxiii</sup> wie Hartree-Fock, die Dichtefunktionaltheorie (DFT) bewährt.<sup>[390-392]</sup> Diese gründet sich auf das Hohenberg-Kohn-Theorem, gemäß dem sich die Lösung der Schrödingergleichung einer von 3 N Koordinaten abhängigen Wellenfunktion auf ein dreidimensionales Problem der ortsabhängigen Elektronendichte  $\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z)$  reduziert. Hierbei ist die Gesamtenergie des Systems ein Funktional der Elektronendichte, welche nach der Bornschen-Wahrscheinlichkeitsinterpretation das Betragsquadrat der Wellenfunktion darstellt und mittels Röntgengbeugung auch experimentell zugänglich ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen, wurden mit dem Programm *Turbomole* (bis zur aktuellen Version 7.1) durchgeführt.<sup>[393-397]</sup> Hierbei wurde hauptsächlich das Hybrid-Funktional B3LYP verwendet,<sup>[269,398]</sup> welches auf ein von Becke entwickeltes 3-Parameter-Funktional<sup>[399]</sup> und ein von Lee, Yang und Paar entwickeltes Korrelationsfunktional (LYP)<sup>[270]</sup> zurückgeht. In einigen Rechnungen wurden auch die Funktionale BH-LYP<sup>[269,270,399]</sup> und TPSSh<sup>[400,401]</sup> verwendet. Als Basissatz wurden standardmäßig die Doppel- $\zeta$  und Tripel- $\zeta$  Basissätze def2-SV(P) bzw. def2-TZVP (abgekürzt als SV(P) und TZVP) benutzt.<sup>[402,403]</sup> Wo anwendbar, wurde die RI-Näherung<sup>[404-407]</sup> (*Resolution of the Identity*) für die Coulomb-Integrale mit geeigneten Hilfsbasissätzen<sup>[408,409]</sup> verwendet. Zusätzlich wurde für große Moleküle die multipolbeschleunigte (*Multipole Accelerated*) RI-Näherung (MARI-J) angewandt.<sup>[410]</sup> In fast allen Optimierungen bzw. single-point-Rechnungen wurden Dispersionseffekte durch das D3-Modell von Grimme berücksichtigt.<sup>[366,367]</sup> Zur Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten wurde das *conductor-like screening model* (COSMO) benutzt.<sup>[411,412]</sup>

Als Ausgangspunkte für die Geometrieoptimierungen wurden vorhandene Kristallstrukturen oder mit *Gauss View*<sup>[413]</sup> generierte Strukturen verwendet. Die Strukturen wurden mit *Turbomole* unter Verwendung des B3LYP-Funktional und des SV(P)- oder gleich des TZVP-Basissatzes optimiert und das Ergebnis mit *ChemCraft*<sup>[414]</sup> auf mögliche Punktgruppensymmetrie untersucht. Für alle DFT-Rechnungen wurden entweder analytische Frequenzrechnungen auf dem

<sup>xxxiii</sup> Nur auf Naturkonstanten und grundlegenden Postulaten der Quantenmechanik beruhende parameterlose Methoden (*lat.: von Anfang an*).

entsprechenden Niveau oder, sofern nur das Vorliegen einer Minimumstruktur untersucht werden sollte, eine numerische *Lowest Eigenvalue Search* (LES) durchgeführt.<sup>[368-370]</sup> Falls negative Frequenzen auftraten, wurde die Struktur entlang der Mode der negativsten Frequenz mit Hilfe des *Turbomole*-Moduls *screwer* ausgelenkt. Ausgehend von diesen neuen Koordinaten wurde die Struktur erneut optimiert und einer weiteren Frequenzanalyse unterworfen. Zur Simulation und Interpretation von UV/Vis-Spektren wurden vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken mit Hilfe zeitabhängiger TDDFT-Rechnungen auf B3LYP/TZVP-Niveau berechnet.<sup>[415-417]</sup> Dabei wurden in der Regel die 50 niedrigsten Anregungen jeder irreduziblen Darstellung benutzt.

## 4.2 Synthesevorschriften

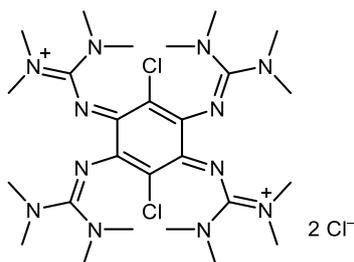
Die Charakterisierung von Substanzen, die bereits vor dem Zustandekommen dieser Arbeit literaturbekannt waren, erfolgte weitestgehend mittels Elementaranalyse und NMR- bzw. IR-Spektroskopie. Diese Daten sind zusätzlich zur bereits bekannten (oder während dieser Arbeit optimierten) Synthesebeschreibung angegeben. Weitere analytische Daten können den jeweils angegebenen Referenzen entnommen werden.

Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und aufgereinigte Produkte.

### Inhalt des Kapitels:

4.2.1	Synthese von $(\text{ttmgb}2\text{Cl})\text{Cl}_2$ .....	126
4.2.2	Synthese von $\text{ttmgb}2\text{Cl}$ .....	127
4.2.3	Synthese von $(\text{ttmgb}2\text{Br})\text{Br}_2$ .....	129
4.2.4	Synthese von $\text{ttmgb}2\text{Br}$ .....	130
4.2.5	Synthese von $(\text{ttmgb}2\text{I})(\text{I}_3)_2$ .....	132
4.2.6	Synthese von $\text{ttmgb}2\text{I}$ .....	133
4.2.7	Synthese von $[\text{ttmgb}2\text{X}(\text{CuX})_2]$ .....	135
4.2.8	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}_2]$ .....	136
4.2.9	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$ .....	137
4.2.10	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]\text{PF}_6$ .....	139
4.2.11	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]\text{SbF}_6$ .....	141
4.2.12	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2](\text{I}_3)_2$ .....	142
4.2.13	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Zn}(\text{OAc})_2\}_2]$ .....	143
4.2.14	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]$ .....	145
4.2.15	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]\text{PF}_6$ .....	147
4.2.16	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ .....	148
4.2.17	Synthese von $[\text{ttmgb}(\text{PdI}_2)_2]\text{I}_2$ .....	150
4.2.18	Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Pb}(\text{OAc})_2\}_2]$ .....	151
4.2.19	Synthese von 2,4,6-Trinitroanilin (Pikramid).....	153
4.2.20	Synthese von 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATB).....	154
4.2.21	Synthese von Hexaaminobenzol (HAB).....	155
4.2.22	Syntheseversuch von Hexakis(tetramethylguanidino)benzol (htmgb).....	156
4.2.23	Synthese von Hexakis(N,N'-dimethyl-N,N'-ethylenguanidino)benzol (hdmegeb).....	157

### 4.2.1 Synthese von (ttmgb2Cl)Cl<sub>2</sub>



Ansatz:

100.0 mg	188 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
106.0 mg	794 $\mu\text{mol}$	(4.2 Äq.)	<i>N</i> -Chlorsuccinimid (NCS)
5 ml			Chloroform

Durchführung:

Eine Lösung aus 100.0 mg ttmgb (188  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 106.0 mg NCS (794  $\mu\text{mol}$ ; 4.2 Äq.) in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Ausfällung des dunkelgrünen Niederschlags wurden 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben. Anschließend wurde filtriert, der Feststoff dreimal mit je 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten dunkelbraune Kristalle von (ttmgb2Cl)Cl<sub>2</sub> erhalten werden (96 mg, 143  $\mu\text{mol}$ , 76 %).

Elementaranalyse (C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>12</sub>, %):

ber.: C 46.57, H 7.22, N 25.07;

gef.: C 46.27, H 7.15, N 25.23.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 600.13 MHz):

$\delta$  = 2.88 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 150.90 MHz):

$\delta$  = 167.07 (C<sub>guanidin</sub>), 151.39 (C<sub>ring-N</sub>), 108.39 (C<sub>ring-Cl</sub>), 40.74 (CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$  = 3006 (w), 2935 (w), 2794 (w), 1626 (m), 1606 (m), 1520 (vs), 1476 (m), 1429 (m), 1402 (s), 1307 (m), 1284 (m), 1263 (m), 1230 (m), 1179 (m), 1164 (m), 1052 (m), 1035 (m), 966 (w), 895 (w), 858 (m), 758 (m), 718 (w), 669 (w), 601 (w), 554 (w), 501 (w) cm<sup>-1</sup>.

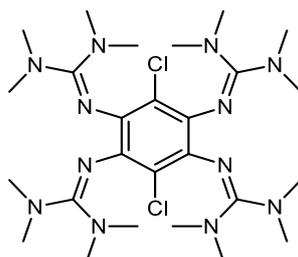
MS (ESI<sup>+</sup>):

$m/z$  (Frag., %) = 299.3 ([ttmgb2Cl]<sup>2+</sup>, 100), 598.2 ([ttmgb2Cl]<sup>+</sup>, 7).

UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN,  $c$  = 1.45 · 10<sup>-5</sup> M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ , L · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>) = 217 (4.46 · 10<sup>4</sup>), 291.5 (1.78 · 10<sup>4</sup>), 418.5 (2.88 · 10<sup>4</sup>), 597.5 (827) nm.

### 4.2.2 Synthese von ttmgb2Cl



Ansatz:

100.0 mg	188 $\mu$ mol	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
106.0 mg	794 $\mu$ mol	(4.2 Äq.)	<i>N</i> -Chlorsuccinimid (NCS)
5 ml			Chloroform
0.1 ml	2.1 mmol	(11 Äq.)	Hydrazinhydrat (d = 1.031 g/ml)
5 ml			Dimethylformamid

Durchführung:

Eine Lösung aus 100.0 mg ttmgb (188  $\mu$ mol; 1 Äq.) und 106.0 mg NCS (794  $\mu$ mol; 4.2 Äq.) in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Ausfällung des dunkelgrünen Niederschlags wurden 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben. Anschließend wurde filtriert, der Feststoff dreimal mit je 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, im Vakuum getrocknet und in 5 ml DMF gelöst. Nach der Zugabe von 0.1 ml  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und der entstandene gelbe Feststoff mit 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen. Nach dem Lösen des Rohprodukts in 2.5 ml  $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$  (10 %) und Zugabe von 3 ml  $\text{NaOH}_{(\text{entgast, aq.})}$  (25 %) wurde viermal mit je 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Produkt als hellgelbes Pulver erhalten werden (80 mg, 133  $\mu$ mol, 71 %). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten farblose Kristalle von ttmgb2Cl erhalten werden.

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

ber.: C 52.08, H 8.07, N 28.03;

gef.: C 51.91, H 7.73, N 27.92.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600.13 MHz):

$\delta = 2.67$  (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 150.90 MHz):

$\delta = 159.63$  ( $\text{C}_{\text{guanidin}}$ ), 135.67 ( $\text{C}_{\text{arom-N}}$ ), 117.71 ( $\text{C}_{\text{arom-Cl}}$ ), 39.25 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2997$  (m), 2918 (s), 2889 (m), 2804 (m), 1590 (vs), 1498 (m), 1475 (m), 1452 (m), 1429 (m), 1423 (m), 1409 (m), 1404 (m), 1370 (s), 1317 (w), 1260 (w), 1238 (m), 1207 (m), 1137 (m), 1110 (w), 1068 (w), 1046 (m), 1018 (m), 957 (m), 925 (w), 912 (m), 835 (m), 781 (w), 758 (w), 728 (m), 702 (w), 668 (w), 644 (m), 559 (w), 550 (w), 464 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (HR-ESI<sup>+</sup>):

$m/z$  (Frag., %) = 300.18298 ([ttmgb2Cl+2H]<sup>2+</sup>, 18), 599.35878 ([ttmgb2Cl+H]<sup>+</sup>, 100).

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 2.08 \cdot 10^{-5}$  M):

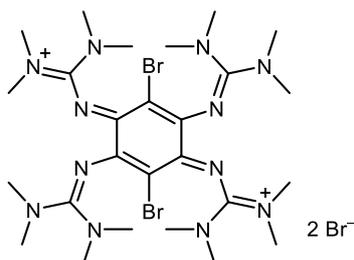
$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 259 ( $3.47 \cdot 10^4$ ), 333 ( $1.33 \cdot 10^4$ ) nm.

CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

$E_{\text{red},1} = -0.60$  V,  $E_{\text{ox},1} = -0.44$  V,  $E_{1/2} = -0.52$  V ( $2e^-$ );

$E_{\text{red},2} = +0.76$  V,  $E_{\text{ox},2} = +0.89$  V,  $E_{1/2} = +0.83$  V ( $1e^-$ ).

### 4.2.3 Synthese von (ttmgb2Br)Br<sub>2</sub>



Ansatz:

100.0 mg	188 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
141.0 mg	792 $\mu\text{mol}$	(4.2 Äq.)	<i>N</i> -Bromsuccinimid (NBS)
5 ml			Chloroform

Durchführung:

Eine Lösung aus 100.0 mg ttmgb (188  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 141.0 mg NBS (792  $\mu\text{mol}$ ; 4.2 Äq.) in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Ausfällung des dunkelgrünen Niederschlags wurden 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben. Anschließend wurde filtriert, der Feststoff dreimal mit je 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten dunkelgrüne Kristalle von (ttmgb2Br)Br<sub>2</sub> erhalten werden (145 mg, 171  $\mu\text{mol}$ , 91 %).

Elementaranalyse ( $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{N}_{12}$ , %):

ber.: C 36.81, H 5.70, N 19.81;  
gef.: C 37.48, H 5.63, N 19.73.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600.13 MHz):

$\delta = 2.88$  (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 150.90 MHz):

$\delta = 166.57$  ( $\text{C}_{\text{guanidin}}$ ), 152.75 ( $\text{C}_{\text{ring-N}}$ ), 99.87 ( $\text{C}_{\text{ring-Br}}$ ), 40.84 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3004$  (w), 2928 (w), 2796 (w), 1719 (w), 1624 (m), 1594 (m), 1513 (vs), 1473 (m), 1426 (m), 1402 (s), 1369 (m), 1304 (m), 1284 (m), 1258 (m), 1231 (m), 1177 (m), 1165 (m), 1064 (w), 1047 (m), 962 (w), 895 (w), 834 (w), 804 (w), 772 (w), 752 (m), 718 (w), 650 (w), 595 (w), 573 (w), 546 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

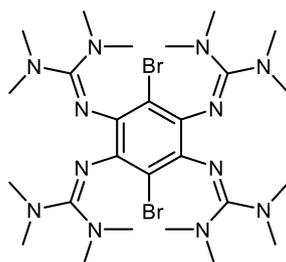
MS (HR-ESI<sup>+</sup>):

$m/z$  (Frag., %) = 344.12330 ([ttmgb2Br]<sup>2+</sup>, 100), 688.24712 ([ttmgb2Br]<sup>+</sup>, 26).

UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.85 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 219.5 ( $6.43 \cdot 10^4$ ), 294 ( $1.36 \cdot 10^4$ ), 417 ( $2.73 \cdot 10^4$ ), 593.5 (898) nm.

#### 4.2.4 Synthese von ttmgb2Br



Ansatz:

100.0 mg	188 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
141.0 mg	792 $\mu\text{mol}$	(4.2 Äq.)	<i>N</i> -Bromsuccinimid (NBS)
5 ml			Chloroform
0.1 ml	2.1 mmol	(11 Äq.)	Hydrazinhydrat ( $d = 1.031 \text{ g/ml}$ )
5 ml			Dimethylformamid

Durchführung:

Eine Lösung aus 100.0 mg ttmgb (188  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 141.0 mg NBS (792  $\mu\text{mol}$ ; 4.2 Äq.) in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Ausfällung des dunkelgrünen Niederschlags wurden 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben. Anschließend wurde filtriert, der Feststoff dreimal mit je 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, im Vakuum getrocknet und in 5 ml DMF gelöst. Nach der Zugabe von 0.1 ml  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und der entstandene gelbe Feststoff mit 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen. Nach dem Lösen des Rohprodukts in 2.5 ml  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  (10 %) und Zugabe von 3 ml  $\text{NaOH}_{(\text{entgast, aq.})}$  (25 %) wurde viermal mit je 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Produkt als gelbes Pulver erhalten werden (114 mg, 166  $\mu\text{mol}$ , 88 %). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten gelbe Kristalle von ttmgb2Br erhalten werden.

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

ber.: C 45.35, H 7.03, N 24.41;

gef.: C 45.21, H 7.10, N 24.61.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600.13 MHz):

$\delta = 2.67$  (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 150.90 MHz):

$\delta = 159.26$  ( $\text{C}_{\text{guanidin}}$ ), 136.92 ( $\text{C}_{\text{arom-N}}$ ), 112.53 ( $\text{C}_{\text{arom-Br}}$ ), 39.36 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2996$  (w), 2918 (m), 2888 (m), 2804 (w), 1588 (vs), 1497 (m), 1474 (m), 1453 (m), 1428 (m), 1422 (m), 1409 (m), 1368 (s), 1317 (w), 1259 (w), 1236 (m), 1198 (m), 1137 (s), 1108 (w), 1067 (m), 1044 (m), 1016 (m), 954 (m), 924 (w), 911 (m), 817 (m), 781 (w), 757 (m), 726 (w), 692 (w), 665 (w), 622 (m), 565 (w), 544 (w), 453 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (HR-ESI<sup>+</sup>):

$m/z$  (Frag., %) = 345.13091 ([ttmgb2Br+2H]<sup>2+</sup>, 17), 689.25434 ([ttmgb2Br+H]<sup>+</sup>, 100).

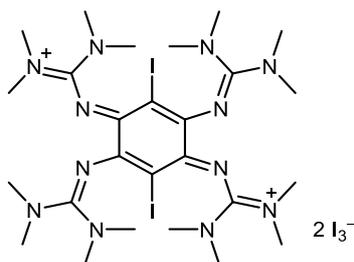
UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 1.51 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 255 ( $3.60 \cdot 10^4$ ), 337 ( $1.10 \cdot 10^4$ ) nm.

CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

$E_{\text{red},1} = -0.60$  V,  $E_{\text{ox},1} = -0.43$  V,  $E_{1/2} = -0.52$  V ( $2e^-$ );

$E_{\text{red},2} = +0.81$  V,  $E_{\text{ox},2} = +0.94$  V,  $E_{1/2} = +0.88$  V ( $1e^-$ ).

4.2.5 Synthese von (ttmgb2I)(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ansatz:

100.0 mg	188 $\mu$ mol	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
178.0 mg	791 $\mu$ mol	(4.2 Äq.)	<i>N</i> -Iodsuccinimid (NIS)
144.0 mg	567 $\mu$ mol	(3 Äq.)	Iod
5 ml			Chloroform

Durchführung:

Eine Lösung aus 100.0 mg ttmgb (188  $\mu$ mol; 1 Äq.), 171.0 mg NIS (791  $\mu$ mol; 4.2 Äq.) und 144.0 mg Iod (567  $\mu$ mol, 3.0 Äq.) in 5 ml CHCl<sub>3</sub> wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Ausfällung des braunen Niederschlags wurden 3 ml Et<sub>2</sub>O zugegeben. Anschließend wurde filtriert, der Feststoff dreimal mit je 3 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus DMF konnten dunkelgrüne Kristalle<sup>[25]</sup> von (ttmgb2I)(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhalten werden (178 mg, 115  $\mu$ mol, 61 %).

Elementaranalyse (C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>I<sub>8</sub>N<sub>12</sub>, %):

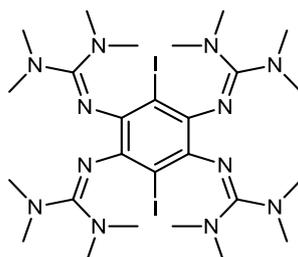
ber.: C 20.23, H 3.13, N 10.89;

gef.: C 20.52, H 3.13, N 11.00.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 200.13 MHz):

$\delta$  = 2.88 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

### 4.2.6 Synthese von ttmgb2I



#### Ansatz:

100.0 mg	188 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
171.0 mg	791 $\mu\text{mol}$	(4.2 Äq.)	<i>N</i> -Iodsuccinimid (NIS)
144.0 mg	567 $\mu\text{mol}$	(3 Äq.)	Iod
5 ml			Chloroform
0.1 ml	2.1 mmol	(11 Äq.)	Hydrazinhydrat ( $d = 1.031 \text{ g/ml}$ )
5 ml			Dimethylformamid

#### Durchführung:

Eine Lösung aus 100.0 mg ttmgb (188  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.), 171.0 mg NIS (791  $\mu\text{mol}$ ; 4.2 Äq.) und 144.0 mg Iod (567  $\mu\text{mol}$ , 3.0 Äq.) in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Ausfällung des braunen Niederschlags wurden 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben. Anschließend wurde filtriert, der Feststoff dreimal mit je 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, im Vakuum getrocknet und in 5 ml DMF gelöst. Nach der Zugabe von 0.2 ml  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und der entstandene gelbe Feststoff mit 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen. Nach dem Lösen des Rohprodukts in 2.5 ml  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  (10 %) und Zugabe von 3 ml  $\text{NaOH}_{(\text{entgast, aq.})}$  (25 %) wurde viermal mit je 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Produkt als gelbes Pulver erhalten werden (112 mg, 143  $\mu\text{mol}$ , 76 %). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten farblose Kristalle<sup>[175]</sup> von ttmgb2I erhalten werden.

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

ber.: C 39.91, H 6.18, N 21.48;

gef.: C 39.76, H 6.11, N 20.27.

#### $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600.13 MHz):

$\delta = 2.67$  (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 150.90 MHz):

$\delta = 39.60$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

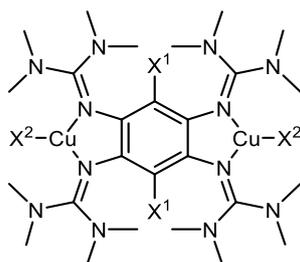
IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3003$  (w), 2917 (m), 2888 (w), 2804 (w), 1585 (vs), 1497 (m), 1473 (m), 1455 (m), 1426 (m), 1407 (m), 1366 (m), 1234 (m), 1190 (m), 1135 (m), 1066 (w), 1043 (m), 1016 (m), 949 (w), 923 (w), 910 (m), 809 (m), 780 (w), 756 (w), 723 (w), 687 (w), 664 (w), 610 (w), 556 (w), 538 (w), 503 (w), 476 (w), 458 (w), 446 (w), 435 (w), 420 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ):

$$E_{\text{red},1} = -0.61 \text{ V}, \quad E_{\text{ox},1} = -0.46 \text{ V}, \quad E_{1/2} = -0.54 \text{ V} (2e^-);$$

$$E_{\text{red},2} = +0.85 \text{ V}, \quad E_{\text{ox},2} = +0.95 \text{ V}, \quad E_{1/2} = +0.90 \text{ V} (1e^-).$$

4.2.7 Synthese von  $[\text{ttmgb}2\text{X}(\text{CuX})_2]$ 

Ansatz:

55 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	3,6-Dihalogeno-1,2,4,5-tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
122 $\mu\text{mol}$	(2.2 Äq.)	Kupfer(I)-halogenid
8 ml		Dichlormethan

Durchführung:

Eine Lösung aus 55  $\mu\text{mol}$   $\text{ttmgbX}_2$  ( $\text{X}^1 = \text{Cl}$ : 33 mg,  $\text{Br}$ : 38 mg,  $\text{I}$ : 43 mg; 1 Äq.) und 122  $\mu\text{mol}$   $\text{CuX}$  ( $\text{X}^2 = \text{Cl}$ : 12 mg,  $\text{Br}$ : 18 mg,  $\text{I}$ : 23 mg; 2.2 Äq.) in 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, wurde der entstandenen gelbe bis leicht grünliche Feststoff zunächst mit kaltem  $\text{CH}_3\text{CN}$  und anschließend mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte das Produkt als gelbliches Pulver erhalten werden (19-42  $\mu\text{mol}$ , 35-76 %). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten farblose Kristalle von  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl})(\text{CuCl})_2]$ , braune Kristalle von  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl})(\text{CuI})_2]$ , gelbe Kristalle von  $[(\text{ttmgb}2\text{Br})(\text{CuI})_2]$  sowie ebenfalls gelbe Kristalle von  $[(\text{ttmgb}2\text{I})(\text{CuI})_2]$  erhalten werden.

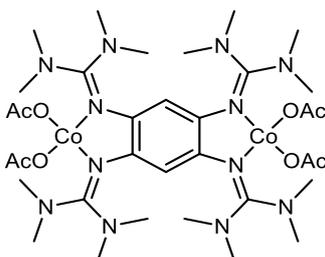
Elementaranalyse ( $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{X}_2\text{X}_2$ , %):

$[(\text{ttmgb}2\text{Br})(\text{CuCl})_2]$	$[(\text{ttmgb}2\text{Br})(\text{CuBr})_2]$	$[(\text{ttmgb}2\text{Br})(\text{CuI})_2]$
ber.: C 35.22, H 5.46, N 18.96;	ber.: C 32.01, H 4.96, N 17.23;	ber.: C 29.20, H 4.52, N 15.72;
gef.: C 33.81, H 5.41, N 18.19;	gef.: C 31.99, H 5.22, N 16.70;	gef.: C 29.66, H 4.82, N 16.15;
$[(\text{ttmgb}2\text{Cl})(\text{CuCl})_2]$		$[(\text{ttmgb}2\text{I})(\text{CuCl})_2]$
ber.: C 39.15, H 6.07, N 21.07;		ber.: C 26.84, H 4.16, N 14.45;
gef.: C 39.29, H 6.71, N 21.11;		gef.: C 27.04, H 4.12, N 14.52.

