

# Steuerung des Oxidationszustands redoxaktiver Guanidinliganden in Metallkomplexen

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von  
Alexandra Sabrina Ziesak  
aus Heidelberg

**2017**



# Steuerung des Oxidationszustands redoxaktiver Guanidinliganden in Metallkomplexen

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von  
Alexandra Sabrina Ziesak  
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2017

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





Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde von Mai 2012 bis April 2017 unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der vorgestellten Ergebnisse konnte im Rahmen von Forschungspraktika von meinen Praktikanten Thomas Kothe, Tobias Wesp, Patrik Weßling, Julia Olenburger und Daniel Vogler erhalten werden.



*Für meine Oma, meine Eltern,*

*Basti und Christian*



*„...Sei nicht traurig und lausche dem Wind.  
Alles fließt, alles treibt, alles hat seine Zeit.  
Vergiss nie, dass wir Kinder des Augenblicks sind!  
Der Moment hält ein Leben grad eben bereit!...“*

*-Vom Zauber des Wildfräuleins-*

*(Versengold)*



# Kurzzusammenfassung

Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA) zeichnen sich aufgrund ihrer hohen Elektronendonorstärke sowie ihrer leicht modifizierbaren Redox Eigenschaften als geeignete Liganden für die Entwicklung neuer valenztautomerer Übergangsmetallkomplexe aus. Diese sind für die Verwendung in redoxkatalytischen Prozessen von zunehmendem Interesse.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Darstellung sowie dem Redoxverhalten neuer molekularer Gallium-, Zink- und Kupfer-Komplexe mit verbrückenden GFA-Liganden. Als redoxaktive Ligandensysteme werden 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn), 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) sowie 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmgp) verwendet. Durch die systematische Variation der Coliganden an den Metallzentren wird erstmals gezeigt, dass eine gezielte Steuerung der elektronischen Struktur in zweikernigen Kupfer-GFA-Komplexen möglich ist.

Zunächst wird das Reduktionsvermögen von ttmgn gegenüber verschiedenen Oxidationsmitteln untersucht. Die Redoxfähigkeit kann dabei durch Komplexierung stark verringert werden. So stellt die Galliumverbindung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  ein mildes Reduktionsmittel dar, das durch die Umsetzung mit dem Elektronenakzeptor Tetracyanochinodimethan (TCNQ) zur Ausbildung von Donor-Akzeptor-Materialien mit interessanten spektroskopischen und elektrischen Eigenschaften führt. Es erfolgt die partielle Reduktion von TCNQ unter Bildung radikalischer  $(\text{TCNQ})_2^{\bullet-}$ -Dimere. Diese sind zu Stapeln angeordnet, entlang derer die Ladungsträger im Material frei beweglich sind.

Des Weiteren sind in der Arbeit unter Verwendung von ttmgn binukleare Koordinationsverbindungen mit redoxinerten Zink(II)-Salzen sowie redoxaktiven Kupfer(I)-Salzen hergestellt und im Anschluss hinsichtlich ihrer Oxidierbarkeit untersucht worden. Die Synthese des ersten monomeren, binuklearen GFA-Komplexes der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  gelingt durch die Umsetzung des oxidierten Liganden  $\text{ttmgn}^{2+}$  mit Kupfer(I)-iodid. Eine Addition weiterer Coliganden an das trigonal-planar koordinierte Kupfer(I)-Zentrum dieses Komplexes wird sowohl experimentell als auch quantenchemisch untersucht.

Die Koordination von ttmgn mit Kupfer(II)-Salzen führt zu zweikernigen Komplexen der Zusammensetzung  $[\text{ttmgn}(\text{CuX}_2)_2]$  (mit  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{OAc}$ ), die sich je nach Coligand in ihren elektronischen Strukturen voneinander unterscheiden. Harte Donorliganden stabilisieren die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ . Weiche Coliganden führen im Zuge der Koordination einen intramolekularen Elektronentransfer herbei, sodass der resultierende Komplex mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  vorliegt. Beide Formen weisen deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer optischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften auf. Durch Coliganden mittlerer Härte sind Systeme mit energetisch ähnlichen Zuständen zugänglich, deren Besetzung eine starke Umgebungsabhängigkeit aufweist. Unter Verwendung von ttmgb als Brückenligand ist die Synthese dikationischer Komplexe gelungen, an deren Kupferzentren substitutionslabile Neutral-liganden koordiniert sind. In Lösung zeigen diese Verbindungen eine temperaturabhängige Valenztautomerie. Durch gezielten Austausch der neutralen Coliganden eröffnet sich ein Syntheseweg zu einer Vielzahl neuer redoxaktiver Koordinationsverbindungen, deren elektronische Strukturen in Abhängigkeit des Coliganden gezielt steuerbar sind.





## Abstract

Due to their high electron donor strength and their easily adjustable redox properties, guanidino-functionalized aromatic compounds (GFA) are suitable ligands for the development of new valence-tautomeric transition metal complexes, which are of increasing interest for catalytic applications.

This dissertation deals with the synthesis of new molecular gallium, zinc and copper complexes with bridging GFA ligands as well as their redox behavior. Moreover, systematically changing the coligands at the metal centers enables the specific control of the electronic structures in binuclear copper complexes. As redox-active ligands, the GFA 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalene (ttmgn), 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzene (ttmgb) and 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridine are used.

The redox ability of ttmgn was investigated with various oxidizing agents. By complexation with metal salts, its redox activity can greatly be reduced. Thus the dicationic gallium complex acts as mild reducing agent which leads to the formation of donor-acceptor materials with interesting spectroscopic and electrical properties by reaction with tetracyanoquinodimethane (TCNQ) as strong electron acceptor. Partial reduction of TCNQ leads to formation of monoradical  $(TCNQ)_2^{\bullet-}$  dimers. Due to interactions, the dimers are arranged in stacks along which charge transfer is observed.

Furthermore, new binuclear coordination compounds of ttmgn were prepared with redox inert zinc(II) salts and redox active copper(I) salts and subsequently tested in their oxidation behavior. The first monomeric binuclear GFA complex with the electronic structure  $[Cu^I-ttmgn^{2+}-Cu^I]$  is obtained by reaction of the oxidized ligand  $ttmgn^{2+}$  with copper(I) iodide. The possibility of further coligand addition at the trigonal planar coordination center was studied experimentally and by quantum chemical calculations.

Coordination of ttmgn with copper(II) salts leads to formation of binuclear complexes  $[ttmgn(CuX_2)_2]$  (with X = Br, Cl, OAc). They differ depending on the nature of the ancillary ligands X at the copper center. Coligands with strong donor capability prefer the electronic structure  $[Cu^{II}-ttmgn^0-Cu^{II}]$ . Soft ligands are able to induce an intramolecular electron transfer, which results in the electronic structure  $[Cu^I-ttmgn^{2+}-Cu^I]$ . Both electronic structures differ considerably in their optical, structural and magnetic properties. Coligands with medium donor strength lead to systems with energetically similar states, whose occupation shows strong dependence on the environment. By using ttmgb as bridging ligand, new dicationic complexes were accessible, containing coordinative weakly bound neutral ancillary ligands. In solution, these compounds exhibit temperature dependent valence tautomerism. By selective substitution of the neutral coligands a synthetic pathway to a large number of new redox active coordination compounds has opened up, whose electronic structures can be selectively controlled as a function of the coligands.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b> .....	<b>4</b>
	<b>2.1 Guanidine</b> .....	<b>4</b>
	<b>2.2 Guanidinofunktionalisierte Aromaten</b> .....	<b>11</b>
	<b>2.3 Valenztautomerie in Übergangsmetallkomplexen</b> .....	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>32</b>
	<b>3.1 Ligandensynthese</b> .....	<b>32</b>
	3.1.1 Synthese von ttmg <sub>n</sub> .....	33
	3.1.2 Synthese von ttmg <sub>b</sub> .....	37
	3.1.3 Synthese von ttmg <sub>p</sub> .....	38
	<b>3.2 Redoxverhalten von ttmg<sub>n</sub></b> .....	<b>40</b>
	3.2.1 Oxidationsverhalten des freien Liganden ttmg <sub>n</sub> .....	41
	3.2.2 Verwendung kationischer Gallium-Komplexe als milde Reduktionsmittel .....	45
	<b>3.3 Koordinationsverhalten von ttmg<sub>n</sub></b> .....	<b>65</b>
	3.3.1 Zink-Komplexe und deren Oxidationsverhalten .....	65
	3.3.2 Kupfer(I)-Komplexe und deren Oxidationsverhalten.....	73
	<b>3.4 Einfluss der Coliganden auf die elektronische Struktur zweikerniger Kupferkomplexe</b> .....	<b>90</b>
	3.4.1 Komplexierung von ttmg <sub>n</sub> mit Kupfer(II)-acetat.....	91
	3.4.2 Komplexierung von ttmg <sub>n</sub> mit Kupfer(II)-bromid .....	97
	3.4.3 Komplexierung von ttmg <sub>n</sub> mit Kupfer(II)-chlorid.....	102
	3.4.4 Komplexierung von ttmg <sub>n</sub> mit Kupfer(II)-nitrat.....	110
	<b>3.5 Steuerung der elektronischen Struktur durch Substitution schwach gebundener Coliganden</b> .....	<b>112</b>
	3.5.1 Komplexierung von ttmg <sub>b</sub> mit Kupfer(I)-chlorid.....	113
	3.5.2 Oxidation von [ttmg <sub>b</sub> (CuCl) <sub>2</sub> ] in Acetonitril .....	114
	3.5.3 Oxidation in Lösungsmitteln höherer Lewis-Basizität.....	131
	3.5.4 Oxidation in Lösungsmitteln geringerer Lewis-Basizität.....	141
	3.5.5 Variation des GFA-Brückenliganden .....	150
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>158</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>164</b>
	<b>5.1 Allgemeine Vorbemerkungen</b> .....	<b>164</b>
	5.1.1 Arbeitsmethoden .....	164
	5.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien .....	164

5.1.3	Analytische Methoden .....	165
<b>5.2</b>	<b>Synthesevorschriften .....</b>	<b>169</b>
5.2.1	Synthese der Liganden .....	169
5.2.2	Oxidation der Liganden .....	175
5.2.3	Kationische Gallium-Komplexe als milde Reduktionsmittel .....	179
5.2.4	Zweikernige Zink-Komplexe von ttmgm .....	183
5.2.5	Umsetzung von ttmgm mit Kupfer(I)-Salzen.....	186
5.2.6	Umsetzung von ttmgm mit Kupfer(II)-Salzen.....	191
5.2.7	Ligandenaustausch an zweikernigen Kupfer-GFA-Komplexen .....	195
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>204</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>213</b>
	<b>A Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>213</b>
	<b>B Kristallographische Daten.....</b>	<b>215</b>
	<b>C Spektren .....</b>	<b>229</b>
	<b>Liste wissenschaftlicher Beiträge.....</b>	<b>232</b>
	<b>Danksagung .....</b>	<b>234</b>
	<b>Eidesstattliche Versicherung .....</b>	<b>236</b>

# 1 Einleitung und Motivation

Elektronentransferreaktionen, die durch redoxaktive Metallkomplexe vermittelt werden, sind von großer Relevanz für eine Vielzahl chemischer und biochemischer Prozesse.<sup>[1]</sup> In den meisten Fällen finden dabei Elektronenübergänge direkt am redoxaktiven Metallzentrum statt während die Liganden ausschließlich als „Zuschauer“ fungieren und nicht an den Elektronentransferprozessen beteiligt sind. Im Gegensatz dazu stehen im Fokus der aktuellen Forschung Übergangsmetallkomplexe, die neben redoxaktiven Metallzentren zusätzlich ein redoxaktives Ligandensystem tragen. Diese Liganden sind in der Lage aktiv an der Elektronenübertragung teilzunehmen, wodurch sich neue Möglichkeiten für zuvor nicht realisierbare Elektronentransferprozesse ergeben.<sup>[2-4]</sup> Im einfachsten Fall kann der Ligand als Elektronenreservoir dienen und zum Beispiel die für eine oxidative Addition benötigten Elektronen liefern, sodass die Oxidationsstufe am Metallzentrum unverändert bleibt und ungewöhnliche Oxidationsstufen umgangen werden.<sup>[5,6]</sup> Liegt nur ein geringer energetischer Unterschied und zudem eine ausreichend große Überlappung der an der Elektronenübertragung beteiligten Grenzorbitale vor, so ist eine konkrete Unterscheidung der Oxidationszustände beider redoxaktiver Komponenten nicht mehr möglich. Diese nicht eindeutige Elektronenverteilung hat Auswirkung auf das Redox- sowie das spektroskopische Verhalten derartiger Komplexe.<sup>[7]</sup> Für redoxaktive Liganden, die in Kombination mit einem Metallzentrum einen solchen Zustand hervorrufen können, wurde der Begriff der „nicht-unschuldigen“ Liganden eingeführt.<sup>[8]</sup>

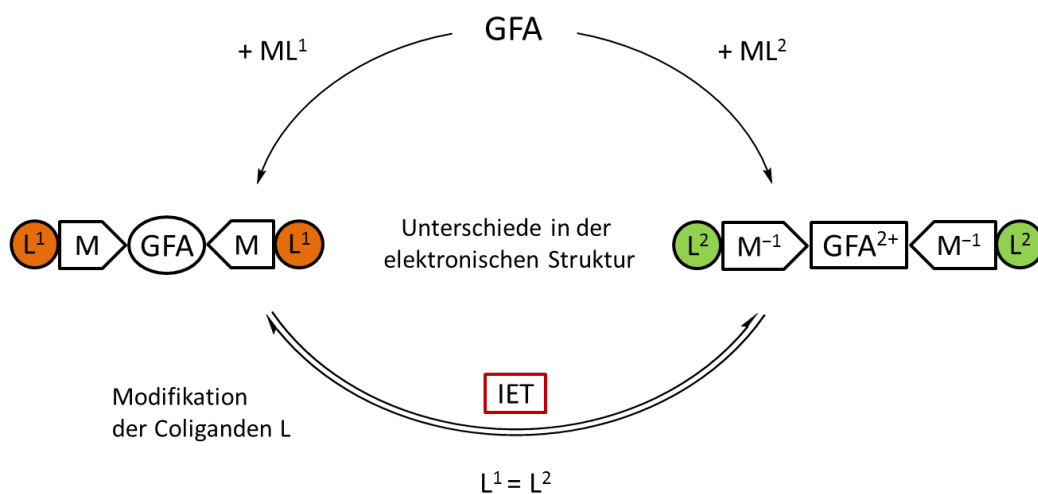
In einigen Übergangsmetallkomplexen mit redoxaktiven Liganden kann eine hinreichend große Potentialbarriere zwischen den einzelnen Zuständen vorliegen. In diesem Fall existieren zwei (oder mehrere) stabile elektronische Strukturen, die über einen intramolekularen Elektronentransfer miteinander verknüpft sind. Koordinationsverbindungen, die sich ausschließlich durch ihre elektronischen Zustände unterscheiden, werden als Valenztautomere bzw. Redoxisomere bezeichnet und weisen in der Regel unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften auf. Besonders interessant sind Systeme in denen die bestehende Potentialbarriere zwischen beiden Zuständen durch Änderung der äußeren Einflüsse wie Temperatur und Druck oder durch Lichtinduktion überwunden werden kann.<sup>[9-14]</sup> Diese Eigenschaften machen solche redoxisomeren Systeme interessant als optische sowie thermische Schalter, welche für die Entwicklung neuer molekularer Datenspeichermaterialien oder in der Sensortechnik eingesetzt werden können. Auch in der Natur spielen thermisch schaltbare Valenztautomere zum Beispiel im aktiven Zentrum der Aminoxydase eine wichtige Rolle.<sup>[15]</sup>

Ein Großteil der in der Literatur beschriebenen redoxaktiven Liganden ist neutral oder negativ geladen. Bekannte Vertreter sind Disauerstoff oder die intensiv untersuchte Stoffklasse der *o*-Chinonderivate.<sup>[16]</sup> Kationische Vertreter sind bisher eher selten, da sich mit zunehmender positiver Ladung die Lewis-Basizität des Liganden verringert und somit die koordinative Bindung zum Metallzentrum geschwächt wird.

Mit der Erforschung der Guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) durch die Arbeitsgruppe Himmel konnte schließlich eine neue Klasse redoxaktiver Liganden etabliert werden.<sup>[17]</sup> Hierbei handelt es sich um elektronenreiche bidentate Liganden, die eine hohe Lewis-Basizität aufweisen. Sie zeigen eine vielfältige Koordinationschemie und der redoxaktive Ligand ist in der Lage sowohl in seiner neutralen als auch in der oxidierten Form an Metallzentren zu koordinieren.<sup>[18,19]</sup>

In Ergänzung zu den bisher bekannten *o*-Chinon-Liganden kann durch die Verwendung der GFA ein positiver Ladungsbereich abgedeckt werden. Dadurch ergeben sich neue Möglichkeiten für die Art der Coliganden an den Metallzentren und somit ist der Einsatz anionischer Coliganden in jedem Oxidationszustand des redoxaktiven GFA denkbar. Die Fähigkeit anionische Substrate zu binden macht diese Systeme zudem attraktiv für katalytische Anwendungen.

Durch die Wahl der Coliganden kann die energetische Lage der metallzentrierten Grenzorbitale gezielt gesteuert werden. Bei der Kombination von GFA-Liganden und redoxaktiven Metallen mit ausgewählten Coliganden lassen sich demnach die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Komplexe feinabstimmen und valenztautomere Systeme können zugänglich gemacht werden (siehe Schema 1).



**Schema 1:** Steuerung der elektronischen Struktur durch das Zusammenspiel zwischen redoxaktivem Ligand, Metallzentrum sowie den Coliganden. Durch die gezielte Auswahl der einzelnen Komponenten erhält man Zugang zu schaltbaren Systemen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird zunächst das Redoxverhalten des Guanidino-funktionalisierten Aromaten 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin in seiner freien Form und im komplexierten Zustand gegenüber verschiedenen Oxidationsmitteln untersucht. Durch die Koordination wird dabei das Reduktionsvermögen des Elektronendonors stark gemindert und der GFA kann als mildes Reduktionsmittel zur Synthese polyhalogener Monoanionen zur Verfügung gestellt werden.<sup>[20]</sup>

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Erforschung des Coliganden-Einflusses auf die elektronische Struktur zweikerniger GFA-Komplexe. Je nach Art der Coliganden werden unterschiedliche elektronische Zustände erwartet. Dazu wird die Umsetzung des naphthalinbasierten Liganden mit verschiedenen Kupfer(II)-Salzen getestet und die resultierenden Zustände können mittels struktureller, magnetischer und optischer Messungen untersucht werden.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Beeinflussung der elektronischen Struktur stellt die Addition von Liganden an koordinativ ungesättigte Metallzentren dar. Eine solche Situation ist in den trigonal planar koordinierten Cu(I)-GFA-Komplexen gegeben. Die Herausforderung besteht nun darin, diese freie Koordinationsstelle mit zusätzlichen Liganden zu besetzen. Die Addition schwach koordinierender Liganden und deren anschließende gezielte Substitution ermöglicht erneut die Kontrolle über den elektronischen Zustand der redoxaktiven Koordinationsverbindungen. Durch diesen gezielten Austausch einzelner Liganden an den Metallzentren ist eine Anpassung der energetischen Lage bzw. des Energieunterschieds zwischen den valenztautomeren Zuständen denkbar.

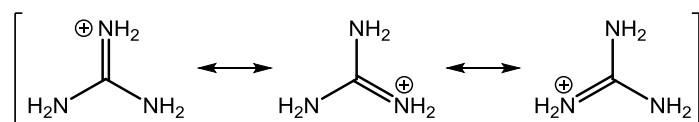
# 2 Kenntnisstand

## 2.1 Guanidine

### Eigenschaften und Vorkommen

Guanidin, das formal als das Stickstoffanalogon der Kohlensäure aufgefasst werden kann, stellt die Stammverbindung der Guanidine dar. Das zentrale Strukturelement des Guanidins und seiner Derivate bildet eine Iminoeinheit, an deren  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom zwei Aminofunktionen gebunden sind. Durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen ist eine Mesomeriestabilisierung des Moleküls möglich. Die Synthese des freien Guanidins erfolgte erstmals 1861 von Strecker *et al.* durch den oxidativen Abbau der Nukleinbase Guanin.<sup>[21]</sup> Dessen strukturelle Charakterisierung gelang jedoch erst knapp 150 Jahre später.<sup>[22,23]</sup>

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Guanidine stellt ihre hohe Brønsted-Basizität dar. So zählt das unsubstituierte Guanidin mit einem  $pK_a$ -Wert von 13.6 zu den stärksten bekannten organischen Neutralbasen.<sup>[24,25]</sup> Seine Basizität ist mit der von Alkalimetallhydroxiden vergleichbar. Durch mehrfache Alkylierung der Stickstoffatome kann die Basenstärke der Guanidine sogar noch weiter gesteigert werden, sodass für das fünffach methylierte Guanidin ein  $pK_a$ -Wert von 13.8 erhalten werden kann.<sup>[26]</sup> Die Ursache dieser hohen Basizität ist auf die starke Mesomeriestabilisierung des resultierenden Guanidinium-Kations zurückzuführen (siehe Schema 2).<sup>[27]</sup>



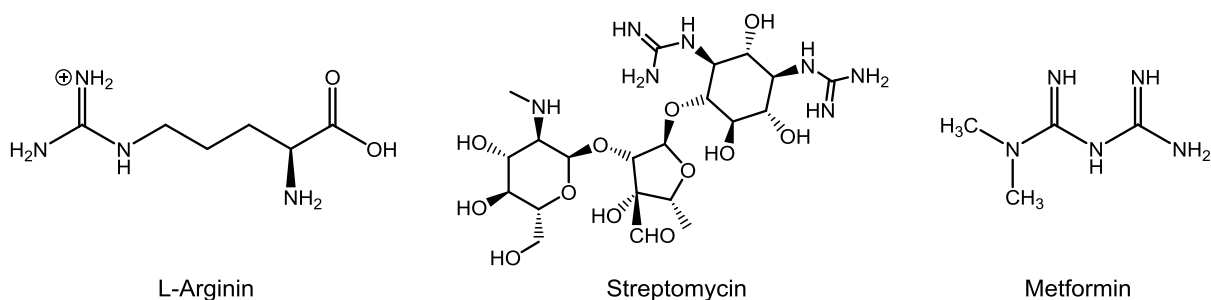
**Schema 2:** Mesomeriestabilisierung des Guanidinium-Kations.

Die Protonierung findet stets am Stickstoffatom der Iminogruppe statt. Anhand kristallographischer Studien des Guanidinium-Kations wird deutlich, dass die positive Ladung gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt ist.<sup>[28]</sup> Somit resultiert ein vollkommen symmetrisches Molekül mit drei äquivalenten  $NH_2$ -Gruppen sowie gleichen C-N-Bindungslängen. Zur Beschreibung acyclischer Verbindungen, die eine solche delokalisierte  $6-\pi$ -Elektronenkonfiguration besitzen und aromatische Eigenschaften aufweisen können, wurde der Begriff der  $\gamma$ -Aromatizität eingeführt.<sup>[29]</sup>

Unter physiologischen Bedingungen liegen die Guanidinderivate aufgrund ihrer hohen Basizität fast ausschließlich in ihrer protonierter Form vor und tragen so entscheidend zur Löslichkeit von Naturstoffen bei.<sup>[30]</sup> Guanidine sind als Bausteine in zahlreichen Naturstoffen



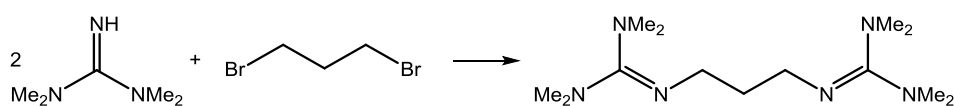
wie zum Beispiel in der Seitenkette der proteinogenen Aminosäure Arginin vorhanden. Diese spielt zum einen eine wichtige Rolle als Metabolit im Harnstoffzyklus bei der Entgiftung des durch Stoffwechselprozesse gebildeten Ammoniaks, zum anderen dient sie als Vorläufermolekül für die Bildung von Kreatin sowie des Neurotransmitters NO. Des Weiteren stellen Guanidine auch ein gemeinsames Merkmal vieler Arzneimittel dar. Als Beispiele biologisch aktiver Verbindungen sind hier das natürliche Guanidinderivat Streptomycin,<sup>[31]</sup> welches aus den Bodenbakterien *Streptomyces* gebildet wird und große Bedeutung als erstes Antibiotikum gegen Tuberkulose erlangte, sowie das Antidiabetikum Metformin zu nennen (siehe Abbildung 1).<sup>[32]</sup> Metformin ist ein Vertreter der Biguanide, die leicht durch die Reaktion von Dicyandiamid mit Ammoniak gewonnen werden können. Durch Hemmung der mitochondrialen Glycerin-3-phosphat-Dehydrogenase ist es in der Lage die Glucose-Neubildung in der Leber zu vermindern.



**Abbildung 1:** Beispiele für biologisch aktive Guanidinderivate wie die natürlich vorkommende proteinogene Aminosäure L-Arginin oder das Antibiotikum Streptomycin sowie das synthetisch herstellbare Biguanid Metformin.

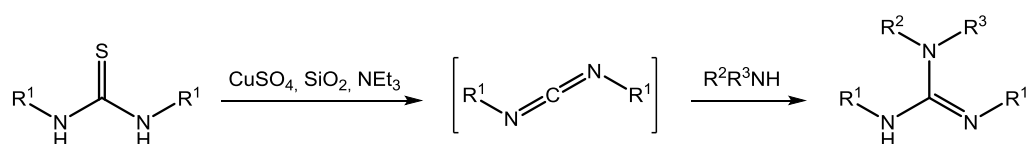
## Darstellung N-substituierter Guanidine

Zur Darstellung N-substituierter Guanidinderivate stehen in der Literatur zahlreiche Synthesewege zur Verfügung. Die einfachste Möglichkeit besteht dabei in der Funktionalisierung bereits vorhandener Guanidineinheiten zum Beispiel durch die Umsetzung mit Aryl- oder Alkylhalogeniden (siehe Schema 3).<sup>[33,34]</sup> Bei dieser Reaktion werden jedoch häufig Mehrfachalkylierungen sowie Eliminierungen als störende Nebenreaktionen beobachtet. Durch die Einführung geeigneter Schutzgruppen können diese verhindert werden.<sup>[35]</sup>



**Schema 3:** Synthese des peralkylierten Bisguanidins 1,3-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)propan durch Alkylierung von *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin mit 1,3-Dibrompropan.<sup>[36]</sup>

Eine weitere klassische Darstellungsmethode unsymmetrisch substituierter Guanidine stellt die Umsetzung primärer oder sekundärer Amine mit sogenannten Guanidinylierungsreagenzien dar.<sup>[37]</sup> Als gängige Guanidinylierungsmittel werden beispielsweise Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivate sowie Isothioharnstoffe, Carbodiimide oder Cyanamide verwendet. Gewöhnlich ist jedoch für die Umwandlung eines Harnstoffderivats in ein Guanidin zuerst dessen Aktivierung erforderlich. Durch die in Schema 4 gezeigte Umsetzung eines zweifach substituierten Thioharnstoffs mit einem sekundären Amin können so vierfach substituierte Guanidine erhalten werden.<sup>[38]</sup>

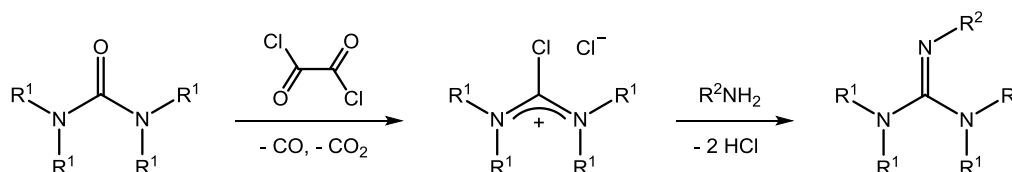


**Schema 4:** Synthese eines vierfach substituierten Guanidins durch Aktivierung des Thioharnstoffderivats (mit  $R^1$  = Alkyl oder Aryl) und anschließendem nukleophilen Angriff eines sekundärenamins ( $R^2, R^3$  = Alkyl oder Aryl) an das intermediär gebildete Carbodiimid.

Diese Reaktion verläuft rasch unter Ausbildung eines intermediären Carbodiimids. Zur Aktivierung des Harnstoffderivats wird die Reaktion in einer wasserfreien Mischung aus Kupfersulfat und Kieselgel in Anwesenheit der tertiären Stickstoffbase Triethylamin ( $NEt_3$ ) durchgeführt. Nach dieser Methode sind, abhängig vom eingesetzten Amin, di-, tri- und tetrasubstituierte Guanidine zugänglich. Elektronenziehende Gruppen an den Thioharnstoffderivaten können die Reaktion weiter beschleunigen. Einige neuere Syntheseverfahren gehen daher von Derivaten aus, die beispielsweise elektronenziehende *tert*-Butoxycarbonyl-Schutzgruppen ( $R^1$  = Boc in Schema 4) enthalten. Diese können nach der erfolgreichen Guanidinylierung leicht abgespalten werden, wodurch, je nach eingesetztem Amin, ein- oder zweifach substituierte Guanidine erhalten werden.<sup>[39]</sup> Die Synthese dreifach substituierte Guanidine ist durch die Reaktion primärer Amine mit Carbodiimiden möglich.<sup>[40,41]</sup>

Die gängige Methode zur Synthese pentasubstituierter Guanidine erfolgt durch die Umsetzung leicht zugänglicher tetrasubstituierter Harnstoffderivate mit primären Aminen. Den entscheidenden Schritt dieser Synthese stellt in allen Fällen die Aktivierung der Harnstoffkomponente dar. Diese Reaktionen sind auf die bereits 1884 von Rathke beschriebene Umsetzung tetrasubstituierter Thioharnstoffderivate mit Methyljodid zurückzuführen.<sup>[42]</sup> Dabei wird die Harnstoffkomponente im ersten Reaktionsschritt durch Umsetzung zum S-Methylthiuroniumsalz aktiviert. Im Folgeschritt findet an diesem die Kondensation eines primären Amins zum peralkylierten Guanidin unter Abspaltung von Methanthiol statt. Sterisch anspruchsvolle Guanidine sind nach Bredereck in einer Eintopfreaktion durch Aktivierung eines Tetramethylharnstoffs mittels Phosphorylchlorid ( $POCl_3$ ) zugänglich.<sup>[43]</sup>

Die noch heute in der Arbeitsgruppe Himmel angewandte Methode zur Darstellung pentasubstituierter Guanidine ausgehend von mehrfach substituierten aromatischen Aminen basiert auf der Synthese von Eilingsfeld *et al.*<sup>[44,45]</sup> Durch Überführung eines Harnstoffderivats in das reaktive Chlorformamidiniumchlorid, welches häufig auch als Vilsmeier-Salz-Analogon bezeichnet wird, und die folgende Kondensation mit primären Aminen entstehen die entsprechenden pentaalkylierten Guanidinium-Hydrochloride. Durch anschließende Deprotonierung werden aus ihnen die freien Guanidinbasen erhalten (siehe Schema 5).



**Schema 5:** Die Aktivierung des Harnstoffderivats mit Oxalylchlorid erfolgt unter Abspaltung von CO und CO<sub>2</sub>. Durch die anschließende Umsetzung mit aromatischen Aminen (R<sup>2</sup> = Aryl) und der darauf folgenden Deprotonierung des entstehenden Hydrochlorids entstehen peralkylierte guanidinofunktionalisierte Aromaten.

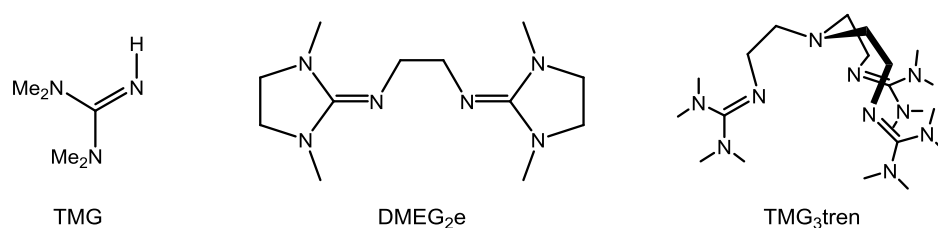
Die Aktivierung des Harnstoffs wurde ursprünglich mit Phosgen unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung durchgeführt. Aufgrund der hohen Toxizität wird dieses häufig durch Oxalylchlorid ersetzt, wobei allerdings die Reaktion unter Abspaltung von CO verläuft. Durch die Zugabe einer Hilfsbase wie zum Beispiel Triethylamin kann die Kondensation erleichtert werden, indem die bei der Reaktion entstehende Salzsäure abgefangen wird.

## Guanidine als Liganden in Übergangsmetallkomplexen

Die hohen Variationsmöglichkeiten an den Stickstoffatomen und die daher einfach zu modifizierenden Eigenschaften machen Guanidine interessant für die verschiedensten Anwendungsgebiete. Neben der Verwendung als starke Basen in der organischen Chemie können sie als molekulare nukleophile Katalysatoren in der Organokatalyse genutzt werden. Ionische Flüssigkeiten auf der Grundlage von zyklischen und azyklischen Guanidiniumkationen gewinnen ebenfalls zunehmend an Attraktivität.<sup>[46,47]</sup> Sie sind interessant als Lösungsmittel für die Absorption von SO<sub>2</sub>,<sup>[48]</sup> für die Verwendung als Elektrolyte in Batterien<sup>[49]</sup> sowie in photovoltaischen Zellen.<sup>[50]</sup>

Aufgrund ihrer sterischen und elektronischen Flexibilität sowie ihrer guten Elektronendonoreigenschaften stehen Guanidine weiterhin als attraktive Liganden für die metallorganische Chemie zur Verfügung. Die ersten Koordinationsverbindungen neutraler Guanidine sind auf Arbeiten von Longhi und Drago zurückzuführen. Sie beschreiben eine Reihe von Komplexen mit verschiedenen Übergangsmetallen in denen Tetramethylguanidin (TMG) als monodentater Ligand koordiniert. Die Koordination an die Metallzentren findet dabei jeweils

über das freie Elektronenpaar des Imino-Stickstoffatoms statt.<sup>[51]</sup> Durch die Verknüpfung mehrere Guanidinfunktionen sind bi- und polydentate Guanidinliganden zugänglich. Die ersten Komplexverbindungen chelatisierender Bisguanidine konnten von Kuhn *et al.* beschrieben werden.<sup>[52]</sup> Metallkomplexe mit Bisguanidinliganden finden Verwendung in katalytischen Reaktionen. So können beispielsweise die von Herres-Pawlis *et al.* synthetisierten Zinkkomplexe des in Abbildung 2 gezeigten Bisguanidinliganden  $N^1, N^2$ -Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin (DMEG<sub>2e</sub>)<sup>[53]</sup> erfolgreich in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid zu Polylactid eingesetzt werden.<sup>[54]</sup>



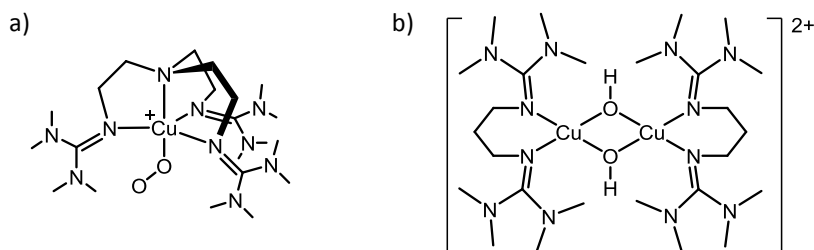
**Abbildung 2:** Ausgewählte Beispiele für monodentate, bidentate sowie polydentate Guanidinliganden. Die Koordination an das Metallzentrum erfolgt jeweils über das freie Elektronenpaar der Imino-Stickstoffatome.

Polydentate peralkylierte Guanidinliganden, in denen die funktionellen Gruppen aufgrund einer geeigneten Verknüpfung jeweils zur Koordination an dasselbe Metallzentrum befähigt sind, wurden von Sundermeyer *et al.* erforscht. Als Rückgrat solcher Liganden kann zum Beispiel das Tris(2-aminoethyl)amin-Gerüst (tren) dienen. Das darauf aufbauende Tetramethylguanidino-Derivat (TMG<sub>3tren</sub>) ist als sterisch anspruchsvoller Ligand in der Lage trigonale Metallkomplexe auszubilden.<sup>[55]</sup>

Polydentaten Guanidinliganden sind vor allem in der Kupferchemie von besonderem Interesse. Aufgrund ihrer guten Basizität und den weichen N-Donorfunktionen ist ihre Koordinationsfähigkeit vergleichbar mit den häufig in den aktiven Zentren von Kupferproteinen vorhandenen Histidinliganden. Da die Donoreigenschaften peralkylierter Guanidinliganden zudem durch die Variation der Stickstoffsubstituenten leicht steuerbar ist, sind sie zur Darstellung bioanorganischer Modellkomplexe bestens geeignet. Aktive Zentren kupferhaltiger Proteine spielen in biologischen Systemen eine wichtige Rolle bei der Aktivierung kleiner Moleküle. Geeignete Modellkomplexe können daher beispielsweise dazu beitragen den Vorgang der Sauerstoffaktivierung in Enzymen zu verstehen.

Mit dem in Abbildung 2 dargestellten polydentaten Liganden TMG<sub>3tren</sub> ist so die Darstellung eines Kupfer(I)-Komplexes gelungen, der in der Lage ist Disauerstoff in einer stabilen „end-on“ Koordination reversibel zu binden (siehe Abbildung 3 a). Dieser Komplex stellt ein wichtiges Intermediat bei der Aktivierung von Sauerstoff in katalytischen Oxidationsreaktionen dar.<sup>[56]</sup> Bereits zuvor gelang Henkel *et al.* die Sauerstoffaktivierung mittels mono- und binuklearen Kupfer-Bisguanidinkomplexen. Durch Reaktion mit Disauerstoff bei tiefen

Temperaturen bilden sich binukleare Komplexe die als Strukturmotiv einen  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Kern enthalten und als Modellkomplexe für Hämocyanin dienen (siehe Abbildung 3 b).<sup>[57]</sup>



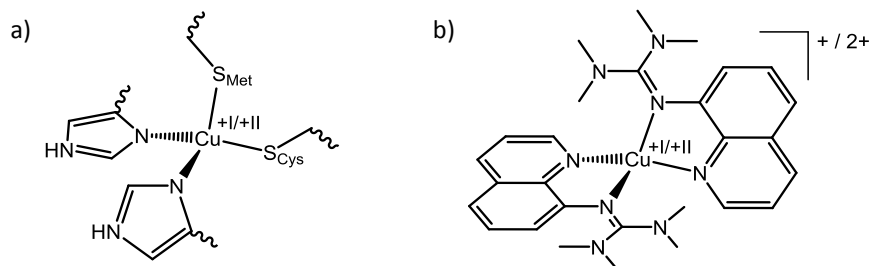
**Abbildung 3:** Unterschiedliche Arten der Sauerstoffaktivierung in Kupfer-Guanidinkomplexen: a) reversible end-on Koordination im Kupfer(I)-Komplex des polydentaten Liganden  $\text{TMG}_3\text{tren}$ ; b) mögliches  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Strukturmotiv eines Modellkomplexes des Hämocyanins.

## Entatische Zustände in Kupfer-Guanidinkomplexen

Generell werden in Komplexverbindungen für die verschiedenen Oxidationsstufen der Kupferzentren unterschiedliche Koordinationsgeometrien erwartet. So wird die oxidierte Form  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{d}^9)$  aufgrund des Jahn-Teller-Effekts durch eine tetragonale bzw. quadratisch-planare Anordnung der Liganden stabilisiert.<sup>[58]</sup> Für die reduzierte Form  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{d}^{10})$  kommt es zu keiner Ligandenfeldstabilisierung aufgrund einer bestimmten Ligandenanordnung, daher liegen diese bevorzugt tetraedrisch koordiniert vor. Ein Wechsel des Oxidationszustands wird in den meisten Fällen dadurch erschwert, dass für die strukturelle Umorganisation am Metallzentrum eine beträchtliche Energie aufgebracht werden muss.<sup>[59]</sup>

Die Natur ist in der Lage dieses Problem zu umgehen. Das in Pflanzen enthaltene Kupferprotein Plastocyanin,<sup>[60]</sup> mit einem kupferhaltigen Cofaktor, spielt so beispielsweise eine entscheidende Rolle bei den Elektronentransferprozessen der Photosynthese. In diesen blauen Kupferproteinen wird eine schnelle und effiziente Elektronenübertragung durch geringe strukturelle Unterschiede beider am Elektronentransfer beteiligten Formen ( $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ) ermöglicht.<sup>[61]</sup> Das System liegt in einem entatischen Zustand vor, dementsprechend wird für die Umwandlung der oxidierten in die reduzierte Form nur eine geringe Reorganisationsenergie benötigt. Verantwortlich für diese Präorganisation in den blauen Kupferproteinen ist neben der strukturellen Fixierung durch die innere Ligandensphäre (siehe Abbildung 4) des Proteingerüsts das Vorliegen einer stark kovalenten  $\pi$ -Bindung zwischen dem Kupfer(II)-Zentrum und der koordinierenden Thiolatfunktion des Cysteins.<sup>[62–65]</sup> Aus dieser starken Wechselwirkung resultieren eine geringe Hyperfeinaufspaltung in den ESR-Spektren sowie die intensive Blaufärbung, welche durch Charge-Transfer-Übergänge verursacht wird. Die Wechselwirkung zwischen oxidiertem Metallzentrum und Liganden spielt demnach eine zentrale Rolle und der entatische Zustand in blauen Kupferproteinen lässt sich daher sowohl durch elektronische als auch sterische Effekte beschreiben.

Als starke Lewis-Basen sind Guanidinliganden geeignet um geringe Koordinationszahlen an Metallzentren zu stabilisieren. Zudem sind sie in der Lage neben kovalenten  $\sigma$ -Bindungen ebenfalls starke  $\pi$ -Wechselwirkungen einzugehen. So ist es Herres-Pawlis *et al.* gelungen durch Verwendung bidentater Guanidinochinolinliganden vierfach koordinierte Kupferzentren als Modellsysteme zu synthetisieren, in denen ein entatischer Zustand vorliegt (siehe Abbildung 4 b).<sup>[66,67]</sup>

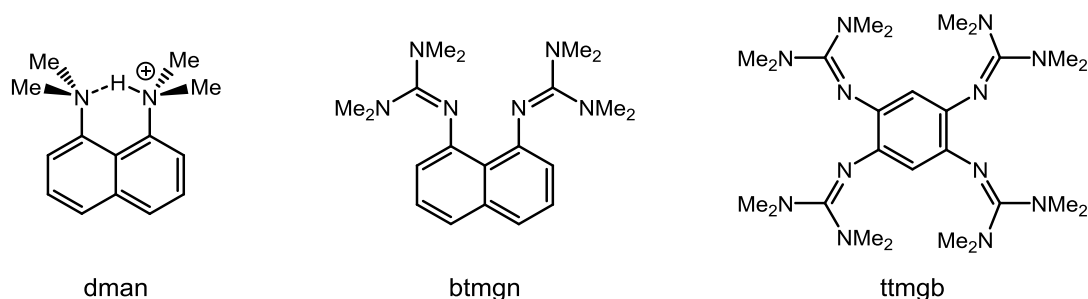


**Abbildung 4:** Elektronische Stabilisierung entatischer Zustände: a) im Cofaktor des Plastocyanins durch Koordination der funktionellen Gruppen des Proteingerüsts und b) in einem einkernigen Kupferkomplex durch elektronisch vielseitige bidentate Guanidinliganden.

Am Kupferzentrum finden abhängig vom Oxidationszustand nur geringe strukturelle Änderungen statt. Ähnlich zu den blauen Kupferproteinen tritt am Metallzentrum keine charakteristische Koordinationsgeometrie für  $\text{Cu}^{\text{I}}$  bzw.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  auf. Ausgehend vom Kupfer(I)-Komplex liegt der Diederwinkel zwischen tetraedrisch und quadratisch planar. Bei einer anschließenden Oxidation am Metallzentrum verringert sich dieser lediglich um etwa  $20^\circ$ . In diesem Fall ist jedoch keinerlei Fixierung durch ein Proteingerüst vorhanden. Der entatische Zustand ist daher allein auf die elektronischen Effekte der Metall-Ligand-Bindung zurückzuführen.

## 2.2 Guanidinofunktionalisierte Aromaten

Durch die Verknüpfung mehrerer Guanidinylfunktionen über ein aromatisches Gerüst sind je nach Orientierung der Elektronendonoren redoxaktive Ligandensysteme zugänglich. Das erste Beispiel eines aromatischen Bisguanidinliganden stellt das von Sundermeyer *et al.* synthetisierte 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin dar (siehe Abbildung 5).<sup>[68]</sup> Aufgrund der *peri*-Stellung der Guanidinylgruppen zeigt dieses zwar keine Redoxaktivität, erweist sich jedoch wegen der elektronenreichen Guanidiny substituenten als starke Lewis-Base sowie ausgezeichneter Chelatligand. Aufbauend auf diesem Bisguanidin hat sich durch die Einführung weiterer Substituenten am aromatischen  $\pi$ -System die neue Stoffklasse der guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) entwickelt. Dieser Begriff wurde von Himmel *et al.* geprägt und bezeichnet eine aromatische Verbindung, an die mindestens vier Guanidiny lgruppen über ihr Imino-Stickstoffatom gebunden sind.<sup>[69]</sup> Sie zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Basizität und gute Elektronendonorfähigkeit aus. Den ersten und bekanntesten Vertreter dieser Stoffklasse stellt das vierfach substituierte Benzolderivat 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) dar (siehe Abbildung 5).<sup>[70]</sup> Mittlerweile ist bereits eine Vielzahl weiterer GFA bekannt, die sich hinsichtlich ihres aromatischen  $\pi$ -Systems und den Substituenten an den Amino-Stickstoffatomen unterscheiden können.<sup>[17]</sup>

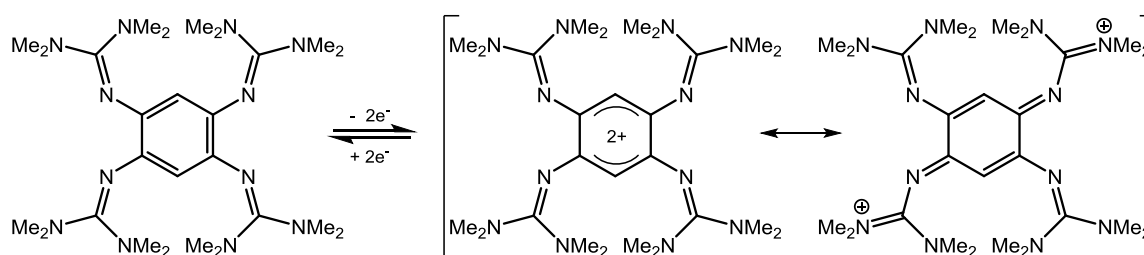


**Abbildung 5:** Entwicklung molekularer Elektronendonoren: Ein formaler Austausch der Aminogruppen in dem von Alder *et al.* beschriebenen Protonenschwamm 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (dman)<sup>[71]</sup> führt zur Bildung des ersten Bisguanidins 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin (btmg). Durch weitere Guanidiny lsubstituenten am aromatischen System entwickelte sich die Stoffklasse der GFA mit ihrem ersten Vertreter 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb).

### Oxidationsverhalten

Als elektronenreiche redoxaktive Ligandensysteme sind die GFA in der Lage leicht Elektronen abzugeben. Die Oxidation erfolgt dabei in den meisten Fällen reversibel unter simultaner Übertragung von zwei Elektronen. Da die Guanidiny lgruppen direkt an das aromatische System gebunden sind, kann die bei der Oxidation entstehende positive Ladung über das gesamte Molekülgerüst delokalisiert werden. In Schema 6 ist die reversible Zwei-Elektronen-oxidation am Beispiel des ttmgb dargestellt.<sup>[70]</sup> Aufgrund der resultierenden Mesomerie-

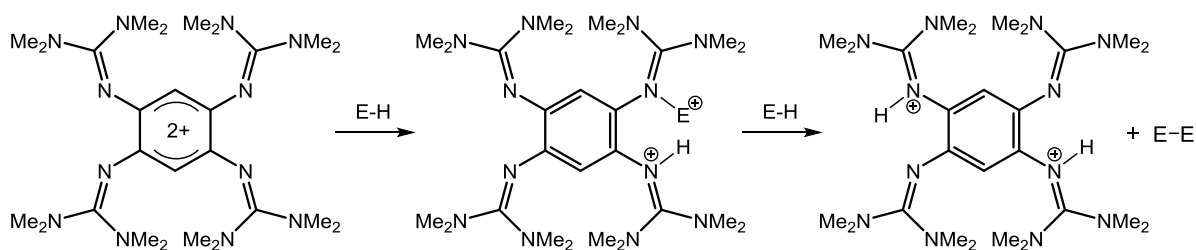
stabilisierung erfolgt die Oxidation der GFA, obwohl sie mit einem Verlust der Aromatizität einhergeht, schon bei geringen Potentialen. Im Falle des ttmgf findet der erste Zwei-Elektronen-Übergang schon bei  $E_{1/2} = -0.76$  V (in Acetonitril gegen  $Fc/Fc^+$  referenziert) statt. Bei höherem Potential kann zudem ein weiterer reversibler Prozess beobachtet werden, der auf die Übertragung eines Elektrons zurückgeführt werden kann. Durch die Umsetzung mit einem Oxidationsmittel konnte eine dreifache Oxidation zu  $ttmgf^{3+}$  allerdings nicht realisiert werden. Anzeichen für eine Ein-Elektronen-Oxidation des Liganden zum Monoradikalkation konnten in unkomplexierter Form bisher nicht gefunden werden.



**Schema 6:** Reversible Zwei-Elektronenoxidation des ttmgf sowie zwei der möglichen mesomeren Grenzstrukturen des resultierenden  $ttmgf^{2+}$ -Dikations.

Im Vergleich zu den aminosubstituierten Derivaten, die ebenfalls starke Elektronendonoren darstellen, treten in den GFA keine sterischen Wechselwirkungen zwischen den Guanidinyllgruppen auf. Dies ist auf die  $sp^2$ -Hybridisierung am Imino-Stickstoffatom zurückzuführen, das im Gegensatz zu den Aminogruppen neben dem aromatischen System nur einen weiteren Bindungspartner trägt. Infolge der Oxidation kann daher die Planarität des zentralen Ringsystems erhalten bleiben und die Delokalisation der Ladung wird somit erst ermöglicht.

Eine Anwendungsmöglichkeit der oxidierten GFA besteht in der dehydrierenden Kupplung von Arylthiolen sowie Arylphosphanen. So ist durch die Verwendung von  $ttmgf^{2+}$  eine metallfreie Aktivierung von  $\sigma$ -H-Bindungen möglich (siehe Schema 7). Bei dieser Reaktion wird sich die Rearomatisierungsenergie sowie die hohe Brønsted-Basizität der GFA zunutze gemacht.<sup>[72]</sup>



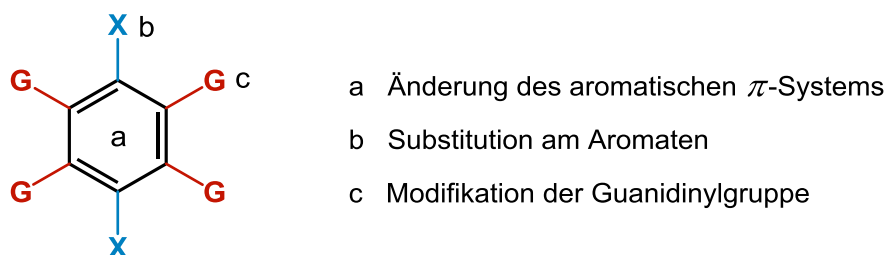
**Schema 7:** Metallfreie dehydrierende Kupplung von Thiolen ( $E = \text{Aryl-S}$ ) bzw. Phosphanen ( $E = (\text{Aryl})_2\text{P}$ ) unter Rearomatisierung des Ligandensystems und zweifacher Protonierung der starken Brønsted-Base ttmgf.



Im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion findet unter Spaltung der Substrat-H-Bindung ein protonengekoppelter Elektronentransfer unter Rearomatisierung des Ligandensystems statt. Durch anschließende Tautomerisierung und darauf folgende Umsetzung mit einem weiteren Substratmolekül kommt es zur dehydrierenden Kupplung unter Ausbildung des zweifach protonierten GFA  $\text{ttmgbH}_2^{2+}$  sowie des Kupplungsprodukts.

## Ligandendesign

Für die Verwendung der GFA als molekulare Elektronendonoren sowie redoxaktive Liganden ist es wichtig, dass deren elektronische Eigenschaften durch das Ligandendesign aktiv beeinflusst werden können. Aufgrund ihres modularen Aufbaus besteht die Möglichkeit die elektronischen und sterischen Eigenschaften der GFA gezielt zu verändern. Dies kann auf verschiedene Arten erfolgen (siehe Abbildung 6). So ist eine Modifikation unter anderem durch Änderung des aromatischen Systems, durch Einführung weiterer Substituenten am aromatischen Gerüst sowie durch Variation der Guanidinygruppen möglich.

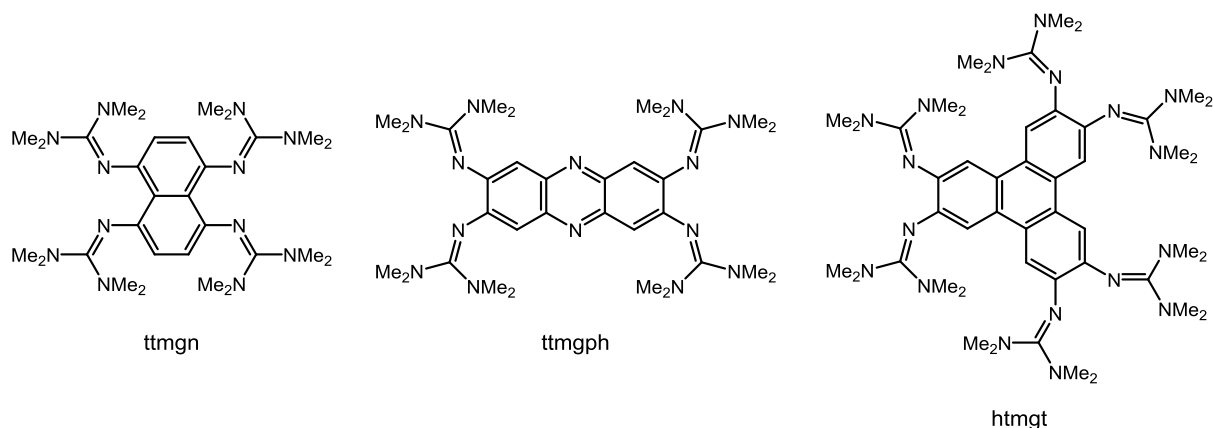


**Abbildung 6:** Möglichkeiten zur Modifikation guanidinofunktionalisierter Aromaten.

In Abbildung 7 sind einige ausgewählte Beispiele der von Himmel *et al.* synthetisierten GFA dargestellt, die sich hinsichtlich ihres aromatischen Systems voneinander unterscheiden.<sup>[17]</sup>

Die Vielfalt der GFA ist zum Teil durch die Zugänglichkeit und Stabilität der Aminopräkursoren beschränkt, welche ebenfalls starke Elektronendonoren darstellen und größtenteils sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit reagieren.

Da das aromatische System bei der Oxidation als Elektronenreservoir fungiert, können bei dessen Austausch die deutlichsten Veränderungen im Redoxverhalten der GFA beobachtet werden. Während beim Übergang vom Benzol- zum Pyridinderivat (ttm<sub>g</sub>p), durch den formalen Ersatz einer CH-Gruppe am aromatischen Ring durch ein N-Heteroatom, im ersten Oxidationsschritt keine Änderung des Oxidationspotentials auftritt, sind bei einer Ausdehnung des aromatischen  $\pi$ -Systems hingegen signifikante Änderungen im Oxidationsverhalten zu beobachten. So nimmt die Anzahl der möglichen übertragbaren Elektronen mit der Größe des aromatischen Systems zu.

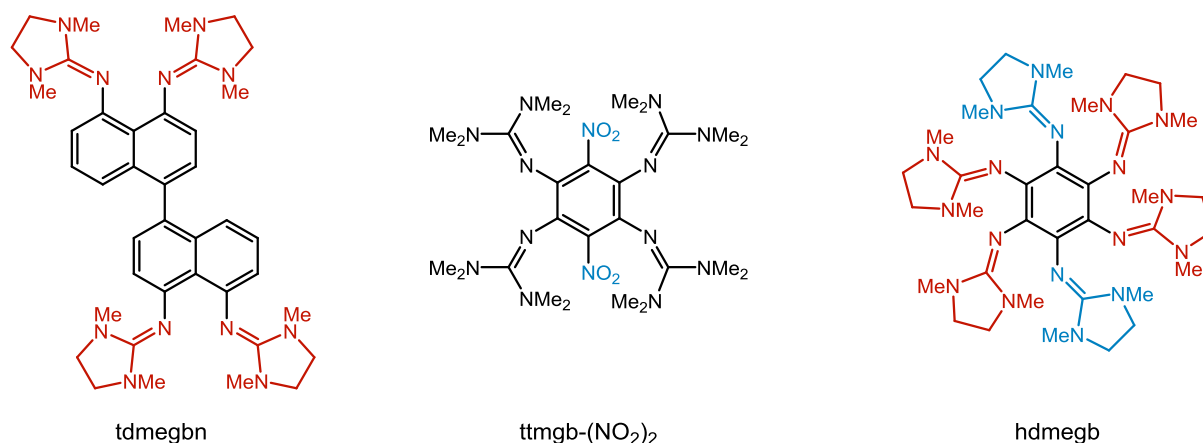


**Abbildung 7:** Ausgewählte Beispiele für die Modifikation des aromatischen Systems: 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn), 2,3,6,7-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (ttmgph), 2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidino)triphenylen (htmgt).

Im Falle des Naphthalinderivats (ttmgn) sind bereits zwei reversible Zwei-Elektronen-Übergänge möglich,<sup>[73]</sup> während das aus vier kondensierten Sechsringen aufgebaute Triphenylengerüst (htmgt) in der Lage ist insgesamt sechs Elektronen reversibel zu übertragen.<sup>[74]</sup> Die Elektronendonorstärke der GFA nimmt mit zunehmender Größe des aromatischen Systems jedoch ab. So erfolgt der erste Oxidationsvorgang des ttmgn bei einem Potential von  $E_{1/2} = -0.65$  V. Im Vergleich zu ttmgb bzw. ttmgp ( $E_{1/2} = -0.76$  V) stellt dieses daher einen etwas schwächeren Elektronendonator dar. Das Triphenylenderivat erweist sich als noch schwächerer Elektronendonator, so findet die Oxidation erst bei einem Potential von  $E_{1/2} = -0.39$  V statt. Der abnehmenden Elektronendonorfähigkeit nach zu urteilen, haben neben intrinsischen Faktoren, wie der Größe des aromatischen Systems, auch extrinsische Faktoren einen entscheidenden Einfluss auf das Redoxvermögen der GFA. Es wird eigentlich erwartet, dass mit zunehmender Ausdehnung des  $\pi$ -Systems die Elektronenabgabe erleichtert wird und demnach bei geringerem Potential abläuft. Wie jedoch durch quantenchemische und experimentelle Untersuchungen belegt werden konnte, spielt die Stabilisierung durch Lösungsmittelleffekte ebenfalls eine wichtige Rolle. Diese wird mit zunehmender Ausdehnung des Systems geringer, daher überwiegen beim Übergang von ttmgb zu htmgb die extrinsischen Effekte.<sup>[75]</sup>

Die Oxidation der GFA findet in den häufigsten Fällen durch eine simultane Übertragung von zwei Elektronen statt. Eine Einelektronen-Oxidation der freien Liganden konnte sowohl elektrochemisch als auch durch eine chemische Reaktion bisher nicht beobachtet werden. Eine Ausnahme stellt jedoch das Biphenylsystem 3,3',4,4'-Tetrakis(tetramethylguanidinyll)-1,1'-biphenyl (ttmgbp) dar. Hier konnten mittels Cyclovoltammetrie deutlich voneinander getrennte Ein-Elektronen-Übergänge nachgewiesen werden.<sup>[69]</sup> Zudem erfolgt die Oxidation der GFA fast ausschließlich reversibel. Ausnahmen sind jedoch im Fall der Binaphthylderivate

ttmgbn sowie tdmegbn (siehe Abbildung 8) zu beobachten. Diese gehen im Zuge der Oxidation eine C-C-Bindungsknüpfung unter Ausbildung des entsprechenden zweifach protonierten Perylenderivats ein.<sup>[76]</sup> Die Reaktion kann sowohl elektrochemisch als auch chemisch verfolgt werden. Durch die nachfolgende Reduktion mit elementarem Natrium bzw. Hydrazin-Monohydrat kann daraus das neutrale Perylenderivat erhalten werden.



**Abbildung 8:** Modifikationen der GFA können sowohl durch Variation der Guanidinylgruppen als auch durch Substitution am aromatischen System erfolgen: 4,4',5,5'-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-binaphthyl (tdmegbn), 3,6-Dinitro-ttmgb sowie das erste sechsfach guanidinylsubstituierte Benzolderivat Hexakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)benzol (hdmegb).

Der Einfluss, den eine Modifikation der Guanidinylgruppe auf das Redoxpotential der GFA ausübt, ist vergleichsweise gering. Beim Ersetzen zweier Methylgruppen der Tetramethylguanidino-Einheit des ttmgb durch eine Ethylenbrücke verringert sich dessen Redoxpotential leicht. Diese Änderungen können zum einen auf eine bessere Delokalisation der entstehenden Ladung auf die Guanidinylgruppe (intrinsische Effekte) bzw. auf die unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden (extrinsische Effekte). Durch die Einführung verbrückter Guanidinylgruppen ist es zudem möglich die bei der Guanidinylierung häufig auftretende Bildung unerwünschter Cyclisierungsprodukte zu umgehen.<sup>[77]</sup>

Im Falle des Benzolderivats ttmgb war es möglich, gezielt weitere Substituenten am aromatischen Ring einzuführen (siehe Abbildung 8). Diese haben Einfluss auf die energetische Lage der Grenzorbitale des Liganden.<sup>[77]</sup> Somit sind die GFA interessant als redoxaktive Liganden in Koordinationsverbindungen, da die energetische Lage der Liganden-zentrierten Grenzorbitale an die des Metallzentrums angepasst werden kann. Synthetisch waren Halogenid- sowie Nitrat-substituierte Verbindungen zugänglich. Das Reduktionsvermögen dieser Liganden nimmt in der Reihenfolge  $H > I > Cl > Br > NO_2$  ab. Anhand quantenchemischer Untersuchungen wurde gezeigt, dass durch eine Substitution die energetische Lage des höchsten besetzten Orbitals kaum beeinflusst wird, während sich die

Lage des tiefsten unbesetzten Orbitals stark ändert. Diese Änderung des HOMO-LUMO-Abstandes kann auch anhand der Farbänderung wahrgenommen werden.

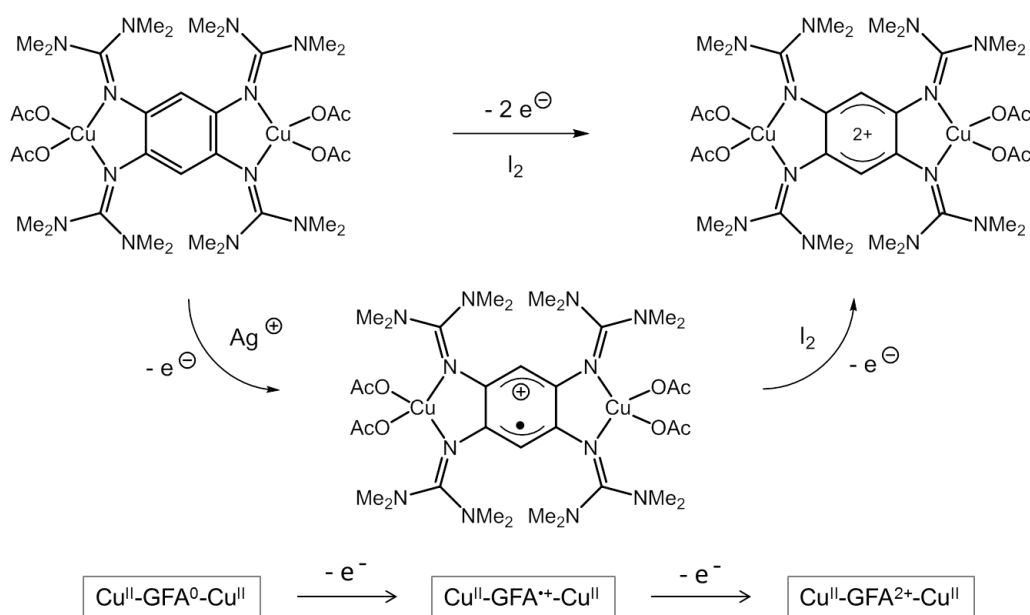
Anstelle elektronenziehender Substituenten konnten am aromatischen Gerüst zudem Elektronendonoren in Form weiterer Guanidinygruppen eingeführt werden. Dadurch gelang die Synthese des ersten Hexakis(guanidino)benzol-Derivats (siehe Abbildung 8).<sup>[78]</sup> Aufgrund der maximalen Zahl an Guanidinygruppen am Benzolring stellt dieses einen sehr starken organischen Elektronendonator dar. Die Verbindung weist ein reversibles mehrstufiges Redoxverhalten auf. Die drei stabilen Redoxzustände (0, +2, +4) konnten sowohl strukturell als auch spektroskopisch charakterisiert werden. Die vollständig reversiblen Zwei-Elektronen-Prozesse finden bei sehr geringen Potentialen  $E_{1/2} = -0.96$  V und  $E_{1/2} = -0.43$  V (jeweils gemessen in Acetonitril gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) statt, somit stellt das Hexakis(guanidino)benzol-Derivat den stärksten bisher bekannten organischen Vier-Elektronen-Donor dar. Die Verbindung weist eine hohe theoretische elektrische Kapazität für die Speicherung von vier Elektronen auf, was sie als mögliche Alternative zu herkömmlichen anorganischen Akkumulatoren interessant macht.<sup>[78]</sup>

## GFA als Liganden in Kupferkomplexen

Aufgrund ihrer hohen Lewis-Basizität sind Guanidinliganden in der Lage starke Ligand-Metall-Bindungen einzugehen. Die Koordination an Metallzentren findet dabei über das Imino-Stickstoffatom statt und geht mit einer Schwächung der N=C-Bindung einher. Anhand von Ladungsdichte-Untersuchungen am mononuklearen  $\text{NiCl}_2$ -Modellkomplex des Bisguanidinliganden 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol, wurde die koordinative Guanidin-Metallbindung eingehend studiert.<sup>[79]</sup> Aus diesen geht hervor, dass sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungsanteile bei der koordinativen Bindung eine entscheidende Rolle spielen.

Im Allgemeinen findet bei der Oxidation eines Liganden eine Verringerung der Lewis-Basizität und somit eine Schwächung der Metall-Ligand-Bindung statt. Eine Koordination kationischer Liganden ist daher in den meisten Fällen nicht möglich. Die GFA sind jedoch selbst in ihrer oxidierten Form noch elektronenreich genug, um stabile Koordinationsverbindungen einzugehen. Daher sind sie hervorragend als redoxaktive Ligandensysteme in Übergangsmetallkomplexen geeignet. Als weiche stickstoffhaltige Liganden sind sie in der Lage eine Reihe zweikerniger Komplexe mit einer Vielzahl später Übergangsmetallionen auszubilden.<sup>[17]</sup> Das Ligandensystem kann dabei sowohl in der neutralen als auch in seiner einfach sowie zweifach oxidierten Form vorliegen (siehe Schema 8).