MS (HR-ESI<sup>+</sup>,  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl})(\text{CuCl})_2]$ ):

$m/z$  (Frag., %) = 299.1768  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl})_2]^{2+}$ , 51), 454.1987 (17), 482.2303 (7), 500.2411 (10), 554.2982  $[\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_{11}]^+$ , 66), 598.3473  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl})]^+$ , 66), 633.3174  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl}+\text{Cl})]^+$ , 100), 660.3359 (13), 698.2431  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl}+\text{CuCl})]^+$ , 6), 733.2132  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl}+\text{CuCl}_2)^+$ , 28), 768.1806  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl}+\text{CuCl}_3)^+$ , 36), 995.2317  $[(\text{ttmgb}2\text{Cl}+\text{Cu}_4\text{Cl}_6)^+$ , 6).

### 4.2.8 Synthese von [ttmgb{Co(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]



Ansatz:

50.0 mg	94 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
33.4 mg	189 $\mu\text{mol}$	(2 Äq.)	Cobalt(II)-acetat
15 ml			Acetonitril

Durchführung:<sup>[210]</sup>

Eine Lösung aus 50.0 mg ttmg (94  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 33.4 mg  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  (189  $\mu\text{mol}$ , 2 Äq.) in 12 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der graubraune Feststoff mit Toluol und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (67.5 mg, 76  $\mu\text{mol}$ , 81 %).

Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_8$ , %):

ber.: C 46.15, H 7.06, N 19.00;

gef.: C 46.48, H 7.39, N 18.96.

IR (Csi-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3449$  (w), 3001 (w), 2932 (w), 2802 (w), 1588 (s), 1559 (vs), 1529 (vs), 1482 (s), 1422 (s), 1400 (vs), 1332 (m), 1282 (w), 1234 (m), 1158 (m), 1138 (m), 1110 (w), 1066 (m), 1031 (m), 926 (w), 893 (m), 877 (w), 804 (m), 753 (w), 729 (m), 712 (m), 669 (m), 619 (w), 584 (w), 556 (w), 503 (m), 479 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

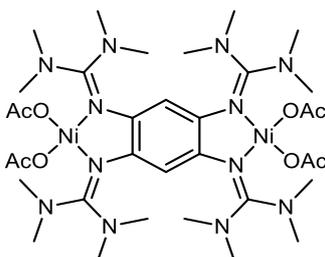
MS (FAB<sup>+</sup>):

$m/z$  (Frag., %) = 386.5 (28), 414.6 (16), 486.6 [ $[\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_{11}]^+$ , 46], 530.7 ([ttmg]<sup>+</sup>, 46), 588.7 ([ttmgCo-H]<sup>+</sup>, 12), 648.7 ([ttmgCo<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 10), 676.2 (14), 757.5 (17).

CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Vorschubgeschwindigkeit: 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ):

$E_{\text{red}} = -0.77, -0.59$  V;  $E_{\text{ox}} = -0.62, -0.42, -0.13, +0.05$  V.

### 4.2.9 Synthese von [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]



Ansatz:

100.0 mg	188 $\mu$ mol	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
93.8 mg	377 $\mu$ mol	(2 Äq.)	Nickel(II)-acetat Tetrahydrat
12 ml			Ethanol

Durchführung:

Eine Lösung aus 100.0 mg ttmgb (188  $\mu$ mol; 1 Äq.) und 93.8 mg Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (377  $\mu$ mol; 2 Äq.) in 12 ml EtOH wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der grüngelbe Feststoff mit *n*-Hexan und Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (162 mg, 183  $\mu$ mol, 97 %). Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten gelbgrüne Kristalle von [ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] erhalten werden.

Elementaranalyse (C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, %):

ber.: C 46.18, H 7.07, N 19.01;

gef.: C 46.54, H 7.13, N 18.76.

<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz):

$\delta$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 46.55 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO), 25.85 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 22.97 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 20.01 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 12.34 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm;

$\delta$  (CD<sub>3</sub>CN) = 46.10 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO), 27.73 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 25.85 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 22.54 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 19.65 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 12.14 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm;

$\delta$  (d<sub>8</sub>-Toluol, 295 K) = 47.32 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO), 25.53 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 24.11 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 22.42 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 18.80 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 12.15 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (d<sub>8</sub>-Toluol, 150.90 MHz, 275 K):

$\delta$  = 666.3 (CH<sub>arom</sub>), 379.7 (C<sub>guanidin</sub>), 227.8 (CH<sub>3</sub>COO), 17.5 (CH<sub>3</sub>), 1.9 (CH<sub>3</sub>), -23.3 (CH<sub>3</sub>), -44.2 (CH<sub>3</sub>), -131.7 (C<sub>arom</sub>-N), -598.2 (C<sub>carbonyl</sub>) ppm.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3448$  (m), 3006 (w), 2932 (w), 2898 (w), 2799 (w), 1560 (vs), 1522 (vs), 1492 (m), 1458 (s), 1420 (m), 1398 (vs), 1316 (m), 1283 (m), 1233 (m), 1188 (m), 1155 (m), 1108 (w), 1065 (w), 1028 (m), 939 (w), 919 (w), 898 (w), 866 (w), 806 (w), 739 (w), 708 (w), 673 (m), 622 (w), 503 (w), 475 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$m/z$  (Frag., %) = 324.33 ([ttmgbNi(OAc)H]<sup>2+</sup>, 22), 382.32 (100), 530.33 ([ttmgb]<sup>+</sup>, 10), 647.20 ([ttmgbNi(OAc)]<sup>+</sup>, 64), 822.91 ([ttmgbNi<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 71), 1707.95 ([([ttmgb)<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>(OAc)<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 8).

UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 2.06 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 226.5 ( $4.42 \cdot 10^4$ ), 301.5 ( $2.07 \cdot 10^4$ ), 373 ( $2.25 \cdot 10^4$ ) nm.

CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

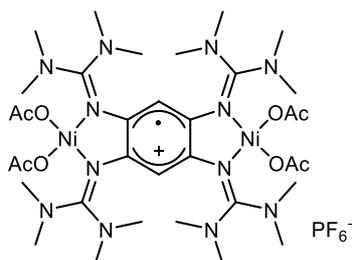
$E_{\text{red},1} = -0.59$  V,  $E_{\text{ox},1} = -0.45$  V,  $E_{1/2} = -0.52$  V (1e<sup>-</sup>);

$E_{\text{red},2} = -0.41$  V,  $E_{\text{ox},2} = -0.27$  V,  $E_{1/2} = -0.34$  V (1e<sup>-</sup>).

SQUID (TIP =  $64 \cdot 10^{-6}$  emu; 0.4 % paramagnetische Verunreinigung):

$J_{\text{Ni-Ni}} = +1$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2.14$ ,  $D_1 = D_2 = 10.15$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $E/D_1 = E/D_2 = 0.15$ .

### 4.2.10 Synthese von $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]\text{PF}_6$



Ansatz:

40.0 mg	45 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	$[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$
11.4 mg	45 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	Silberhexafluorophosphat
12 ml			Acetonitril

Durchführung:

Eine Lösung aus 40.0 mg  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  (45  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 11.4 mg  $\text{AgPF}_6$  (45  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) in 12 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der graue Niederschlag aus elementarem Silber durch Filtration von der dunkelgrünen Lösung abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der dunkelgrüne Feststoff mit Toluol und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (37 mg, 36  $\mu\text{mol}$ , 80 %). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten dunkelgrüne Kristalle von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]\text{PF}_6$  erhalten werden.

Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_8\text{P}$ , %):

ber.: C 39.67, H 6.07, N 16.33;

gef.: C 40.50, H 6.01, N 16.39.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600.13 MHz):

$\delta = 115.31$  (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{ring}}$ ), 54.85 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 50.52 (s, 48H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 150.90 MHz, 275 K):

$\delta = 286.3$  ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 26.8 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3449$  (w), 3021 (w), 2945 (w), 2872 (w), 2816 (w), 1590 (m), 1543 (m), 1513 (m), 1458 (m), 1421 (m), 1398 (s), 1318 (m), 1301 (m), 1267 (m), 1229 (w), 1164 (m), 1066 (w), 1032 (m), 941 (w), 907 (w), 843 (vs), 810 (w), 739 (w), 709 (w), 675 (w), 626 (w), 585 (w), 557 (m), 518 (w), 481 (w), 423 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN):

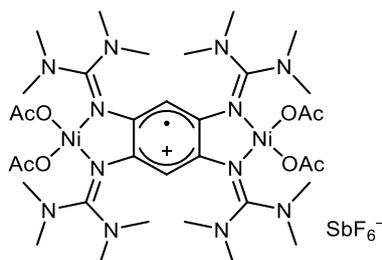
$m/z$  (Frag., %) = 255.75 (25), 265.51 ([ttmgb]<sup>2+</sup>, 28), 323.75 ([ttmgbNi(OAc)]<sup>2+</sup>, 25), 382.44 (60), 411.73 (55), 530.39 ([ttmgb]<sup>+</sup>, 79), 647.25 ([ttmgbNi(OAc)]<sup>+</sup>, 19), 706.15 ([ttmgbNi(OAc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 61), 868.89 ([ttmgbNi<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 20), 882.01 ([ttmgbNi<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100).

UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 6.32 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ , L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 234 (3.52·10<sup>4</sup>), 306 (2.05·10<sup>4</sup>), 448 (2.35·10<sup>4</sup>), 635 (1.23·10<sup>4</sup>) nm.

SQUID (kein TIP; keine paramagnetische Verunreinigung):

$J_{\text{Ni-Ni}} = +0.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{Ni-}\pi} = +186 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2.27$ ,  $g_{\text{L}} = 2.00$ ,  $D_1 = D_3 = 3.28 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_2 = 1.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $E/D_1 = 0.43$ ,  $E/D_2 = 1.01$ .

4.2.11 Synthese von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]\text{SbF}_6$ 

Ansatz:

40.0 mg	45 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	$[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$
15.5 mg	45 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	Silberhexafluoroantimonat
12 ml			Acetonitril

Durchführung:

Eine Lösung aus 40.0 mg  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  (45  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 15.5 mg  $\text{AgSbF}_6$  (45  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) in 12 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der graue Niederschlag aus elementarem Silber durch Filtration von der dunkelgrünen Lösung abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der dunkelgrüne Feststoff mit Toluol und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (48 mg, 43  $\mu\text{mol}$ , 95 %). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten dunkelgrüne Kristalle von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]\text{SbF}_6$  erhalten werden.

Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_8\text{Sb}$ , %):

ber.: C 36.46, H 5.58, N 15.01;

gef.: C 37.08, H 5.58, N 15.35.

IR (CsI-Pressling):

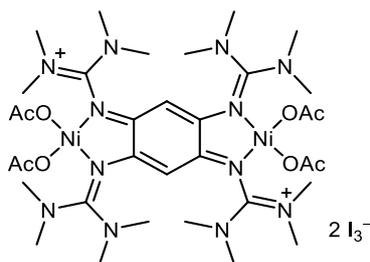
$\tilde{\nu} = 3463$  (w), 3019 (w), 2944 (w), 2870 (w), 2815 (w), 2796 (w), 1617 (m), 1590 (m), 1546 (m), 1513 (m), 1483 (m), 1457 (s), 1420 (m), 1398 (vs), 1318 (m), 1301 (m), 1266 (m), 1228 (m), 1164 (m), 1065 (w), 1032 (m), 941 (w), 907 (w), 892 (w), 831 (w), 810 (m), 739 (w), 677 (m), 659 (s), 625 (w), 585 (w), 555 (w), 519 (w), 504 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):

$m/z$  (Frag., %) = 255.28 (23), 323.78 ( $[\text{ttmgbNi}(\text{OAc})]^{2+}$ , 28), 382.31 (45), 411.57 (54), 530.40 ( $[\text{ttmgb}]^+$ , 85), 647.27 ( $[\text{ttmgbNi}(\text{OAc})]^+$ , 16), 706.15 ( $[\text{ttmgbNi}(\text{OAc})_2]^+$ , 65), 881.97 ( $[\text{ttmgbNi}_2(\text{OAc})_4]^+$ , 100).

UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 6.86 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 234 ( $3.80 \cdot 10^4$ ), 306 ( $2.25 \cdot 10^4$ ), 448 ( $2.48 \cdot 10^4$ ), 635 ( $1.31 \cdot 10^4$ ) nm.

4.2.12 Synthese von  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2](\text{I}_3)_2$ 

Ansatz:

40.0 mg	45 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	$[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$
11.4 mg	45 $\mu\text{mol}$	(3 Äq.)	Iod
12 ml			Acetonitril

Durchführung:

Eine Lösung aus 40.0 mg  $[\text{ttmgb}\{\text{Ni}(\text{OAc})_2\}_2]$  (45  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 11.4 mg  $\text{I}_2$  (45  $\mu\text{mol}$ ; 3 Äq.) in 12 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der braune Feststoff mit *n*-Hexan und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (71 mg, 43  $\mu\text{mol}$ , 96 %).

Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{I}_6\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_8$ , %):

ber.: C 24.81, H 3.80, N 10.21;

gef.: C 24.36, H 3.70, N 10.16.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3448$  (w), 3019 (w), 2964 (w), 2934 (w), 2807 (w), 1617 (vs), 1560 (m), 1529 (s), 1494 (s), 1457 (s), 1400 (vs), 1306 (vs), 1225 (m), 1170 (m), 1139 (w), 1106 (w), 1063 (m), 1028 (m), 942 (w), 897 (w), 798 (w), 745 (w), 685 (m), 622 (w), 586 (w), 506 (w), 420 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

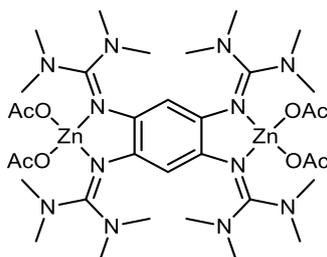
MS (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):

$m/z$  (Frag., %) = 215.98 (40), 265.51 ( $[\text{ttmgb}]^{2+}$ , 100), 328.28 (23), 346.15 ( $[\text{ttmgbNi}(\text{OAc})_2-\text{CH}_3]^{2+}$ , 20), 553.09 ( $[\text{ttmgbNi}(\text{OAc})_2]^{2+}$ , 76), 530.3 ( $[\text{ttmgb}]^+$ , 39), 706.05 ( $[\text{ttmgbNi}(\text{OAc})_2]^+$ , 4).

UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 2.83 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 213 ( $1.54 \cdot 10^4$ ), 291 ( $2.18 \cdot 10^4$ ), 363 ( $1.10 \cdot 10^4$ ), 430 ( $6.58 \cdot 10^3$ ) nm.

### 4.2.13 Synthese von [ttmgb{Zn(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]



Ansatz:

60.0 mg	113 $\mu$ mol	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
41.5 mg	226 $\mu$ mol	(2 Äq.)	Zink(II)-acetat
12 ml			Ethanol

Durchführung:

Eine Lösung aus 60.0 mg ttmgb (113  $\mu$ mol; 1 Äq.) und 41.5 mg Zn(OAc)<sub>2</sub> (226  $\mu$ mol; 2 Äq.) in 12 ml EtOH wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der beigefarbene Feststoff mit Toluol und Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (95 mg, 106  $\mu$ mol, 94 %). Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten hellgelbe Kristalle von [ttmgb{Zn(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] erhalten werden.

Elementaranalyse (C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>, %):

ber.: C 45.49, H 6.96, N 18.72;

gef.: C 45.74, H 7.05, N 19.02.

<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz):

$\delta$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 5.58 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 2.82 (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO) ppm;

$\delta$  (CD<sub>3</sub>CN) = 5.67 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 2.81 (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.90 MHz):

$\delta$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 176.89 (CH<sub>3</sub>COO), 164.12 (C<sub>guanidin</sub>), 135.01 (C<sub>arom-N</sub>), 109.45 (CH<sub>arom</sub>), 40.42 (CH<sub>3</sub>), 39.35 (CH<sub>3</sub>), 23.31 (C<sub>carbonyl</sub>) ppm;

$\delta$  (CD<sub>3</sub>CN) = 176.72 (CH<sub>3</sub>COO), 164.65 (C<sub>guanidin</sub>), 135.72 (C<sub>arom-N</sub>), 110.37 (CH<sub>arom</sub>), 40.62 (CH<sub>3</sub>), 39.53 (CH<sub>3</sub>), 23.38 (C<sub>carbonyl</sub>) ppm.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$  = 3452 (m), 3002 (w), 2940 (m), 2896 (m), 2801 (w), 1636 (s), 1619 (s), 1537 (vs), 1489 (vs), 1472 (s), 1422 (vs), 1393 (vs), 1368 (s), 1331 (m), 1318 (s), 1282 (m), 1237 (m), 1182 (s), 1157 (vs), 1104 (w), 1064 (m), 1030 (vs), 961 (w), 926 (w), 914 (w), 895 (m), 861 (m), 815 (m), 804 (m), 730 (m), 715 (w), 675 (w), 639 (w), 615 (w), 581 (w), 532 (w), 502 (w), 439 (w), 428 (w) cm<sup>-1</sup>.

MS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$m/z$  (Frag., %) = 327.28 ([ttmgbZn(OAc)H]<sup>2+</sup>, 11), 389.53 (37), 653.51 ([ttmgbZn(OAc)]<sup>+</sup>, 100),  
835.03 ([ttmgbZn<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 64), 1368.93 ([[(ttmgb)<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, ≤ 5), 1550.76  
([[(ttmgb)<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(OAc)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, ≤ 5), 1732.69 ([[(ttmgb)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>(OAc)<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 22).

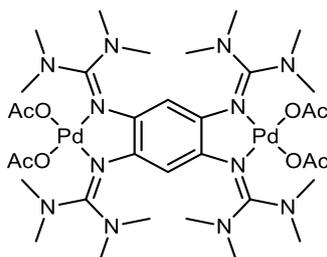
UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 2.14 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ , L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 214 (3.89·10<sup>4</sup>), 286 (2.37·10<sup>4</sup>), 328.5 (2.41·10<sup>4</sup>), 366 (1.66·10<sup>4</sup>) nm.

CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{\text{red}} = -0.61$  V,  $E_{\text{ox}} = -0.22$  V.

### 4.2.14 Synthese von [ttmgb{Pd(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>



Ansatz:

60.0 mg	113 $\mu$ mol	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
50.8 mg	226 $\mu$ mol	(2 Äq.)	Palladium(II)-acetat
16 ml			Acetonitril

Durchführung:

Eine Lösung aus 60.0 mg ttmgb (113  $\mu$ mol; 1 Äq.) und 50.8 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (226  $\mu$ mol; 2 Äq.) in 16 ml CH<sub>3</sub>CN wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der dunkelrote Feststoff mit Toluol und Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (95 mg, 97  $\mu$ mol, 86 %). Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten dunkelrote Kristalle von [ttmgb{Pd(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> erhalten werden.

Elementaranalyse (C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub>, %):

ber.: C 41.68, H 6.38, N 17.16;

gef.: C 40.71, H 6.48, N 16.55.

<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz):

$\delta$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 4.95 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 2.95 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO) ppm;

$\delta$  (CD<sub>3</sub>CN) = 5.01 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 2.88 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.90 MHz):

$\delta$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 177.22 (CH<sub>3</sub>COO), 165.69 (C<sub>guanidin</sub>), 139.62 (C<sub>arom-N</sub>), 103.09 (CH<sub>arom</sub>), 40.63 (CH<sub>3</sub>), 39.97 (CH<sub>3</sub>), 23.15 (C<sub>carbonyl</sub>) ppm;

$\delta$  (CD<sub>3</sub>CN) = 176.87 (CH<sub>3</sub>COO), 166.24 (C<sub>guanidin</sub>), 140.04 (C<sub>arom-N</sub>), 103.66 (CH<sub>arom</sub>), 40.91 (CH<sub>3</sub>), 40.11 (CH<sub>3</sub>), 23.50 (C<sub>carbonyl</sub>) ppm.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$  = 3448 (m), 3005 (w), 2929 (w), 2794 (w), 1616 (m), 1575 (vs), 1517 (s), 1491 (s), 1466 (m), 1420 (m), 1395 (vs), 1327 (m), 1295 (m), 1252 (m), 1231 (m), 1187 (m), 1159 (m), 1106 (w), 1062 (w), 1033 (m), 975 (w), 918 (w), 894 (m), 842 (w), 817 (w), 707 (w), 684 (m), 644 (w), 622 (w), 503 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (FAB<sup>+</sup>):

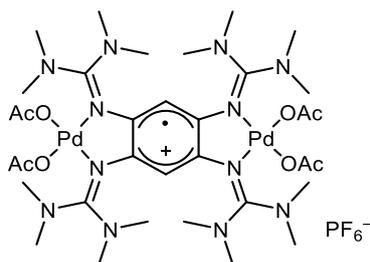
$m/z$  (Frag., %) = 327.2 (20), 343.2 (42), 386.5 (43), 391.1 (73), 427.3 (27), 460.1 (41), 486.3 ([C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>N<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 53), 530.4 ([ttmgb]<sup>+</sup>, 52), 547.2 (10), 613.1 (11), 635.3 ([ttmgbPd-H]<sup>+</sup>, 35), 695.2 ([ttmgbPd(OAc)]<sup>+</sup>, 15), 801.1 ([ttmgbPd<sub>2</sub>(OAc)]<sup>+</sup>, 16), 921.1 ([ttmgbPd<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 8), 1030.1 ([ttmgbPd<sub>3</sub>(OAc)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5).

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 2.03 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 225.5 ( $5.82 \cdot 10^4$ ), 319 ( $1.69 \cdot 10^4$ ), 397 ( $1.31 \cdot 10^4$ ), 524 ( $2.81 \cdot 10^3$ ) nm.

CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :	$E_{\text{red},1} = -0.49 \text{ V},$	$E_{\text{ox},1} = -0.36 \text{ V},$	$E_{1/2} = -0.43 \text{ V (1e}^{-}\text{);}$
	$E_{\text{red},2} = -0.25 \text{ V},$	$E_{\text{ox},2} = -0.14 \text{ V},$	$E_{1/2} = -0.20 \text{ V (1e}^{-}\text{);}$
CH <sub>3</sub> CN:	$E_{\text{red},1} = -0.47 \text{ V},$	$E_{\text{ox},1} = -0.38 \text{ V},$	$E_{1/2} = -0.43 \text{ V (1e}^{-}\text{);}$
	$E_{\text{red},2} = -0.26 \text{ V},$	$E_{\text{ox},2} = -0.17 \text{ V},$	$E_{1/2} = -0.22 \text{ V (1e}^{-}\text{).}$

4.2.15 Synthese von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]\text{PF}_6$ 

Ansatz:

50.0 mg	51 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	$[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]$
16.9 mg	51 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	Ferroceniumhexafluorophosphat
10 ml			Acetonitril

Durchführung:

Eine Lösung aus 50.0 mg  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]$  (51  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 16.9 mg  $\text{FcPF}_6$  (51  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) in 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der dunkelgrüne Feststoff mit Toluol und THF gewaschen und im Vakuum getrocknet (46 mg, 41  $\mu\text{mol}$ , 80 %).

Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{O}_8\text{PPd}_2$ , %):

ber.: C 36.31, H 5.56, N 14.94;

gef.: C 35.44, H 5.12, N 14.82.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3449$  (m), 2932 (w), 1617 (m), 1577 (m), 1560 (m), 1518 (m), 1481 (m), 1399 (vs), 1314 (m), 1292 (m), 1232 (m), 1161 (m), 1107 (w), 1064 (w), 1036 (m), 893 (w), 843 (vs), 687 (m), 639 (w), 623 (w), 558 (m), 503 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

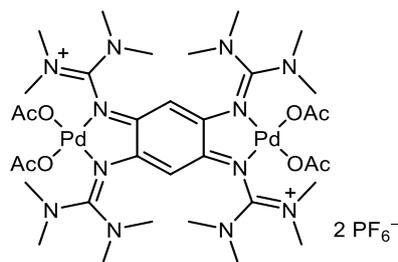
UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 1.88 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 222.5 ( $7.50 \cdot 10^4$ ), 401 ( $1.22 \cdot 10^4$ ), 449.5 ( $9.59 \cdot 10^3$ ), 638.5 ( $5.95 \cdot 10^3$ ), 707.5 ( $7.88 \cdot 10^3$ ) nm.

ESR:

$g$  (RT,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) = 2.001 ( $\nu = 9.637393$  GHz)

$g$  (35 K,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) = 2.003 ( $\nu = 9.635067$  GHz).

4.2.16 Synthese von  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ 

## Ansatz:

Variante A:	50.0 mg	51 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	$[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]$
	33.8 mg	102 $\mu\text{mol}$	(2 Äq.)	Ferroceniumhexafluorophosphat
	10 ml			Dichlormethan
Variante B:	30.0 mg	37 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	$\text{ttmgb}(\text{PF}_6)_2$
	16.7 mg	74 $\mu\text{mol}$	(2 Äq.)	Palladium(II)-acetat
	10 ml			Acetonitril

## Durchführung:

Variante A: Eine Lösung aus 50.0 mg  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]$  (51  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 33.8 mg  $\text{FcPF}_6$  (102  $\mu\text{mol}$ ; 2 Äq.) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{xxxiv}}$  wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der pinkfarbene Feststoff mit Toluol und THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt in 4 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach erneutem Waschen mit Toluol und THF konnte das Produkt als pinkfarbendes Pulver erhalten werden (43 mg, 34  $\mu\text{mol}$ , 67 %).

Variante B: Eine Lösung aus 30.0 mg  $\text{ttmgb}(\text{PF}_6)_2$  (37  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 16.7 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (74  $\mu\text{mol}$ ; 2 Äq.) in 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}^{\text{xxxv}}$  wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der pinkfarbene Feststoff mit Toluol und THF gewaschen und im Vakuum getrocknet (41 mg, 32  $\mu\text{mol}$ , 86 %).

Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}_2$ , %):

ber.: C 32.16, H 4.92, N 13.24;

gef.: C 31.93, H 4.88, N 13.59.

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 399.89 MHz):

$\delta = 4.70$  (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 3.21 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 3.13 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.77 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ) ppm.

<sup>xxxiv</sup> In  $\text{CH}_3\text{CN}$  hält die Reaktion auf der Stufe des Monokations an (siehe Synthese 4.2.15).

<sup>xxxv</sup> Bei Verwendung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird eine braune Lösung ohne das gewünschte Produkt erhalten.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.56 MHz):

$\delta = 42.97$  ( $\text{CH}_3$ ),  $41.49$  ( $\text{CH}_3$ ),  $21.95$  ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376.27 MHz)

$\delta = 72.87$  (d,  $\text{PF}_6$ ,  $^1J_{(\text{FP})} = 706.52$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 161.88 MHz)

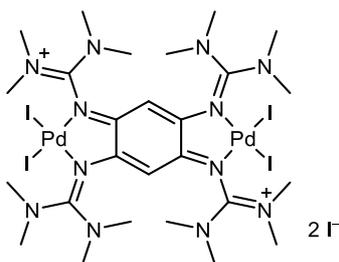
$\delta = 144.63$  (quint,  $\text{PF}_6$ ,  $^1J_{(\text{PF})} = 706.48$ ) ppm.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 470$  (w),  $503$  (w),  $558$  (s),  $591$  (w),  $621$  (w),  $691$  (m),  $740$  (w),  $840$  (vs),  $1039$  (w),  $1064$  (w),  $1170$  (m),  $1262$  (m),  $1309$  (m),  $1401$  (m),  $1481$  (m),  $1513$  (m),  $1617$  (m),  $2934$  (w),  $3469$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 2.08 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) =  $223.5$  ( $6.15 \cdot 10^4$ ),  $269.5$  ( $2.66 \cdot 10^4$ ),  $395$  ( $9.39 \cdot 10^3$ ),  $452$  ( $1.16 \cdot 10^4$ ),  $509$  ( $1.27 \cdot 10^4$ ),  $539$  ( $1.25 \cdot 10^4$ ),  $683.5$  ( $5.09 \cdot 10^3$ ) nm.

4.2.17 Synthese von  $[\text{ttmgb}(\text{PdI}_2)_2]\text{I}_2$ 

Ansatz:

70.0 mg	71 $\mu\text{mol}$	(1 Äq.)	$[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]$
54.0 mg	213 $\mu\text{mol}$	(3 Äq.)	Iod
8.5 ml			Acetonitril

Durchführung:

Eine Lösung aus 70.0 mg  $[\text{ttmgb}\{\text{Pd}(\text{OAc})_2\}_2]$  (71  $\mu\text{mol}$ ; 1 Äq.) und 54.0 mg  $\text{I}_2$  (213  $\mu\text{mol}$ ; 3 Äq.) in 8.5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der dunkelrot bis violette Feststoff mit Toluol und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  konnten dunkelrote Kristalle von  $[\text{ttmgb}(\text{PdI}_2)_2]\text{I}_2$  erhalten werden (72 mg, 48  $\mu\text{mol}$ , 68 %).

Elementaranalyse ( $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{I}_6\text{N}_{12}\text{Pd}_2$ , %):

ber.: C 20.75, H 3.35, N 11.17;  
gef.: C 21.71, H 3.62, N 10.60.

IR (Csi-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3448$  (w), 3010 (w), 2961 (w), 2927 (w), 2870 (w), 2796 (w), 1633 (s), 1524 (s), 1492 (s), 1465 (m), 1399 (vs), 1307 (vs), 1224 (m), 1168 (m), 1061 (m), 1025 (m), 890 (w), 789 (w), 733 (w), 692 (w), 641 (w), 592 (w), 555 (w), 504 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS:

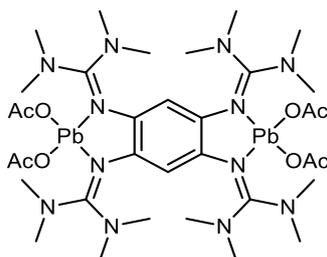
$m/z$  (ESI<sup>+</sup>; Frag., %) = 265.37 ( $[\text{ttmgb}]^{2+}$ , 100), 399.32 ( $[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{PdI}_2]^{2+}$ , 11), 445.01 ( $[\text{ttmgbPdI}_2]^{2+}$ , 20), 530.31 ( $[\text{ttmgb}]^+$ , 12), 625.12 ( $[\text{ttmgbPd}_2\text{I}_4]^{2+}$ , 11), 798.06 ( $[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{PdI}_2]^+$ , 42), 889.92 ( $[\text{ttmgbPdI}_2]^+$ , 19), 1161.68 ( $[\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{Pd}_2\text{I}_4]^+$ , 15), 1251.60 ( $[\text{ttmgbPd}_2\text{I}_4]^+$ , 16).

$m/z$  (ESI<sup>-</sup>; Frag., %) = 127.15 ( $\text{I}^-$ , 100), 863.18 (14).

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 2.05 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 210.5 ( $7.73 \cdot 10^4$ ), 247 ( $5.46 \cdot 10^4$ ), 287.5 ( $5.51 \cdot 10^4$ ), 357.5 ( $2.55 \cdot 10^4$ ), 487 ( $1.97 \cdot 10^4$ ) nm.

### 4.2.18 Synthese von [ttmgb{Pb(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>



Ansatz:

60.0 mg	113 $\mu$ mol	(1 Äq.)	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
85.8 mg	226 $\mu$ mol	(2 Äq.)	Blei(II)-acetat Trihydrat
12 ml			Ethanol

Durchführung:

Eine Lösung aus 60.0 mg ttmgb (113  $\mu$ mol; 1 Äq.) und 85.8 mg Pb(OAc)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (226  $\mu$ mol; 2 Äq.) in 12 ml EtOH wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Feststoff mit *n*-Hexan und Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet (122 mg, 103  $\mu$ mol, 91 %). Aus CH<sub>3</sub>CN konnten gelbe Kristalle von [ttmgb{Pb(OAc)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> erhalten werden.

Elementaranalyse (C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Pb<sub>2</sub>, %):

ber.: C 34.57, H 5.29, N 14.23;

gef.: C 34.56, H 5.31, N 14.20.

<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz):

$\delta$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 2.80 (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO) ppm;

$\delta$  (CD<sub>3</sub>CN) = 5.44 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 2.76 (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 12H, CH<sub>3</sub>COO) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.90 MHz):

$\delta$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 178.87 (CH<sub>3</sub>COO), 39.90 (CH<sub>3</sub>), 26.57 (C<sub>carbonyl</sub>) ppm;

$\delta$  (CD<sub>3</sub>CN) = 178.89 (CH<sub>3</sub>COO), 114.35 (CH<sub>arom</sub>), 40.03 (CH<sub>3</sub>), 26.63 (C<sub>carbonyl</sub>) ppm.

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$  = 3409 (m), 2994 (w), 2934 (w), 2886 (w), 2865 (w), 2799 (w), 1542 (vs), 1490 (s), 1470 (m), 1411 (vs), 1398 (vs), 1339 (m), 1285 (m), 1255 (m), 1234 (m), 1185 (m), 1155 (m), 1108 (w), 1063 (w), 1029 (m), 966 (w), 924 (w), 895 (m), 866 (m), 807 (m), 785 (m), 713 (m), 658 (m), 622 (m), 577 (m), 503 (w), 423 (w) cm<sup>-1</sup>.

MS (FAB<sup>+</sup>):

*m/z* (Frag., %) = 391.2 (23), 460.1 (12), 486.3 ([C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>N<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 22), 531.7 ([ttmgbH]<sup>+</sup>, 67), 797.3 ([ttmgbPb(OAc)]<sup>+</sup>, 32), 904.3 (7).

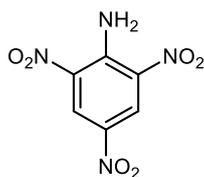
UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.52 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ):

$$\lambda_{\text{max}} (\epsilon, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 241 (7.68 \cdot 10^4), 326 (2.74 \cdot 10^4) \text{ nm.}$$

CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Vorschubgeschwindigkeit:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):

$$E_{\text{red}} = -0.75 \text{ V}; \quad E_{\text{ox}} = -0.37, +0.08 \text{ V.}$$

### 4.2.19 Synthese von 2,4,6-Trinitroanilin (Pikramid)



Ansatz:

2.0 g	14.5 mmol	(1 Äq.)	4-Nitroanilin
7.0 g	69.2 mmol	(4.8 Äq.)	Kaliumnitrat
30 ml			Schwefelsäure (96 %, aq.)

Durchführung:

Es wurden 2.0 g 4-Nitroanilin (14.5 mmol; 1 Äq.) in 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq.})}$  (96 %) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. In weiteren 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq.})}$  (96 %) wurden 7.0 g  $\text{KNO}_3$  (69.2 mmol; 4.8 Äq.) gelöst, diese Lösung ebenfalls abgekühlt, in einen Tropftrichter überführt und mit weiteren 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq.})}$  (96 %) nachgespült. Anschließend wurde die  $\text{KNO}_3$ -Lösung unter ständigem Rühren langsam zur eisgekühlten 4-Nitroanilin-Lösung zugetropft, wobei die Temperatur unter 5 °C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 1 h unter Eiskühlung weiter gerührt. Anschließend wurde die dickflüssige olivgrüne Lösung auf Eis geschüttet und filtriert. Der entstandene gelborangefarbene Feststoff wurde mit kaltem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet (1.58 g, 6.9 mmol, 48 %).

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

$\delta$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 9.37 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.96 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm;  
 $\delta$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 9.20 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.80 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm;  
 $\delta$  ( $\text{d}_6$ -DMSO) = 9.05 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.99 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150.90 MHz):

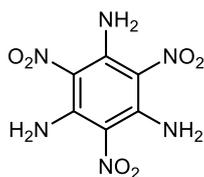
$\delta$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 144.78 (C- $\text{NH}_2$ ), 134.58 (C- $\text{NO}_2$ ), 134.42 (C- $\text{NO}_2$ ), 129.29 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ppm;  
 $\delta$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) = 145.43 (C- $\text{NH}_2$ ), 135.45 (C- $\text{NO}_2$ ), 134.64 (C- $\text{NO}_2$ ), 129.56 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ppm;  
 $\delta$  ( $\text{d}_6$ -DMSO) = 143.56 (C- $\text{NH}_2$ ), 134.27 (C- $\text{NO}_2$ ), 132.60 (C- $\text{NO}_2$ ), 128.08 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ppm.

MS ( $\text{EI}^+$ ):

$m/z$  (Frag., %) = 39 (2), 62 (4), 90 (8), 136 (3), 166 (2), 198 (4), 212 (1), 228 (TNA, 100).

DC (auf Kieselgel, 1:3 Essigsäureethylester/Petrolether):

$R_f$ -Wert = 0.55.

**4.2.20 Synthese von 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATB)**

Ansatz:

1.2 g	5.26 mmol	(1 Äq.)	2,4,6-Trinitroanilin (Pikramid)
6.4 g	31.68 mmol	(6 Äq.)	1,1,1-Trimethylhydraziniumiodid (TMHI)
6.3 g	116.62 mmol	(22.2 Äq.)	Natriummethanolat
50 ml			Dimethylsulfoxid

Durchführung:

Eine Lösung aus 1.2 g Pikramid (5.26 mmol; 1 Äq.), 6.4 g TMHI (31.68 mmol, 6 Äq.) und 6.3 mg NaOMe (116.62 mmol; 22.2 Äq.) in 50 ml DMSO wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die rotbraune Suspension langsam zu 250 ml  $\text{HNO}_3(\text{aq.})$  (0.5 M) zugegeben und bei 3-4 °C aufbewahrt. Nach 1-2 Tagen wurde die Lösung filtriert, der entstandene Feststoff mit kaltem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet (0.9 g, 3.49 mmol, 66 %).

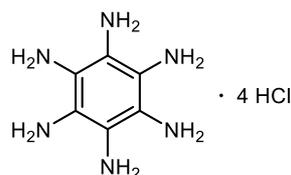
IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$  = 3327 (m), 3233 (m), 1606 (m), 1577 (m), 1457 (m), 1319 (m), 1223 (vs), 1173 (vs), 1031 (m), 917 (w), 880 (w), 784 (m), 721 (m), 699 (m), 555 (w), 506 (w), 447 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI<sup>+</sup>):

$m/z$  (Frag., %) = 28 (13), 44 (9), 52 (5), 67 (8), 91 (8), 104 (4), 119 (7), 147 (3), 165 (5), 182 (4), 224 (5), 228 (17), 241 (2), 258 (TATB, 100).

### 4.2.21 Synthese von Hexaaminobenzol (HAB)



Ansatz:

200 mg	0.78 mmol	(1 Äq.)	1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATB)
3.67 g	19.35 mmol	(25 Äq.)	Zinn(II)-chlorid
10 ml			Salzsäure (37 %, aq.)

Durchführung:

Eine Lösung aus 200 mg TATB (0.78 mmol; 1 Äq.) und 3.67 g  $\text{SnCl}_2$  (19.35 mmol; 25 Äq.) in 10 ml  $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$  (37 %) wurde für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der entstandene sandfarbene Feststoff wurde dreimal mit je 3 ml EtOH gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet (156 mg 'HAB · 4 HCl', 0.50 mmol, 64 %). Aus  $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$  (37 %) konnten farblose Kristalle von HAB · 4 HCl erhalten werden. Einige hellpink gefärbte Nadeln des Oxidationsprodukts  $(\text{HAB})\text{Cl}_2$  konnte nach längerer Zeit an Luft ebenfalls aus  $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$  (37 %) erhalten werden.

Elementaranalyse ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$ ; Aufarbeitung mit EtOH, %):

gef.: C 25.08, H 5.11, N 26.46;	$\frac{c}{N} = 0.95$	
ber. (Hexaamin · 4 HCl):	C 22.95, H 5.15, N 26.76;	$\frac{c}{N} = 0.86$
ber. (Hexa- + Pentaamin · 7 HCl):	C 25.00, H 5.24, N 26.72;	$\frac{c}{N} = 0.94$

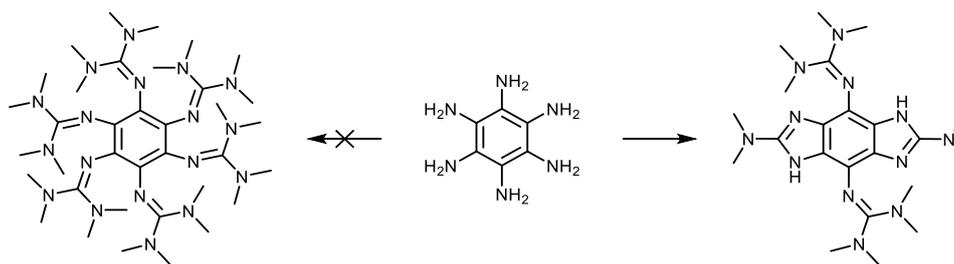
Elementaranalyse ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$ ; Aufarbeitung mit HCl, %):

gef.: C 13.31, H 3.06, N 14.22;	$\frac{c}{N} = 0.94$	
ber. (Hexa- + Pentaamin · 21 HCl):	C 13.26, H 4.08, N 14.17;	$\frac{c}{N} = 0.94$ .

IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3338$  (s, evtl. TATB), 3223 (s, evtl. TATB), 2892 (s), 2603 (m), 1676 (m), 1624 (vs), 1546 (s), 1484 (vs), 1230 (vs, evtl. TATB), 1179 (vs, evtl. TATB), 1110 (m), 1050 (m), 881 (w), 782 (m), 730 (m), 700 (m, evtl. TATB), 639 (m), 555 (m), 503 (m), 461 (m).  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.2.22 Syntheseversuch von Hexakis(tetramethylguanidino)benzol (htmgb)



Ansatz:

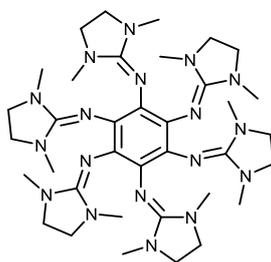
0.73 ml	6.08 mmol	(19.0 Äq.)	Tetramethylharnstoff (d = 0.968 g/ml)
2.7 ml	31.91 mmol	(99.7 Äq.)	Oxalylchlorid (d = 1.5 g/ml)
5 ml			Chloroform
100 mg	0.32 mmol	(1 Äq.)	Hexaaminobenzol Tetrahydrochlorid ('HAB · 4 HCl')
~1.04 g	6.08 mmol	(19.0 Äq.)	Chlor- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylformamidiniumchlorid
0.9 ml	6.48 mmol	(20.3 Äq.)	Triethylamin (d = 0.729 g/ml)
10 ml			Acetonitril

Durchführung:

Zu einer Lösung aus 0.73 ml (707 mg, 6.08 mmol, 19.0 Äq.) Tetramethylharnstoff in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden langsam 2.7 ml (4.05 g, 31.91 mmol, 99.7 Äq.) Oxalylchlorid zugetropft. Die farblose bis leicht gelbliche Reaktionsmischung wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt und das beigefarbene Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid fünfmal mit je 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen.

Nach erneutem Trocknen im Vakuum wurde das Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid (~1.04 g, 6.08 mmol, 19.0 Äq.) in 10 ml kaltem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und zu 100 mg (0.32 mmol, 1 Äq.) 'HAB · 4 HCl' zugegeben. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurden langsam 0.9 ml (656 mg, 6.48 mmol, 20.3 Äq.) Triethylamin zugetropft, wodurch sich die hellbraune Suspension etwas dunkler färbte. Nach dem Rühren der Reaktionsmischung für 2 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Reaktionsprodukt in 2.5 ml  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  (10 %) gelöst und mit 3 ml  $\text{NaOH}_{(\text{entgast, aq.})}$  (25 %) alkalisiert. Nach viermaliger Extraktion mit je 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , wurden alle organischen Phasen vereinigt, die orangerote Lösung über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Massenspektrometrische Untersuchungen des rotbraunen zähflüssigen Rückstands zeigten, dass dieser aus diversen Reaktionsprodukten besteht, aus welchem kein sauberes Produkt isoliert werden konnte. Aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  konnten allerdings dunkelorange Kristalle des doppelten Ringschlussproduktes „Bis(tetramethylguanidino)benzobisimidazol“ (btmgb) erhalten werden.

### 4.2.23 Synthese von Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)-benzol (hdmeqb)



Ansatz:

0.61 ml	5.65 mmol	(13.2 Äq.)	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (d = 1.058 g/ml)
2.4 ml	28.4 mmol	(66.0 Äq.)	Oxalylchlorid (d = 1.5 g/ml)
5 ml			Chloroform

135 mg	0.43 mmol	(1 Äq.)	Hexaaminobenzol Tetrahydrochlorid ('HAB · 4 HCl')
~956 mg	5.65 mmol	(13.2 Äq.)	2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid
1.2 ml	8.65 mmol	(20.1 Äq.)	Triethylamin (d = 0.729 g/ml)
15 ml			Acetonitril

Durchführung:

Zu einer Lösung aus 0.61 ml (645 mg, 5.65 mmol, 13.2 Äq.) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon in 5 ml CHCl<sub>3</sub> wurden langsam 2.4 ml (3.6 g, 28.4 mmol, 66.0 Äq.) Oxalylchlorid zugetropft. Die farblose bis leicht gelbliche Reaktionsmischung wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gelbliche 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid fünfmal mit je 3 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen.

Nach erneutem Trocken im Vakuum wurde das 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (~956 mg, 5.66 mmol, 13.2 Äq.) in 15 ml kaltem CH<sub>3</sub>CN gelöst und zu 135 mg (0.43 mmol, 1 Äq.) 'HAB · 4 HCl' zugegeben. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurden langsam 1.2 ml (875 mg, 8.65 mmol, 20.1 Äq.) Triethylamin zugetropft, wodurch sich die hellbraune Suspension etwas dunkler färbte. Nach dem Rühren der Reaktionsmischung für 2 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Reaktionsprodukt in 4 ml H<sub>2</sub>O<sub>(entgast)</sub> gelöst und mit 5 ml NaOH<sub>(entgast, aq.)</sub> (25 %) alkalisiert. Nach achtmaliger Extraktion mit je 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wurden alle organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel ohne vorherige Trocknung im Vakuum entfernt. Dabei sollte über Nacht auch überschüssiges 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon entfernt werden. Anschließend wurde der dunkelbraune zähflüssige Rückstand erneut in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 5 ml HCl-Lösung (2.0 M) in Et<sub>2</sub>O versetzt. Nach 48 h wurde die farblose Lösung filtriert, der hellbraune Feststoff im Vakuum getrocknet und in 4 ml H<sub>2</sub>O<sub>(entgast)</sub> gelöst. Unter Eiskühlung wurde die lilafarbene Lösung mit 10 ml

NaOH<sub>(entgast, aq.)</sub> (25 %) versetzt und sechsmal mit je 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach achtmaligem Waschen des hellbraunen Rohprodukts mit je 2 ml THF konnte ein rosafarbener bzw. nach Entfernen der Lösungsmittelrückstände ein weißer Feststoff erhalten werden. Durch Sublimation bei ca. 250 °C im Vakuum wurde das Produkt als weißes Pulver erhalten (61 mg, 82 µmol, 19 %). Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten farblose Kristalle von hdmegb gewonnen werden.

Elementaranalyse (C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>N<sub>18</sub>, %):

ber.: C 58.04, H 8.12, N 33.84;

gef.: C 57.67, H 8.18, N 34.04.

<sup>1</sup>H-NMR:

δ (CD<sub>3</sub>CN, 600.13 MHz) = 3.06 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.61 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm;

δ (d<sub>8</sub>-THF, 399.89 MHz) = 3.01 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm;

δ (d<sub>8</sub>-Toluol, 399.89 MHz) = 2.85 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.78 (s, 4H, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR:

δ (CD<sub>3</sub>CN, 150.90 MHz) = 152.19 (C<sub>guanidin</sub>), 127.46 (C<sub>arom-N</sub>), 49.34 (CH<sub>2</sub>), 35.12 (CH<sub>3</sub>) ppm;

δ (d<sub>8</sub>-THF, 100.56 MHz) = 49.21 (CH<sub>2</sub>), 34.71 (CH<sub>3</sub>) ppm;

δ (d<sub>8</sub>-Toluol, 100.56 MHz) = 151.27 (C<sub>guanidin</sub>), 48.67 (CH<sub>2</sub>), 34.57 (CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$  = 2938 (s), 2841 (s), 2824 (s), 1664 (vs), 1477 (s), 1434 (s), 1408 (s), 1383 (s), 1325 (m), 1276 (s), 1241 (s), 1195 (m), 1141 (m), 1124 (m), 1093 (s), 1072 (s), 1050 (s), 1029 (s), 1000 (m), 963 (m), 940 (s), 853 (m), 806 (m), 775 (m), 722 (s), 707 (s), 658 (s), 632 (m), 607 (m), 584 (m), 524 (m), 444 (m) cm<sup>-1</sup>.

MS (HR-ESI<sup>+</sup>):

$m/z$  (Frag., %) = 315.647 (29), 372.184 (hdmegb<sup>2+</sup>, 100), 744.380 (hdmegb<sup>+</sup>, 74), 786.385 (13).

UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 3.31 \cdot 10^{-5}$  M):

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ , L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 204.5 (5.19·10<sup>4</sup>), 269.5 (3.73·10<sup>4</sup>) nm.

CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV·s<sup>-1</sup>):

$E_{\text{red},1} = -0.99$  V,  $E_{\text{ox},1} = -0.93$  V,  $E_{1/2} = -0.96$  V (2e<sup>-</sup>);

$E_{\text{red},2} = -0.47$  V,  $E_{\text{ox},2} = -0.39$  V,  $E_{1/2} = -0.43$  V (2e<sup>-</sup>);

$E_{\text{red},3} = +0.76$  V,  $E_{\text{ox},3} = +0.88$  V,  $E_{1/2} = +0.82$  V (1e<sup>-</sup>).