Die Koordinationsverbindungen von GFA mit Kupfersalzen haben sich als besonders vielfältig bezüglich der vorliegenden Oxidationszustände beider Komponenten erwiesen. So ist, mit einigen Ausnahmen, eine fast vollständige Elektronentransfer-Serie dinuklearer Kupfer-GFA-Komplexe bekannt. Komplexe der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$  sind dabei leicht durch die Umsetzung neutraler GFA mit Kupfer(I)-Salzen zugänglich.<sup>[80–82]</sup> Die Kupferzentren liegen darin dreifach koordiniert vor. Durch Oxidation dieser Komplexe findet, unter Erhöhung der Koordinationszahl am Kupfer(I)-Zentrum, die Ausbildung eindimensionaler kationischer Koordinationspolymere der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  statt.<sup>[80,82]</sup> Bei der Komplexierung von ttmgb mit Kupfer(II)-Salzen können prinzipiell Koordinationsverbindungen mit unterschiedlichen elektronischen Strukturen resultieren. Die Koordination von ttmgb mit Kupfer(II)-acetat führt zum Komplex mit neutralem Ligandensystem  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  (siehe Schema 8).<sup>[19,83]</sup> Theoretisch ist auch eine Elektronenübertragung vom Liganden auf das Kupferzentrum unter Ausbildung eines Komplexes der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  möglich.

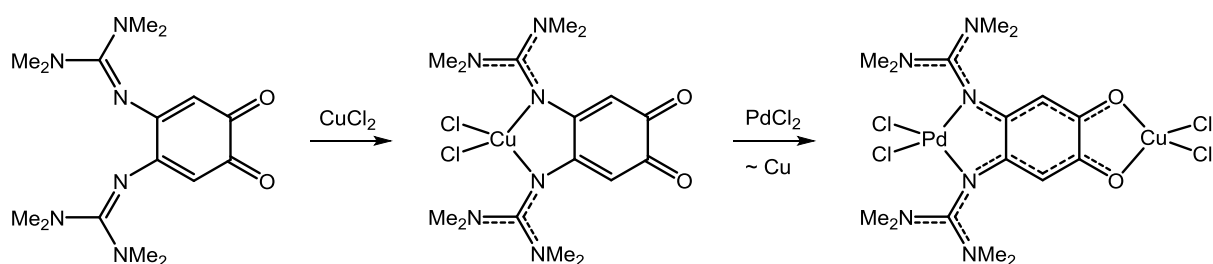


**Schema 8:** Ausgehend vom zweikernigen Kupfer(II)-Komplex mit Acetato-Coliganden sind in Abhängigkeit des Oxidationsmittels verschiedene Oxidationszustände des Ligandensystems zugänglich. Im Gegensatz zu den ungebundenen GFA Liganden, ist die Eielektronenoxidation in komplexierter Form möglich.

Durch die Umsetzung des in Schema 8 dargestellten dinuklearen Komplexes mit Iod findet eine zweifache Oxidation des Ligandensystems statt. Die koordinative Bindung bleibt dabei erhalten. Es entsteht ein vollständig oxidiertes System das in der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$  vorliegt. Werden anstelle von Iod Silber(I)-Salze zur Oxidation eingesetzt, bleibt die Reaktion auf der Stufe des monoradikalkationischen Liganden stehen.<sup>[19]</sup> Im Gegensatz zur freien Form ist daher im komplexierten Zustand eine Eielektronenoxidation der GFA möglich. Die Eielektronenoxidation des Ligandensystems konnte auch in analogen

Nickel- und Palladiumkomplexen beobachtet werden.<sup>[18]</sup> In diesen Komplexen tritt eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen den Metallzentren und dem radikalkationischen Ligandensystem auf.

Unter Verwendung eines redoxaktiven 4,5-Bis(tetramethylguanidino)-*o*-Benzochinonliganden ist ein Zugang zu heterobinuklearen Komplexen möglich.<sup>[84,85]</sup> Derartige Ligandensysteme wurden ebenfalls von Himmel *et al.* synthetisiert, zählen aber nicht im eigentlichen Sinne zu den guanidinfunktionalisierten Aromaten, da am aromatischen System nur zwei Guanidinygruppen gebunden sind. Sie können als eine Kreuzung aus Tetraoxolenen und GFA betrachtet werden. Bei ihnen handelt es sich um redoxaktive Liganden, die sowohl ein Elektron aufnehmen, als auch abgeben können. Die Elektronenübergänge sind jedoch nicht reversibel. Durch die jeweils benachbarten Guanidiny- bzw. Sauerstoffdonoren besitzen diese Liganden zwei Koordinationsstellen mit jeweils unterschiedlichen Elektronendoneigenschaften.

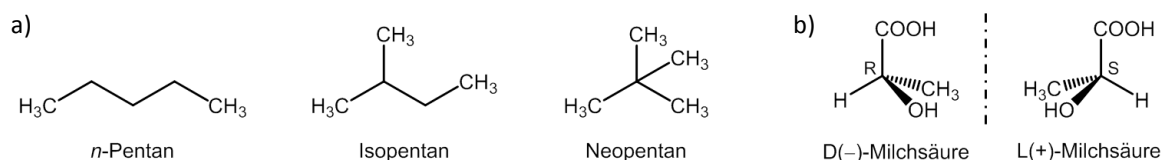


**Schema 9:** Formale Darstellung homo- und heterobinuklearer Komplexe unter Verwendung eines Bisguanidino-*o*-Benzochinons. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsstellen ist die Koordination verschiedener Metalle möglich. In der Regel binden die weicheren Metallionen an die elektronenreicheren Guanidinygruppen.

Daher sind sie zur Darstellung heterobinuklearer Komplexe besonders geeignet. Eine Koordination der Metallzentren erfolgt dabei zuerst an den weichen, elektronenreicheren Guanidinyfunktionen unter Ausbildung eines mononuklearen Komplexes. Durch Zugabe weiterer Metallionen wird anschließend die zweite Koordinationsstelle besetzt. Dies kann von einem Austausch der Metalle an den Koordinationszentren begleitet werden, da die nach dem HSAB-Prinzip weicheren Metallionen stets an die elektronenreicheren Guanidinyfunktionen koordinieren (siehe Schema 9).

## 2.3 Valenztautomerie in Übergangsmetallkomplexen

Die Isomerie stellt ein grundlegendes Konzept der Chemie dar. Chemische Verbindungen, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung besitzen, können sich in ihren molekularen Strukturen voneinander unterscheiden, die dann als Isomere bezeichnet werden. Es kann dabei zwischen verschiedenen Arten der Isomerie differenziert werden.<sup>[86]</sup> Liegt eine unterschiedliche Verknüpfung der einzelnen Atome vor, so ist von Konstitutionsisomerie oder Strukturisomerie die Rede (siehe Abbildung 9 a). Bestehen bei gleichem molekularem Aufbau Unterschiede in der räumlichen Anordnung der Atome bzw. Atomgruppen, zum Beispiel an Doppelbindungen oder Chiralitätszentren, werden diese Verbindungen als Stereoisomere bezeichnet.



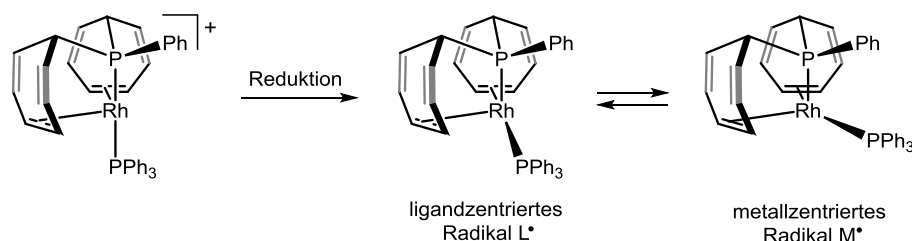
**Abbildung 9:** Darstellung unterschiedlicher Isomeriearten: a) mögliche Konstitutionsisomere der chemischen Zusammensetzung  $C_5H_{12}$  b) Enantiomere der Milchsäure.

Stereoisomere können weiter unterteilt werden in Diastereomere und Enantiomere. Als Diastereomere werden beispielsweise *cis/trans*-Isomere oder Verbindungen, die sich in mindestens einem jedoch nicht allen Stereozentren voneinander unterscheiden, bezeichnet. Enantiomere dagegen unterscheiden sich in allen vorliegenden Stereozentren und verhalten sich demnach wie Bild und Spiegelbild (siehe Abbildung 9 b). Um diese isomeren Strukturen ineinander zu überführen, ist ein Bindungsbruch nötig. Stereoisomere die im Gegensatz dazu ohne Bindungsbruch sondern lediglich durch die Rotation um eine Einfachbindung ineinander überführbar sind werden Konformationsisomere genannt.

Eine bisher weniger geläufige Klasse von Isomeren stellen die „Elektro-Isomere“ oder kurz Elektromere dar.<sup>[87,88]</sup> Als solche werden Verbindungen bezeichnet, die sich weder in ihrer Konstitution noch in der räumlichen Anordnung von Bindungen, sondern ausschließlich in der Verteilung ihrer Elektronen unterscheiden. Dementsprechend zeigen diese, neben sehr geringen Unterschieden in den geometrischen Strukturen, erhebliche Unterschiede in ihrer elektronischen Struktur. Einfache Beispiele für Elektromere stellen elektronisch angeregte Zustände dar. Allerdings sind diese gewöhnlich im Gegensatz zu den stabilen Grundzustandsstrukturen nur von sehr kurzer Lebensdauer. Das Auftreten von Elektroisomerie setzt daher voraus, dass die verschiedenen elektronischen Zustände jeweils ein energetisches Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellen und somit durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt vorliegen. Elektromere werden häufig bei Übergangsmetallkomplexen mit Liganden, die in mehreren Oxidationszuständen existieren

können, beobachtet. In diesen Fällen kann ein Gleichgewicht zwischen den elektronischen Zuständen vorliegen, dessen Lage von den äußeren Einflüssen abhängig ist. Als eine weitere Bezeichnung für derartige Komplexe wurde auch der Begriff der Valenztautomerie oder Redoxisomerie eingeführt.<sup>[89,90]</sup>

Elektromere Komplexverbindungen sind jedoch nicht auf die Anwesenheit redoxaktiver Liganden angewiesen. So ist es Grützmacher *et al.* gelungen zwei Elektromere eines paramagnetischen Rhodiumkomplexes mit Bis(dibenzotropyI)phosphan-Liganden darzustellen (siehe Schema 10).<sup>[91]</sup> Die Spindichte ist dabei entweder größtenteils auf dem TropyIgerüst ( $L^{\bullet}$ ) oder hauptsächlich am Metallzentrum lokalisiert ( $M^{\bullet}$ ).



**Schema 10:** Durch Einelektronenreduktion eines stabilen Rh-Kations entstehen organometallische Elektromere mit einem ligandenzentrierten bzw. metallzentrierten Radikal. Am tridentaten Phosphanliganden sind die an den TropyIgruppen anellierten Benzolringe aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und werden durch grau gefärbte Doppelbindungen ersetzt.

Die Umverteilung der Elektronendichte hat nur geringe Auswirkungen auf die Koordinationsgeometrie der Elektromere und geht in diesem Fall ausschließlich mit einer Verzerrung des P-Rh-P-Winkels einher. Eine Charakterisierung der elektronischen Strukturen ist mittels ESR-Spektroskopie möglich. Da beide Formen energetisch fast entartet sind koexistieren sie in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander, dessen Lage durch die Temperatur beeinflusst werden kann.

Solche molekularen Systeme, die das Phänomen eines intramolekularen Elektronentransfers (IET) aufweisen, der durch externe Einflüsse herbeigeführt werden kann, stehen schon seit längerer Zeit im Fokus der Forschung.<sup>[92–94]</sup> Die Möglichkeit in diesen Systemen eine reversible Änderung der elektronischen Eigenschaften zu induzieren macht sie interessant für die Entwicklung neuer Datenspeichermaterialien oder molekularer elektronischer Bauteile.<sup>[90]</sup>

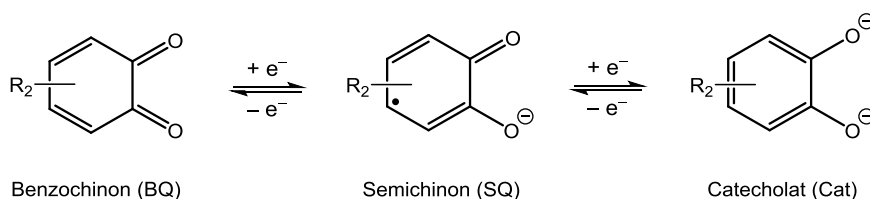
Intramolekulare Elektronenübergänge können häufig in Übergangsmetallkomplexen beobachtet werden, die ein redoxaktives Ligandensystem an einem ebenfalls redoxaktiven Metallzentrum tragen. Die elektronische Struktur solcher Komplexe ist durch zwei oder mehrere elektronische Zustände beschreibbar, die sich stark in ihrer Ladungsverteilung unterscheiden und daher unterschiedliche optische, elektronische oder magnetische Eigenschaften aufweisen können.<sup>[93,95]</sup> Eine Umwandlung zwischen diesen valenztautomeren



Zuständen ist durch einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) zwischen den redoxaktiven Komponenten möglich. Damit ein IET stattfinden kann, müssen jedoch bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein.<sup>[96]</sup> So sollten zum einen die an der Elektronenübertragung beteiligten Grenzorbitale eine ähnliche energetische Lage aufweisen und sich zudem in räumlicher Nähe zueinander befinden. Außerdem muss zwischen den elektronischen Zuständen eine hinreichend große Energiebarriere vorliegen, damit eine konkrete Beschreibung der verschiedenen elektronischen Strukturen möglich ist. Falls die Energiebarriere zu gering ist, kann schon die thermische Energie ausreichen, um eine vollständige Delokalisation der Elektronen herbeizuführen. Eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Valenztautomeren ist somit nicht mehr möglich. Insbesondere solche Systeme in denen die vorhandene Energiebarriere durch äußere Einflüsse überwunden werden kann sind Gegenstand intensiver Forschung. So sind bisher einige Komplexe bekannt in denen der Elektronentransfer nicht nur durch Temperaturänderungen, sondern durch Lichteinwirkung<sup>[9–12]</sup> oder auch Druckänderungen<sup>[13,14]</sup> stimuliert werden kann. In speziellen Fällen kann durch einen elektrochemischen Impuls ein redoxinduzierter Elektronentransfer (RIET) herbeigeführt werden.<sup>[97]</sup>

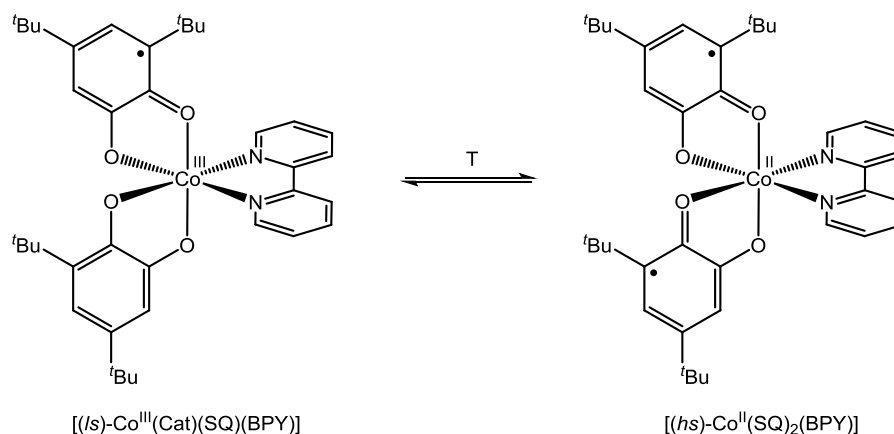
## Redoxaktive Liganden in valenztautomeren Komplexverbindungen

In der Literatur wurde bisher eine Vielzahl unterschiedlicher redoxaktiver Liganden beschrieben. Darunter befinden sich hauptsächlich  $\pi$ -konjugierte Moleküle mit koordinierenden Gruppen wie zum Beispiel Chinonderivate,<sup>[16]</sup> Kronenether,<sup>[98]</sup> Derivate des Ferrocens<sup>[99]</sup> oder des Tetrathiafulvalens<sup>[100]</sup> sowie polymere Verbindungen.<sup>[101]</sup> Doch obwohl eine beträchtliche Anzahl an Metallkomplexen mit diesen redoxaktiven Liganden bekannt sind, weisen nur wenige die nötigen Voraussetzungen auf um Valenztautomerie zu zeigen.<sup>[96,102]</sup> In den häufigsten Fällen wird Valenztautomerie in mononuklearen Komplexen mit redoxaktiven Dioxolenliganden beobachtet, die sich vom *o*-Benzochinon ableiten.<sup>[16,103]</sup> Diese können als „nicht-unschuldige“ Liganden in drei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen.



**Schema 11:** Redoxaktive Dioxolenliganden in valenztautomeren Komplexen auf der Grundlage des *o*-Benzochinons. Bei den Substituenten R handelt es sich häufig um sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppen oder verbrückende Einheiten wie beispielsweise im Falle des 9,10-Dioxophenanthrens.

Unter Aufnahme eines Elektrons wird das neutrale *o*-Benzochinon (BQ) in die stabile radikal-anionische Semichinonform (SQ) überführt. Diese ist wiederum in der Lage ein Elektron aufzunehmen und geht dadurch in das dianionische Catechol (Cat) über. Aufgrund der begrenzten Bindungsfähigkeit des neutralen Chinonliganden, sind in den valenztautomeren Komplexen nur die anionischen Formen Cat und SQ zu finden.<sup>[104]</sup> Je nach Oxidationszustand des Liganden und des Ladungs- bzw. Spinzustands des Metallzentrums ändern sich die Metall-Ligand-Bindungslängen. Diese strukturellen Parameter eignen sich daher zur Charakterisierung der resultierenden elektronischen Strukturen. Eines der ersten Beispiele für Valenztautomerie stellt der 1980 von Pierpont *et al.* beschriebene *low-spin* Co(III)-Komplex dar (siehe Schema 12). In diesem sind als redoxaktive Liganden zwei anionische *o*-Chinoneinheiten (sowohl in der einfach reduzierten Semichinon- als auch der zweifach reduzierten Catecholatform) sowie ein neutraler Bipyridinligand an das Metallzentrum koordiniert.<sup>[104]</sup>



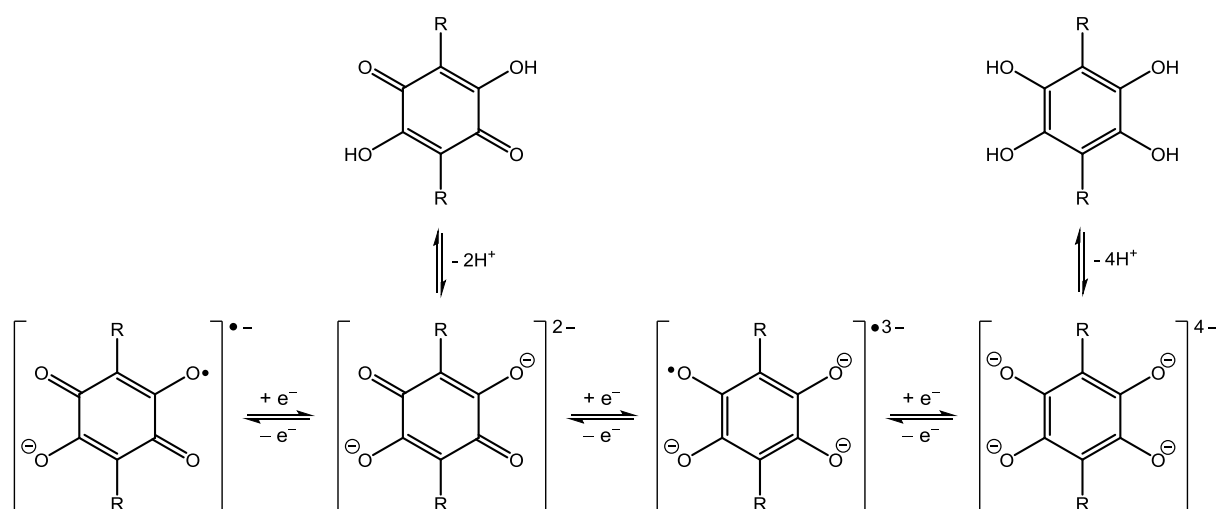
**Schema 12:** Temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei valenztautomeren Cobaltkomplexen. Der intramolekulare Elektronentransfer vom Catecholatligenanden auf das Metallzentrum wird begleitet von einer Änderung der Spin-Multiplizität beim Übergang des *low-spin* Cobalt(III)-Zustandes ( $S = 0$ ) in einen *high-spin* Cobalt(II)-Zustand ( $S = 3/2$ ).

Durch die Übertragung eines Elektrons von der Catecholateinheit auf das Co(III)-Zentrum wird ein Übergang in den *high-spin* Co(II)-Komplex unter Reduktion des redoxaktiven Liganden herbeigeführt. Aufgrund des Wechsels der Oxidationsstufe kommt es zu einer signifikanten Änderung der Magnetisierung und der Färbung des Komplexes. Im Festkörper tritt ausschließlich der *low-spin* Co(III)-Zustand auf. In Lösung dagegen wird bei höheren Temperaturen bevorzugt der *high-spin* Co(II)-Komplex gebildet und es kann daher ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen beiden Valenztautomeren beobachtet werden. Das Gleichgewicht zwischen beiden elektronischen Zuständen lässt sich mittels magnetischer und spektroskopischer Messungen verfolgen.<sup>[105]</sup> Bei dieser Umwandlung handelt es sich, ebenso wie bei den ausführlich untersuchten Spin-Crossover-Systemen, um einen entropiegetriebenen Prozess, da zum einen durch den Übergang in die *high-spin*-Form

ein höherer Spinzustand erzeugt wird und zum anderen durch eine Aufweitung der Metall-Ligand-Bindung eine größere Anzahl an Schwingungszuständen vorliegt.<sup>[106]</sup>

Die zusätzlich an das Metallzentrum gebundenen Hilfsliganden können ebenfalls Einfluss auf die Valenztautomerie eines Systems ausüben, da durch sie die energetische Lage der metallzentrierten Grenzorbitale gesteuert werden kann. Sterisch und elektronisch anspruchsvolle Hilfsliganden können somit eine optimale elektronische Situation am Metallzentrum schaffen und dafür sorgen, dass ein IET und der damit verbundene Übergang in ein anderes Valenztautomer stattfinden kann. Sie selbst bleiben von der Elektronenübertragung unbeeinflusst. Beim Ersatz der Bipyridinliganden im valenztautomeren Cobaltkomplex (siehe Schema 12) durch andere stickstoffhaltige Liganden ist es daher möglich die Energiedifferenz zwischen den valenztautomeren Zuständen systematisch zu verändern.<sup>[107-110]</sup> Dies geschieht zum einen durch Variation der Donorstärke wie zum Beispiel durch Einführung elektronenziehender Gruppen im Falle des 5-Nitro-1,10-Phenanthrolins (NO<sub>2</sub>Phen). Zum anderen besteht die Möglichkeit, durch die Verwendung von Liganden mit flexiblem Gerüst wie zum Beispiel Tetramethyldiamin (TMEDA), die Flexibilität des resultierenden Chelatrings zu verändern und dadurch eine mit dem IET einhergehende Umorganisation zu erleichtern. Falls im Zuge des Elektronentransfers starke strukturelle Änderungen auftreten, können Hystereseeffekte beobachtet werden. In diesen Fällen unterscheiden sich die kritischen Temperaturen für das Auftreten des intramolekularen Elektronentransfers bei Temperaturerhöhung bzw. Temperaturverringern von einander.<sup>[111]</sup>

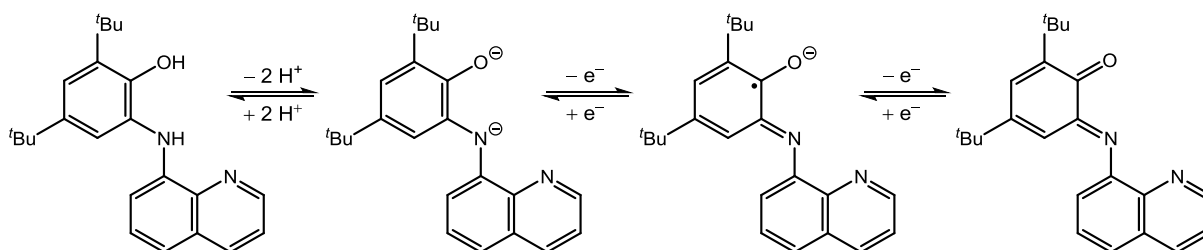
Durch Einführen weiterer Substituenten können die elektronischen Eigenschaften der Benzochinonliganden ebenfalls geändert werden. Somit kann wiederum Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts zwischen den valenztautomeren Zuständen genommen werden.



**Schema 13:** Unterschiedliche Oxidationsstufen der Tetraoxolen-Liganden. Zugänglich sind diese durch zweifache Deprotonierung des 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon-Derivats bzw. durch eine vierfache Deprotonierung des Tetrahydroxybenzol-Derivats.

Eine Funktionalisierung mit weiteren Sauerstoffdonoren führt zur Bildung von Tetraoxolen-Liganden.<sup>[97]</sup> Ein Überblick über deren unterschiedliche Redoxformen ist in Schema 13 dargestellt. Tetraoxolen-Liganden sind durch ihre gegenüberliegenden Donorfunktionen in *para*-Stellung in der Lage zwei redoxaktive Metallionen zu koordinieren und so zweikernige Metallkomplexe auszubilden. Diese zeigen ein sehr komplexes Elektronentransferverhalten. So können verschiedene gemischtvalente Spezies beobachtet werden, die valenztautomere Umwandlungen aufweisen können. Einen relevanten Vertreter der Tetraoxolen-Liganden stellt 1,4-Dichlortetraoxolat (Chloranilat) mit R = Cl dar.

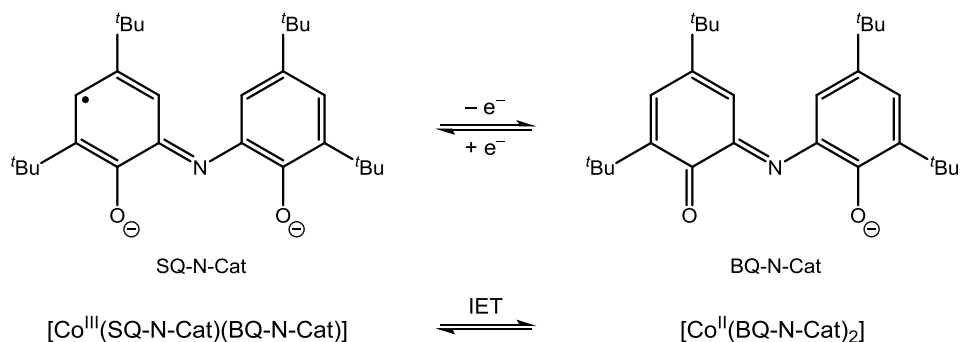
Der Ersatz einzelner Sauerstoffatome in den redoxaktiven Dioxolen- bzw. Tetraoxolen-Liganden durch stärker basische Stickstoffdonoren (NR) bietet aufgrund der zusätzlichen Substituenten R die Möglichkeit einer Feinabstimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften der redoxaktiven Liganden.<sup>[112,113]</sup> Solche *o*-Aminophenolate zeigen daher eine vielfältige Koordinationschemie mit unterschiedlichsten Übergangsmetallionen.<sup>[114–120]</sup> Zusätzlich können über die an den Stickstoffatomen gebundenen Gruppen R weitere Donorfunktionen eingeführt werden. So konnte von Wieghardt *et al.* ein tridentater *o*-Aminophenolat-Ligand synthetisiert werden, an dessen Stickstoffdonoratom eine redoxinaktive Chinolinfunktion gebunden ist.<sup>[121]</sup> Dieser kann, wie in Schema 14 dargestellt, in mehreren Protonierungs- und Oxidationsstufen vorliegen. In den resultierenden oktaedrischen Komplexen nehmen diese tridentaten Liganden eine meridionale Anordnung ein, wobei maximal zwei redoxaktive Liganden gebunden werden können. Eine Koordination an Metallzentren ist in allen dargestellten Oxidationsstufen möglich.



**Schema 14:** Mögliche Oxidationsstufen des tridentaten *o*-Aminophenolatliganden 2-(8-Aminochinon)-4,6-di-*tert*-butylphenol. Das N-Heteroatom der redoxinerten Chinolingruppe kann an der Koordination beteiligt werden, wodurch oktaedrische Komplexe entstehen in denen zwei redoxaktive Liganden jeweils meridional angeordnet sind.

Durch eine Verknüpfung zweier *o*-Benzochinoneinheiten über eine Schiffsche Base entstehen ebenfalls tridentate redoxaktive Iminochinonliganden.<sup>[122]</sup> Diese zeigen im Vergleich zu den *o*-Dioxolenen ein deutlich vermindertes Reaktionsverhalten und weisen daher eine wesentlich höhere Stabilität gegenüber Luftsauerstoff auf. Zudem ist ihr elektrochemisches Verhalten sehr vielseitig. Durch die Schiff-Base-Liganden werden

Ladungszustände im Bereich von +1 bis -3 abgedeckt, wodurch sie stabile Koordinationsverbindungen mit Metallionen in unterschiedlichsten Oxidationsstufen eingehen können. In einem von Pierpont *et al.* synthetisierten oktaedrischen Co(III)-Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{BQ-N-Cat})(\text{SQ-N-Cat})]$  sind zwei dieser Liganden in verschiedenen Oxidationsstufen gebunden (siehe Schema 15).<sup>[123]</sup> Dieser Komplex zeigt in unpolaren Lösungsmitteln eine temperaturabhängige Valenztautomerie. So findet nahe Raumtemperatur ein intramolekularer Elektronentransfer von der SQ-Einheit auf das Metallzentrum statt und unter Reduktion des Metallzentrums kommt es somit zur Ausbildung des Valenztautomers  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BQ-N-Cat})_2]$ .<sup>[124]</sup> Im verwandten kationischen Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{SQ-N-Cat})]^+$  mit einem neutralen redoxinerten Terpyridin-Hilfsliganden (tpy) kann ein valenztautomeres Gleichgewicht sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachtet werden, wobei die für den intramolekularen Elektronentransfer benötigte Temperatur im Festkörper sehr viel höher ist.<sup>[125]</sup>



**Schema 15:** Zwei der vier möglichen Oxidationsstufen eines tridentaten Schiff-Base-Liganden. Im oktaedrischen Co(III)-Komplex liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Valenztautomeren vor. Durch einen IET von der Semichinoneinheit (SQ) auf das Metallzentrum kommt es zur Ausbildung des Co(II)-Valenztautomers mit zwei Benzochinoneinheiten (BQ).

Als letztes Beispiel für redoxaktive Liganden, die in der Lage sind Valenztautomerie in Übergangsmetallkomplexen hervorzurufen sind noch die Derivate des Bis(salicyliden)-ethylendiamins (Salen) zu erwähnen.<sup>[126,127]</sup> Verschiedene Nickel-Komplexe dieser Liganden zeigen, nach einer vorausgehenden Eielektronenoxidation, ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den valenztautomeren  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Phenolat und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Phenoxyradikal-Formen.<sup>[128,129]</sup> Glaser *et al.* berichteten außerdem von einem dreikernigen Nickel-Komplex, eines aus drei miteinander verknüpften Saleneinheiten aufgebauten Liganden, in dem ebenfalls temperaturabhängige Valenztautomerie beobachtet werden kann.<sup>[130]</sup>

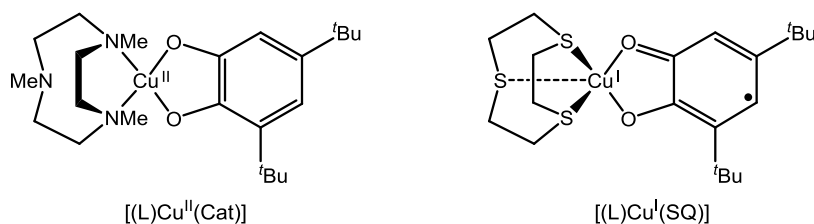
## Valenztautomerie in Kupferkomplexen

Das Phänomen der Valenztautomerie wurde in Übergangsmetallkomplexen von Cobalt<sup>[14,105]</sup> und Mangan<sup>[131,132]</sup> sehr intensiv untersucht. Intramolekulare Elektronenübertragungen sind jedoch nicht ausschließlich auf Komplexe dieser Metalle beschränkt, sondern mittlerweile auch in zahlreichen Verbindungen weiterer später Übergangsmetallionen wie zum Beispiel Rhodium<sup>[133,134]</sup>, Eisen<sup>[135–137]</sup> und Nickel<sup>[138,139]</sup> bekannt. Im folgenden Abschnitt wird näher auf die Entwicklung valenztautomerer Kupferkomplexe eingegangen.

Kupfer ist ein bioessentielles Element das in der Lage ist in stabilen Koordinationsverbindungen Oxidationsstufen zwischen +1 und +3 anzunehmen.<sup>[140]</sup> Physiologisch relevant, in Zusammenhang mit auftretenden intramolekularen Elektronentransferprozessen, sind hauptsächlich Kupfer(I)- sowie Kupfer(II)-Verbindungen.<sup>[1,141]</sup> Die Natur verwendet verschiedene Enzyme deren aktive Zentren aus Kupferionen und redoxaktiven Ligandensystemen aufgebaut sind.<sup>[142–144]</sup> So kann eine temperaturabhängige Valenztautomerie beispielsweise in den aktiven Zentren der Aminooxidase, einem Enzym das unter Entwicklung von Wasserstoffperoxid und Ammoniak die Oxidation von Aminen zu Aldehyden herbeiführen kann, beobachtet werden.<sup>[15]</sup> Die aktiven Zentren der Aminooxidase wurden im Detail untersucht. Sie sind aus einem Kupfer(II)-Ion und einer redoxaktiven 2,4,5-Trihydroxyphenylalanin-Einheit, die in der oxidierten Benzochinonform (BQ) vorliegt, aufgebaut. Im ersten Reaktionsschritt findet eine Oxidation des Substrats unter Reduktion des Liganden (BQ) zum Aminophenolat (Cat) statt, wobei das Metallzentrum jedoch vollkommen unbeeinflusst bleibt. Durch einen anschließenden temperaturabhängigen Elektronentransfer vom Ligandensystem auf das Metallzentrum wird ein Übergang der reduzierten Form  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cat}]$  in das Valenztautomer  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-SQ}]$  induziert. Das so gebildete Kupfer(I)-Zentrum ist nun in der Lage Triplett-Sauerstoff zu binden und aktivieren. Unter Entwicklung von Wasserstoffperoxid und Ammoniak wird schließlich eine Oxidation des Cofaktors  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-SQ}]$  zurück in den Ausgangszustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-BQ}]$  katalysiert. Obwohl in den aktiven Zentren eine direkte Koordination zwischen den Kupferionen und dem redoxaktiven Liganden eher unwahrscheinlich ist, können beide Redoxkomponenten durch das Protein in einer für den Elektronentransfer geeigneten Position angeordnet werden.

Es wurde vielfach versucht die aktiven Zentren der Aminooxidase durch molekulare Modellsysteme nachzubilden, um somit, ausgehend von redoxaktiven *o*-Dioxolenliganden, valenztautomere Kupferkomplexe erhalten zu können.<sup>[145,146]</sup> So wurde eine Reihe von Komplexen synthetisiert, indem die Donorstärke sowohl der redoxaktiven Dioxolenliganden als auch der Hilfsliganden schrittweise modifiziert wurde. Zur Erhöhung der Donorstärke wurden an den redoxaktiven Liganden beispielsweise elektronenschiebende Methoxygruppen eingebaut. Zudem wurde die Flexibilität der Hilfsliganden systematisch geändert sowie deren Donorzentren variiert.<sup>[147,148]</sup> Da zwischen den einzelnen redoxaktiven

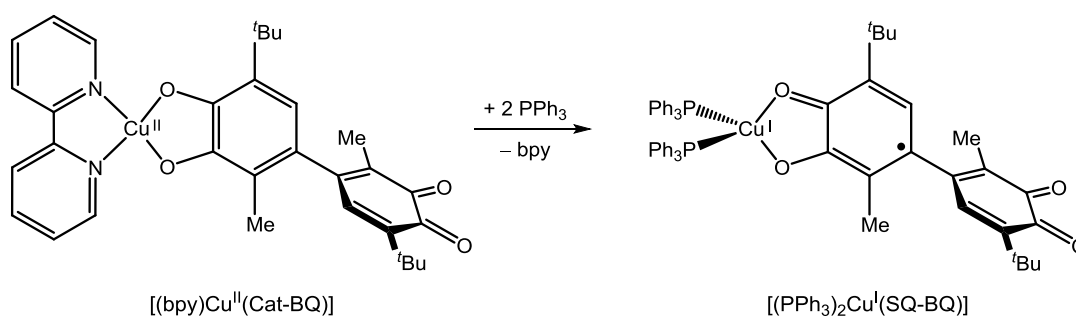
Komponenten der Kupferkomplexe nur geringe  $\pi$ -Wechselwirkungen auftreten und zudem beim Übergang des Redoxpaars  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{d}^9)/\text{Cu}^{\text{I}}(\text{d}^{10})$  signifikante Konformationsänderungen am Metallzentrum erwartet werden, sind die Potentialbarrieren zwischen den einzelnen Zuständen relativ hoch. So werden in Abhängigkeit der verschiedenen Coliganden lokalisierte elektronische Zustände erhalten. Je nach Art der Hilfsliganden können die Kupferkomplexe daher, wie in Abbildung 10 gezeigt, in zwei Kategorien unterteilt werden.



**Abbildung 10:** Beispiele für Kupferkomplexe mit redoxaktiven o-Dioxolenliganden die keine Valenztautomerie zeigen können. Die harten N-Donoren der Hilfsliganden stabilisieren die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren und es bildet sich ein lokalisierter Zustand  $[(\text{L})\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cat}]$ . Mit weichen S-Donoren ändert sich der elektronische Zustand des Komplexes und die Form  $[(\text{L})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-SQ}]$  wird bevorzugt. Beide Zustände können sich in ihren Koordinationsgeometrien unterscheiden. So nimmt  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $\text{d}^9$ ) bevorzugt eine quadratisch planare Geometrie ein, während  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren keine Stabilisierung durch eine bestimmte Geometrie aufweisen.

Starke  $\pi$ -Akzeptor-Liganden wie zum Beispiel Thioether bevorzugen die  $[(\text{L})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-SQ}]$ -Form während unter Verwendung von Coliganden die keine oder nur geringe  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeiten aufweisen, wie zum Beispiel Aminen, der  $[(\text{L})\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cat}]$ -Zustand auftreten kann. Diese Unterteilung kann auch mittels HSAB-Prinzip beschrieben werden. Nach diesem binden weiche Donoratome bevorzugt an ebenfalls weiche Lewis-Säuren und stabilisieren Kupfer im Oxidationszustand +I, wohingegen harte Donorliganden an ebenfalls harte Lewis-Säuren binden und die Oxidationsstufe +II stabilisieren.

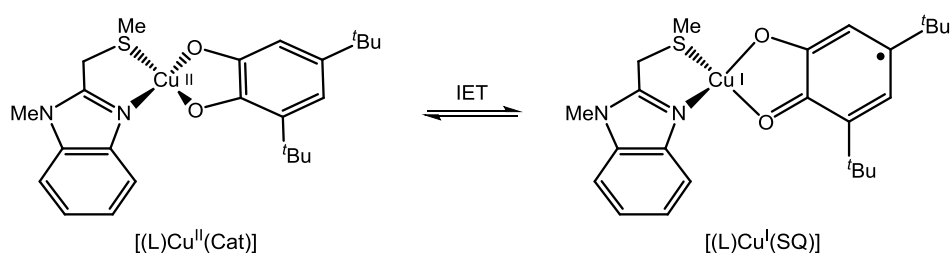
In bestimmten Kupfer-Dioxolen-Komplexen kann ein Elektronentransfer durch eine chemische Reaktion herbeigeführt werden. So kommt es bei der Umsetzung des in Schema 16 gezeigten Kupfer(II)-Komplexes mit einem Überschuss an Triphenylphosphan zum Austausch der koordinierten Bipyridin-Liganden.<sup>[149]</sup>



**Schema 16:** Beispiel für einen durch Substitution der Coliganden herbeigeführten intramolekularen Elektronentransfer mit einhergehender Änderung der Koordinationsumgebung am Metallzentrum.

Dieser wird durch einen intramolekularen Elektronentransfer und somit den Übergang in einen Kupfer(I)-Semichinon-Zustand begleitet. Der Übergang ist mit einer strukturellen Änderung am Metallzentrum verbunden.

Das erste synthetisierte Beispiel eines kupferhaltigen Komplexes der eine temperaturabhängige Valenztautomerie aufweist, wurde 1999 von Kaim *et al.* vorgestellt.<sup>[148,150]</sup> Unter Verwendung des bidentaten Coliganden 1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol wurde ein System erhalten, in dem ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen den Valenztautomeren  $[(L)Cu^{II}(Cat)]$  und  $[(L)Cu^I(SQ)]$  in Abhängigkeit der Temperatur herbeigeführt werden kann (siehe Schema 17).

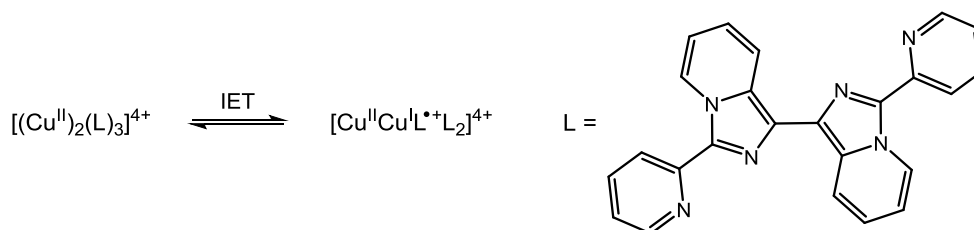


**Schema 17:** Erstes Beispiel eines temperaturinduzierten intramolekularen Elektronentransfers in kupferhaltigen Koordinationsverbindungen.

Dieser gemischte N/S-Donorligand vereint dabei sowohl harte als auch weiche Donoratome der Imidazol- bzw. Thioetherfunktionen. Somit sind die in der Natur vorkommenden Struktur motive vorhanden, die in den kupferhaltigen Enzymen eine große Rolle spielen.<sup>[141]</sup> Daher ist dieser Ligand in der Lage beide, sowohl elektronisch als auch strukturell unterschiedlichen, Oxidationsstufen (+II und +I) des Kupferzentrums zu tolerieren. Auch in diesem Fall wird der Elektronentransfer von einer strukturellen Umorientierung der Koordinationsgeometrie am Metallzentrum von quadratisch-planar zu tetraedrisch begleitet.<sup>[151]</sup>

Die Forschung auf dem Gebiet der valenztautomeren Kupferkomplexe ist jedoch nicht auf redoxaktive *o*-Dioxolenliganden beschränkt.<sup>[152]</sup> So konnten Chaudhury *et al.* beispielsweise einen bis-bidentaten N-heterozyklischen Liganden L (siehe Schema 18) verwenden um einen zweikernigen Kupfer(II)-Komplex darzustellen, in welchem beide Metallzentren verzerrt tetraedrisch koordiniert vorliegen.<sup>[153]</sup> In einem temperaturabhängigen Gleichgewicht findet ein IET unter Ausbildung einer radikalkationischen Ligandeneinheit  $L^{\bullet+}$  und eines  $Cu^I$ -Zentrums statt. Das vorliegende Gleichgewicht ist ebenfalls sehr empfindlich gegenüber Lösungsmittelleffekten. Der gezeigte Ligand stellt eines der wenigen Beispiele redoxaktiver Liganden dar, die befähigt sind in valenztautomeren Komplexen einen positiven Oxidationszustand anzunehmen.



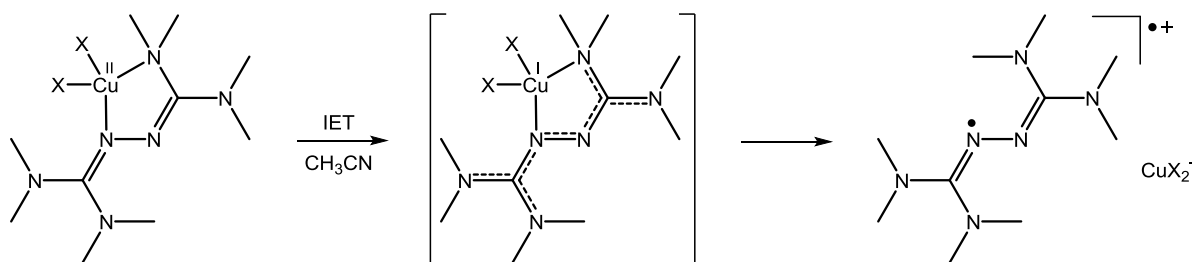


**Schema 18:** Beispiel eines binuklearen valenztautomeren Systems des redoxaktiven N-heterozyklischen Liganden 3,3'-Dipyridin-2-yl-1,1'-bis(imidazol[1,5-a]pyridinyl). Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen redoxaktiven Liganden ist dieser in der Lage in koordinierter Form positive Oxidationszustände anzunehmen.

## Redoxaktive Guanidinliganden in Kupferkomplexen

Aufgrund ihrer ausgeprägten Redoxaktivität, ihren leicht veränderbaren Elektronendonoreigenschaften sowie ihrer Fähigkeit in koordinativen Bindungen neben einer kovalenten  $\sigma$ -Bindung einen  $\pi$ -Bindungsbeitrag leisten zu können, sind Guanidinliganden gut zur Ausbildung valenztautomerer Systeme geeignet.

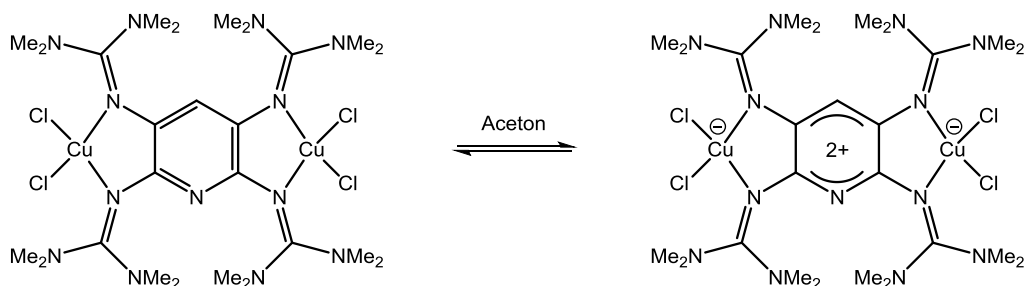
Vertreter der redoxaktiven Klasse der Harnstoffazine oder Bisguanidine wurden bereits vor über 50 Jahren von Hünig *et al.* untersucht.<sup>[154,155]</sup> Diese sind aus zwei über eine N-N-Bindung verknüpften alkylierten Guanidineinheiten aufgebaut. Trotz des hohen N-Gehalt sind diese Verbindungen thermisch sehr robust. Himmel *et al.* gelang es nun erste Kupfer(II)-Komplexe des in Schema 19 dargestellten Harnstoffazins zu synthetisieren, die das Phänomen eines intramolekularen Elektronentransfers zeigen.<sup>[156]</sup> Dieser ist stark umgebungsabhängig. So liegt im Festkörper das Kupfer(II)-Valenztautomer mit neutralem Ligandensystem vor, während in polarer Lösung sofort ein IET unter anschließender Dekomplexierung des Monoradikalkations auftritt. Dieser Übergang kann durch einen intensiven Farbwechsel beobachtet werden. In relativ unpolaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Dichlormethan, erfolgt der Elektronentransfer nur langsam.



**Schema 19:** Beim Lösen des Bisguanidin-Cu<sup>II</sup>-Komplexes (mit X = Cl, Br) findet ein intramolekularer Elektronentransfer vom Ligand auf das Kupfer(II)-Zentrum statt. Der entstehende Kupfer(I)-Komplex kann allerdings nicht isoliert werden und zerfällt unter Dekomplexierung zum freien Radikalmonokation.

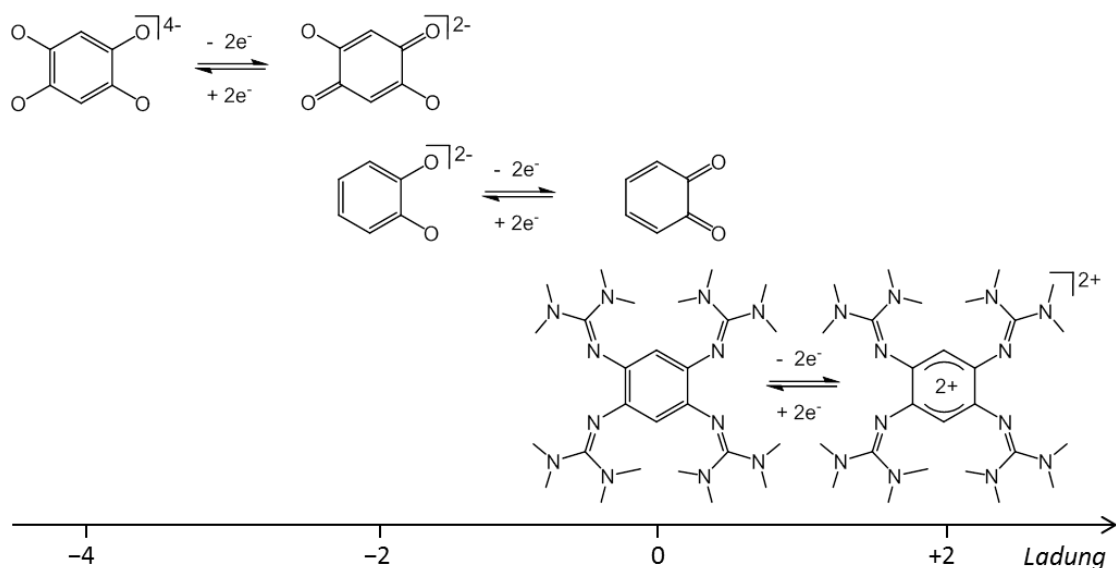
Guanidinfunktionalisierte Aromaten sind ebenfalls in der Lage mit Kupfer(II)-Salzen valenztautomere Verbindungen einzugehen. So kann beispielsweise der erst kürzlich in der Arbeitsgruppe Himmel synthetisierte dinukleare Kupfer(II)-Komplex des redoxaktiven

Liganden 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmgp) in zwei lokalisierten valenztautomeren Zuständen vorliegen, wie in Schema 20 dargestellt ist.<sup>[157]</sup> Die bevorzugte elektronische Struktur ist dabei ebenfalls stark von den Umgebungseinflüssen wie zum Beispiel der Ionenstärke des Mediums und der Temperatur abhängig. Unter Verwendung eines Lösungsmittels mittlerer Polarität, wie zum Beispiel Aceton, sind beide Valenztautomere in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht reversibel ineinander überführbar.



**Schema 20:** Temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den Valenztautomeren  $[GFA^0(Cu^I Cl_2)_2]$  und  $[GFA^{2+}(Cu^II Cl_2)_2]$  in Acetonlösung.

Durch die Einführung der GFA als redoxaktive Liganden in valenztautomeren Komplexen eröffnen sich weitere Möglichkeiten für die Wahl der Coliganden an den Metallzentren. Wie zuvor gezeigt wurde, können die Hilfsliganden einen großen Einfluss auf die Gleichgewichtslage zwischen den valenztautomeren Strukturen ausüben. Die bisher etablierten Di- und Tetraoxolenliganden koordinieren in valenztautomeren Systemen nur selten in ihrer neutralen Chinon-Form, sondern liegen hauptsächlich in der einfach, zweifach bzw. vierfach reduzierten Form vor. Sie decken demnach ausschließlich negative Ladungsbereiche ab.



**Schema 21:** Zugängliche Ladungsbereiche redoxaktiver Liganden. Als einfachster Vertreter der GFA ist 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) dargestellt.

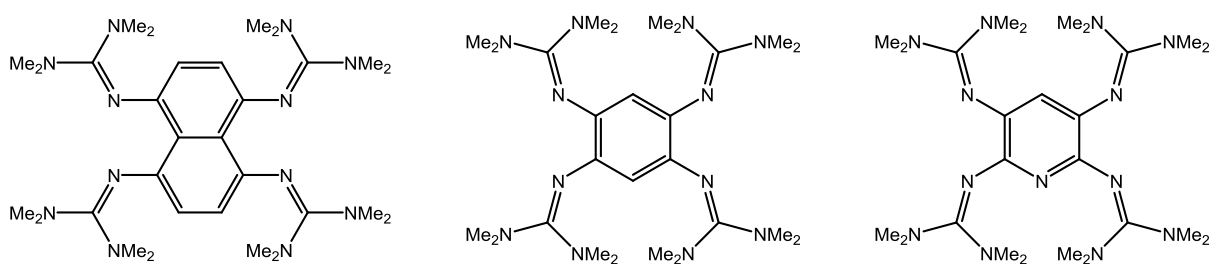
Daher sind an den Metallzentren in den meisten Fällen neutrale oder kationische Hilfsliganden anwesend. Im Gegensatz dazu sind die GFA aufgrund ihres Elektronenreichtums in der Lage in Komplexverbindungen sowohl im neutralen als auch positiven Oxidationszustand eine stabile Metall-Ligand-Bindung einzugehen. Daraus ergibt sich ein zu den Oxolenliganden komplementärer Ladungsbereich (siehe Schema 21). Als Hilfsliganden können nun harte, anionische Coliganden an den Metallzentren toleriert werden. Daraus eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten hinsichtlich der Addition und Aktivierung von Substraten und es könnte sich ein breites Anwendungsgebiet für redoxaktive GFA-haltige Systeme auf dem Gebiet der Molekularkatalyse entwickeln.

# 3 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln wird die Synthese neuer neutraler und dikationischer Metallkomplexe mit unterschiedlichen redoxaktiven GFA-Brückenliganden diskutiert. Die erhaltenen Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Reduktionsfähigkeit gegenüber verschiedenen Oxidationsmitteln untersucht. Dabei ist es gelungen die ersten molekularen Kupfer-Komplexe des auf dem Naphthalingerüst basierenden Liganden 1,4,5,8-Tetrakis-(tetramethylguanidino)naphthalin zu synthetisieren, in denen das Ligandensystem in seiner zweifach oxidierten Form vorliegt. Durch Variation der Coliganden an den Metallzentren dieser Komplexe war es schließlich möglich deren elektronische Struktur gezielt zu steuern. Unter Verwendung des Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol ist es zudem gelungen zweikernige Kupfer-Komplexe mit schwach gebundenen Coliganden am Metallzentrum darzustellen. Darüber hinaus wurden erste Vorarbeiten dazu geleistet diese Coliganden auszutauschen. Dadurch kann die energetische Lage der Grenzorbitale am Metallzentrum gezielt verändert werden. Somit sind Systeme zugänglich in denen ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen den elektronischen Strukturen  $[Cu^I-GFA^{2+}-Cu^I]$  und  $[Cu^{II}-GFA^0-Cu^{II}]$  durch äußere Einflüsse herbeigeführt werden kann.

## 3.1 Ligandensynthese

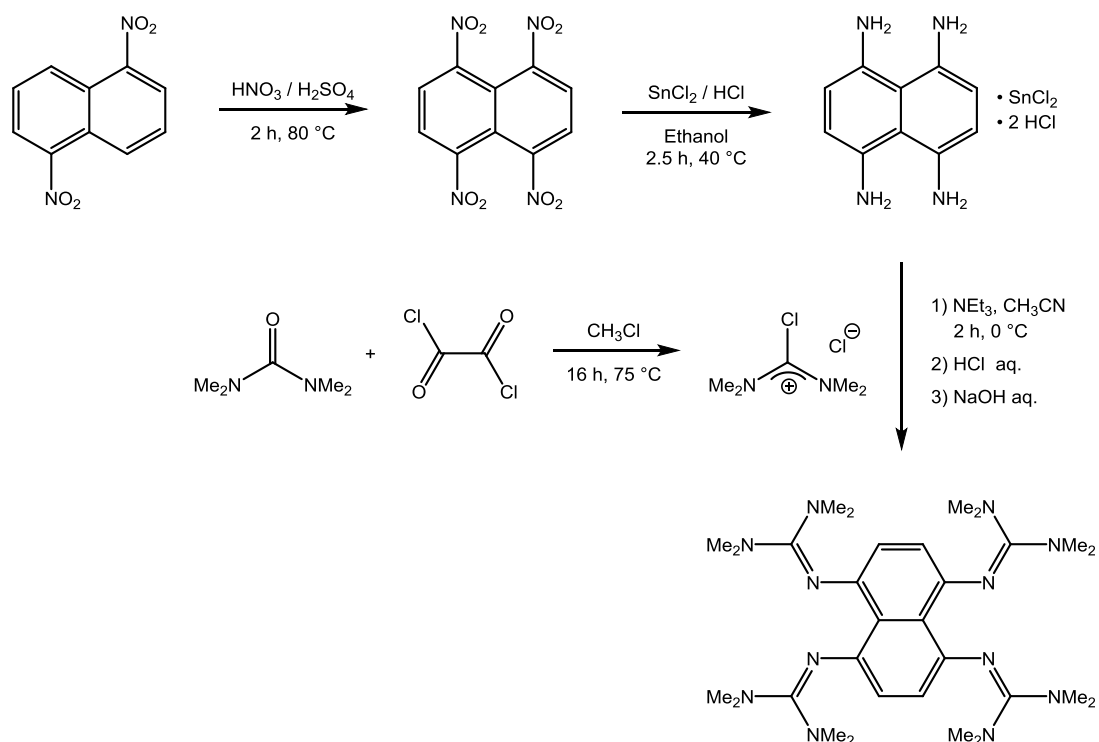
Im folgenden Abschnitt wird die Synthese und Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten GFA-4-Liganden (siehe Abbildung 11) diskutiert. Diese sind bereits literaturbekannt und werden nach den im Arbeitskreis Himmel etablierten Methoden dargestellt. Als Ausgangssubstanz dienen jeweils die entsprechenden Tetraamino-substituierten Aromaten, die in einer Kondensationsreaktion mit dem, zuvor in einer Vilsmeier-analogen Reaktion mit Oxalylchlorid aktivierten, Harnstoffderivat Tetramethylurea umgesetzt werden.<sup>[70,73,82]</sup>



**Abbildung 11:** Redoxaktive GFA-4-Liganden ttmgn, ttmgb und ttmgp (von links nach rechts).

### 3.1.1 Synthese von ttmgn

Die Darstellung des Naphthalinliganden 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn) erfolgte in einer dreistufigen Synthese ausgehend von kommerziell erhältlichem 1,5-Dinitronaphthalin (siehe Schema 22). Dieses wurde im ersten Reaktionsschritt nach einer literaturbekannten Vorschrift von Ward *et al.* aus dem Jahr 1959 zur entsprechenden Tetranitroverbindung umgesetzt.<sup>[158]</sup> Die Nitrierung erfolgte dabei mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure bei 80 °C. Neben dem gewünschten Produkt entsteht ein weiteres Regioisomer mit einer 1,3,5,8-Orientierung der Nitrogruppen am Naphthalinring. Dieses wird vermutlich sowohl kinetisch als auch thermodynamisch bevorzugt gebildet und fällt daher in großen Mengen an. Durch mehrfache Umkristallisation aus heißem Ethanol lässt sich das Nebenprodukt abtrennen und das gewünschte 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin in einer Ausbeute von 30 % erhalten.



**Schema 22:** Dreistufige Reaktionssequenz zur Synthese von 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin ausgehend von 1,5-Dinitronaphthalin.

Die anschließende Reduktion wurde in konzentrierter Salzsäure in Anwesenheit von Zinn(II)-chlorid bei 40 °C durchgeführt.<sup>[159]</sup> Die Zielverbindung fällt dabei als Zinn-koordiniertes und zweifach protoniertes Hydrochlorid in einer Ausbeute von 59 % an. In seiner freien Form ist 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin sehr reaktiv und bei Anwesenheit von Luftsauerstoff findet eine Zersetzung durch Oxidation statt, welche durch eine intensive Blaufärbung erkennbar ist.<sup>[160]</sup> Selbst in der protonierten Form ist es noch sehr instabil und bei der Aufarbeitung durch Waschen mit Ethanol kann eine leichte Grünfärbung durch beginnende Zersetzung der

Substanz beobachtet werden. Daher muss sowohl bei der Reduktion als auch bei der Aufarbeitung auf Ausschluss von Sauerstoff geachtet werden.

Im letzten Syntheseschritt wurde schließlich das Tetraamin in einer Guanidinylierungsreaktion mit dem aktivierten Harnstoffderivat zu ttmgm umgesetzt. Da Tetramethylharnstoff selbst nicht elektrophil genug ist, um direkt vom Amin nukleophil angegriffen zu werden, wurde dieses zuvor durch Umsetzung mit Oxalylchlorid unter Abspaltung von CO und CO<sub>2</sub> in das reaktivere Chloroformamidiniumsalz überführt. Die anschließende Kondensationsreaktion erfolgte in Acetonitril bei 0 °C bei Anwesenheit einer Hilfsbase. Nach der basischen Aufarbeitung und Extraktion mit Diethylether wurde ein orangebrauner Rückstand erhalten. Aus diesem konnte der gewünschte Ligand durch Umkristallisation aus Acetonitril als hellgelbes Pulver in einer Ausbeute von 34 % erhalten werden.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. In Dichlormethan zeigt das Spektrum zwei Singulets bei 6.07 und 2.65 ppm. Diese können den aromatischen Protonen des Naphthalinrings bzw. den Methylprotonen der Guanidinygruppen zugeordnet werden. Zudem wurde das erhaltene Produkt massenspektrometrisch untersucht und mittels Elementaranalyse auf seine Reinheit geprüft. Die erhaltenen Daten stimmen dabei mit den Literaturwerten überein.

Da sich die Diskussion in den folgenden Kapiteln zu einem großen Teil mit Elektronenübergängen im Ligandensystem, sowohl in seiner freien als auch komplexierten Form, beschäftigt, wurden zusätzlich UV/Vis-Spektren sowie Cyclovoltammogramme aufgenommen (siehe Abbildung 12 bzw. Abbildung 13).

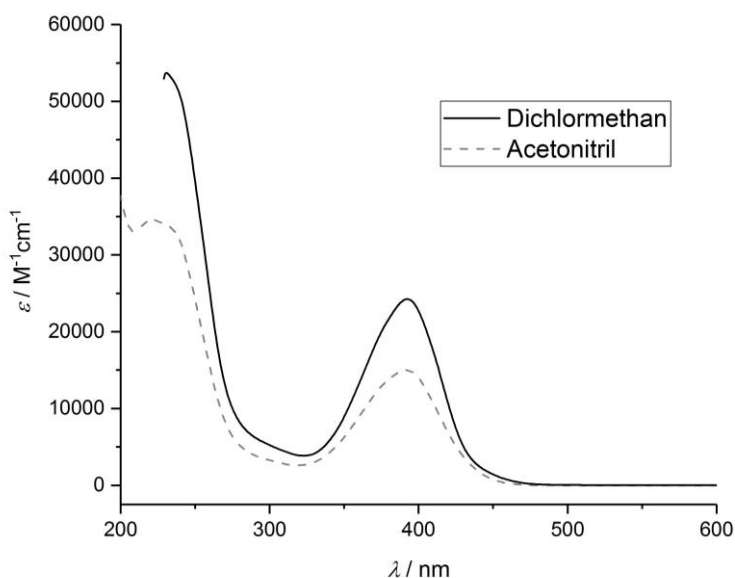
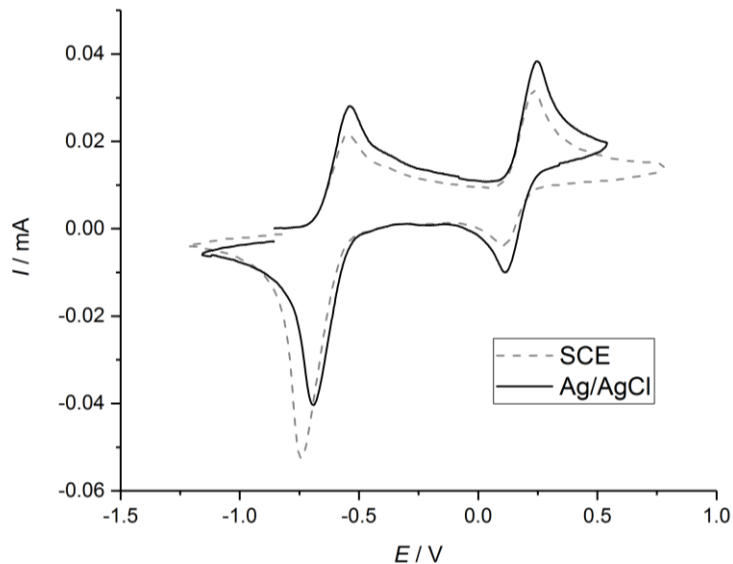


Abbildung 12: UV/Vis-Spektren von ttmgm in Dichlormethan und Acetonitril.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril zwei intensive Übergänge mit Absorptionsmaxima bei etwa 232 und 392 nm. In Abhängigkeit des Lösungsmittels verschiebt sich die Lage der Banden kaum, wohingegen die Extinktionskoeffizienten der Übergänge in Dichlormethan deutlich größer sind.



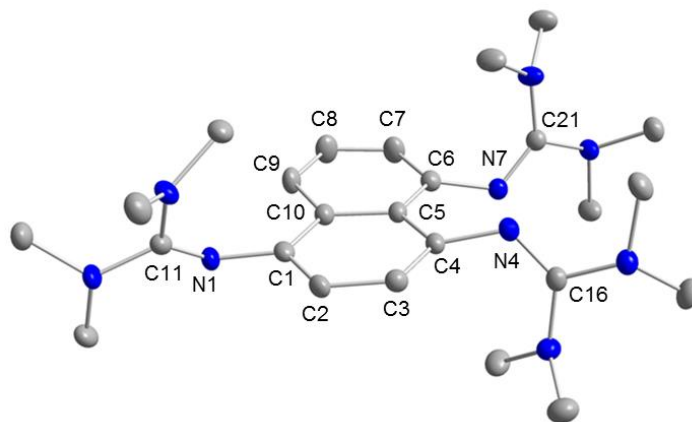
**Abbildung 13:** Cyclovoltammogramm von ttmgn in Dichlormethan, gemessen mit den Referenzelektroden Ag/AgCl und SCE jeweils bei einer Vorschubspannung von 100 mV/s. Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich extern auf das Bezugssystem Fc/Fc<sup>+</sup> referenziert, als Leitsalz diente <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>).

Aus dem Cyclovoltammogramm können Rückschlüsse auf das Redoxverhalten des Liganden gezogen werden. Es sind zwei reversible Oxidationsprozesse zu erkennen, bei denen jeweils eine konzertierte Übertragung von zwei Elektronen stattfindet. Die erste Oxidation zu ttmgn<sup>2+</sup> erfolgt schon bei einem relativ geringem Potential von  $E_{\text{ox}(1)} = -0.54 \text{ V}$  ( $E_{1/2} = -0.62 \text{ V}$ ). Bei Erhöhung der Spannung findet eine weitere Oxidation zu ttmgn<sup>4+</sup> bei einem Potential von  $E_{\text{ox}(2)} = 0.25 \text{ V}$  ( $E_{1/2} = 0.18 \text{ V}$ ) statt.

## 1,4,5-Tris(tetramethylguanidino)naphthalin

Bei einem Syntheseansatz des Liganden konnte überraschenderweise die Bildung eines dreifach substituierten Naphthalinderivats beobachtet werden. Im Gegensatz zu den zuvor durchgeführten Ansätzen wurde hierbei das Tetraamin im Schritt der Guanidinylierung mit nur fünf anstelle von sechs Äquivalenten des aktivierten Harnstoffderivats umgesetzt. Aus einem Kristallisationsansatz des vermeintlichen Produkts in konzentrierter Pentanlösung wurden farblose, würfelförmige Kristalle erhalten. Deren Struktur konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden und entspricht dem in Abbildung 14 dargestellten dreifach substituierten Naphthalinderivat 1,4,5-Tris(tetramethylguanidino)naphthalin. Wie die Bildung dieses Produkts erfolgt ist bislang unklar. Durch die geringeren

Mengen des aktivierten Harnstoffs findet vermutlich keine vollständige Guanidinylierung statt und bei der anschließenden Aufarbeitung könnte es zur Abspaltung der nicht zum Guanidin umgesetzten Aminogruppe gekommen sein.

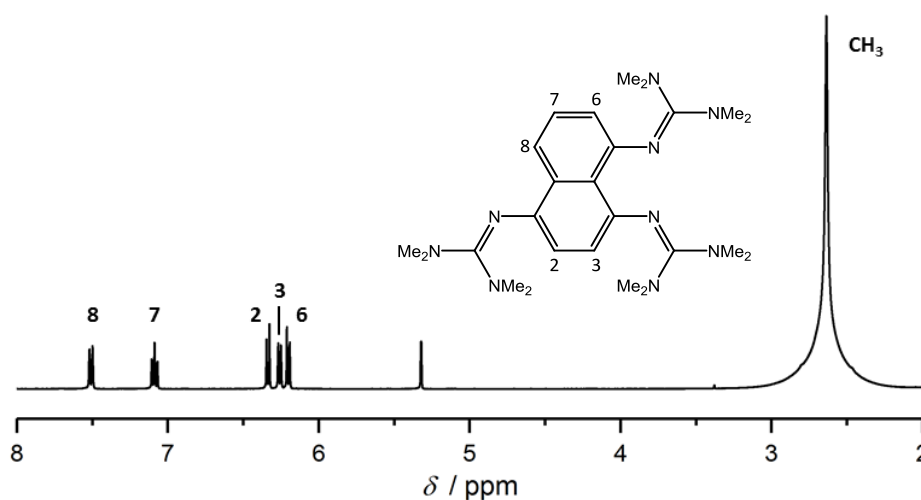


**Abbildung 14:** Molekülstruktur von 1,4,5-Tris(tetramethylguanidino)naphthalin. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1-C2 1.378(3), C1-C10 1.429(3), C2-C3 1.405(3), C3-C4 1.377(3), C4-C5 1.440(3), C5-C6 1.433(3), C5-C10 1.431(3), C6-C7 1.380(3), C7-C8 1.403(3), C8-C9 1.361(3), C9-C10 1.416(3), C1-N1-C11 120.77(15), C4-N4-C16 122.93(15), C6-N7-C21 122.06(15).

Die aus der Kristallstruktur erhaltenen Bindungsparameter stimmen sehr gut mit den entsprechenden Parametern im GFA-4-Liganden *ttmgn* überein. Innerhalb des aromatischen Ligandengerüsts liegen die Bindungslängen zwischen 1.361 und 1.440 Å. Der Abstand zwischen den Guanidinylfunktionen und dem aromatischen Ring beträgt durchschnittlich 1.411 Å und die C=N-Imin-Bindungen sind mit etwa 1.288 Å vergleichbar zur durchschnittlichen C=N-Bindungslängen in *ttmgn* mit 1.280 Å.<sup>[73]</sup> Aufgrund des geringen sterischen Drucks der Guanidinylfunktionen ist die aromatische Ebene nur leicht verzerrt. Die gegenüberliegenden bzw. benachbarten Guanidinylfunktionen weichen sich gegenseitig aus und liegen abwechselnd leicht oberhalb bzw. unterhalb der zentralen Ringebene.

Aufgrund der unsymmetrischen Substitution am Naphthalinring zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Dichlormethan (siehe Abbildung 15) fünf Signale denen jeweils ein Proton am aromatischen Ring zugeordnet werden kann. Da in diesem Fall nur drei elektronenschiebende Guanidiny substituenten vorhanden sind, erfahren die aromatischen Protonen im Vergleich zu *ttmgn* eine starke Tieffeldverschiebung. Die beiden benachbarten Protonen an C2 und C3 sind nicht länger identisch und spalten daher in zwei Dubletts bei 6.34 und 6.26 ppm auf. Das Proton an C6 liegt ebenfalls in diesem Bereich und bildet ein Dublett bei 6.20 ppm. Bei tieferem Feld ist ein Triplet bei 7.08 ppm für das Proton an C7 sowie ein weiteres Dublett bei 7.51 ppm zu erkennen, welches dem H-Atom in *peri*-Stellung zugeordnet wird. Die 36 Methylprotonen zeigen ein scharfes Singulett dessen chemische Verschiebung mit 2.64 ppm identisch zum vierfach substituierten Liganden *ttmgn* ist.





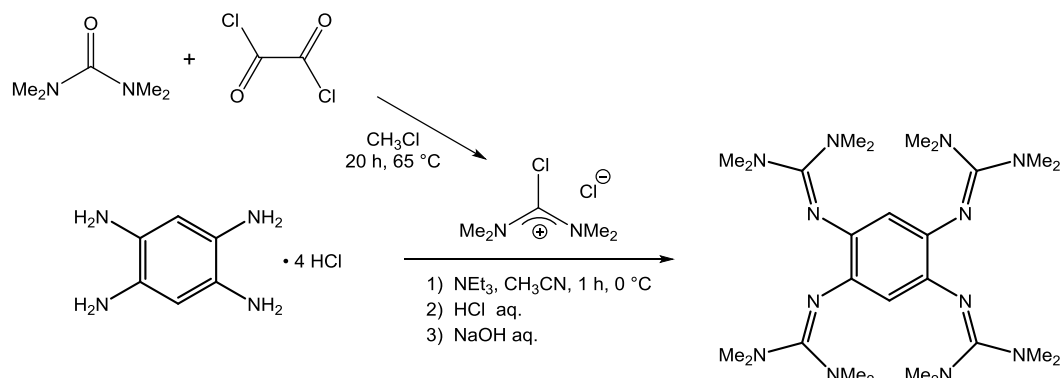
**Abbildung 15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (399.89 MHz) von 1,4,5-Tris(tetramethylguanidinonaphthalin) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Im  $\text{ESI}^+$ -Massenspektrum in Dichlormethan/Methanol sind lediglich zwei Peaks mit einem  $m/z$ -Verhältnis von 234.8 und 468.2 zu erkennen, welche der mono- bzw. dikationischen einfach protonierten Verbindung zugeordnet werden können. Zur vollständigen Charakterisierung wurde zusätzlich eine  $C,H,N$ -Analyse durchgeführt wobei die experimentell erhaltenen Werte ebenfalls sehr gut mit den theoretischen übereinstimmen.

### 3.1.2 Synthese von ttmgb

Die Darstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol erfolgte erneut nach einer in der Arbeitsgruppe Himmel ausgearbeiteten Synthesevorschrift ausgehend von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (siehe Schema 23).<sup>[70]</sup> Dieses wurde unter Eiskühlung in Acetonitril vorgelegt und mit dem aktivierten Harnstoffderivat umgesetzt. Da das kommerziell erhältliche Tetraaminobenzol als Salzsäure-Addukt vorliegt, wird dieses durch Zugabe einer Hilfsbase ins freie Amin überführt, bevor eine Guanidinylierung stattfinden kann. Bei der Reaktionsführung ist allerdings darauf zu achten, dass die Zugabe der Hilfsbase erst nach Zugabe des Harnstoffderivats erfolgt, da sonst bevorzugt das Auftreten einer intramolekularen Ringschlussreaktion unter Abspaltung von Dimethylamin beobachtet wird.<sup>[77]</sup> Nach beendeter Guanidinylierung wurde das erhaltene Rohprodukt zuerst durch Säurezugabe in Lösung gebracht und anschließend alkalisch aufgearbeitet. Dabei ist wichtig, dass durch einen hohen Überschuss an Natronlauge eine vollständige Deprotonierung stattfindet, damit eine anschließende Extraktion mittels Diethylether möglich ist. Das reine Produkt konnte durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril als weißer kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 53 % erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Das Spektrum in Dichlormethan zeigt bei Raumtemperatur zwei

Singulett bei 5.54 und 2.63 ppm, die den aromatischen sowie den Methylprotonen zugeordnet werden können und mit den Literaturwerten übereinstimmen.



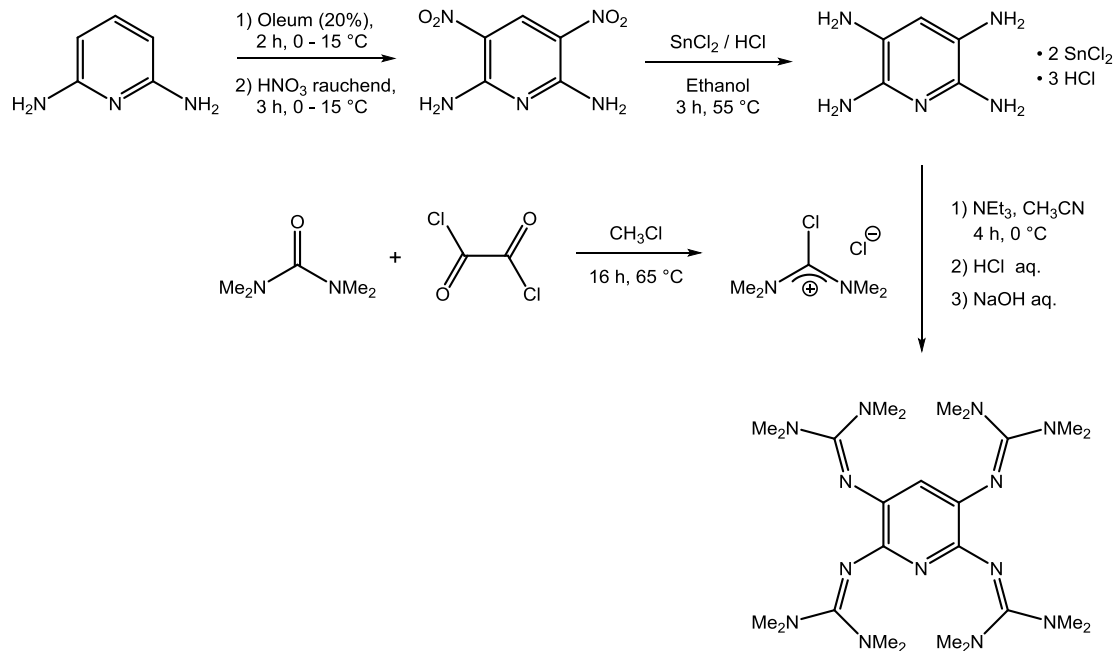
**Schema 23:** Darstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol ausgehend von kommerziell erhältlichem 1,2,4,5-Tetraaminobenzol.

### 3.1.3 Synthese von ttmgp

Die Darstellung des Pyridinliganden ttmgp findet analog zu ttmgn in einer dreistufigen Synthese durch Nitrierung, Reduktion und anschließende Guanidinylierung mit dem aktivierten Harnstoffderivat statt (siehe Schema 24). Ausgangspunkt der Synthese ist das kommerziell erhältliche 2,6-Diaminopyridin. Dieses wurde im ersten Reaktionsschritt nach einer literaturbekannten Vorschrift zunächst in Oleum sulfoniert und anschließend durch Zugabe von rauchender Salpetersäure zu 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin umgesetzt.<sup>[161]</sup> Um eine Oxidation bzw. Carbonisierung zu vermeiden und somit die Ausbeute zu steigern, ist bei der Nitrierung darauf zu achten, dass die Temperatur der Reaktionsmischung sowohl während der Zugabe des Substrats als auch der Salpetersäure 15 °C nicht übersteigt. Bei Verwendung von zu hoch konzentriertem Oleum (60 %ig) konnten ebenfalls nur sehr geringe Mengen der Zielverbindung erhalten werden. Schon bei der Zugabe der Ausgangsverbindung entsteht eine zähflüssige schwarze Masse, die nur noch sehr schwer zu durchmischen ist. Vermutlich findet hier durch das Oleum direkt eine Zersetzung des Edukts statt. Zudem kommt es aufgrund der schlechten Durchmischung zu starker Hitzeentwicklung, sodass bei der Reaktion trotz Kühlung 15 °C zeitweise überschritten wurden.

Im weiteren Verlauf der Synthese werden die zuvor eingeführten Nitrogruppen reduziert. Zu diesem Zweck wurde 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin mittels Zinn(II)-chlorid und konzentrierter Salzsäure in Ethanol umgesetzt. Nach der Aufarbeitung durch Filtration und mehrmaligem Waschen mit kaltem Ethanol wurde das gewünschte 2,3,5,6-Tetraaminopyridin (TAP) in Form seines protonierten Zinnchlorid-Addukts erhalten. Die Ausbeute lag mit 55 % weit unter den Literaturangaben von 74 %.<sup>[82]</sup> Bei der Aufreinigung wurden im

Vergleich zur Literatur größere Mengen Ethanol verwendet um das Produkt säurefrei zu Waschen, wobei vermutlich ein großer Teil des Produkts mit ausgewaschen wurde.



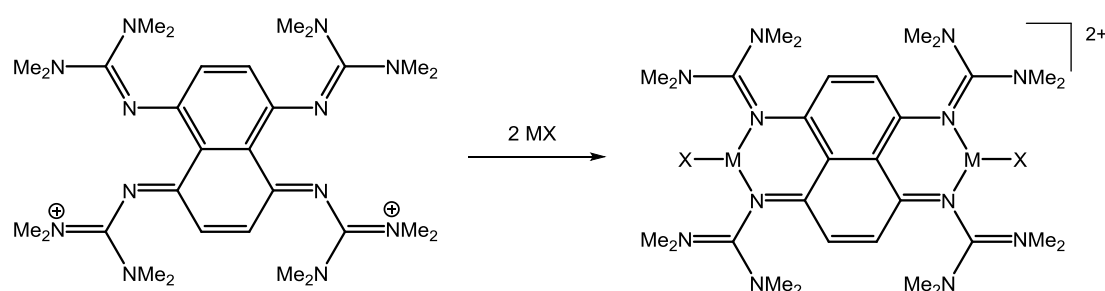
**Schema 24:** Dreistufige Synthese von 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin ausgehend von 2,6-Diaminopyridin.

Im letzten Syntheseschritt wird das TAP in einer Guanidinylierungsreaktion durch Zugabe von aktiviertem Harnstoff und einer Hilfsbase in die Zielverbindung überführt.<sup>[82]</sup> Nach alkalischer Aufarbeitung und anschließender Extraktion mit Diethylether wurde der Ligand 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmcp) als orangefarbenes Pulver in 38 %iger Ausbeute erhalten. Da die Verbindung sehr oxidationsempfindlich ist, muss bei der Aufarbeitung auf Sauerstoffausschluss geachtet werden. Die rötliche Verfärbung des Produkts deutet jedoch darauf hin, dass dennoch bereits in geringem Maße eine Oxidation stattgefunden hat. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Acetonitril zeigt drei Singulets mit einem Integralverhältnis von 1:24:24 bei 5.87, 2.64 und 2.63 ppm. Diese können dem aromatischen Proton sowie den 48 Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden. Aufgrund des Heteroatoms im Pyridingerüst unterscheiden sich die Guanidinygruppen in 2,6- und 3,5-Position in ihrer chemischen Umgebung und es resultieren zwei separierte Peaks. Anzeichen für eine Verunreinigung durch Oxidationsprodukte können im NMR-Spektrum nicht gefunden werden.

## 3.2 Redoxverhalten von ttmg

Die synthetisierten GFA-4-Liganden zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stickstoffbasizität sowie ihre gute Elektronendonorfähigkeit aus, was sich in einer vielseitigen Koordinationschemie widerspiegelt. Ihre Oxidation erfolgt in den meisten Fällen reversibel und findet bei niedrigen Potentialen unter simultaner Übertragung von zwei Elektronen statt. Daher sind sie als redoxaktive Ligandensysteme gut geeignet. Die elektronischen Eigenschaften lassen sich durch Modifikationen am Ligandenrückgrat und den Guanidinylfunktionen steuern.<sup>[75,77]</sup> So erfolgt zum Beispiel die Oxidation von ttmg im Vergleich zu ttmgb erst bei höherem Potential, jedoch ist hier eine reversible Übertragung von bis zu vier Elektronen möglich. In oxidiertem Form kann das Koordinationsvermögen der GFA erhalten bleiben. Dadurch eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten zur Synthese neuer molekularer sowie polymerer Koordinationsverbindungen mit gezielt modifizierbaren elektronischen Eigenschaften. Durch die Synthese leitfähiger Koordinationspolymere, ausgehend von zweikernigen Kupfer(I)-GFA-Komplexen und deren anschließende Oxidation, konnte ein neuer Weg für eine mögliche Verwendung der GFA als Funktionsmaterialien eröffnet werden.<sup>[80,82]</sup>

Im Falle des Naphthalinderivats ttmg sind bisher keine Komplexverbindungen des oxidierten Systems bekannt. Eine direkte Oxidation der Kupfer(I)-Komplexe führte in vorangegangenen Arbeiten nicht zum Ziel. Die Idee für eine alternative Syntheseroute bestand nun darin im ersten Schritt die Oxidation des Liganden herbeizuführen und diesen anschließend durch Umsetzung mittels diverser Übergangsmetallsalze zu koordinieren (siehe Schema 25).



**Schema 25:** Alternative Route zur Darstellung oxidiertem GFA-Komplexe ausgehend von ttmg<sup>2+</sup>.

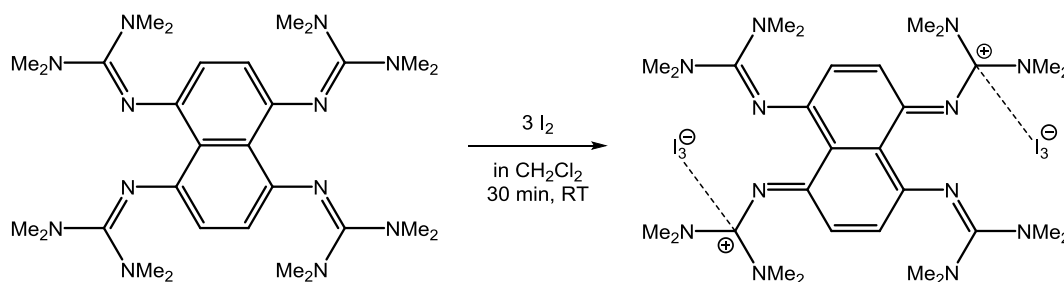
Im folgenden Kapitel wird daher zunächst auf die Untersuchung des Oxidationsverhaltens des Liganden ttmg in seiner freien sowie komplexierten Form eingegangen. Die Oxidation der GFA ist chemisch sowohl mittels anorganischer als auch organischer Oxidationsmittel möglich. Als Oxidationsmittel der Wahl hatte sich in früheren Versuchen Iod bewährt. Um zusätzlich zu den Triiodid-Ionen eine größere Vielfalt an Gegenionen zum kationischen

ttmgn<sup>2+</sup>-Liganden zu ermöglichen, wurde neben der bereits bekannten Synthese die Umsetzung mit verschiedenen alternativen Oxidationsmitteln untersucht.

### 3.2.1 Oxidationsverhalten des freien Liganden ttmgn

#### Oxidation mit Iod

Die Oxidation von ttmgn mit Iod ist bereits literaturbekannt,<sup>[73]</sup> konnte allerdings im Laufe dieser Arbeit verbessert und die Analytik des Produkts vervollständigt werden. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von ttmgn mit drei Äquivalenten Iod in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Die intensive Grünfärbung der Reaktionslösung deutet auf die Oxidation des Liganden sowie die Bildung von I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen hin. Das UV/Vis-Spektrum bestätigt dies durch das Vorliegen von zwei sehr intensiven elektronischen Übergängen mit Absorptionsmaxima bei 291 und 360 nm.<sup>[162]</sup> Aufgrund der Intensität dieser Banden sind mögliche Übergänge des oxidierten Ligandensystems in diesem Bereich überdeckt. Im kurzwelligen Bereich tritt eine weitere intensive Absorptionsbande bei 245 nm auf und ein Übergang geringer Extinktion ist bei 730 nm beobachtbar.



**Schema 26:** Oxidation von ttmgn mit Iod zu ttmgn(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Das gewünschte Produkt kann aus der Reaktionslösung durch Überschichten mit Diethylether in Form dunkelgrüner Kristalle mit einer Ausbeute von 84 % und hoher Reinheit erhalten werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Acetonitril zeigt ausschließlich zwei Singulets für die aromatischen Protonen bei 6.59 ppm sowie die Methylprotonen bei 2.90 ppm. Aufgrund des durch die Oxidation entstehenden Elektronendefizits sind diese Signale im Vergleich zum neutralen ttmgn stark tieffeldverschoben.

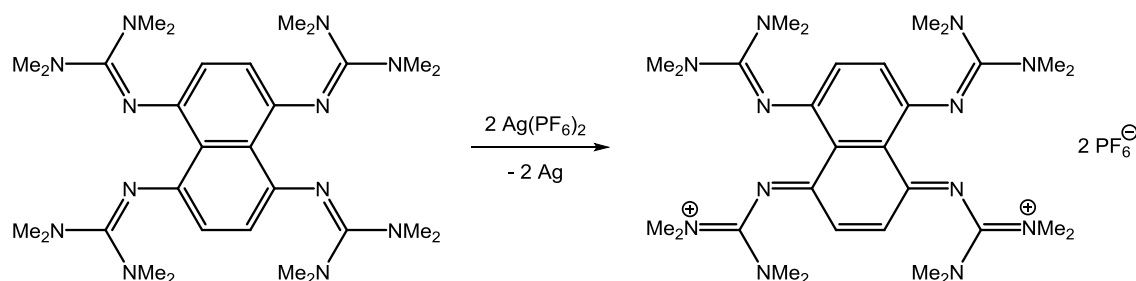
Die Kristallstruktur der Verbindung wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten diskutiert. An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass zwischen den I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten und den positiv geladenen Guanidinygruppen eine stabilisierende Wechselwirkung auftritt (siehe Schema 26). Der I...C-Abstand beträgt etwa 3.519 Å. Dadurch kommt es zu einer Lokalisierung der positiven Ladung auf dem zentralen Guanidiny-Kohlenstoffatom, was mit einer Verkürzung der Bindung zum aromatischen Ring einhergeht. Die Bindungslängen

innerhalb des Triiodid-Anions werden durch diese Wechselwirkung ebenfalls beeinflusst und sind nicht länger identisch, wie es in isolierten  $I_3^-$ -Ionen der Fall ist.

Als stark koordinierendes Anion ist das Triiodid-Ion auch in Folgereaktionen noch in der Lage Wechselwirkungen mit den entstehenden Produkten einzugehen (siehe Abschnitt 3.3.2), außerdem besitzt es die Möglichkeit weiterhin als Oxidationsmittel zu fungieren. Um solche Wechselwirkungen bei der anschließenden Umsetzung mit Metallsalzen zu vermeiden und zudem die Charakterisierung möglicher Folgeprodukte durch UV/Vis-Spektroskopie zu ermöglichen, die durch das Vorliegen der Triiodid-Ionen stark eingeschränkt ist, wurden als alternative Oxidationsmittel zunächst Silber(I)-Salze mit schwach koordinierenden Anionen verwendet.

## Oxidation mit Silberhexafluorophosphat

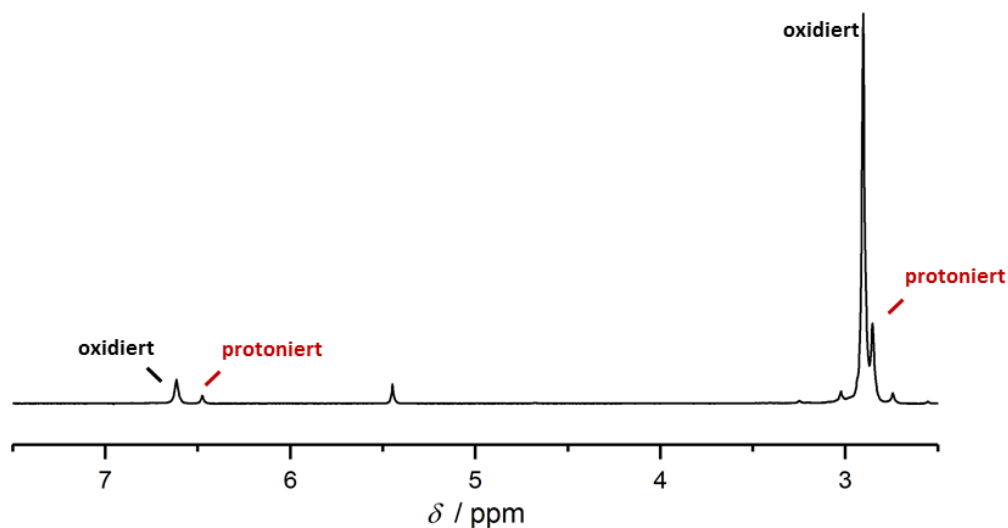
Die Oxidation mittels Silberhexafluorophosphat erfolgte erneut in einer Dichlormethanolösung unter Licht- und Luftausschluss. Das bei der Reaktion anfallende elementare Silber wird unter Verwendung eines sehr feinen Filters abgetrennt. Durch anschließendes Einengen des Filtrats, kann das gewünschte Produkt als schwarzer pulverförmiger Feststoff erhalten werden.



**Schema 27:** Oxidation von ttmgn mit Silberhexafluorophosphat zu ttmgn(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Messung verfolgt. Erneut zeigt das Spektrum ausschließlich zwei Signale für das gewünschte Produkt, mit zu ttmgn(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> identischen chemischen Verschiebungen. Nach einer längeren Verweildauer bei Raumtemperatur wurde erneut eine Probe der Reaktionslösung für die NMR-Messung entnommen (siehe Abbildung 16). Neben den Signalen für das oxidierte Ligandensystem ist jetzt ein weiterer Signalsatz bei 14.45, 6.46 und 2.84 ppm zu erkennen, welcher dem zweifach protonierten Ligandensystem ttmgnH<sub>2</sub><sup>2+</sup> zugeordnet werden kann. Aus dem Integralverhältnis von oxidiertem zu protoniertem Produkt lässt sich ein Anteil des protonierten Liganden von 19 % bestimmen. Werden die Reaktionszeiten zu lange gewählt, wird bei der Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR stets die Signatur des zweifach protonierten Systems beobachtet. Der Anteil der protonierten Spezies variiert dabei mit der Reaktionsdauer. Aus diesem Grund wurden in

nachfolgenden Versuchen die Reaktionszeiten so kurz wie möglich gehalten und die Umsetzung mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen verfolgt.

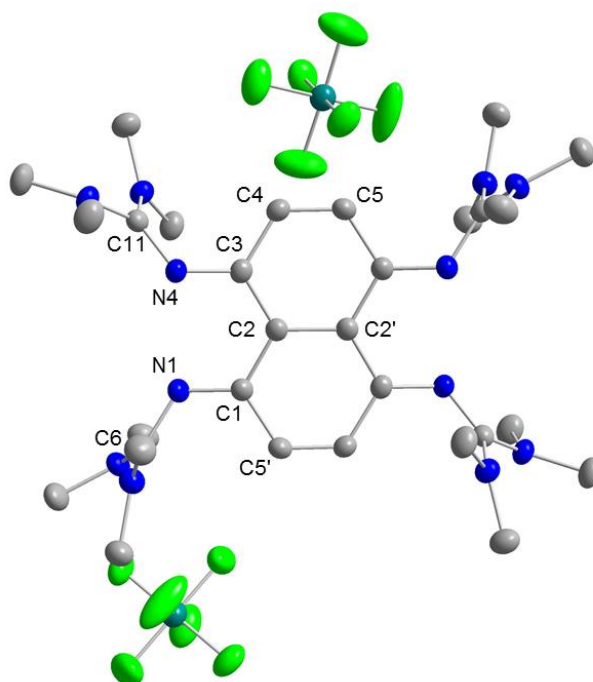


**Abbildung 16:** Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie im Laufe der Oxidation von ttmgn mit Silberhexafluorophosphat in deuteriertem Acetonitril (200.13 MHz). Neben dem oxidierten Produkt sind Anteile des protonierten Liganden vorhanden.

Durch Übersichten einer konzentrierten Dichlormethanolösung mit Diethylether konnte schließlich die Kristallisation herbeigeführt werden. Allerdings konnte hierbei schon mit bloßem Auge das Vorliegen verschiedenener Produkte festgestellt werden. Neben schwarzen quaderförmigen Kristallen, die dem gewünschten Produkt entsprechen, sind gelbe Nadeln vorhanden, die dem protonierten Liganden zugeordnet werden können. Die mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltene Kristallstruktur der Zielverbindung ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Isolation des reinen Produkts war bisher nicht gelungen, da das Löslichkeitsverhalten beider Verbindungen nahezu identisch ist. Zudem bildet sich in Lösung stets erneut das protonierte Produkt, sodass dessen Abtrennung zum Beispiel durch Deprotonierung ebenfalls nicht zum Ziel führte.

Die strukturellen Daten stimmen mit dem bereits bekannten oxidierten System  $\text{ttmgn}(\text{I}_3)_2$  sehr gut überein. Im Zuge der Oxidation verringert sich der Doppelbindungscharakter der  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindung der Guanidinyllgruppen und es findet eine Verlängerung der Bindung von  $1.281 \text{ \AA}$  auf durchschnittlich  $1.340 \text{ \AA}$  statt. Dass die positive Ladung nicht nur auf den Guanidinylfunktionen liegt, sondern über den aromatischen Ring delokalisiert ist, wird durch den zunehmenden Doppelbindungsanteil der  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$ -Bindung infolge einer Verkürzung von  $1.411 \text{ \AA}$  auf durchschnittlich  $1.323 \text{ \AA}$  deutlich. Auch der zentrale Naphthalinring bleibt annähernd planar. Die schwach koordinierenden Gegenionen liegen isoliert vor und wechselwirken wie erwartet nicht mit dem oxidierten System. Vermutlich ist jedoch die Stabilisierung durch stark koordinierende Gegenionen (wie zum Beispiel Triiodid-Ionen)

nötig, um die Reaktivität der Verbindung zu mindern und in Folge die Protonierung zu verhindern.



**Abbildung 17:** Molekülstruktur von  $\text{ttmgn}(\text{PF}_6)_2$ . Die Kristallisation erfolgte aus einer Dichlormethanolösung durch Überschichten mit Diethylether. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): N1-C1 1.323(1), N1-C6 1.353(1), N4-C4 1.351(1), N4-C11 1.327(1), N2-C6 1.341(1), N3-C6 1.340(1), N5-C11 1.362(1), N6-C11 1.352(1), C1-C2 1.441(1), C1-C5' 1.446(1), C2-C3 1.420(1), C2-C2' 1.451(1), C3-C4 1.446(1), C4-C5 1.343(1), C1-N1-C6 122.17(2), C3-N4-C11 122.02(2).

## Verwendung weiterer Oxidationsmittel

Um das Gegenion am oxidierten Ligandensystem zu verändern, wurden noch weitere Oxidationsreagenzien eingesetzt. Abgesehen von verschiedenen Silber(I)-Salzen wurden auch Nitrosyltetrafluoroborat und Ferroceniumhexafluorophosphat verwendet. Die dabei anfallenden Reduktionsprodukte (NO und Ferrocen) sind im Gegensatz zum feinen Silberstaub leichter abtrennbar, da sie entweder in die Gasphase übergehen oder durch unpolare Lösungsmittel leicht herausgewaschen werden können. Somit besteht die Möglichkeit die Reaktionszeiten stark zu verkürzen, indem das Produkt durch Quenchen mit Diethylether direkt aus der Reaktionslösung ausgefällt wird. Als organisches Oxidationsmittel wurde zusätzlich die Umsetzung mit Tetracyanoethylen (TCE) getestet.

Die Reaktionen wurden jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt und als Lösungsmittel wurden entweder Dichlormethan oder Acetonitril verwendet. Dabei wurden die Reaktionszeiten erneut stark variiert. In allen Fällen wurde jedoch neben der Zielverbindung, die mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert werden konnte, das protonierte Neben-



produkt zu unterschiedlichen Anteilen erhalten. Die besten Reaktionsbedingungen, die für die jeweiligen Reagenzien gefunden werden konnten, sind zur Übersicht in Kapitel 5.2.2 in Tabelle 5 zusammengestellt.

Da durch die Oxidation mit Iod und  $\text{Ag}(\text{PF}_6)$  die besten Ergebnisse erhalten werden konnten, wurden zur Darstellung des oxidierten Ligandensystems für die anschließenden Komplexierungsversuche ausschließlich diese als Oxidationsmittel eingesetzt.

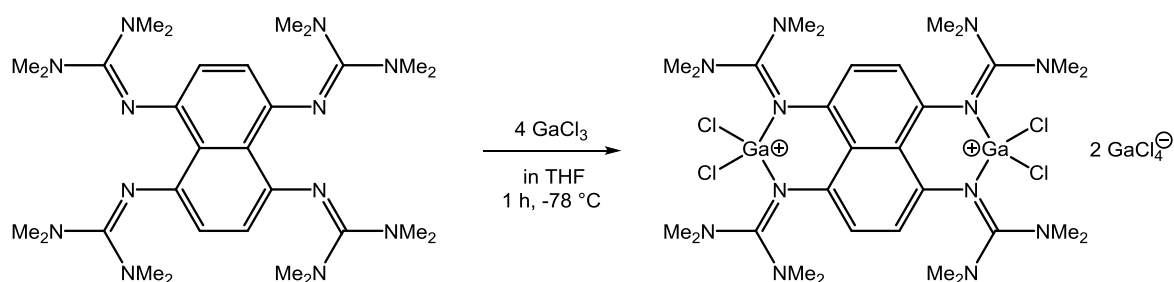
### 3.2.2 Verwendung kationischer Gallium-Komplexe als milde Reduktionsmittel

Durch das Einbinden von ttmgn in einen dikationischen Komplex kann dessen Reduktionsvermögen stark gedrosselt werden. So gelang die Darstellung von Polyhalogeniden unter milder Reduktion von Brom und Iod mit Hilfe des Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ .<sup>[20]</sup> Aus diesem wird während der Reaktion in geringen Mengen freies ttmgn zur Verfügung gestellt, das schließlich eine Reduktion herbeiführen kann. Das Komplexierungsgleichgewicht kann dabei durch den Austauschprozess der  $\text{BF}_2$ -Gruppen und  $\text{BF}_4^-$ -Ionen mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

In analogen Oxidationsexperimenten werden im folgenden Abschnitt kationische Komplexe vorgestellt, in welchen die Borzentren durch die größeren, weniger elektronegativen Galliumzentren ersetzt wurden.

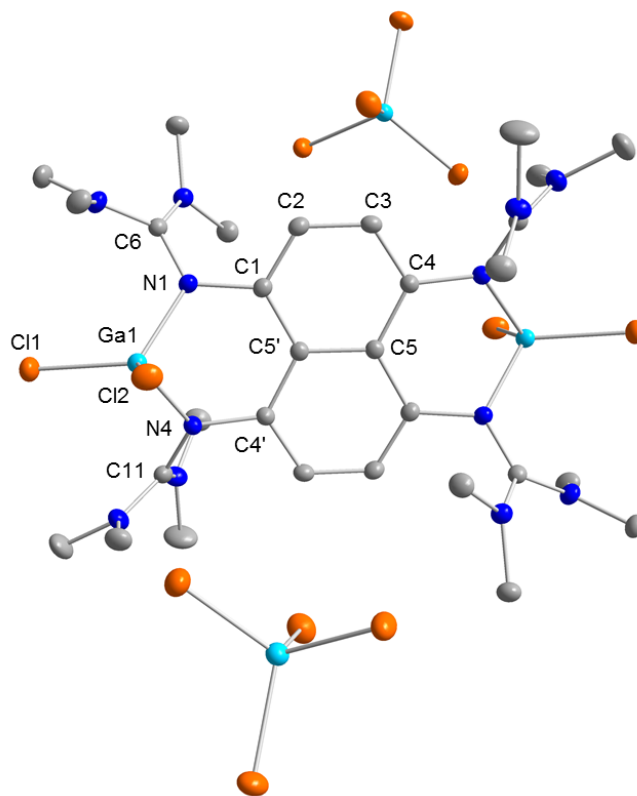
#### Synthese kationischer Gallium-Komplexe mit ttmgn

Die im Folgenden als Reduktionsmittel eingesetzte Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  wurde durch die Umsetzung von ttmgn mit vier Äquivalenten der Lewis-Base Gallium(III)-Chlorid erhalten. Die Reaktion erfolgte unter Kühlung mittels Aceton/Trockeneisbad in einer THF-Lösung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Schema 28). Nach der Aufarbeitung liegt die Zielverbindung als hellgelbes Pulver in guten Ausbeuten von 73 % vor.



**Schema 28:** Synthese von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  aus ttmgn und Gallium(III)-chlorid.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur gezüchtet werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 18 gezeigt. Wie erwartet wird jedes Galliumatom von zwei Imino-Stickstoffatomen benachbarter Guanidinygruppen gebunden. Als Gegenionen sind zwei  $\text{GaCl}_4^-$ -Ionen vorhanden.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Ga-Cl1 2.168(1), Ga-Cl2 2.150(1), Ga-N1 1.911(1), Ga-N4 1.908(1), N1-C1 1.429(1), N1-C6 1.353(1), N2-C6 1.342(1), N3-C6 1.347(1), N4-C4 1.427(1), N4-C11 1.359(1), N5-C11 1.339(1), N6-C11 1.344(1), C1-C2 1.376(1), C1-C5' 1.439(1), C2-C3 1.388(1), C3-C4 1.379(1), C4-C5 1.444(1), C5-C5' 1.458(1), N1...N4 2.760(1), N1-Ga-N4 92.53(2), Cl1-Ga-Cl2 113.49(2).

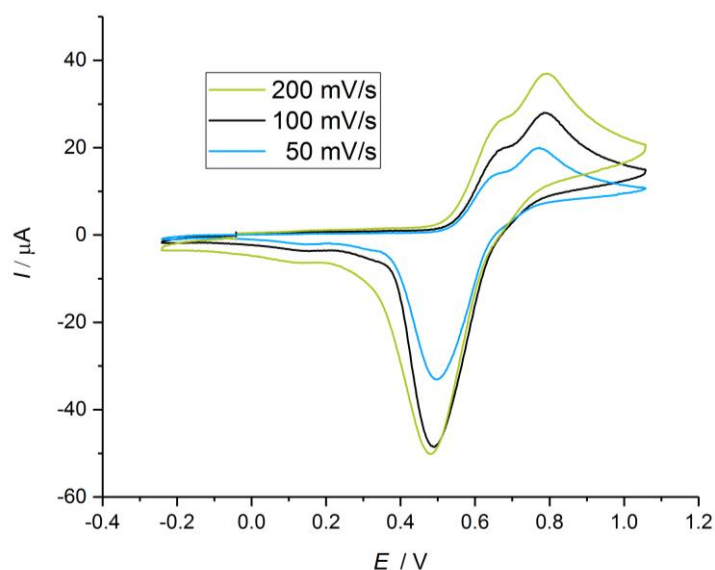
Ein wichtiges strukturelles Merkmal stellt die Aufweitung der  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindung der Guanidinygruppen dar. Durch die Koordination an das positiv geladene Galliumzentrum nimmt der Doppelbindungsanteil dieser Bindung stark ab. Im Vergleich zum freien Liganden (1.281 Å) ist diese Bindung daher mit durchschnittlich 1.356 Å stark verlängert und zeigt, dass eine Delokalisation der positiven Ladung des Galliumzentrums auf die Guanidinygruppen stattfindet. Die durchschnittliche Ga-N-Bindung ist mit 1.910 Å ziemlich kurz, was ebenfalls in Einklang mit der Ladungsdelokalisation ist. Zum Vergleich ist der entsprechende Abstand im Guanidin-Gallium-Addukt  $\text{H}_3\text{Ga}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  mit 1.988 Å deutlich länger.<sup>[163]</sup> Aufgrund des größeren Ionenradius des Galliums beträgt der Guanidin-Gallium-Bisswinkel nur 92.5° und ist damit viel geringer als in den analogen Bor-Verbindungen mit etwa 106°.

Innerhalb des Naphthalinrückgrats ändern sich die C-C-Bindungslängen im Vergleich zum unkomplexierten ttmg kaum und liegen zwischen 1.376 und 1.458 Å, wobei die Planarität des Systems ebenfalls erhalten bleibt. Das aromatische 10- $\pi$ -Elektronensystem wird durch die Koordination also nicht beeinflusst und es findet keine Delokalisation der positiven Ladung auf das aromatische System statt.

Die Verbindung zeigt eine gute thermische Stabilität. Beim Erhitzen bis zu 285 °C treten keine merklichen Veränderungen auf, erst ab 322 °C kann eine vollständige Zersetzung beobachtet werden.

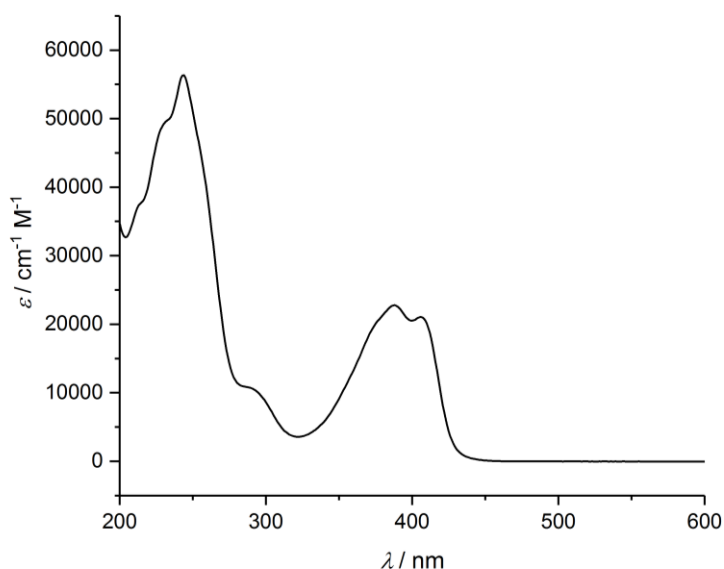
Die weitere Charakterisierung des Dikations erfolgte zunächst mittels  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie. Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum in Acetonitril für die vier aromatischen Protonen ein Singulett bei 6.75 ppm. Zwei weitere Singuletts im aliphatischen Bereich bei 3.05 und 2.84 ppm können jeweils 24 Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden. Da durch die Koordination die Rotation um die Guanidinylnbindung eingeschränkt wird, ist die chemische Umgebung der Methylprotonen im Mittel nicht länger identisch und es resultieren zwei getrennte Signale. Die chemischen Verschiebungen sind ähnlich zu denen im analogen Bor-Komplex. Im Vergleich zum freien Liganden sind die Signale allerdings stark tieffeldverschoben, was auf die Entstehung eines Dikations und die somit einhergehende geringere Abschirmung zurückzuführen ist. Die Lage der für die GFA typischen IR-Schwingungsbanden erfährt eine ähnliche Tendenz. Durch die Komplexbildung werden die C=N-Valenzschwingungen geschwächt und die charakteristischen Banden erscheinen bei niedrigeren Wellenzahlen in einem Bereich von 1590-1520  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Redox Eigenschaften des Dikations  $[\text{ttmg}(\text{GaCl}_2)_2]^{2+}$  wurden durch cyclovoltammetrische Messungen in Dichlormethanolösung untersucht. Bei einer Vorschubspannung von 100 mV/s sind zwei dicht aufeinander folgende Oxidationsprozesse bei einem Potential von  $E_{\text{ox}(1)} = 0.61 \text{ V}$  und  $E_{\text{ox}(2)} = 0.73 \text{ V}$  zu erkennen, bei denen vermutlich jeweils die Übertragung eines Elektrons stattfindet. Bei den Oxidationsvorgängen handelt es sich um irreversible Prozesse. Ein breiter Reduktionspeak ist erst bei einem Potential von  $E_{\text{red}(1)} = 0.43 \text{ V}$  zu beobachten. Die Intensität dieses Signals deutet dabei auf die gleichzeitige Übertragung von zwei Elektronen hin. Somit unterscheiden sich die Redox Eigenschaften in komplexierter Form stark vom freien Liganden, in dem zwei vollständig reversible Zweielektronenprozesse auftreten (vergleiche Kapitel 3.1.1). Wie erwartet, ist die Oxidation des Liganden im komplexierten Zustand schwieriger und findet erst bei höherem Potential statt. Zudem wird sie vermutlich durch eine Zersetzung des Dikations begleitet. Im entsprechenden Bor-Komplex  $[\text{ttmg}(\text{BF}_2)_2]^{2+}$  findet die Oxidation dagegen bei einem noch höheren Potential statt.<sup>[20]</sup>



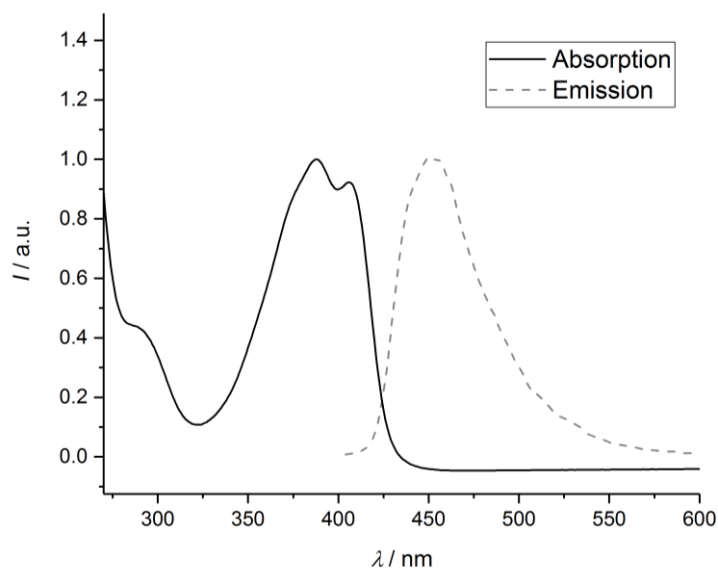
**Abbildung 19:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  in Dichlormethan-Lösung, gemessen mit einer Kalomel-Referenzelektrode (SCE) bei unterschiedlichen Vorschubspannungen. Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich extern auf das Bezugssystem  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenziert, als Leitsalz diente  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ .

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindung in Acetonitril gemessen. Im UV/Vis-Spektrum sind intensive Banden bei 244 und 387 nm zu erkennen. Diese sind auf die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des Liganden zurückzuführen. Die Lage der Absorptionsmaxima ändert sich im Vergleich zum freien ttmgn (232 und 392 nm) kaum, das  $\pi$ -System wird daher durch die Komplexbildung energetisch nur wenig beeinflusst. Allerdings sind die Absorptionbanden im Gegensatz zum Spektrum des freien Liganden relativ scharf und aufgrund der Schwingungsfineinstruktur sind mehrere Schultern erkennbar.



**Abbildung 20:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  in Acetonitril.

Die Lösungen der Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  zeigen im sichtbaren Bereich eine sehr schwache Fluoreszenz. Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 21 zusammen mit dem Absorptionsspektrum dargestellt. Beim Einstrahlen mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 388 \text{ nm}$  resultiert für das Dikation eine schwache Emissionbande mit einem Maximum bei 451 nm. Die Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum ist gering und die Stokesverschiebung beträgt 63 nm.



**Abbildung 21:** Absorptions- und Emissionsspektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  in Acetonitril-Lösung. Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 388 \text{ nm}$  aufgenommen. Die Intensität der gezeigten Banden wurde jeweils auf 1 normiert.

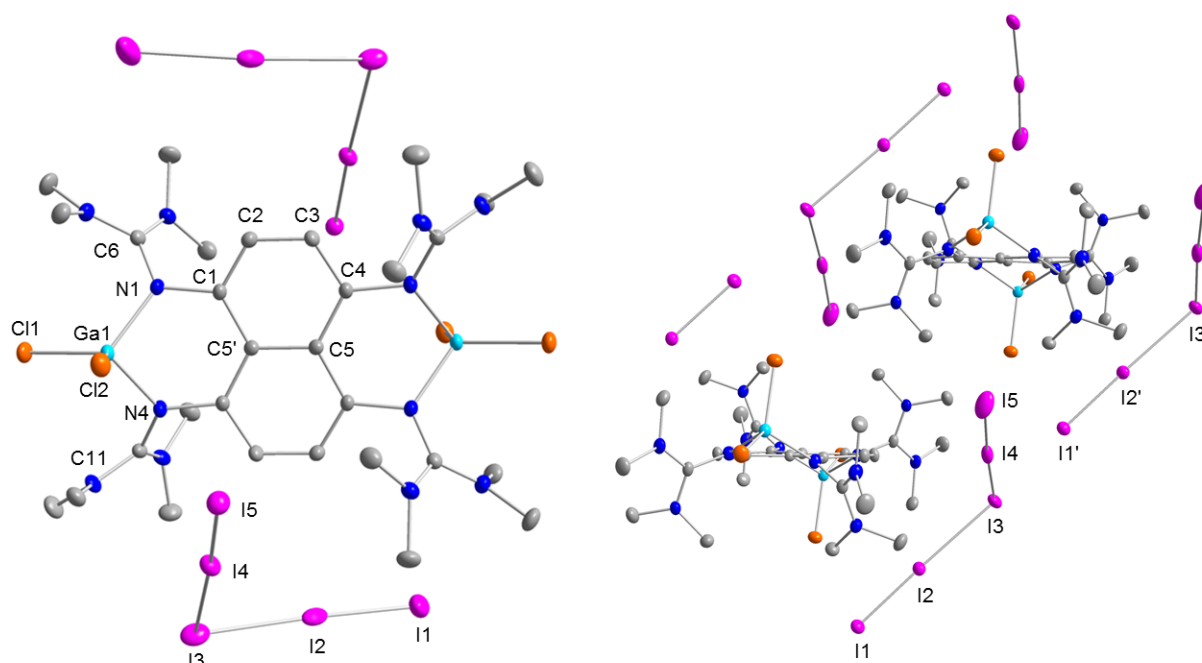
## Stabilisierung von Polyhalogenidionen

Halogenid-Ionen zeigen bei Anwesenheit elementarer Halogenmoleküle eine hohe Tendenz zur Ausbildung polyhalogener Netzwerke. Die Chemie der Polyhalogenide wurde 1819 durch die Entdeckung des Strychnintriiodids von Pelletier und Caventou begründet.<sup>[164]</sup> In den letzten Jahrzehnten konnte eine große Vielfalt neuer Polyiodid-Anionen synthetisiert und charakterisiert werden.<sup>[165]</sup> Der Iod-Gehalt variiert darin stark und es sind Anionen von  $(\text{I}_3)^-$  bis  $(\text{I}_{24})^{4-}$  bekannt. Die strukturelle Beschaffenheit des Anions ist dabei durch die verwendeten Kationen steuerbar, wodurch seiner Größe und Vielfältigkeit kaum Grenzen gesetzt sind. Polyhalogenide sind für technische Anwendungen von großem Interesse. Als Bestandteil neuer ionischer Flüssigkeiten finden sie Verwendung als Elektrolyte in Batterien oder in lösungsmittelfreien Farbstoffsolarzellen.<sup>[166]</sup>

Kationische GFA-Komplexe sind aufgrund ihres relativ großen Umfangs ebenfalls in der Lage Polyhalogenidanionen zu stabilisieren. So gelang durch die milde Reduktion von Brom mittels  $[\text{ttmgn}(\text{BF}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  erstmals die Synthese eines Pentabromid-Anions  $(\text{Br}_5)^-$ .<sup>[20]</sup> In

diesem Fall dient das Kation gleichzeitig als Elektronenreservoir und führt unter Dekomplexierung die Reduktion des Halogens herbei. Der Einfluss, den das Reduktionsvermögen und die Größe des eingesetzten Dikations auf Größe, Struktur und Ladung der entstehenden Polyhalogenidionen ausüben, wird im Folgenden durch die Verwendung des neuen Galliumsalzes  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  als Reduktionsmittel untersucht.

Die Reduktionsfähigkeit des Dikations  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2]^{2+}$  wurde zunächst durch die Umsetzung mit Iod getestet. Die Reaktion erfolgte dabei mit sechs Äquivalenten des Oxidationsmittels in einer Acetonitrillösung bei Raumtemperatur und führte zur Ausbildung des Pentaiodid-Salzes  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{I}_5)_2$ . Dieses konnte direkt aus der Reaktionslösung durch Kristallisation in Form von schwarzen, metallisch glänzenden Kristallen erhalten werden. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 22 dargestellt.

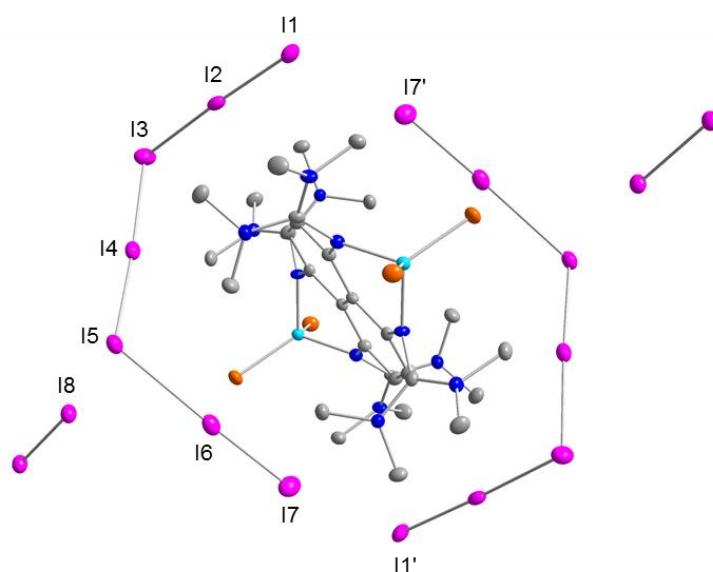


**Abbildung 22:** a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{I}_5)_2$  b) Ausbildung von Polyiodid-Ketten durch Wechselwirkung der Pentaiodid-Untereinheiten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): I1-I2 2.747(2), I1-I3' 3.392(2), I2-I3 3.336(1), I3-I4 3.014(2), I4-I5 2.848(2), I2-I3-I4 101.29.

Innerhalb des Dikations treten im Vergleich zur Ausgangsverbindung keine signifikanten strukturellen Änderungen auf. Anhand der Lage von Anion und Kation ist erkennbar, dass keine direkte Wechselwirkung zwischen diesen besteht. Die Pentaiodid-Anionen sind in der Kristallstruktur in einer L-Form angeordnet, die durch die orthogonale Anlagerung eines  $\text{I}_2$ -Moleküls an eine Triiodid-Einheit entsteht. Über schwache intermolekulare Wechselwirkungen sind die einzelnen Anionen zu unendlichen *cis*-Pentaiodid-Ketten miteinander verknüpft (siehe Abbildung 22 b). Innerhalb der Kristallstruktur sind diese Ketten parallel

ausgerichtet. Der intermolekulare I1-I3'-Abstand zwischen den Untereinheiten einer Kette beträgt 3.392 Å und ist damit nur unwesentlich länger als der I<sub>2</sub>-I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Abstand innerhalb des Pentaiodid-Anions mit 3.336 Å.

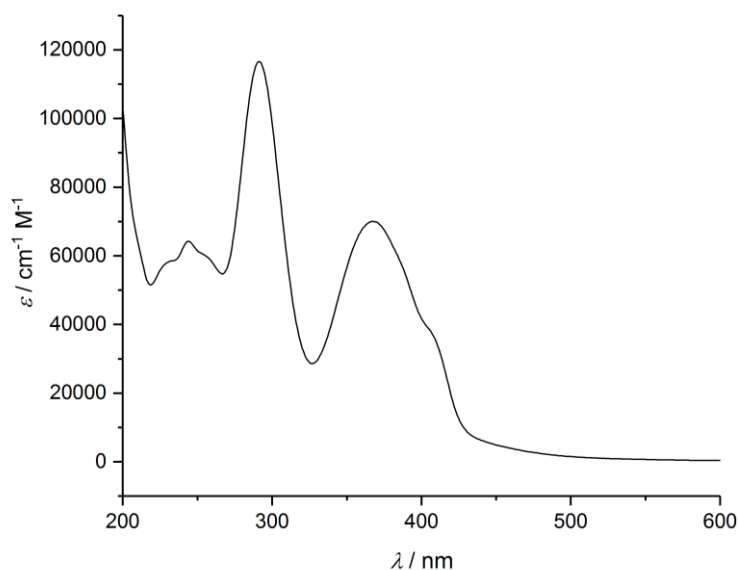
Wird die Oxidation in einer stärker konzentrierten Lösung oder mit einem höheren Überschuss an Oxidationsmittel durchgeführt, kann bei der Kristallisation eine Mischung der beiden Salze [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](I<sub>8</sub>)<sub>2</sub> erhalten werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur von [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](I<sub>8</sub>)<sub>2</sub> aufgeklärt werden. Ein Ausschnitt davon ist in Abbildung 23 gezeigt.



**Abbildung 23:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](I<sub>8</sub>)<sub>2</sub>. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): I1-I2 2.794(1), I1-I7' 3.664(1), I2-I3 3.086(2), I3-I4 2.959(1), I4-I5 2.896(1), I5-I6 3.336(1), I5-I8 3.436(2), I6-I7 2.739(1), I8-I8' 2.733(2), I2-I3-I4 96.64(2), I4-I5-I6 110.42(2).

In diesem Fall liegen Hepta-iodid-Anionen vor, die aus einer I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheit und zwei angelagerten I<sub>2</sub>-Molekülen aufgebaut sind. Durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen sind jeweils zwei Anionen zu einem I<sub>14</sub><sup>2-</sup>-Ring zusammengeschlossen, der um das Dikation angeordnet ist. Die dianionischen I<sub>14</sub>-Ringe sind wiederum über I<sub>2</sub>-Brücken miteinander verknüpft und es bildet sich ein zweidimensionales polyanionisches Netzwerk aus.

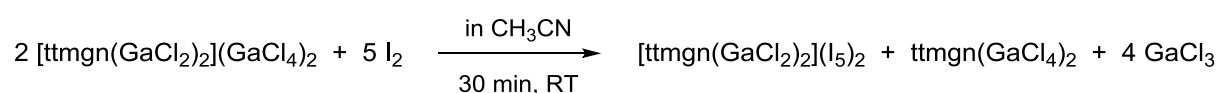
Die thermische Stabilität der Verbindungen wurde im Hinblick auf ihre Verwendung als ionische Flüssigkeiten untersucht. Das Penta-iodid-Salz zeigt bei einer Temperatur von 195 °C einen reversiblen Farbwechsel, verursacht durch einen Phasenübergang, bevor es bei 265 °C in seine Schmelze übergeht. In der Verbindung [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](I<sub>8</sub>)<sub>2</sub> kann bei einer Temperatur von 180 °C die Abspaltung von Iod durch Bildung violetter Dämpfe beobachtet werden. Der Schmelzpunkt ist ähnlich zu dem der Penta-iodid-Verbindung.



**Abbildung 24:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{I}_5)_2$  in Acetonitril.

In Acetonitrillösung sind die Salze durch die vorliegenden Triiodid-Ionen sehr dunkel gefärbt. Die elektronischen Übergänge welche innerhalb des koordinierten Ligandensystems (bei 244 und 387 nm) stattfinden, können im UV/Vis-Spektrum (siehe Abbildung 24) erahnt werden. Diese sind jedoch durch die starken Absorptionsbanden der Triiodid-Ionen mit Maxima bei 291 und 367 nm überlagert.

Die Reduktion zum Polyhalogenid kann bei der vorgestellten Synthese auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Ein möglicher Reaktionsablauf ist in Schema 29 gezeigt. Dabei finden ein Bruch der koordinativen Bindung und eine anschließende Oxidation zu  $\text{ttmgn}^{2+}$  statt.



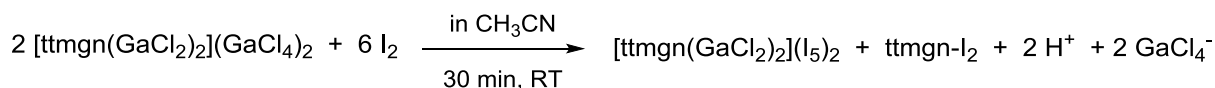
**Schema 29:** Möglicher Reaktionsablauf unter Dekomplexierung des Dikations  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2]^{2+}$  und anschließender Oxidation des freien Liganden.

Zur Reaktionskontrolle und Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung aufgenommen. Neben der Signatur des dikationischen Komplexes ist ein zweiter Signalsatz mit einer chemischen Verschiebung von 7.14 und 3.11 ppm erkennbar. Dieser ist allerdings nicht auf die Entstehung des oxidierten Liganden zurückzuführen, da die Signale im Vergleich zum oxidierten Liganden (6.59 und 2.90 ppm in Acetonitril) stark tieffeldverschoben sind. Zusätzlich tritt noch ein Peak bei 10.56 ppm auf, der auf das Vorliegen einer protonierten Spezies hindeutet.

Die zweite Möglichkeit zur Reduktion besteht in der aromatischen Substitution eines Ringprotons durch Iod (siehe Schema 30). Dadurch entsteht im ersten Schritt ein Iodid-Ion das im



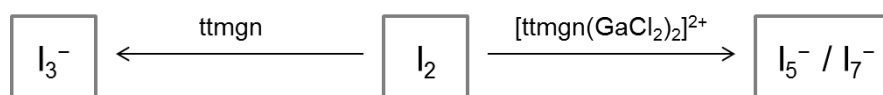
weiteren Verlauf unter Ausbildung eines Polyiodids an Iodmoleküle anlagern kann. Bei diesem Reaktionsablauf werden außerdem freie Protonen gebildet, durch die zusätzlich eine Protonierung des Ligandensystems stattfinden kann.



**Schema 30:** Milde Reduktion zum Polyhalogenid durch aromatische Substitution.

Die chemischen Verschiebungen stimmen sehr gut mit dem Vorliegen eines ring-substituierten zweifach protonierten Ligandensystems  $[(\text{ttmgn-I}_x)\text{H}_2]^{2+}$  überein, jedoch ist das gefundene Integralverhältnis von aromatischen zu Methylprotonen (im Verhältnis 4:48) damit nicht ganz in Einklang. Bei einer unsymmetrischen Substitution am Naphthalinring wird außerdem im aromatischen Bereich des NMR-Spektrums eine Aufspaltung der Signale erwartet. Die NMR-Signale sind daher auf das zweifach protonierte System  $\text{ttmgnH}_2^{2+}$  zurückzuführen.

Dennoch bestätigen die erhaltenen Produkte, dass unter Verwendung des dikationischen Gallium-GFA-Komplexes die Reduktion von Iod bei sehr milden Bedingungen abläuft. Im Vergleich zum freien Liganden, bei dem die Bildung des Triiodids unter direkter Oxidation zu  $\text{ttmgn}^{2+}$  stattfindet, ist bei der milden Reduktion in Anwesenheit des größeren Kations  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2]^{2+}$  die Ausbildung längerer Polyiodidketten möglich.

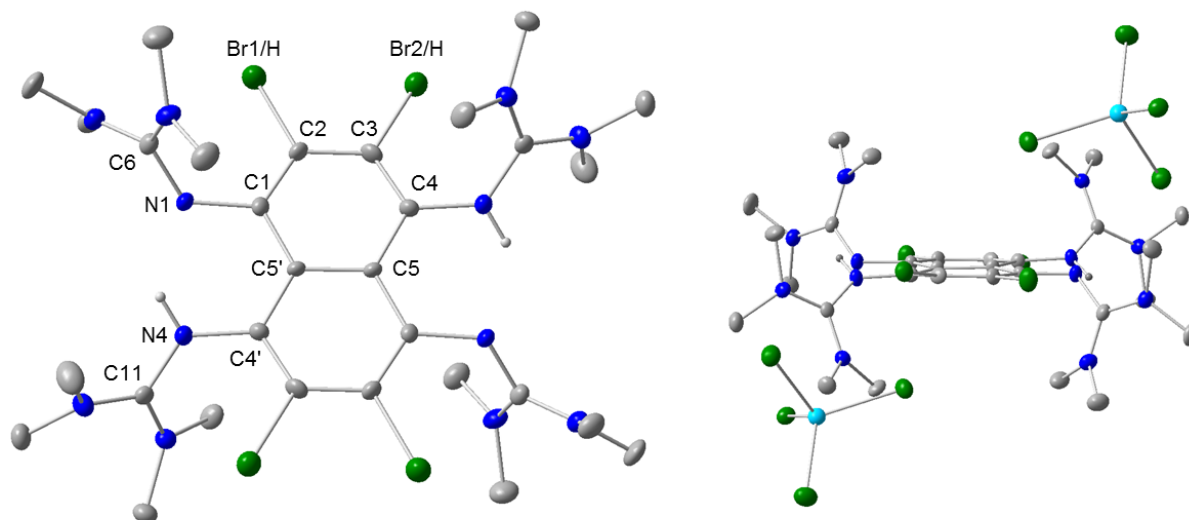


**Schema 31:** Formale Gegenüberstellung der Reduktion von Iod mit freiem und komplexiertem ttmgn.

Der Mechanismus findet hier allerdings nicht wie im analogen Bor-Kation über die direkte Oxidation des zum Teil dekomplexierten Liganden zu  $\text{ttmgn}^{2+}$  statt. Stattdessen wird die Reduktion durch eine aromatische Substitution unter Freisetzung von Iodid-Ionen und solvatisierten Protonen herbeigeführt. Diese wiederum können an die basischen Iminogruppen des Protonenschwamms ttmgn binden und folglich werden als Nebenprodukte protonierte, ringsubstituierte ttmgn-Derivate erhalten.

In einer analogen Reaktion unter Verwendung des stärkeren Oxidationsmittels Brom konnte keine Bildung der entsprechenden Polybromide beobachtet werden. Stattdessen kommt es zum Bruch der koordinativen Bindung und es findet erneut eine teilweise Substitution der aromatischen Protonen durch Brom statt. Aus der Reaktionslösung konnten für die

Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung  $\text{ttmgn}(\text{Br}_{2.6})\text{H}_2(\text{GaBr}_4)_2$  ist in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{ttmgn}(\text{Br}_{2.6})\text{H}_2(\text{GaBr}_4)_2$ . a) Ansicht senkrecht zur Molekülebene unter Vernachlässigung der Gegenionen und b) Seitenansicht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): N1-C1 1.436(1), N1-C6 1.377(1), N2-C6 1.332(1), N3-C6 1.328(1), N4-C4 1.417(1), N4-C11 1.387(1), N5-C11 1.327(1), N6-C11 1.322(1), Br1-C2 1.815(1), Br2-C3 1.847(1), C1-C2 1.374(1), C1-C5' 1.437(1), C2-C3 1.400(1), C3-C4 1.370(1), C4-C5 1.446(1), C5-C5' 1.446(1), N1-H 0.860(1), C1-N1-C6 122.02(2), C4-N4-C11 125.96(2).