**hdmeqb<sup>2+</sup>:**

Während der Aufreinigung der Reaktion zu hdmeqb konnten aus CH<sub>3</sub>CN gelbe Kristalle von hdmeqbCl<sub>2</sub> sowie orangefarbene Kristalle von hdmeqb(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhalten werden.

Spektroelektrochemie (hdmeqb<sup>0</sup> in CH<sub>3</sub>CN,  $c = 1.86 \cdot 10^{-4}$  M,  $E = -0.75$  V):

$$\lambda_{\max} (\epsilon, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 299, 472 \text{ nm.}$$

**hdmeqb<sup>4+</sup>:**

Aus den NMR Versuchen konnten violette Kristalle von hdmeqb(SbF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 600.13 MHz):

$$\delta = 3.76 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{)}, 2.74 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{)} \text{ ppm.}$$

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 150.90 MHz):

$$\delta = 148.02 \text{ (C}_{\text{arom-N}}\text{)}, 49.33 \text{ (CH}_2\text{)}, 33.24 \text{ (CH}_3\text{)} \text{ ppm.}$$

Spektroelektrochemie (hdmeqb<sup>0</sup> in CH<sub>3</sub>CN,  $c = 1.86 \cdot 10^{-4}$  M,  $E = +1.05$  V):

$$\lambda_{\max} (\epsilon, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 227, 276, 604 \text{ nm.}$$

**hdmeqb<sup>5+</sup>:**

Spektroelektrochemie (hdmeqb<sup>0</sup> in CH<sub>3</sub>CN,  $c = 1.86 \cdot 10^{-4}$  M,  $E = +1.35$  V):

$$\lambda_{\max} (\epsilon, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 407, 771 \text{ nm.}$$

ESR:

$$g \text{ (RT, CH}_3\text{CN, } c = 6.00 \cdot 10^{-3} \text{ M)} = 2.003 \text{ (}\nu = 9.635624 \text{ GHz)}$$

$$g \text{ (RT, Festkörper)} = 2.004 \text{ (}\nu = 9.635589 \text{ GHz).}$$

**hdmeqb + x H<sup>+</sup>:**

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 399.89 MHz):

$$x = 2: \quad \delta = 3.33 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{)}, 2.67 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{)} \text{ ppm;}$$

$$x = 3: \quad \delta = 6.58 \text{ (s, H}^+\text{)}, 3.47 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{)}, 2.70 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{)} \text{ ppm;}$$

$$x = 4: \quad \delta = 7.01 \text{ (s, H}^+\text{)}, 3.60 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{)}, 2.74 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{)} \text{ ppm;}$$

$$x = 5: \quad \delta = 7.35 \text{ (s, H}^+\text{)}, 3.75 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{)}, 2.79 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{)} \text{ ppm.}$$

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100.56 MHz):

$$x = 2: \quad \delta = 156.12 \text{ (C}_{\text{guanidin}}\text{)}, 49.15 \text{ (CH}_2\text{)}, 34.37 \text{ (CH}_3\text{)} \text{ ppm;}$$

$$x = 3: \quad \delta = 157.21 \text{ (C}_{\text{guanidin}}\text{)}, 49.23 \text{ (CH}_2\text{)}, 34.47 \text{ (CH}_3\text{)} \text{ ppm;}$$

$$x = 4: \quad \delta = 156.66 \text{ (C}_{\text{guanidin}}\text{)}, 49.40 \text{ (CH}_2\text{)}, 34.59 \text{ (CH}_3\text{)} \text{ ppm.}$$



# Literaturverzeichnis

- [1] H. B. Gray, R. Williams, I. Bernal, E. Billig, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (18), 3596–3597, doi: [10.1021/ja00877a045](https://doi.org/10.1021/ja00877a045).
- [2] E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (5), 663–666, doi: [10.1021/ic50015a013](https://doi.org/10.1021/ic50015a013).
- [3] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **2012**, *124* (41), 10374–10380, doi: [10.1002/ange.201204100](https://doi.org/10.1002/ange.201204100); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (41), 10228–10234, doi: [10.1002/anie.201204100](https://doi.org/10.1002/anie.201204100).
- [4] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1440–1459, doi: [10.1039/C2CS35228A](https://doi.org/10.1039/C2CS35228A).
- [5] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327* (5967), 794–795, doi: [10.1126/science.1183281](https://doi.org/10.1126/science.1183281).
- [6] D. Zhu, I. Thapa, I. Korobkov, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (20), 9879–9887, doi: [10.1021/ic2002145](https://doi.org/10.1021/ic2002145).
- [7] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2* (2), 270–279, doi: [10.1021/cs200660v](https://doi.org/10.1021/cs200660v).
- [8] M. Bietti, S. Steenken, In: *Electron Transfer in Chemistry*, V. Balzani (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, **2008**, 494–579, doi: [10.1002/9783527618248.ch23](https://doi.org/10.1002/9783527618248.ch23).
- [9] R. A. Rossi, A. B. Pierini, A. B. Peññory, *Chem. Rev.* **2003**, *103* (1), 71–168, doi: [10.1021/cr960134o](https://doi.org/10.1021/cr960134o).
- [10] A. Houmam, *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2180–2237, doi: [10.1021/cr068070x](https://doi.org/10.1021/cr068070x).
- [11] G. J. Rowlands, *Tetrahedron* **2009**, *65* (42), 8603 – 8655, doi: [10.1016/j.tet.2009.07.001](https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.07.001).
- [12] G. J. Rowlands, *Tetrahedron* **2010**, *66* (9), 1593 – 1636, doi: [10.1016/j.tet.2009.12.023](https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.12.023).
- [13] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96* (2), 877–910, doi: [10.1021/cr940053x](https://doi.org/10.1021/cr940053x).
- [14] J. Broggi, T. Terme, P. Vanelle, *Angew. Chem.* **2014**, *126* (2), 392–423, doi: [10.1002/ange.201209060](https://doi.org/10.1002/ange.201209060), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (2), 384–413, doi: [10.1002/anie.201209060](https://doi.org/10.1002/anie.201209060).
- [15] J. A. Murphy, *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (9), 3731–3746, doi: [10.1021/jo500071u](https://doi.org/10.1021/jo500071u).
- [16] J. A. Murphy, In: *Radicals in Organic Synthesis*, P. Renaud and M. P. Sibi (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, **2001**, 298–315, doi: [10.1002/9783527618293.ch15](https://doi.org/10.1002/9783527618293.ch15).
- [17] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639* (11), 1940–1952, doi: [10.1002/zaac.201200496](https://doi.org/10.1002/zaac.201200496).
- [18] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, (35), 5907–5914, doi: [10.1002/ejoc.200800900](https://doi.org/10.1002/ejoc.200800900).
- [19] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, (10), 1593–1604, doi: [10.1002/ejic.201001202](https://doi.org/10.1002/ejic.201001202).
- [20] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (26), 7813–7821, doi: [10.1002/chem.200800244](https://doi.org/10.1002/chem.200800244).

- [21] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (1), 115–126, doi: [10.1002/ejic.200900724](https://doi.org/10.1002/ejic.200900724).
- [22] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (30), 4783–4789, doi: [10.1002/ejic.201000691](https://doi.org/10.1002/ejic.201000691).
- [23] O. Hübner, H.-J. Himmel, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116 (36), 9181–9188, doi: [10.1021/jp306421x](https://doi.org/10.1021/jp306421x).
- [24] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (20), 3102–3108, doi: [10.1002/ejic.201000118](https://doi.org/10.1002/ejic.201000118).
- [25] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, (25), 3791–3800, doi: [10.1002/ejic.200900399](https://doi.org/10.1002/ejic.200900399).
- [26] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (12), 1839–1846, doi: [10.1002/ejic.201000007](https://doi.org/10.1002/ejic.201000007).
- [27] 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, doi: [10.1002/ejic.201402840](https://doi.org/10.1002/ejic.201402840).
- [28] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (13-14), 1580–1588, doi: [10.1016/j.ccr.2010.01.009](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.009).
- [29] R. A. Marcus, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69 (1), 13–30, doi: [10.1351/pac199769010013](https://doi.org/10.1351/pac199769010013).
- [30] A. J. Birch, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1950**, 4 (1), 69–93, doi: [10.1039/QR9500400069](https://doi.org/10.1039/QR9500400069).
- [31] K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, (5), 236–253, doi: [10.1055/s-1971-21707](https://doi.org/10.1055/s-1971-21707).
- [32] K. T. Finley, *Chem. Rev.* **1964**, 64 (5), 573–589, doi: [10.1021/cr60231a004](https://doi.org/10.1021/cr60231a004).
- [33] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, 301 (5629), 76–78, doi: [10.1126/science.1085326](https://doi.org/10.1126/science.1085326).
- [34] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, (21), 1453–1454, doi: [10.1039/C29700001453](https://doi.org/10.1039/C29700001453).
- [35] P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (16), 3951–3957, doi: [10.1021/ja984341c](https://doi.org/10.1021/ja984341c).
- [36] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10 (3), 589–598, doi: [10.1039/A908385E](https://doi.org/10.1039/A908385E).
- [37] N. Martin, *Chem. Commun.* **2013**, 49 (63), 7025–7027, doi: [10.1039/C3CC00240C](https://doi.org/10.1039/C3CC00240C).
- [38] P. Day, M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7 (8), 1291–1295, doi: [10.1039/A608508C](https://doi.org/10.1039/A608508C).
- [39] J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem.* **2001**, 113 (8), 1416–1455, doi: [10.1002/1521-3757\(20010417\)113:8<1416::AID-ANGE1416>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20010417)113:8<1416::AID-ANGE1416>3.0.CO;2-N); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (8), 1372–1409, doi: [10.1002/1521-3773\(20010417\)40:8<1372::AID-ANIE1372>3.0.CO](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010417)40:8<1372::AID-ANIE1372>3.0.CO).
- [40] C. Lampard, J. A. Murphy, N. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, (3), 295–297, doi: [10.1039/C39930000295](https://doi.org/10.1039/C39930000295).
- [41] N. Bashir, J. A. Murphy, *Chem. Commun.* **2000**, (7), 627–628, doi: [10.1039/B000786M](https://doi.org/10.1039/B000786M).
- [42] E. Doni, J. A. Murphy, *Chem. Commun.* **2014**, 50 (46), 6073–6087, doi: [10.1039/C3CC48969H](https://doi.org/10.1039/C3CC48969H).

- [43] S. Zhou, H. Farwaha, J. A. Murphy, *CHIMIA* **2012**, *66* (6), 418–424, doi: [10.2533/chimia.2012.418](https://doi.org/10.2533/chimia.2012.418).
- [44] O. Callaghan, C. Lampard, A. R. Kennedy, J. A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (1), 161 – 164, doi: [10.1016/S0040-4039\(98\)80047-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)80047-6).
- [45] O. Callaghan, C. Lampard, A. R. Kennedy, J. A. Murphy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, (8), 995–1002, doi: [10.1039/A900335E](https://doi.org/10.1039/A900335E).
- [46] R. L. Pruett, J. T. Barr, K. E. Rapp, C. T. Bahner, J. D. Gibson, R. H. J. Lafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (8), 3646–3650, doi: [10.1021/ja01164a090](https://doi.org/10.1021/ja01164a090).
- [47] N. Wiberg, *Angew. Chem.* **1968**, *80* (20), 809–822, doi: [10.1002/ange.19680802002](https://doi.org/10.1002/ange.19680802002); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7* (10), 766–779, doi: [10.1002/anie.196807661](https://doi.org/10.1002/anie.196807661).
- [48] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (9), 2055–2056, doi: [10.1021/ja01087a040](https://doi.org/10.1021/ja01087a040).
- [49] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74* (4), 129–134, doi: [10.1002/ange.19620740402](https://doi.org/10.1002/ange.19620740402); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1* (2), 75–80, doi: [10.1002/anie.196200751](https://doi.org/10.1002/anie.196200751).
- [50] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94* (9), 2389–2393, doi: [10.1002/cber.19610940905](https://doi.org/10.1002/cber.19610940905).
- [51] H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96* (5), 1208–1212, doi: [10.1002/cber.19630960505](https://doi.org/10.1002/cber.19630960505).
- [52] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72* (14), 494–494, doi: [10.1002/ange.19600721409](https://doi.org/10.1002/ange.19600721409).
- [53] W. Carpenter, E. Bens, *Tetrahedron* **1970**, *26* (1), 59 – 65, doi: [10.1016/0040-4020\(70\)85007-4](https://doi.org/10.1016/0040-4020(70)85007-4).
- [54] H. E. Winberg, J. R. Downing, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (9), 2054–2055, doi: [10.1021/ja01087a039](https://doi.org/10.1021/ja01087a039).
- [55] C. Burkholder, W. R. J. Dolbier, M. Médebielle, *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (16), 5385–5394, doi: [10.1021/jo980201+](https://doi.org/10.1021/jo980201+).
- [56] W. Carpenter, *J. Org. Chem.* **1965**, *30* (9), 3082–3084, doi: [10.1021/jo01020a047](https://doi.org/10.1021/jo01020a047).
- [57] W. Carpenter, A. Haymaker, D. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1966**, *31* (3), 789–792, doi: [10.1021/jo01341a033](https://doi.org/10.1021/jo01341a033).
- [58] M. W. Briscoe, R. D. Chambers, S. J. Mullins, T. Nakamura, J. F. S. Vaughan, F. G. Drakesmith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, (21), 3115–3118, doi: [10.1039/P19940003115](https://doi.org/10.1039/P19940003115).
- [59] R. Chambers, J. Vaughan, S. Mullins, T. Nakamura, A. Roche, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *72* (2), 231 – 233, doi: [10.1016/0022-1139\(94\)00412-9](https://doi.org/10.1016/0022-1139(94)00412-9).
- [60] R. D. Chambers, S. Nishimura, G. Sandford, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *91* (1), 63 – 68, doi: [10.1016/S0022-1139\(98\)00213-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(98)00213-9).
- [61] G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *42* (3), 429 – 433, doi: [10.1016/S0022-1139\(00\)83934-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)83934-2).
- [62] G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *52* (2), 229 – 234, doi: [10.1016/S0022-1139\(00\)80138-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)80138-4).

- [63] C. R. Burkholder, W. R. D. Jr., M. Médebielle, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109* (1), 39 – 48, doi: [10.1016/S0022-1139\(01\)00378-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00378-5).
- [64] M. Médebielle, W. R. J. Dolbier, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129* (10), 930 – 942, doi: [10.1016/j.jfluchem.2008.06.029](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.06.029).
- [65] C. Burkholder, W. R. D. Jr, M. Médebielle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38* (5), 821 – 824, doi: [10.1016/S0040-4039\(96\)02440-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(96)02440-9).
- [66] G. Giuglio-Tonolo, T. Terme, M. Médebielle, P. Vanelle, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (34), 6433 – 6435, doi: [10.1016/S0040-4039\(03\)01594-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)01594-6).
- [67] O. Khoumeri, M. Montana, T. Terme, P. Vanelle, *Tetrahedron* **2008**, *64* (49), 11237 – 11242, doi: [10.1016/j.tet.2008.09.046](https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.09.046).
- [68] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108* (9), 1098–1100, doi: [10.1002/ange.19961080926](https://doi.org/10.1002/ange.19961080926); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *35* (9), 1011–1013, doi: [10.1002/anie.199610111](https://doi.org/10.1002/anie.199610111).
- [69] J. R. Ames, M. A. Houghtaling, D. L. Terrian, T. P. Mitchell, *Can. J. Chem.* **1997**, *75* (1), 28–36, doi: [10.1139/v97-004](https://doi.org/10.1139/v97-004).
- [70] J. A. Murphy, J. Garnier, S. R. Park, F. Schoenebeck, S.-z. Zhou, A. T. Turner, *Org. Lett.* **2008**, *10* (6), 1227–1230, doi: [10.1021/ol800134g](https://doi.org/10.1021/ol800134g).
- [71] V. Böhm, W. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112* (22), 4200–4202, doi: [10.1002/1521-3757\(20001117\)112:22<4200::AID-ANGE4200>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20001117)112:22<4200::AID-ANGE4200>3.0.CO;2-M); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (22), 4036–4038, doi: [10.1002/1521-3773\(20001117\)39:22<4036::AID-ANIE4036>3.0.CO](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001117)39:22<4036::AID-ANIE4036>3.0.CO).
- [72] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, *116* (44), 6020–6036, doi: [10.1002/ange.200400654](https://doi.org/10.1002/ange.200400654); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (44), 5896–5911, doi: [10.1002/anie.200400654](https://doi.org/10.1002/anie.200400654).
- [73] F. Hahn, M. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120* (17), 3166–3216, doi: [10.1002/ange.200703883](https://doi.org/10.1002/ange.200703883); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (17), 3122–3172, doi: [10.1002/anie.200703883](https://doi.org/10.1002/anie.200703883).
- [74] J. A. Murphy, T. A. Khan, S.-z. Zhou, D. W. Thomson, M. Mahesh, *Angew. Chem.* **2005**, *117* (9), 1380–1384, doi: [10.1002/ange.200462038](https://doi.org/10.1002/ange.200462038); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (9), 1356–1360, doi: [10.1002/anie.200462038](https://doi.org/10.1002/anie.200462038).
- [75] J. Murphy, S.-z. Zhou, D. Thomson, F. Schoenebeck, M. Mahesh, S. Park, T. Tuttle, L. Berlouis, *Angew. Chem.* **2007**, *119* (27), 5270–5275, doi: [10.1002/ange.200700554](https://doi.org/10.1002/ange.200700554); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (27), 5178–5183, doi: [10.1002/anie.200700554](https://doi.org/10.1002/anie.200700554).
- [76] R. McKie, J. Murphy, S. Park, M. Spicer, S.-z. Zhou, *Angew. Chem.* **2007**, *119* (34), 6645–6648, doi: [10.1002/ange.200702138](https://doi.org/10.1002/ange.200702138); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (34), 6525–6528, doi: [10.1002/anie.200702138](https://doi.org/10.1002/anie.200702138).
- [77] S. P. Y. Cutulic, N. J. Findlay, S.-Z. Zhou, E. J. T. Chrystal, J. A. Murphy, *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (22), 8713–8718, doi: [10.1021/jo901815t](https://doi.org/10.1021/jo901815t).
- [78] P. I. Jolly, S. Zhou, D. W. Thomson, J. Garnier, J. A. Parkinson, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Chem. Sci.* **2012**, *3* (5), 1675–1679, doi: [10.1039/C2SC20054F](https://doi.org/10.1039/C2SC20054F).

- [79] H. S. Farwaha, G. Bucher, J. A. Murphy, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (46), 8073–8081, doi: [10.1039/C3OB41701H](https://doi.org/10.1039/C3OB41701H).
- [80] R. Sword, S. O'Sullivan, J. A. Murphy, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66* (3), 314–322, doi: [10.1071/CH12480](https://doi.org/10.1071/CH12480).
- [81] S. S. Hanson, E. Doni, K. T. Traboulsee, G. Coulthard, J. A. Murphy, C. A. Dyker, *Angew. Chem.* **2015**, *127* (38), 11388–11391, doi: [10.1002/ange.201505378](https://doi.org/10.1002/ange.201505378); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (38), 11236–11239, doi: [10.1002/anie.201505378](https://doi.org/10.1002/anie.201505378).
- [82] C. Wurster, E. Schobig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12* (2), 1807–1813, doi: [10.1002/cber.187901202156](https://doi.org/10.1002/cber.187901202156).
- [83] C. Wurster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12* (2), 2071–2072, doi: [10.1002/cber.187901202224](https://doi.org/10.1002/cber.187901202224).
- [84] C. Wurster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20* (1), 808–810, doi: [10.1002/cber.188702001183](https://doi.org/10.1002/cber.188702001183).
- [85] M. Zalibera, P. Rapta, G. Gescheidt, J. B. Christensen, O. Hammerich, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (10), 3942–3948, doi: [10.1021/jp111524s](https://doi.org/10.1021/jp111524s).
- [86] J. Gordon, J. W. McLeod, *J. Pathol. Bacteriol.* **1928**, *31* (2), 185–190, doi: [10.1002/path.1700310206](https://doi.org/10.1002/path.1700310206).
- [87] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55* (4), 1481–1494, doi: [10.1021/ja01331a027](https://doi.org/10.1021/ja01331a027).
- [88] L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61* (8), 1981–1992, doi: [10.1021/ja01877a013](https://doi.org/10.1021/ja01877a013).
- [89] S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (12), 3683–3697, doi: [10.1021/ja069149m](https://doi.org/10.1021/ja069149m).
- [90] L. A. Clare, L. E. Rojas-Sligh, S. M. Maciejewski, K. Kangas, J. E. Woods, L. J. Deiner, A. Cooksy, D. K. Smith, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (19), 8938–8949, doi: [10.1021/jp100079q](https://doi.org/10.1021/jp100079q).
- [91] T. Barth, G. Krieger, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, (14), 1129–1131, doi: [10.1039/C39930001129](https://doi.org/10.1039/C39930001129).
- [92] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98* (11), 1024–1026, doi: [10.1002/ange.19860981127](https://doi.org/10.1002/ange.19860981127); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25* (11), 1023–1024, doi: [10.1002/anie.198610231](https://doi.org/10.1002/anie.198610231).
- [93] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2113–2144, doi: [10.1021/cr068066l](https://doi.org/10.1021/cr068066l).
- [94] C. J. Adams, R. C. da Costa, R. Edge, D. H. Evans, M. F. Hood, *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (4), 1168–1178, doi: [10.1021/jo902411b](https://doi.org/10.1021/jo902411b).
- [95] B. Speiser, M. Würde, C. Maichle-Mössmer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4* (2), 222–233, doi: [10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19980210\)4:2<222::AID-CHEM222>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19980210)4:2<222::AID-CHEM222>3.0.CO;2-H).
- [96] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (14), 3226–3232, doi: [10.1021/jo00249a016](https://doi.org/10.1021/jo00249a016).
- [97] R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54* (5), 927–938, doi: [10.1351/pac198254050927](https://doi.org/10.1351/pac198254050927).

- [98] R. W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17* (8), 589–592, doi: [10.1016/S0040-4039\(00\)77918-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)77918-4).
- [99] B. Speiser, M. Würde, M. G. Quintanilla, *Electrochem. Commun.* **2000**, *2* (1), 65 – 68, doi: [10.1016/S1388-2481\(99\)00141-1](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00141-1).
- [100] R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (21), 6453–6454, doi: [10.1021/ja00333a076](https://doi.org/10.1021/ja00333a076).
- [101] J. Thomaidis, P. Maslak, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (12), doi: [10.1021/ja00220a040](https://doi.org/10.1021/ja00220a040).
- [102] J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasserman, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (1), 381–398, doi: [10.1021/ja00157a058](https://doi.org/10.1021/ja00157a058).
- [103] J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, *Science* **1988**, *240*, 1185–1188, doi: [10.1126/science.240.4856.1185](https://doi.org/10.1126/science.240.4856.1185).
- [104] D. A. Dixon, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1989**, *101* (1), 81–82, doi: [10.1002/ange.19891010124](https://doi.org/10.1002/ange.19891010124); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28* (1), 92–94, doi: [10.1002/anie.198900921](https://doi.org/10.1002/anie.198900921).
- [105] 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* (4), 1336–1350, doi: [10.1002/chem.200901479](https://doi.org/10.1002/chem.200901479).
- [106] D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, (19), 2975–2983, doi: [10.1002/ejic.201100160](https://doi.org/10.1002/ejic.201100160).
- [107] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44* (3), 486–509, doi: [10.1021/ja01424a007](https://doi.org/10.1021/ja01424a007).
- [108] R. G. S. Berlinck, *Nat. Prod. Rep.* **1999**, *16* (3), 339–365, doi: [10.1039/A900338J](https://doi.org/10.1039/A900338J).
- [109] R. G. S. Berlinck, A. C. B. Burtoloso, M. H. Kossuga, *Nat. Prod. Rep.* **2008**, *25* (5), 919–954, doi: [10.1039/B507874C](https://doi.org/10.1039/B507874C).
- [110] R. G. S. Berlinck, A. E. Trindade-Silva, M. F. C. Santos, *Nat. Prod. Rep.* **2012**, *29* (12), 1382–1406, doi: [10.1039/C2NP20071F](https://doi.org/10.1039/C2NP20071F).
- [111] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118* (2), 151–177.
- [112] P. S. Nagle, F. Rodriguez, B. Nguyen, W. D. Wilson, I. Rozas, *J. Med. Chem.* **2012**, *55* (9), 4397–4406, doi: [10.1021/jm300296f](https://doi.org/10.1021/jm300296f).
- [113] P. S. Nagle, S. J. Quinn, J. M. Kelly, D. H. O'Donovan, A. R. Khan, F. Rodriguez, B. Nguyen, W. D. Wilson, I. Rozas, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8* (24), 5558–5567, doi: [10.1039/C00B00428F](https://doi.org/10.1039/C00B00428F).
- [114] C. Loesberg, H. V. Rooij, J. C. Romijn, L. A. Smets, *Biochem. Pharmacol.* **1991**, *42* (4), 793 – 798, doi: [10.1016/0006-2952\(91\)90038-7](https://doi.org/10.1016/0006-2952(91)90038-7).
- [115] N. M. M. Mateus, L. C. Branco, N. M. T. Lourenco, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2003**, *5* (3), 347–352, doi: [10.1039/B303408A](https://doi.org/10.1039/B303408A).
- [116] G. W. Muller, D. E. Walters, G. E. DuBois, *J. Med. Chem.* **1992**, *35* (4), 740–743, doi: [10.1021/jm00082a015](https://doi.org/10.1021/jm00082a015).
- [117] A. Buxbaum, C. Kratzer, W. Graninger, A. Georgopoulos, *J. Antimicrob. Chemother.* **2006**, *58* (1), 193–197, doi: [10.1093/jac/dkl206](https://doi.org/10.1093/jac/dkl206).