Neben der aromatischen Substitution ist zusätzlich die Protonierung des Liganden an den Imino-Stickstoffatomen der Guanidinyllgruppen erkennbar. Bei  $\text{ttmgn}$  handelt es sich um einen starken Protonenschwamm, der in der Lage ist intramolekulare  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken auszubilden, welche durch eine starke Tieffeldverschiebung der Protonensignale im  $^1\text{H-NMR}$  sichtbar sind. Die Kristallstruktur deutet jedoch nicht auf das Vorliegen verbrückender H-Atome hin. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Protonen beträgt an den benachbarten N-Atomen jeweils 50 %. Die N1/N4-H Bindung ist mit 0.860 Å sehr kurz, ebenso wie die C-NMe<sub>2</sub>-Bindungen, die mit durchschnittlichen 1.327 Å bereits Doppelbindungscharakter aufweisen. Die Verkürzung der Bindungen ist auf die Delokalisation der positiven Ladung über die Guanidinyllgruppen zurückzuführen. Innerhalb des aromatischen Rings treten im Vergleich zur Ausgangsverbindung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2]^{2+}$  keine strukturellen Veränderungen auf, was darauf hindeutet, dass keine Oxidation des aromatischen 10- $\pi$ -Systems stattfindet. Die Bindungslängen entsprechen dem des neutralen Liganden und liegen zwischen 1.370 und 1.446 Å. Die Oxidation findet durch Substitution am aromatischen Ring statt, wobei diese nicht vollständig abläuft und im Durchschnitt 2.6 Ringprotonen durch Bromatome ausgetauscht sind. Auch am Galliumatom hat durch die Umsetzung mit Brom eine Substitution stattgefunden, wodurch nun  $\text{GaBr}_4^-$ -Gegenionen vorliegen.

Die weitere Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch NMR-Spektroskopie. Dabei wurden die unterschiedlichen Fraktionen, die bei der Kristallisation erhaltenen werden konnten, in Acetonitril untersucht. Für die Methylprotonen wird jeweils ein Singulett bei 3.13 ppm erhalten. Im aromatischen Bereich unterscheiden sich die Spektren jedoch und zeigen je nach Fraktion ein bis zwei Signale bei 7.14 und 7.01 ppm mit variierenden Integralverhältnissen. Durchschnittlich können diesen Signalen im Verhältnis zum Peak der 48 Methylprotonen zwei bis vier Protonen zugeordnet werden. Die teilweise stattfindende Substitution wird dadurch bestätigt. Ein weiteres Singulett für das zusätzliche Stickstoffgebundene Proton, erscheint im tieferen Feld bei 10.56 ppm. Im Gegensatz zu den bekannten protonierten Spezies des ttmg ist dessen chemische Verschiebung jedoch relativ gering. Wie die Kristallstruktur zeigt, ist dieses Proton nicht verbrückend zwischen den Imino-Gruppen gebunden und erfährt dadurch vermutlich eine geringere Abschirmung. Beim Vergleich der Spektren von  $\text{ttmg}(\text{Br}_{2.6})\text{H}_2(\text{GaBr}_4)$  mit dem Nebenprodukt der Polyiodidbildung, ist ersichtlich, dass die chemischen Verschiebungen annähernd identisch sind. Durch die Substitution am aromatischen Ring verringert sich die Elektronendonorstärke des Liganden und innerhalb des Kations erfolgt daher der Bruch der koordinativen Bindung. Das nun vorliegende Dikation  $\text{ttmg}(\text{Br}_{2.6})\text{H}_2^{2+}$  ist im Vergleich zum Diboronium-Kation kleiner und vermutlich nicht mehr in der Lage Polybromid-Anionen zu stabilisieren.

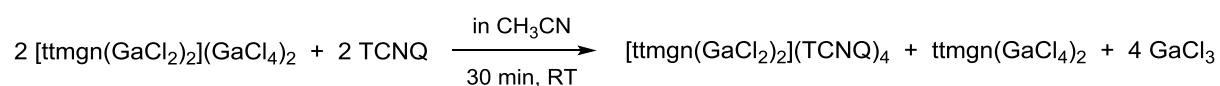
## Synthese halbleitender TCNQ-Materialien

Tetracyanochinodimethan (TCNQ) stellt einen sehr guten organischen Elektronenakzeptor dar. Charge-Transfer-Verbindungen in denen TCNQ-Moleküle bzw. TCNQ-Stapel als Akzeptor Einheiten fungieren, sind mittlerweile in großer Vielzahl bekannt.<sup>[167,168]</sup> Es treten sehr unterschiedliche Strukturen auf, in welchen die Oxidationsstufe des TCNQ zwischen 0 und -2 variieren kann.<sup>[169]</sup> Als Gegenionen werden hauptsächlich organische Elektronendonoren eingesetzt, aber auch Metallionen,<sup>[170]</sup> kationische Metallkomplexe oder Koordinationspolymere finden Verwendung.<sup>[171]</sup> Neben der Darstellung neuer Materialien mit metallischer Leitfähigkeit oder Halbleiterverhalten,<sup>[172]</sup> werden organische Elektronenakzeptoren wie TCNQ ebenfalls hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit als „nicht-unschuldige“ Liganden in Koordinationsverbindungen<sup>[173]</sup> und als mögliche Komponenten in magnetischen Materialien untersucht.<sup>[174]</sup> Das Interesse an diesen Charge-Transfer-Verbindungen für die Anwendung in der organischen Elektronik wurde durch die Entdeckung der metallischen Leitfähigkeit in Kristallen, aufgebaut aus Elektronendonator-Einheiten des Tetrathiafulvalens (TTF) und Elektronenakzeptor-Einheiten des TCNQ, weiter angeregt.<sup>[175]</sup> Die Anionen und Kationen liegen dabei jeweils als separierte Stapel vor.

Im Allgemeinen können TCNQ-Salze in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilt werden. So können zum einen, wie im gerade genannten Fall, getrennte Ketten der Akzeptor- und Donor-Einheiten vorliegen. Durch  $\pi$ -Wechselwirkungen innerhalb der einzelnen Stapel ( $A \cdots A \cdots A \cdots$ ) kann daher in diesen Materialien eine hohe elektrische Leitfähigkeit erzielt werden. Die Beweglichkeit der Ladungsträger erfolgt in diesem Fall entlang der Stapel. Die Leitfähigkeit zeigt demnach eine Anisotropie. Sind dagegen die Donor- bzw. Akzeptor-Einheiten abwechselnd entlang einer Kettenachse angeordnet ( $D^+ A^- D^+ A^-$ ) resultiert nur eine geringe Leitfähigkeit, da aufgrund der Potentialdifferenzen eine hohe Aktivierungsbarriere für die Leitfähigkeit vorliegt. Für die Elektronen existieren somit nur lokalisierte Zustände. Innerhalb der separierten Ketten von Donor- bzw. Akzeptor-Einheiten sind verschiedene Anordnungen der Untereinheiten möglich. Durch die Stapelung und die dadurch stattfindenden  $\pi$ -Wechselwirkungen kann es zu unterschiedlichen Konfigurationen der übereinanderliegenden TCNQ-Einheiten kommen.

Ein wichtiger Faktor zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften dieser Materialien ist die Ladungsverteilung auf den TCNQ-Untereinheiten. Ein einfacher Zusammenhang zwischen den strukturellen Parametern der TCNQ-Einheiten und der resultierenden Ladungsverteilung wurde von Kistenmacher *et al.* eingeführt.<sup>[176]</sup> Außerdem konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Ladungsverteilung und der Lage der energiereichsten  $C \equiv N$ -Valenzschwingungsbande der TCNQ-Moleküle von Bloch *et al.* beobachtet werden.<sup>[177]</sup> Aus den strukturellen und spektroskopischen Daten können daher Rückschlüsse auf den Grad des Ladungsanteils und somit die Eigenschaften des Materials erhalten werden.

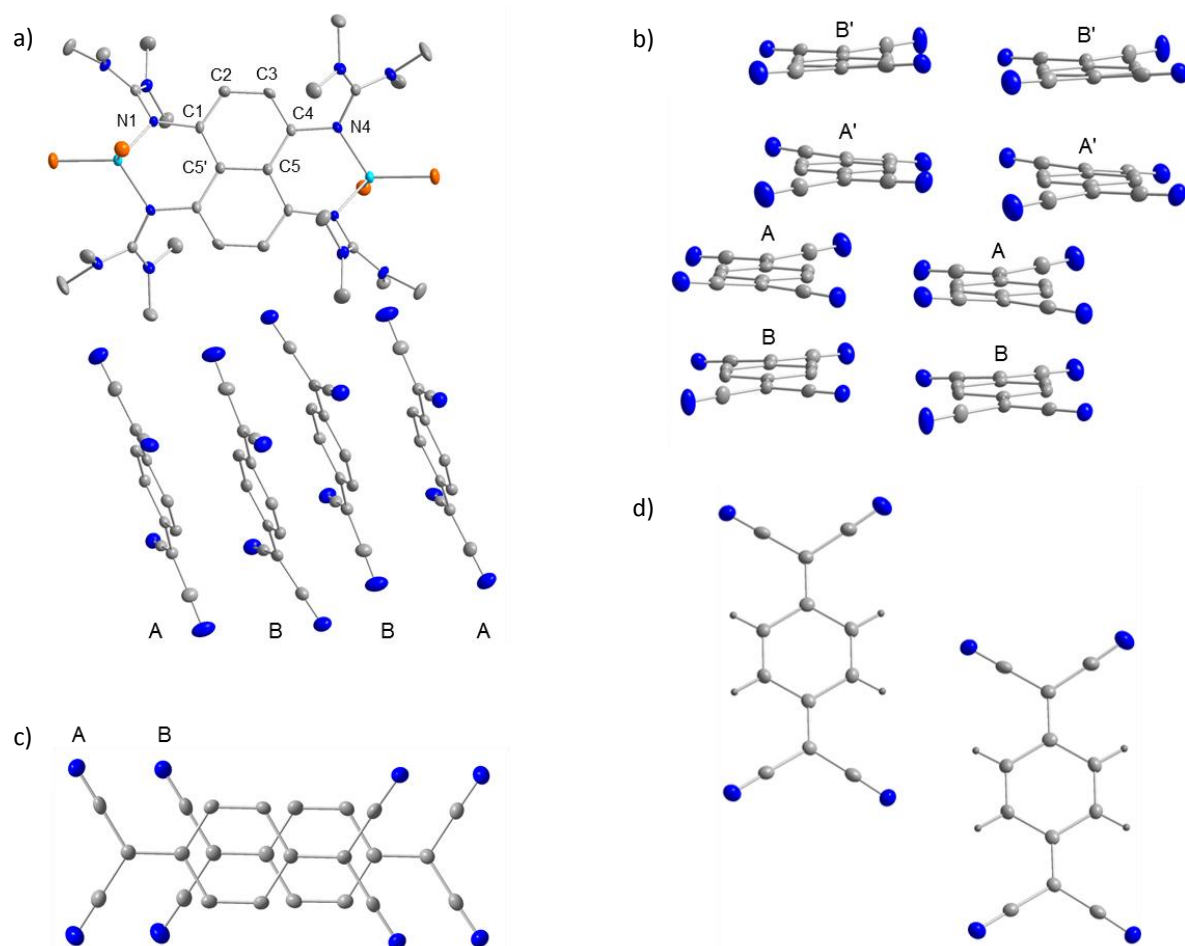
Im folgenden Abschnitt wird die Synthese des neuen halbleitenden TCNQ-Materials  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$  beschrieben. Dieses kann erneut durch eine milde Reduktion von TCNQ mit dem Guanidiny-Salz  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  erhalten werden (siehe Schema 32).



**Schema 32:** Synthese des TCNQ-Salzes  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$  durch milde Reduktion mittels  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2]^{2+}$ .

Die Kristallisation der Verbindung gelang nach einer Verweilzeit von einigen Wochen direkt aus der Reaktionslösung. Allerdings erwies sich die Isolierung des reinen Produkts als schwierig, da nicht umgesetztes TCNQ ebenfalls mit auskristallisiert. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeit beider Verbindungen war eine Auftrennung durch Extraktion bisher nicht möglich, daher wurden die Produktkristalle manuell durch Sortieren unter dem Mikroskop vom Edukt abgetrennt. Abbildung 26 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur der erhaltenen Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$ . Innerhalb des Dikations  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2]^{2+}$

treten im Vergleich zur Ausgangsverbindung erneut keine signifikanten strukturellen Veränderungen auf. Als Gegenionen sind partiell reduzierte  $[(\text{TCNQ})_4]^{2-}$ -Einheiten vorhanden, in denen die zwei negativen Ladungen jeweils über vier TCNQ-Moleküle verteilt sind. Die TCNQ-Untereinheiten sind jedoch nicht identisch und es liegen zwei unterschiedliche Strukturtypen (Typ A und Typ B) vor.



**Abbildung 26:** a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$ . Durch  $\pi$ -Überlappung bilden die TCNQ-Untereinheiten anionische Ketten entlang einer Richtungsachse aus. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Ga-Cl1 2.148(1), Ga-Cl2 2.165(1), Ga-N1 1.912(1), Ga-N4 1.905(1), N1-C1 1.432(1), N1-C6 1.360(1), N4-C4 1.429(1), N4-C11 1.355(1), C1-C2 1.370(1), C1-C5' 1.440(1), C2-C3 1.391(1), C3-C4 1.368(1), C4-C5 1.437(1), C5-C5' 1.466(1), N1-Ga-N4 93.12(1), Cl1-Ga-Cl2 115.41(1). b) TCNQ-Einheiten bilden gegeneinander versetzte Dimer-Doppelreihen aus. c) Ring-Band-Konfiguration der Typ A und Typ B-Einheiten innerhalb eines Dimers. d) Wechselwirkungen der TCNQ-Einheiten durch H-Brückenbildung innerhalb der Schichten.

Entlang einer Richtungsachse im Kristall wechselwirken die TCNQ-Moleküle durch  $\pi$ -Überlappung miteinander und es kommt zur Ausbildung unendlicher Ketten (siehe Abbildung 26 a). Innerhalb der Ketten bilden jeweils zwei Moleküle (von Typ A sowie Typ B) ein Dimer ( $(\text{TCNQ})_2^{\bullet-}$ ), indem sie in einer Ring-Band Konformation übereinander angeordnet sind (siehe Abbildung 26 c). Aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen liegen die

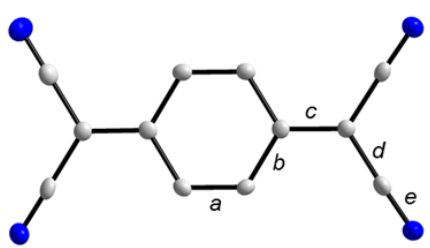
TCNQ-Einheiten innerhalb der Stapel nicht genau parallel zueinander und die Stickstoffatome sind leicht aus den zentralen Ringebenen herausgebogen. Der Abstand der Ringebenen innerhalb eines TCNQ-Dimers (zwischen den Untereinheiten des Strukturtyps A und B) ist mit etwa 3.13 Å etwas geringer als der Abstand zwischen den einzelnen Dimeren. So beträgt die Entfernung der Ringebenen des Strukturtyps A 3.26 Å, während der Abstand der Typ B-Einheiten ungefähr 3.35 Å misst. Die  $(\text{TCNQ})_2^{\bullet-}$ -Dimere wiederum bilden TCNQ-Doppelreihen aus, wobei die einzelnen Reihen stets leicht gegenüber den benachbarten Reihen versetzt sind (siehe Abbildung 26 b). Innerhalb der Doppelreihen sind die TCNQ-Einheiten zudem durch zusätzliche Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen zu einem zwei-dimensionalen Netzwerk verknüpft.

Die strukturellen Parameter innerhalb der TCNQ-Moleküle sind stark vom Anteil der auf ihnen liegenden Ladung abhängig. Wie bereits erwähnt, wurde ein Zusammenhang zwischen den Bindungslängen und der Ladung durch Kistenmacher *et al.* hergestellt.<sup>[176]</sup> In Tabelle 1 sind die Bindungslängen der in  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2][(\text{TCNQ})_4]$  enthaltenen TCNQ-Einheiten A und B und der daraus berechnete Ladungsanteil  $\xi$  angegeben.

**Tabelle 1:** Bindungslängen der unterschiedlichen TCNQ-Einheiten und der daraus berechnete Ladungsanteil  $\xi$ .

	Bindungslänge / Å					$\xi$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	
Typ A	1.352	1.435	1.393	1.430	1.146	-0.43
Typ B	1.355	1.433	1.396	1.429	1.148	-0.49



$$\xi = \frac{-41.667c}{b + d} + 19.833$$

Die strukturellen Unterschiede in den TCNQ-Einheiten A und B sind nur sehr gering. Durch eine leichte Verdrillung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen wird die Abstoßung zwischen den negativ geladenen TCNQ-Molekülen minimiert. Innerhalb der TCNQ-Stapel sind die benachbarten Einheiten desselben Strukturtyps A bzw. B jeweils leicht gegeneinander verschoben (siehe Abbildung 26b). Die Stapel können somit aus dimeren Untereinheiten  $(\text{TCNQ})_2^{\bullet-}$  aufgebaut betrachtet werden. Die für  $\xi$  erhaltenen Werte sind für die Einheiten A und B relativ ähnlich und zeigen, dass die negative Ladung zu gleichen Teilen über beide TCNQ-Einheiten delokalisiert ist. Eine gleichmäßige Ladungsverteilung ist vorteilhaft für eine gute elektrische Leitfähigkeit entlang der TCNQ-Stapel.

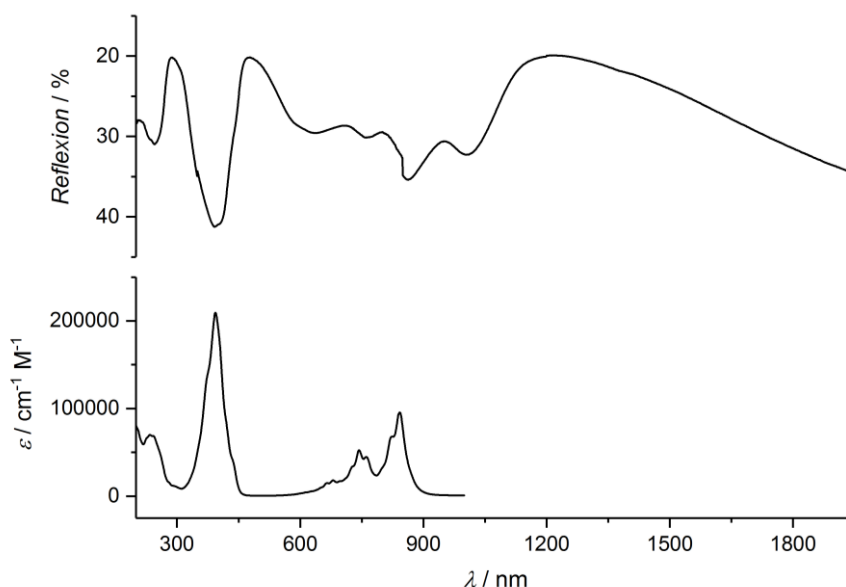
Als weitere Methode zur Bestimmung der Ladungsverteilung auf den TCNQ-Einheiten kann die IR-Spektroskopie herangezogen werden.<sup>[177]</sup> Das Auftreten einer breiten Bande für die C≡N-Valenzschwingung im Bereich von 2250 bis 2100 cm<sup>-1</sup> ist ein typisches Anzeichen für die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den TCNQ-Untereinheiten innerhalb der Stapel. Durch die Kopplung der Elektronen des reduzierten TCNQ findet eine Aktivierung der totalsymmetrischen C≡N-Schwingung statt, die in isolierten TCNQ-Molekülen IR-inaktiv und daher nur sehr schwach zu erkennen ist.<sup>[178]</sup> Bloch *et al.* konnten schließlich einen Zusammenhang zwischen der Lage dieser energiereichsten CN-Valenzschwingungsbande und der Ladungsverteilung auf den TCNQ-Einheiten herleiten:

$$Z = \frac{\Delta\omega}{-44 \text{ cm}^{-1}}$$

Diese Formel kann allgemein für TCNQ-Verbindungen angewendet werden, wobei  $Z$  die Ladungsdelokalisation und  $\Delta\omega$  die bei der Reduktion auftretende Frequenzverschiebung der CN-Valenzschwingungsbanden darstellt. Mit zunehmender Ladung erfährt die C≡N-Bande im Vergleich zum neutralen TCNQ eine Rotverschiebung, welche auf eine Schwächung der CN-Dreifachbindung im Zuge der Reduktion zurückzuführen ist. Das IR-Spektrum der Verbindung [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][(TCNQ)<sub>4</sub>] zeigt für die C≡N-Valenzschwingungen der reduzierten TCNQ-Einheiten eine relativ scharfe Bande bei 2201 cm<sup>-1</sup> gefolgt von einer intensiven Absorption mit einem Maximum bei 2166 cm<sup>-1</sup>. Zusätzlich ist auch eine breite Schulter bei niedrigeren Energien zu erkennen. Unter Anwendung der von Bloch *et al.* ausgearbeiteten Formel (und einer Energie von 2227 cm<sup>-1</sup> für  $\nu(\text{CN})$  in neutralem TCNQ) lässt sich aus den Lagen der IR-Banden die Ladung pro TCNQ-Einheit zu  $Z = -0.57$  abschätzen.

Die weitere Charakterisierung der Verbindung erfolgte mittels UV/Vis-Messungen sowohl in Acetonitrillösung als auch im Festkörper. Die erhaltenen Spektren sind zum Vergleich in Abbildung 27 gegenübergestellt. In Lösung wird das Spektrum von zwei starken Banden mit Absorptionsmaxima bei 393 und 842 nm dominiert, deren Extinktionsverhältnis etwa 2:1 beträgt. Neutrales TCNQ zeigt in Lösung ebenfalls eine sehr intensive Bande bei 395 nm ( $\epsilon = 63600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), im längerwelligen Bereich tritt jedoch keine weitere Absorption auf. Beide elektronischen Übergänge können allerdings auf das Vorliegen von Radikalanionen TCNQ<sup>•-</sup> zurückgeführt werden. So zeigt das Spektrum des einfachen Salzes (Et<sub>3</sub>NH)(TCNQ) ebenfalls zwei Banden mit Absorptionsmaxima bei 394 ( $\epsilon = 21500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 842 nm ( $\epsilon = 43500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Das experimentell erhaltene Intensitätsverhältnis beider Übergänge lässt sich daher als Summe der Intensitäten, der bei der Dissoziation der (TCNQ)<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Dimere in Lösung entstehenden Spezies, betrachten. In einfachen Salzen, die ausschließlich TCNQ<sup>•-</sup>-Ionen enthalten, liegt das Verhältnis beider Absorptionsbanden in etwa bei 1:2. Für Salze mit einem höheren Gehalt an neutralem TCNQ dreht sich dieses jedoch um.<sup>[172]</sup> Das für

[ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][(TCNQ)<sub>4</sub>] erhaltene Intensitätsverhältnis von 2.18:1 stimmt gut mit dem für das Vorhandensein äquimolarer Mengen von TCNQ und TCNQ<sup>•-</sup> erwarteten Verhältnis von 1.96:1 überein. Die leichten Abweichungen können auf zusätzliche Übergänge, die durch die vorhandenen Kationen verursacht werden und im selben Wellenlängenbereich auftreten, zurückgeführt werden. Abgesehen von der starken Absorption bei 842 nm mit einer Schulter bei 824 nm, treten für das TCNQ<sup>•-</sup>-Ion im längerwelligen Bereich noch weitere Übergänge bei 742 und 680 nm auf.<sup>[179]</sup> Die aus den UV/Vis-Messungen erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass in Lösung eine Dissoziation der (TCNQ)<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Dimere zu neutralen und einfach geladenen radikalischen TCNQ-Molekülen stattfindet.

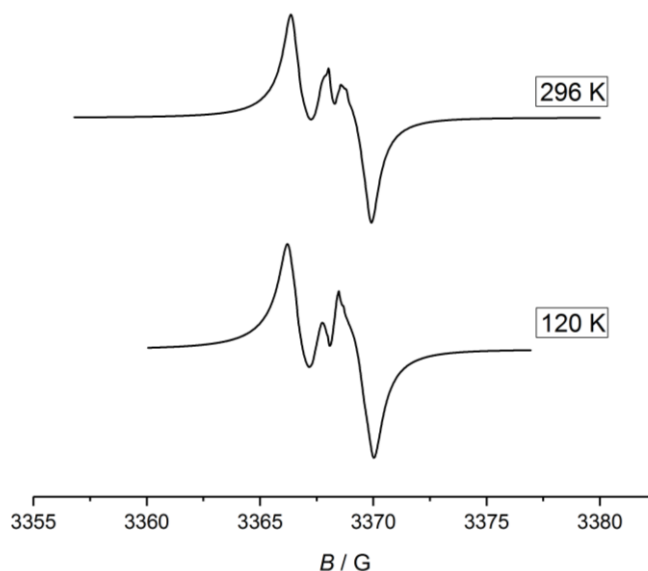


**Abbildung 27:** Vergleich der elektronischen Anregungen von [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][(TCNQ)<sub>4</sub>] im Festkörper in einer BaSO<sub>4</sub>-Matrix (oben) und in Acetonitrillösung (unten).

Das Festkörper-Spektrum der Verbindung wurde in einer BaSO<sub>4</sub>-Matrix mittels diffuser Reflexion gemessen. Im vorliegenden Salz mit [(TCNQ)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen sind drei unterschiedliche Arten von Elektronenanregungen denkbar. Zum einen sind intermolekulare Elektronenübergänge sowohl zwischen einem geladenen und ungeladenen TCNQ-Molekül (CT<sub>2</sub>) als auch zwischen zwei geladenen Molekülen (CT<sub>1</sub>) möglich. Zum anderen können auch intramolekulare Anregungen (LE) auftreten.<sup>[180,181]</sup> Im Reflexionsspektrum der Verbindung [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][(TCNQ)<sub>4</sub>] ist im kürzerwelligen Bereich ein Übergang bei 245 nm zu erkennen, der auf Anregungen im aromatischen System des GFA-Liganden zurückzuführen ist. Bei 391 nm tritt eine sehr intensive Bande auf, die vermutlich sowohl aus Übergängen des aromatischen Systems als auch intramolekularen Übergängen der TCNQ-Moleküle zusammengesetzt ist. Beim Vergleich mit den Spektren in Lösung wird ersichtlich, dass in diesem Bereich eine intensive Absorption sowohl für [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][(GaCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] als auch in Verbindungen mit TCNQ/TCNQ<sup>•-</sup> auftritt. Weitere Reflexionsbanden im längerwelligen



Bereich bei 636, 760 und 859 nm sind ebenfalls auf intramolekulare Anregungen im TCNQ-Molekül (LE) zurückzuführen und liegen ebenso in den Lösungsmittelspektren vor.<sup>[182]</sup> Intermolekulare Anregungen zwischen geladenen TCNQ-Einheiten ( $CT_1$ ) werden ebenfalls im längerwelligen Bereich erwartet und die Bande bei 1004 nm ist charakteristisch für Charge-Transfer Übergänge der TCNQ-Dimere.<sup>[183]</sup> Das Spektrum in Acetonitril-Lösung zeigt keine vergleichbare Bande.  $CT_2$ -Übergänge sind schließlich bei weit höheren Wellenlängen zu erwarten. So konnte bei der schrittweisen Zugabe von TCNQ zu einer Lösung von  $TCNQ^{\bullet-}$  ein sehr breiter, jedoch schwacher Übergang bei etwa 2200 nm beobachtet werden, der auf die Bildung von  $(TCNQ)_2^{\bullet-}$  Ionen in Lösung hindeutet.<sup>[184]</sup> Im langwelligen Bereich des gezeigten Spektrums ist eine starke Abnahme der Reflexion zu erkennen und aus der Kurvenform kann das Maximum der  $CT_2$ -Bande bei etwa 2500 nm (außerhalb des Detektionslimits des verfügbaren UV/Vis-Spektrometers) abgeschätzt werden.



**Abbildung 28:** ESR-Spektren des polykristallinen Festkörpers  $[ttmgn(GaCl_2)_2][(GaCl_4)_2]$  bei unterschiedlichen Temperaturen.

Weiterhin erfolgte die Charakterisierung der Verbindung mittels ESR-Spektroskopie. Es wurden Spektren des mikrokristallinen Festkörpers bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (siehe Abbildung 28). Diese zeigen jeweils eine intensive Resonanz im Bereich für organisch zentrierte Radikale. Aufgrund der vorliegenden Anisotropie sind mehrere eng benachbarte Signale zu erkennen und die Absorption zeigt Merkmale einer rhombischen Symmetrie. Drei unterschiedliche  $g$ -Werte  $g_1 = 2.004$ ,  $g_2 = 2.003$  und  $g_3 = 2.002$  konnten bestimmt werden. Spektren ähnlicher Signatur wurden bereits in anderen Charge-Transferverbindungen mit TCNQ-Dimeren beobachtet.<sup>[185]</sup> Radikalsalze in denen die TCNQ-Moleküle in Stapeln vorliegen, weisen aufgrund von Spinkorrelationen häufig einen Singulett-Grundzustand auf. Der EPR-aktive Triplett-Zustand kann thermisch populiert werden.<sup>[186,187]</sup>

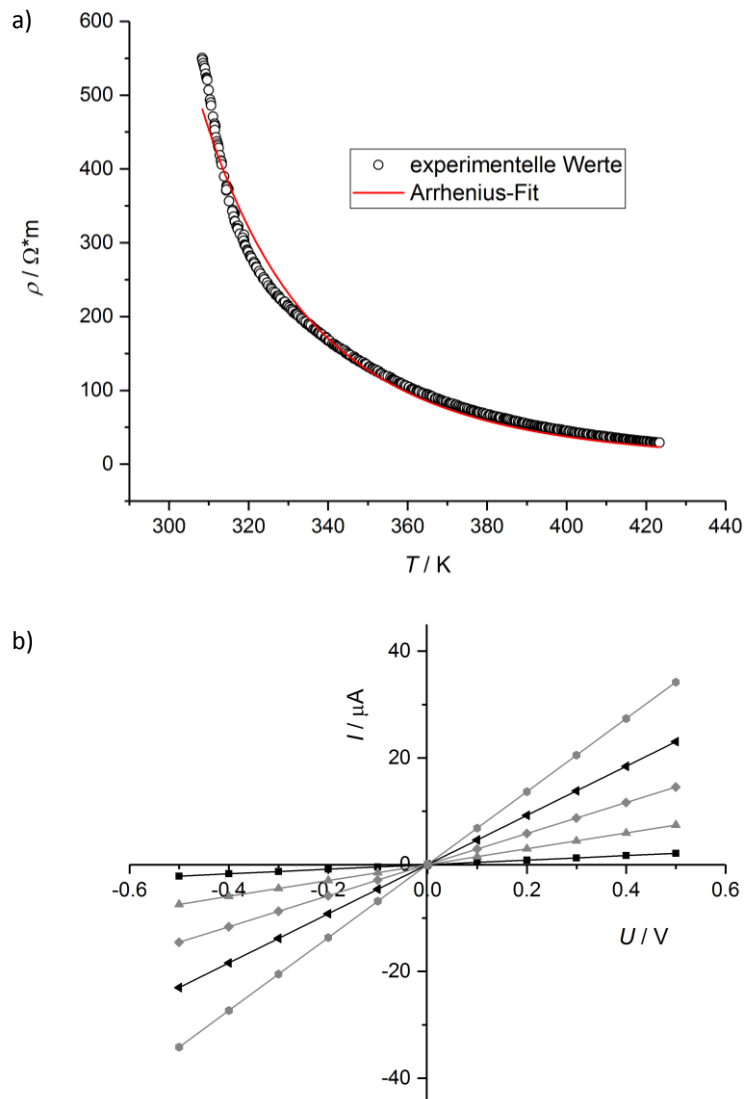
In einigen Salzen mit dimeren TCNQ-Einheiten wird daher bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung zum Dublett beobachtet. Bei hohen Temperaturen findet aufgrund der freien Beweglichkeit der Elektronen die Koaleszenz zu einem verbreiterten Signal statt. Im vorliegenden Fall ist bei Temperaturverringern jedoch nur eine geringfügige Temperaturabhängigkeit des Spektrums zu erkennen. So kommt es zu einer leichten Aufweitung der Signalabstände und die Intensität des mittleren Signals verringert sich leicht. Da die  $g$ -Werte Anisotropie zeigen und demnach von der Orientierung der Kristalle im Magnetfeld abhängig sind, kann die Signatur des Spektrums auf die statistische Orientierung der Mikrokristalle bei der Pulvermessung zurückgeführt werden. Das Fehlen einer Hyperfeinaufspaltung der erhaltenen Signale in beiden Spektren weist auf die hohe freie Beweglichkeit der Triplett-Excitonen entlang der Stapel hin. Aufgrund der Austauschwechselwirkungen findet daher der Ladungstransport zwischen den TCNQ-Einheiten innerhalb der Stapel statt.

Die Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit des Charge-Transfer-Komplexes [ttmgn(GaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][(TCNQ)<sub>4</sub>] wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Bonn von Herrn Prof. Dr. Beck und Herrn Wagner durchgeführt. Im Allgemeinen zeigt der elektrische Widerstand neben der Temperaturabhängigkeit auch eine starke Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Probe. Da es nicht möglich war homogene Kristalle zu züchten, die für eine Messung am Einkristall nach der Vier-Punkt-Methode geeignet waren, wurde das Salz in Form einer gepressten Tablette vermessen. Im Falle einer Pulvermessung muss der zunehmende Einfluss durch Wechselwirkungen zwischen den Korngrenzen berücksichtigt werden. Durch diese kann im Vergleich zu Messungen am Einkristall ein höherer elektrischer Widerstand zustande kommen. Da das TCNQ-Salz zudem ein anisotropes System darstellt und der Elektronenübergang hauptsächlich in Richtung der vorliegenden TCNQ-Ketten stattfindet, wird bei einer Pulvermessung für die Leitfähigkeit nur ein gemittelter Wert erhalten. Alle genannten Faktoren tragen dazu bei, dass die erhaltenen absoluten Leitfähigkeiten nicht mit Messungen am Einkristall vergleichbar sind.<sup>[188]</sup>

Der spezifische Widerstand  $\rho$  der Verbindung ist in Abbildung 29 a) als Funktion der Temperatur dargestellt. Die erhaltenen Messwerte folgen im Verlauf der Messung annähernd der Arrhenius-Gleichung und die Verbindung zeigt ein charakteristisches Halbleiterverhalten. Bereits bei Raumtemperatur ergibt sich eine recht gute Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm, die bei einer Temperatur von 425 K auf  $3.3 \cdot 10^{-4}$  S/cm ansteigt. Mit Wiederholung der Messzyklen sinkt die absolute Leitfähigkeit. Aus der Arrhenius-Gleichung kann die Bandlücke mit nachfolgender Formel zu 0.51 eV berechnet werden.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Die erhaltenen Strom-Spannungskurven sind in Abbildung 29 b) dargestellt. Die Probe zeigt in einem Temperaturbereich von 300 bis 423 K ein lehrbuchartiges Verhalten eines idealen Ohmschen Widerstands. Die  $I = f(U)$ -Funktionen sind alle linear und verlaufen durch den Nullpunkt. Dies zeigt, dass im Laufe der Messung keine Aufladung oder Polarisierung der Probe stattfindet.



**Abbildung 29:** a) Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2][(\text{TCNQ})_4]$  sowie die mittels Arrhenius-Gleichung erhaltene Kurvenanpassung. b) Die Strom-Spannungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen folgen in einem großen Spannungsbereich dem Ohmschen Gesetz.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass durch Einbindung des starken Elektronendonors ttmgn in den dikationischen Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2]^{2+}$  eine milde Reduktion von TCNQ unter Ausbildung halbleitender Materialien gelungen ist. Im erhaltenen Charge-Transfer-Komplex liegen dimere Radikalanionen vor, wobei auf jeder TCNQ-Einheit eine Formalladung von etwa  $-0.5$  delokalisiert ist. Die TCNQ-Akzeptor-Einheiten bilden im Festkörper von den Donor-Molekülen separierte Ketten aus, die durch ausgedehnte intermolekulare  $\pi$ -

Wechselwirkungen zustande kommen. Die Substanz zeigt daher eine recht gute temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit und die Bandlücke kann zu etwa 0.5 eV abgeschätzt werden.

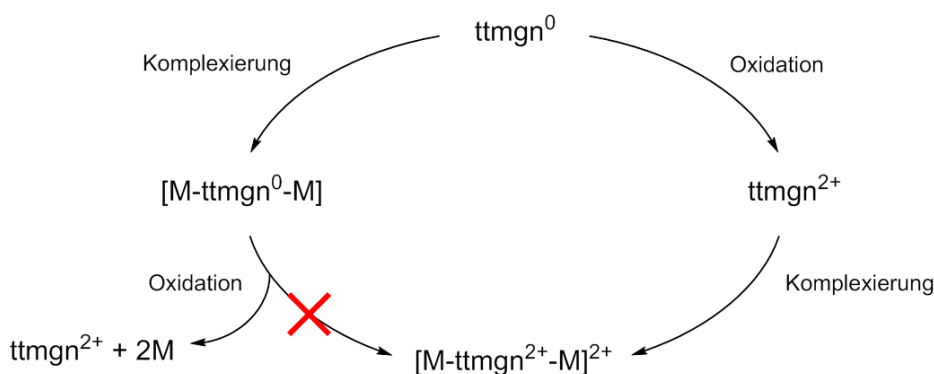


**Schema 33:** Formale Gegenüberstellung der Reduktion von TCNQ mit dem freien und komplexierten GFA.

Die analoge Verbindung  $[\text{ttmgb}(\text{BF}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  zeigt keine Reaktion bei der Umsetzung mit TCNQ. Vermutlich ist der vorliegende dikationische Komplex durch das kleinere Bor-Zentrum stabiler und es steht somit nicht genügend freies GFA für die Reduktion von TCNQ zur Verfügung. Im Gegensatz dazu führt die Oxidation der nichtkomplexierten Liganden ttmgb bzw. ttmgn mit TCNQ zur Ausbildung von Charge-Transfer-Verbindungen des Typs  $\text{GFA}(\text{TCNQ})_2$ .<sup>[81]</sup> Diese enthalten isolierte  $(\text{TCNQ})_2^{2-}$ -Dimere, in denen die zentralen  $\text{C}_6$ -Ringe in einer Ring-Ring-Konfiguration direkt übereinander liegen. Auch hier findet eine Wechselwirkung zwischen den TCNQ-Einheiten statt, die durch eine gewölbte Struktur deutlich wird.

### 3.3 Koordinationsverhalten von ttmgn

Wie bereits erwähnt, eignen sich GFA hervorragend als Liganden in Übergangsmetallkomplexen und aufgrund ihres Elektronenreichtums sind sie selbst im oxidierten Zustand in der Lage Koordinationsverbindungen einzugehen.<sup>[80]</sup> Bislang sind allerdings noch keine Komplexe des oxidierten Ligandensystems  $\text{ttmgn}^{2+}$  bekannt. Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass ttmgn als Ligand in kationischen Komplexen vorliegen kann, wobei die positive Ladung lediglich auf den Metallzentren und den Guanidinyllgruppen lokalisiert ist. Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese molekulare Komplexe der elektronischen Struktur  $[\text{M-GFA}^{2+}\text{-M}]^{2+}$  in denen die Ladung nicht auf den Metallzentren liegt, sondern über das gesamte Ligandengerüst delokalisiert ist. Die direkte Oxidation zweikerniger ttmgn-Komplexe wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis Himmel untersucht, führte allerdings unter Oxidation des Liganden stets zum Bindungsbruch (siehe Schema 34 links). Daher wurde hier der alternative Syntheseweg eingeschlagen und die Oxidation des Ligandensystems separat vor der Umsetzung mit den Übergangsmetallsalzen durchgeführt (siehe Schema 34 rechts).



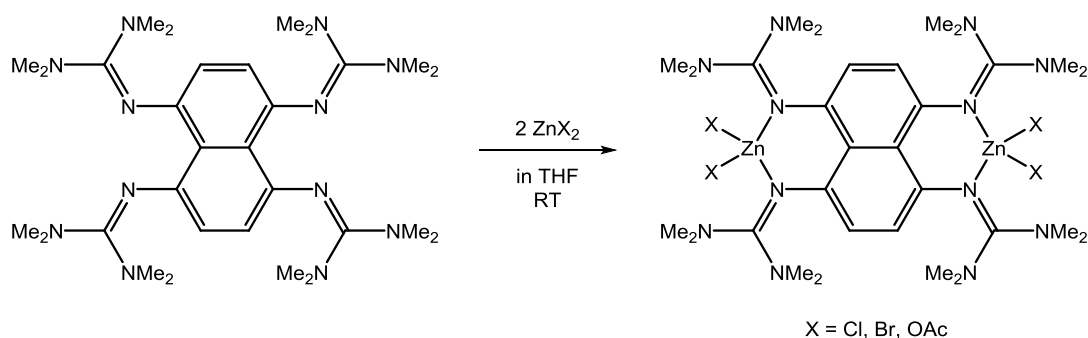
**Schema 34:** Verschiedene Reaktionssequenzen zur Darstellung monomerer ttmgn-Komplexe der elektronischen Struktur  $[\text{M-GFA}^{2+}\text{-M}]^{2+}$ .

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese neuer zweikerniger Übergangsmetallkomplexe des ttmgn. Dabei wurde das Koordinationsverhalten des Liganden sowohl in seiner neutralen als auch seiner zweifach oxidierten Form untersucht.

#### 3.3.1 Zink-Komplexe und deren Oxidationsverhalten

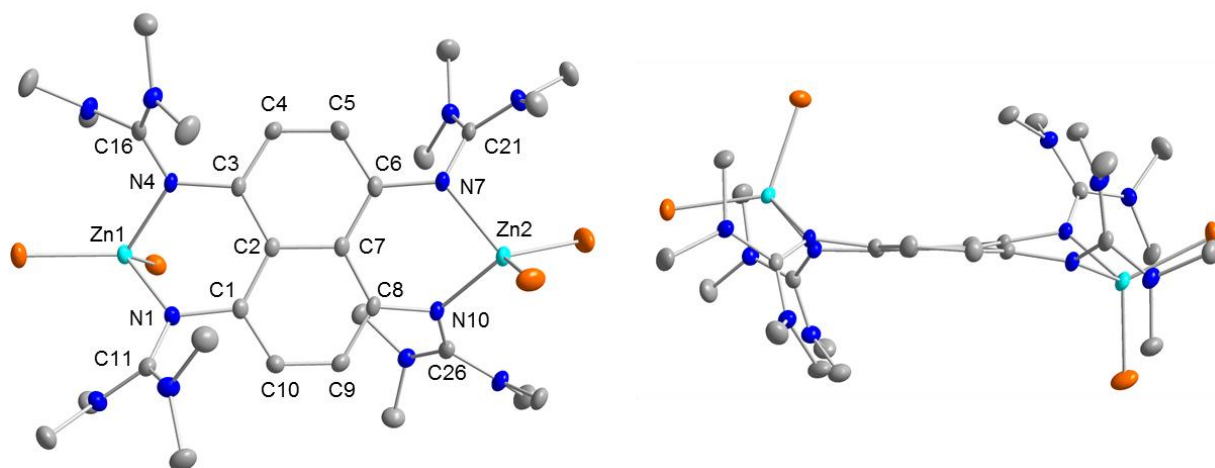
Zunächst wurde die Komplexbildung des neutralen Liganden mit redoxinerten Übergangsmetallen durchgeführt. Da sich Zinksalze in vorangegangenen Untersuchungen als geeignet erwiesen eine Koordination mit den Guanidinylliganden einzugehen,<sup>[189,190]</sup> wurde eine Reihe neuer Zink-Komplexe des ttmgn synthetisiert. Als Coliganden an den Metallzentren wurden

Chlorido-, Bromido- und Acetatoliganden gewählt. Die Synthese der zweikernigen Komplexe erfolgte durch die Umsetzung des Liganden mit stöchiometrischen Mengen des entsprechenden Zink(II)-Salzes in THF-Lösung bei Raumtemperatur (siehe Schema 35). Die gewünschten Produkte fallen dabei aus der Reaktionslösung als feine hellgelbe Niederschläge aus und können durch anschließendes Waschen in ihrer Reinform mit guten Ausbeuten erhalten werden. Durch Kristallisation aus konzentrierter Dichlormethanolösung, überschichtet mit Diethylether, wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Chlorido- und des Acetato-Komplexes erhalten. Die Kristallisation des Bromido-Komplexes war bisher aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht erfolgreich.



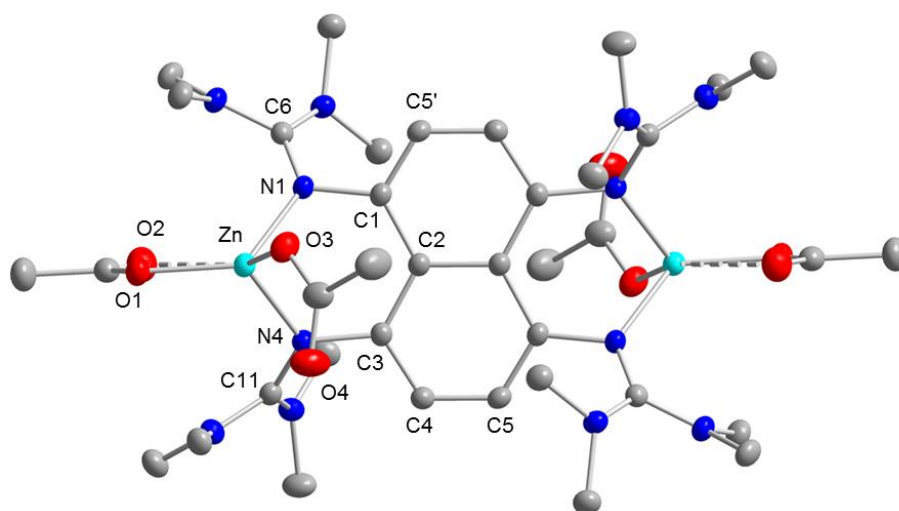
**Schema 35:** Synthese zweikerniger Zink(II)-Komplexe mit ttmgn.

Ausschnitte aus den erhaltenen Kristallstrukturen der Komplexe und einige ausgewählte strukturelle Parameter sind jeweils in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt. Im Falle des Zink(II)-Chlorid-Komplexes sind pro Formeleinheit zwei kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle vorhanden. Die Molekülstruktur weist daher im Gegensatz zum Zink(II)-Acetat-Komplex keine Symmetrie auf und ist leicht verzerrt. Die Strukturparameter innerhalb der GFA-Einheit sind dennoch in beiden Komplexen sehr ähnlich. Die Bindungslängen des aromatischen  $10\text{-}\pi$ -Elektronensystems liegen zwischen 1.375 und 1.445 Å. Bis auf die, durch die Komplexbildung des Zinkatoms, mit 1.471(1) bzw. 1.460(3) Å leicht aufgeweitete zentrale Bindung der kondensierten Ringe sind im Vergleich zum freien Liganden keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Die C=N-Iminbindungen werden durch die Koordination ebenfalls beeinflusst. Zusätzlich zur Ligand-Metall- $\sigma$ -Bindung treten  $\pi$ -Wechselwirkungen auf wodurch die positive Ladung über die Guanidinylfunktionen delocalisiert wird. Der Doppelbindungsanteil wird verringert und die Bindungen daher auf durchschnittlich 1.335 Å im Chlorido- und 1.327 Å im Acetato-Komplex aufgeweitet (zum Vergleich 1.281 Å für ttmgn). Im Gegenzug verkürzt sich die Aminbindungsänge von 1.393 Å im nichtkomplexierten ttmgn auf durchschnittlich 1.353 bzw. 1.360 Å. Im Chlorido-Komplex sind die Metallzentren annähernd tetraedrisch koordiniert und unterscheiden sich mit einem Diederwinkel von 90.0° bzw. 88.9° nur leicht voneinander. Die Zinkatome befinden sich etwa 1.050 und 0.602 Å außerhalb der zentralen aromatischen Ringebeine und stehen in *trans*-Stellung zueinander.



**Abbildung 30:** a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{ZnCl}_2)_2]$  aus der Sicht senkrecht zur Molekülebene. b) Ansicht entlang der Naphthalinebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °): Zn1-Cl1 2.255(1), Zn1-Cl2 2.241(1), Zn2-Cl3 2.245(1), Zn2-Cl4 2.247(1), Zn1-N1 2.009(1), Zn1-N4 2.010(1), Zn2-N7 2.024(1), Zn2-N10 2.001(1), N1-C1 1.424(1), N1-C11 1.331(1), N7-C6 1.414(1), N7-C21 1.340(1), C1-C2 1.443(1), C1-C10 1.372(1), C2-C3 1.445(1), C2-C7 1.471(1), C3-C4 1.382(1), C4-C5 1.393(1), N1-Zn1-N4 87.87(1), N7-Zn2-N10 88.41(1), Cl1-Zn1-Cl2 116.03(1), Cl3-Zn2-Cl4 116.00(1).

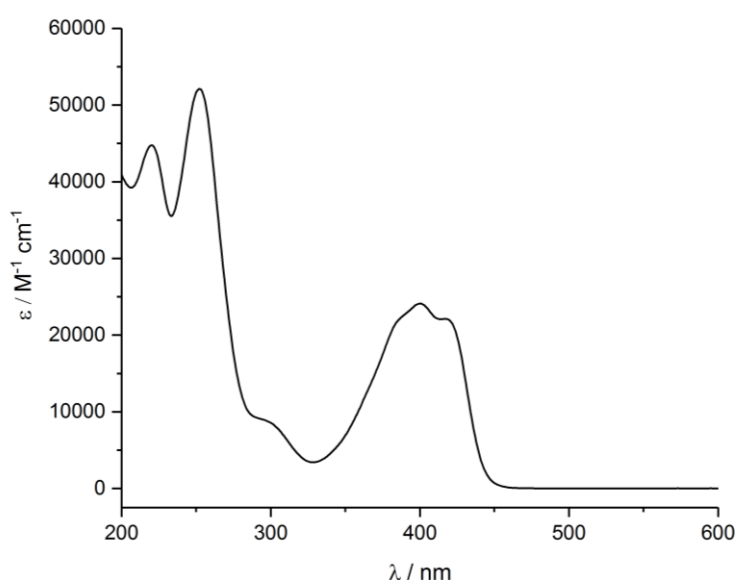
Im Falle des Acetato-Komplexes findet eine zusätzliche chelatisierende Wechselwirkung durch einen der Acetato-Coliganden statt und das Zinkzentrum ist nun fünffach koordiniert. Die resultierende  $\text{Zn}\cdots\text{O}_2$ -Bindung ist mit 2.812 Å jedoch sehr lang, es liegt daher nur eine schwache koordinative Bindung vor.



**Abbildung 31:** Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{Zn}(\text{OAc})_2)_2]$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °): Zn-O1 1.940(2), Zn-O3 1.970(2),  $\text{Zn}\cdots\text{O}_2$  2.812(2),  $\text{Zn}\cdots\text{O}_4$  3.221(2), Zn-N1 2.021(3), Zn-N4 2.001(3), N1-C1 1.427(3), N1-C6 1.318(3), N4-C3 1.424(3), N4-C11 1.336(3), C1-C2 1.440(3), C1-C5' 1.375(3), C2-C3 1.445(3), C2-C2' 1.460(3), C3-C4 1.377(3), C4-C5 1.393(1), N1-Zn-N4 87.08(6), O1-Zn-O3 109.03(6).

Der Diederwinkel am Zink ( $\sphericalangle$  O1-Zn-O3/N1-Zn-N4) ist durch die zusätzliche Koordination auf  $80.8^\circ$  verringert. Die Zinkatome befinden sich erneut in *trans*-Stellung zueinander und liegen mit  $1.119 \text{ \AA}$  deutlich außerhalb der aromatischen Ebene.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Halogenido-Komplexe zeigen in Dichlormethan jeweils zwei Singulets bei 6.21 und 2.88 ppm mit einem Integralverhältnis von 4:48. Für den Acetato-Komplex ist neben den Signalen der aromatischen und aliphatischen Protonen des GFA-Liganden bei 6.22 und 2.79 ppm ein weiteres Singulett der Acetylgruppen bei 1.81 ppm zu erkennen. Wie erwartet, sind die Signale im Vergleich zum freien Liganden durch die Komplexierung leicht tieffeldverschoben.



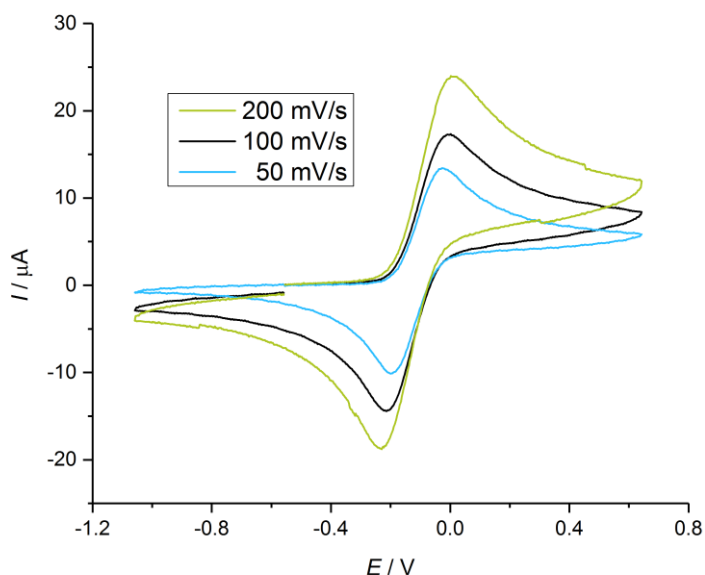
**Abbildung 32:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{ZnCl}_2)_2]$  in Acetonitril.

Exemplarisch ist in Abbildung 32 das UV/Vis-Spektrum des Chlorido-Komplexes in Acetonitril dargestellt. Neben den beiden scharfen Absorptionsbanden bei 220 und 252 nm ist ein breiter Übergang bei 400 nm mit einer Schulter im längerwelligen Bereich bei 418 nm zu erkennen. Dieser kann auf die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des aromatischen Systems zurückgeführt werden und erfährt durch die Komplexierung eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenlängen (vgl. 392 nm in *ttmgn*). Eine weitere Bande geringer Intensität tritt bei 298 nm auf. Die Absorptionsmaxima des Acetato-Komplexes weisen im Vergleich zu dem Chlorido-Komplex eine identische Lage auf, allerdings sind hier die Extinktionskoeffizienten etwas größer.

Zur Synthese erster Koordinationsverbindungen des oxidierten Ligandensystems mit der resultierenden elektronischen Struktur  $[\text{M-ttmgn}^{2+}\text{-M}]$  wurde das Oxidationsverhalten der Neutral-Komplexe zunächst mittels cyclovoltammetrischer Messungen untersucht. Das



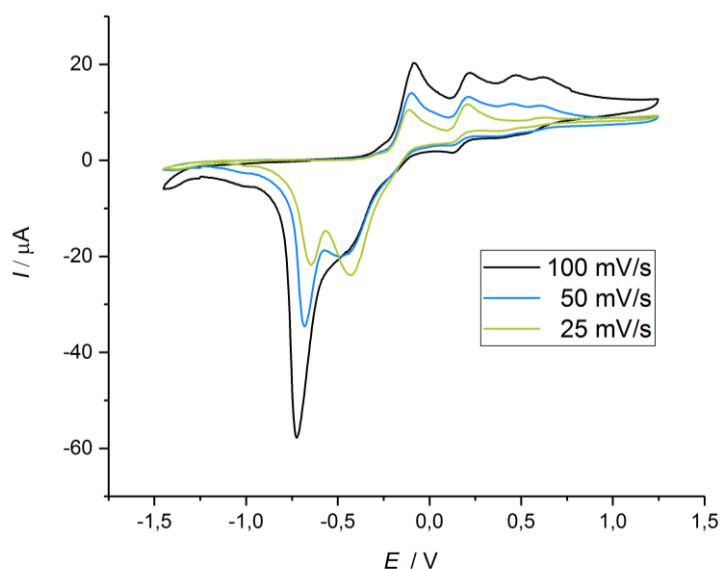
Cyclovoltammogramm des Chlorido-Komplexes in Dichlormethan (siehe Abbildung 33) zeigt nach der externen Referenzierung auf das Redoxpaar  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  einen reversiblen Oxidationsvorgang bei  $E_{1/2} = -0.11 \text{ V}$ , der vermutlich durch die simultane Übertragung von zwei Elektronen ( $\text{ttmgn} \rightarrow \text{ttmgn}^{2+}$ ) verursacht wird. Im Vergleich zum freien Liganden, bei welchem zwei reversible Zweielektronen-Prozesse ( $E_{1/2} = -0.62 \text{ V}$  und  $E_{1/2} = 0.25 \text{ V}$ ) beobachtet werden konnten, ist die Oxidation im komplexierten Zustand erschwert und findet bei deutlich höherem Potential statt. Durch Änderung der Vorschubgeschwindigkeit kann hier, analog zum freien Liganden, ebenfalls keine Aufspaltung in zwei separierte Einelektronenschritte beobachtet werden. Aufgrund der Reversibilität des Oxidationsvorgangs wird ersichtlich, dass im Zuge der Koordination kein Bruch der koordinativen Bindung stattfindet. Die Synthese eines zweikernigen Komplexes mit oxidiertem Ligandensystem sollte daher im Falle des Zinkchlorids möglich sein.



**Abbildung 33:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{ttmgn}(\text{ZnCl}_2)_2]$  in Dichlormethanlösung, gemessen mit einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode bei unterschiedlichen Vorschubspannungen. Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich extern auf das Bezugssystem  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenziert, als Leitsalz diente  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ .

Die CV-Kurve des Acetato-Komplexes in Abbildung 34 zeigt hingegen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV/s}$  vier separate Oxidationswellen. Der erste Oxidationsvorgang  $E_{\text{ox}} = -0.08 \text{ V}$  findet bei einem ähnlichem Potential wie im gerade vorgestellten Chlorido-Komplex ( $E_{\text{ox}} = -0.01 \text{ V}$ ) statt. Bei Erhöhung der Spannung treten jedoch zusätzlich drei weitere Oxidationsprozesse bei  $E_{\text{ox}} = 0.22, 0.47$  und  $0.62 \text{ V}$  auf, die im Chlorido-Komplex nicht beobachtet werden konnten. Bei den Oxidationsvorgängen könnte es sich jeweils um Einelektronenübergänge handeln, wie sie ebenfalls in den Kupfer- und Nickelacetatkomplexen des  $\text{ttmgb}$  zu finden sind.<sup>[18,19]</sup> Alle Oxidationsvorgänge scheinen jedoch irreversibel zu sein und in Reduktionsrichtung ist nur eine intensive Welle bei

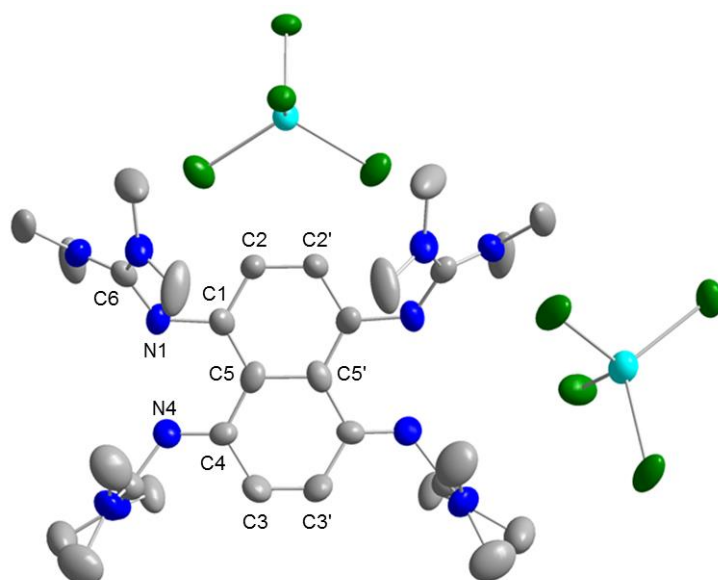
niedrigem Potential ( $E_{\text{red}} = -0.73 \text{ V}$ ) mit einer leichten Schulter bei  $E_{\text{red}} = -0.44 \text{ V}$  erkennbar, die auf einen Reduktionsvorgang des zweifach oxidierten Liganden ( $\text{ttmgn}^{2+} \rightarrow \text{ttmgn}$ ) zurückgeführt werden kann. Nach dem ersten Oxidationsvorgang führt die Erhöhung des Potentials zu weiteren Oxidationsvorgängen im Komplex. Aufgrund der abnehmenden Donorstärke des Ligandensystems kommt es anschließend vermutlich zu einem Bruch der koordinativen Bindung. Bei Spannungsumkehr ist daher nur die Reduktion des dekomplexierten Liganden beobachtbar. Wird allerdings die zeitliche Spannungsänderung bei der Messung verringert, ändert sich die erhaltene CV-Kurve deutlich. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $25 \text{ mV/s}$  treten in Oxidationsrichtung nur noch zwei Wellen bei  $E_{\text{ox}(1)} = -0.11 \text{ V}$  und  $E_{\text{ox}(2)} = -0.21 \text{ V}$  auf, die vermutlich jeweils der Übertragung von zwei Elektronen entsprechen und insgesamt auf eine vierfache Oxidation des Systems hindeuten. In Reduktionsrichtung sind ebenfalls zwei Prozesse zu beobachten. Der erste Oxidationsvorgang bei  $-0.21 \text{ V}$  scheint nun teilweise reversibel zu sein und die zugehörige, zuvor als Schulter vorhandene, Reduktionswelle bei  $E_{\text{red}(1)} = -0.43 \text{ V}$  ist stark ausgeprägt. Das auf die Reduktion des nichtkomplexierten Liganden zurückzuführende Signal bei  $E_{\text{red}(2)} = -0.65 \text{ V}$  hingegen verringert sich stark.



**Abbildung 34:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{ttmgn}(\text{Zn}(\text{OAc})_2)_2]$  in Dichlormethan, gemessen mit einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode bei unterschiedlichen Vorschubspannungen. Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich extern auf das Bezugssystem  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenziert, als Leitsalz diente  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ .

Durch die harten Acetato-Coliganden wird das Metallzentrum bei Oxidation des Komplexes vermutlich weniger gut stabilisiert als durch die weichen Chlorido-Liganden und als Folge kommt es zur Dekomplexierung. In einem geringen Potentialbereich von  $-0.57$  bis  $0.09 \text{ V}$  scheint eine Oxidation des Acetato-Komplexes jedoch ohne Verlust der koordinativen Bindung reversibel möglich zu sein.

Da die Versuche zur direkten Oxidation zweikerniger Komplexe des ttmgn bislang scheiterten,<sup>[81]</sup> wurde als alternativer Syntheseweg die Komplexierung der Zink(II)-Salze mit dem bereits oxidierten Ligandensystem untersucht. Die Darstellung des oxidierten Liganden wurde zuvor in Abschnitt 3.2.1 ausführlich diskutiert. Aufgrund der vielversprechenden CV-Daten des Chlorido-Komplexes [ttmgn(ZnCl)<sub>2</sub>] wurden die Komplexierungsversuche zunächst mit den Zinkhalogeniden durchgeführt. Dazu wurde der oxidierte Ligand ttmgn(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Acetonitril vorgelegt und mit einer Lösung des entsprechenden Zinksalzes in THF versetzt. Im Laufe der Umsetzung zeigt die Reaktionslösung eine Farbänderung und die Bildung eines hellgelben, schwerlöslichen Niederschlags wird beobachtet. Dessen massenspektrometrische Untersuchung mittels ESI<sup>+</sup> gibt durch das Vorliegen mehrerer Komplexfragmente Hinweise auf eine Komplexierung. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der überstehenden Reaktionslösung können diesen Fund allerdings nicht bestätigen, da sowohl für den oxidierten als auch den neutralen Liganden keine eindeutige Signatur erkennbar ist. Im aliphatischen Bereich des Spektrums treten mehrere überlagerte Signale zwischen 3.06 und 2.92 ppm auf und der aromatische Bereich zeigt zwei Signalgruppen bei 7.02 und 6.05 ppm. Bisher konnte für diese keine Zuordnung getroffen werden, ein weiteres Signal mit einer starken Tieffeldverschiebung von 9.92 ppm deutet allerdings auf das Vorliegen einer protonierten Spezies hin. Die Aufreinigung der erhaltenen Produktgemische war nicht gelungen. Im Falle der Umsetzung mit Zink(II)-Bromid war es jedoch möglich aus der Reaktionslösung kleine rote Nadeln zu züchten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



**Abbildung 35:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von ttmgn(ZnBr<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. b) Ansicht entlang der Naphthalinebene. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): N1-C1 1.4161(1), N1-C6 1.354(1), N4-C4 1.284(1), N4-C11 1.429(1), N2-C6 1.377(1), N3-C6 1.292(1), N5-C11 1.354(1), N6-C11 1.312(1), C1-C2 1.404(1), C1-C5 1.409(1), C2-C2' 1.389(1), C3-C3' 1.361(1), C3-C4 1.430(1), C4-C5 1.429(1), C5-C5' 1.481(1), C1-N1-C6 124.85(2), C4-N4-C11 125.21(2).

Dabei handelte es sich allerdings nicht um das gewünschte Koordinationsprodukt mit der elektronischen Struktur  $[\text{Zn-ttmgn}^{2+}\text{-Zn}]^{2+}$ , sondern um das vierfach oxidierte Ligandensystem  $\text{ttmgn}^{4+}$  mit  $\text{ZnBr}_4^{2-}$ -Gegenionen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 35 gezeigt. Die charakteristischen Bindungslängen der Guanidinylfunktionen sind im Vergleich zu bekannten oxidierten bzw. protonierten Derivaten des  $\text{ttmgn}$  in Tabelle 2 gegenübergestellt. Auffällig im Vergleich zum dikationischen Liganden  $\text{ttmgn}^{2+}$  ist die stark verkürzte N4-C4-Bindung, die durch den weiter zunehmenden Doppelbindungscharakter infolge einer vierfachen Oxidation zustande kommt. Gleichzeitig wird eine C=N-Iminbindung (N4-C11) stark aufgeweitet, was zeigt, dass die positive Ladung über die Guanidinylgruppe delocalisiert ist. Aus bisher unerklärlichen Gründen ist die zweite  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}_{\text{guanidin}}$ -Bindung mit 1.416 Å sehr lang. Bei einer Oxidation zu  $\text{ttmgn}^{4+}$  wäre für diese im Normalfall ebenfalls eine Verkürzung zu erwarten. Innerhalb des Naphthalinrings sind die zentralen Bindungen etwas aufgeweitet und nur die äußeren Bindungen C2-C2' und C3-C3' sind mit 1.389(1) bzw. 1.361(1) Å verhältnismäßig kurz, was in Einklang mit einer vierfachen Oxidation ist. Im Gegensatz zur bekannten Struktur des  $\text{ttmgn}^{4+}$ , in dem der Naphthalinring in einer Sesselkonformation vorliegt, ist das Ligandensystem in diesem Fall weiterhin planar. Lediglich die Atome C4 und C4' ragen leicht aus der Ebene heraus.

**Tabelle 2:** Vergleich charakteristischer Bindungslängen der Guanidinylgruppen in  $\text{ttmgn}(\text{ZnBr}_4)_2$  mit bekannten oxidierten und protonierten  $\text{ttmgn}$ -Derivaten sowie die aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bzw.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	Bindungslänge / Å				
	$\text{ttmgn}(\text{ZnBr}_4)_2$	$\text{ttmgn}(\text{Br})_4$	$\text{ttmgn}(\text{PF}_6)_2$	$\text{ttmgnH}_4(\text{Cl})_4$	$\text{ttmgn}$
N1-C1	1.416(1)	1.291(3)	1.323(1)	1.427(2)	1.415(2)
N1-C6	1.354(1)	1.385(3)	1.353(1)	1.355(2)	1.277(2)
N4-C4	1.284(1)	1.285(3)	1.351(1)	1.429(2)	1.409(2)
N4-C11	1.429(1)	1.403(3)	1.327(1)	1.353(2)	1.279(2)
$\delta$ / ppm	7.02, 3.06	7.07, 3.17	6.60, 2.90	10.84, 7.05, 2.94	6.07, 2.65 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Anhand des Vergleichs der chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können die Signale bei 7.02 und 3.06 ppm der erhaltenen Verbindung  $\text{ttmgn}(\text{ZnBr}_4)_2$  zugeordnet werden. Das aromatische Protonensignal bei 6.05 ppm könnte von einer neutralen Zinkkoordinierten Spezies stammen, die bereits im Massenspektrum nachgewiesen wurde und aufgrund der schlechten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln vermutlich im Laufe der Reaktion als hellgelber Feststoff ausfällt. Zusätzlich scheinen noch mehrfach protonierte Spezies vorhanden zu sein. Wodurch diese Protonierung verursacht wird ist bislang

allerdings unklar. Es ist jedoch möglich, dass die im Edukt vorhandenen Triiodid-Ionen bei der Reaktion eine Rolle spielen.



**Schema 36:** Möglicher Reaktionsablauf der Komplexierungsversuche des oxidierten Systems mit Zinksalzen unter Disproportionierung von  $\text{ttmgn}(\text{I}_3)_2$ .

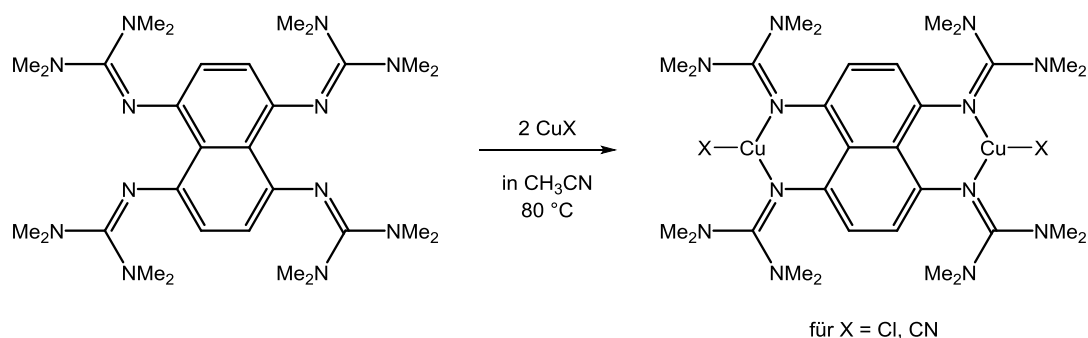
Aus den Beobachtungen geht hervor, dass bei der Reaktion des oxidierten Liganden  $\text{ttmgn}(\text{I}_3)_2$  mit Zink(II)-Halogeniden vermutlich eine Disproportionierung stattgefunden hat. Anstelle der gewünschten Zielverbindung  $[\text{ttmgn}(\text{ZnX}_2)_2]^{2+}$  wird unter Disproportionierung das vierfach oxidierte System  $\text{ttmgn}^{4+}(\text{ZnX}_4^{2-})_2$  sowie vermutlich das reduzierte System  $[\text{ttmgn}^0(\text{ZnX}_2)]$  erhalten (siehe Schema 36).

### 3.3.2 Kupfer(I)-Komplexe und deren Oxidationsverhalten

Da die Umsetzungen des oxidierten Liganden mit den redoxinierten Zink-Salzen nicht zum gewünschten Ergebnis führten, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Komplexierung mit redoxaktiven Kupfer(I)-Salzen untersucht. Diese sind in der Lage das Elektronendefizit des Ligandensystems durch einen Elektronentransfer vom Metallzentrum auszugleichen. Durch die Umsetzung von ttmgn mit Kupfer(I)-Halogeniden bzw. dem Pseudohalogenid Cyanid werden zweikernige Komplexe erhalten in denen das Metallzentrum nur dreifach koordiniert ist. Somit steht theoretisch eine freie Koordinationsstelle für die oxidative Addition weiterer Substrate zur Verfügung.

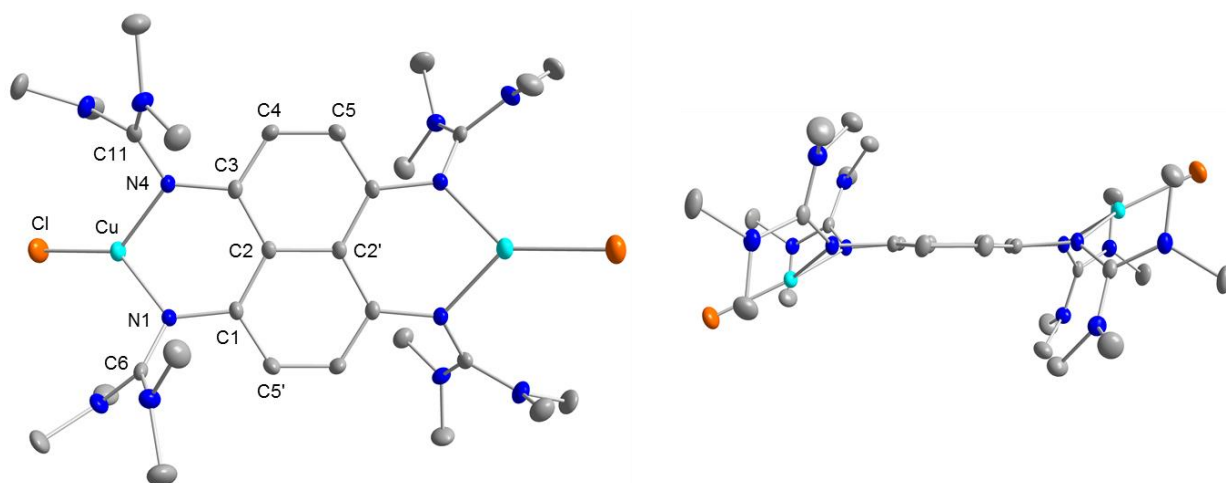
#### Kupfer(I)-Komplexe des neutralen Ligandensystems

Zur Darstellung der zweikernigen Komplexe  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl})_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuCN})_2]$  (siehe Schema 37) wird der Ligand mit einem leichten Überschuss des entsprechenden Kupfersalzes in Acetonitril vorgelegt und unter Rückfluss erhitzt. Beim anschließenden langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur werden die gewünschten Produkte in Form hellgelber Niederschläge erhalten. Nicht vollständig umgesetzte Edukte bleiben dabei in Lösung oder können später durch Waschen mit Diethylether vollständig entfernt werden. Die überstehende Reaktionslösung weist bereits eine tiefgrüne Färbung auf, wodurch auf das Vorliegen geringer Mengen des oxidierten Liganden geschlossen werden kann. Die erhaltenen Komplexe sind sowohl in Lösung als auch in ihrer Reinform als Festkörper sehr reaktiv. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff kann sofort eine Dunkelfärbung beobachtet werden, was auf eine Oxidation des Ligandensystems hindeutet.



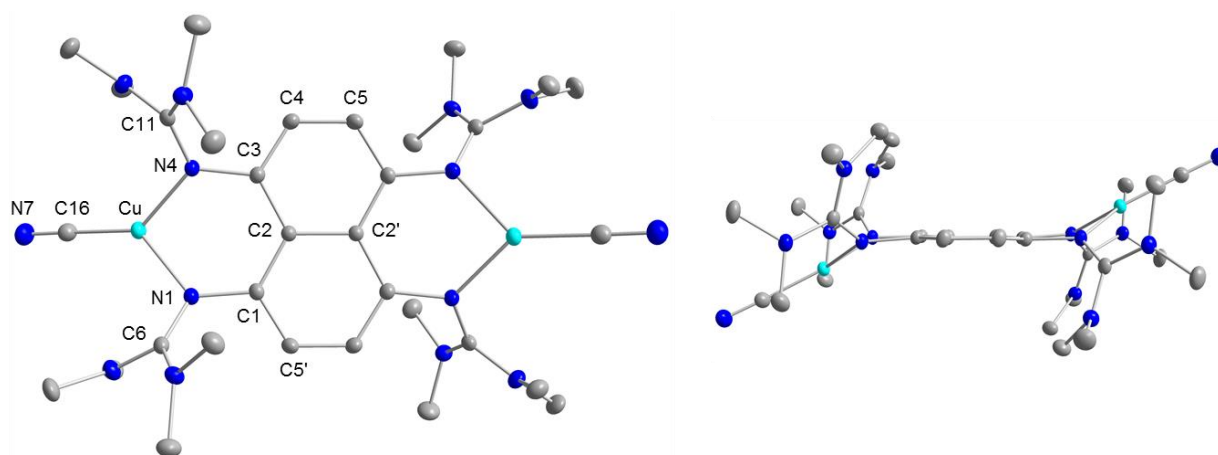
**Schema 37:** Synthese zweikerniger Kupfer(I)-Komplexe.

Die Charakterisierung der Verbindungen mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Dichlormethan zeigt im Vergleich zum freien Liganden eine Tieffeldverschiebung für die Methylprotonen von 2.65 auf 2.74 ppm. Die chemische Umgebung der aromatischen Protonen wird dagegen durch die Komplexierung kaum beeinflusst und resultiert in einer Verschiebung von 6.01 ppm. Infolge der Komplexierung wird Elektronendichte der Guanidinygruppen auf das Metallzentrum übertragen, das entstehende Elektronendefizit ist dabei ausschließlich auf den Guanidinyfunktionen lokalisiert. Dies ist auch im IR-Spektrum durch eine Verschiebung der charakteristischen Schwingungsbanden zu kleineren Wellenzahlen beobachtbar. Die typischen C=N-Valenzschwingungen des freien Liganden bei  $1612$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$  erscheinen nach erfolgreicher Komplexierung bei niedrigeren Energien im Bereich von  $1560$  bis  $1535\text{ cm}^{-1}$  und deuten auf eine Schwächung der CN-Doppelbindung hin.



**Abbildung 36:** a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl})_2]$  aus Sicht senkrecht zur Molekülebene und b) entlang der Naphthalinebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu-Cl 2.178(1), Cu-N1 1.997(1), Cu-N2 2.028(1), N1-C1 1.418(1), N1-C6 1.324(1), N2-C6 1.355(1), N3-C6 1.372(1), N4-C3 1.422(1), N4-C11 1.323(1), N5-C11 1.363(1), N6-C11 1.368(1), C1-C2 1.442(1), C1-C5' 1.381(1), C2-C2' 1.471(1), C2-C3 1.441(1), C3-C4 1.379(1), C4-C5 1.386(1), N1-Cu-N2 88.02(1).

Die Kristallisation der Komplexe  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl})_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuCN})_2]$  ist aus konzentrierter Acetonitrillösung bei  $-20\text{ °C}$  bzw. Raumtemperatur möglich. Die mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 36 sowie Abbildung 37 gezeigt. Durch die Komplexierung ändern sich die strukturellen Parameter des zentralen  $\pi$ -Systems kaum. Der Naphthalinring bleibt in beiden Fällen planar und die Bindungslängen liegen in einem für aromatische Bindungen typischen Bereich zwischen 138 und 147 pm. Die  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ - und  $\text{CN}_{\text{Amin}}$ -Bindungen werden durch die Koordination jeweils leicht beeinflusst. Durch Übertragung von Elektronendichte der Guanidinylgruppe auf das Metallzentrum nimmt der Doppelbindungscharakter der  $\text{CN}_{\text{imin}}$ -Bindung ab und die Bindung verlängert sich von etwa  $1.280\text{ \AA}$  auf durchschnittlich  $1.326\text{ \AA}$ . Gleichzeitig werden die  $\text{CN}_{\text{Amin}}$ -Bindungen durch den zunehmenden Doppelbindungscharakter von  $1.393\text{ \AA}$  auf durchschnittlich  $1.365\text{ \AA}$  verkürzt.

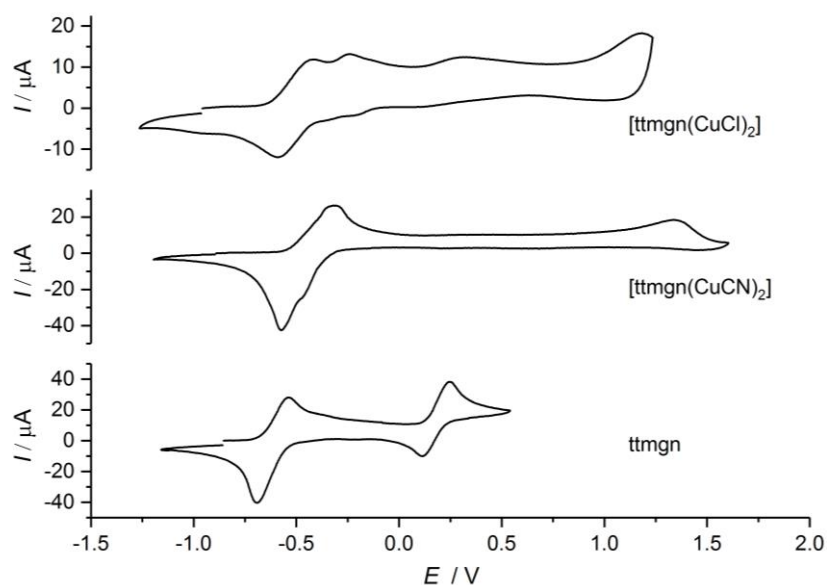


**Abbildung 37:** a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCN})_2]$  aus Sicht senkrecht zur Molekülebene und b) entlang der Naphthalinebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und -winkel (in  $^\circ$ ): Cu-C16  $1.874(2)$ , N7-C16  $1.155(3)$ , Cu-N1  $2.026(2)$ , Cu-N2  $1.988(2)$ , N1-C1  $1.422(2)$ , N1-C6  $1.325(2)$ , N2-C6  $1.366(2)$ , N3-C6  $1.368(2)$ , N4-C3  $1.422(2)$ , N4-C11  $1.329(2)$ , N5-C11  $1.369(2)$ , N6-C11  $1.356(2)$ , C1-C2  $1.443(3)$ , C1-C5'  $1.382(2)$ , C2-C2'  $1.470(2)$ , C2-C3  $1.441(2)$ , C3-C4  $1.383(2)$ , C4-C5  $1.390(2)$ , N1-Cu-N2  $87.46(5)$ .

Innerhalb der homologen Reihe der Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe nehmen die Cu-X-Bindungslängen aufgrund der diffuser werdenden Orbitale vom Cyanido- zum Iodido-Coliganden zu. Die Bisswinkel am Metallzentrum vergrößern sich ebenfalls von  $87.5^\circ$  im Cyanido-Komplex auf  $89.0^\circ$  im Iodido-Komplex. Die Kupferzentren befinden sich erneut außerhalb der zentralen Molekülebene in *trans*-Stellung zueinander. Der Abstand zur Naphthalinebene beträgt für den Chlorido-Komplex  $0.914\text{ \AA}$  und für den Cyanido-Komplex  $0.900\text{ \AA}$ . Die Metallzentren sind trigonal planar koordiniert, somit ist jeweils eine freie Koordinationsstelle für eine mögliche oxidative Addition vorhanden. Aufgrund der kleinen Coliganden sollte zudem ausreichend Platz für die Addition eines weiteren Liganden zur Verfügung stehen.

Das UV/Vis-Spektrum des Kupferchlorid-Komplexes in Dichlormethan zeigt zwei starke Absorptionsbanden mit Maxima bei 253 und 426 nm, außerdem sind zwei Schultern bei 304 und 385 nm zu erkennen. Schon nach kurzer Zeit verschwinden diese Übergänge im Zuge fortschreitender Oxidation und neue Absorptionsbanden entstehen bei 470, 552 und 645 nm. Im Spektrum des Cyanido-Komplexes ist eine schwache Absorption bei 753 nm erkennbar, die vermutlich auch auf eine bereits stattfindende Oxidation zurückzuführen ist. Da die Messungen in einer Schutzgasküvette erfolgten, kann die Oxidation nur durch im Lösungsmittel vorhandene Sauerstoffreste erklärt werden.

Das Redoxverhalten der Komplexe wurde mittels cyclovoltammetrischer Messungen untersucht. Abbildung 38 zeigt die erhaltenen Kurven im Vergleich zum nichtkomplexierten Ligandensystem. Durch die Komplexierung wird der Oxidationsvorgang im Vergleich zum freien Liganden etwas erschwert und findet bei geringfügig höherem Potential statt.



**Abbildung 38:** Gegenüberstellung der Cyclovoltammogramme von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl})_2]$ ,  $[\text{ttmgn}(\text{CuCN})_2]$  und  $\text{ttmgn}$  in Dichlormethan, gemessen mit einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV/s}$ . Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich extern auf das Bezugssystem  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenziert, als Leitsalz wurde  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  verwendet.

Im Chlorido-Komplex treten zwei dicht aufeinanderfolgende Oxidationswellen bei  $E_{\text{ox}(1)} = -0.42 \text{ V}$  und  $E_{\text{ox}(2)} = -0.24 \text{ V}$  auf, die auf die zweifache Oxidation des Ligandensystems hindeuten. Im Gegensatz zum freien Liganden läuft diese vermutlich in zwei Einelektronenschritten ab. Der Vorgang scheint reversibel zu sein, allerdings tritt bei Spannungsumkehr nur eine Reduktionswelle für die simultane Übertragung zweier Elektronen bei  $E_{\text{red}(1)} = -0.59 \text{ V}$  auf. Bei einem höheren Potential von etwa  $E_{\text{ox}(3)} = 0.32 \text{ V}$  ist eine weitere schwache Oxidationswelle zu erkennen, die eventuell auf eine vierfache Oxidation des Liganden zurückzuführen ist. Ein zugehöriger Reduktionspeak lässt sich bei  $E_{\text{red}(2)} = 0.11 \text{ V}$  erahnen. Im

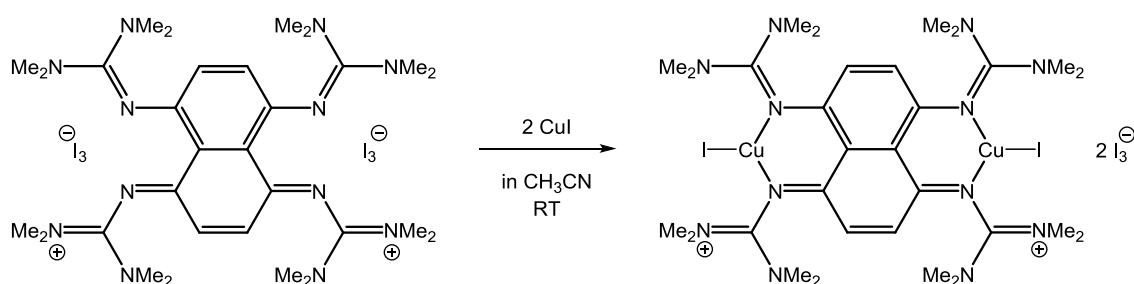


Cyanido-Komplex erfolgt der erste Oxidationsvorgang bei einem Potential von  $E_{\text{ox}(1)} = -0.31 \text{ V}$ . Im Gegensatz zum Chlorido-Komplex ist hier keine Aufspaltung in zwei Eielektronenschritte erkennbar. Der Vorgang scheint erneut reversibel zu sein. Bei Spannungsumkehr sind zwei eng beieinanderliegende Reduktionswellen bei  $E_{\text{red}(1)} = -0.47$  und  $E_{\text{red}(2)} = -0.57 \text{ V}$  zu erkennen. Ein weiterer irreversibler Oxidationsvorgang, der vermutlich von einer Dekomplexierung begleitet wird, findet bei einem hohen Potential von  $E_{\text{ox}(2)} = 1.34 \text{ V}$  statt.

## Kupfer(I)-Komplexe des oxidierten Ligandensystems

Die anhand der cyclovoltammetrischen Messungen gemachten Beobachtungen zeigen, dass eine zweifache Oxidation der Komplexe unter Erhaltung der koordinativen Bindung möglich sein sollte. Eine direkte chemische Oxidation der Komplexe führte bislang allerdings nicht zu den gewünschten Ergebnissen, sondern stets zum Bruch der koordinativen Bindung.

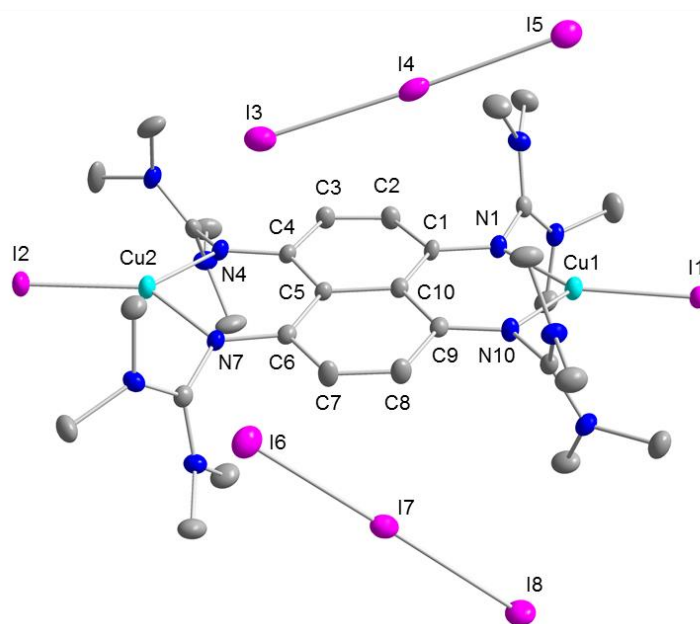
Die Synthese des ersten monomeren Kupfer(I)-Komplexes mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  ist schließlich durch die Komplexierung des *in situ* erzeugten oxidierten Ligandensystems  $\text{ttmg}(\text{I}_3)_2$  mit Kupfer(I)-Iodid gelungen (siehe Schema 38). Die Reaktion wurde in Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt und das Produkt  $[\text{ttmg}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2$  fällt aus der Reaktionslösung als schwarzes Pulver aus. Der kationische Komplex weist einen geschlossenschaligen Singulett-Grundzustand auf und das resultierende diamagnetische Verhalten kann durch NMR- und ESR-Messungen bestätigt werden.



**Schema 38:** Synthese des ersten monomeren GFA-Komplexes der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ .

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Acetonitril sind zwei Singulets bei 6.73 und 3.03 ppm sichtbar. Die chemischen Verschiebungen ähneln dem oxidierten System ( $\delta = 2.90$  und 6.59 ppm für  $\text{ttmg}(\text{I}_3)_2$ ), sind jedoch durch die Komplexierung leicht tieffeldverschoben. Die UV/Vis-Spektren sind ebenfalls beinahe identisch zum unkomplexierten oxidierten Liganden. Es sind drei intensive Übergänge bei 244, 291 und 361 nm zu erkennen und zusätzlich tritt eine breite Bande im längerwelligen Bereich bei 731 nm auf. Durch die intensiven Absorptionsbanden der Triiodid-Ionen sind die Übergänge innerhalb des Ligandensystems nicht zu erkennen.

Die Verbindung kristallisiert aus einer gesättigten Acetonitrillösung in Form metallisch glänzender Quader. Die mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 39 wiedergegeben. In starkem Kontrast zu den entsprechenden Verbindungen derselben Zusammensetzung  $[\text{GFA}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2$  der Liganden  $\text{ttmgb}$  und  $\text{ttmgp}$ , findet hier keine Verknüpfung zu einem Kettenpolymer statt, sondern es sind monomere dikationische Komplexeinheiten vorhanden. Vermutlich wird die Polymerisation der Dikationen  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen den Guanidinylfunktionen zweier benachbarter Ligandeneinheiten verhindert, die hier im Falle einer Polymerisation direkt aufeinander gerichtet wären.

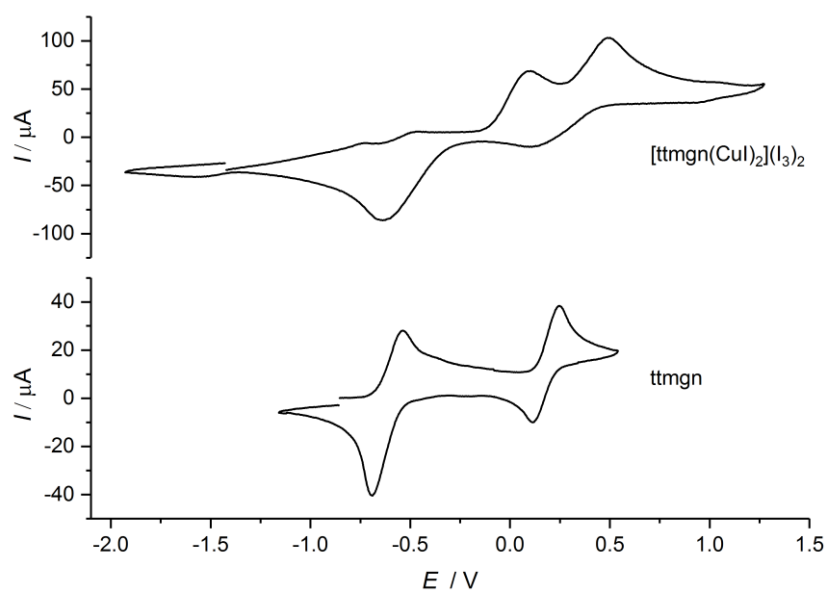


**Abbildung 39:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1-I1 2.423(1), Cu2-I2 2.426(2), Cu1-N1 1.952(4), Cu1-N10 1.935(4), Cu2-N4 1.949(3), Cu2-N7 1.951(3), N1-C1 1.339(5), N1-C11 1.381(5), N2-C11 1.339(4), N3-C11 1.334(5), N4-C4 1.346(5), N4-C16 1.384(5), N5-C16 1.344(4), N6-C16 1.329(4), N7-C6 1.350(5), N7-C21 1.380(5), N10-C9 1.353(5), N10-C26 1.381(5), C1-C2 1.436(6), C1-C10 1.441(6), C2-C3 1.345(6), C3-C4 1.428(5), C4-C5 1.445(5), C5-C6 1.438(5), C5-C10 1.478(6), C6-C7 1.439(5), C7-C8 1.333(6), C8-C9 1.432(5), C9-C10 1.441(4), I3-I4 2.924(1), I4-I5 2.910(1), I6-I7 2.890(2), I7-I8 2.986(2), N1-Cu1-N10 91.13(12), N4-Cu2-N7 89.95(12).

Im monomeren Komplex sind die Kupferzentren erneut trigonal planar koordiniert. Die Cu-N-Bindungslängen liegen durchschnittlich bei 1.947 Å. Sie sind damit sogar etwas kürzer als im neutralen Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{[81]}$  und zeigen, dass durch die Oxidation keine Schwächung der koordinativen Bindung hervorgerufen wird. Im Gegensatz zu den Neutralkomplexen sind die Metallzentren nicht aus der Ligandenebene herausgeknickt und abgesehen von den Guanidinylfunktionen ist das Dikation vollständig planar. Auch die Cu-I-Bindungen liegen in der zentralen Ringebene und sind mit 2.425 Å nur unwesentlich kürzer

als im Neutralkomplex mit 2.457 Å. Die C=N<sub>lmin</sub>-Bindungslängen sind sowohl durch die Oxidation als auch die Koordination stark verlängert, woraus eine durchschnittliche Länge von 1.382 Å resultiert. Im Gegenzug verkürzen sich die C<sub>ar</sub>N-Bindungen durch den zunehmenden Doppelbindungscharakter auf 1.347 Å. Innerhalb des Naphthalinrings variieren die Bindungslängen im Gegensatz zum neutralen Komplex stark und liegen in einem Bereich von 1.333 bis 1.478 Å. Eine Wechselwirkung der Triiodid-Gegenionen mit dem dikationischen Komplex, wie sie in der Verbindung ttmg(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> vorliegt (siehe Abschnitt 3.2.1), kann hier nicht beobachtet werden. Die Bindungslängen innerhalb der Triiodid-Ionen unterscheiden sich daher nur unwesentlich voneinander.

Die erhaltenen strukturellen Daten sind in Einklang mit den NMR- und ESR-Messungen und bestätigen das Vorliegen der diamagnetischen Struktur [Cu<sup>I</sup>-GFA<sup>2+</sup>-Cu<sup>I</sup>], welche durch die Koordination des Kupfer(I)-Salzes an das oxidierte Ligandensystem gebildet wird. Hinweise auf eine zweite mögliche elektronische Struktur [Cu<sup>II</sup>-GFA<sup>0</sup>-Cu<sup>II</sup>], die durch einen intramolekularen Elektronentransfer vom redoxaktiven Metallzentrum auf das Ligandensystem entstehen könnte und paramagnetisches Verhalten aufweisen sollte, wurden bislang nicht gefunden.



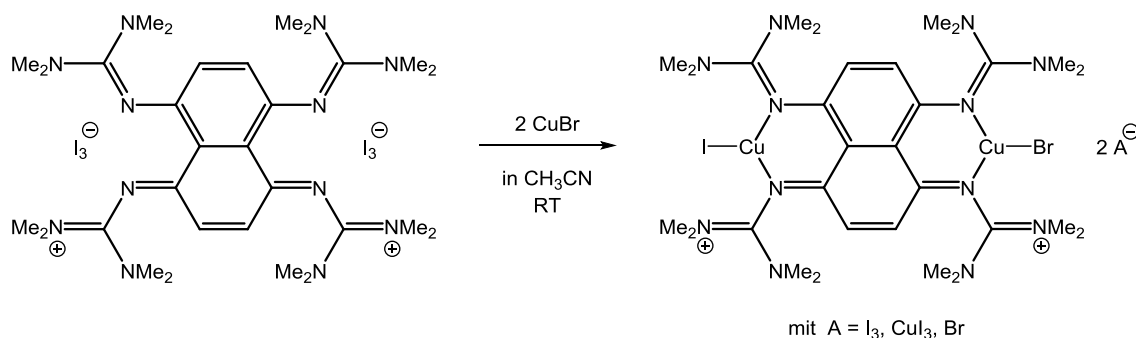
**Abbildung 40:** Cyclovoltammogramm von [ttmg(CuI)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Acetonitril im Vergleich zu nichtkoordiniertem ttmg, gemessen mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich extern auf das Bezugssystem Fc/Fc<sup>+</sup> referenziert, als Leitsalz wurde <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N(PF<sub>6</sub>) verwendet.

Das Cyclovoltammogramm des kationischen Komplexes in Abbildung 40 zeigt zwei starke Oxidationsvorgänge bei  $E_{\text{ox}(1)} = 0.09 \text{ V}$  und  $E_{\text{ox}(2)} = 0.49 \text{ V}$ , wobei beide Redoxprozesse nicht reversibel erscheinen. Sie könnten sowohl durch eine Weiteroxidation des zweifach oxidierten Liganden zu ttmg<sup>4+</sup> als auch durch Oxidation der redoxaktiven Kupferzentren

und nachfolgenden Bindungsbruch stattfinden. Da die Oxidationsvorgänge erst bei sehr hohem Potential auftreten, könnte auch die Oxidation der vorliegenden Triiodid-Ionen ( $E^0 = -0.14 \text{ V}$  für das Redoxpaar  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>[191,192]</sup> für diesen Übergang verantwortlich sein. Bei Spannungsumkehr tritt nur ein Reduktionsvorgang bei  $E_{\text{red}(1)} = -0.63 \text{ V}$  auf, der von einer Zweielektronenübertragung  $\text{ttmgn}^{2+} \rightarrow \text{ttmgn}$  verursacht werden könnte.

Neben der Reaktion mit Kupferiodid wurden Komplexierungsversuche mit weiteren Kupfer(I)-Salzen untersucht. Die Umsetzung mit Kupferbromid erschien dabei ebenfalls vielversprechend zu sein. Dazu wurde das oxidierte System  $\text{ttmgn}(\text{I}_3)_2$  zunächst in einer Acetonitrillösung *in situ* erzeugt und anschließend mit dem Kupfersalz versetzt. Aus der Reaktionslösung konnte die Bildung eines schwarzen Niederschlags beobachtet werden. Dieser wurde durch Filtration abgetrennt und anschließend durch Waschen aufgereinigt.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung in Acetonitril zeigt für die aromatischen Protonen zwei dicht beieinander liegende Singulets bei 6.77 und 6.65 ppm und im aliphatischen Bereich treten zwei Signale bei 3.12 und 3.03 ppm auf, die ebenfalls zum Teil überlagert sind. Im Vergleich zum nichtkomplexierten  $\text{ttmgn}^{2+}$  sind die Signale zu tieferem Feld verschoben, was für eine erfolgreiche Koordination spricht. Die chemischen Verschiebungen stimmen in etwa mit dem analogen Iodido-Komplex (6.73 und 3.03 ppm in Acetonitril) überein. Das Auftreten des zweiten Signalsatzes ist bislang jedoch ungeklärt, da dieser keiner bisher bekannten Spezies zugeordnet werden kann. Aus der massenspektrometrischen Messung mittels  $\text{ESI}^+$  konnten neben Fragmenten des protonierten Ligandensystems auch Komplexfragmente detektiert werden, die auf eine Komplexierung sowohl von Kupferbromid als auch Kupferiodid hindeuten. Da in der Reaktionslösung Triiodid-Gegenionen vorhanden sind, hat vermutlich an den Kupferzentren zum Teil ein Ligandenaustausch der Bromid-Ionen stattgefunden. Dadurch wäre auch das Auftreten eines zweiten Signalsatzes im NMR-Spektrum erklärbar.



**Schema 39:** Die Umsetzung von Kupferbromid mit dem oxidierten Liganden  $\text{ttmgn}(\text{I}_3)_2$  führt wahrscheinlich zur Bildung unsymmetrisch koordinierter Verbindungen der Art  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})(\text{CuI})]^{2+}$ . Als Gegenionen werden Triiodid-, Bromid- und Triiodocuprat-Ionen vermutet.

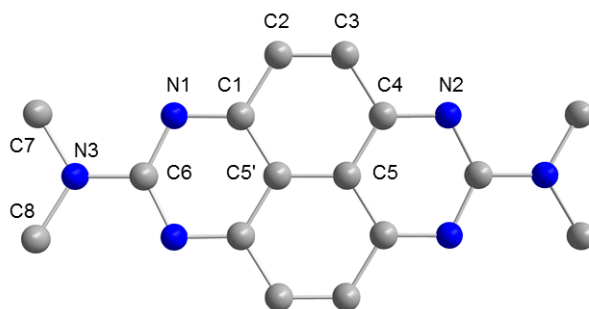
Aus dem Filtrat der Reaktionslösung konnten kleine verwachsene Kristalle erhalten werden, deren Qualität allerdings für eine detaillierte Strukturanalyse nicht ausreichte. Dennoch bestätigt die vorläufige Struktur durch das Vorliegen eines unsymmetrisch von Kupferbromid und Kupferiodid koordinierten oxidierten Ligandensystems den zuvor postulierten Ligandenaustausch (siehe Schema 39). Eine eindeutige Lösung der Struktur ist nicht gelungen, da durch den Coligandenaustausch am Kupferzentrum keine genaue Zuordnung von Bromido- und Iodido-Coliganden sowohl an den Metallzentren als auch den Gegenionen möglich ist.

Es wurden ebenfalls Umsetzungen von  $\text{ttmgn}(\text{I}_3)_2$  mit Kupferchlorid bzw. -cyanid durchgeführt. Allerdings wurden hierbei keinerlei Hinweise auf eine erfolgreiche Koordination gefunden und eine Kristallisation der entsprechenden Komplexe war nicht möglich.

Um weiterhin die Anwesenheit störender Triiodid-Ionen zu umgehen und somit einen Ligandenaustausch an den Metallzentren zu vermeiden, wurde für weitere Komplexierungsversuche das oxidierte System mit  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen verwendet. Wie jedoch bereits zuvor erwähnt konnte, dieses nicht in vollständiger Reinheit erhalten werden, da vor allem in Lösung immer ein beträchtlicher Anteil an protoniertem Liganden gebildet wird. Dennoch wurden Umsetzungen mit Kupfer(I)-Halogeniden durchgeführt. Diese erfolgten analog zu den oben diskutierten Reaktionen mit  $\text{tmgn}(\text{I}_3)_2$ . Die NMR-Daten der erhaltenen Verbindungen deuten durch eine leichte Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zum oxidierten System auf eine erfolgreiche Komplexierung hin. Daneben sind weitere Signale von Zersetzungsprodukten des Komplexes zu erkennen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Im Rahmen dieser Arbeit ist es jedoch nicht gelungen die gewünschten Zielverbindungen sauber von diesen abzutrennen und in reiner Form zu isolieren bzw. vollständig zu charakterisieren.

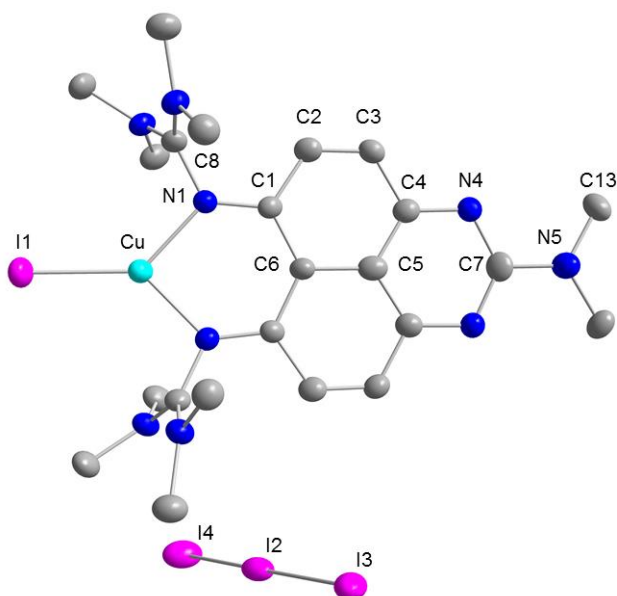
## Tetraazapyrene als Zersetzungsprodukte

Der kationische Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2$  ist im Festkörper sehr stabil, wohingegen in Lösung allmählich eine Zersetzung stattfindet. So konnte nach längerem Stehen in Acetonitril häufig die Bildung roter nadelförmiger Kristalle beobachtet werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur dieses Zersetzungsproduktes aufgeklärt werden. Es handelt sich dabei um 2,7-Bis(dimethylamino)-1,3,6,8-tetraazapyren (siehe Abbildung 41), das vermutlich durch die weitere Oxidation von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  mit Luftsauerstoff und anschließende Cyclisierung unter Harnstoffabspaltung gebildet wird.



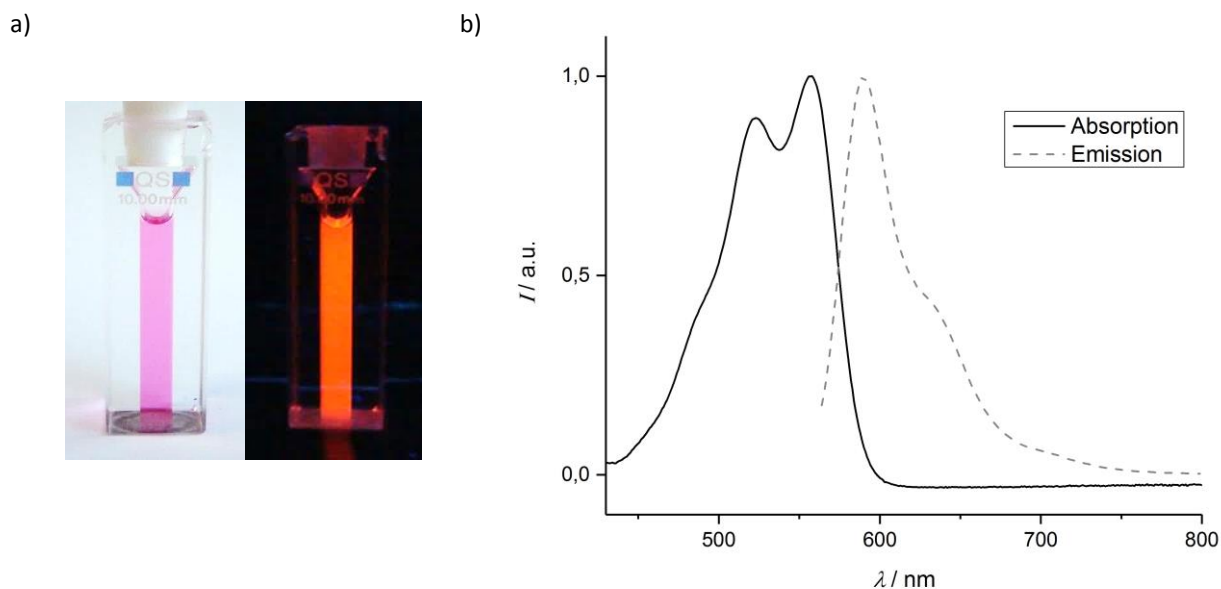
**Abbildung 41:** Molekülstruktur des Zersetzungsprodukts 2,7-Bis(dimethylamino)-1,3,6,8-tetraazapyren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): N1-C1 1.333(1), N1-C6 1.360(1), N2-C4 1.332(1), N2-C6 1.358(1), N3-C6 1.362(1), N3-C7 1.448(1), N3-C8 1.453(1), C1-C2 1.452(1), C1-C5' 1.408(1), C2-C3 1.353(1), C3-C4 1.447(1), C4-C5 1.413(1), C5-C5' 1.405(1).

Bei weiteren Komplexierungsversuchen von Kupfer(I)-Salzen mit dem oxidierten System  $\text{ttmgn}(\text{PF}_6)_2$  konnte in sehr geringen Mengen ein monokationisches guanidiny substituiertes 2-Aminoperimidinderivat (siehe Abbildung 42) in Form brauner nadelförmiger Kristalle isoliert werden, das vermutlich als Zwischenstufe bei der Zersetzungsreaktion zum Tetraazapyren auftritt. Dieses Zwischenprodukt kann auch in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet werden und zeigt für die aromatischen Protonen zwei Dubletts bei 7.89 und 7.14 ppm sowie zwei scharfe Singulets im aliphatischen Bereich bei 3.28 und 3.17 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:4.



**Abbildung 42:** Molekülstruktur des bei der Zersetzung von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  auftretenden Zwischenprodukts. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu-I1 2.415(1), Cu-N1 1.943, N1-C1 1.341(1), N1-C8 1.384(1), N2-C8 1.330(1), N3-C8 1.338(1), N4-C4 1.347(1), N4-C7 1.348(1), N5-C7 1.384(1), N5-C13 1.452(1), C1-C2 1.448(1), C1-C6 1.427(1), C2-C3 1.341(1), C3-C4 1.430(1), C4-C5 1.401(1), C5-C6 1.472(1), I2-I3 2.947(1), I2-I4 2.910(1), N1-Cu-N1 92.67(1).

Da Tetraazapyrene für ihre interessanten optischen Eigenschaften bekannt sind,<sup>[193,194]</sup> wurde nach einer gezielten Syntheseroute der Verbindung ausgehend von ttmg gesucht. In nachfolgenden Experimenten ist es schließlich gelungen das gewünschte Produkt in 15 %iger Ausbeute durch Einleiten von Sauerstoff in eine Mischung des neutralen Naphthalinliganden und Kupfer(I)-Salzen in Acetonitril zu erhalten. Als weitere Nebenprodukte der Cyclisierungsreaktion konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Reaktionskontrolle zum einen Tetramethylharnstoff mit einer chemischen Verschiebung von 2.70 ppm identifiziert werden. Neben den Singulets des gewünschten Produkts bei 8.00 und 3.36 ppm deutet außerdem ein weiterer Signalsatz mit Verschiebungen von 7.88, 6.98, 3.42, 3.35 sowie 3.32 ppm und einem Integralverhältnis von 2:1:6:6:6 auf die Bildung eines zweiten ringsubstituierten Derivats 2,4,7-Tris(dimethylamino)-1,3,6,8-tetraazapyrens hin. Durch säulenchromatographische Aufreinigung ist es gelungen das gewünschte Tetraazapyren vom ringsubstituierten Derivat und weiteren kupferhaltigen Zersetzungsprodukten zu isolieren und anschließend vollständig zu charakterisieren. Wie einige bereits bekannte heterozyklisch annelierte Tetraazapyren-derivate zeigt auch diese Verbindung eine starke Fluoreszenz. In organischen Lösungsmitteln ist sie intensiv pink gefärbt und unter UV-Licht tritt eine starke orangefarbene Emission auf. Fotografien der Lösungen in THF und die zugehörigen Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abbildung 43 gezeigt.

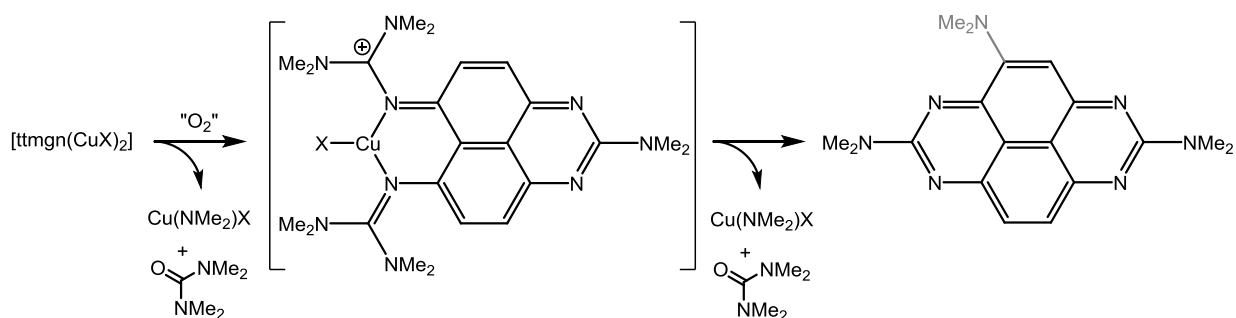


**Abbildung 43:** a) Fotos der Verbindung 2,7-Bis(dimethylamino)-1,3,6,8-tetraazapyren in THF-Lösung bei Tageslicht sowie unter UV-Licht. b) Ausschnitt aus dem Absorptions- sowie Emissionsspektrum in THF-Lösung. Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 540 \text{ nm}$  aufgenommen. Die Intensität der gezeigten Banden wurde jeweils auf 1 normiert.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt in THF-Lösung eine breite Absorptionsbande mit einer gut aufgelösten charakteristischen Schwingungsfeinstruktur bei 558 nm ( $0 \rightarrow 0$ ,  $17921 \text{ cm}^{-1}$ ) und

523 nm ( $0 \rightarrow 1$ ,  $19120 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie einer Schulter bei 487 nm. Daraus ergibt sich im elektronisch angeregten Zustand eine Schwingungprogression von etwa  $1199 \text{ cm}^{-1}$ , die im typischen Bereich für C-C Streckschwingungen aromatischer Verbindungen liegt. Das Maximum der Fluoreszenzbande ( $0 \leftarrow 0$ ) erscheint bei 590 nm und lässt auf eine Stokes-Verschiebung von  $972 \text{ cm}^{-1}$  schließen. Die Lage der Absorptionsbande ist typisch für  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge in polyzyklischen aromatischen Verbindungen.<sup>[195]</sup> Die Quantenausbeute der Verbindung in THF konnte zu  $\varphi = 0.18$  bestimmt werden.

Der Mechanismus der Zersetzungsreaktion zum Tetraazapyren konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Da die Cyclisierung durch die Sauerstoffeinleitung beschleunigt wird, ist ein erster Schritt der Reaktion möglicherweise die Addition von Disauerstoff unter Ausbildung von Kupfer(II)-Komplexen der Form  $[\text{ttmgn}(\text{CuX}(\text{O}_2))_2]^{2+}$ . Im zweiten Schritt könnte ein nukleophiler Angriff des koordinativ gebundenen Sauerstoffs an das partiell positiv geladene Guanidinylkohlenstoffatom erfolgen. Anschließend könnte der Ringschluss unter Abspaltung von Tetramethylharnstoff und einer Amino-Kupferspezies stattfinden. Bisher wurden allerdings keine direkten experimentellen Hinweise auf die Koordination von Sauerstoff an das Kupferzentrum gefunden. Derartige redoxaktive  $\text{O}_2$ -Komplexe wären von großem Interesse in katalytischen Oxidationsprozessen. So stellen beispielweise Kupfer-Sauerstoff-Komplexe der redoxaktiven *o*-Dioxolen-Liganden Schlüsselverbindungen für die Oxidation von Aminen zu Aldehyden dar. In ihrem strukturellen und elektronischen Verhalten sind solche Komplexe vergleichbar mit den in der Natur vorliegenden redoxaktiven Zentren der Aminooxidase.<sup>[196]</sup>



**Schema 40:** Formaler Reaktionsverlauf der langsamen Zersetzung zweikerniger Cu(I)-ttmgn-Komplexe zu Dimethylamino-substituierten Tetraazapyrenenderivaten unter Abspaltung von Tetramethylharnstoff in Anwesenheit von Sauerstoff. Als Zwischenprodukt konnte der einkernige Komplex eines monokationischen guanidiny substituierten 2-Aminoperimidinderivats gefunden werden.



## Versuche zur oxidativen Addition an Kupfer(I)-Komplexe

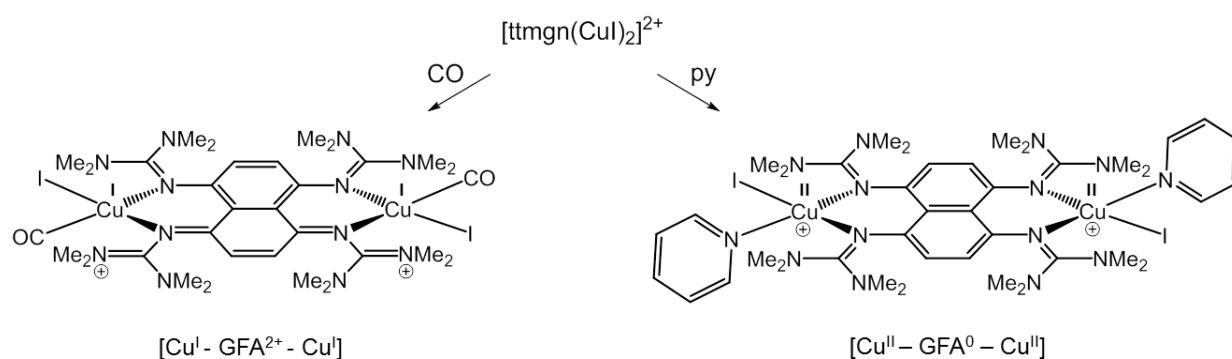
Durch die Kombination redoxaktiver Metallzentren mit einem redoxaktiven GFA-Liganden werden elektronenreiche Systeme erhalten, welche im Zuge einer oxidativen Addition die benötigten Elektronen sowohl vom Liganden als auch vom Metallzentrum bereitstellen können. Daraus können unterschiedliche elektronische Strukturen resultieren wodurch Systeme dieser Art ein großes Potential in katalytischen Anwendungen besitzen.

Die offene trigonal planare Struktur an den Kupfer(I)-Zentren der neu synthetisierten Komplexe  $[\text{ttmgn}(\text{CuX})_2]$  sowie  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  ermöglicht die Koordination weiterer Liganden z.B. im Zuge einer oxidativen Addition. Bei der Oxidation durch Liganden, welche bevorzugt an Kupfer(I)-Zentren binden, würde die Elektronenübertragung auf das Substrat vom Liganden erfolgen und ein Komplex mit der Elektronenverteilung  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  entstehen. Bei der Addition von Liganden die dagegen Kupfer(II) stabilisieren, sollte eine Änderung der elektronischen Struktur zu  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  stattfinden. In diesem Fall werden die für die oxidative Addition erforderlichen Elektronen vom Metallzentrum geliefert.

### Quantenchemische Untersuchungen

Die Möglichkeit einer Ligandenaddition an solche Systeme wurde zunächst in Zusammenarbeit mit Dr. Olaf Hübner durch quantenchemische Untersuchungen am Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  betrachtet. Die Untersuchungen wurden sowohl mit dem B3LYP-Hybridfunktional als auch dem reinen GGA-Funktional BP jeweils in Kombination mit einem def2-SV(P)-Basissatz durchgeführt. Unter Verwendung von B3LYP/SV(P) wird als Grundzustand der geschlossenschalige Singulett-Zustand erhalten, der im Vergleich zum Triplett-Zustand um etwa 15 kJ/mol (0.158 eV) bevorzugt ist. Mittels BP/SV(P) konnte eine ähnlich geringe Energiedifferenz von 12 kJ/mol (0.128 eV) gefunden werden. Aufgrund dieser geringen Energiedifferenz besteht die Möglichkeit, dass der energetisch höher liegende Triplett-Zustand zum Teil populiert ist. In den bisher durchgeführten Experimenten an  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  konnten jedoch keine Anzeichen für das Vorliegen beider elektronischer Zustände gefunden werden. Ein Übergang zwischen den Zuständen würde mit einer Änderung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Verbindung einhergehen. Unter den Standardbedingungen liegt demnach der kationische Komplex ausschließlich im geschlossenschaligen Singulett-Zustand mit der dazugehörigen elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]^{2+}$  vor. Aus den Experimenten kann auf eine hohe thermische Energiebarriere zwischen beiden möglichen Strukturen geschlossen werden.

Weiterhin wurde die Addition neutraler Coliganden an das System  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  untersucht, wobei exemplarisch Pyridin und CO als Liganden ausgewählt wurden. Für die Addition zweier Pyridinliganden in *trans*-Stellung wird auf B3LYP/SV(P)-Niveau ein Energiegewinn von 117 kJ/mol erhalten. Mit der Addition von CO geht ein geringerer Energiegewinn von lediglich 46 kJ/mol einher und es kommt zu einer Vergrößerung der Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und dem angeregten Triplett-Zustand auf 39 kJ/mol (0.405 eV) bzw. 24 kJ/mol (0.247 eV) für BP86/SV(P). Somit findet offenbar durch den CO-Coliganden eine bessere Stabilisierung des Kupfer(I)-Zentrums und der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]^{2+}$  statt. Im Gegensatz dazu wird die energetische Lage der Zustände durch die Addition von Pyridin umgekehrt. DFT-Untersuchungen auf B3LYP/SV(P)-Niveau zeigen, dass nach der Addition der Triplett-Zustand um etwa 5 kJ/mol gegenüber dem Singulett-Zustand bevorzugt ist und somit durch Pyridin theoretisch ein Übergang in die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]^{2+}$  erfolgen kann (siehe Schema 41). Bei Verwendung von BP86/SV(P) bleibt jedoch weiterhin der Singulett-Zustand um 12 kJ/mol energetisch bevorzugt.

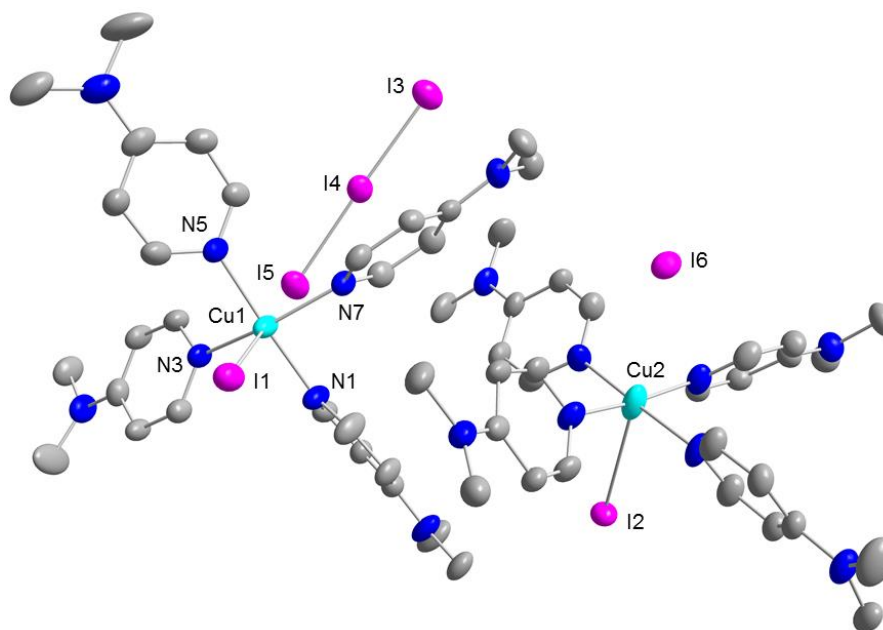


**Schema 41:** Mögliche elektronische Strukturen bei der Addition neutraler Coliganden an den dikationischen Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$ . Nach den quantenchemischen Untersuchungen sind beide Additionsprodukte energetisch gegenüber den Edukten begünstigt.

Aus den erhaltenen Ergebnissen wird der maßgebliche Einfluss der Coliganden auf die elektronische Struktur der resultierenden Verbindung deutlich. An den Komplexen  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuX})_2]$  (mit X = Cl, Br, I) wurden einige Versuche zur Addition von neutralen Liganden bzw. zur oxidativen Addition einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate, unter anderem Peroxide, Disulfide, Diselenide oder hypervalente Iodverbindungen, durchgeführt. Wie aus den quantenchemischen Untersuchungen hervorgeht, ist Pyridin als Ligand von besonderem Interesse, da aufgrund des geringen Energieunterschieds von Singulett- zu Triplett-Zustand ein Übergang zwischen den elektronischen Strukturen  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]^{2+}$  und  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]^{2+}$  stattfinden sollte. Die Umsetzung des Komplexes in Pyridin-Lösung bei Temperaturen bis 75 °C blieb jedoch ohne Erfolg. Sowohl in NMR- als auch UV/Vis-Messungen konnte keine Reaktion beobachtet werden. Diese Ergebnisse

deuten auf das Vorliegen einer hohen Energiebarriere für die Addition eines weiteren Liganden hin, die auf die notwendigen Änderungen der Struktur sowie der Elektronenverteilung des Komplexes zurückgeführt werden kann.

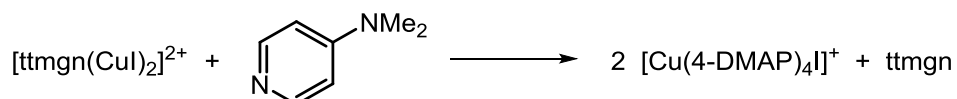
Durch unterschiedliche Substituenten am Pyridingerüst wurde schließlich die Elektronendonorstärke des Coliganden variiert. Bei Verwendung der im Vergleich zu Pyridin stärkeren Base *p*-Bis(dimethylamino)pyridin (4-DMAP) konnte schon bei Raumtemperatur eine Umsetzung beobachtet werden. Allerdings wurde hierbei ein Produktgemisch erhalten. Neben einem orangefarbenen Pulver konnten aus der Reaktionslösung schwarze nadelförmige Kristalle isoliert werden, die allerdings nicht dem gewünschten Produkt entsprechen. Vielmehr handelt es sich dabei um den vierfach pyridinkoordinierten Komplex  $[\text{Cu}(4\text{-DMAP})_2\text{I}]^+$  mit Iodid bzw. Triiodid-Gegenionen. Ein Ausschnitt der mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Kristallstruktur ist in Abbildung 44 dargestellt.



**Abbildung 44:** Kristallstruktur eines Reaktionsprodukts der Umsetzung von  $[\text{ttmg}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2$  mit 4-DMAP. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kokristallisierte Dichlormethanmoleküle und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1-I1 2.929(2), Cu1-I5 4.411(2), Cu1-N1 2.021(6), Cu1-N3 2.029(5), Cu1-N5 2.026(5), Cu1-N7 2.015(6), Cu2-I2 3.205(2), Cu2-I6 3.583(2), I3-I4 2.898(2), I4-I5 2.924(2), N1-Cu1-N3 91.30(20), N1-Cu1-N7 87.16(18), N3-Cu1-N5 88.27(19), N5-Cu1-N7 91.42(17).

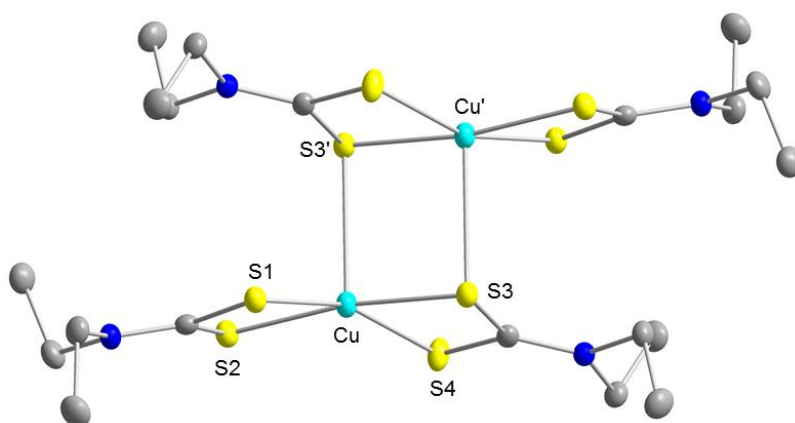
Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Addition des elektronenreichen Pyridinderivats an das Kupfer-Zentrum des Komplexes möglich ist und dadurch die Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II) herbeigeführt werden kann. Durch den Elektronentransfer vom Metallzentrum auf das oxidierte Ligandensystem findet im Gegenzug die Reduktion des Brückenliganden statt. Die koordinative Bindung der 4-DMAP-Coliganden an die Kupfer(II)-Zentren ist allerdings so

stark, dass es zur Dekomplexierung des GFA-Ligand kommt und dieser bei der Addition vollständig ersetzt wird. Die Bildung mehrerer reduzierter ttmgn-Spezies im Verlauf der Addition konnte anhand von  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen des organgefarbenen Rückstands bestätigt werden.



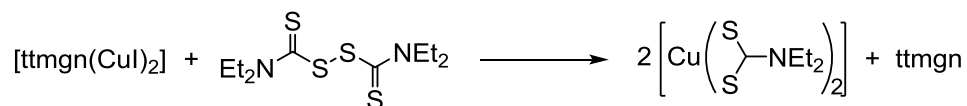
**Schema 42:** Durch die Addition elektronenreicher Pyridinliganden wird unter anschließendem Bruch der koordinativen Bindung ein Elektronentransfer vom Metall auf das oxidierte Ligandensystem induziert.

In Folgeversuchen wurde die oxidative Addition an den Neutralkomplexen  $[\text{ttmgn}(\text{CuX})_2]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) untersucht. Dabei fungiert das Oxidationsmittel zusätzlich als Ligand und im Zuge der Oxidation kann an den Metallzentren eine weitere Koordination stattfinden. Zur oxidativen Addition wurde unter anderem Tetraethylthiuramdisulfid (Disulfiram) verwendet. Dieses ist aufgrund der schwachen S-S-Bindung und der durch die Reduktion entstehenden stabilen Diethyldithiocarbamat-Anionen leicht reduzierbar. Zudem stellt das entstehende Anion nach dem HSAB-Prinzip eine weiche Base dar, daher sollte bei der Addition das Kupfer(I)-Zentrum stabilisiert werden und die Oxidation bevorzugt am Ligandensystem stattfinden. Die Umsetzung des neutralen Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  erfolgte mit einem leichten Überschuss des Oxidationsmittels in Dichlormethanolösung. Durch Kristallisation konnte neben dem neutralen Liganden ein zweikerniger Kupfer(II)-Komplex mit chelatisierenden Diethyldithiocarbamat-Liganden isoliert werden (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Produkts der oxidativen Addition von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]$  mit Disulfiram. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu-S1 2.311(2), Cu-S2 2.324(1), Cu-S3 2.337(1), Cu-S3' 2.766(1), Cu-S4 2.309(2), S1-Cu-S2 77.15(2), S1-Cu-S3 101.50(3), S2-Cu-S4 101.73(3), S3-Cu-S4 76.69(2).

Die Oxidation erfolgt demnach entgegen den Erwartungen an den Kupfer(I)-Zentren. Aufgrund der starken koordinativen Bindung durch die chelatisierenden Diethyldithiocarbamat-Liganden findet erneut eine Verdrängung des neutralen GFA-Liganden statt (siehe Schema 43).



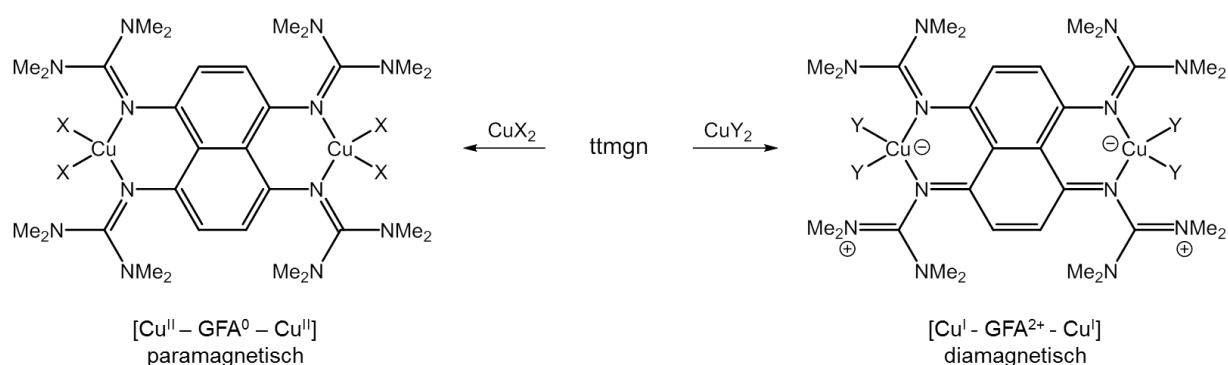
**Schema 43:** Oxidative Addition von Disulfiram an das Kupfer(I)-Zentrum unter Bruch der koordinativen Bindung.

Auch wenn es bisher nicht gelungen ist die Coliganden unter Erhaltung der koordinativen Bindung zum Brückenliganden an das trigonal planare Kupferzentrum zu addieren, zeigen die Ergebnisse dennoch, dass eine Elektronenübertragung auf das Substrat sowohl vom Kupferzentrum als auch vom Liganden möglich ist. So wird bei der Umsetzung von  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  mit elektronenreichen Pyridinliganden im Zuge der Addition ein intramolekularer Elektronentransfer vom Kupfer auf das Ligandensystem beobachtet, der allerdings von einer Dekomplexierung begleitet wurde.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit war es möglich durch den Austausch des GFA-Liganden einen geeigneten Komplex zu synthetisieren, an dem schließlich die Addition weiterer Coliganden realisiert werden konnte (siehe Kapitel 3.5).

### 3.4 Einfluss der Coliganden auf die elektronische Struktur zweikerniger Kupferkomplexe

In valenztautomeren Kupferkomplexen mit redoxaktiven Liganden kann die elektronische Struktur durch die Wahl geeigneter Coliganden am Metallzentrum gesteuert werden.<sup>[147,148]</sup> Da es sich bei ttmgn um einen redoxaktiven Liganden handelt, der, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt werden konnte, die Fähigkeit besitzt im zweifach oxidierten Zustand an Kupferzentren zu koordinieren, könnte dieser ebenfalls als Elektronenreservoir für valenztautomere Systeme geeignet sein. Der Einfluss den die Hilfsliganden am Metallzentrum auf die elektronische Struktur zweikerniger Kupfer-ttmgn-Komplexe ausüben, wird im folgenden Abschnitt anhand der Komplexbildung mit unterschiedlichen Kupfer(II)-Salzen untersucht. Es werden Komplexe der allgemeinen Formel  $[\text{ttmgn}(\text{CuX}_2)_2]$  dargestellt. Je nach Art der Coliganden sind auch hier verschiedene elektronische Strukturen möglich, in denen das Ligandensystem entweder in neutraler oder zweifach oxidierten Form vorliegt (siehe Schema 44).