- [118] D. B. Kanne, R. A. Dick, M. Tomizawa, J. E. Casida, *Chem. Res. Toxicol.* **2005**, *18* (9), 1479–1484, doi: [10.1021/tx050160u](https://doi.org/10.1021/tx050160u).
- [119] J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, 10. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**.
- [120] I. J. Dagley, M. Kony, G. Walker, *J. Energ. Mater.* **1995**, *13* (1-2), 35–56, doi: [10.1080/07370659508019343](https://doi.org/10.1080/07370659508019343).
- [121] Z. G. Mirjana Maksic, *N, n', n''-tris-(3-dimethylaminopropyl)-guanidine. the procedure of preparation from carbodiimide and application in reactions of transesterification of oil*, Patent WO 2005100306 A1, **2005**, <https://www.google.com/patents/WO2005100306A1?cl=en>.
- [122] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636* (15), 2641–2649, doi: [10.1002/zaac.201000133](https://doi.org/10.1002/zaac.201000133).
- [123] P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *Dalton Trans.* **1997**, (22), 4263–4266.
- [124] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634* (14), 2511–2517.
- [125] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214* (1), 91–141.
- [126] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403 – 481, doi: [10.1016/0010-8545\(94\)03012-F](https://doi.org/10.1016/0010-8545(94)03012-F).
- [127] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219 – 300, doi: [10.1016/0010-8545\(94\)80059-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(94)80059-6).
- [128] C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (11-12), 1273 – 1289, doi: [10.1016/j.ccr.2009.07.014](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.014).
- [129] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–352, doi: [10.1016/S0065-3055\(08\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)00003-8).
- [130] R. Longhi, R. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4* (1), 11–14.
- [131] J. E. Taylor, S. D. Bull, J. M. J. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (6), 2109–2121, doi: [10.1039/C2CS15288F](https://doi.org/10.1039/C2CS15288F).
- [132] X. Fu, C.-H. Tan, *Chem. Commun.* **2011**, *47* (29), 8210–8222, doi: [10.1039/C0CC03691A](https://doi.org/10.1039/C0CC03691A).
- [133] H.-J. Himmel, *In: Modeling of Molecular Properties*, P. Comba (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2011**, 425–453, doi: [10.1002/9783527636402.ch26](https://doi.org/10.1002/9783527636402.ch26).
- [134] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 55 – 374, doi: [10.1016/B978-0-12-407692-1.00002-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407692-1.00002-3).
- [135] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, (8), 985–1001.
- [136] S. Herres-Pawlis, *Nachr. Chem.* **2009**, *57* (1), 20–23.
- [137] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, (25), 3659–3676, doi: [10.1039/B901940E](https://doi.org/10.1039/B901940E).
- [138] B. M. Day, N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2011**, *47* (17), 4995–4997, doi: [10.1039/C0CC04789A](https://doi.org/10.1039/C0CC04789A).

- [139] R. J. Schwamm, B. M. Day, N. E. Mansfield, W. Knowelden, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2014**, 43 (38), 14302–14314, doi: [10.1039/C4DT01097C](https://doi.org/10.1039/C4DT01097C).
- [140] M. Göbel, T. M. Klapötke, *Chem. Commun.* **2007**, (30), 3180–3182, doi: [10.1039/B705100J](https://doi.org/10.1039/B705100J).
- [141] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (23), 5651–5655.
- [142] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, 100 (7), 895–909, doi: [10.1002/ange.19881000704](https://doi.org/10.1002/ange.19881000704); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27 (7), 865–879, doi: [10.1002/anie.198808653](https://doi.org/10.1002/anie.198808653).
- [143] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, (0), 2840–2847, doi: [10.1039/P19810002840](https://doi.org/10.1039/P19810002840).
- [144] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun. (London)* **1968**, (13), 723–724, doi: [10.1039/C19680000723](https://doi.org/10.1039/C19680000723).
- [145] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8 (7), 1682–1693, doi: [10.1002/1521-3765\(20020402\)8:7<1682::AID-CHEM1682>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020402)8:7<1682::AID-CHEM1682>3.0.CO;2-R).
- [146] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, (0), 2492–2494, doi: [10.1039/JR9510002492](https://doi.org/10.1039/JR9510002492).
- [147] T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2009**.
- [148] W. Theilacker, *Z. Kristallogr.* **1931**, 76, 303–309.
- [149] W. Theilacker, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 51–76.
- [150] W. Theilacker, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 256–272.
- [151] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (6), 2362–2372, doi: [10.1021/ja00059a035](https://doi.org/10.1021/ja00059a035).
- [152] R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (26), 10928–10935, doi: [10.1021/jp960311p](https://doi.org/10.1021/jp960311p).
- [153] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (11), 4177–4182, doi: [10.1021/ja00167a011](https://doi.org/10.1021/ja00167a011).
- [154] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, 26 (8), 1805–1820.
- [155] T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, (5), 737–752, doi: [10.1107/S160053680602636](https://doi.org/10.1107/S160053680602636).
- [156] A. R. Katritzky, B. V. Rogovoy, *ARKIVOC* **2005**, (4), 49–87, doi: [10.3998/ark.5550190.0006.406](https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0006.406).
- [157] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, 44 (1), 117–120, doi: [10.1021/jo01315a026](https://doi.org/10.1021/jo01315a026).
- [158] W.-X. Zhang, L. Xu, Z. Xi, *Chem. Commun.* **2015**, 51 (2), 254–265, doi: [10.1039/C4CC05291A](https://doi.org/10.1039/C4CC05291A).
- [159] S. Pohl, M. Harmjan, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 311 (1-2), 106–112.
- [160] U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15 (9), 1419–1426.

- [161] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *53b* (9), 997–1003, doi: [10.1515/znb-1998-0911](https://doi.org/10.1515/znb-1998-0911).
- [162] D. Petrovic, T. Glöge, T. Bannenberg, C. G. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, (22), 3472–3475.
- [163] D. Ma, K. Cheng, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10* (4), 713 – 719, doi: [10.1016/S0957-4166\(99\)00038-5](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(99)00038-5).
- [164] K. Feichtinger, C. Zapf, H. L. Sings, M. Goodman, *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (12), 3804–3805, doi: [10.1021/jo980425s](https://doi.org/10.1021/jo980425s).
- [165] M. Baeten, B. U. W. Maes, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (5), 826–833, doi: [10.1002/adsc.201501146](https://doi.org/10.1002/adsc.201501146).
- [166] M. Fukuzumi, W. Nakanishi, T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Helv. Chim. Acta* **2014**, *97* (11), 1453–1468, doi: [10.1002/hlca.201400053](https://doi.org/10.1002/hlca.201400053).
- [167] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17* (1), 297–309, doi: [10.1002/cber.18840170188](https://doi.org/10.1002/cber.18840170188).
- [168] K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67* (4), 590–595, doi: [10.1139/v89-089](https://doi.org/10.1139/v89-089).
- [169] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94* (8), 2278–2295, doi: [10.1002/cber.19610940853](https://doi.org/10.1002/cber.19610940853).
- [170] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72* (22), 836–845, doi: [10.1002/ange.19600722208](https://doi.org/10.1002/ange.19600722208).
- [171] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97* (5), 1232–1245, doi: [10.1002/cber.19640970504](https://doi.org/10.1002/cber.19640970504).
- [172] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60* (1), 119–122, doi: [10.1002/cber.19270600118](https://doi.org/10.1002/cber.19270600118).
- [173] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maierb, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, (1), 108–126, doi: [10.1002/jlac.198419840112](https://doi.org/10.1002/jlac.198419840112).
- [174] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst.* **2006**, *E62* (8), o3301–o3302, doi: [10.1107/S1600536806026365](https://doi.org/10.1107/S1600536806026365).
- [175] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, (10), 1620–1631, doi: [10.1002/ejic.201101366](https://doi.org/10.1002/ejic.201101366).
- [176] A. Peters, Dissertation, Universität Heidelberg, **2012**.
- [177] H. Biltz, E. Topp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46* (2), 1387–1404, doi: [10.1002/cber.19130460219](https://doi.org/10.1002/cber.19130460219).
- [178] Şevket Hakan Üngören, İbrahim Kani, A. Günay, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (35), 4758 – 4762, doi: [10.1016/j.tetlet.2012.06.129](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.06.129).
- [179] C. Krämer, U. Wild, O. Hübner, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*(7), 1044–1055, doi: [10.1071/CH14175](https://doi.org/10.1071/CH14175).
- [180] C. Neuhäuser, M. Reinmuth, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, (8), 1250–1260, doi: [10.1002/ejic.201101223](https://doi.org/10.1002/ejic.201101223).

- [181] U. Wild, C. Neuhäuser, S. Wiesner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (20), 5914–5925, doi: [10.1002/chem.201304882](https://doi.org/10.1002/chem.201304882).
- [182] E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow, G. Zumach, *Angew. Chem.* **1969**, *81* (1), 18–32, doi: [10.1002/ange.19690810104](https://doi.org/10.1002/ange.19690810104); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8* (1), 20–34, doi: [10.1002/anie.196900201](https://doi.org/10.1002/anie.196900201).
- [183] C. Alonso-Moreno, A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, A. Otero, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (10), 3406–3425, doi: [10.1039/C4CS00013G](https://doi.org/10.1039/C4CS00013G).
- [184] C. N. Rowley, T.-G. Ong, J. Priem, D. S. Richeson, T. K. Woo, *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (24), 12024–12031, doi: [10.1021/ic801739a](https://doi.org/10.1021/ic801739a).
- [185] P. Molina, E. Aller, A. Lorenzo, *Synlett* **2003**, (5), 714–716, doi: [10.1055/s-2003-38351](https://doi.org/10.1055/s-2003-38351).
- [186] T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (27), 8100–8101, doi: [10.1021/ja035716j](https://doi.org/10.1021/ja035716j).
- [187] T. R. M. Rauws, B. U. W. Maes, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (6), 2463–2497, doi: [10.1039/C1CS15236J](https://doi.org/10.1039/C1CS15236J).
- [188] L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2015**, *34* (10), 1787–1801, doi: [10.1021/acs.organomet.5b00251](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00251).
- [189] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Synlett* **2006**, (8), 1213–1216, doi: [10.1055/s-2006-939081](https://doi.org/10.1055/s-2006-939081).
- [190] D. Li, J. Guang, W.-X. Zhang, Y. Wang, Z. Xi, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1816–1820, doi: [10.1039/B923249B](https://doi.org/10.1039/B923249B).
- [191] C. Alonso-Moreno, F. Carrillo-Hermosilla, A. Garcés, A. Otero, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, A. Antiñolo, *Organometallics* **2010**, *29* (12), 2789–2795, doi: [10.1021/om1003122](https://doi.org/10.1021/om1003122).
- [192] W.-X. Zhang, D. Li, Z. Wang, Z. Xi, *Organometallics* **2009**, *28* (3), 882–887, doi: [10.1021/om801035t](https://doi.org/10.1021/om801035t).
- [193] R. E. Looper, T. J. Haussener, J. B. C. Mack, *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (16), 6967–6971, doi: [10.1021/jo201264j](https://doi.org/10.1021/jo201264j).
- [194] X. Zhu, Z. Du, F. Xu, Q. Shen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (16), 6347–6349, doi: [10.1021/jo900903t](https://doi.org/10.1021/jo900903t).
- [195] Y. Wu, S. Wang, L. Zhang, G. Yang, X. Zhu, C. Liu, C. Yin, J. Rong, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362* (8), 2814 – 2819, doi: [10.1016/j.ica.2008.12.030](https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.12.030).
- [196] Q. Li, S. Wang, S. Zhou, G. Yang, X. Zhu, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (18), 6763–6767, doi: [10.1021/jo0709089](https://doi.org/10.1021/jo0709089).
- [197] X. Zhu, F. Xu, Q. Shen, *Chin. J. Chem.* **2009**, *27* (1), 19–22, doi: [10.1002/cjoc.200990017](https://doi.org/10.1002/cjoc.200990017).
- [198] H. Herrmann, A. Ziesak, U. Wild, S. Leingang, D. Schrempp, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *ChemPhysChem* **2014**, *15* (2), 351–365, doi: [10.1002/cphc.201300862](https://doi.org/10.1002/cphc.201300862).
- [199] B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, (21), 3671–3679, doi: [10.1002/ejic.201300267](https://doi.org/10.1002/ejic.201300267).

- [200] H. Herrmann, M. Reinmuth, S. Wiesner, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, (13), 2345–2361, doi: [10.1002/ejic.201500228](https://doi.org/10.1002/ejic.201500228).
- [201] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, (8), 1302–1314, doi: [10.1002/ejic.201000981](https://doi.org/10.1002/ejic.201000981).
- [202] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, (30), 4833–4845, doi: [10.1002/ejic.201200679](https://doi.org/10.1002/ejic.201200679).
- [203] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, (1), 163–171, doi: [10.1002/ejic.201200784](https://doi.org/10.1002/ejic.201200784).
- [204] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Herten, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44 (7), 3467–3485, doi: [10.1039/C4DT03572K](https://doi.org/10.1039/C4DT03572K).
- [205] C. Krämer, S. Leingang, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, 45 (42), 16966–16983, doi: [10.1039/C6DT03166H](https://doi.org/10.1039/C6DT03166H).
- [206] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (18), 9876–9896, doi: [10.1021/ic501482u](https://doi.org/10.1021/ic501482u).
- [207] V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (44), 14108–14116, doi: [10.1002/chem.201202113](https://doi.org/10.1002/chem.201202113).
- [208] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20 (18), 5288–5297, doi: [10.1002/chem.201304987](https://doi.org/10.1002/chem.201304987).
- [209] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (30), 10438–10445, doi: [10.1002/chem.201601169](https://doi.org/10.1002/chem.201601169).
- [210] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (30), 4770–4782, doi: [10.1002/ejic.201000315](https://doi.org/10.1002/ejic.201000315).
- [211] B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (4), 1683–1696, doi: [10.1021/acs.inorgchem.5b02614](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02614).
- [212] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, (27), 4220–4233, doi: [10.1002/ejic.201100479](https://doi.org/10.1002/ejic.201100479).
- [213] U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, (29), 4848–4860, doi: [10.1002/ejic.201500597](https://doi.org/10.1002/ejic.201500597).
- [214] 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**, (19), 3156–3167, doi: [10.1002/ejic.201101325](https://doi.org/10.1002/ejic.201101325).
- [215] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, (4), 695–704, doi: [10.1002/ejic.201101002](https://doi.org/10.1002/ejic.201101002).
- [216] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44 (44), 19111–19125, doi: [10.1039/C5DT03270A](https://doi.org/10.1039/C5DT03270A).
- [217] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (46), 16494–16503, doi: [10.1002/chem.201502584](https://doi.org/10.1002/chem.201502584).
- [218] R. D. Richardson, T. Wirth, *Chem. unserer Zeit* **2008**, 42 (3), 190–191, doi: [10.1002/ciuz.200890032](https://doi.org/10.1002/ciuz.200890032).

- [219] G. Schreckenbach, *Chem. Eur. J.* **2016**, *im Druck*, doi: [10.1002/chem.201604075](https://doi.org/10.1002/chem.201604075).
- [220] B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc. D* **1971**, (21), 1370–1371, doi: [10.1039/C29710001370](https://doi.org/10.1039/C29710001370).
- [221] Y. Nakato, M. Ozaki, A. Egawa, H. Tsubomura, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 9 (6), 615–616, doi: [10.1016/0009-2614\(71\)85143-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(71)85143-6).
- [222] N. Mirsaleh-Kohan, W. D. Robertson, J. Lambert, R. Compton, S. A. Krasnokutski, D.-S. Yang, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, 304 (1), 57–65, doi: [10.1016/j.ijms.2011.04.002](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2011.04.002).
- [223] J. M. Martin, A. Warshawsky, A. Breskin, R. Chechik, *Chemical Physics Letters* **1997**, 279 (5-6), 389–395, doi: [10.1016/S0009-2614\(97\)01042-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01042-7).
- [224] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, **2007**.
- [225] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (23), 8578–8590, doi: [10.1002/chem.201406597](https://doi.org/10.1002/chem.201406597).
- [226] B. H. Smith, R. N. Compton, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118 (35), 7288–7296, doi: [10.1021/jp411294j](https://doi.org/10.1021/jp411294j).
- [227] H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* **1984**, 96 (4), 298–299, doi: [10.1002/ange.19840960415](https://doi.org/10.1002/ange.19840960415); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23 (4), 305–307, doi: [10.1002/anie.198403051](https://doi.org/10.1002/anie.198403051).
- [228] J. R. Fox, B. M. Foxman, D. Guarrera, J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. H. Reis, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6 (10), 1627–1631, doi: [10.1039/JM9960601627](https://doi.org/10.1039/JM9960601627).
- [229] M.-H. Baik, T. Ziegler, C. K. Schauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (38), 9143–9154, doi: [10.1021/ja993522r](https://doi.org/10.1021/ja993522r).
- [230] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116 (16), 2116–2142, doi: [10.1002/ange.200300620](https://doi.org/10.1002/ange.200300620); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (16), 2066–2090, doi: [10.1002/anie.200300620](https://doi.org/10.1002/anie.200300620).
- [231] M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, (1), 83–90, doi: [10.1002/ejic.201000775](https://doi.org/10.1002/ejic.201000775).
- [232] N. A. Macías-Ruvalcaba, D. H. Evans, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (15), 5805–5811, doi: [10.1021/jp070801p](https://doi.org/10.1021/jp070801p).
- [233] E. S. Kadantsev, M. J. Stott, A. Rubio, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124 (13), 134901 (1–11), doi: [10.1063/1.2186999](https://doi.org/10.1063/1.2186999).
- [234] H. Schnöckel, S. Schunck, *Chem. unserer Zeit* **1987**, 21 (3), 73–81, doi: [10.1002/ciuz.19870210302](https://doi.org/10.1002/ciuz.19870210302).
- [235] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22 (11), 1943–1943, doi: [10.1063/1.1739957](https://doi.org/10.1063/1.1739957).
- [236] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *Chem. Rev.* **2002**, 102 (11), 4191–4242, doi: [10.1021/cr020405x](https://doi.org/10.1021/cr020405x).
- [237] O. Hübner, L. Manceron, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20 (51), 17025–17038, doi: [10.1002/chem.201402824](https://doi.org/10.1002/chem.201402824).
- [238] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (40), 14281–14289, doi: [10.1021/ja901841c](https://doi.org/10.1021/ja901841c).

- [239] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (6), 1789–1799, doi: [10.1002/chem.201101036](https://doi.org/10.1002/chem.201101036).
- [240] C. Tönshoff, H. Bettinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122* (24), 4219–4222, doi: [10.1002/ange.200906355](https://doi.org/10.1002/ange.200906355); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (24), 4125–4128, doi: [10.1002/anie.200906355](https://doi.org/10.1002/anie.200906355).
- [241] H. F. Bettinger, C. Tönshoff, *Chem. Rec.* **2015**, *15* (1), 364–369, doi: [10.1002/tcr.201402068](https://doi.org/10.1002/tcr.201402068).
- [242] L. Manceron, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (5), 595–598, doi: [10.1002/ejic.200801044](https://doi.org/10.1002/ejic.200801044).
- [243] O. Hübner, J. Hornung, H.-J. Himmel, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (2), 024309 (1–11), doi: [10.1063/1.4926393](https://doi.org/10.1063/1.4926393).
- [244] O. Hübner, H.-J. Himmel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (21), 14667–14677, doi: [10.1039/C6CP00835F](https://doi.org/10.1039/C6CP00835F).
- [245] T. Riehm, G. De Paoli, A. Konradsson, L. De Cola, H. Wadepohl, L. Gade, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (26), 7317–7329, doi: [10.1002/chem.200700383](https://doi.org/10.1002/chem.200700383).
- [246] S. Geib, S. C. Martens, M. Märken, A. Rybina, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (41), 13811–13822, doi: [10.1002/chem.201301903](https://doi.org/10.1002/chem.201301903).
- [247] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189* (2), 125–128, doi: [10.1016/S0020-1693\(00\)80176-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80176-0).
- [248] D. Luneau, P. Rey, J. Laugier, E. Belorizky, A. Cogne, *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (17), 3578–3584, doi: [10.1021/ic00043a018](https://doi.org/10.1021/ic00043a018).
- [249] Y. Yamamoto, T. Suzuki, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, (10), 1566–1572, doi: [10.1039/B010243L](https://doi.org/10.1039/B010243L).
- [250] Y. Yamamoto, T. Suzuki, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, (19), 2943–2950, doi: [10.1039/B103647P](https://doi.org/10.1039/B103647P).
- [251] T. M. Barclay, R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, *Chem. Commun.* **2000**, (21), 2141–2142, doi: [10.1039/B006520J](https://doi.org/10.1039/B006520J).
- [252] D. J. R. Brook, C. J. Richardson, B. C. Haller, M. Hundley, G. T. Yee, *Chem. Commun.* **2010**, *46* (35), 6590–6592, doi: [10.1039/C0CC02233K](https://doi.org/10.1039/C0CC02233K).
- [253] H.-J. Himmel, O. Hübner, F. A. Bischoff, W. Klopffer, L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (17), 2000–2011, doi: [10.1039/B517526G](https://doi.org/10.1039/B517526G).
- [254] C. E. Kriley, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (12), 5225–5232, doi: [10.1021/ja00091a029](https://doi.org/10.1021/ja00091a029).
- [255] D. L. Reger, A. E. Pascui, P. J. Pellechia, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (21), 12741–12748, doi: [10.1021/ic402016m](https://doi.org/10.1021/ic402016m).
- [256] M. Enders, In: *Modeling of Molecular Properties*, P. Comba (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2011**, 49–63, doi: [10.1002/9783527636402.ch4](https://doi.org/10.1002/9783527636402.ch4).
- [257] L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat, In: *Bioinorganic Chemistry*, Vol. 72, Springer: Berlin and Heidelberg, **1990**, 113–136, doi: [10.1007/BFb0058197](https://doi.org/10.1007/BFb0058197).

- [258] H. Hilbig, P. Hudeczek, F. H. Köhler, X. Xie, P. Bergerat, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (17), 4246–4257, doi: [10.1021/ic980332t](https://doi.org/10.1021/ic980332t).
- [259] P. W. Kopf, R. W. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (24), 6569–6573, doi: [10.1021/ja01052a005](https://doi.org/10.1021/ja01052a005).
- [260] H. Hilbig, F. H. Köhler, *New J. Chem.* **2001**, *25* (9), 1152–1162, doi: [10.1039/B103122H](https://doi.org/10.1039/B103122H).
- [261] T. E. Machonkin, W. M. Westler, J. L. Markley, *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (4), 779–797, doi: [10.1021/ic048624j](https://doi.org/10.1021/ic048624j).
- [262] C. Bertini, I.; Luchinat, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 131 – 161, doi: [10.1016/0010-8545\(96\)01245-3](https://doi.org/10.1016/0010-8545(96)01245-3).
- [263] G. N. La Mar, *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*, Academic Press: New York and London, **1973**.
- [264] C. P. G. Bertini, I.; Luchinat, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules: Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier: Amsterdam, **2001**.
- [265] F. Paul, A. Bondon, G. da Costa, F. Malvolti, S. Sinbandhit, O. Cador, K. Costuas, L. Toupet, M.-L. Boillot, *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (22), 10608–10624, doi: [10.1021/ic9011026](https://doi.org/10.1021/ic9011026).
- [266] M. Damjanović, Dissertation, Universität Heidelberg, **2017**.
- [267] O. Salomon, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (10), 4729–4737, doi: [10.1063/1.1493179](https://doi.org/10.1063/1.1493179).
- [268] M. Reiher, O. Salomon, B. Artur Hess, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107* (1), 48–55, doi: [10.1007/s00214-001-0300-3](https://doi.org/10.1007/s00214-001-0300-3).
- [269] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372–1377, doi: [10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304).
- [270] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789, doi: [10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785).
- [271] A. Borgogno, F. Rastrelli, A. Bagno, *Dalton Trans.* **2014**, *43* (25), 9486–9496, doi: [10.1039/C4DT00671B](https://doi.org/10.1039/C4DT00671B).
- [272] G. T. P. Charnock, I. Kuprov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (37), 20184–20189, doi: [10.1039/C4CP03106G](https://doi.org/10.1039/C4CP03106G).
- [273] H. Hogben, M. Krzystyniak, G. Charnock, P. Hore, I. Kuprov, *J. Magn. Reson.* **2011**, *208* (2), 179 – 194, doi: [10.1016/j.jmr.2010.11.008](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.11.008).
- [274] T. A. Kent, B. H. Huynh, E. Münck, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1980**, *77* (11), 6574–6576, doi: [10.1073/pnas.77.11.6574](https://doi.org/10.1073/pnas.77.11.6574).
- [275] W. Dunham, G. Palmer, R. Sands, A. J. Bearden, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **1971**, *253* (2), 373 – 384, doi: [10.1016/0005-2728\(71\)90041-7](https://doi.org/10.1016/0005-2728(71)90041-7).
- [276] R. M. Nielson, G. E. McManis, M. N. Golovin, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92* (12), 3441–3450, doi: [10.1021/j100323a026](https://doi.org/10.1021/j100323a026).
- [277] D. L. Jameson, R. Anand, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77* (1), 88–89, doi: [10.1021/ed077p88](https://doi.org/10.1021/ed077p88).
- [278] L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, *18*, 79 – 185, doi: [10.1016/S0065-3160\(08\)60139-2](https://doi.org/10.1016/S0065-3160(08)60139-2).