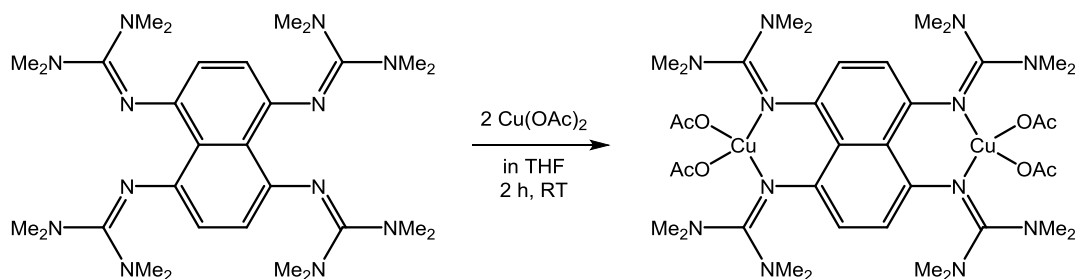


**Schema 44:** Mögliche Ladungsverteilung in zweikernigen Komplexen des redoxaktiven Liganden ttmgn mit Kupfer(II)-Salzen. Die Coliganden (X, Y) bestimmen die resultierende elektronische Struktur des Komplexes.

Nach dem HSAB-Prinzip stabilisieren relativ weiche  $\sigma$ -Donor-Liganden vorwiegend die Kupfer(I)-Zentren. Daher sollte durch Komplexbildung von Kupfer(II)-bromid eine Oxidation des Brückenliganden unter gleichzeitiger Reduktion des Metallzentrums stattfinden und daraus die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  resultieren. Im Gegensatz dazu binden härtere Coliganden (wie z.B. Acetato) bevorzugt an das Kupfer(II)-Zentrum wodurch die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  resultiert. Die unterschiedlichen elektronischen Strukturen führen zu signifikanten Unterschieden in den strukturellen, magnetischen und optischen Eigenschaften der Komplexverbindungen.

### 3.4.1 Komplexierung von ttmgn mit Kupfer(II)-acetat

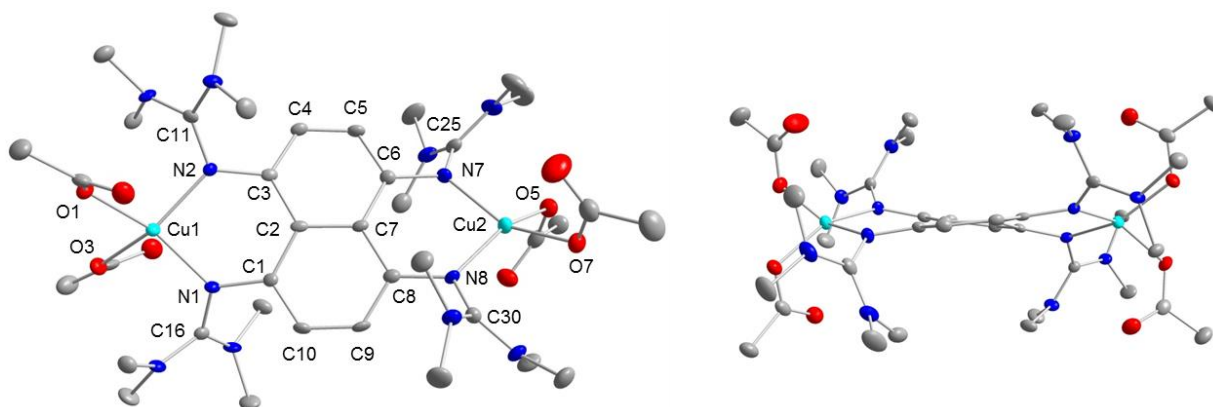
Zur Darstellung des Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  wurde der Ligand mit Kupfer(II)-acetat in THF bei Raumtemperatur gerührt (siehe Schema 45). Das Kupfersalz wurde dabei in leichtem Unterschuss (1.95 Äq) zugegeben, da es eine ähnliche Löslichkeit wie das Produkt besitzt und bei nicht vollständiger Umsetzung daher nur schwer abgetrennt werden kann. Im Gegensatz dazu kann nicht vollständig umgesetzter Ligand mit unpolaren Lösungsmitteln leicht herausgewaschen werden.



**Schema 45:** Umsetzung des Liganden mit Kupfer(II)-acetat zur Synthese der paramagnetischen Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ . Die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  wird durch die harten Acetato-Coliganden stabilisiert.

Die Reaktionslösung weist eine dunkelgrüne Färbung auf, was auf die Anwesenheit von oxidiertem Liganden hindeutet. Schon nach etwa 30 min kann jedoch aus dieser Lösung die Bildung eines feinen hellgrünen Niederschlags beobachtet werden. Dieser wurde anschließend durch Filtration abgetrennt und aufgearbeitet. Durch Lagern bei 4 °C war es gelungen aus einer Acetonitril-Lösung hellgrüne nadelförmige Kristalle zu züchten, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltene Kristallstruktur der Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2] \cdot 4\text{MeCN}$  sowie ausgewählte Bindungsparameter sind in Abbildung 46 dargestellt. Anhand der Kristallstruktur ist ersichtlich, dass der gebildete zweikernige Komplex wie erwartet aufgrund der harten Acetato-Coliganden mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  vorliegt. Die Bindungslängen innerhalb des Ligandensystems sind in Einklang mit dem Vorliegen einer neutralen GFA-Einheit. Die durchschnittliche Bindungslänge liegt für die  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$ -Bindung bei 1.415 Å, was in Einklang mit dem Wert für den neutralen Liganden (1.411 Å) ist.<sup>[73]</sup> Für die Imin  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen beträgt die durchschnittliche Bindungslänge 1.349 Å. Sie ist im Vergleich zum freien Liganden (1.281 Å) etwas aufgeweitet, was auf die Koordination an das Kupferzentrum und die damit einhergehende  $\pi$ -Delokalisation in den Guanidinyllgruppen zurückzuführen ist. Innerhalb des aromatischen  $\text{C}_{10}$ -Rings liegen die Bindungslängen zwischen 1.378 Å und 1.447 Å. Durch die Koordination kommt es zudem zu einer leichten Verdrillung des Naphthalinrings. Da die Kupferzentren innerhalb der Ligandenebene liegen, ist diese aufgrund der auftretenden Spannung nicht mehr vollständig planar, sondern beide  $\text{C}_6$ -Ringe sind leicht gegeneinander

verdreht. Obwohl für ein vierfach koordiniertes Kupfer(II)-Atom eine annähernd quadratisch-planare Geometrie zu erwarten ist, liegt in diesem Fall die Koordinationsgeometrie an den Metallzentren zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar. Die Diederwinkel unterscheiden sich leicht voneinander und betragen für Cu1  $\sphericalangle$  (Cu1O<sub>2</sub>/Cu1N<sub>2</sub>) 45.1° bzw. für Cu2  $\sphericalangle$  (Cu2O<sub>2</sub>/Cu2N<sub>2</sub>) 41.3°. Vermutlich ist durch den sterischen Anspruch der Guanidinylliganden und die Spannung im aromatischen Ring die bevorzugte quadratisch-planare Koordination nicht möglich. Zudem kann eine Verzerrung von der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie durch bindende  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem SOMO des Metallzentrums und besetzten  $\pi$ -Orbitalen des Ligandensystems zustande kommen. Bei einer planaren Anordnung sind diese nicht möglich. Der Abstand zu den nicht direkt koordinierten Acetato-Sauerstoffatomen liegt bei 2.932 Å, was in etwa dem Kupfer-Sauerstoff Van-der-Waals-Radius entspricht<sup>[197]</sup> und nur eine sehr schwache zusätzliche koordinative Wechselwirkung vermuten lässt.



**Abbildung 46:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [ttmgn(Cu(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. a) Ansicht senkrecht zur Molekülebene; b) Ansicht entlang der Naphthalinebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1-O1 1.966(1), Cu1-O2 2.975(1), Cu1-O3 1.956(2), Cu1-O4 3.007(1), Cu2-O5 1.956(1), Cu2-O6 2.932(1), Cu2-O7 1.969(1), Cu2-O8 2.813(1), Cu1-N1 1.961(1), Cu1-N2 1.948(1), Cu2-N7 1.957(1), Cu2-N8 1.959(1), N1-C1 1.416(1), N2-C3 1.421(1), N7-C6 1.412(1), N8-C8 1.411(1), C1-C2 1.428(1), C1-C10 1.378(1), C2-C3 1.438(1), C2-C7 1.447(1), C3-C4 1.382(1), C4-C5 1.388(1), N1-Cu1-N2 91.06(1), O1-Cu1-O3 85.29(1), N7-Cu2-N8 91.95(2), O5-Cu2-O7 90.48(1).

Sowohl NMR- als auch IR-spektroskopische Messungen deuten ebenfalls auf die Bildung des paramagnetischen Komplexes [Cu<sup>II</sup>-ttmgn<sup>0</sup>-Cu<sup>II</sup>] hin. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gemessen. Jedoch konnte in keinem Fall eine Signatur für die aromatischen bzw. Methylprotonen gefunden werden, was auf die Anwesenheit einer paramagnetischen Verbindung zurückzuführen ist. Auch durch Erhöhen der Lösungsmittelpolarität, beim Wechsel von unpolarem Dichlormethan ( $\epsilon = 8.93$ ) zu dem stärker polaren Acetonitril ( $\epsilon = 37.5$ ), können keine Signale und somit kein Übergang von der



paramagnetischen in eine diamagnetische Struktur beobachtet werden. Temperaturänderungen zeigen ebenfalls keinen Einfluss auf die elektronische Struktur.

Im IR-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  sind im Bereich von  $1606$  bis  $1560 \text{ cm}^{-1}$  mehrere starke Schwingungsbanden zu erkennen, die charakteristisch für die C=N- und C=C-Streckschwingungen der GFA sind. Die Lage der Banden ist annähernd identisch zum neutralen Liganden  $\text{ttmgn}$ , in welchem die C=N-Valenzschwingungen bei Wellenzahlen von  $1612$  und  $1560 \text{ cm}^{-1}$  auftreten.<sup>[73]</sup> Im Falle einer Oxidation sind diese Banden aufgrund der Verringerung der Elektronendichte und der damit verbundenen Schwächung der Doppelbindungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (siehe Kapitel 3.2.1).

Die magnetischen Messungen am zweikernigen Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  wurden mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers (*engl. superconducting quantum interference device*) durchgeführt. Beim Vorliegen mehrerer magnetisch aktiver Zentren kann es zu Austauschwechselwirkungen zwischen diesen Zentren kommen und das magnetische Verhalten erfährt eine Änderung im Vergleich zum molekularen Komplex mit einem isolierten magnetischen Zentrum. Im vorliegenden Kupfer(II)-Komplex mit zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Zentren können sich die Spins aufgrund der Austauschwechselwirkung entweder antiparallel ( $S = 0$ , ferromagnetische Kopplung) oder parallel ( $S = 1$ , antiferromagnetische Kopplung) ausrichten. Beide Zustände unterscheiden sich in ihrer Energie und die Energiedifferenz zwischen diesen wird durch den isotropen Wechselwirkungsparameter  $J$  beschrieben. Findet eine ferromagnetische Kopplung mit  $S = 0$  statt ist  $J > 0$  während bei einer antiferromagnetischen Kopplung mit  $S = 1$  die Kopplungskonstante  $J < 0$  ist.<sup>[198]</sup>

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  wird durch das Curie-Gesetz beschrieben, wobei  $C$  die Curie-Konstante darstellt.

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

Bei der Auftragung von  $\chi^{-1}$  gegen  $T$  ergibt sich daraus eine Gerade durch den Ursprung. Da allerdings nur wenige Substanzen bekannt sind, die ein ideales Verhalten zeigen, wurde zusätzlich ein Korrekturterm eingeführt, wodurch das Curie-Weiss Gesetz resultiert. Durch dieses können zusätzliche kooperative Effekte die unterhalb einer bestimmten Temperatur auftreten ebenfalls berücksichtigt werden.

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta_w} + TIP$$

$\theta_w$  steht dabei für die Weiss-Konstante und  $TIP$  (*temperature independent paramagnetismus*) gibt den Anteil des temperaturunabhängigen Paramagnetismus an. Bei der

Auftragung von  $\chi^{-1}$  gegen die Temperatur  $T$  ergibt sich schließlich eine Gerade aus deren Schnittpunkt mit der Abszisse durch Extrapolation die Weiss-Konstante  $\theta_w$  bestimmt werden kann. Bei einer Konstanten  $\theta_w > 0$  liegt eine ferromagnetische Kopplung vor, ist  $\theta_w < 0$  zeigt die Substanz antiferromagnetisches Verhalten.

Die Austauschwechselwirkung der magnetischen Kupfer(II)-Zentren wurde bereits in anderen dinuklearen Kupferkomplexen mit verbrückenden GFA-Liganden wie z.B.  $[\text{ttmgb}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  und  $[\text{ttmgb}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)_2]^{2+}$  untersucht.<sup>[19,83]</sup> Hier tritt ebenfalls ein kooperatives Verhalten auf und die Verbindungen zeigen, wie die meisten untersuchten zweikernigen Kupfer(II)-Komplexe, eine schwache antiferromagnetische Kopplung.<sup>[199,200]</sup> Im vorliegenden Komplex ist der Abstand zwischen den magnetisch aktiven Kupferzentren mit 8.34 Å relativ lang, daher werden auch hier nur schwache antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen erwartet. In Abbildung 47 ist die aus der SQUID-Messung erhaltene Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur graphisch dargestellt. Die erhaltenen Werte der molaren Suszeptibilität  $\chi_m$  wurden mit Hilfe der Pascal-Konstanten um den diamagnetischen Beitrag korrigiert.<sup>[201–204]</sup> Bei Raumtemperatur kann für das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  ein Wert von  $3.05\mu_B$  erhalten werden.

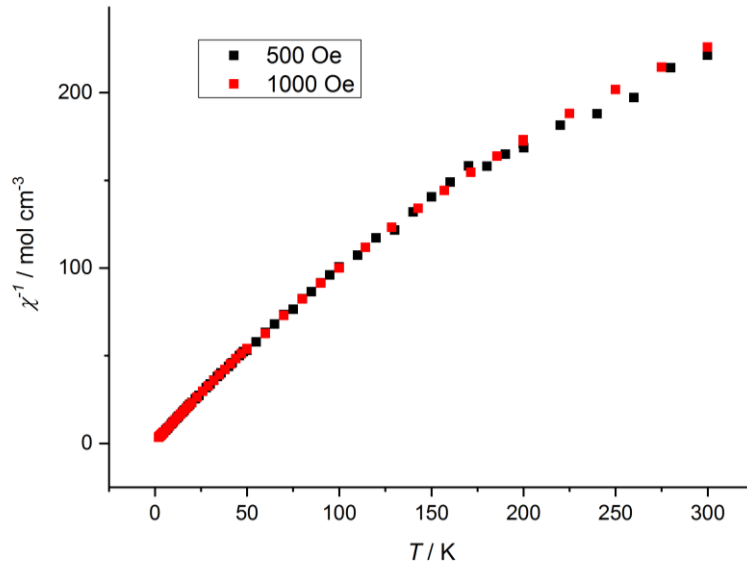
$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N_A\mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi_m T} = 2.828 \cdot \sqrt{\chi_m T}$$

Die Auftragung von  $\chi^{-1}$  gegen  $T$  zeigt neben einer leichten Abweichung vom Curie-Verhalten bei höheren Temperaturen keine weiteren nennenswerten Merkmale. Im Idealverhalten wird bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen  $T$  bei höheren Temperaturen ein konstanter Wert erwartet. Die Abweichungen vom Idealverhalten werden durch den temperaturunabhängigen Paramagnetismus verursacht.

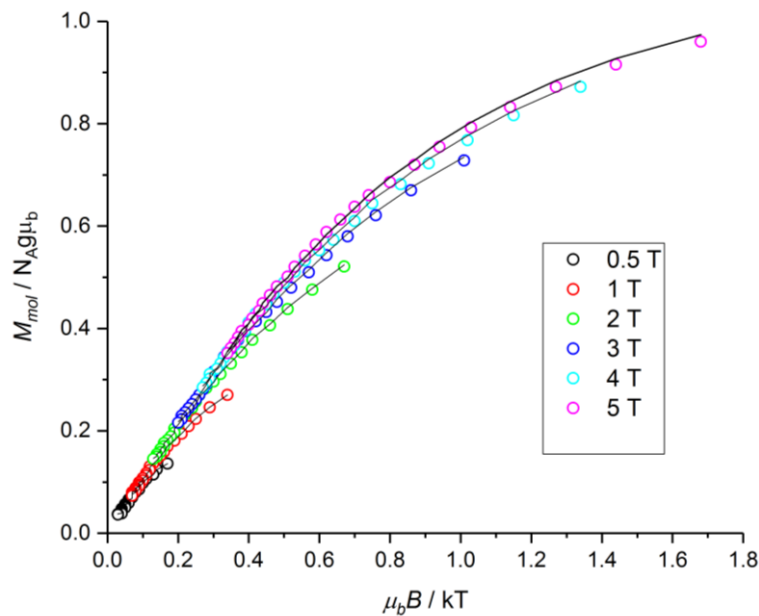
Um die Stärke der Austauschkopplung abschätzen zu können, wurde die Magnetisierung der Substanz bei unterschiedlichen Feldstärken und Temperaturen gemessen. Die Simulation der Kurven erfolgt mit Hilfe des Programms JulX<sup>[205]</sup> unter Verwendung des folgenden Spin-Hamilton-Operators.

$$\hat{H} = g\beta\hat{S} \cdot \vec{B} + D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) + \frac{E}{D}(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right)$$

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung sowie die simulierten Fit-Kurven sind in Abbildung 48 dargestellt. Aus den angepassten Kurven können schließlich der  $g$ -Wert, der Nullfeldaufspaltungparameter  $D$ , das  $E/D$ -Verhältnis mit dem rhombischen Nullfeldaufspaltungparameter  $E$  sowie die Kopplungskonstante  $J$  bestimmt werden.



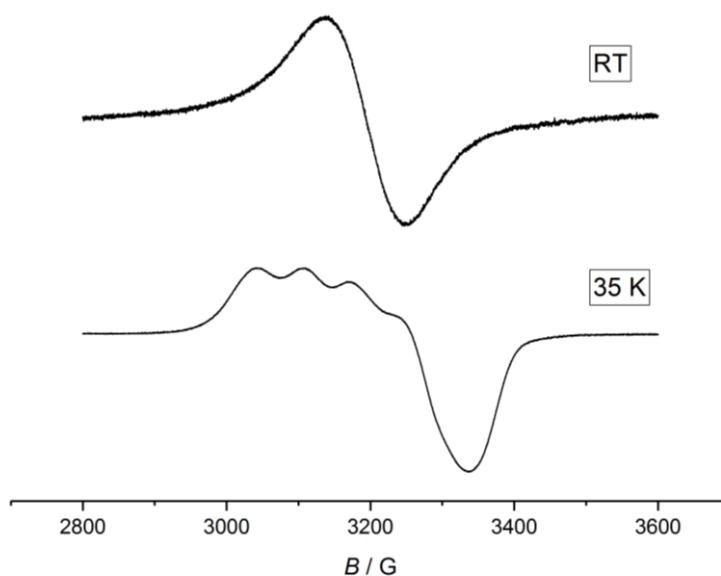
**Abbildung 47:** Curie-Weiss-Plot von  $\chi^{-1}$  gegen T in einem Temperaturbereich von 2 bis 300K.



**Abbildung 48:** Temperaturabhängigkeit der molekularen Magnetisierung von  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  und der mittels JulX bestimmten Näherungskurven bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K.

Unter der Annahme, dass  $g$  für beide ungepaarten Elektronen den gleichen Wert besitzt, wird aus den simulierten Kurven ein  $g_e$ -Wert von 2.157 erhalten. Dieser ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Vorliegen ungepaarter kupferzentrierter Elektronen. Die Kopplungskonstante  $J$  ist sehr klein und zeigt mit  $J = -0.678 \text{ cm}^{-1}$ , wie erwartet, nur eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Zentren an. Für die Nullfeldaufspaltungsparameter wurden aus den Näherungen Werte von  $D = 35.545 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $E/D = 0.814$  erhalten und die Weiss-Konstante konnte zu  $\theta_w = -0.046 \text{ K}$  bestimmt werden.

Die Anwesenheit von paramagnetischem Kupfer(II)-Zentren im Komplex [ttmgn(Cu(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] wurde zudem mittels ESR-Spektroskopie genauer untersucht. Abbildung 49 zeigt die ESR-Spektren der Verbindung in Dichlormethan-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. Sie bestätigen ebenfalls das Vorliegen ungepaarter kupferzentrierter Elektronen. Bei Raumtemperatur ist nur ein breites Signal zu erkennen. Durch graphische Auswertung kann daraus ein  $g$ -Wert von etwa 2.16 bestimmt werden. Dieser ist für Kupfer(II)-Komplexe charakteristisch und zudem in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der SQUID-Messung erhaltenen Wert von 2.157. In gefrorener Lösung bei 35 K zeigt das Spektrum eine Anisotropie. Eine Hyperfeinstruktur, welche auf die Lokalisation der Spindichte auf den Kupferzentren hindeutet, ist deutlich zu erkennen. Aus dem Spektrum können die  $g$ -Werte  $g_1 = 2.17$  und  $g_2 = 2.10$  zusammen mit einer Hyperfeinkopplungskonstanten  $A = 66$  G erhalten werden. Diese ist für das Vorliegen eines tetragonalen Kupfer(II)-Komplexes jedoch sehr gering. Für solche Komplexe werden typischerweise Hyperfeinkopplungskonstanten im Bereich von etwa 150 G erwartet. Die geringe Kopplungskonstante kann durch eine starke Delokalisation der Spindichte vom Metallzentrum auf das redoxaktive Ligandensystem verursacht werden. Zwischen dem einfach besetzten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupfer(II)-Zentrums und den besetzten  $\pi$ -Orbitalen des koordinierenden GFA-Liganden können kovalente  $\pi$ -Wechselwirkungen vorliegen.



**Abbildung 49:** ESR-Spektren von [ttmgn(Cu(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in Dichlormethan bei Raumtemperatur und in gefrorener Lösung bei 35 K.

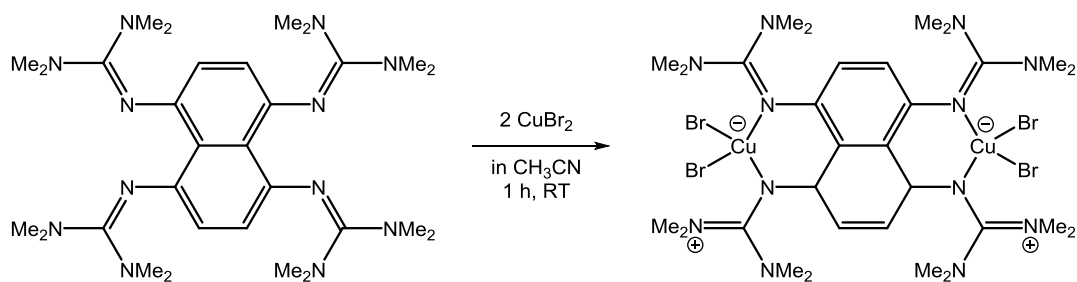
Im Falle einer quadratisch-planaren Anordnung am Kupferzentrum ist allerdings keine Überlappung zwischen dem entsprechenden d-Orbital des Metallzentrums und den dazu senkrecht stehenden Ligandenorbitalen möglich. Die starke Verzerrung der für die Kupfer(II)-Zentren erwarteten quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie ist demnach zum Teil auf

diese Wechselwirkungen zurückzuführen.<sup>[63]</sup> Abgesehen von der geringen Hyperfeinkopplung unterscheidet sich die Form des Spektrums kaum von dem einkerniger Kupfer(II)-Komplexe. In Übereinstimmung mit den magnetischen Messungen findet nur ein schwacher magnetischer Austausch zwischen beiden Kupferzentren statt.

Die Lösungen des Komplexes in Acetonitril und Dichlormethan sind hellgrün gefärbt. Daher wurden die optischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das UV/Vis-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  in Acetonitril ist in Abbildung 51 dargestellt. Es zeigt eine starke Absorptionsbande bei 249 nm welche durch  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des aromatischen Ligandensystems hervorgerufen wird. Zusätzlich liegt eine intensive Absorption im längerwelligen Bereich bei 421 nm vor. Im Vergleich zum freien Liganden (240 nm und 394 nm) sind diese Banden etwas rotverschoben, was auf die Koordination an das Metallzentrum zurückzuführen ist. Eine weitere Bande mit sehr geringer Extinktion ist bei 614 nm zu erkennen. Diese ist häufig in Kupfer(II)-Komplexen zu erkennen und kommt durch d-d-Übergänge in das halb besetzte  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital der Kupfer(II)-Zentren zustande. Dieser Übergang ist symmetrieverboten und daher nur von geringer Intensität ( $\epsilon = 1549 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Aufgrund der vorhandenen  $\pi$ -Wechselwirkungen könnten auch Ligand-Metall-Charge-Transfer Übergänge für diese Absorption verantwortlich sein, allerdings würden in diesem Fall höhere Intensitäten erwartet werden.

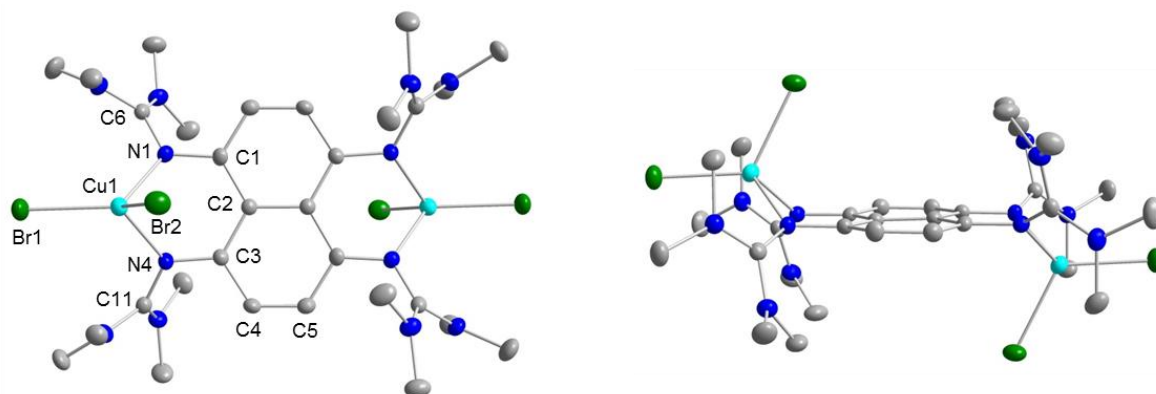
### 3.4.2 Komplexierung von ttmgn mit Kupfer(II)-bromid

Um zu einem diamagnetischen Komplex mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^1\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^1]$  zu gelangen, wurden die harten Acetato-Coliganden durch relativ weiche Bromido-Coliganden am Kupferzentrum ausgetauscht. Die Synthese erfolgte ebenfalls durch direkte Umsetzung des neutralen Liganden mit einem leichten Unterschuss des Kupfer(II)-Salzes. Die Reaktion wurde in Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt (siehe Schema 46).



**Schema 46:** Umsetzung von ttmgn mit Kupfer(II)-bromid zur Synthese des diamagnetischen Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr})_2]$  mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^1\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^1]$ .

Die dunkelgrüne Färbung der Reaktionsmischung deutet erneut auf die zweifache Oxidation des Liganden hin. Im Gegensatz zur Umsetzung mit Kupfer(II)-acetat kann hier zudem die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet werden. Dieser wurde durch Erwärmen wieder gelöst und durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur konnten quaderförmige, metallisch glänzende Kristalle erhalten werden, deren Struktur mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden konnte. Die Molekülstruktur des gebildeten Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$  ist in Abbildung 50 dargestellt.



**Abbildung 50:** a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$  aus Sicht senkrecht zur Molekülebene und b) Ansicht entlang der Naphthalinebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °): Cu-Br1 2.401(1), Cu-Br2 2.469(1), Cu-N1 2.052(2), Cu-N4 2.040(2), N1-C1 1.361(3), N1-C6 1.348(3), N4-C3 1.361(3), N4-C11 1.352(4), C1-C2 1.437(3), C1-C5' 1.428(4), C2-C2' 1.448(5), C2-C3 1.439(3), C3-C4 1.429(3), C4-C5 1.350(3), Br1-Cu-Br2 118.95(2), N1-Cu-N4 81.20(9).

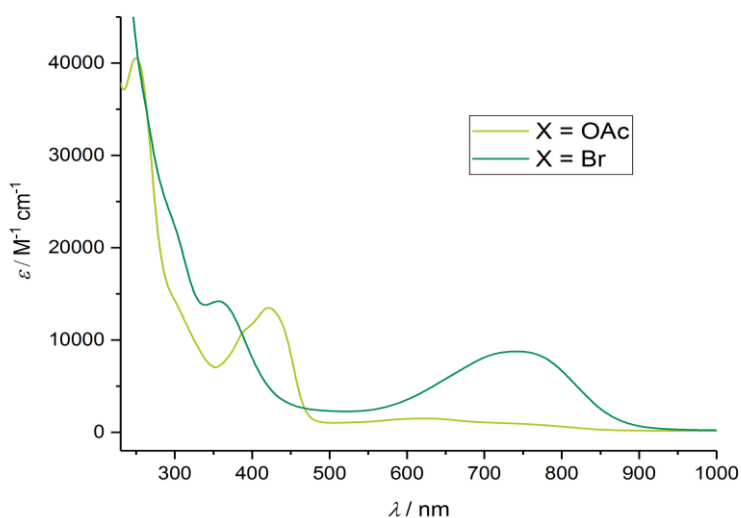
Die Kristallstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$  unterscheidet sich deutlich vom entsprechenden Acetato-Komplex. Die Kupferzentren liegen nicht in der Ringebene, sondern ragen mit 1.175 Å stark aus dieser heraus. Mit einem Diederwinkel von 88.8° ist die Koordinationsgeometrie am Kupferatom nahezu ideal tetraedrisch, was für ein vierfach koordiniertes Cu(I)-Zentrum zu erwarten ist. Im Gegensatz zum leicht verbogenen Ligandengerüst im Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuOAc})_2]$  ist hier die  $\text{C}_{10}$ -Einheit vollständig planar. Auch die C-C-Abstände innerhalb des Naphthalingerüsts sind im Vergleich zum neutralen Liganden etwas verlängert. Die durchschnittliche  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindungslänge der Guanidingruppen beträgt 1.350 Å und entspricht der im Acetato-Komplex. Die  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$ -Bindung ist dagegen mit 1.362 Å deutlich kürzer (im Vergleich zu 1.415 Å im Komplex mit neutral vorliegendem GFA). Die Verkürzung dieser Bindung kommt durch den zunehmenden Doppelbindungscharakter zustande, der auf den Elektronentransfer vom Liganden auf das Metallzentrum und somit dessen Oxidation zu  $\text{ttmgn}^{2+}$  zurückzuführen ist. Gleichzeitig findet durch die Komplexbildung die Reduktion des Metallzentrums statt. In der Kristallstruktur liegt der Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$  wie erwartet in der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  vor.

Auch in den NMR-Spektren sind deutliche Unterschiede zum Acetato-Komplex zu erkennen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Acetonitril zeigt scharfe Signale für die aromatischen und die Methylprotonen und ihre chemischen Verschiebungen belegen die Bildung des diamagnetischen Kupfer(I)-Komplexes. Das Singulett der aromatischen Protonen liegt bei 6.66 ppm und das Signal bei 2.97 ppm kann den Methylprotonen zugeordnet werden. Die Verschiebungen sind in Einklang mit dem oxidierten Ligandensystem (siehe Abbildung 16). Die leichte Tieffeldverschiebung kommt durch die Koordination und die damit einhergehende Übertragung von Elektronendichte auf das Kupferzentrum zustande.

Im IR-Spektrum sind für die C=N- und C=C-Streckschwingungen wiederum zwei breite Banden bei  $1573\text{ cm}^{-1}$  und  $1514\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Im Vergleich zu den entsprechenden Banden im Acetato-Komplex sind diese zu wesentlich kleineren Wellenzahlen verschoben. Durch die Oxidation des Liganden wird die C=N-Bindung geschwächt und es kommt zu einer Rotverschiebung der entsprechenden Banden. Im Dikation  $\text{ttmgn}^{2+}$  liegen die charakteristischen Banden bei  $1548\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1507\text{ cm}^{-1}$  (siehe Kapitel 3.2.1).

Auch die durchgeführten magnetischen Messungen bestätigen den Diamagnetismus der Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$  und damit das Vorliegen eines geschlossenschaligen Singulett-Zustands mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^1\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^1]$ .

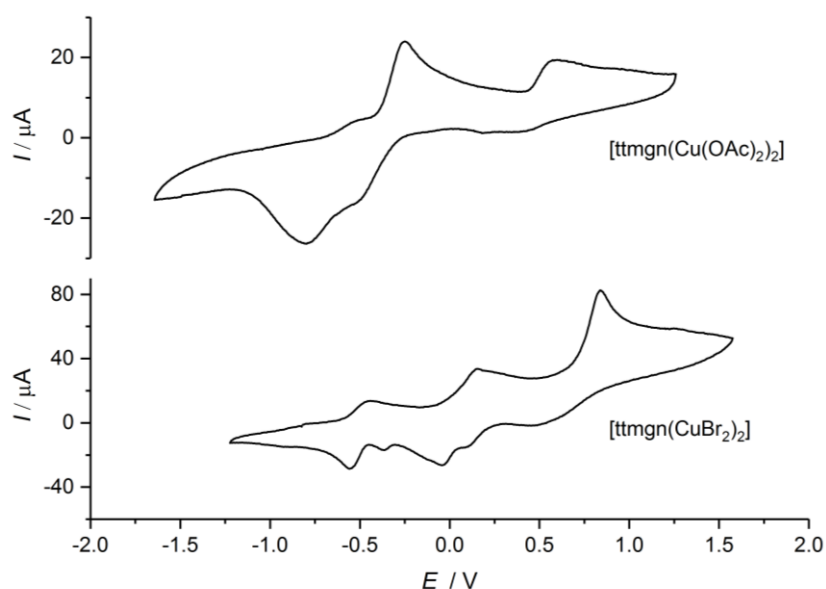
Beim Vergleich der optischen Eigenschaften wird der Unterschied in den elektronischen Strukturen beider Komplexe ebenfalls ersichtlich. Im Gegensatz zu  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  zeigt die Acetonitrillösung des Bromido-Komplexes eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Die UV/Vis-Spektren beider Verbindungen in Acetonitril sind zum direkten Vergleich in Abbildung 51 gegenübergestellt.



**Abbildung 51:** Vergleich der UV/Vis Spektren von  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$  in Acetonitril.

Im Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$  treten zwei intensive Absorptionsbanden bei 357 und 745 nm auf. Die durch die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge im Liganden verursachten Absorptionsbanden sind im Vergleich zum Acetato-Komplex zu kleineren Wellenlängen verschoben. Die sehr breite Bande bei 745 nm ist für die dunkelgrüne Farbe verantwortlich und kann eindeutig dem oxidierten Ligandensystem  $\text{ttmgn}^{2+}$  zugeordnet werden. Zum Teil können Übergänge innerhalb des Ligandensystems (LE) in diesem Bereich auftreten. Da die Absorption eine hohe Extinction aufweist spielen Charge-Transfer-Übergänge aus einem metallzentrierten Orbital in ein unbesetztes  $\pi$ -Orbital des Liganden ( $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{ttmgn}^{2+}$ ) ebenfalls eine Rolle.

Auch die Redox Eigenschaften beider Verbindungen unterscheiden sich voneinander und die Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 52 zum Vergleich gegenübergestellt. Es treten mehrere Oxidationsvorgänge auf, die jedoch zu einem großen Teil irreversibel erscheinen. Im Acetato-Komplex ist eine starke Oxidationswelle bei  $E_{\text{ox}(1)} = -0.25 \text{ V}$  zu erkennen und der zugehörige Peak in Reduktionsrichtung kann bei  $E_{\text{red}(1)} = -0.51 \text{ V}$  erahnt werden. Dieser wird jedoch von einem intensiven Reduktionsvorgang bei  $E_{\text{red}(2)} = -0.80 \text{ V}$  überlagert. Der reversible Redoxprozess kann auf die Oxidation bzw. Reduktion von  $\text{ttmgn}$  in komplexierter Form zurückgeführt werden. Im Vergleich zum freien Liganden ( $E_{1/2} = -0.62 \text{ V}$ ) tritt dieser erst bei höherem Potential  $E_{1/2} = -0.38 \text{ V}$  auf. Eine weitere irreversible Oxidationswelle die wahrscheinlich durch eine Weiteroxidation des Liganden unter Bruch der koordinativen Bindung zustande kommt, ist bei einem relativ hohen Potential von  $E_{\text{ox}(2)} = 0.58 \text{ V}$  zu erkennen.

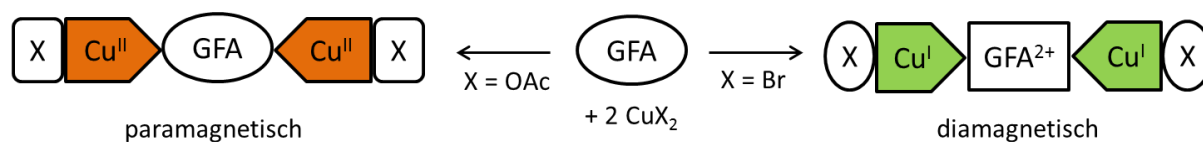


**Abbildung 52:** Cyclovoltammogramme von  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$  in Dichlormethan, gemessen mit einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode jeweils bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich extern auf das Bezugssystem  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  referenziert, als Leitsalz diente  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ .



Das Cyclovoltammogramm des Bromido-Komplexes zeigt drei Oxidationsvorgänge, wobei die beiden ersten bei  $E_{1/2} = -0.50$  V und  $E_{1/2} = 0.06$  V reversibel zu sein scheinen und eventuell auf die Oxidation der beiden Kupferzentren zurückzuführen sind. In Reduktionsrichtung sind zusätzlich zu den intensiven Wellen der reversiblen Übergänge schwächere Wellen zu erkennen, die von einer Reduktion des Liganden  $\text{ttmgn}^{2+}$  in komplexierter Form stammen könnten. Bei hohem Potential ist wiederum ein irreversibler Oxidationsvorgang sichtbar, der vermutlich von einer Oxidation zu  $\text{ttmgn}^{4+}$  mit anschließendem Bruch der koordinativen Bindung stammt.

Die erhaltenen analytischen Daten bestätigen das Vorliegen unterschiedlicher elektronischer Strukturen in den Komplexen  $[\text{ttmgn}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$  und  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$ . Diese sind, wie zuvor angenommen, in Einklang mit dem HSAB-Prinzip (siehe Schema 47).



**Schema 47:** Steuerung der elektronischen Struktur in zweikernigen Cu-ttmgn-Komplexen durch die passende Wahl der Coliganden.

Wie gezeigt werden konnte, stabilisieren die harten Acetato-Coliganden das Kupfer(II)-Zentrum, während die weichen Bromido-Liganden bevorzugt an Kupfer(I) binden und somit durch einen intramolekularen Elektronentransfer im Zuge der Komplexbildung die Oxidation des Liganden herbeiführen. Durch die Wahl der Coliganden ist es also möglich den elektronischen Zustand zweikerniger GFA-Komplexe mit redoxaktiven Metallzentren gezielt zu beeinflussen.

### 3.4.3 Komplexierung von ttmgn mit Kupfer(II)-chlorid

Bei den bisher synthetisierten Komplexen  $[\text{ttmgn}(\text{CuX}_2)_2]$  ( $X = \text{OAc}$  bzw.  $\text{Br}$ ) gab es keine Anzeichen für das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen beiden möglichen valenztautomeren Formen. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine lokalisierte Beschreibung der elektronischen Struktur zutreffend ist.

Ziel war es nun einen Coliganden zu finden mit dem beide elektronischen Zustände im System  $[\text{ttmgn}(\text{CuX}_2)_2]$  zugänglich sind. Im folgenden Abschnitt wird die Komplexierung von ttmgn mit Kupfer(II)-chlorid untersucht. Nach dem HSAB-Prinzip weisen die Chlorido-Liganden eine, im Vergleich zu den Bromido-Coliganden, größere Härte auf. Das Kupfer(I)-Zentrum und somit die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  wird dadurch destabilisiert.

Quantenchemische Untersuchungen wurden durchgeführt, um Informationen über die relative Lage der elektronischen Zustände in den Komplexen  $[\text{ttmgn}(\text{CuX}_2)_2]$  mit verschiedenen Coliganden  $X$  zu erhalten und damit die mittels Experiment gefundene Beschreibungen der Strukturen zu untermauern. Dabei werden ausschließlich der geschlossenschalige Singulett-Zustand ( $^1\text{A}$ ) sowie der Triplett-Zustand ( $^3\text{A}$ ) mit parallel ausgerichteten Elektronenspins an den Kupferzentren betrachtet. Die Rechnungen erfolgten mit dem Hybrid-Funktional B3LYP in Kombination mit dem def2-SV(P)-Basissatz. Extrinsische Effekte, die durch Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen zustande kommen, wurden durch Einbeziehen des COSMO-Modells berücksichtigt. Die erhaltenen Energiedifferenzen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

**Tabelle 3:** Relative Energien  $\Delta E$  zwischen den elektronischen closed-shell Singulett- und Triplett-Zuständen  $^1\text{A}$  und  $^3\text{A}$  für verschiedene Coliganden an den Kupferzentren berechnet auf B3LYP/SV(P)-Niveau. Positive Werte deuten auf das Vorliegen eines Singulett-Grundzustands hin:  $\Delta E = E(^3\text{A}) - E(^1\text{A})$ . Die Solvatisierungsenergien werden mit dem COSMO-Modell für Dichlormethan ( $\epsilon_r = 8.9$ ) und Acetonitril ( $\epsilon_r = 37.5$ ) abgeschätzt.

[ttmgn(CuX <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] mit X =	$\Delta E$ in kJ/mol (in eV)		
	B3LYP/SV(P)	+ COSMO $\epsilon_r = 8.9$	+ COSMO $\epsilon_r = 37.5$
OAc	-104.9 (-1.09)	-97.7 (-1.01)	-96.5 (-1.00)
Cl	-45.7 (-0.47)	-9.9 (-0.10)	-2.9 (-0.03)
Br	-41.1 (-0.43)	-4.7 (-0.05)	+1.4 (+0.05)

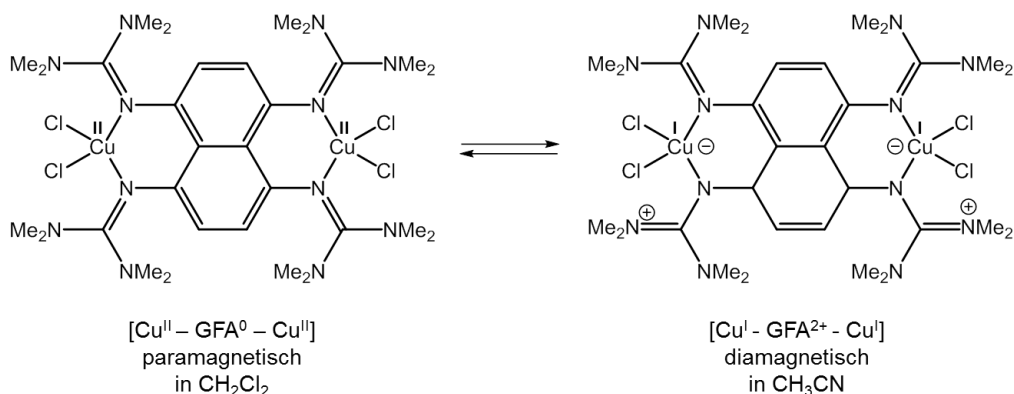
Die Ergebnisse der quantenchemischen Untersuchungen lassen einen Trend erkennen, mit welchem die Energiedifferenzen sowohl bei abnehmender Härte des Coliganden ( $\text{AcO}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ ) als auch zunehmender Permittivität  $\epsilon_r$  des Lösungsmittels geringer werden. Im Falle des Bromido-Liganden kehrt sich im polaren Lösungsmittel die energetische Reihenfolge der Zustände sogar um und der elektronische geschlossenschalige Singulett-

Zustand wird zum energetischen Grundzustand. Dementsprechend stimmen die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen sehr gut mit den bisherigen Experimenten überein. Wie erwartet, liegt der Acetato-Komplex in einem Triplett-Grundzustand ( $^3A$ ) vor und die Energiedifferenz zum Singulett-Zustand ( $^1A$ ) ist mit  $\Delta E = -104.9$  kJ/mol relativ groß. Durch die Solvatisierung wird diese nur leicht beeinflusst. Dagegen ist der energetische Abstand zwischen den Zuständen im Bromido-Komplex mit  $\Delta E = -41.1$  kJ/mol viel geringer, wodurch der diamagnetische Singulett-Zustand thermisch populierte werden kann. Die für den Chlorido-Komplex erhaltenen Energiedifferenzen ähneln denen des homologen Bromido-Komplexes, sind allerdings etwas größer. Beim Berücksichtigen des Lösungsmiteleinflusses, gleicht sich die energetische Lage der Zustände an. Der diamagnetische Zustand sollte demnach durch die Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln stärker stabilisiert werden. Im Falle des Bromido-Komplexes konnte allerdings im Experiment keine Abhängigkeit der elektronischen Zustände von der Lösungsmittelpolarität gefunden werden. Die aus den quantenchemischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse erscheinen dennoch vielversprechend. So könnte unter Verwendung von Chlorido-Coliganden die Synthese eines Systems möglich sein, in dem beide valenztautomeren Zuständen  $[Cu^{II}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{II}]$  und  $[Cu^I\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^I]$  im Gleichgewicht vorliegen.

Zur Synthese von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  wurde der Ligand erneut mit einem Unterschuss an Kupfer(II)-chlorid in THF umgesetzt. Aus der Reaktionslösung konnte über Nacht die Bildung eines gelbgrünen Niederschlags beobachtet werden. Dieser wurde anschließend abgetrennt und aufgearbeitet. Sowohl die Elementaranalyse als auch die massenspektrometrischen Messungen bestätigen die Bildung des gewünschten Komplexes. Allerdings war es auch nach mehreren Kristallisationsversuchen aus unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht gelungen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der gewünschten Verbindung zu erhalten, sodass zur Aufklärung der elektronischen Struktur weitere Analysemethoden erforderlich waren.

Im IR-Spektrum des Feststoffs sind drei intensive Schwingungsbanden für die C=N- bzw. C=C-Valenzschwingungen bei 1566, 1506 und 1462  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Im Vergleich zum freien Liganden sind diese zu etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben, ihre Lage stimmt in etwa mit der des diamagnetischen Bromido-Komplexes überein. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Acetonitril deutet auf das Vorliegen eines diamagnetischen Zustands hin. Die aromatischen Protonen zeigen ein Singulett bei 6.50 ppm und im aliphatischen Bereich des Spektrums erscheint ein scharfer Peak für die Methylprotonen bei 3.02 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind ähnlich zu denen des Bromido-Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{CuBr}_2)_2]$ . Durch die Umsetzung mit Kupfer(II)-chlorid muss demnach erneut eine Oxidation des Liganden stattgefunden haben.

Bei einer Änderung der Polarität des verwendeten Lösungsmittels können allerdings komplett andere Ergebnisse erhalten werden. Werden die NMR-Versuche in einem, im Vergleich zu Acetonitril ( $\epsilon_r = 37.5$ ), weniger polaren Lösungsmittel wie z.B. Dichlormethan ( $\epsilon_r = 8.9$ ) durchgeführt, sind im erhaltenen Spektrum keine Signale zu erkennen. Dies deutet auf die Bildung einer paramagnetischen Verbindung hin (siehe Schema 48). Um das Vorliegen der paramagnetischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  des Komplexes in unpolarer Lösung zu bestätigen, wurden ESR-Messungen durchgeführt.

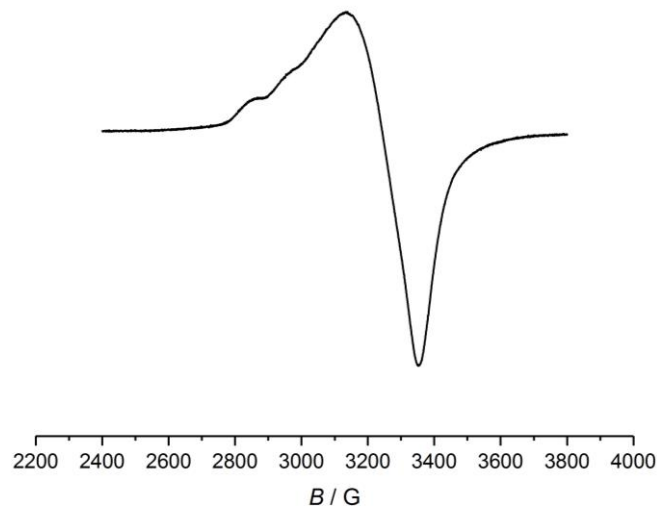


**Schema 48:** Beide Valenztautomere des Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  sind in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels zugänglich. In unpolarer Lösung, wie z.B. in Dichlormethan liegt der paramagnetische Grundzustand vor, während in polarem Acetonitril bevorzugt die diamagnetische Struktur gebildet wird. Im Festkörper konnten Hinweise auf das Vorliegen beider elektronischen Zustände gefunden werden.

Das ESR-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  in gefrorener Dichlormethanolösung bei 35 K ist in Abbildung 53 dargestellt. Eine durch die Wechselwirkung mit den Kernspins des Kupfers verursachte Hyperfeinstruktur ist erkennbar, was für die Lokalisation der Spindichte am Metallatom spricht. Aus dem Spektrum lässt sich eine Hyperfeinkopplungskonstante  $A$  von etwa 114 G abschätzen. Im Vergleich zum Acetato-Komplex ist diese etwa doppelt so groß, entsprechend sind die  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand vermutlich geringer. Die erhaltene Aufspaltung ist erneut typisch für tetragonale Kupfer(II)-Komplexe. Durch graphische Auswertung können die  $g$ -Werte zu  $g_1 = 2.279$  und  $g_2 = 2.121$  bestimmt werden. Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum ein breites Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.143.

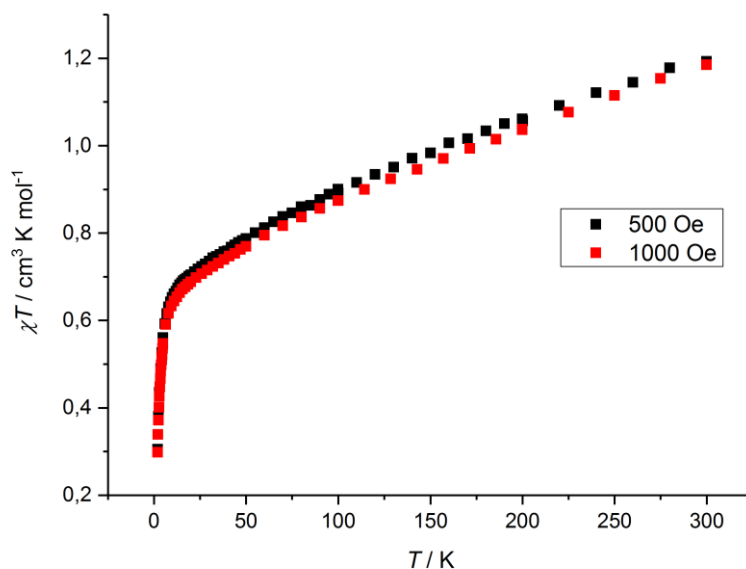
Obwohl der Komplex in polarer Lösung laut den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein diamagnetisches Verhalten zeigt, wurden dennoch ESR-Versuche durchgeführt. Bei Raumtemperatur ist nur ein sehr schwaches Signal im Bereich für Kupfer(II) zu erkennen. Dieses kann bereits durch geringe Anteile der paramagnetischen Struktur verursacht werden. In gefrorener Lösung bei 35 K nimmt die Intensität dieses Signals jedoch zu. Der  $g$ -Wert lässt sich aus dem Spektrum zu 2.130 bestimmen. Auch hier kann eine Hyperfeinstruktur für Kupfer(II) erahnt werden (siehe Abbildung 86 in Anhang C). Den quantenchemischen Untersuchungen zufolge sind

auch unter Einbeziehen des Lösungsmiteleinflusses, beide elektronischen Zustände energetisch sehr ähnlich und können daher thermisch populiert werden. Der diamagnetische Zustand scheint in polarer Lösung jedoch bevorzugt zu sein. Wohingegen der paramagnetische Zustand in unpolaren Lösungsmitteln überwiegt.



**Abbildung 53:** ESR-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  in Dichlormethan bei 35 K.

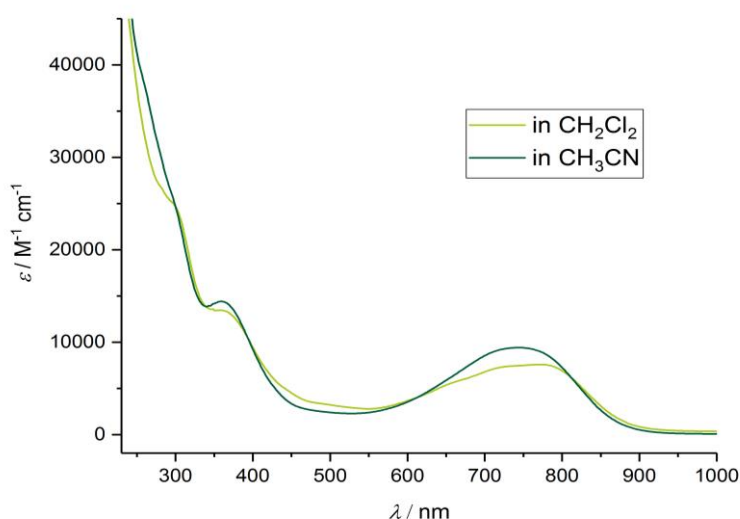
SQUID-Messungen der pulverförmigen Probe belegen die Existenz ungepaarter Elektronen und das Vorliegen der Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  im Festkörper. Der Kurvenverlauf der graphischen Auftragung von  $\chi T$  gegen die Temperatur (siehe Abbildung 54) zeigt einen sprunghaften Abfall bei niedrigen Temperaturen. Dieser wird durch das Auftreten einer schwach ausgeprägten antiferromagnetischen Kopplung zwischen den beiden Kupfer-Spinzentren, über das neutrale verbrückende Ligandensystem hinweg, verursacht.



**Abbildung 54:** Verlauf von  $\chi T$  in Abhängigkeit der Temperatur für den dinuklearen Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  mit schwach antiferromagnetisch koppelnden Kupfer(II)-Zentren bei unterschiedlichen magnetischen Feldstärken.

Idealerweise nähert sich  $\chi T$  bei höheren Temperaturen einem konstanten Wert an. Im vorliegenden Fall steigt allerdings der Kurvenverlauf bei Temperaturen über 50 K weiterhin mit konstanter Steigung. Diese Abweichung vom idealen Verhalten wird durch einen hohen Anteil an temperaturunabhängigem Paramagnetismus der Probe hervorgerufen. Eine Anpassung der Kurve mittels JulX war aufgrund des hohen *TIP* sowie paramagnetischer Verunreinigungen nicht gelungen, weshalb es nicht möglich war die Konstante *J* der anti-ferromagnetischen Kopplung oder die *g*-Werte aus den erhaltenen Messdaten zu bestimmen.

Die Lösungen des Komplexes [ttmgn(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] unterscheiden sich leicht in ihrer Farbe. Während sie in Dichlormethan hellgrün gefärbt sind, zeigen die Acetonitrillösungen eine intensive dunkelgrüne Färbung. Daher wurden die optischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Spektroskopie ebenfalls untersucht. Die UV/Vis-Spektren der Verbindung in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abbildung 55 gegenübergestellt.



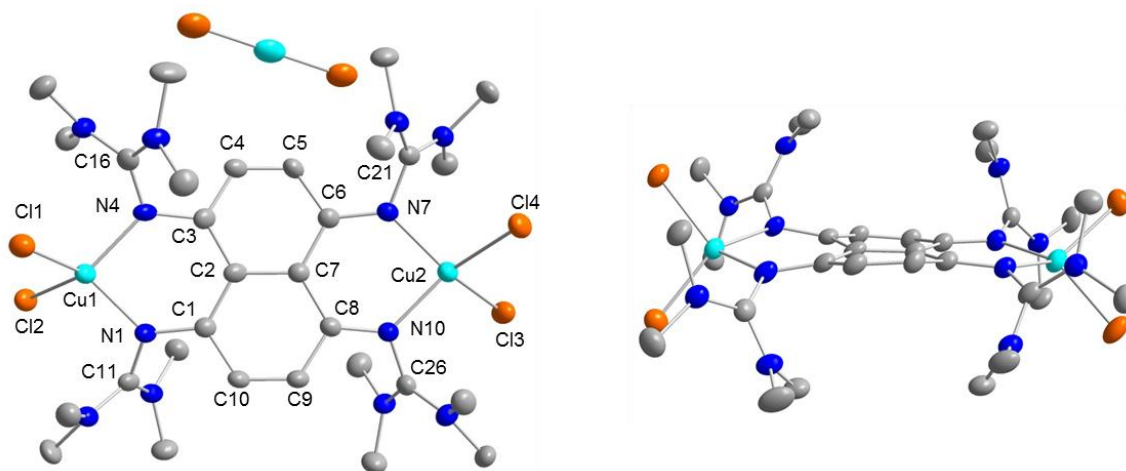
**Abbildung 55:** Gegenüberstellung der UV/Vis-Spektren von [ttmgn(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in Dichlormethan und Acetonitril.

Erstaunlicherweise unterscheiden sich beide Spektren trotz des unterschiedlichen Farbeindrucks der Lösungen nur leicht voneinander. Es treten zwei Absorptionsbanden bei 359 und 743 nm auf, die auf das Vorliegen des oxidierten Ligandensystems hindeuten und somit dem diamagnetischen Komplex zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 51). In Acetonitril ist die Bande bei 743 nm allerdings stärker ausgeprägt, die auf einen MLCT-Übergang (Cu(I)  $\rightarrow$  ttmgn<sup>2+</sup>) zurückgeführt werden. In Dichlormethan zeigt die breite Absorptionsbande im längerwelligen Bereich zwei Schultern, welche durch eine Überlagerung mehrere Übergänge verursacht werden könnten.

Anhand der diskutierten Ergebnisse kann gezeigt werden, dass sich die elektronischen Strukturen des Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  in Lösung und im Festkörper voneinander unterscheiden können. Während magnetische Messungen sowie ESR-Messungen darauf hindeuten, dass im Festkörper zu großen Anteilen der paramagnetische Zustand besetzt ist, der durch die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}-\text{ttmgn}^0-\text{Cu}^{\text{II}}]$  beschrieben werden kann, wird im polaren Medium bei Raumtemperatur bevorzugt der diamagnetische Zustand mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}-\text{ttmgn}^{2+}-\text{Cu}^{\text{I}}]$  gebildet. In unpolaren Lösungsmitteln liegt dagegen eine nicht eindeutige Situation vor. Vermutlich sind beide Zustände nebeneinander vorhanden. Während ESR- sowie NMR-Messungen in Dichlormethan das Vorliegen eines paramagnetischen Kupfer(II)-Zustands bestätigen, zeigen die UV/Vis-Spektren das Vorliegen des oxidierten Ligandensystems. Eine Erklärung hierfür könnten Konzentrationseffekte darstellen. Durch die Verdünnung könnte zum einen die Besetzung des diamagnetischen Zustands bevorzugt werden, zum anderen wäre ebenso eine Dekomplexierung unter Ausbildung von  $\text{ttmgn}^{2+}$  und  $\text{CuCl}_2^-$  denkbar. In konzentrierteren Lösungen des Komplexes ist eine geringe Temperaturabhängigkeit des elektronischen Zustands zu erkennen. Laut ESR-Messungen nimmt der Anteil der paramagnetischen Form bei tiefen Temperaturen in gefrorener Lösung leicht zu.

Die experimentell erhaltenen Ergebnisse sind in relativ guter Übereinstimmung mit den durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen. Unter Verwendung der Chlorido-Coliganden ist es möglich die energetische Lage der Metall- und Ligand-zentrierten Grenzorbitale aneinander anzupassen, sodass im System  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  beide elektronischen Strukturen zugänglich sind. Vermutlich ist die Energiebarriere zwischen den Zuständen jedoch sehr hoch. Um vom Kupfer(I)- in den Kupfer(II)-Koordinationsmodus zu wechseln, ist eine signifikante Umorientierung der Liganden an den Metallzentren nötig. Daher ist es bisher doch nicht gelungen das Gleichgewicht vollständig auf die Seite eines Valenztautomers zu verlagern und dadurch die verschiedenen elektronischen Zustände voneinander zu isolieren. Der nächste Schritt besteht nun darin ein System zu synthetisieren in dem beide Valenztautomere nur durch äußere Einflüsse reversibel ineinander überführbar sind.<sup>[157]</sup>

Beim Lagern einer mit Ether überschichteten Dichlormethanlösung des Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  bei Raumtemperatur konnten nach einigen Wochen geringe Mengen violetter rechteckiger Kristalle erhalten werden. Die Aufklärung der Struktur war mittels Röntgenstrukturanalyse möglich, allerdings handelte es sich dabei nicht um die erwartete Verbindung, sondern, wie in Abbildung 56 dargestellt, um den zweikernigen monokationischen Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$ .



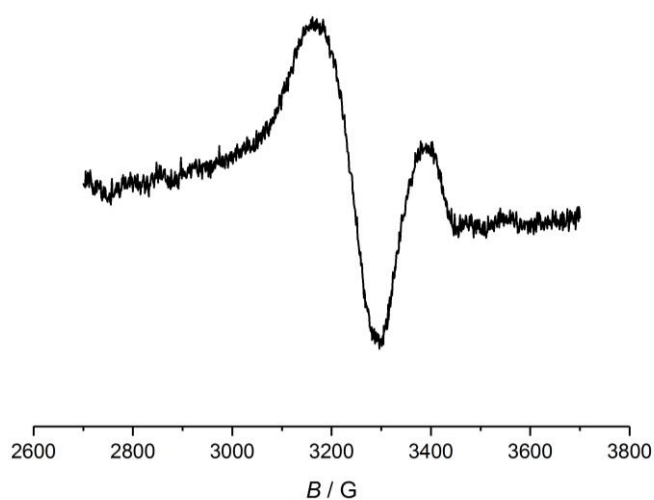
**Abbildung 56:** a) Molekülstruktur von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)](\text{CuCl}_2)$ . b) Ansicht des Monoradikalkations entlang der Naphthalinebene unter Vernachlässigung des Gegenions  $\text{CuCl}_2^-$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °): Cu1-Cl1 2.220(2), Cu1-Cl2 2.259(2), Cu1-N1 1.948(1), Cu1-N4 1.959(1), Cu2-Cl3 2.267(2), Cu2-Cl4 2.231(2), Cu2-N7 1.950(1), Cu2-N10 1.953(1), N1-C1 1.354(1), N1-C11 1.379(1), N4-C3 1.370(1), N4-C16 1.392(1), N7-C6 1.384(1), N7-C21 1.365(1), C1-C2 1.446(1), C1-C10 1.352(1), C2-C7 1.464(1), C7-C8 1.425(1), C8-C9 1.414(1), C9-C10 1.352(1), Cl1-Cu1-Cl2 97.38(2), N1-Cu1-N4 90.37(3), Cl3-Cu2-Cl4 104.16(2), N7-Cu2-N10 91.63(3).

Ähnlich zum paramagnetischen Acetato-Komplex, der mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  beschrieben werden kann, liegen die Kupferzentren ebenfalls in der Ligandenebene. Sie sind nicht identisch und die Diederwinkel betragen für Cu1  $\sphericalangle(\text{Cu1Cl}_2/\text{Cu1N}_2)$  53.2° und für Cu2  $\sphericalangle(\text{Cu2Cl}_2/\text{Cu2N}_2)$  59.6°. Im Vergleich zum Acetato-Komplex sind sie etwas vergrößert. Die Bindungsparameter im Guanidinylsystem deuten auf eine Oxidation des Liganden hin. Die  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$  Bindung ist im Vergleich zum neutralen Liganden (1.415 Å) erneut verkürzt, ihr durchschnittlicher Wert liegt bei 1.372 Å. Die  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindungslänge entspricht mit 1.376 Å der Bindungslänge in den beiden zuvor synthetisierten Komplexen.

Der vorliegende monoradikalische Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)]^{*+}$  könnte durch die elektronischen Strukturen  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^{*+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$  bzw.  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  beschrieben werden. Die im Vergleich zum reinen Kupfer(II)-Komplex vergrößerten Diederwinkel und die Verkürzung der  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$ -Bindungen, welche ähnlich zum oxidierten Liganden sind, deuten darauf hin, dass die positive Ladung im Komplex über die Metallzentren und das Ligandengerüst verteilt ist. Die Lokalisation eines freien Radikals auf dem organischen System sollte im ESR-Spektrum durch ein Signal bei höherem Magnetfeld (mit einem  $g$ -Wert von etwa 2.00) erkennbar sein. Beim Vorliegen eines Quartett-Zustandes, im Falle dreier ungepaarter Elektronen mit parallelen Spins jeweils an den Kupfer(II)-Zentren und dem GFA-Liganden, würde vermutlich eine Kopplung der benachbarten Spinzentren resultieren und eine Feinaufspaltung des ESR-Signals wäre zu erwarten.



Zwar war es gelungen die Kristallisation des Monoradikalkations zu wiederholen, jedoch konnte dies nicht in reiner Form isoliert werden. Als Nebenprodukt kristallisierte stets der protonierte Ligand  $\text{ttmgnH}_2^{2+}$  als diamagnetische Verunreinigung mit aus. Dennoch wurde ein ESR-Spektrum der Verbindung in Acetonitrillösung bei Raumtemperatur gemessen (siehe Abbildung 57).



**Abbildung 57:** ESR-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)]^{2+}$  in Acetonitril bei Raumtemperatur.

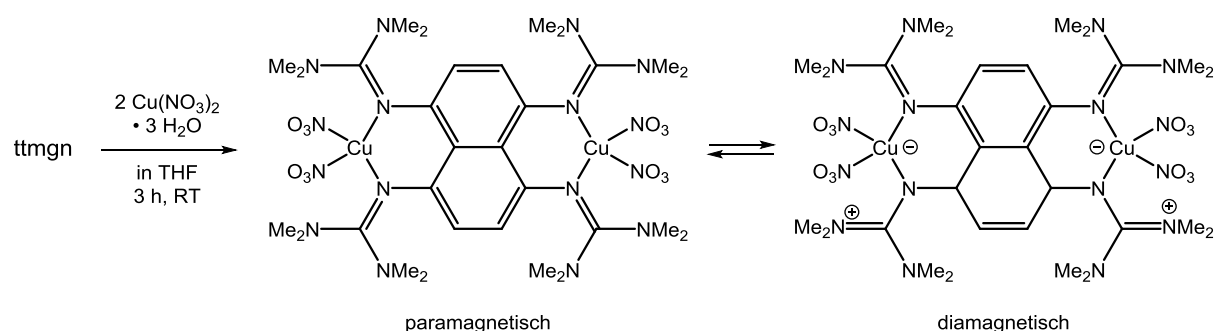
Im Vergleich zu den bisherigen Spektren tetragonaler Kupfer(II)-Komplexe zeigt das erhaltene Spektrum eine untypische Form. Diese kommt vermutlich durch die Überlagerung zweier isotroper Signale zustande. So liegt ein breites Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.124 vor, das auf das Vorliegen kupferzentrierter Radikale hindeutet. Der erhaltene  $g$ -Wert ist nahezu identisch mit dem des neutralen Komplexes  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$ . Bei höherem Magnetfeld tritt zusätzlich ein weiteres weniger intensives Signal auf dessen  $g$ -Wert zu etwa 2.032 abgeschätzt werden kann. Das Vorliegen eines Liganden-zentrierten Radikals kann demnach ausgeschlossen werden, da diese bei höherem Magnetfeld mit  $g$ -Werten um 2.00 erwartet werden. Es könnte sich jedoch um eine zweite Kupfer(II)-Spezies handeln. Da der Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2](\text{CuCl}_2)$  bisher nur im Festkörper gefasst werden konnte, findet in Lösung vermutlich eine Dissoziation zu  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  und Kupfer(II)-chlorid statt. Die Oxidation des Komplexes zum Radikalkation wird möglicherweise durch überschüssiges  $\text{CuCl}_2$  hervorgerufen, welches durch Dekomplexierung von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  in Lösung entstehen könnte.

Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung steht noch aus, da die durch Kristallisation erhaltene Produktmenge für weitere Analytik nicht ausreichend war. Versuche die monokationische Verbindung auf direktem Weg gezielt durch die Umsetzung von  $\text{ttmgn}$  mit drei Äquivalenten des Kupfersalzes darzustellen führten zu keinem Ergebnis.

### 3.4.4 Komplexierung von ttmgn mit Kupfer(II)-nitrat

Als weitere Coliganden sollten Nitrate-Gruppen am Kupferzentrum eingeführt werden. Auch diese weisen durch das elektronenreichere Sauerstoffdonoratom nach dem HSAB-Prinzip eine größere Härte als die Bromido-Liganden auf und es sollte möglich sein beide Valenztautomere zu stabilisieren.

Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von ttmgn mit einem leichten Unterschuss an Kupfer(II)-nitrat in THF bei Raumtemperatur. Bereits nach 10 min kann die Bildung eines voluminösen grünen Feststoffs beobachtet werden. Nach drei Stunden wird dieser durch Filtration abgetrennt, mit THF und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.



**Schema 49:** Umsetzung von ttmgn mit Kupfer(II)-nitrat zur Darstellung des zweikernigen Komplexes [ttmgn(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Erneut ist die Bildung unterschiedlicher elektronischer Strukturen möglich.

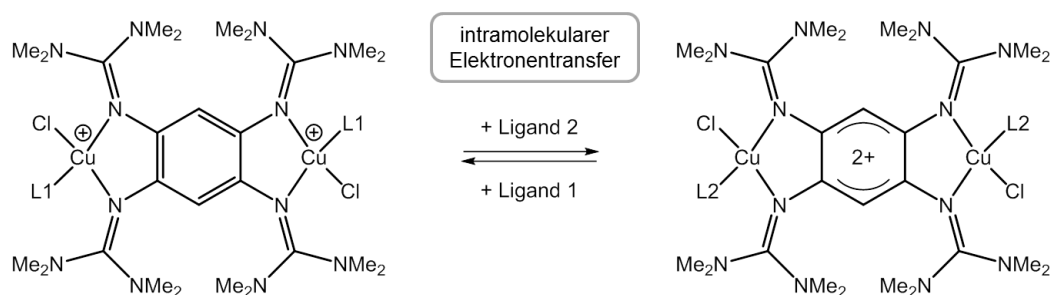
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Feststoffs in Acetonitril zeigt Signale mit einer chemischen Verschiebung von 6.66 und 2.95 ppm, die auf eine Oxidation des Liganden und eventuell dessen Komplexierung hindeuten. Im Vergleich zum nichtkomplexierten ttmgn<sup>2+</sup> (6.59 und 2.90 ppm) sind diese erneut leicht tieffeldverschoben. Daneben kann jedoch die Bildung von mindestens zwei weiteren Nebenprodukten beobachtet werden, die vermutlich durch Protonierung des Liganden zustande kommen. Um den Anteil an Protonierungsprodukten zu verringern, wurden schließlich die Reaktionszeiten verkürzt. Wird die Reaktion bereits nach 15 min abgebrochen, tritt nur noch eine protonierte Spezies mit Verschiebungen von 10.73, 6.83 und 3.09 ppm auf. Da die Protonierung wahrscheinlich durch das im Kupfernitrat vorhandene Kristallwasser verursacht wird, wurde außerdem versucht dieses vor der Umsetzung durch Erhitzen im Vakuum zu entfernen. Dabei fand jedoch die Zersetzung des Kupfersalzes statt und alle darauf folgenden Versuche führten ausschließlich zur Bildung des Protonierungsprodukts.

Analog zu der Umsetzung mit Kupfer(II)-chlorid sind auch hier bei der Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel keine Signale im NMR-Spektrum erkennbar, was auf das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung und einen Wechsel in der elektronischen Struktur hindeutet.

Die erhaltenen Massenspektren konnten keinen eindeutigen Hinweis darauf geben, dass eine Komplexierung stattgefunden hat. Es sind einige Komplexfragmente sichtbar, welche durch das auftretende Isotopenmuster auf eine Koordination von Kupfer hindeuten, allerdings konnte diesen keine Verbindung zugeordnet werden. Der Molekülpeak der Zielverbindung ist nicht zu erkennen. Alle Versuche das gewünschte Produkt zu kristallisieren schlugen bislang fehl. Zwar konnten aus mehreren Kristallisationsansätzen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, jedoch handelte es sich bei diesen stets um weitere unerwünschte Nebenprodukte. Aus Acetonitril wurden häufig rote Nadeln isoliert, die dem bereits bekannten ringgeschlossenen Tetraazapyren entsprachen. Im Gegensatz dazu führten alle Kristallisationsversuche aus Dichlormethan zur zweifachen Protonierung des Liganden.

### 3.5 Steuerung der elektronischen Struktur durch Substitution schwach gebundener Coliganden

Im folgenden Kapitel werden dikationische Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{GFA}(\text{CuCl})_2(\text{L})_2]^{2+}$  vorgestellt, die durch den schwach gebundenen neutralen Coliganden L ideale Ausgangsverbindungen für Ligandenaustauschreaktionen darstellen. Für die Elektronenverteilung in diesen Komplexen sind erneut die zwei valenztautomeren Beschreibungen  $[\text{Cu}^{\text{II}}-\text{GFA}^0-\text{Cu}^{\text{II}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{I}}-\text{GFA}^{2+}-\text{Cu}^{\text{I}}]$  denkbar (siehe Schema 50). Durch Ligandenaustausch sollte es nun möglich sein eine Vielzahl unterschiedlicher Liganden am Metallzentrum einzuführen. Die gezielte Substitution des Coliganden L mit neutralen oder anionischen Elektronendonoren ermöglicht eine Feinabstimmung der Energiedifferenz sowie der elektronischen Lage der valenztautomeren Zustände und folglich eine Steuerung der resultierenden elektronischen Struktur der Zielverbindung. Durch Verringerung der Energiebarriere zwischen den valenztautomeren Formen, besteht die Möglichkeit diese durch Änderung der äußeren Einflüsse reversibel ineinander zu überführen. Je nach Lewis-Basizität der Liganden L wird erneut entweder die paramagnetische oder diamagnetische Form bevorzugt. Ein geeigneter Ligand sollte daher in der Lage sein einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) vom Metall zum redoxaktiven Liganden oder umgekehrt im Zuge der Substitution herbeizuführen.

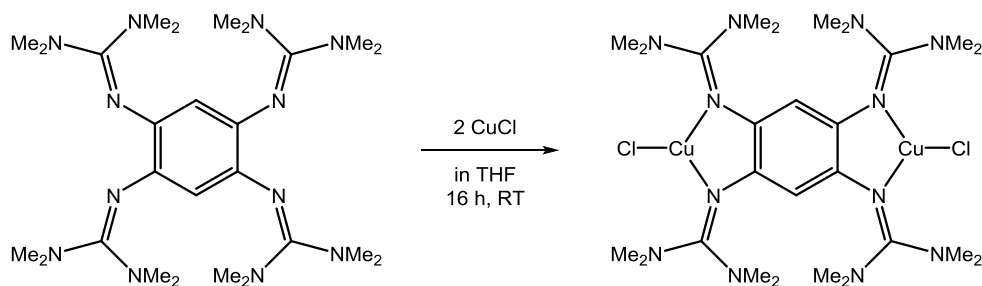


**Schema 50:** Bei einem Austausch des schwach gebundenen Coliganden L können beide valenztautomere Formen durch einen intramolekularen Elektronentransfer ineinander überführt werden.

Als redoxaktive GFA werden die Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) und 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmgp) eingesetzt. Im Gegensatz zum Naphthalinderivat sind diese keine Protonenschwämme, wodurch die Bildung weniger störender Nebenprodukte zu erwarten ist. Die Synthese der Liganden ttmgb und ttmgp wurde bereits in Kapitel 3.1 diskutiert.

### 3.5.1 Komplexierung von ttmgb mit Kupfer(I)-chlorid

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung der dikationischen Komplexe  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{L})_2]^{2+}$  diente der neutrale Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$ . Dessen Synthese erfolgte durch Umsetzung von ttmgb mit einem geringen Überschuss des Metallsalzes in THF. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und bereits nach 30 min konnte die Bildung eines hellgelben Niederschlags beobachtet werden. Nach vollständiger Umsetzung wurde dieser abgetrennt und aufgearbeitet.



**Schema 51:** Darstellung des neutralen Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$ . Dieser dient als Ausgangspunkt für weitere Oxidationsexperimente.

Die analytischen Daten sprechen für eine ähnliche Struktur wie in den bereits bekannten Komplexen  $[\text{ttmgb}(\text{CuX})_2]$  (mit  $\text{X} = \text{Br}$  und  $\text{I}$ ) mit einer Koordinationszahl von drei am Kupferzentrum.<sup>[80]</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Dichlormethan zeigt neben den Signalen der aromatischen Protonen bei 5.46 ppm und der Methylprotonen bei 2.78 ppm keine Verunreinigungen. Die chemischen Verschiebungen deuten darauf hin, dass eine Komplexierung stattgefunden hat. Durch diese werden die aromatischen Protonen im Vergleich zum freien Liganden ( $\delta = 5.54$  und  $2.63$  ppm) zu höherem Feld verschoben, während die Methylprotonen eine leichte Tieffeldverschiebung erfahren. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Komplexen mit naphthalinbasiertem Ligandensystem erfahren die aromatischen Protonen durch die Komplexierung eine etwas stärkere Abschirmung. Dies ist vermutlich auf die entstehenden allylischen Strukturanteile im Benzol-Sechsring zurückzuführen.

Das IR-Spektrum belegt ebenfalls die erfolgreiche Komplexierung. Die für die GFA charakteristischen Schwingungsbanden der C=N- und C=C-Valenzschwingungen liegen im Bereich von  $1535$  bis  $1389\text{ cm}^{-1}$ . Durch die Komplexierung finden im Vergleich zum freien Liganden lediglich geringe Veränderungen im Spektrum statt.<sup>[70]</sup> Die starke Schwingungsbande im freien Liganden bei  $1597\text{ cm}^{-1}$ , die vermutlich durch die C=N-Valenzschwingungen zustande kommt, ist aufgrund der Komplexierung zu niedrigerer Energie verschoben und erscheint bei  $1535\text{ cm}^{-1}$ .

Trotz mehrerer Kristallisationsansätze aus unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen konnten bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle des zweikernigen Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  gezüchtet werden.

Durch die Elementaranalyse kann jedoch die Bildung der gewünschten Zielverbindung bestätigt werden. Die experimentell für die *C,H,N*-Anteile erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den berechneten überein. Auch die in Acetonitril gemessenen  $\text{ESI}^+$ -Massenspektren zeigen Komplexfragmente, die dem zweikernigen Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  zugeordnet werden können.

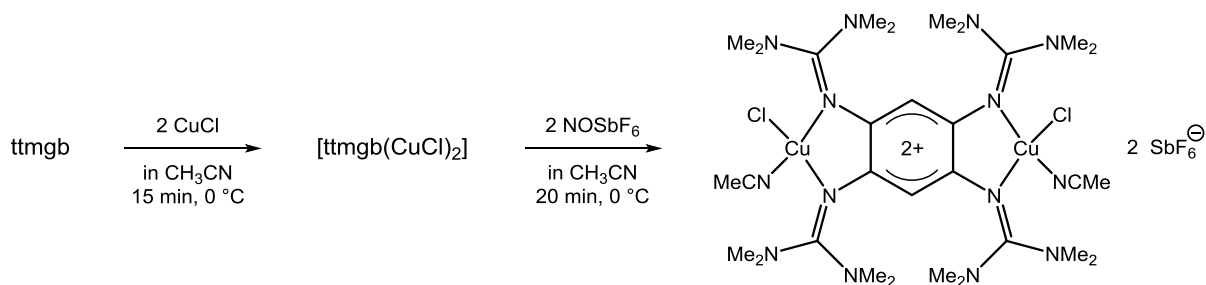
Die Lösungen der Verbindung in Dichlormethan und Acetonitril sind hellgelb gefärbt. Das UV/Vis-Spektrum in Acetonitril ist in Abbildung 61 gezeigt. Es sind drei Absorptionsmaxima bei 230, 288 und 331 nm zu erkennen, die durch die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des aromatischen Ligandensystems zustande kommen. Eine weitere Bande erscheint bei 384 nm, diese tritt im freien Liganden nicht auf und ist auf die Koordination von Kupfer(I) zurückzuführen. In den Spektren der bereits bekannten Kupferhalogenid-Komplexe des ttmgb ist diese elektronische Anregung ebenfalls vorhanden.<sup>[80]</sup>

#### 3.5.2 Oxidation von $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$ in Acetonitril

Ausgehend von den bereits bekannten elektronenreichen Verbindungen  $[\text{ttmgb}(\text{CuX})_2]$  (mit  $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{I}$ ) mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{\text{O}}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  wurden zahlreiche Versuche unternommen den Liganden in komplexierter Form zu oxidieren, um so zum elektronischen Zustand  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{\text{2+}}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  zu gelangen. Diese waren bisher nur wenig erfolgreich und führten, in Abhängigkeit der Stärke des Oxidationsmittels, entweder zur Ausbildung halogenid-verbrückter Kupfer(I)-Koordinationspolymere oder zur zusätzlichen Oxidation des Kupfer-Zentrums.<sup>[80]</sup> Durch die Oxidation wird die Lewis-Basizität der GFA-Einheit verringert. Im Falle der Polymerisation wird das dadurch entstehende Elektronendefizit am Metallzentrum durch Erhöhung der Koordinationszahl ausgeglichen. Dieser Elektronenmangel wird sich im Folgenden zu Nutze gemacht, um schwach gebundene neutrale Liganden am Metallzentrum einzuführen.

Im Vergleich zu den in vorherigen Arbeiten verwendeten Halogenid-Liganden sind die Chlorido-Liganden sterisch weniger anspruchsvoll. Daher sollte auch im Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  am trigonalen Kupferzentrum genügend Platz für die Addition eines weiteren Liganden vorhanden sein. Es wurden im Laufe der Oxidation gezielt Elektronendonoren zur Verfügung gestellt, um diese freie Koordinationslücke am Kupferzentrum zu füllen und durch die zusätzliche Koordination den Komplex an der Polymerisation zu hindern. Zunächst wurde die Oxidation in Acetonitril durchgeführt, als koordinierendes Lösungsmittel steht dieses als möglicher Ligand in einem hohen Überschuss zur Verfügung.

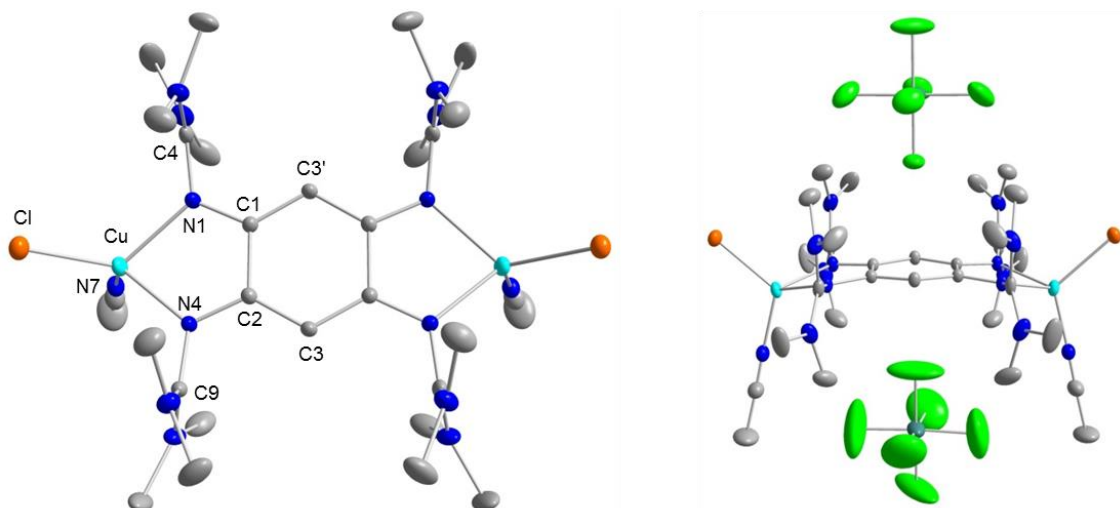
Die Oxidation von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  erfolgte *in situ* durch Zugabe von Nitrosylhexafluoroantimonat (siehe Schema 52). Dazu wurde der Ligand zuerst mit Kupfer(I)-chlorid unter Eiskühlung in Acetonitril gerührt. Nach 15 min wurde zu der hellgelben Reaktionslösung rasch eine Lösung des Oxidationsmittels zugetropft. Bei der Zugabe kann sofort ein Farbumschlag nach dunkelgrün beobachtet werden. Nach weiteren 20 min zeigt die Reaktionsmischung eine bläuliche Färbung und am Kolbenrand ist die Bildung eines dunklen Feststoffs erkennbar. Durch Zugabe von Diethylether wurde dieser in der Kälte vollständig ausgefällt.



**Schema 52:** Syntheseroute zur Darstellung des monomeren Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ . Die Oxidation erfolgt *in situ* aus dem neutralen Kupfer(I)-Komplex. Lösungsmittelmoleküle stabilisieren als zusätzliche Liganden das koordinativ ungesättigte Kupfer(I)-Zentrum und verhindern die Polymerisation.

Die Identifizierung des dikationischen Komplexes war mittels Röntgenstrukturanalyse möglich. Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Acetonitrillösung konnten schwarze quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$  erhalten werden. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 58 gezeigt. Die erhaltenen strukturellen Parameter sprechen für die Bildung eines zweikernigen Kupfer(I)-Komplexes mit oxidiertem Ligandensystem  $\text{ttmgb}^{2+}$ . Die C-C-Bindungslängen im zentralen  $\text{C}_6$ -Ring unterscheiden sich beachtlich und deuten auf den Verlust der Aromatizität und das Vorliegen einer allylischen Struktur hin. Mit  $1.496 \text{ \AA}$  ist die C1-C2-Bindung im Vergleich zum neutralen GFA ( $1.409 \text{ \AA}$ )<sup>[70]</sup> stark verlängert, während die C1-C3' und C2-C3-Bindungen mit  $1.398 \text{ \AA}$  bzw.  $1.396 \text{ \AA}$  verkürzt sind. Zusätzlich werden die  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ -Bindungen der Guanidinyllgruppen bei der Oxidation ebenfalls von  $1.288$  bzw.  $1.291 \text{ \AA}$  auf  $1.378$  und  $1.375 \text{ \AA}$  verlängert. Die Kristallstruktur zeigt, dass beide Kupferatome vierfach koordiniert sind. Durch die Bindung zusätzlicher Acetonitrilliganden wird die Koordinationssphäre am Metallzentrum während der Oxidation gefüllt. An den Kupferzentren liegt eine nahezu tetraedrische Geometrie vor und der Diederwinkel zwischen der N1-Cu-N4 und der Cl-Cu-N7-Ebene beträgt  $89.9^\circ$ . Beide Kupferatome liegen mit  $0.569 \text{ \AA}$  leicht außerhalb der zentralen Ligandenebene. Bei seitlicher Betrachtung wird sichtbar, dass diese durch die Koordination leicht gebogen ist. Der Abstand vom Metallzentrum zum koordinierenden Acetonitril beträgt  $1.947 \text{ \AA}$  und ist damit etwas kürzer als die restlichen Cu-N-Bindungslängen zum verbückenden GFA-Liganden. Innerhalb des Acetonitrilmoleküls

werden die Bindungsverhältnisse durch die Koordination kaum beeinflusst.<sup>[206]</sup> Dies deutet darauf hin, dass keine kovalenten  $\pi$ -Bindungsanteile vorliegen und durch die vorliegende dative  $\sigma$ -Bindung keine Ladungsdelokalisation auf das Acetonitril-Molekül stattfindet. Der Ligand sollte daher leicht austauschbar sein.



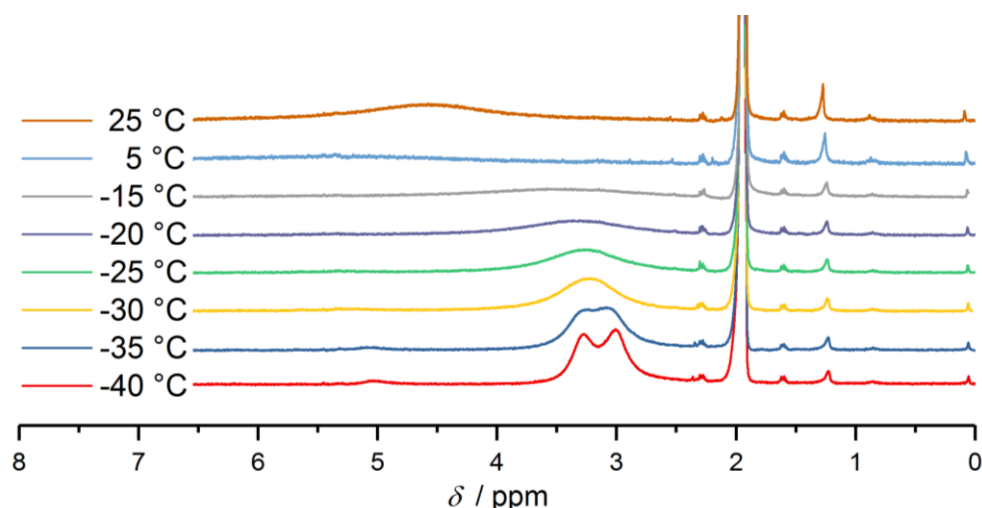
**Abbildung 58:** a) Molekülstruktur des Dikations  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ . b) Seitenansicht mit zugehörigen  $\text{SbF}_6^-$ -Gegenionen. Die Kristallisation erfolgte aus konzentrierter Acetonitril-Lösung durch Eindiffundieren von Diethylether. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu-Cl 2.272(1), Cu-N1 2.069(1), Cu-N4 2.077(1), Cu-N7 1.947(1), N1-C1 1.496(1), N1-C4 1.378(1), N4-C2 1.331(1), N4-C9 1.375(1), N7-C14 1.130(1), C1-C2 1.496(1), C1-C3' 1.398(1), C2-C3 1.396(1), C14-C15 1.463(1), N1-Cu-N4 77.73(1), Cl-Cu-N7 118.47(1).

### NMR- und IR- spektroskopische Untersuchungen

Der bei der Oxidation erhaltene dikationische Komplex kann anhand der Strukturdaten mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  beschrieben werden. Als elektronischer Grundzustand wird daher der geschlossenschalige Singulett-Zustand angenommen und die Verbindung sollte diamagnetisches Verhalten zeigen.

Dieses wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren des Dikations in deuteriertem Acetonitril sind in Abbildung 59 gezeigt. Überraschenderweise kann bei Raumtemperatur keine Signatur des oxidierten Ligandensystems bzw. der koordinierenden Lösungsmittelmoleküle gefunden werden. Es ist lediglich ein breites Signal bei etwa 4.8 ppm zu erkennen. Diese Verbreiterung bei Raumtemperatur kann vermutlich auf dynamische Effekte, wie den schnellen Austausch der koordinierenden Acetonitrilmoleküle am Metallzentrum, zurückgeführt werden. Die Anwesenheit geringer Mengen einer paramagnetischen Verunreinigung könnte ebenso für die Signalverbreiterung verantwortlich sein. Um die Austauschgeschwindigkeit der substitutionslabilen Liganden am Metallzentrum zu verringern wurden schließlich Tieftemperatur-Messungen durchgeführt.





**Abbildung 59:** Tieftemperatur-NMR-Messungen des Dikations  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  in deuteriertem Acetonitril. Bei tiefen Temperaturen ist die charakteristische Signatur des oxidierten Ligandensystems erkennbar.

Beim Abkühlen der Lösung verschwindet die breite Bande bei 4.8 ppm zunächst komplett. Erst bei Temperaturen ab  $-20\text{ °C}$  bilden sich neue Signale im aliphatischen und aromatischen Bereich aus. Bei  $-40\text{ °C}$  sind diese deutlich zu erkennen. Die Verschiebung der aromatischen Protonen bei 5.06 ppm sowie der aliphatischen Protonen bei 3.27 und 3.01 ppm deuten auf die Oxidation des Ligandensystems hin (vgl. 5.16 und 2.87 ppm für  $\text{ttmgb}^{2+}$ ).<sup>[70]</sup> Die leichte Tieffeldverschiebung der aliphatischen Protonen bzw. Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen im Vergleich zum freien oxidierten System ist auf die Koordination des Kupferzentrums zurückzuführen. Auch bei tiefen Temperaturen ist kein Signal für die Methylgruppe des koordinierenden Acetonitrilmoleküls zu beobachten. Eventuell sind diese in Lösung bei tiefen Temperaturen vollständig dissoziiert. Vermutlich liegt deren chemische Verschiebung jedoch im Bereich des unkomplexierten Acetonitrils und überlagert daher mit dem intensiven Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels bei 1.94 ppm.

Zusätzlich wurden in Acetonitril Hochtemperatur-NMR-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 87 in Anhang C). Beim langsamen Erwärmen der Probe auf  $70\text{ °C}$  kann eine Hochfeldverschiebung des breiten Signals auf 3.9 ppm beobachtet werden. Im Vergleich zur Raumtemperatur-Messung erscheint das Signal zusätzlich verschmälert und intensiver.

Weitere NMR-Versuche in weniger polaren Lösungsmitteln wie Toluol- $d_8$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und Aceton- $d_6$  scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeit des Dikations. In DMSO- $d_6$  war die Verbindung zwar gut löslich, im NMR-Spektrum war allerdings ebenfalls keine Signatur des Liganden zu erkennen.

Das IR-Spektrum zeigt die für die GFA charakteristischen Valenzschwingungsbanden im Bereich von  $1616$  bis  $1395\text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung sind diese zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf die Bildung der allylischen Struktur im Verlauf der Oxidation zurückzuführen ist. Für die koordinierenden Acetonitrilmoleküle wird die

Valenzschwingung der Nitril-Gruppe in einem Bereich von etwa  $2250\text{ cm}^{-1}$  bis  $2220\text{ cm}^{-1}$  erwartet. Im erhaltenen Spektrum sind in diesem Bereich allerdings keine Banden sichtbar. Vermutlich wird diese Schwingung durch die Koordination IR-inaktiv. Das mittels quantenchemischen Untersuchungen erhaltene IR-Spektrum weist für den geschlossenschaligen Singulett-Zustand in diesem Bereich ebenfalls keine Schwingungsbande auf. Dagegen zeigt das Spektrum des elektronischen Triplett-Zustands eine schwache Bande. Bei einer Änderung des elektronischen Zustands durch einen valenztautomeren Übergang wird die Schwingung demnach vermutlich IR-aktiv.

### Quantenchemische Untersuchungen

Um die erhaltenen Ergebnisse zu stützen und die elektronische Struktur des Dikations  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$  vollständig aufklären zu können, wurden zusätzlich quantenchemische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden der geschlossenschalige Singulett-Zustand ( $^1\text{A}$ ) sowie der Triplett-Zustand ( $^3\text{A}$ ) betrachtet, denen die elektronischen Strukturen  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  sowie  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  entsprechen. Die Untersuchungen erfolgten mittels B3LYP-Hybridfunktional in Kombination mit einem def2-SV(P)-Basissatz. In Tabelle 4 sind die Energiedifferenzen relativ zum geschlossenschaligen Singulett-Zustand angegeben. Zusätzlich wurde auch Pyridin als Ligand am Kupferzentrum berücksichtigt. Die bei der Betrachtung der isolierten Komplexe erhaltenen Daten zeigen, dass im Falle des Acetonitril-koordinierten Dikations ein paramagnetischer Triplett-Grundzustand energetisch begünstigt ist. Die Energiedifferenz zwischen den Zuständen ist allerdings sehr gering. So ist dieser gegenüber dem diamagnetischen Singulett-Zustand mit etwa  $18\text{ kJ/mol}$  nur leicht bevorzugt.

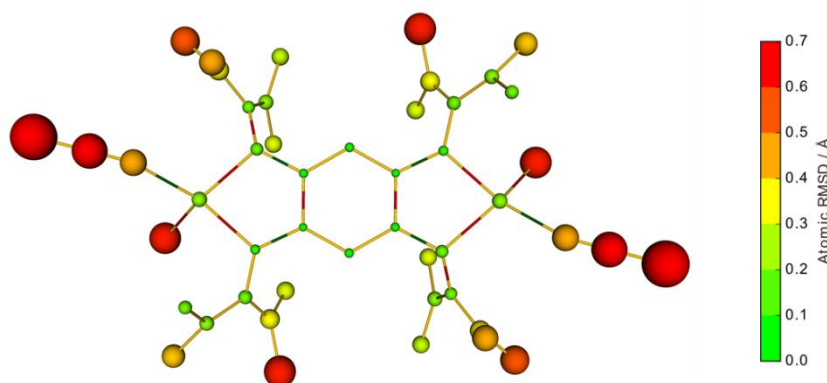
**Tabelle 4:** Relative Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den closed-shell Singulett- und Triplett Zuständen, berechnet auf B3LYP/SV(P)-Niveau für die Komplexe  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl})_2(\text{L})_2]^{2+}$  für  $\text{L} = \text{MeCN}$  und  $\text{Py}$ . Positive Werte deuten auf das Vorliegen eines Singulett-Grundzustands hin:  $\Delta E = E(^3\text{A}) - E(^1\text{A})$ . Die Solvatisierungsenergien werden mit COSMO für Pyridin ( $\epsilon_r = 12.4$ ) und Acetonitril ( $\epsilon_r = 37.5$ ) abgeschätzt.

[ttmgn(CuCl) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> mit L =	$\Delta E$ in kJ/mol (in eV)		
	B3LYP/SV(P)	+ COSMO $\epsilon_r = 12.4$	+ COSMO $\epsilon_r = 37.5$
MeCN	-18.3 (-0.19)	-	+9.9 (+0.10)
Py	-45.7 (-0.46)	-29.9 (-0.31)	-26.7 (-0.28)

Ausgehend von der optimierten Triplett-Struktur wurde durch Spinumkehr an einem der Kupferzentren zusätzlich der „broken symmetry“-Zustand betrachtet. Dieser ist lediglich um weitere  $0.5\text{ kJ/mol}$  ( $0.005\text{ eV}$ ) stabiler und entspricht daher dem eigentlichen elektronischen Grundzustand. Beim Einbeziehen von Solvatationseffekten mittels COSMO kehrt sich die relative Lage der Zustände um und der Singulett-Zustand wird energetisch begünstigt.

Desweiteren wurden anhand eines geschlossenschaligen Singulett-Zustands die Energieunterschiede für verschiedene Stellungen der Coliganden (*cis* bzw. *trans*) an den Metallzentren untersucht. Die Untersuchungen auf B3LYP/TZVP-Niveau zeigen, dass eine *cis*-Stellung der Coliganden, wie sie auch in der Kristallstruktur gefunden wurde, gegenüber der *trans*-Anordnung um 10.6 kJ/mol sehr leicht begünstigt ist.

Die quantenchemischen Untersuchungen zeigen, dass beide elektronischen Zustände energetisch sehr dicht beieinander liegen. Eine Besetzung beider Zustände ist daher möglich und obwohl der Triplett-Zustand den eigentlichen Grundzustand darstellt wird der energetisch benachteiligte Singulett Zustand thermisch leicht populiert. So liegt auch im Festkörper, wie anhand der experimentell erhaltenen Kristallstruktur gezeigt werden konnte, der diamagnetische Zustand vor. Darüber hinaus weisen diese eine starke Umgebungsabhängigkeit auf, so wird durch polare Medien der diamagnetische Kupfer(I)-Komplex gegenüber dem paramagnetischen Kupfer(II)-Komplex stärker stabilisiert. Das diamagnetische Verhalten in polarer Lösung wurde durch die NMR-Experimente bestätigt. Zwischen beiden Zuständen ist vermutlich eine relativ hohe Energiebarriere vorhanden, da bei einem Übergang der Valenztautomere sowohl eine Umorientierung der Spins als auch der strukturellen Umgebung am Metallzentrum stattfinden muss.<sup>[207]</sup> Ein Vergleich der geometrieoptimierten Strukturen beider Zustände konnte mit der von Dr. Arne Wagner entwickelten Software aRMSD durchgeführt werden.<sup>[208]</sup> Durch Überlagerung der zu betrachtenden Strukturen und anschließender Anwendung des integrierten Kabsch-Algorithmus kann die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung zwischen den berechneten Strukturen bestimmt werden.<sup>[209,210]</sup>



**Abbildung 60:** Graphische Darstellung der Abweichung zwischen den geometrieoptimierten Strukturen des closed-shell Singulett- und Triplett-Zustands von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ . Die kohlstoffgebundenen Wasserstoffatome werden bei der Berechnung vernachlässigt. Die graphische Darstellung beinhaltet sowohl absolute als auch relative RMSD-Verteilungen. Die absoluten Werte werden durch einen Farbcode dargestellt, während sich die relativen Abweichungen proportional zur Kugelgröße verhalten.

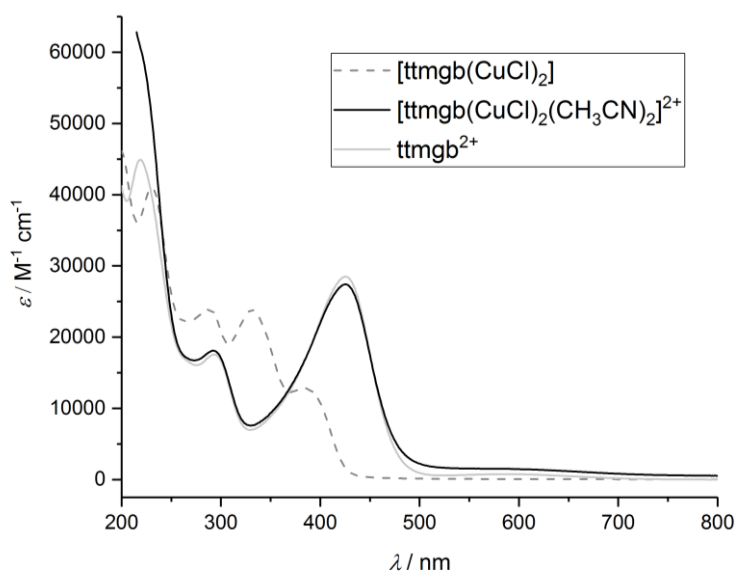
Wie aus der in Abbildung 60 graphisch dargestellten Abweichung der Strukturen entnommen werden kann, sind die Unterschiede innerhalb des Guanidinylsystems nur gering. Die Lage der Atome ist, abgesehen von den Methylgruppen der Guanidinylfunktionen, identisch und lediglich die Bindungslängen unterscheiden sich, was in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Liganden ist ( $\text{ttmgb}^{2+} \leftrightarrow \text{ttmgb}$ ). In der Ligandensphäre der Kupferzentren können dagegen größere Abweichungen gefunden werden. Da die Koordinationsgeometrien ebenfalls stark abhängig von der Oxidationsstufe des redoxaktiven Kupfers sind, unterscheiden sich die Orientierungen der Coliganden enorm. So bevorzugt das Kupfer(I)-Zentrum eine tetraedrische Anordnung während Kupfer(II) quadratisch-planar koordiniert vorliegt. Auch die Bindungslängen des Brückenliganden zum Metallzentrum sind im Falle des Triplett-Zustandes stark verkürzt. Unter Anwendung des Kabsch-Algorithmus können für die Abweichung Werte von  $\text{RMSD} = 0.41 \text{ \AA}$  und  $R^2 = 99.3 \%$  erhalten werden.

Beim Vergleich der geometrieoptimierten Strukturen mit der experimentell erhaltenen Kristallstruktur wurden in beiden Fällen sehr große Abweichungen gefunden, was sich auch in der Größe der RMSD-Werte widerspiegelt. Diese liegen bei  $\text{RMSD}_{\text{Singulett}} = 1.30 \text{ \AA}$  und  $\text{RMSD}_{\text{Triplett}} = 1.49 \text{ \AA}$ . Die große Abweichung mit den in der Gasphase berechneten isolierten Strukturen kann einerseits auf Packungseffekte im Kristall zurückgeführt werden, andererseits kann an den Kupferzentren bereits eine strukturelle Vororientierung vorliegen, durch welche ein IET zwischen beiden Valenztautomere erleichtert werden kann.

#### **Untersuchung der optischen Eigenschaften**

Im Festkörper zeigt der Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$  eine sehr dunkle Färbung. Dieser intensive Farbeindruck wurde bereits in anderen Verbindungen des oxidierten Ligandensystems  $\text{ttmgb}^{2+}$  beobachtet und ist auf  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge zurückzuführen.<sup>[72]</sup> Die im Zuge der Oxidation auftretende Blaufärbung der Reaktionslösung könnte durch die Bildung geringer Mengen radikalischer Verunreinigungen in Anwesenheit eines entstehenden NO-Radikals verursacht werden. Nach der Aufarbeitung ist diese Färbung im Festkörper nur noch schwach vorhanden. Die optischen Eigenschaften des Komplexes wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie sowohl im Festkörper als auch in Lösung untersucht. Für die Flüssigmessungen wurden verdünnte Lösungen des Salzes in Acetonitril sowie Propionitril hergestellt. Im Gegensatz zum Festkörper zeigen diese nur eine schwach gelbe Färbung. Das UV/Vis-Spektrum in Acetonitril ist in Abbildung 61 dargestellt. Zum Vergleich ist das Spektrum der Ausgangsverbindung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  und des unkomplexierten Systems  $\text{ttmgb}(\text{PF}_6)_2$  ebenfalls gezeigt. Bei 425 nm ist eine intensive Absorptionsbande zu erkennen. Diese ist charakteristisch für das oxidierte Ligandensystem  $\text{ttmgb}^{2+}$ . Für Lösungen des Komplexes  $\text{ttmgb}(\text{PF}_6)_2$  erscheint dieser elektronische Übergang bei 427 nm.<sup>[72]</sup> Aus

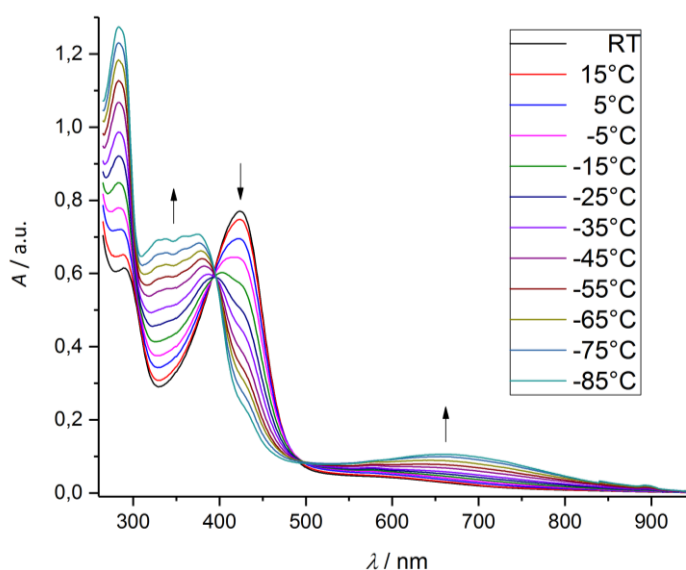
vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass eine Koordination von Kupfer(I)-Salzen kaum Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden des Ligandensystems hat.<sup>[207]</sup> Somit kann auch aus den UV/Vis-Messungen bei Raumtemperatur auf eine elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  geschlossen werden. Eine weitere starke Bande für die  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge innerhalb des Ligandensystems tritt bei 293 nm auf. Zusätzlich ist noch eine Absorption sehr niedriger Extinktion bei etwa 591 nm zu erahnen, welche durch geringe Anteile des paramagnetischen Zustands  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  verursacht werden könnte. Die Messungen wurden anschließend für verschiedene Konzentrationen wiederholt, dabei konnten allerdings keine Veränderungen der Absorptionsbanden beobachtet werden. Die Konzentration zeigt dementsprechend keine Auswirkung auf die elektronische Struktur des Komplexes.



**Abbildung 61:** UV/Vis-Spektrum des Oxidationsprodukts  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$  im Vergleich zur neutralen Ausgangsverbindung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  sowie des oxidierten Systems  $\text{ttmgn}(\text{PF}_6)_2$  jeweils in Acetonitril.

Die Messung am Festkörper erfolgte in einer  $\text{BaSO}_4$ -Matrix mittels diffuser Reflexion (siehe Abbildung 88 in Anhang C). Auch hier ist eine breite Absorptionsbande im längerwelligen Bereich bei 645 nm zu erkennen, welche die dunkle Färbung des Feststoffs erklären könnte. Um den Einfluss der Temperatur auf die elektronische Struktur zu untersuchen, wurden zusätzlich Tieftemperatur-Messungen durchgeführt. In Propionitrillösung zeigen die Spektren eine starke Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 62). Beim Abkühlen verringert sich die zuvor intensive Bande bei 425 nm, sodass bei Temperaturen ab  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  hier nur noch eine schwache Schulter zu erkennen ist. Im Bereich von 330 bis 380 nm erscheinen mehrere neue Banden, die auf die Bildung des neutralen Ligandensystems hinweisen. Zusätzlich nimmt bei Temperaturreduzierung die Intensität der breiten Bande im längerwelligen Bereich zu und ihr Absorptionsmaximum verschiebt sich zu 660 nm. Die Banden mit ansteigender Intensität stammen vermutlich von dem bei tiefen Temperaturen

bevorzugten elektronischen Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ . Durch die Verwendung von Propionitril als Lösungsmittel kann diese Auswirkung auf den elektronischen Zustand in einem großen Temperaturfenster bis etwa  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  verfolgt werden. Bei  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  ist der elektronische Übergang bei  $425\text{ nm}$  fast nicht mehr zu erkennen. Stattdessen liegen nur die starken Banden bei  $284$ ,  $333$  und  $373\text{ nm}$  sowie die breite Bande geringerer Intensität bei  $660\text{ nm}$  vor. Absorptionsbanden in diesem Bereich sind typisch für tetragonale bzw. quadratisch planare Kupfer(II)-Komplexe ( $d^9$ ) und sind auf symmetrieverbotene  $d \rightarrow d$ -Übergänge aus gefüllten d-Orbitalen in das halb besetzte  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zurückzuführen. Etwas intensivere Absorptionsbanden in diesem Energiebereich, die durch LMCT-Übergänge verursacht werden, werden auch in blauen Kupferproteinen beobachtet und sind für deren intensive Blaufärbung verantwortlich.<sup>[63]</sup> Die isosbestischen Punkte bei  $394$  und  $495\text{ nm}$  zeigen, dass beim Abkühlen eine direkte Umwandlung der Valenztautomere stattfindet. Dieser Prozess ist reversibel und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur kann erneut die Signatur des oxidierten Ligandensystems beobachtet werden.



**Abbildung 62:** Temperaturabhängige UV/Vis-Untersuchungen in Propionitril zeigen den Einfluß der Temperatur auf die elektronische Struktur des dikationischen Komplexes. Beim Abkühlen verliert die Bande, welche der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  zugeordnet werden kann, zunehmend an Intensität. Die Banden mit ansteigender Intensität stammen von dem bei tiefen Temperaturen bevorzugten elektronischen Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ .

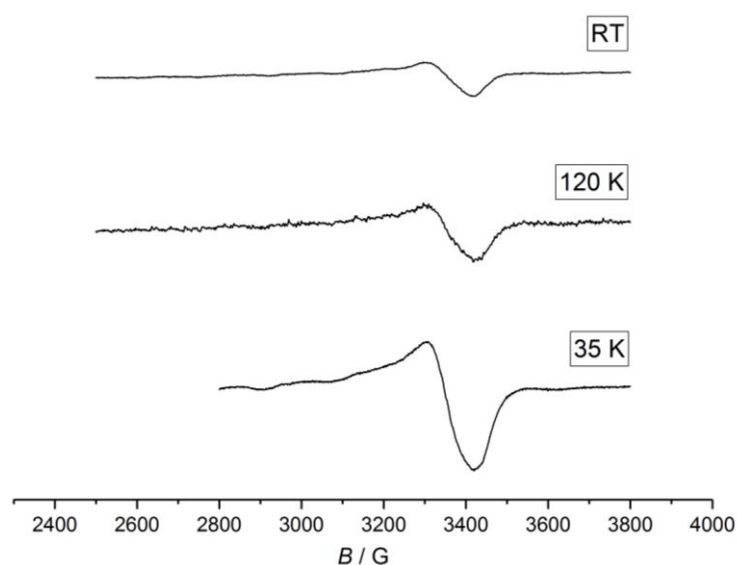
Da die UV/Vis-Messungen in Propionitril durchgeführt wurden, welches ebenfalls ein koordinierendes Lösungsmittel darstellt, ist durch dieses eine Substitution der schwach gebundenen Acetonitril-Moleküle möglich. So könnte die beobachtete valenztautomere Umwandlung auch auf das Vorliegen des Propionitril-koordinierten Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2]^{2+}$  zurückgeführt werden. Die direkte Synthese dieses Komplexes wurde bisher noch nicht untersucht. Die Tieftemperaturmessungen wurden in

Acetonitrillösung wiederholt, jedoch ist hier ein wesentlich geringerer Temperaturbereich zugänglich. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 89 in Anhang C dargestellt. Bei der schrittweisen Temperaturverringerung auf  $-40\text{ °C}$  kann ebenfalls eine schwache Abnahme der Absorptionsbande bei  $425\text{ nm}$  sowie eine Zunahme der Bande bei  $284\text{ nm}$  beobachtet werden. Dies deutet wiederum auf eine Umwandlung zwischen beiden Valenztautomeren hin. Bei  $-40\text{ °C}$  ist jedoch noch eine relativ starke Schulter bei  $428\text{ nm}$  zu erkennen, die durch Übergänge des oxidierten Ligandensystems verursacht wird. Der diamagnetische Zustand  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  ist demnach bei  $-40\text{ °C}$  noch immer populiert, was auch durch das Auftreten der NMR-Signale bei diesen Temperaturen bestätigt wird.

Die aus den UV/Vis-Messungen erhaltenen Daten zeigen, dass in Lösung beide Valenztautomere in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vorliegen. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt der energetisch leicht bevorzugte Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  während bei Raumtemperatur hauptsächlich der Komplex mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  gebildet wird.

### ESR-spektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der Ergebnisse der quantenchemischen Untersuchungen sowie der UV/Vis-Experimente wurde das Dikation sowohl im Festkörper als auch in Lösung mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Die beim Vorliegen der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  an den Kupfer(II)-Zentren vorhandenen ungepaarten Elektronen sollten dabei charakteristische ESR-Signale zeigen. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei Raumtemperatur ist im Festkörper nur ein schwaches Signal erkennbar, dessen Intensität jedoch mit abnehmender Temperatur ansteigt. Bei  $35\text{ K}$  ist eine Hyperfeinstruktur erkennbar, die charakteristisch für die Lokalisation der freien Radikale auf den Kupferzentren ist. Aus dem Spektrum können die  $g$ -Werte graphisch zu  $g_1 = 2.232$  und  $g_2 = 2.057$  und die Hyperfeinkopplungskonstante zu  $A \approx 158\text{ G}$  bestimmt werden. Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass auch im pulverförmigen Festkörper sowohl der diamagnetische als auch der paramagnetische Zustand nebeneinander vorliegt. Bei Temperaturverringerung wird der valenztautomere Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  gegenüber der Kupfer(I)-Form vermutlich stärker populiert. Auch die Bildung einer gemischtvalenten Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{\bullet+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$  wäre denkbar, kann jedoch auf Grundlage der ESR-Spektren ausgeschlossen werden. Für das Vorliegen organisch zentrierter Radikale würde ein weiteres scharfes Signal bei höherem Magnetfeld (mit  $g$ -Werten um  $2.00$ ) erwartet werden.



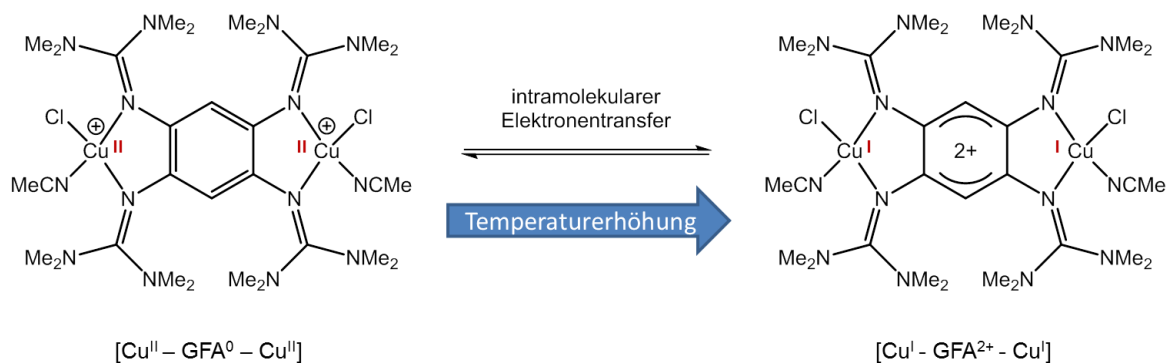
**Abbildung 63:** ESR-Spektren von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$  im Festkörper bei unterschiedlichen Temperaturen. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Intensität des Signals zu. Bei 35 K ist eine Hyperfeinstruktur für Kupfer(II) zu erkennen.

Den quantenchemischen Untersuchungen zufolge wird unter Einbeziehung eines polaren Lösungsmittels der diamagnetische Singulett-Zustand deutlich stärker stabilisiert und damit gegenüber dem paramagnetischen bevorzugt. Dies kann auf eine bessere Solvatation des zweifach kationischen Guanidinylerüst im Vergleich zum neutralen Ligandensystem zurückgeführt werden. In Acetonitril ( $\epsilon_r = 37.5$ ) zeigt die ESR-Messung bei Raumtemperatur nur ein schwaches Signal, das durch eine schwache Population des paramagnetischen Kupfer(II)-Zustands hervorgerufen wird. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit dem UV/Vis-Spektrum, welches ebenfalls in Acetonitril bei Raumtemperatur bereits eine schwache Kupfer(II)-Signatur aufweist. Eine Anisotropie der Verbindung ist erkennbar, wobei die durch Kopplung zum Kupferkern auftretende Hyperfeinkopplungskonstante mit etwa 60 G relativ gering ist und auf eine Delokalisation der Spindichte hindeutet. Die  $g$ -Werte können zu  $g_1 \approx 2.13$  und  $g_2 = 2.060$  bestimmt werden. Beim Abkühlen der Probe auf 35 K steigt die Intensität leicht an was auf eine stärkere Besetzung des paramagnetischen Zustands zurückzuführen ist. Hier ist eine Anisotropie mit einer großen Hyperfeinaufspaltung erkennbar ( $g_1 = 2.224$ ,  $g_2 = 2.061$ ,  $A \approx 169$  G). Eine Spindelokalisation auf das Ligandensystem findet in gefrorener Lösung demnach nicht statt.

Wie gezeigt werden konnte, ist es ausgehend vom trigonal planar koordinierten Kupfer(I)-Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  gelungen im Zuge der Oxidation einen weiteren Liganden am Metallzentrum einzuführen. Dadurch wurde der vierfach koordinierte Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$  erhalten, in welchem die Lösungsmittelmoleküle als schwach



gebundene Liganden fungieren. Dieser kann erneut durch die zwei valenztautomeren Formen  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  beschrieben werden (siehe Schema 53), welche in verdünnter Lösung in einem temperaturabhängigen dynamischen Gleichgewicht vorliegen.



**Schema 53:** Durch Temperaturänderungen wird in Propionitrillösung ein intramolekularer Elektronentransfer induziert, durch den beide Valenztautomere im Gleichgewicht zugänglich sind.

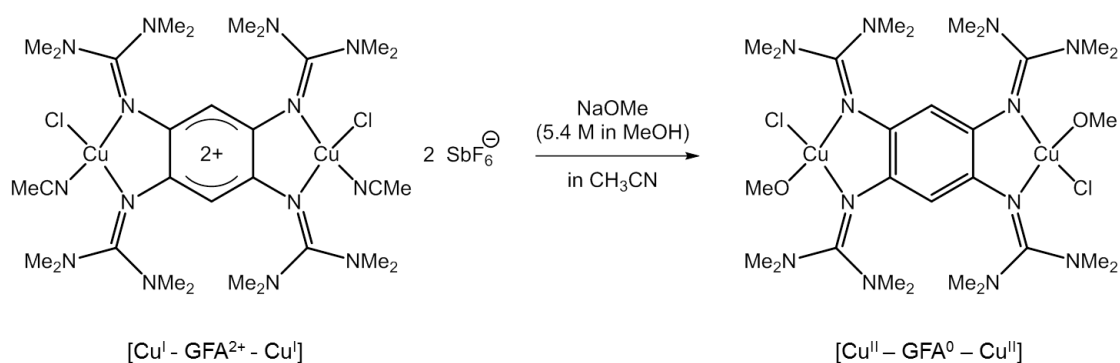
Im Festkörper koexistieren vermutlich beide Zustände nebeneinander. Während die strukturellen Parameter auf den diamagnetischen Kupfer(I)-Zustand hindeuten, zeigen ESR-Messungen Anzeichen für das Vorliegen kupferzentrierter Radikale. Im polaren Medium wird für die Lage des Gleichgewichts eine starke Abhängigkeit bezüglich der Temperatur gefunden. Bei Raumtemperatur überwiegt die diamagnetische Kupfer(I)-Form, wohingegen bei einer Temperaturerniedrigung der Anteil der paramagnetischen Kupfer(II)-Form zunehmend ansteigt, was im UV/Vis-Experiment verfolgt werden konnte. Eine Auswirkung der Lösungsmittelpolarität auf die Gleichgewichtslage wurde experimentell bisher nicht festgestellt, da die Verbindung aufgrund ihres ionischen Charakters in weniger polaren Lösungsmitteln nur eine sehr geringe Löslichkeit aufweist. Quantenchemische Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, dass das Gleichgewicht bei hoher Lösungsmittelpolarität zu Gunsten des diamagnetischen Zustandes verschoben wird.

## Versuche zum Austausch der schwach gebundenen Coliganden

Der Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$  kann als Ausgangspunkt für die Synthese weiterer Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{L})_2]^{2+}$  verwendet werden. Durch die Umsetzung mit Liganden höherer Lewis-Basizität sollte es möglich sein, eine Substitution der schwach gebundenen Lösungsmittelmoleküle am Metallzentrum herbeizuführen. Dazu können anionische Liganden wie z.B. Methanolat, Phenolat oder Phenylacetylid verwendet werden. Mit dem Austausch der neutralen Coliganden durch anionische Liganden geht das Dikation in einen neutralen Komplex über. Außerdem könnte durch die Koordination eines harten Sauerstoffdonors (bzw. eines relativ harten

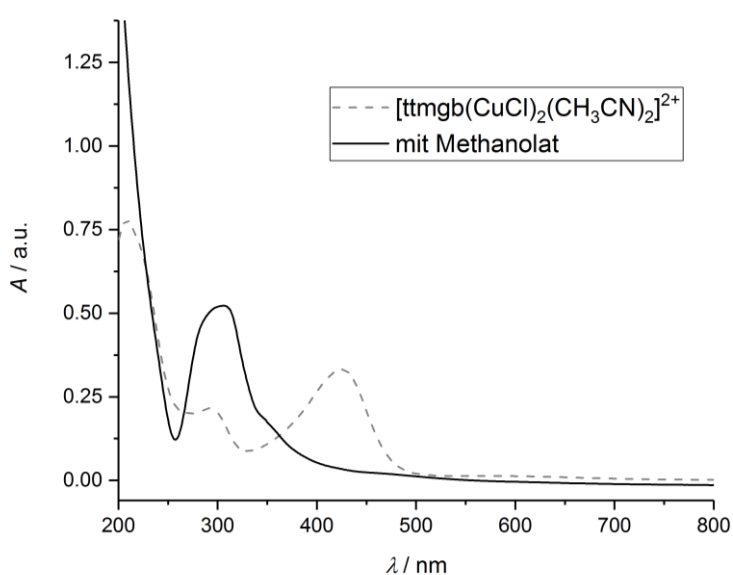
Kohlenstoffdonor) das Kupfer(II)-Zentrum stabilisiert werden. Durch einen intramolekularen Elektronentransfer könnte so folglich ein Übergang in die paramagnetische Form  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  induziert werden.

Im Folgenden wird ausschließlich auf die Umsetzung des Dikations mit Natriummethanolat eingegangen (siehe Schema 54), da die analogen Versuche mit Natriumphenolat und Lithiumphenylacetylid zu keinem bzw. ähnlichen Ergebnissen führten.



**Schema 54:** Bei der Zugabe von Methanolat kann als mögliche Reaktion eine Substitution der schwach gebundenen Hilfsliganden stattfinden. Durch den intramolekularen Elektronentransfer vom Metall auf das redoxaktive Ligandensystem soll dabei ein Übergang von der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  zu  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$  herbeigeführt werden.

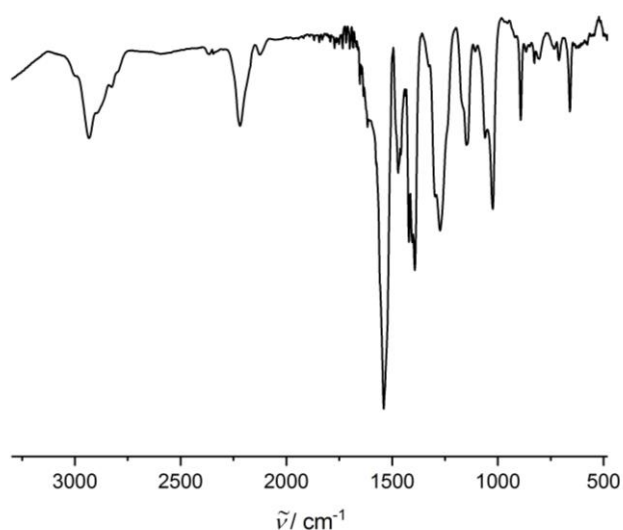
Für die Umsetzung wurde eine 5.4 molare Natriummethanolatlösung in Methanol tropfenweise zu einer Lösung des Dikations in Acetonitril gegeben. Bei der Zugabe kommt es zu einer Entfärbung der zuvor gelb-braunen Reaktionslösung und mit der Zeit kann die Bildung eines hellgrünen schwerlöslichen Niederschlags beobachtet werden.



**Abbildung 64:** UV/Vis-Spektrum des Experiments zur Ligandensubstitution mittels Natriummethanolat in Acetonitrillösung. Zum Vergleich ist das Spektrum der Ausgangsverbindung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$  in Acetonitril ebenfalls gezeigt.

Die Umsetzung wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Abbildung 64 zeigt das UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung nach der Methanolatzugabe. Zum Vergleich ist das Spektrum des dikationischen Ausgangskomplexes ebenfalls dargestellt. Die intensive Absorptionsbande bei 427 nm, welche durch das oxidierte Ligandensystem verursacht wird, verschwindet im Laufe der Reaktion. Stattdessen kann ein neuer breiter Übergang mit einem Absorptionsmaximum bei 306 nm und einer schwachen Schulter bei 352 nm beobachtet werden. In bereits bekannten Komplexen der Form  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  wie z.B. dem Kupferacetatkomplex treten die durch das neutrale Ligandensystem verursachten elektronischen Übergänge bei 344 und 384 nm auf.<sup>[19]</sup>

Der bei der Reaktion gebildete Feststoff wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene Spektrum (siehe Abbildung 65). deutet auf das Vorliegen der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  hin, da die Signale der signifikanten Valenzschwingungsbanden der Guanidinyleinheiten im Gegensatz zum diamagnetischen Ausgangskomplex zu niedrigeren Energien verschoben sind. Ihre Lage ähnelt der des Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$ , in welchem ein neutrales Ligandensystem vorliegt. Bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  tritt eine zusätzliche Bande auf, die zuvor in keinem der Spektren zu erkennen war. Diese liegt in dem Bereich der für eine CN-Dreifachbindung koordinierter Acetonitril-Moleküle erwarteten Valenzschwingung.



**Abbildung 65:** IR-Spektrum des bei der Umsetzung mit Natriummethanolat anfallenden Feststoffs als KBr-Pressling. Die bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  neu auftretende Bande ist auf die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung koordinierender Acetonitrilmoleküle zurückzuführen.

Im diamagnetischen Kupfer(I)-Komplex war die Schwingung zuvor nicht zu erkennen, durch den Übergang in einen paramagnetischen Zustand könnte diese nun IR-aktiv werden. Das Auftreten dieser Bande spricht jedoch gegen den erfolgreichen Austausch beider Acetonitrilmoleküle am Metallzentrum. Alternativ könnte ein Austausch der Chloridoliganden oder des Gegenions stattgefunden haben. Zudem ist die intensive Valenzschwingungsbande

der  $\text{SbF}_6^-$ -Gegenionen bei  $658\text{ cm}^{-1}$  nicht länger vorhanden, was durch die Bildung eines neutralen Komplexes oder erneut durch den Austausch der Gegenionen erklärt werden kann.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln konnten mittels NMR- und ESR-Versuche keine weiteren Hinweise auf die Struktur bzw. die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung erhalten werden. Eine Kristallisation der Verbindung war aufgrund der schlechten Löslichkeit bislang ebenfalls nicht möglich. Auch direkt aus der Reaktionslösung konnten keine Kristalle sondern stets nur ein pulverförmiger Feststoff erhalten werden.

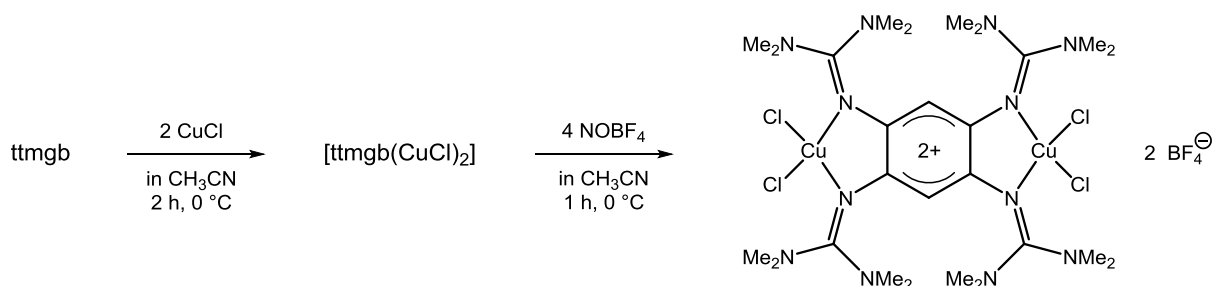
Durch das  $\text{ESI}^+$ -Massenspektrum in Acetonitril war es möglich Komplexfragmente zu detektieren, die darauf hindeuten, dass bei der Reaktion kein Bruch der koordinativen Bindung stattgefunden hat. Andererseits sind im Massenspektrum auch keine Anzeichen für eine Substitution der Coliganden durch Methanolat sichtbar. Ein Signal hoher Intensität mit einem  $m/z$ -Verhältnis von 709.38 kann jedoch dem Fragment  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})(\text{CH}_3\text{CN}) + \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}]^+$  zugeordnet werden. Durch die Zugabe von Methanolat ist es eventuell möglich an der Methylgruppe des komplexierten Acetonitril-Moleküls ein Proton abzuspalten. Da durch die Komplexbildung die  $\text{CH}$ -Azidität der  $\alpha$ -Methylprotonen zunimmt können diese leichter abgegeben werden. Dadurch kann ebenfalls der Übergang der elektronischen Strukturen von  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  nach  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  und die Bildung des neutralen Ligandensystems erklärt werden. Außerdem würde durch eine zweifache Deprotonierung ein neutraler Komplex entstehen was mit dem Fehlen der  $\text{SbF}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum in Einklang wäre. Auch die neu auftretende  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungsbande könnte durch eine Deprotonierung des Acetonitril-Moleküls und den Wechsel in den paramagnetischen Zustand zustande kommen. Da die massenspektrometrische Messung in Acetonitril durchgeführt wurde, könnte dieses Fragment auch lediglich ein Zwischenprodukt darstellen, das unter den bei der Ionisation vorliegenden Bedingungen gebildet wurde.

### Vollständige Oxidation zu $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$

Bei der Oxidation von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  mit stöchiometrischen Mengen des Nitrosylsalzes findet unter Koordination von Acetonitril die Bildung des Dikations  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$  statt. Die redoxaktiven Komponenten liegen dabei in der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  vor. Eine Weiteroxidation zur elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$  kann durch Verwendung eines Überschusses an Oxidationsmittel erreicht werden. Durch die Oxidation der Kupfer(I)-Zentren und zusätzliche Addition von Chlorido-Coliganden wurde die Verbindung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  erhalten (siehe Schema 55).

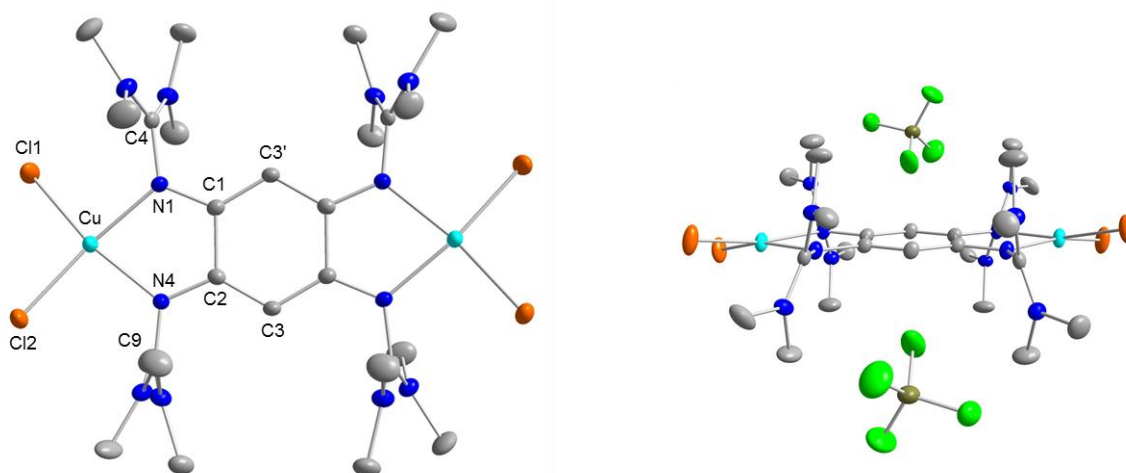
Zur Synthese wurde der redoxaktive Ligand  $\text{ttmgb}$  mit Kupfer(I)-chlorid in Acetonitril vorgelegt. Nach zwei Stunden Rühren bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Oxidation *in situ* durch die Zugabe

von vier Äquivalenten Nitrosyltetrafluorborat herbeigeführt. Erneut deutet ein Farbumschlag von gelb nach dunkelgrün auf die stattfindende Oxidation des Ligandensystems hin. Die Kristallisation von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  in Form dunkelbrauner Nadeln gelang aus konzentrierter Acetonitrillösung bei 4 °C. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 66 dargestellt.