- [279] H. Fliegl, K. Fink, W. Klopper, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Clerac, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (20), 3900–3909, doi: [10.1039/B819444K](https://doi.org/10.1039/B819444K).
- [280] F. Illas, I. P. R. Moreira, C. de Graaf, V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104* (3), 265–272, doi: [10.1007/s002140000133](https://doi.org/10.1007/s002140000133).
- [281] I. d. P. R. Moreira, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (14), 1645–1659, doi: [10.1039/B515732C](https://doi.org/10.1039/B515732C).
- [282] F. Illas, R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (6), 2519–2527, doi: [10.1063/1.475636](https://doi.org/10.1063/1.475636).
- [283] O. Hübner, K. Fink, W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (16), 1911–1920, doi: [10.1039/B617670D](https://doi.org/10.1039/B617670D).
- [284] F. Illas, I. d. P. R. Moreira, J. M. Bofill, M. Filatov, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116* (4), 587–597, doi: [10.1007/s00214-006-0104-6](https://doi.org/10.1007/s00214-006-0104-6).
- [285] A. Wagner, H.-J. Himmel, *J. Chem. Inf. Model.* **2017**, *im Druck*, doi: [10.1021/acs.jcim.6b00516](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.6b00516).
- [286] W. Kabsch, *Acta Cryst.* **1976**, *A32* (5), 922–923, doi: [10.1107/S0567739476001873](https://doi.org/10.1107/S0567739476001873).
- [287] W. Kabsch, *Acta Cryst.* **1978**, *A34* (5), 827–828, doi: [10.1107/S0567739478001680](https://doi.org/10.1107/S0567739478001680).
- [288] E. A. Coutias, C. Seok, K. A. Dill, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (15), 1849–1857, doi: [10.1002/jcc.20110](https://doi.org/10.1002/jcc.20110).
- [289] T. Soda, J. H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71* (13), 4561–4563, doi: [10.1021/j100872a070](https://doi.org/10.1021/j100872a070).
- [290] I. V. Koval', *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38* (3), 301–337, doi: [10.1023/A:1016390721218](https://doi.org/10.1023/A:1016390721218).
- [291] B. Zajc, *Synth. Commun.* **1999**, *29* (10), 1779–1784, doi: [10.1080/00397919908086166](https://doi.org/10.1080/00397919908086166).
- [292] D. Dolenc, *Synlett* **2000**, (4), 544–546, doi: [10.1055/s-2000-6561](https://doi.org/10.1055/s-2000-6561).
- [293] M. Aloui, A. J. Fairbanks, *Synlett* **2001**, (6), 0797–0799, doi: [10.1055/s-2001-14612](https://doi.org/10.1055/s-2001-14612).
- [294] S. P. L. de Souza, J. F. M. da Silva, M. C. S. de Mattos, *Synth. Commun.* **2003**, *33* (6), 935–939, doi: [10.1081/SCC-120016353](https://doi.org/10.1081/SCC-120016353).
- [295] S. P. L. de Souza, J. F. M. da Silva, M. C. S. de Mattos, *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14* (5), 832–835, doi: [10.1590/S0103-50532003000500021](https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000500021).
- [296] J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, (1), 17–19, doi: [10.1039/C3MH00098B](https://doi.org/10.1039/C3MH00098B).
- [297] F. Van Bolhuis, C. T. Kiers, *Acta Cryst.* **1978**, *B34* (3), 1015–1016, doi: [10.1107/S0567740878004707](https://doi.org/10.1107/S0567740878004707).
- [298] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, (12), S1–S19, doi: [10.1039/P298700000S1](https://doi.org/10.1039/P298700000S1).
- [299] S. Mataka, H. Eguchi, K. Takahashi, T. Hatta, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62* (10), 3127–3131, doi: [10.1246/bcsj.62.3127](https://doi.org/10.1246/bcsj.62.3127).
- [300] M. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 480, doi: [10.1021/ja01145a519](https://doi.org/10.1021/ja01145a519).
- [301] C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (40), 9957–9965, doi: [10.1021/ja00145a004](https://doi.org/10.1021/ja00145a004).

- [302] M. J. Fleming, H. A. McManus, A. Rudolph, W. H. Chan, J. Ruiz, C. Dockendorff, M. Lautens, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (7), 2112–2124, doi: [10.1002/chem.200701775](https://doi.org/10.1002/chem.200701775).
- [303] S. Kato, H. Moriyama, K. Takahashi, C. Pac, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8403–8410, doi: [10.1039/B908907A](https://doi.org/10.1039/B908907A).
- [304] J. Mahmood, D. Kim, I.-Y. Jeon, M. S. Lah, J.-B. Baek, *Synlett* **2013**, *24* (2), 246–248, doi: [10.1055/s-0032-1317696](https://doi.org/10.1055/s-0032-1317696).
- [305] A. Goswami, C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (13), 3251 – 3259, doi: [10.1016/j.jorganchem.2005.03.056](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.03.056).
- [306] G. Himbert, H. Naßhan, S. Kosack, *Synlett* **1991**, (2), 117–118, doi: [10.1055/s-1991-20649](https://doi.org/10.1055/s-1991-20649).
- [307] A. J. Speziale, L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (10), 1868–1876, doi: [10.1021/ja00869a021](https://doi.org/10.1021/ja00869a021).
- [308] J. R. Holden, C. Dickinson, C. M. Bock, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76* (24), 3597–3602, doi: [10.1021/j100668a017](https://doi.org/10.1021/j100668a017).
- [309] T. B. Brill, K. J. James, *ChemInform* **1993**, *24* (50), 8752–8758, doi: [10.1002/chin.199350090](https://doi.org/10.1002/chin.199350090).
- [310] G. X. Wang, X. D. Gong, H. M. Xiao, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109* (7), 1522–1530, doi: [10.1002/qua.21967](https://doi.org/10.1002/qua.21967).
- [311] G. Fayet, P. Rotureau, V. Prana, C. Adamo, *Process Saf. Progr.* **2012**, *31* (3), 291–303, doi: [10.1002/prs.11499](https://doi.org/10.1002/prs.11499).
- [312] O. N. Witt, E. Witte, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41* (2), 3090–3097, doi: [10.1002/cber.190804102264](https://doi.org/10.1002/cber.190804102264).
- [313] A. F. Holleman, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1930**, *49* (2), 112–120, doi: [10.1002/recl.19300490205](https://doi.org/10.1002/recl.19300490205).
- [314] R. H. De Rossi, E. B. De Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 1533–1540, doi: [10.1021/ja00396a040](https://doi.org/10.1021/ja00396a040).
- [315] M. Imoto, Y. Matsui, M. Takeda, A. Tamaki, H. Taniguchi, K. Mizuno, H. Ikeda, *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (15), doi: [10.1021/jo2007219](https://doi.org/10.1021/jo2007219).
- [316] H. Martinsen, *Zeitschr. für physikal. Chem.* **1905**, *50* (4), 385–435.
- [317] G. Burya, L. Andreeva, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* **1979**, *28* (7), 1364–1367, doi: [10.1007/BF00947297](https://doi.org/10.1007/BF00947297).
- [318] R. Baggio, M. V. Remedi, M. T. Garland, E. I. Buján, *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, *27* (9), 499–505, doi: [10.1007/BF02576440](https://doi.org/10.1007/BF02576440).
- [319] V. M. Boddu, D. S. Viswanath, T. K. Ghosh, R. Damavarapu, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181* (1-3), 1–8, doi: [10.1016/j.jhazmat.2010.04.120](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.120).
- [320] C. L. Jackson, J. F. WIng, *Am. Chem. J.* **1888**, *10*, 283–295.
- [321] H. H. Cady, A. C. Larson, *Acta Cryst.* **1965**, *18* (3), 485–496, doi: [10.1107/S0365110X6500107X](https://doi.org/10.1107/S0365110X6500107X).
- [322] S. F. Rice, R. L. Simpson, *Lawrence Livermore Lab.* **1990**, *Livermore (USA)*, 26 pp., doi: [10.2172/6426268](https://doi.org/10.2172/6426268).

- [323] P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, *Science & Technology Review* **1996**, November, 20–23.
- [324] P. F. Pagoria, G. S. Lee, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, *Thermochim. Acta* **2002**, 384 (1-2), 187–204, doi: [10.1016/S0040-6031\(01\)00805-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00805-X).
- [325] W. Selig, *Lawrence Livermore Lab.* **1977**, *Livermore (USA)*, 13 pp., doi: [10.2172/7309823](https://doi.org/10.2172/7309823).
- [326] M. Foltz, D. Ornellas, P. Pagoria, A. Mitchell, *J. Mater. Sci.* **1996**, 31 (7), 1893–1901, doi: [10.1007/BF00372205](https://doi.org/10.1007/BF00372205).
- [327] S. J. W. Anthony J. Bellamy, P. Golding, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2002**, 27 (2), 49–58, doi: [10.1002/1521-4087\(200204\)27:2<49::AID-PREP49>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200204)27:2<49::AID-PREP49>3.0.CO;2-4).
- [328] A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, R. D. Schmidt, M. D. Coburn, G. S. Lee, P. C. Hsu, *37th International Institute of Chemical Technology (ICT) Conference, Jun. 27-30, 2006, Karlsruhe (Germany)*, 14 pp.
- [329] M. Makosza, T. Glinka, *J. Org. Chem.* **1983**, 48 (21), doi: [10.1021/jo00169a067](https://doi.org/10.1021/jo00169a067).
- [330] M. Makosza, K. Wojciechowski, *Chem. Rev.* **2004**, 104 (5), 2631–2666, doi: [10.1021/cr020086+](https://doi.org/10.1021/cr020086+).
- [331] M. Makosza, J. Winiarski, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20 (8), 282–289, doi: [10.1021/ar00140a003](https://doi.org/10.1021/ar00140a003).
- [332] M. Makosza, A. Kwast, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11 (5), 341–349, doi: [10.1002/\(SICI\)1099-1395\(199805\)11:5<341::AID-POC22>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199805)11:5<341::AID-POC22>3.0.CO;2-T).
- [333] A. R. Katritzky, K. S. Laurenzo, *J. Org. Chem.* **1986**, 51 (25), 5039–5040, doi: [10.1021/jo00375a062](https://doi.org/10.1021/jo00375a062).
- [334] A. Mitchell, P. Pagoria, R. Schmidt, *27th International Annual Conference of ICT, Jun. 25-28, 1996, Karlsruhe (Germany)*, 14 pp.
- [335] P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1996**, 61 (9), 2934–2935, doi: [10.1021/jo952257z](https://doi.org/10.1021/jo952257z).
- [336] A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, R. D. Schmidt, *Vicarious nucleophilic substitution to prepare 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene or 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, U.S. Patent 5569783, **1996**, <http://www.freepatentsonline.com/5569783.html>.
- [337] A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, R. D. Schmidt, *Vicarious nucleophilic substitution using 4-amino-1,2,4-triazole, hydroxylamine or O-alkylhydroxylamine to prepare 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene or 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, U.S. Patent 5633406, **1997**, <http://www.freepatentsonline.com/5633406.html>.
- [338] R. D. Schmidt, A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, *JOWOG 9 (Joint Working Group 9), June 22-26, 1998, Aldermaston (England)*, 14 pp.
- [339] R. D. Schmidt, A. R. Mitchell, G. S. Lee, P. F. Pagoria, M. D. Coburn, W. T. Quinlan, M. C. R. Thorpe, *31st International Institute of Chemical Technologies Conference, June 27-30, 2000, Karlsruhe (Germany)*, 12 pp.
- [340] A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, R. D. Schmidt, *Amination of electrophilic aromatic compounds by vicarious nucleophilic substitution*, U.S. Patent 6069277, **2000**, <http://www.freepatentsonline.com/6069277.html>.

- [341] A. R. Mitchell, M. D. Coburn, R. D. Schmidt, P. F. Pagoria, G. S. Lee, *Thermochim. Acta* **2002**, *384* (1-2), 205–217, doi: [10.1016/S0040-6031\(01\)00806-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00806-1).
- [342] A. R. Mitchell, M. D. Coburn, G. S. Lee, R. D. Schmidt, P. F. Pagoria, P. C. Hsu, *Synthesis and purification of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)*, U.S. Patent 7057072 B2, **2006**, <http://www.freepatentsonline.com/7057072.html>.
- [343] Z. Huang, B. Chen, G. Gao, *J. Mol. Struct.* **2005**, *752* (1-3), 87–92, doi: [10.1016/j.molstruc.2005.05.018](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.05.018).
- [344] H. Liu, J. Zhao, G. Ji, D. Wei, Z. Gong, *Phys. Lett. A* **2006**, *358* (1), 63–69, doi: [10.1016/j.physleta.2006.04.096](https://doi.org/10.1016/j.physleta.2006.04.096).
- [345] S. D. McGrane, A. P. Shreve, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (12), 5834–5841, doi: [10.1063/1.1601601](https://doi.org/10.1063/1.1601601).
- [346] B. L. Deopura, V. D. Gupta, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54* (9), 4013–4019, doi: [10.1063/1.1675458](https://doi.org/10.1063/1.1675458).
- [347] T. G. Towns, *Spectrochim. Acta. Mol. Spectros.* **1983**, *39* (9), 801–804, doi: [10.1016/0584-8539\(83\)80020-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(83)80020-8).
- [348] B. Flürscheim, E. L. Holmes, *J. Chem. Soc.* **1928**, (0), 3041–3046, doi: [10.1039/JR9280003041](https://doi.org/10.1039/JR9280003041).
- [349] B. Flürscheim, E. L. Holmes, *J. Chem. Soc.* **1929**, (0), 330–337, doi: [10.1039/JR9290000330](https://doi.org/10.1039/JR9290000330).
- [350] I. E. Knaggs, *Proc. R. Soc. A* **1931**, *131* (818), 612–620, doi: [10.1098/rspa.1931.0076](https://doi.org/10.1098/rspa.1931.0076).
- [351] D. Z. Rogers, *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (20), 3904–3905, doi: [10.1021/jo00370a032](https://doi.org/10.1021/jo00370a032).
- [352] B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, (3), 265–265, doi: [10.1002/jlac.198719870319](https://doi.org/10.1002/jlac.198719870319).
- [353] D. A. Dixon, J. C. Calabrese, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1989**, *101* (1), 79–81, doi: [10.1002/ange.19891010123](https://doi.org/10.1002/ange.19891010123); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28* (1), 90–92, doi: [10.1002/anie.198900901](https://doi.org/10.1002/anie.198900901).
- [354] G. Khisamutdinov, V. Korolev, I. Kondyukov, I. Abdrakhmanov, S. Smirnov, A. Fainzilberg, V. Dorokhov, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42* (1), 136–138, doi: [10.1007/BF00699995](https://doi.org/10.1007/BF00699995).
- [355] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179, doi: [10.1021/om100106e](https://doi.org/10.1021/om100106e).
- [356] F. Haase, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (12), 3083–3085, doi: [10.1021/j100063a006](https://doi.org/10.1021/j100063a006).
- [357] K. ichi Suzuki, S. Hayashi, *Solid State Ionics* **2006**, *177* (37-38), 3223 – 3231, doi: [10.1016/j.ssi.2006.09.006](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.09.006).
- [358] R. A. J. Ogg, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22* (3), 560–561, doi: [10.1063/1.1740107](https://doi.org/10.1063/1.1740107).
- [359] R. A. Ogg, *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *17*, 215–220, doi: [10.1039/DF9541700215](https://doi.org/10.1039/DF9541700215).
- [360] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, *im Druck*, doi: [10.1002/ange.201611189](https://doi.org/10.1002/ange.201611189); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, doi: [10.1002/anie.201611189](https://doi.org/10.1002/anie.201611189).

- [361] J. Hornung, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *RSC Adv.* **2016**, *6* (45), 39323–39329, doi: [10.1039/C6RA04494H](https://doi.org/10.1039/C6RA04494H).
- [362] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (2), 735–746, doi: [10.1063/1.449486](https://doi.org/10.1063/1.449486).
- [363] S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2011**, *123* (52), 12849–12853, doi: [10.1002/ange.201103615](https://doi.org/10.1002/ange.201103615); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (52), 12639–12642, doi: [10.1002/anie.201103615](https://doi.org/10.1002/anie.201103615).
- [364] L. Schweighauser, M. A. Strauss, S. Bellotto, H. A. Wegner, *Angew. Chem.* **2015**, *127* (45), 13636–13639, doi: [10.1002/ange.201506126](https://doi.org/10.1002/ange.201506126); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (45), 13436–13439, doi: [10.1002/anie.201506126](https://doi.org/10.1002/anie.201506126).
- [365] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2015**, *127* (42), 12446–12471, doi: [10.1002/ange.201503476](https://doi.org/10.1002/ange.201503476); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (42), 12274–12296, doi: [10.1002/anie.201503476](https://doi.org/10.1002/anie.201503476).
- [366] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1* (2), 211–228, doi: [10.1002/wcms.30](https://doi.org/10.1002/wcms.30).
- [367] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465, doi: [10.1002/jcc.21759](https://doi.org/10.1002/jcc.21759).
- [368] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362* (5-6), 511 – 518, doi: [10.1016/S0009-2614\(02\)01084-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01084-9).
- [369] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (21), 9535–9538, doi: [10.1063/1.1523393](https://doi.org/10.1063/1.1523393).
- [370] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384* (1-3), 103 – 107, doi: [10.1016/j.cplett.2003.11.080](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.080).
- [371] E. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. Torres, R. Viruela, P. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chem.* **2007**, *119* (11), 1879–1883, doi: [10.1002/ange.200604327](https://doi.org/10.1002/ange.200604327); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (11), 1847–1851, doi: [10.1002/anie.200604327](https://doi.org/10.1002/anie.200604327).
- [372] M. Gallego, J. Calbo, J. Aragón, R. M. Krick Calderon, F. H. Liquido, T. Iwamoto, A. K. Greene, E. A. Jackson, E. M. Pérez, E. Ortí, D. M. Guldi, L. T. Scott, N. Martín, *Angew. Chem.* **2014**, *126* (8), 2202–2207, doi: [10.1002/ange.201309672](https://doi.org/10.1002/ange.201309672); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (8), 2170–2175, doi: [10.1002/anie.201309672](https://doi.org/10.1002/anie.201309672).
- [373] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nat. Mater.* **2011**, *10* (12), 947–951, doi: [10.1038/nmat3142](https://doi.org/10.1038/nmat3142).
- [374] Y. Morita, T. Ohba, N. Haneda, S. Maki, J. Kawai, K. Hatanaka, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (19), 4825–4826, doi: [10.1021/ja000298t](https://doi.org/10.1021/ja000298t).
- [375] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70* (22-23), 697–699, doi: [10.1002/ange.19580702206](https://doi.org/10.1002/ange.19580702206).
- [376] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (24), 8351–8354, doi: [10.1021/jo101589h](https://doi.org/10.1021/jo101589h).
- [377] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512–7515, doi: [10.1021/jo9711176v](https://doi.org/10.1021/jo9711176v).
- [378] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (4), 532–536, doi: [10.1021/ed085p532](https://doi.org/10.1021/ed085p532).
- [379] E. Bill, *JulX v. 1.6 – Simulation of Molecular Magnetic Data*, Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mülheim an der Ruhr, Germany.

- [380] DENZO-SMN, *Data processing software*, Nonius, **1998**, <http://www.nonius.nl>.
- [381] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**, <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.php>.
- [382] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**, <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.php>.
- [383] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, UK, **1974**.
- [384] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, University of Heidelberg, **1994**, <http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/soft-ware/software.html>.
- [385] *Mercury*, Vers. 3.7, The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), **2015**, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>.
- [386] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58* (3.1), 380–388, doi: [10.1107/S0108768102003890](https://doi.org/10.1107/S0108768102003890).
- [387] *Ortep-3 for Windows*, Vers. 2014.1, University Of Glasgow, **2014**, <http://www.chem.gla.ac.uk/louis/software/ortep/index.html>.
- [388] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30* (5), 565, doi: [10.1107/S0021889897003117](https://doi.org/10.1107/S0021889897003117).
- [389] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45* (4), 849–854, doi: [10.1107/S0021889812029111](https://doi.org/10.1107/S0021889812029111).
- [390] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 12974–12980, doi: [10.1021/jp960669l](https://doi.org/10.1021/jp960669l).
- [391] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (5-6), 526–563, doi: [10.1016/j.ccr.2008.05.014](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.014).
- [392] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A301 (1–18), doi: [10.1063/1.4869598](https://doi.org/10.1063/1.4869598).
- [393] M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19* (15), 1746–1757, doi: [10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19981130\)19:15<1746::AID-JCC7>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19981130)19:15<1746::AID-JCC7>3.0.CO;2-N).
- [394] *TURBOMOLE*, Vers. 7.1 **2016**, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, <http://www.turbomole.com>.
- [395] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162* (3), 165–169, doi: [10.1016/0009-2614\(89\)85118-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85118-8).
- [396] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4* (2), 91–100, doi: [10.1002/wcms.1162](https://doi.org/10.1002/wcms.1162).
- [397] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102* (1), 346–354, doi: [10.1063/1.469408](https://doi.org/10.1063/1.469408).
- [398] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652, doi: [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [399] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100, doi: [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098).
- [400] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91* (14), 146401 (1–4), doi: [10.1103/PhysRevLett.91.146401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401).
- [401] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (23), 12129–12137, doi: [10.1063/1.1626543](https://doi.org/10.1063/1.1626543).
- [402] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305, doi: [10.1039/B508541A](https://doi.org/10.1039/B508541A).

- [403] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057–1065, doi: [10.1039/B515623H](https://doi.org/10.1039/B515623H).
- [404] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (18), 4285–4291, doi: [10.1039/B204199P](https://doi.org/10.1039/B204199P).
- [405] E. Baerends, D. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2* (1), 41–51, doi: [10.1016/0301-0104\(73\)80059-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(73)80059-X).
- [406] O. Vahtras, J. Almlöf, M. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213* (5-6), 514–518, doi: [10.1016/0009-2614\(93\)89151-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)89151-7).
- [407] B. I. Dunlap, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (10), 2113–2116, doi: [10.1039/B000027M](https://doi.org/10.1039/B000027M).
- [408] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240* (4), 283–290, doi: [10.1016/0009-2614\(95\)00621-A](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00621-A).
- [409] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97* (1-4), 119–124, doi: [10.1007/s002140050244](https://doi.org/10.1007/s002140050244).
- [410] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (20), 9136–9148, doi: [10.1063/1.1567253](https://doi.org/10.1063/1.1567253).
- [411] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, (5), 799–805, doi: [10.1039/P29930000799](https://doi.org/10.1039/P29930000799).
- [412] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1* (5), 699–709, doi: [10.1002/wcms.56](https://doi.org/10.1002/wcms.56).
- [413] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView*, Vers. 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2009**, <http://www.gaussian.com>.
- [414] G. A. Andrienko, *ChemCraft software*, Vers. 1.8, **2016**, <http://www.chemcraftprog.com>.
- [415] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264* (6), 573 – 578, doi: [10.1016/S0009-2614\(96\)01343-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01343-7).
- [416] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52* (12), 997–1000, doi: [10.1103/PhysRevLett.52.997](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997).
- [417] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256* (4-5), 454–464, doi: [10.1016/0009-2614\(96\)00440-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00440-X).



# Anhang

## A Abkürzungsverzeichnis

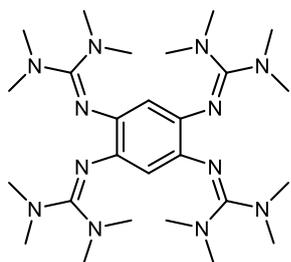
6OPO	6-Oxophenalenoxyl
Ac	Acylgruppe
aq.	wässrige Lösung
Äq.	Äquivalent(e) ( <i>engl.: equivalent(s)</i> )
ATA	4-Amino-1,2,4-triazol
bdmeqb	1,2-Bis( <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)benzol
btmgb	1,2-Bis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol
btmgc	Bis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)chinon
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> -TAPPBr <sub>4</sub>	2,9-Bis(heptafluoropropyl)-4,7,11,14-tetrabromo-1,3,8,10-tetraazaperopyren
CCDC	<i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
COSY	correlated spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie ( <i>engl.: cyclic voltammetry</i> )
DC	Dünnschichtchromatographie
dca	Dicyanamid-Anion N(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie ( <i>engl.: density functional theory</i> )
DMAB	Dimethylaminobenzol
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOTT	Day of the Tentacle (geniales PC-Spiel aus dem Jahre 1993)
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz (im englischen „EPR“)
<i>et al.</i>	und andere ( <i>lat.: et alii</i> )
EtOH	Ethanol
FAB	fast atom bombardment
GC	Gaschromatographie
GFA	guanidinofunktionalisierte(r) Aromat(en)
HAB	Hexaaminobenzol
hdmeqb	Hexakis( <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)benzol
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOC	Hexaazaoctadecahydrocoronen
HOMO	höchstes besetztes MO ( <i>engl.: highest occupied molecular orbital</i> )
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
htmgc	2,3,6,7,10,11-Hexakis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)triphenylen
IR	Infrarot (~780 nm bis 1 mm)
LES	<i>Lowest Eigenvalue Search</i>
LUMO	niedrigstes unbesetztes MO ( <i>engl.: lowest unoccupied molecular orbital</i> )
Mes	Mesylgruppe
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NIR	nahes Infrarot (~780 nm bis 3 µm)

NMR	Kernresonanz ( <i>engl.: nuclear magnetic resonance</i> )
NXS (X = Cl, Br, I)	N-Halogensuccinimid (Halogen = Chlor, Brom, Iod)
OAc	Acetylgruppe
Piv	Pivaloylgruppe
PSE	Periodensystem der Elemente
R <sub>3</sub> TOT	dreifachsubstituierte Trioxotriangulene
RI	Resolution of the Identity
RMSD	Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung ( <i>engl.: Root-mean-square deviation</i> )
RT	Raumtemperatur
SCE	Kalomelelektrode ( <i>engl.: Saturated Calomel Electrode</i> )
SET	Ein-Elektronen-Transfers ( <i>engl.: single-electron transfer</i> )
SOMO	einfach besetztes MO ( <i>engl.: Singly Occupied Molecular Orbital</i> )
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit ( <i>engl.: superconducting quantum interference device</i> )
TAE	Tetraaminoethylen
TAF	Tetraazafulvalen
TAPP	1,3,8,10-Tetraazaperopyren
TATB	1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
TDAE	Tetrakis(dimethylamino)ethylen
TDDFT	zeitabhängige DFT ( <i>engl.: Time-dependent density functional theory</i> )
tdmegb	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)benzol
Tf	Triflylgruppe
THF	Tetrahydrofuran
TIP	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus, ( <i>engl.: temperature independent paramagnetism</i> )
TMBz	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylbenzidin
TMHA	Tetramethylharnstoffazin
TMHI	1,1,1-Trimethylhydraziniumiodid
TMPD	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,4-phenylendiamin
TNA	2,4,6-Trinitroanilin, Pikramid
TNCB	2-Chloro-1,3,5-trinitrobenzol
TPI	1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden
TTF	Tetrathiafulvalen
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgf	1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)fluoren
ttmgn	2,3,6,7-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
ttmgp	2,3,6,7-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
ttmgph	2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin
UV	Ultraviolett (~10 bis 380 nm)
Vis	sichtbarer Bereich (380 bis 780 nm, <i>engl.: visible</i> )
VNS	stellvertretende nukleophile Substitution ( <i>engl.: vicarious nucleophilic substitution</i> )

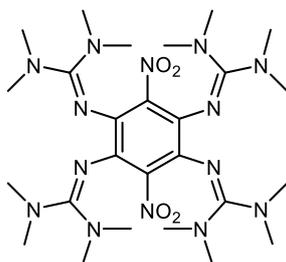
## B Symbolverzeichnis

<sup>(n)</sup> A	Termsymbolik für die Angabe elektronischer Zustände; bei gebrochen-symmetrischen Termen erfolgt die Angabe der Multiplizität in Klammern
$\hat{H}^{HDVV}$	Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Hamiltonian
$\hat{H}^{Ising}$	Ising-Hamiltonoperator
$\hat{S}_i$ und $\hat{S}_{z,i}$	Spinoperator des Hamiltonoperators
$\phi$	(Schnitt-)Winkel zweier Ebenen in °
°C	Grad Celsius – Einheit der Temperatur
Å	Ångström (1 Å = 10 <sup>-10</sup> m)
$A_{NMR}$	Hyperfein-Kopplungskonstante der Protonenresonanz (in Hz)
$B$ oder $\vec{B}$	Magnetische Flussdichte
cm <sup>-1</sup>	Kayser oder auch „Wellenzahl“ – Einheit der Energie
$D$	Axialer Nullfeldaufspaltungsparameter
$E$	Rhombischer Nullfeldaufspaltungsparameter
$E_{1/2}$	Halbwertspotential eines Elektronenübergangs in V
$F$	Faraday-Konstante
$G$	Gauß – Einheit der magnetischen Flussdichte $\vec{B}$ (CGS-System); Freie Enthalpie
$g_x$	Landé-Faktor (auch g-Faktor; kurz für gyromagnetischer Faktor)
$H$	Enthalpie
$I_x$	Xte Gasphasen-Ionisierungsenergie
$I_x$ (Lösung)	Xte Ionisierungsenergie in Lösung
$J_{X-Y}$	(Magnetische) Kopplungskonstante des Heisenbergoperators
$K$	Kelvin – Einheit der Temperatur
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$K_{disp}$	Disproportionierungskonstante
$M$	Molarität in mol·L <sup>-1</sup> – Einheit der Konzentration
$m/z$	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis in der Massenspektrometrie
${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante im NMR
Oe	Oersted – Einheit der magnetischen Feldstärke $\vec{H}$ (CGS-System)
ppm	„Teile von einer Million“, Millionstel ( <i>engl.: parts per million</i> )
$T$	Temperatur in °C oder K
$u$	Atomare Masseneinheit ( <i>engl.: unified atomic mass unit</i> )
$V$	Volumen
$V$	Volt – Einheit der Spannung
$\gamma_H$	gyromagnetisches Verhältnis eines Protons
$\delta$	chemische Verschiebung in ppm (NMR); Deformationsschwingung (IR)
$\delta_{FC}$	Fermi-Kontakt-Verschiebungen
$\delta_{orb}$	Diamagnetische Orbital-Verschiebung
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient
$\epsilon_r$	relative Permittivität oder auch dielektrische Leitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge in nm – Energie
$\mu_B$	bohrsches Magneton
$\nu$	Streckschwingung (IR)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup> – Energie
$\chi$	Magnetische Suszeptibilität
$\Psi$	Molekülorbital

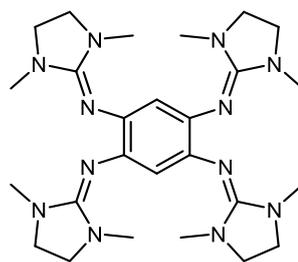
## C Verbindungsverzeichnis



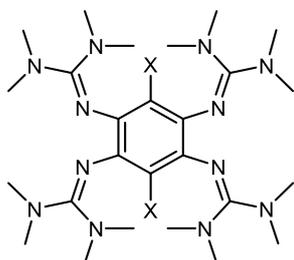
ttmgb  
 $C_{26}H_{50}N_{12}$   
 530.77 g/mol



ttmgb2NO<sub>2</sub>  
 $C_{26}H_{48}N_{14}O_4$   
 620.76 g/mol



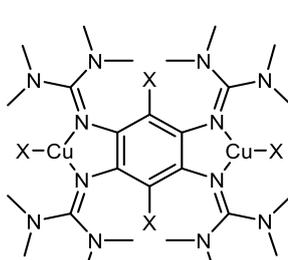
tdmegb  
 $C_{26}H_{42}N_{12}$   
 522.71 g/mol



ttmgb2Cl  
 $C_{26}H_{48}Cl_2N_{12}$   
 599.65 g/mol

ttmgb2Br  
 $C_{26}H_{48}Br_2N_{12}$   
 688.56 g/mol

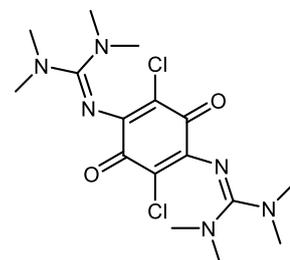
ttmgb2I  
 $C_{26}H_{48}I_2N_{12}$   
 782.56 g/mol



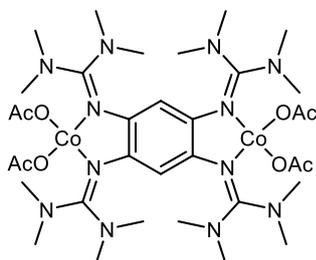
CuCl  
 99.00 g/mol

ttmgb2X  
 CuBr  
 143.45 g/mol

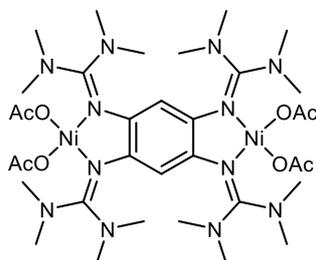
CuI  
 190.45 g/mol



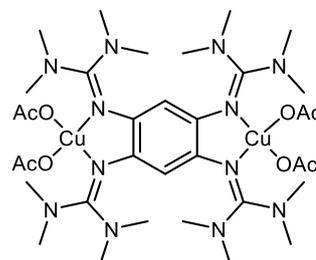
2,5-Dichlor-3,6-btmgc  
 $C_{16}H_{24}Cl_2N_6O_2$   
 402.13 g/mol



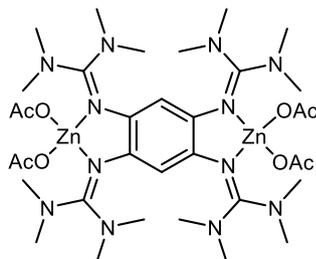
[ttmgb{Co(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]  
 $C_{34}H_{62}Co_2N_{12}O_8$   
 884.81 g/mol



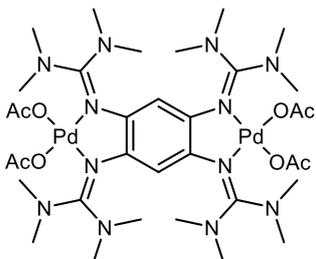
[ttmgb{Ni(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]  
 $C_{34}H_{62}Ni_2N_{12}O_8$   
 884.33 g/mol



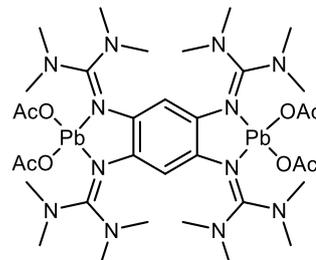
[ttmgb{Cu(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]  
 $C_{34}H_{62}Cu_2N_{12}O_8$   
 894.04 g/mol



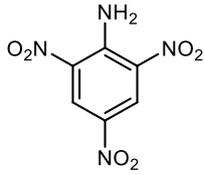
[ttmgb{Zn(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]  
 $C_{34}H_{62}N_{12}O_8Zn_2$   
 897.71 g/mol



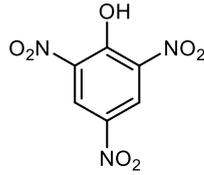
[ttmgb{Pd(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]  
 $C_{34}H_{62}N_{12}O_8Pd_2$   
 979.79 g/mol



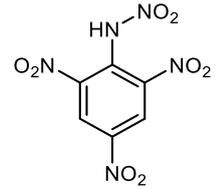
[ttmgb{Pb(OAc)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]  
 $C_{34}H_{62}N_{12}O_8Pb_2$   
 1181.35 g/mol



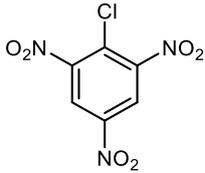
2,4,6-Trinitroanilin  
(TNA, Pikramid)  
 $C_6H_4N_4O_6$   
228.12 g/mol



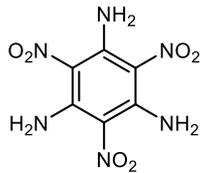
2,4,6-Trinitrophenol  
(Pikrinsäure)  
 $C_6H_3N_3O_7$   
229.10 g/mol



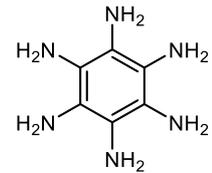
2,4,6-Trinitrophenylnitramine  
 $C_6H_3N_5O_8$   
273.12 g/mol



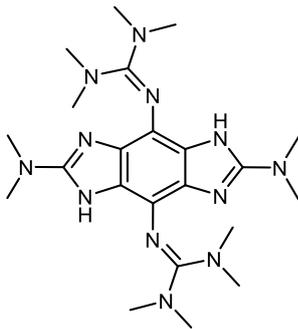
2,4,6-Trinitrochlorbenzol  
(Pikrylchlorid)  
 $C_6H_2ClN_3O_6$   
247.55 g/mol



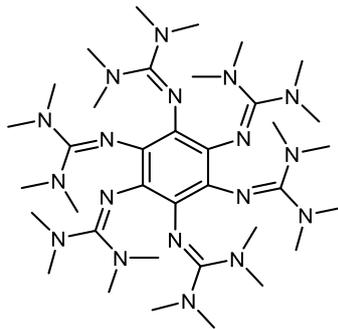
1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol  
(TATB)  
 $C_6H_6N_6O_6$   
258.15 g/mol



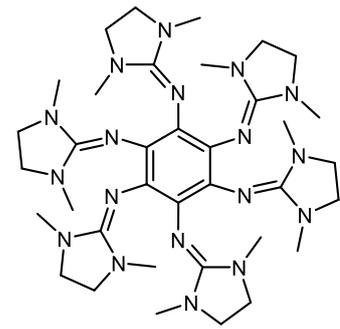
1,2,3,4,5,6-hexaaminobenzol  
(HAB)  
 $C_6H_{12}N_6$   
168.20 g/mol



Ringschlussprodukt  
 $C_{22}H_{38}N_{12}$   
470.63 g/mol



htmgb  
 $C_{36}H_{72}N_{18}$   
757.10 g/mol



hdmegb  
 $C_{36}H_{60}N_{18}$   
745.00 g/mol

## D Kristallstrukturdaten

Verbindung	ttmgb(dca) <sub>2</sub>	tdmegb(dca) <sub>2</sub> · 1.6 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Ansatznummer	be051b	be089c
CCDC-Nr.	CCDC-924228	CCDC-924229
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> N <sub>18</sub>	C <sub>31.6</sub> H <sub>45.2</sub> Cl <sub>3.2</sub> N <sub>18</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	662.88	790.70
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	7.4750(15)	8.6940(17)
<i>b</i> / Å	9.3710(19)	16.808(3)
<i>c</i> / Å	12.709(3)	14.356(5)
α / °	96.43(3)	90.00
β / °	90.43(3)	110.81(3)
γ / °	91.71(3)	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	884.2(3)	1961.0(9)
Formeleinheit pro Zelle	1	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.245	1.339
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.082	0.297
<i>F</i> <sub>000</sub>	356	830
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.25 x 0.15 x 0.15	0.30 x 0.20 x 0.10
Kristallform	Quader	Plättchen
Kristallfarbe	dunkelgrün	blaugrün
Messbereich θ / °	2.19 bis 27.50	2.42 bis 27.52
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	7357	8903
Unabhängige Reflexe	3997 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0421]	4489 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0423]
Daten   Restriktionen   Parameter	3997   0   225	4489   0   249
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.012	1.047
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0542, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1192	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0582, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1497
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1035, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1389	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1070, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1712
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.230 und -0.254	0.766 und -0.275

Beide Strukturen wurden während dieser Arbeit erhalten, sind aber nicht im Hauptteil gezeigt.<sup>[199]</sup>

Verbindung	ttmgb(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{n}[(\text{ttmgb})\text{Ag}]_n(\text{SbF}_6)_3$
Ansatznummer	be275b	be050f
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> F <sub>12</sub> N <sub>12</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>104</sub> H <sub>200</sub> Ag <sub>4</sub> F <sub>72</sub> N <sub>48</sub> Sb <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	820.72	5383.60
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Ibam</i>
<i>a</i> / Å	8.0830(16)	19.519(4)
<i>b</i> / Å	10.886(2)	15.611(3)
<i>c</i> / Å	11.368(2)	17.099(9)
$\alpha$ / °	76.50(3)	90.00
$\beta$ / °	81.97(3)	90.00
$\gamma$ / °	68.81(3)	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	905.2(3)	5210(3)
Formeleinheit pro Zelle	1	1
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.506	1.716
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.221	2.005
<i>F</i> <sub>000</sub>	428	2608
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.25 x 0.10	0.35 x 0.20 x 0.20
Kristallform	Plättchen	Quader
Kristallfarbe	grün	blaugrün
Messbereich $\theta$ / °	1.85 bis 30.00	2.09 bis 27.49
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	25113	21447
Unabhängige Reflexe	5285 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0714]	3090 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0543]
Daten   Restriktionen   Parameter	5285   0   243	3090   0   187
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.014	1.149
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0555, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1186	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0833, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2308
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1244, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1543	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0889, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2342
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.419 und -0.502	2.026 und -1.116

Beide Strukturen wurden während dieser Arbeit erhalten, sind aber nicht im Hauptteil gezeigt.

Verbindung	(ttmgb2Cl)Cl <sub>2</sub>	(ttmgb2Br)Br <sub>2</sub>
Ansatznummer	be066b	be065c
CCDC-Nr.	CCDC-1039811	CCDC-1039812
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	670.56	848.40
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> / Å	17.853(6)	7.6220(15)
<i>b</i> / Å	24.075(5)	9.3350(19)
<i>c</i> / Å	10.409(2)	24.854(5)
$\alpha$ / °	90.00	90.00
$\beta$ / °	110.98(3)	96.31(3)
$\gamma$ / °	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4177.3(18)	1757.7(6)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.066	1.603
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.314	4.616
<i>F</i> <sub>000</sub>	1424	856
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.35 x 0.20 x 0.20	0.35 x 0.15 x 0.15
Kristallform	Nadeln	Plättchen
Kristallfarbe	braun	grün
Messbereich $\theta$ / °	2.18 bis 27.54	2.74 bis 27.55
Indexbereich	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Gemessene Reflexe	16699	14754
Unabhängige Reflexe	4802 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0592]	4041 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0567]
Daten   Restriktionen   Parameter	4802   0   212	4041   0   198
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.050	1.034
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0570, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1737	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0426, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1066
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0723, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1839	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0573, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1143
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.691 und -0.233	1.416 und -1.295

Verbindung	(ttmgb2BrH <sub>4</sub> )Br <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	(ttmgb2I)(I)(I <sub>3</sub> ) · 2 CHCl <sub>3</sub>
Ansatznummer	be148c	be145z
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>64</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>6</sub> I <sub>6</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1120.35	1528.90
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	7.9670(16)	10.054(2)
<i>b</i> / Å	12.728(3)	11.711(2)
<i>c</i> / Å	22.436(5)	21.635(4)
α / °	90.00	87.29(3)
β / °	91.15(3)	81.97(3)
γ / °	90.00	80.50(3)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2274.6(8)	2487.1(9)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.636	2.042
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	5.343	4.104
<i>F</i> <sub>000</sub>	1124	1444
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.20 x 0.20	0.30 x 0.25 x 0.20
Kristallform	Nadeln	Quader
Kristallfarbe	farblos	braun
Messbereich θ / °	1.82 bis 30.04	0.95 bis 32.22
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Gemessene Reflexe	6639	50244
Unabhängige Reflexe	6639 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0518]	17332 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0604]
Daten   Restriktionen   Parameter	6639   9   258	17332   0   488
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.073	1.025
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0465, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1231	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0577, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1342
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0876, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1495	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1216, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1632
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.138 und -1.606	5.912 und -1.932

Verbindung	ttmgb2Cl	ttmgb2Br
Ansatznummer	be094b	be099a
CCDC-Nr.	CCDC-1039810	CCDC-1039809
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	599.66	688.58
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	10.112(2)	10.085(2)
<i>b</i> / Å	15.619(3)	15.727(3)
<i>c</i> / Å	10.738(2)	10.852(2)
$\alpha$ / °	90.00	90.00
$\beta$ / °	112.97(3)	112.76(3)
$\gamma$ / °	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1561.5(5)	1587.2(5)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.275	1.441
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.246	2.591
<i>F</i> <sub>000</sub>	644	716
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.30 x 0.30	0.35 x 0.30 x 0.30
Kristallform	Quader	Quader
Kristallfarbe	farblos	gelb
Messbereich $\theta$ / °	2.35 bis 30.02	2.34 bis 33.13
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	8904	11682
Unabhängige Reflexe	4546 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0343]	6047 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0368]
Daten   Restriktionen   Parameter	4546   0   189	6047   0   189
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.097	1.027
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0457, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1277	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0347, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0738
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0640, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1383	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0624, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0809
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.341 und -0.421	0.539 und -0.579

Verbindung	[(ttmgb2Cl)(CuCl) <sub>2</sub> ] · Et <sub>2</sub> O	[(ttmgb2Cl)(CuI) <sub>2</sub> ]
Ansatznummer	be132c	be130c
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	871.76	980.54
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	16.503(3)	14.172(3)
<i>b</i> / Å	14.514(3)	13.180(3)
<i>c</i> / Å	17.929(4)	20.022(4)
α / °	90.00	90.00
β / °	100.63(3)	91.84(3)
γ / °	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4220.8(15)	3737.9(13)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.372	1.742
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	1.300	2.969
<i>F</i> <sub>000</sub>	1824	1944
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.30 x 0.25	0.30 x 0.25 x 0.20
Kristallform	Würfel	Quader
Kristallfarbe	farblos	braun
Messbereich θ / °	2.08 bis 30.03	2.11 bis 33.13
Indexbereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	24180	27700
Unabhängige Reflexe	12317 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0595]	14209 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0329]
Daten   Restriktionen   Parameter	12317   0   460	14209   0   413
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.014	1.052
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0554, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1356	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0391, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0971
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1102, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1595	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0688, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1054
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.931 und -0.695	3.931 und -1.255

Verbindung	2,5-Dichlor-3,6-btmgc	[(ttmgb2Br)(CuI) <sub>2</sub> ]
Ansatznummer	be117e	be122b
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	403.31	1069.46
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	7.3340(15)	19.707(4)
<i>b</i> / Å	7.8790(16)	14.615(3)
<i>c</i> / Å	8.7985(18)	14.192(3)
$\alpha$ / °	81.42(3)	90.00
$\beta$ / °	71.29(3)	108.39(3)
$\gamma$ / °	82.77(3)	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	474.50(17)	3878.7(13)
Formeleinheit pro Zelle	1	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.411	1.831
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.366	4.783
<i>F</i> <sub>000</sub>	212	2088
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.25 x 0.20 x 0.20	0.30 x 0.30 x 0.25
Kristallform	Plättchen	Würfel
Kristallfarbe	olivgrün	gelb
Messbereich $\theta$ / °	2.46 bis 30.00	2.09 bis 33.11
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	4888	14726
Unabhängige Reflexe	2719 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0400]	7380 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0245]
Daten   Restriktionen   Parameter	2719   0   122	7380   0   207
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.037	1.027
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0457, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1008	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0295, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0643
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0786, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1154	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0464, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0694
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.325 und -0.331	1.085 und -1.172

Verbindung	$[(\text{ttmgb2I})(\text{CuI})_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[(\text{ttmgb2I})(\text{CuI})_2]$
Ansatznummer	be095b	be095d
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{I}_4\text{N}_{12}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{I}_4\text{N}_{12}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1333.30	1163.44
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$
$a$ / Å	17.452(4)	19.501(4)
$b$ / Å	14.686(3)	14.689(3)
$c$ / Å	18.306(4)	14.495(3)
$\alpha$ / °	90.00	90.00
$\beta$ / °	109.89(3)	107.23(3)
$\gamma$ / °	90.00	90.00
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	4411.8(19)	3965.7(14)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.007	1.949
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	4.042	4.221
$F_{000}$	2568	2232
Kristalldimension / $\text{mm}^3$	0.35 x 0.20 x 0.20	0.40 x 0.40 x 0.35
Kristallform	Quader	Würfel
Kristallfarbe	gelb	gelb
Messbereich $\theta$ / °	1.39 bis 30.15	2.19 bis 33.12
Indexbereich	$-24 \leq h \leq 24$ $-20 \leq k \leq 20$ $-25 \leq l \leq 25$	$-29 \leq h \leq 29$ $-22 \leq k \leq 22$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	46269	14543
Unabhängige Reflexe	12968 [ $R_{\text{int}} = 0.0765$ ]	7542 [ $R_{\text{int}} = 0.0289$ ]
Daten   Restriktionen   Parameter	12968   0   467	7542   0   207
Goodness-of-fit on $F^2$	1.098	1.083
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0472,$ $wR_2 = 0.1059$	$R_1 = 0.0314,$ $wR_2 = 0.0733$
R Indizes	$R_1 = 0.0847,$ $wR_2 = 0.1178$	$R_1 = 0.0566,$ $wR_2 = 0.0798$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.125 und -1.348	1.296 und -1.260

Verbindung	(ttmgb2I)(Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> )
Ansatznummer	be145e
CCDC-Nr.	-
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>6</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1417.24
Messtemperatur / K	100
$\lambda$ / Å	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ / Å	8.2540(17)
$b$ / Å	10.209(2)
$c$ / Å	14.104(3)
$\alpha$ / °	109.39(3)
$\beta$ / °	99.45(3)
$\gamma$ / °	98.11(3)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	1081.2(4)
Formeleinheit pro Zelle	1
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.177
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	5.300
$F_{000}$	664
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.35 x 0.30 x 0.30
Kristallform	Quader
Kristallfarbe	braungrün
Messbereich $\theta$ / °	2.16 bis 29.50
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	10866
Unabhängige Reflexe	5859 [ $R_{\text{int}} = 0.0216$ ]
Daten   Restriktionen   Parameter	5859   0   216
Goodness-of-fit on $F^2$	1.092
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0297,$ $wR_2 = 0.0784$
R Indizes	$R_1 = 0.0354,$ $wR_2 = 0.0815$
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.191 und -1.741

Verbindung	[ttmgb{Ni(OAc) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] · 1.6 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[ttmgb{Ni(OAc) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]
Ansatznummer	be250a	be250b
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>35.6</sub> H <sub>65.2</sub> Cl <sub>3.2</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1020.26	884.38
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2/n</i>	<i>Ccca</i>
<i>a</i> / Å	15.302(3)	15.666(3)
<i>b</i> / Å	13.834(3)	26.291(5)
<i>c</i> / Å	25.240(5)	12.257(3)
α / °	90.00	90.00
β / °	97.30(3)	90.00
γ / °	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	5299.7(18)	5048.3(18)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.279	1.164
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.925	0.797
<i>F</i> <sub>000</sub>	2149	1880
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.70 x 0.50 x 0.40	0.60 x 0.40 x 0.40
Kristallform	Quader	Quader
Kristallfarbe	gelbgrün	gelbgrün
Messbereich θ / °	1.99 bis 30.00	3.03 bis 30.08
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -36 ≤ <i>k</i> ≤ 36 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	29916	7053
Unabhängige Reflexe	15464 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0415]	3702 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0231]
Daten   Restriktionen   Parameter	15464   0   588	3702   0   133
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.049	1.043
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0511, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1436	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0496, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1551
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0944, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1599	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0735, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1696
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.403 und -0.651	0.623 und -0.544

Verbindung	[ttmgb{Ni(OAc) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	[ttmgb{Ni(OAc) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]SbF <sub>6</sub>
Ansatznummer	besl601	besl602
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> F <sub>6</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> F <sub>6</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Sb
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1029.35	1120.13
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{4}$ <i>b</i> 2	<i>P</i> $\bar{4}$ <i>b</i> 2
<i>a</i> / Å	17.321(2)	17.411(3)
<i>b</i> / Å	17.321(2)	17.411(3)
<i>c</i> / Å	7.8540(16)	7.9700(16)
$\alpha$ / °	90.00	90.00
$\beta$ / °	90.00	90.00
$\gamma$ / °	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2356.3(7)	2416.0(7)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.451	1.540
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.915	1.407
<i>F</i> <sub>000</sub>	1078	1150
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.40 x 0.15	0.35 x 0.30 x 0.20
Kristallform	Plättchen	Plättchen
Kristallfarbe	dunkelgrün	dunkelbraun
Messbereich $\theta$ / °	2.35 bis 30.06	2.34 bis 33.19
Indexbereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Gemessene Reflexe	40247	57429
Unabhängige Reflexe	3446 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0671]	4626 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0467]
Daten   Restriktionen   Parameter	3446   0   149	4626   0   143
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.027	1.034
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0338, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0787	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0540, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1152
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0505, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0857	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0635, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1243
Max. Restelextronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.527 und -0.386	2.548 und -1.452

Verbindung	[ttmgb{Zn(OAc) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	[ttmgb{Pd(OAc) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Ansatznummer	be253a	besl576
CCDC-Nr.	–	–
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	897.70	1149.61
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	18.759(4)	12.776(3)
<i>b</i> / Å	10.796(2)	11.170(2)
<i>c</i> / Å	25.634(9)	19.674(4)
α / °	90.00	90.00
β / °	123.93(2)	101.37(3)
γ / °	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4307.5(19)	2752.5(10)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.384	1.387
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	1.174	0.900
<i>F</i> <sub>000</sub>	1896	1180
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.35 x 0.30 x 0.20	0.25 x 0.20 x 0.15
Kristallform	Quader	Quader
Kristallfarbe	hellgelb	dunkelrot
Messbereich θ / °	2.19 bis 30.04	2.11 bis 30.11
Indexbereich	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	46500	29302
Unabhängige Reflexe	12595 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0388]	8058 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0389]
Daten   Restriktionen   Parameter	12595   0   521	8058   0   290
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040	1.050
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0375, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0909	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0369, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0955
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0556, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1016	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0490, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1010
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.561 und -0.505	0.928 und -0.978

Verbindung	[ttmgb(PdI <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub> · 2 CH <sub>3</sub> CN	[ttmgb{Pb(OAc) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] · 4 CH <sub>3</sub> CN
Ansatznummer	bejpk42	besl575w
CCDC-Nr.	–	–
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>56</sub> I <sub>6</sub> N <sub>14</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>74</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> Pb <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1587.09	1345.55
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Cmca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	19.654(4)	11.121(2)
<i>b</i> / Å	13.187(3)	11.600(2)
<i>c</i> / Å	19.338(4)	12.199(2)
α / °	90	81.31(3)
β / °	90	63.37(3)
γ / °	90	73.33(3)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	5012.0(17)	1347.2(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	1
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	2.103	1.659
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	4.450	6.302
<i>F</i> <sub>000</sub>	2976	666
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.20 x 0.15	0.40 x 0.25 x 0.25
Kristallform	Würfel	Quader
Kristallfarbe	dunkelrot	gelb
Messbereich θ / °	2.07 bis 30.03	2.11 bis 30.13
Indexbereich	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	7350	22728
Unabhängige Reflexe	3767 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0229]	7908 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0387]
Daten   Restriktionen   Parameter	3767   0   131	7908   0   319
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.053	1.020
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0385, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1047	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0283, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0679
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0549, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1164	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0330, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0700
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	2.222 und -1.687	1.266 und -1.510

Verbindung	$\frac{1}{n}[\text{ttmgb}\{\text{Pb}(\text{OAc})_2\}_4]_n \cdot 1.2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$	$\frac{1}{n}[\text{ttmgb}\{\text{Pb}(\text{OAc})_2\}_4]_n$
Ansatznummer	bes1575	be256a
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	$\text{C}_{43.2}\text{H}_{76.4}\text{Cl}_{2.4}\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{Pb}_4$	$\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{Pb}_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1933.80	1831.89
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a$ / Å	10.991(2)	12.434(3)
$b$ / Å	12.330(3)	19.746(4)
$c$ / Å	13.902(3)	12.589(3)
$\alpha$ / °	109.11(3)	90.00
$\beta$ / °	102.36(3)	113.32(3)
$\gamma$ / °	101.42(3)	90.00
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	1664.0(6)	2838.4(10)
Formeleinheit pro Zelle	1	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.930	2.143
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	10.248	11.900
$F_{000}$	916	1732
Kristalldimension / $\text{mm}^3$	0.60 x 0.30 x 0.25	0.50 x 0.30 x 0.20
Kristallform	Quader	Plättchen
Kristallfarbe	gelb	gelb
Messbereich $\theta$ / °	1.92 bis 30.28	2.04 bis 29.00
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-17 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 19$	$-16 \leq h \leq 16$ $-23 \leq k \leq 26$ $-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	26846	49293
Unabhängige Reflexe	9779 [ $R_{\text{int}} = 0.0700$ ]	7530 [ $R_{\text{int}} = 0.0846$ ]
Daten   Restriktionen   Parameter	9779   0   373	7530   0   346
Goodness-of-fit on $F^2$	1.050	1.053
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0598,$ $wR_2 = 0.1680$	$R_1 = 0.0518,$ $wR_2 = 0.1445$
R Indizes	$R_1 = 0.0762,$ $wR_2 = 0.1780$	$R_1 = 0.0625,$ $wR_2 = 0.1512$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	3.843 und -4.283	2.757 und -2.704

Verbindung	Trinitrochlorbenzol	Trinitrophenylnitramin
Ansatznummer	be207a	be227a
CCDC-Nr.	CCDC-1516685	CCDC-1516687
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	247.56	273.13
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	12.317(3)	7.0940(14)
<i>b</i> / Å	6.7250(13)	9.1850(18)
<i>c</i> / Å	10.882(2)	15.109(3)
$\alpha$ / °	90.00	90.00
$\beta$ / °	101.63(3)	100.47(3)
$\gamma$ / °	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	882.9(3)	968.1(3)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.862	1.874
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.454	0.177
<i>F</i> <sub>000</sub>	496	552
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.50 x 0.30 x 0.20	0.30 x 0.25 x 0.15
Kristallform	Quader	Quader
Kristallfarbe	hellgelb	hellorange
Messbereich $\theta$ / °	3.38 bis 33.12	2.61 bis 33.17
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	6378	7142
Unabhängige Reflexe	3355 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0245]	3670 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0320]
Daten   Restriktionen   Parameter	3355   0   145	3670   0   176
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.036	1.056
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0385, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0953	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0624, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1760
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0533, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1035	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0902, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1933
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.617 und -0.444	0.629 und -0.595

Verbindung	(HAB) · 4HCl	(HAB)Cl <sub>2</sub>
Ansatznummer	be208b	belu12
CCDC-Nr.	CCDC-1516686	CCDC-1516691
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	314.05	239.12
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a$ / Å	8.7330(17)	10.688(2)
$b$ / Å	9.6830(19)	14.110(3)
$c$ / Å	11.768(2)	8.2030(16)
$\alpha$ / °	105.40(3)	90.00
$\beta$ / °	91.50(3)	129.68(3)
$\gamma$ / °	102.03(3)	90.00
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	934.8(3)	952.1(3)
Formeleinheit pro Zelle	3	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.674	1.668
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.933	0.651
$F_{000}$	486	496
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.10 x 0.10	0.30 x 0.05 x 0.05
Kristallform	Quader	Nadeln
Kristallfarbe	farblos	hellrosa
Messbereich $\theta$ / °	2.24 bis 30.00	2.87 bis 28.99
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -16 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 14 -19 ≤ k ≤ 19 -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	9767	2731
Unabhängige Reflexe	5415 [ $R_{\text{int}} = 0.0491$ ]	1266 [ $R_{\text{int}} = 0.0623$ ]
Daten   Restriktionen   Parameter	5415   60   311	1266   4   81
Goodness-of-fit on $F^2$	1.015	1.061
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0463,$ $wR_2 = 0.0925$	$R_1 = 0.0680,$ $wR_2 = 0.1685$
R Indizes	$R_1 = 0.0862,$ $wR_2 = 0.1070$	$R_1 = 0.1106,$ $wR_2 = 0.2087$
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.521 und -0.593	0.851 und -0.966

Verbindung	btmgbi · 2 H <sub>2</sub> O	btmgbi · 2 HCl · 2 H <sub>2</sub> O
Ansatznummer	be231d	be232d(hi_be4)
CCDC-Nr.	CCDC-1516747	-
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	504.66	579.59
Messtemperatur / K	100	120(1)
$\lambda$ / Å	0.71073	1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	7.9230(16)	10.95214(7)
<i>b</i> / Å	10.403(2)	8.55681(4)
<i>c</i> / Å	15.559(3)	16.46130(11)
$\alpha$ / °	90.00	90.00
$\beta$ / °	102.69(3)	97.6186(7)
$\gamma$ / °	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1251.1(4)	1529.059(16)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.340	1.259
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.092	2.246
<i>F</i> <sub>000</sub>	544	620
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.30 x 0.25	0.1997 x 0.1426 x 0.0903
Kristallform	Quader	-
Kristallfarbe	dunkelorange	-
Messbereich $\theta$ / °	2.37 bis 30.02	2.036 bis 35.425
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	7234	65485
Unabhängige Reflexe	3655 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0388]	2896 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0272]
Daten   Restriktionen   Parameter	3655   0   168	2896   0   200
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.028	1.054
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0550, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1459	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0287, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0753
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0782, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1606	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0290, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0756
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.384 und -0.437	0.286 und -0.268

Verbindung	hdmeqb	hdmeqbCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
Ansatznummer	be273c	be252b
CCDC-Nr.	CCDC-1516688	CCDC-1516692
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> N <sub>18</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>18</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	745.02	887.98
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	10.072(2)	8.2550(17)
<i>b</i> / Å	18.073(4)	9.943(2)
<i>c</i> / Å	10.648(2)	14.207(3)
$\alpha$ / °	90.00	97.05(3)
$\beta$ / °	92.12(3)	104.58(3)
$\gamma$ / °	90.00	94.43(3)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1936.9(7)	1112.9(4)
Formeleinheit pro Zelle	2	1
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.277	1.325
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.083	0.206
<i>F</i> <sub>000</sub>	804	476
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.45 x 0.40 x 0.25	0.40 x 0.30 x 0.20
Kristallform	Plättchen	Plättchen
Kristallfarbe	farblos	gelb
Messbereich $\theta$ / °	2.22 bis 29.50	2.37 bis 29.97
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	10697	12311
Unabhängige Reflexe	5328 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0524]	6454 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0413]
Daten   Restriktionen   Parameter	5328   0   250	6454   4   293
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.014	1.021
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0563 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1238	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0509, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1110
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1157, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1554	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0921, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1286
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.187 und -0.259	0.325 und -0.291

Verbindung	hdmeqb(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	hdmeqb(SbF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> · 2 CH <sub>3</sub> CN
Ansatznummer	be274c	be311b
CCDC-Nr.	CCDC-1516689	CCDC-1516690
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> N <sub>18</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>66</sub> F <sub>24</sub> N <sub>20</sub> Sb <sub>4</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	975.15	1770.13
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.298(2)	13.354(3)
<i>b</i> / Å	10.458(2)	9.1860(18)
<i>c</i> / Å	13.239(3)	26.517(5)
α / °	75.30(3)	90.00
β / °	74.73(3)	98.91(3)
γ / °	60.95(3)	90.00
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1188.9(4)	3213.6(11)
Formeleinheit pro Zelle	1	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.362	1.829
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.103	1.781
<i>F</i> <sub>000</sub>	524	1732
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.25 x 0.18 x 0.10	0.20 x 0.10 x 0.10
Kristallform	Plättchen	Quader
Kristallfarbe	orange	violett
Messbereich θ / °	2.25 bis 27.62	2.01 bis 27.50
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Gemessene Reflexe	21429	58896
Unabhängige Reflexe	5448 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0866]	7364 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1266]
Daten   Restriktionen   Parameter	5448   1   341	7364   0   408
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.020	1.007
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0616, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1226	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0571 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1189
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1461, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1485	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1341, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1518
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.294 und -0.257	1.457 und -0.673

# Liste wissenschaftlicher Beiträge

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf nationalen Konferenzen vorgestellt.

## Publikationen:

- VI. "A Stable Hexakis(guanidino)benzene: Realization of the Strongest Organic Four-Electron Donor"

B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, im Druck.

doi: [10.1002/ange.201611189](https://doi.org/10.1002/ange.201611189)

doi: [10.1002/anie.201611189](https://doi.org/10.1002/anie.201611189)



- V. "Radical Monocationic Guanidino-Functionalized Aromatic Compounds (GFAs) as Bridging Ligands in Dinuclear Metal Acetate Complexes: Synthesis, Electronic Structure, and Magnetic Coupling"

B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, 55(4), 1683–1696.

doi: [10.1021/acs.inorgchem.5b02614](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02614)



- IV. "What Makes a Strong Organic Electron Donor (or Acceptor)?"

B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21(23), 8578–8590.

doi: [10.1002/chem.201406597](https://doi.org/10.1002/chem.201406597)



- III. "One- versus Two-Electron Oxidation of Complexed Guanidino-Functionalized Aromatic Compounds"

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.

doi: [10.1002/ejic.201402840](https://doi.org/10.1002/ejic.201402840)



- II. *"Redox Reactions Between Guanidine Electron Donors and Silver Dicyanamide: Synthesis of C,N Material Precursors and Coordination Polymers"*

B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, (21), 3671–3679.

doi: [10.1002/ejic.201300267](https://doi.org/10.1002/ejic.201300267)



- I. *"Highly Oxidized Semiconducting Coordination Polymers – Coupled Oxidation and Coordination of Guanidine Electron Donors"*

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**, (19), 3156–3167.

doi: [10.1002/ejic.201101325](https://doi.org/10.1002/ejic.201101325)



#### Posterbeiträge:

- I. *"Radical Monocationic GFAs as Bridging Ligands in Dinuclear Metal Acetate Complexes: Electronic Structure and Magnetic Coupling"*

12. Koordinationschemietreffen, Kiel, Deutschland, **2016**.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Obwohl ich hier nicht alle namentlich erwähnen kann, gilt diese Danksagung allen die mich während den letzten 5½ Jahren begleitet und unterstützt haben. Ohne den Beistand vieler Kollegen, Freunde und auch meiner Familie wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel*, für die Möglichkeit meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, bedanken. Die mir gewährte Unterstützung in Form vieler verschiedener neuer Ideen und die vielen Diskussionen haben mich in den letzten Jahren stets aufs Neue motiviert. Zudem möchte ich mich bei Ihnen für die persönliche Betreuung und Ihre stete Bereitschaft sich mit den Problemen Ihrer Mitarbeiter auseinanderzusetzen herzlich bedanken. Vielen Dank, dass ich jederzeit mit jedem noch so kleinen Problem zu Ihnen kommen konnte!

Bei *Herrn Prof. Dr. Markus Enders* möchte ich mich für die Übernahme des Koreferates sowie für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung der paramagnetischen GFA-Komplexe bedanken. Zudem danke ich Ihnen für wertvolle wissenschaftliche Diskussionen und den persönlichen Einsatz bei diversen Problemen und Reparaturen des AK Himmel NMRs.

Auch *Marko Damjanović* danke ich für die gute Zusammenarbeit bei unserem gemeinsamen Projekt sowie die Durchführung und Auswertung der paramagnetischen NMR-Messungen.

*Beate Termin* danke ich für das Messen von zahlreichen NMR-Proben sowie für das effektive Lösen der meisten Probleme mit unserem, in die Jahre gekommenen, NMR. Danke für deine Zeit, beim Einrichten von Messfiles, Interpretieren von Fehlermeldungen, Aus- und Einbauen des Shim-Systems, etc. und natürlich dafür, dass du dein umfangreiches Wissen mit mir geteilt hast.

Zudem gilt mein Dank allen analytischen Einrichtungen und Werkstätten der beiden Institute, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere dem Elementaranalysen-Team *Cornelia Vetter*, *Ute Gärtner* und *Irene Gruber* möchte ich persönlich für ihren Einsatz danken.

Bei *Dr. Olaf Hübner* möchte ich mich nicht nur für die vielen Hilfestellungen bei den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen, sondern auch für die Unterstützung bei den Matrixisolationsexperimenten sowie die unzähligen wissenschaftlichen und unwissenschaftlichen Gespräche und Diskussionen bedanken. Danke *Olaf!*

Unserem Team X-Ray *Lizzy*, *Ute*, *Anna*, *Hendrik* und *Jana* danke ich für die Zeit, die sie in das Auffinden und Messen meiner Kristalle investiert haben. Für das Lösen der sinnvollen und weniger sinnvollen Kristallstrukturen in meiner Arbeit möchte ich mich bei *Lizzy* herzlich bedanken. Danke auch dafür, dass ich dich jederzeit mit jeder Kleinigkeit nerven durfte! *Anna* danke ich für die Einweisung in das Lösen von Strukturen und ihren persönlichen Einsatz beim gemeinsamen anisotropen Verfeinern. *Hendrik* möchte ich besonders für die Pulvermessungen, die es leider nicht in die vorliegende Arbeit geschafft haben, deshalb aber nicht weniger wichtig für mich waren, herzlich bedanken. Besonders für das Auffinden von *n*-Heneicosan, Yttrium-Wolfram-Oxid und Marshit.

*Simone Leingang* danke ich für ihren Einsatz bei den Acetat-Komplex-Synthesen, der sehr wertvoll für mich war. Ohne dich, wäre diese Arbeit wohl sehr viel später fertig geworden. Ebenso danke ich *Thomas Jannack* für die Mithilfe und sein Fachwissen bei den Matrixisolationsexperimenten.

*Karin Gissmann* möchte ich für ihre niemals enden wollende Geduld im Umgang mit der oftmals komplizierten Bürokratie, die eben doch oft Arbeit macht, danken. Danke, dass du den Überblick über alles Wichtige, was während einer Promotion leicht in Vergessenheit gerät, behältst. Auch

dafür, dass du nebenher immer noch Zeit für weniger wichtige Dinge und Kleinigkeiten findest, (wie z. B. grammatikalische Fragestellungen in letzter Minute) möchte ich dir danken. Vielen Dank für die kreativen Geburtstagsgeschenke. Wie findest du nur für jeden immer das passende?

Meinen beiden Forschungspraktikanten *Lucas Ueberricke* und *Jessica Pfisterer* danke ich für ihren Einsatz und die Durchführung einiger dieser Arbeit zugrundeliegender Experimente.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die allgemeine Hilfsbereitschaft sowie für die schöne Zeit auch außerhalb des Labors in Form von Arbeitskreisausflügen, dem „Lasersicherheitstag“, Kino, Bowlingrunden, Grill- oder Spieleabenden oder nur des obligatorischen FABs beim geselligen Beisammensein im Kaffeezimmer und davor. Insbesondere meinen beiden Laborkolleginnen *Christine* und *Roxana* danke ich dafür, dass sie es stets mit mir ausgehalten haben. *Christine* danke ich für ihre Expertise, ihre nicht enden wollende Geduld bei der Beantwortung meiner Fragen und für viele Diskussionen bezüglich Chemie und auch allem Anderen. Besonders meiner Truppe in der Außenstelle „Bunsensaal-Labor“ bin ich zu Dank verpflichtet. Sowohl *Arne*, *Alex* als auch *Hendrik* mussten meist als primäre Anlaufstelle bei vielen meiner Probleme und zur Kontrolle von Papern oder des Posters herhalten. Meinem Praktikumsbuddy *Sebastian* danke ich für die Unterstützung und besonders die viele Arbeit die er mir während der Schreibphase dieser Arbeit erspart hat. Danke dafür, dass du das letzte Praktikum wie selbstverständlich quasi im Alleingang durchgezogen hast.

Dafür, dass sie das Fehlersuchspiel in dieser Arbeit möglichst schwierig gemacht haben, danke ich<sup>xxxviii</sup> meinen Korrekturlesern *Alexandra*, *Sebastian*, *Roxana*, *Christine*, *Olaf*, *Lutz* und *Christoph*. Vielen Dank, ohne euch wäre diese Arbeit konsequenterweise nicht so gut geworden!

Meinem ganzen Semester, insbesondere *Jenny*, *Dodo*, *Nataliya* und *Christiane*, danke ich für die gemeinsam verbrachte Zeit. Mit Euch waren die Vorlesungen, Seminare und Praktika um einiges lustiger und spannender! Auch dem freitäglichen Semesteressen danke ich für das beständige, gemütliche Ausklingen der Woche. Hierbei danke ich besonders *Hendrik* für das Durchhalten bis zum Schluss. Auch *Alex*, *Gudrun*, *Astrid*, *Kathrin* und *Lena* danke ich für die unterhaltsamen arbeitskreisübergreifenden Mittagspausen.

Ein Dank geht auch an meine ehemalige Mitbewohnerin *Manon*, die das Wohnen in Heidelberg so angenehm gemacht hat. Zudem hat sie mit dem Übersetzen eines Beitrags aus „Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas“ auch auf wissenschaftlicher Ebene zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Auch meinem aktuellen Mitbewohner *Martin* danke ich für das harmonische Zusammenwohnen sowie die Serienabende und spontanen Kocheinlagen.

Auch meinen Freunden zuhause, insbesondere *Daniel W.*, *Thorben H.*, *Daniel B.*, *Julia* und *Dany* danke ich für ihre andauernde Freundschaft und dafür, dass sie mich trotz meiner zeitweise langanhaltenden Abwesenheit nicht vergessen haben.

Besonderer Dank gilt meiner Freundin *Roxana*, die mich in allen schwierigen Situationen unterstützt hat. Nicht nur im Labor, auch beim Schreiben dieser Arbeit habe ich, oft zu ihrem Leidwesen, viel Wert auf ihre Meinung gelegt. Danke, dass du uneingeschränkt für mich da bist und selbst in der schwierigen Endphase dieser Arbeit meine Launen ertragen hast! Ich weiß nicht wie diese Arbeit ohne dich aussehen würde...

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern *Andreas* und *Brigitte* und meinem Bruder *Daniel*, für ihre Unterstützung und dafür, dass ich mich in jeder Lebenssituation auf sie verlassen kann. Nur dank eurer Anerkennung und eures Rückhaltes war es mir möglich meinen Weg frei zu wählen und diese Promotion anzufertigen. Daher ist diese Arbeit euch gewidmet.

# EIDESSTÄTTLICHE VERSICHERUNG

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

- I. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Detaillierte Analyse der Redoxaktivität guanidinofunktionalisierter Aromaten in Metallkomplexen und freier Form“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
- II. 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.
- III. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- IV. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
- V. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

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

Datum, Ort

Unterschrift (Benjamin Eberle)