**Schema 55:** Die *in situ*-Oxidation mit einem Überschuß an Nitrosyltetrafluorborat führt zur Bildung des dicationischen Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ .

Die Metallzentren sind erneut vierfach koordiniert, jedoch ist hier anstelle eines Lösungsmittelmoleküls ein zusätzlicher Chloridoligand gebunden. Die mit einem Diederwinkel von 16.7° annähernd quadratisch planare Anordnung der Liganden am Kupferzentrum bestätigt das Vorliegen von Kupfer(II). Daher ist das vorliegende System in diesem Fall sehr elektronenarm und durch den elektronischen Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$  beschreibbar. Durch den zusätzlichen anionischen Chlorido-Coliganden kann dieses vermutlich besser stabilisiert werden als durch die nur schwach gebundenen neutralen Lösungsmittelmoleküle.



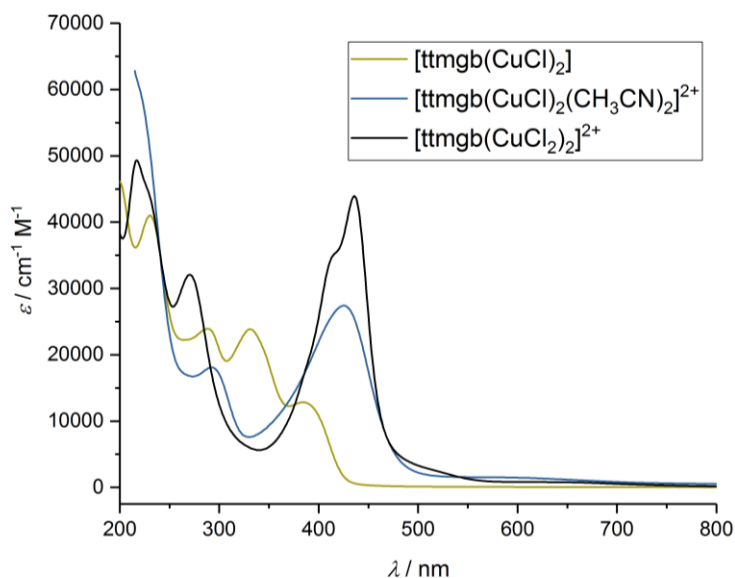
**Abbildung 66:** a) Molekülstruktur des Dikations  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$  unter Vernachlässigung der Gegenionen und b) Seitenansicht mit zugehörigen  $\text{BF}_4^-$ -Gegenionen. Die Kristallisation erfolgte direkt aus der Reaktionslösung durch Lagern bei 4 °C. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °): Cu-Cl1 2.207(1), Cu-Cl2 2.220(1), Cu-N1 2.007(1), Cu-N4 1.998(1), N1-C1 1.327(1), N1-C4 1.403(1), N4-C2 1.328(1), N4-C9 1.396(1), C1-C2 1.501(1), C1-C3' 1.388(1), C2-C3 1.387(1), N1-Cu-N4 78.90(1), Cl1-Cu-Cl2 96.80(1).

Die Bildung dieser zusätzlichen Chloridoliganden lässt sich auf eine teilweise Dekomplexierung des neutralen Zwischenprodukts und anschließenden Ligandenaustausch am Kupferzentrum erklären. In der Reaktionslösung sollten daher weitere kupferhaltige Spezies vorhanden sein. Die geringen Ausbeuten des Produkts von 26 % sind ebenfalls auf einen stattfindenden Ligandenaustausch zurückzuführen.

Innerhalb des zentralen C<sub>6</sub>-Rings unterscheiden sich die C-C-Bindungslängen stark voneinander. Die C1-C2 Bindung ist mit 1.501 Å deutlich länger als die C1-C3' bzw. C2-C3-Bindung mit etwa 1.388 Å, wodurch erneut das Vorliegen einer bisallylischen Struktur des oxidierten GFA-Liganden erkennbar wird. Die N-C<sub>ar</sub>-Bindungen sind durch den im Zuge der Oxidation zunehmenden Doppelbindungscharakter wieder etwas verkürzt. Im Gegensatz dazu werden die Iminbindungen N1-C4 bzw. N4-C9 sowohl durch die Oxidation als auch durch die Komplexbildung auf durchschnittlich 1.400 Å verlängert. Anhand der strukturellen Daten kann die vorhergesagte elektronische Struktur [Cu<sup>II</sup>-GFA<sup>2+</sup>-Cu<sup>II</sup>] bestätigt werden.

Im IR-Spektrum ist die Lage der signifikanten GFA-typischen Schwingungsbanden im Vergleich zum zweifach oxidierten Kupfer(I)-Komplex der elektronischen Struktur [Cu<sup>I</sup>-GFA<sup>2+</sup>-Cu<sup>I</sup>] durch die weitere Oxidation nochmals zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben. Sie treten im Bereich zwischen 1646 und 1402 cm<sup>-1</sup> auf. Wie bereits in vorherigen Komplexen beobachtet wurde, werden die C=N-Schwingungen im oxidierten Ligandensystem erst bei höheren Wellenzahlen angeregt. Dies deutet auf eine Stärkung der C=N-Bindung im Vergleich zum neutralen Liganden hin und kann dadurch erklärt werden, dass bei Ausbildung der bisallylischen Struktur die Delokalisation der Ladung auf die Guanidinylliganden eingeschränkt wird.

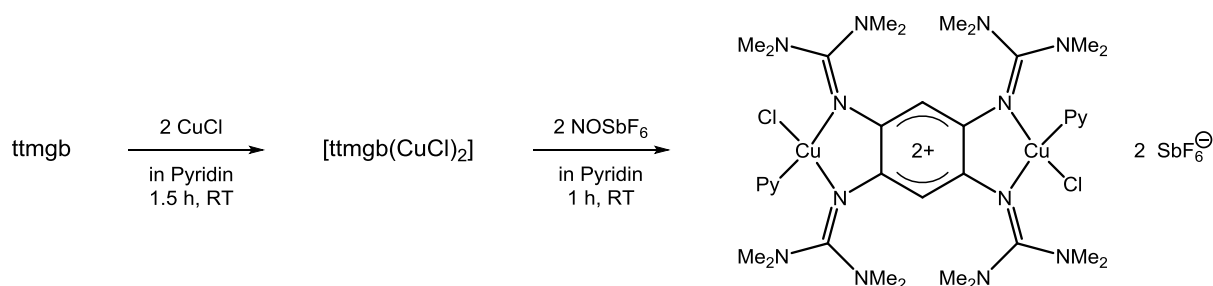
Die optischen Eigenschaften wurden erneut mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In Acetonitril zeigt die Verbindung [ttmgb(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> eine grün-braune Färbung, das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 67 gezeigt. Die intensive Absorptionsbande des oxidierten Ligandensystems ist mit einem Maximum bei 436 nm zu erkennen. Im Vergleich zum weniger stark oxidierten Komplex [Cu<sup>I</sup>-GFA<sup>2+</sup>-Cu<sup>I</sup>] mit einem Absorptionsmaximum bei 425 nm ist diese Bande leicht bathochrom verschoben. Zudem ist eine Aufspaltung des Signals mit einer Schulter bei 415 nm erkennbar. Die sehr schwache Absorptionsbande, die zuvor im längerwelligen Bereich des Spektrums auftritt, wird durch die Oxidation zu [Cu<sup>II</sup>-GFA<sup>2+</sup>-Cu<sup>II</sup>] fast vollständig ausgelöscht. Dementsprechend finden hier keine Charge-Transferübergänge vom Ligand auf das Metallzentrum oder symmetrieverbotene d-d-Übergänge in halbbesetzte Kupferorbitale statt, die zuvor in diesem Wellenlängenbereich zu finden waren. Zwei weitere intensive Übergänge sind bei 217 und 270 nm zu erkennen.



**Abbildung 67:** UV/Vis-Spektrum der vierfach oxidierten Verbindung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$  in Acetonitril. Zum Vergleich sind die Spektren der neutralen Ausgangsverbindung und des zweifach oxidierten Dikations  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$  ebenfalls dargestellt.

### 3.5.3 Oxidation in Lösungsmitteln höherer Lewis-Basizität

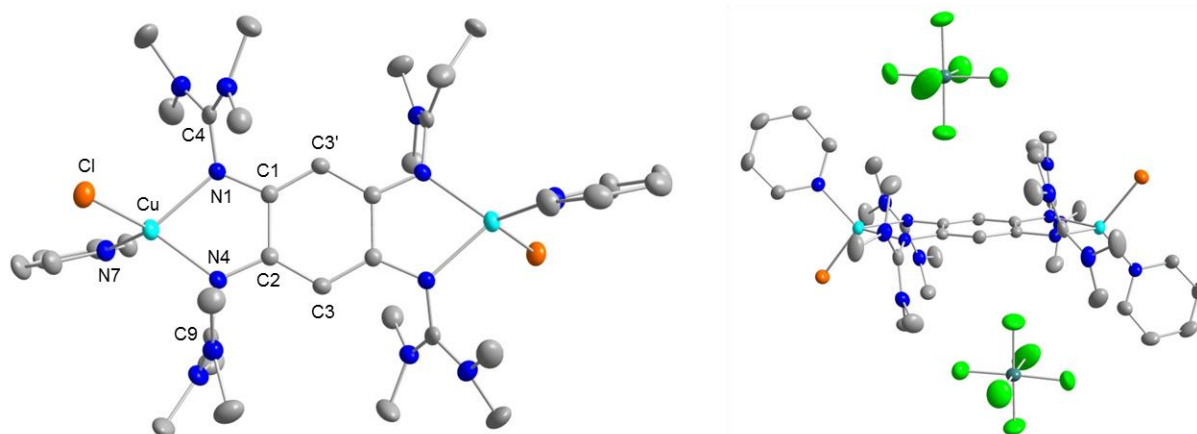
Um weitere Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{L})_2]^{2+}$  darzustellen, wurde das bei der Reaktion als Ligand fungierende Lösungsmittel variiert. Mit Pyridin (Py) wurde zunächst ein Lösungsmittel höherer Lewis-Basizität eingesetzt, wodurch die Bindung zwischen Metall und zusätzlichem Coliganden verstärkt werden kann. Die Oxidation wurde analog zu der zuvor beschriebenen Oxidation in Acetonitril durchgeführt (siehe Schema 56).



**Schema 56:** Synthese von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2](\text{SbF}_6)_2$  durch *in situ* Oxidation von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  in Anwesenheit des stärkeren Elektronendonors Pyridin.

Der Ligand und das Kupfer(I)-Salz wurden dazu erneut vorgelegt und bei Raumtemperatur in Pyridin gerührt. Dabei kann die Bildung eines gelben Niederschlags beobachtet werden. Bei der anschließenden Zugabe des Oxidationsmittels kommt es zu einem intensiven Farbwechsel von gelb nach dunkelgrün und der gebildete Feststoff geht im Zuge der Oxidation in Lösung.

Dunkelgrüne würfelförmige Kristalle der Zielverbindung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2]^{2+}(\text{SbF}_6)_2$  wurden aus der Reaktionslösung durch Überschichten mit Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. In Abbildung 68 ist die Kristallstruktur des erhaltenen dikationischen Komplexes dargestellt. Durch die zusätzliche Koordination eines Pyridin-Lösungsmittelmoleküls weisen beide Kupferzentren erneut eine Koordinationszahl von vier auf. Im Gegensatz zur *cis*-Orientierung der Acetonitril-Liganden in  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$  sind hier die Pyridin-Liganden allerdings in *trans*-Stellung zueinander angeordnet. Die Energiedifferenz zwischen der *cis*- bzw. *trans*-Form ist vermutlich nur sehr gering, sodass in Lösung eine Mischung beider Isomere erwartet wird. Abgesehen von diesem Unterschied sind die restlichen strukturellen Parameter vergleichbar mit dem aus Acetonitril erhaltenen Komplex und sprechen für das Vorliegen des diamagnetischen Kupfer(I)-Valenztautomers mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ .



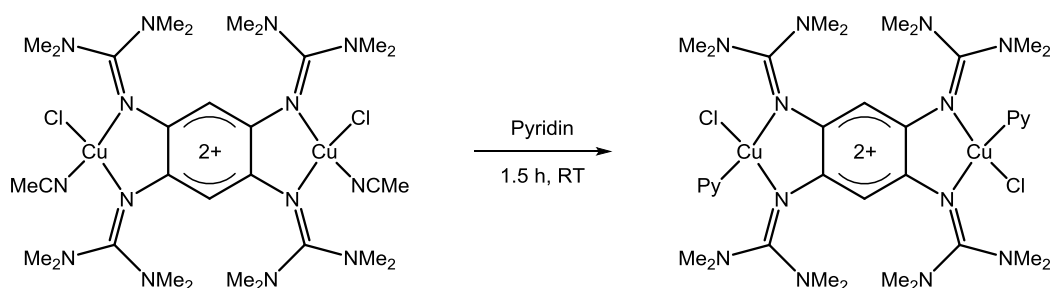
**Abbildung 68:** a) Molekülstruktur des Dikations  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2]^{2+}$  und b) Seitenansicht mit zugehörigen  $\text{SbF}_6^-$ -Gegenionen. Die Kristallisation erfolgte aus der Reaktionslösung durch Überschichten mit Diethylether. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °): Cu-Cl 2.274(1), Cu-N1 2.083(1), Cu-N4 2.009(1), Cu-N7 1.992(1), N1-C1 1.356(1), N1-C4 1.355(1), N4-C2 1.324(1), N4-C9 1.387(1), C1-C2 1.485(1), C1-C3' 1.383(1), C2-C3 1.408(1), N1-Cu-N4 78.47(1), Cl-Cu-N7 105.70(2).

Aufgrund der Oxidation des Ligandensystems liegt die zentrale C<sub>6</sub>-Einheit erneut in einer bisallylischen Struktur vor. Die Bindungslängen im Ring unterscheiden sich deutlich voneinander. Die C1-C2-Bindung ist mit 1.485 Å im Gegensatz zur C1-C3' bzw. C2-C3-Bindung (mit 1.383 und 1.408 Å) stark verlängert. Ebenso werden die C=N-Bindungen der Guanidinyllgruppen im Zuge der Oxidation bzw. der Komplexbildung mit 1.371 Å im Vergleich zum neutralen Ligandensystem (1.289 Å) stark aufgeweitet. Die C<sub>ar</sub>-N-Bindungen sind hingegen mit etwa 1.340 Å deutlich kürzer. Die Kupferzentren zeigen mit einem Diederwinkel von 78.7° analog zum Acetonitril-Komplex eine annähernd tetraedrische Geometrie. Sie liegen hier allerdings innerhalb der zentralen Ligandenebene. Durch die



*trans*-Stellung der koordinierenden Lösungsmittelmoleküle kommt es zu keiner Abstoßung und es findet somit keine Verzerrung der Ringebene statt. Der Abstand zu den koordinierenden Pyridin-Liganden ist mit 1.992 Å etwas länger als zu den Acetonitril-Liganden mit 1.947 Å was auf die unterschiedliche Hybridisierung am Stickstoff-Donoratom und den hierdurch größeren Raumanpruch zurückzuführen ist.

Die alternative Darstellung der Zielverbindung erfolgte durch einen Austausch der substitutionslabilen Acetonitril-Liganden des Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$  (siehe Schema 57). Dazu wurde dieser in Pyridin bei Raumtemperatur gerührt. Nach Überschichten mit Diethylether wurden erneut dunkelgrüne Kristalle erhalten. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die Bildung der gewünschten Verbindung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2](\text{SbF}_6)_2$  bestätigt werden.



**Schema 57:** Alternative Darstellung von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2](\text{SbF}_6)_2$  durch Substitution der schwach gebundenen Acetonitril-Liganden durch Pyridin-Liganden.

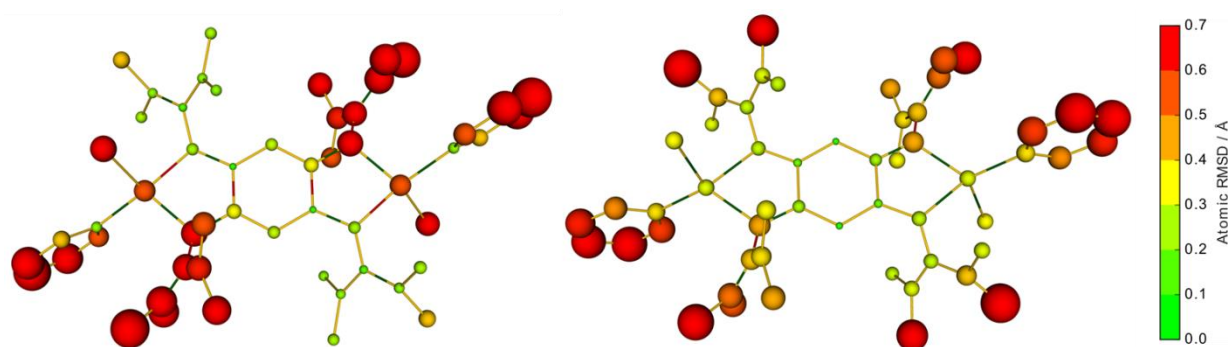
Durch die Substitution mit einem stärkeren Elektronendonator wie beispielsweise Pyridin ist es möglich den schwach gebundenen Acetonitril-Liganden aus dem Komplex zu verdrängen. Eine Substitution des als Brückenliganden fungierenden GFA wird bei dieser Umsetzung nicht beobachtet, was die hohe Stabilität der Kupfer-GFA-Bindung belegt, die auch im oxidierten Zustand des Systems erhalten bleibt. Dadurch wird die Verbindung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$  interessant als Ausgangspunkt für die Darstellung weiterer Komplexe der allgemeinen Formel  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{L})_2]^{2+}$ .

### Quantenchemische Untersuchungen

Die strukturellen Daten deuten erneut auf eine Besetzung des diamagnetischen Zustands hin. Die aus den vorangegangenen DFT-Untersuchungen erhaltenen Daten (siehe Tabelle 4) zeigen allerdings, dass bei isolierter Betrachtung des Moleküls in der Gasphase der paramagnetische Zustand gegenüber dem diamagnetischen energetisch bevorzugt ist. Die Energiedifferenz ist im Vergleich zum entsprechenden Acetonitril-koordinierten Komplex mit  $\Delta E = -44.4$  kJ/mol etwa doppelt so groß. Wie angenommen wurde, wird demnach durch einen stärkeren Elektronendonator das Kupfer(II)-Zentrum und somit der paramagnetische Komplex,

der durch die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  beschrieben wird, stabilisiert. Unter Berücksichtigung extrinsischer Effekte durch Einbeziehen der Lösungsmittelsolvatation mittels COSMO (conductor-like screening model) wird der geschlossenschalige Singulett- gegenüber dem Triplett-Zustand stärker stabilisiert und die Energiedifferenz wird im polaren Medium ( $\epsilon_r = 37.5$ ) auf  $-26.7$  kJ/mol abgesenkt. Erneut weisen die theoretischen Daten darauf hin, dass nur eine geringe Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen des Komplexes vorliegt und somit eine Besetzung beider Zustände wahrscheinlich ist.

Um die Abweichungen der mittels B3LYP/SV(P) geometrioptimierten Gasphasenstrukturen beider valenztaomerer Zustände von der experimentell erhaltenen Kristallstruktur zu berechnen, werden die Strukturen erneut mittels aRMSD<sup>[208]</sup> überlagert. Mit Hilfe des integrierten Kabsch-Algorithmus<sup>[209,210]</sup> wird schließlich die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung zwischen den berechneten Strukturen und der Kristallstruktur bestimmt. Der für den closed-shell Singulett-Zustand gefundene RMSD-Wert (RMSD =  $0.510$  Å,  $R^2 = 98.9\%$ ) ist etwas geringer als der Wert für den Triplett-Zustand (RMSD =  $0.620$  Å,  $R^2 = 98.4\%$ ). Jedoch sind beide Werte relativ hoch und anhand der graphischen Darstellung wird deutlich, dass zwischen den optimierten Strukturen und der Kristallstruktur erhebliche strukturelle Abweichungen auftreten.



**Abbildung 69:** Graphische Darstellung der Abweichungen zwischen den geometrioptimierten Strukturen und der experimentellen Kristallstruktur für den Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{py})_2]^{2+}$ , berechnet nach dem Kabsch-Algorithmus. a) Triplett-Grundzustand mit einem RMSD-Wert von  $0.620$  Å und b) closed-shell Singulett Zustand mit RMSD =  $0.510$  Å. Die kohlentstoffgebundenen Wasserstoffatome werden bei der Berechnung vernachlässigt. Die graphische Darstellung beinhaltet sowohl absolute als auch relative RMSD-Verteilungen. Die absoluten Werte werden durch einen Farbcodiert dargestellt, während die relativen Abweichungen proportional zur Kugelgröße sind.

Bei Betrachtung des Triplett-Zustands (Abbildung 69 links) wird erkennbar, dass diese zu einem großen Teil an den Kupferzentren und den Bindungslängen innerhalb des  $\text{C}_6$ -Rings auftreten. Der Triplett-Zustand weist die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  auf. Die für diesen Zustand auf B3LYP/SV(P)-Niveau optimierte Struktur zeigt im Vergleich zur Kristallstruktur eine Planarisierung der Geometrie an den Kupferzentren, was typisch für vierfach koordiniertes Kupfer(II) ist. Ebenso liegt der GFA-Brückenligand im Triplett-Zustand

in seiner neutralen Form vor. Die Aromatizität im zentralen C<sub>6</sub>-Ring ist intakt und die Bindungslängen innerhalb des Rings unterscheiden sich nicht signifikant. Die Kristallstruktur deutet allerdings auf das Vorliegen einer bisallylischen Struktur und somit auf GFA<sup>2+</sup> hin. Beim Vergleich der Bindungslängen kommt es daher zu starken Abweichungen in den die Allyleinheiten verknüpfenden C-C-Bindungen. Die Struktur des optimierten geschlossenschaligen Singulett-Zustands zeigt beim Vergleich mit der Kristallstruktur an den Kupferzentren und innerhalb des C<sub>6</sub>-Rings wesentlich geringere Abweichungen. Lediglich die Orientierung der Methylgruppen an den Guanidinylfunktionen sowie der Coliganden stimmt nicht mit der experimentell erhaltenen Struktur überein. Die erhaltenen Daten zeigen, dass beide berechneten Strukturen stark von der Kristallstruktur abweichen, jedoch die Struktur im Festkörper mit der Struktur des geschlossenschaligen Singulett-Zustands genauer beschrieben werden kann.

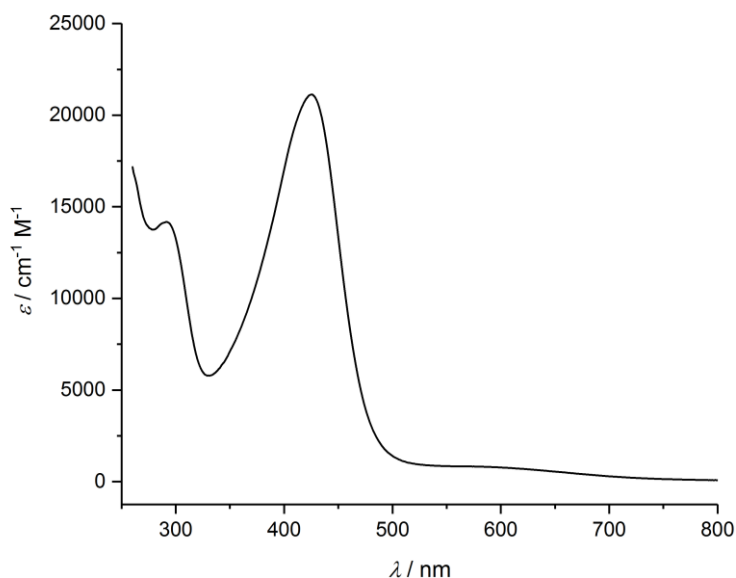
#### **UV/Vis- und ESR-spektroskopische Untersuchungen**

Die theoretischen Daten weisen erneut auf eine ähnliche energetische Lage der valenztautomeren Zustände des Komplexes hin. Es geht jedoch der Trend hervor, dass der paramagnetische Zustand bei tiefen Temperaturen leicht begünstigt sein sollte, während mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine bevorzugte Besetzung des diamagnetischen Zustands stattfindet. Kleine Änderungen in der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur oder der Konzentration könnten daher einen Übergang zwischen den Valenztautomeren verursachen. Daher wurden temperaturabhängige ESR-Messungen sowie UV/Vis-Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt.

Ebenso wie der analoge Acetonitril-Komplex ist das Dikation [ttmgb(CuCl)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, trotz des metallischen Glanzes in kristalliner Form, in verdünnter Lösung nur schwach gelb gefärbt. Seine optischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie in Propionitril ( $\epsilon_r = 27.7$ ) und Pyridin ( $\epsilon_r = 12.4$ ) untersucht. Die erhaltenen Spektren unterscheiden sich kaum voneinander. Das in Propionitrillösung bei Raumtemperatur gemessene Spektrum ist in Abbildung 70 gezeigt. Sowohl die Lage als auch die Intensität der Absorptionsbanden stimmen sehr gut mit denen des zuvor untersuchten Acetonitril-Komplexes überein und belegen das Vorliegen des diamagnetischen Zustands [Cu<sup>I</sup>-ttmgb<sup>2+</sup>-Cu<sup>I</sup>] in Lösung. Die charakteristischen Übergänge, die auf das oxidierte System ttmgb<sup>2+</sup> zurückzuführen sind, treten bei 292 und 425 nm auf, zudem ist eine schwache breite Bande bei 590 nm zu erkennen.

In Pyridin wurden zusätzlich Tieftemperaturmessungen durchgeführt. Im verfügbaren Temperaturbereich (bis -35 °C) ist allerdings keine Intensitätsabnahme der vorliegenden Absorptionsbanden zu beobachten. Ebenso sind keine neuen Banden erkennbar, die auf die Bildung des paramagnetischen Kupfer(II)-Valenztautomers hindeuten könnten. Der

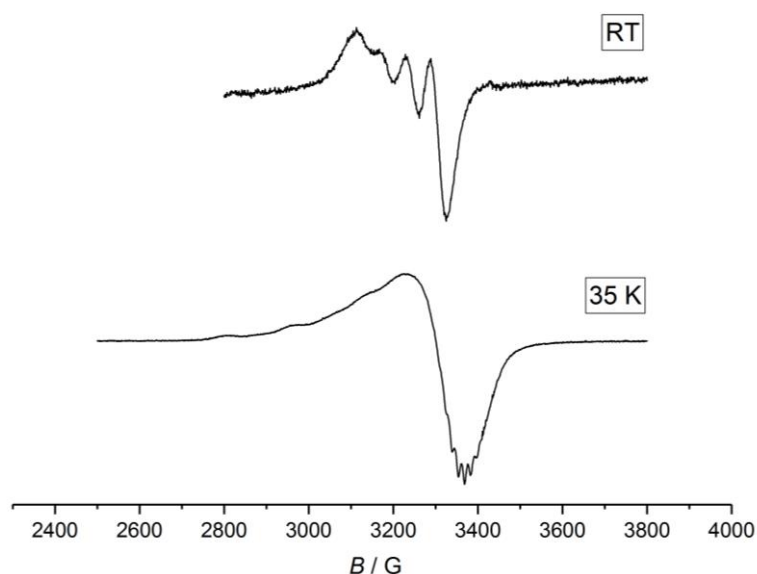
verwendete Temperaturbereich ist vermutlich zu klein gewählt, um einen intramolekularen Elektronentransfer zwischen den Valenztautomeren herbeizuführen. Weitere temperaturabhängige Messungen sollten daher in Propionitril durchgeführt werden, wobei hier jedoch ein Austausch der Coliganden nicht ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 70:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2](\text{SbF}_6)_2$  in Propionitrillösung bei Raumtemperatur.

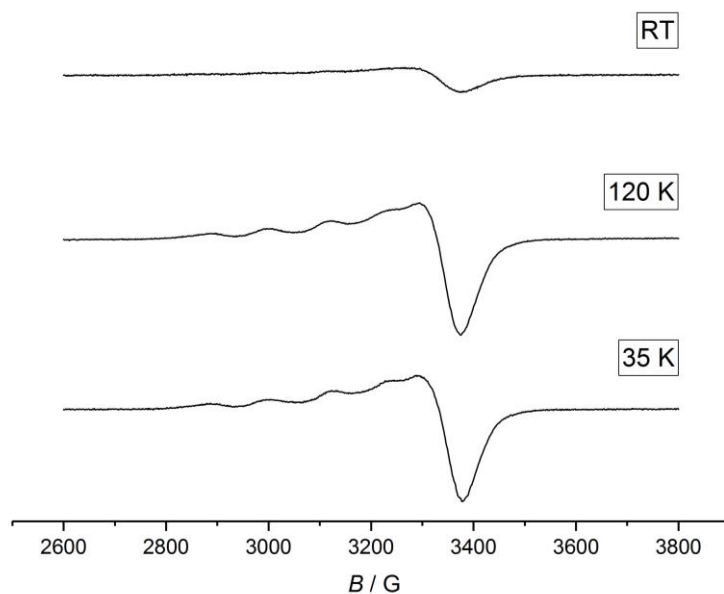
Da im paramagnetischen Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  an den Kupfer(II)-Zentren ungepaarte Elektronenspins vorliegen, könnte ein Übergang zwischen den Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Valenztautomeren mittels ESR-Spektroskopie verfolgt werden. Dazu wurden temperaturabhängige ESR-Messungen sowohl in Lösung als auch im Festkörper durchgeführt. Die ESR-Spektren in Pyridin (siehe Abbildung 71) zeigen einen Anstieg der Signalintensität mit abnehmender Temperatur was auf eine zunehmende Besetzung des Cu(II)-Zustandes bei niedrigen Temperaturen hindeutet. In beiden Spektren ist jeweils ein Signal erkennbar, das eine für Kupfer(II)-zentrierte Radikale typische Hyperfeinstruktur aufweist. Bei Raumtemperatur können die anisotropen  $g$ -Werte graphisch zu  $g_1 = 2.152$  und  $g_2 = 2.087$  bestimmt werden. Die Kopplungskonstante ist erneut sehr gering und beträgt  $A = 58$  G. Bei 35 K kann zusätzlich eine Hyperfeinstruktur mit einer sehr kleinen Kopplungskonstanten von  $A = 14$  G beobachtet werden, die durch die Wechselwirkung mit den Stickstoffkernen zustande kommt. Im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur steigt in gefrorener Lösung der Wert für die Kopplung zum Kupfer(II)-Kern enorm an und liegt jetzt bei  $A = 160$  G. Die geringe Kopplungskonstante bei hoher Temperatur ist auf eine zunehmende Spin-Delokalisierung auf das Ligandensystem zurückzuführen. Dieses spektroskopische Verhalten ähnelt dem der aktiven Zentren in blauen Kupferproteinen. Durch die strukturelle Orientierung der Liganden an den Kupfer-Zentren und das Vorliegen von  $\pi$ -Bindungsanteilen zwischen Metall und GFA könnte im vorliegenden System ebenso

ein leichter Übergang zwischen den Oxidationszuständen der Kupferzentren und somit, in Verbindung mit einem IET, der elektronischen Strukturen möglich sein.



**Abbildung 71:** ESR-Spektren von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2](\text{SbF}_6)_2$  in Pyridin bei Raumtemperatur und in gefrorener Lösung bei 35 K.

Im Festkörper (siehe Abbildung 72) wird der Unterschied in den Signalintensitäten stärker deutlich. Bei Raumtemperatur ist ein sehr schwaches breites Signal mit einem  $g_2 = 2.072$  zu erkennen. Die Hyperfeinkopplung zum Kupferkern kann hier nur erahnt werden.



**Abbildung 72:** ESR-Spektren von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2](\text{SbF}_6)_2$  im Festkörper bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei Temperaturerniedrigung steigt die Intensität des Signals an und es findet der Übergang in den paramagnetischen Zustand statt. Bei tiefen Temperaturen ist die Hyperfeinkopplung zum Kupfer(II)-Kern gut erkennbar.

Bei einer Temperaturabnahme hingegen steigt die Signalintensität an und es zeigt sich eine typische Hyperfeinstruktur. Bei 35 K können die anisotropen  $g$ -Werte  $g_1 = 2.2486$  und  $g_2 = 2.0662$  sowie die Hyperfeinkopplungskonstante von  $A \approx 116$  G graphisch bestimmt werden. Die ESR-Messungen zeigen demnach, dass bei tiefen Temperaturen eine stärkere Besetzung des paramagnetischen Zustands stattfindet. Beim Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur geht die Intensität des Signals zurück. Vermutlich erfolgt auch im Festkörper ein Übergang der paramagnetischen Kupfer(II)- in die diamagnetische Kupfer(I)-Form. Da ESR-Messungen sehr sensitiv sind können bereits geringe Anteile des paramagnetischen Zustand ein Signal verursachen.

SQUID-Messungen am pulverförmigen Feststoff zeigen bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen  $T$  durch einen sprunghaften Anstieg bei Temperaturen unter 50 K Anzeichen für eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Elektronenspins der Kupfer(II)-Zentren. Im Falle des Acetonitrilkomplexes ist dieser Anstieg in  $\chi T$  weniger stark ausgeprägt. Die für  $\chi T$  gemessenen absoluten Werte sind im Pyridinkomplex etwas größer als im analogen Dikation  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  und deuten darauf hin, dass durch die stärkeren Elektronendonoren am Metallzentrum ein höherer Anteil der paramagnetischen Struktur vorhanden ist.<sup>1</sup>

Insgesamt deuten die erhaltenen analytischen Daten darauf hin, dass vermutlich sowohl im Festkörper als auch in Lösung beide Zustände koexistieren, wobei der diamagnetische Zustand überwiegt. So zeigen die UV/Vis-Messungen, durch charakteristische Absorptionsbanden, dass in Lösung das oxidierte Ligandensystem und somit die diamagnetische Struktur vorliegt. Aus den ESR-Messungen geht jedoch hervor, dass auch geringe Anteile des paramagnetischen Triplett-Zustand vorhanden sind. Bei tieferen Temperaturen scheint dieser begünstigt zu werden. Aus den DFT-Untersuchungen geht ebenfalls die paramagnetische Struktur als Grundzustand hervor.

Die experimentell erhaltene Kristallstruktur zeigt bisallylische Strukturanteile, die charakteristisch für das oxidierte Ligandensystem  $\text{ttmgb}^{2+}$  sind und somit auf die diamagnetische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  hinweisen. Die Koordinationsgeometrie an den Kupferzentren ist im Gegensatz zu  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  und anderen vierfach koordinierten Kupfer(I)-GFA-Komplexen (siehe zum Beispiel Kapitel 3.4.2) stärker verzerrt. Vermutlich kann eine valenztautomere Umwandlung beider Zustände daher mit geringen strukturellen Änderungen einhergehen. Eine ähnliche Situation konnte bereits bei

---

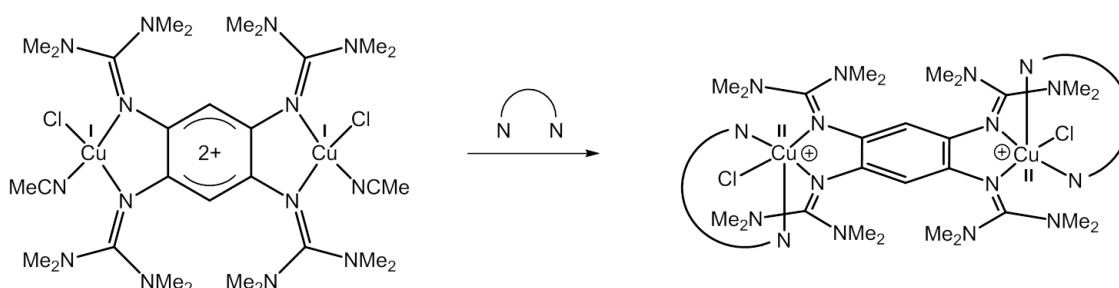
<sup>1</sup> Die SQUID-Messungen der Verbindungen  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$  und  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{Py})_2](\text{SbF}_6)_2$  wurden im Rahmen der Masterarbeit von Lena Steuer durchgeführt.<sup>[211]</sup>

valenzautomeren Übergängen in Cobalt-Tetraoxolen-Komplexen beobachtet werden.<sup>[9]</sup> Die temperaturabhängige Umwandlung beider Valenztautomere erfolgt hier in Abhängigkeit der Temperatur ohne einen kristallographischen Phasenübergang.

## Verwendung bidentater Liganden

Durch die Umsetzung von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  mit Pyridin konnte gezeigt werden, dass eine Substitution des neutralen Hilfsliganden im Komplex möglich ist. Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur Synthese einer Vielzahl von Komplexen mit unterschiedlich koordinierten Metallzentren. Die resultierende elektronische Struktur am Metallzentrum ist dadurch genau steuerbar.

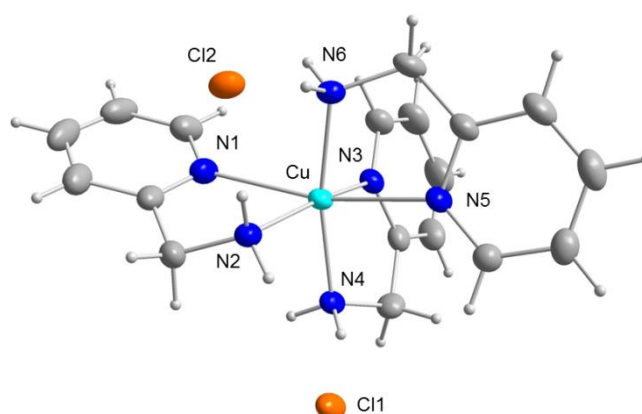
In weiteren Versuchen zur Substitution wurden chelatisierende Liganden auf Pyridinbasis getestet. Durch die Einführung einer weiteren N-Donorfunktion in *ortho*-Stellung zum Pyridin-Stickstoffatom besteht die Möglichkeit zur Ausbildung einer Chelatbindung wodurch die Anbindung an das Metallzentrum verstärkt wird. Die zusätzliche Stabilisierung durch das Amino-Stickstoffatom könnte wiederum das Kupfer(II)-Zentrum stabilisieren und einen Elektronentransfer von Kupfer(I) unter Ausbildung des neutralen Ligandensystems ermöglichen (siehe Schema 58).



**Schema 58:** Bei der Substitution der schwach gebundenen Lösungsmittelmoleküle durch stickstoffhaltige Chelatliganden wird ein intramolekularer Elektronentransfer von Cu(I) auf das zuvor oxidierte Ligandensystem erwartet.

Als Chelatliganden wurden 2-Dimethylaminopyridin (2-DMAP) und 2-(Aminomethyl)pyridin (2-AMP) verwendet, die erneut direkt als Lösungsmittel eingesetzt wurden. Für die Synthese wurde das Dikation  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  in der entsprechenden Base vorgelegt und zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Im Falle des 2-DMAP konnte auch bei Temperaturerhöhung keine Umsetzung beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einem hypothetischen Ligandenaustausch durch die Chelatisierung ein Vierring entstehen würde. Aufgrund der geringen Flexibilität des Coliganden, der schlechten Orbitalüberlappung und der daraus resultierenden hohen Ringspannung wäre dieser nur wenig stabil.

Auch die Reaktion in 2-(Aminomethyl)pyridin führte nicht zur Bildung des gewünschten Produkts. Jedoch konnte hier eine Umsetzung der Edukte beobachtet werden. Beim Rühren der Reaktionslösung über Nacht findet ein Farbumschlag von dunkelgrün nach hellgelb statt. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Diethylether konnten hellblaue nadelförmige Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 73 dargestellt. Sie zeigt die Bildung eines oktaedrisch koordinierten Kupfer(II)-Salzes  $[\text{Cu}(\text{2-AMP})_3]^{2+}$  mit Chlorid-Gegenionen. Durch die Zugabe von 2-(Aminomethyl)pyridin wurde dementsprechend tatsächlich die Oxidation zu Kupfer(II) herbeigeführt. Dabei erfolgt allerdings ein Bindungsbruch vom Metallzentrum zum GFA-Brückenliganden und dieser wird durch zwei weitere Moleküle des stärker bindenden bidentaten 2-(Aminomethyl)pyridin ersetzt. Im Gegensatz zu 2-DMAP ist hier die Orientierung der N-Donoratome durch die flexible Methylenbrücke weniger starr. Die Bisswinkel am Kupferzentrum liegen zwischen  $75.2$  und  $81.6^\circ$ . Die Stickstoffatome sind oktaedrisch um das Kupferzentrum angeordnet wobei eine leichte Jahn-Teller-Verzerrung auftritt. So sind die axialen Cu-N1 und Cu-N5-Bindungen mit  $2.399$  bzw.  $2.386 \text{ \AA}$  etwas länger als die äquatorialen Bindungen mit durchschnittlich  $2.041 \text{ \AA}$ . In der Kristallstruktur sind zusätzlich Wassermoleküle vorhanden, die vermutlich auf die Verwendung von nicht absolutem 2-(Aminomethyl)pyridin zurückzuführen sind. Die Lage der Sauerstoffgebundenen Protonen konnte nicht eindeutig bestimmt werden.



**Abbildung 73:** Kristallstruktur des bei der Reaktion mit 2-(Aminomethyl)pyridin isolierbaren Umsetzungsprodukts  $[\text{Cu}(\text{2-AMP})_3](\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . kokristallisierte Wassermoleküle sind nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und -winkel (in  $^\circ$ ): Cu-N1  $2.399(1)$ , Cu-N2  $2.053(1)$ , Cu-N3  $2.055(1)$ , Cu-N4  $2.016(1)$ , Cu-N5  $2.386(1)$ , Cu-N6  $2.039(1)$ , N1-Cu-N2  $76.48(1)$ , N3-Cu-N4  $81.64(1)$ , N5-Cu-N6  $75.21(1)$ .

Im Zuge der Oxidation des Kupferzentrums sollte eine Reduktion des Brückenliganden  $\text{ttmgb}^{2+}$  zu  $\text{ttmgb}^0$  stattfinden. Diese kann durch einen Farbumschlag von dunkelgrün nach hellgelb einhergehen, der ebenfalls bei der Reaktion beobachtet werden konnte. Die überstehende Lösung wurde daher von den Kristallen abgetrennt und mittels NMR-

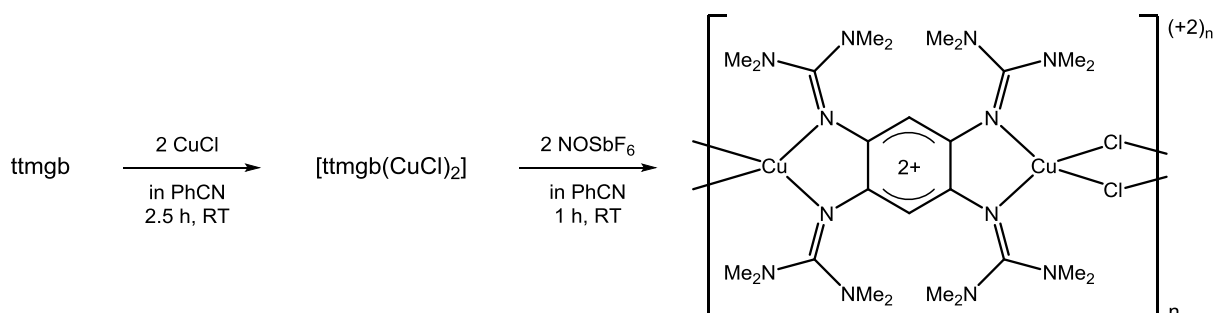


Spektroskopie untersucht. Da das als Lösungsmittel verwendete überschüssige 2-(Aminomethyl)pyridin aufgrund des hohen Siedepunkts (202-204 °C) nur sehr schwer entfernt werden konnte, waren im NMR allerdings nur dessen Signale erkennbar.

Durch den Austausch der Acetonitrilliganden im Dikation  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  mittels 2-(Aminomethyl)pyridin war es möglich einen Elektronentransfer vom Kupferzentrum herbeizuführen. Ob gleichzeitig eine Reduktion des GFA-Liganden stattfindet, ist bislang noch unklar. Bei der Substitution kommt es jedoch zum Bruch der koordinativen Kupfer-GFA-Bindung. Durch Verwendung von Chelatliganden mit weniger harten Donorfunktionen wie z.B. Phosphin- oder Sulfid-haltigen Verbindungen könnte dieser Bindungsbruch vielleicht unterbunden werden.

### 3.5.4 Oxidation in Lösungsmitteln geringerer Lewis-Basizität

In weiteren Experimenten wurde die Oxidation in Lösungsmitteln geringerer Elektronendonorstärke durchgeführt. Bei der Verwendung von Benzotrifluorid führt die im Vergleich zu Acetonitril geringere Lewis Basizität schließlich zu einer Destabilisierung des molekularen Komplexes und es kommt zur Erhöhung der Koordinationszahl am Kupfer unter Ausbildung des Koordinationspolymers  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_n$  (siehe Schema 59).

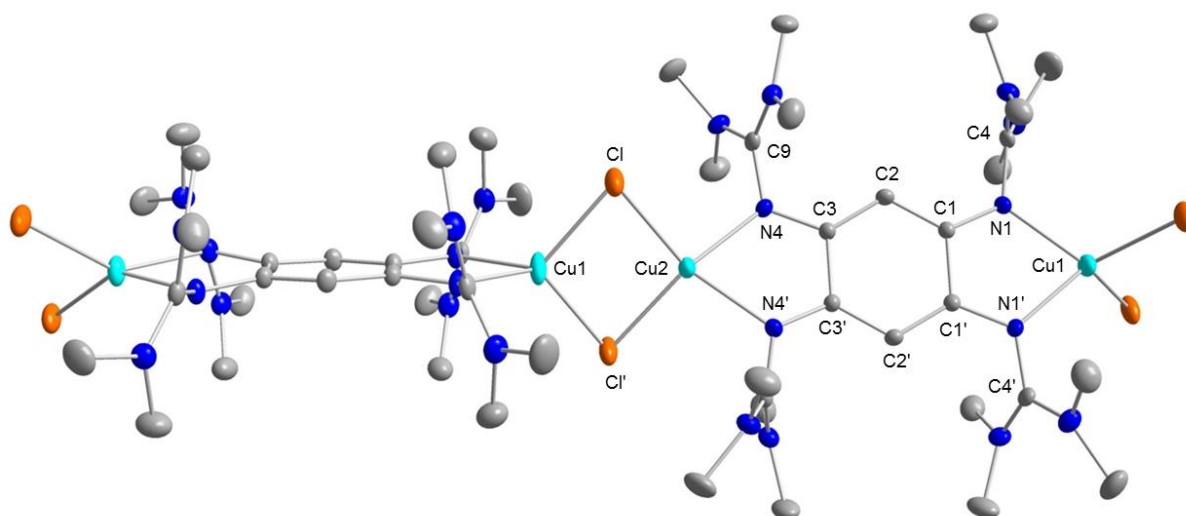


**Schema 59:** Oxidation des zweikernigen Kupfer(I)-Komplexes in Benzotrifluorid. Bei Verringerung der Elektronendonorstärke des Lösungsmittels stabilisiert sich das Kupferzentrum im Verlauf der Oxidation durch Polymerbildung.

Die Reaktionsdurchführung erfolgte analog zu den Umsetzungen in Acetonitril bzw. Pyridin (siehe Kapitel 3.5.2 und 3.5.3). Erneut wurde der Brückenligand ttmgb mit Kupfer(I)-chlorid bei Raumtemperatur im entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und anschließend *in situ* mit einer Lösung des Oxidationsmittels versetzt. Die Oxidation wurde wiederum durch einen Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach dunkelgrün begleitet. Durch Überschichten mit Diethylether konnten schließlich schwarze metallisch glänzende Kristalle der Zusammensetzung  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_n$  erhalten werden.

Die Lewis-Basizität des Lösungsmittels ist nicht ausreichend, um den bei der Oxidation entstehenden monomeren dikationischen Komplex durch Koordination zu stabilisieren

Daher findet eine Polymerisation statt. In Abbildung 74 ist ein Ausschnitt der experimentell erhaltenen Struktur des kationischen Kettenpolymers dargestellt. Die zweikernigen Komplexeinheiten sind darin über zwei unsymmetrische Cu-Cl-Cu-Brücken miteinander verknüpft. Der Cu-Cl-Cu-Bindungswinkel ist mit  $77.6^\circ$  relativ groß und der Abstand zwischen den Metallzentren  $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$  beträgt  $2.924 \text{ \AA}$ . Pro Komplexeinheit sind jeweils zwei  $\text{SbF}_6^-$ -Ionen und zwei Lösungsmittelmoleküle vorhanden, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt wurden. Den Bindungsabständen zufolge sind in diesem Fall auch keine Wechselwirkungen zwischen kokristallisiertem Lösungsmittel und der dikationischen Komplexeinheit vorhanden. Die Bindungslängen im Guanidingerüst deuten durch das Vorliegen einer bisallylischen Struktur auf die Oxidation des Ligandensystems hin. Die Bindungslängen C1-C1' und C3-C3' sind mit  $1.495$  und  $1.488 \text{ \AA}$  deutlich länger als die restlichen Bindungen im C<sub>6</sub>-Ring mit  $1.394$  und  $1.389 \text{ \AA}$ . Die N-C<sub>ar</sub>-Bindungen werden im Zuge der Oxidation durch den zunehmenden Doppelbindungscharakter auf durchschnittlich  $1.335 \text{ \AA}$  verkürzt, während dagegen die C=N<sub>imin</sub>-Bindungen innerhalb der Guanidinogruppe geschwächt werden und sich auf etwa  $1.371 \text{ \AA}$  aufweiten. Dementsprechend zeigen die strukturellen Daten, dass das Koordinationpolymer durch die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^1\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^1]$  beschrieben werden kann



**Abbildung 74:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Koordinationspolymers  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_n \cdot 2n \text{ PhCN}$ . Die Kristallisation erfolgte aus der Reaktionslösung durch Überschichten mit Diethylether. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Gegenionen, kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sowie kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel (in  $^\circ$ ):  $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$   $2.924(1)$ ,  $\text{Cu1-Cl}$   $2.313(1)$ ,  $\text{Cu1-N1}$   $2.055(1)$ ,  $\text{Cu2-Cl}$   $2.352(1)$ ,  $\text{Cu2-N4}$   $2.078(1)$ ,  $\text{N1-C1}$   $1.332(1)$ ,  $\text{N1-C4}$   $1.373(1)$ ,  $\text{N4-C3}$   $1.338(1)$ ,  $\text{N4-C9}$   $1.369(1)$ ,  $\text{C1-C1'}$   $1.495(1)$ ,  $\text{C1-C2}$   $1.394(1)$ ,  $\text{C2-C3}$   $1.389(1)$ ,  $\text{C3-C3'}$   $1.488(1)$ ,  $\text{Cu1-Cl-Cu2}$   $77.63(1)$ ,  $\text{Cl-Cu1-Cl'}$   $103.57(1)$ ,  $\text{N1-Cu1-N1'}$   $77.81(1)$ ,  $\text{Cl-Cu2-Cl'}$   $101.18(1)$ ,  $\text{N4-Cu2-N4'}$   $76.89(1)$ .

Interessanterweise sind jedoch die vorhandenen Kupferzentren nicht identisch. Obwohl diese durch die zwei verbrückenden Chloridoliganden sowie den chelatisierenden GFA-

Brückenliganden jeweils vierfach koordiniert sind, unterscheiden sie sich in ihrer Koordinationsgeometrie stark voneinander. Am Cu1-Atom beträgt der Diederwinkel  $77.4^\circ$  was zeigt, dass wiederum eine annähernd tetraedrische Geometrie vorliegt, welche typisch für vierfach koordinierte Kupfer(I)-Zentren ( $d^{10}$ ) ist. Im Gegensatz dazu ist der Diederwinkel am Cu2-Atom mit  $48.43^\circ$  viel geringer. Die Koordinationsgeometrie liegt zwischen tetraedrisch und quadratisch planar. Diese Vororientierung der Struktur könnte darauf hindeuten, dass ein Wechsel zwischen den Koordinationsmodi des Redoxpaars  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  erleichtert ist und daher für den intramolekularen Elektronentransfer zwischen Metall und Ligand nur eine relativ niedrige Barriere besteht.

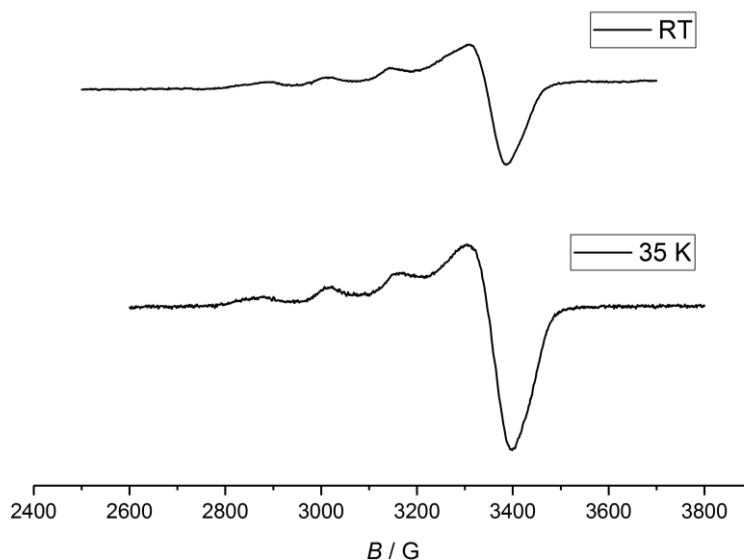
Durch die unterschiedlichen Koordinations-geometrien am Metallzentrum kommt es zu einer gegenseitigen Verdrillung der benachbarten Komplexeinheiten. Diese stehen daher annähernd senkrecht zueinander. Im Gegensatz dazu sind im vergleichbaren Kupfer-Iodid-Polymer die Koordinationsgeometrien an beiden Kupferzentren identisch und annähernd tetraedrisch.<sup>[80]</sup> Die verbrückenden GFA-Einheiten sind coplanar. Die größeren und diffuseren Iod-Orbitale erlauben einen etwas größeren Bindungswinkel von  $79.0^\circ$ . Der Abstand zwischen den Kupferzentren liegt bei  $3.306 \text{ \AA}$  und ist damit deutlich größer als in der Chlorido-verbrückten Struktur mit  $2.924 \text{ \AA}$ . Demnach ist die Verzerrung an den Kupferzentren wahrscheinlich eine Folge intermolekularer sterischer Wechselwirkungen der Guanidinyllgruppen, die sich bei coplanarer Anordnung gegenseitig abstoßen.

Erneut liegt eine zu den blauen Kupfer-Proteinen (Typ 1) strukturell ähnliche Situation vor. In diesen wird die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum durch das Proteingerüst zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar fixiert. Dadurch, und durch die kovalenten  $\pi$ -Bindungsanteile der Liganden, wird ein schneller Elektronentransfer ermöglicht, da beim Wechsel der Oxidationsstufe nur eine geringe Umorganisation am Metallzentrum stattfinden muss.

### **Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Koordinationspolymers**

Um eine Besetzung des paramagnetischen Zustands ausschließen zu können, wurden ESR-Messungen des Festkörpers bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (siehe Abbildung 75). Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 35 K zeigen die ESR-Spektren jedoch ein anisotropes Signal, dessen Aufspaltung charakteristisch für Kupfer(II)-Komplexe ist. In beiden Fällen ist die durch den Kupferkern hervorgerufenen Hyperfeinstruktur gut zu erkennen. Eine Kopplung zwischen benachbarten Kernen kann jedoch nicht beobachtet werden. Beide Spektren unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten monomeren dikationischen Komplexen ist mit abnehmender Temperatur nur ein geringer Anstieg der Signalintensität zu beobachten. Daher wird erwartet, dass bei tieferen Temperaturen der paramagnetische Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$

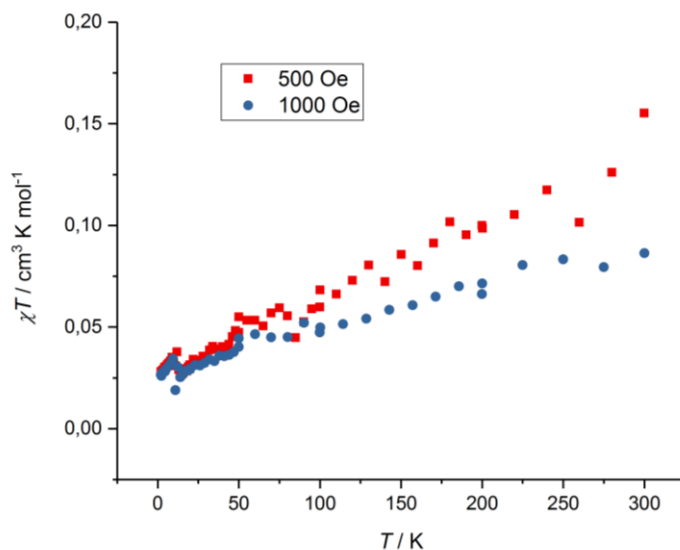
etwas stärker besetzt ist. Durch graphische Auswertung können die  $g$ -Werte bei 35 K zu  $g_1 = 2.230$  und  $g_2 = 2.057$  berechnet werden. Die Hyperfeinkopplungskonstante beträgt etwa  $A \approx 143$  G. Bei Raumtemperatur sind diese Werte mit  $g_1 = 2.244$  und  $g_2 = 2.058$  sehr ähnlich. Die Hyperfeinkopplung ist mit etwa 124 G allerdings etwas geringer. Dies kann auf eine mit steigender Temperatur zunehmende Delokalisation der Spindichte zurückzuführen sein.



**Abbildung 75:** ESR-Spektren des kristallinen Koordinationspolymers bei Raumtemperatur und 35 K.

Aus den erhaltenen ESR-Spektren wird deutlich, dass das Koordinationspolymer allein durch die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  nicht ausreichend beschrieben werden kann, sondern auch paramagnetische Strukturanteile  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  vorhanden sein müssen. Eine gemischtvalente Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^{\bullet+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  kann ausgeschlossen werden, da im ESR-Spektrum keine Anzeichen für organisch zentrierte Radikale zu erkennen sind.

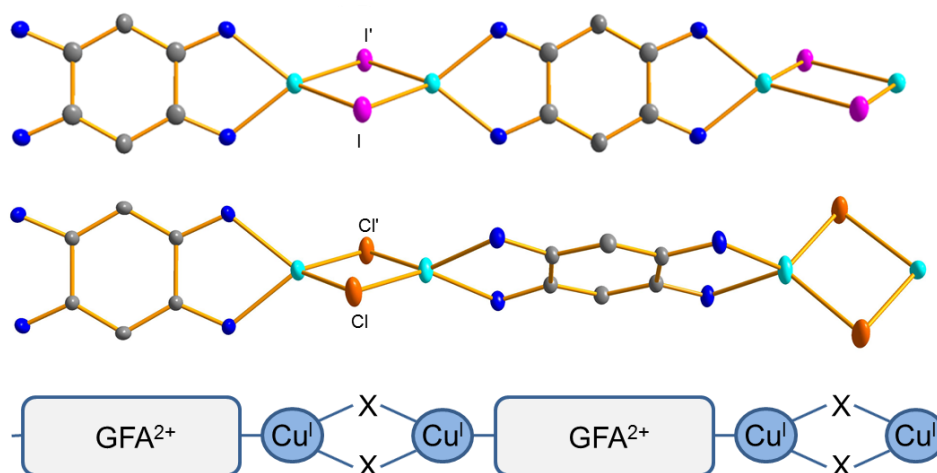
Die aus den temperaturabhängigen Suszeptibilitätmessungen erhaltenen Daten sind in Abbildung 76 in einem  $\chi T(T)$ -Diagramm graphisch aufgetragen. Die für  $\chi T$  bei Raumtemperatur erhaltenen absoluten Werte sind weitaus geringer als für die entsprechenden monomeren Komplexe mit stabilisierenden Lösungsmittelmolekülen.<sup>[211]</sup> Aus den Messungen geht hervor, dass ausschließlich der diamagnetische Kupfer(I)-Zustand besetzt ist. Entgegen den Erwartungen konnte kein paramagnetisches Verhalten im Grundzustand gefunden werden. So ist bei tiefen Temperaturen keine sprunghafte Zunahme der magnetischen Suszeptibilität zu erkennen, wie sie beim Vorliegen einer schwachen antiferromagnetischen Kopplung im Fall der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  erwartet wird. Der leichte Anstieg der Suszeptibilität bei höheren Temperaturen wird durch temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) verursacht. Zudem ändert sich hier bei Raumtemperatur der Magnetismus leicht in Abhängigkeit der Feldstärke.



**Abbildung 76:** Aus SQUID-Messungen erhaltene  $\chi T(T)$ -Diagramme von  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_n$  bei magnetischen Feldstärken von 500 bzw. 1000 Oe.

### Thermische Stabilität und Leitfähigkeit des Koordinationspolymers

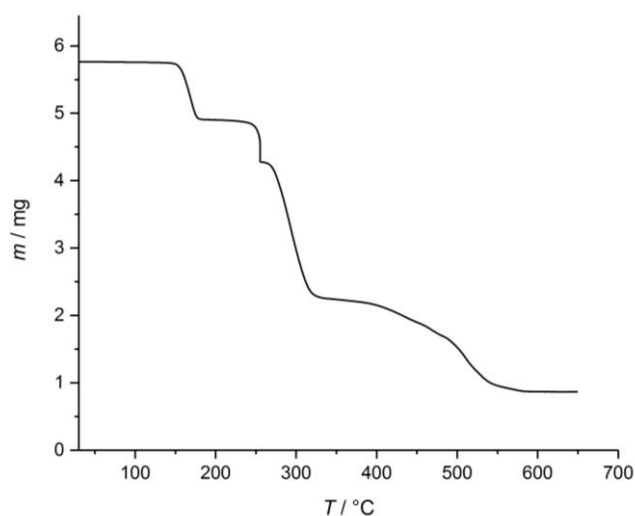
Ähnlich aufgebaute Koordinationspolymere mit verbrückenden Iodido- bzw. Bromido-Liganden konnten bereits zuvor in der Arbeitsgruppe Himmel durch die Oxidation der dinuklearen Kupfer(I)-Komplexe  $[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]$  bzw.  $[\text{ttmgb}(\text{CuBr})_2]$  erhalten werden (siehe Abbildung 77).<sup>[80,212]</sup> Auch hier erhöht sich im Zuge der Oxidation die Koordinationszahl am Kupferzentrum durch eine Polymerisation. Beide Verbindungen weisen die elektronische Struktur  $[\text{Cu}^1\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^1]$  auf, da durch die weichen Halogenido-Liganden erneut das Kupfer(I)-Zentrum stabilisiert wird.



**Abbildung 77:** Vergleich der experimentell erhaltenen Strukturen der kationischen Kettenpolymere  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuI})_2]^{2+}\}_n$  und  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]^{2+}\}_n$ . In beiden Verbindungen liegen die verbrückenden GFA-Einheiten in zweifach oxidierte Form und die Kupferzentren in der reduzierten Cu(I)-Form vor. Die Guanidinygruppen, ringgebundenen Wasserstoffe sowie Gegenionen sind nicht dargestellt.

Das über Iodido-Brücken verknüpfte Polymer zeigt interessante Halbleitereigenschaften und weist eine Bandlücke von etwa 1 eV auf. Der Abstand zwischen den Kupferzentren ist hier aufgrund der größeren Iodido-Liganden mit 3.306 Å und einem Cu-I-Cu- Bindungswinkel von 79.0° um einiges länger als im Chlorido-verbrückten Polymer (2.924 Å). Der Ersatz der Cu-I-Cu-Brücken durch die kürzeren Cu-Cl-Cu-Brücken legt die Vermutung nahe, dass im neu erhaltenen Koordinationspolymer der Metall-Ligand Elektronentransfer entlang der Kupfer-Ligand-Kette leichter erfolgen könnte. Und dieses daher bessere Leitfähigkeit zeigt. Die zusätzliche Vororientierung der Koordinationsgeometrie zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar könnte zudem einen intramolekularen Elektronenübergang des Redoxpaar  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  erleichtern.

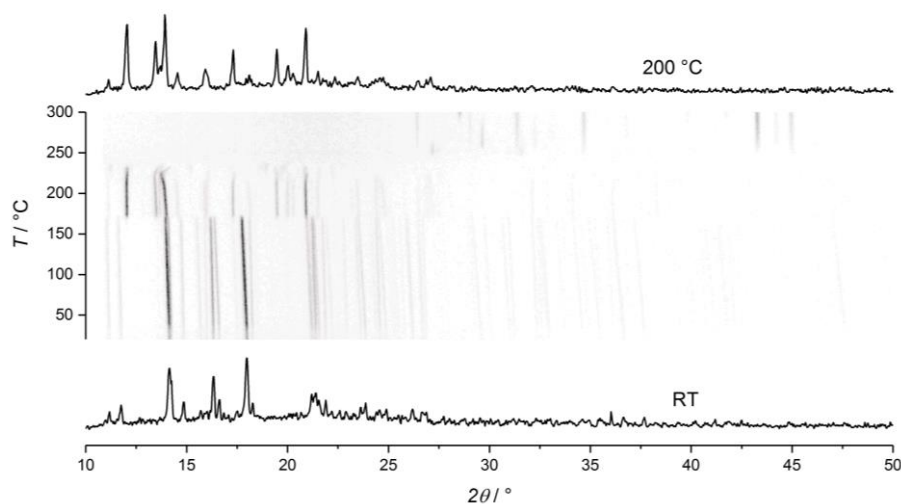
Zunächst wurde die thermische Beständigkeit der Verbindung mittels Thermogravimetrie untersucht. In Abbildung 78 ist der mit zunehmender Temperatur stattfindende Massenverlust graphisch gegen die Temperatur aufgetragen. In einem Temperaturbereich von 30 bis 550 °C sind drei Stufen zu erkennen.



**Abbildung 78:** Thermogravimetrie-Kurve von  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_n \cdot 2n \text{ PhCN}$ .

Aus den thermogravimetrischen Messungen geht hervor, dass die Verbindung bis zu einer Temperatur von 150 °C stabil ist. Die erste erkennbare Stufe im Temperaturbereich von etwa 150 bis 182 °C entspricht einem Massenverlust von 15 % und ist auf die Abspaltung von zwei Äquivalenten Benzonitril zurückzuführen. Ohne kokristallisiertes Benzonitril ist das Polymer bis zu einer Temperatur von 245 °C stabil. Danach erfolgt in einem Bereich bis 330 °C ein weiterer Massenverlust von etwa 45 %, der bisher nicht zugeordnet werden konnte.

Mit Hilfe temperaturabhängiger PXRD-Messungen wurde zusätzlich untersucht, ob im Festkörper ein temperaturinduzierter, reversibler Übergang zwischen verschiedenen kristallinen Phasen herbeigeführt werden kann und dadurch eventuell ein Übergang zwischen beiden valenztautomeren Strukturen  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-tmgb}^0\text{-Cu}^{\text{I}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-tmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$  beobachtbar ist. Abbildung 79 zeigt die Änderungen der Reflexlage in Abhängigkeit der Temperatur.

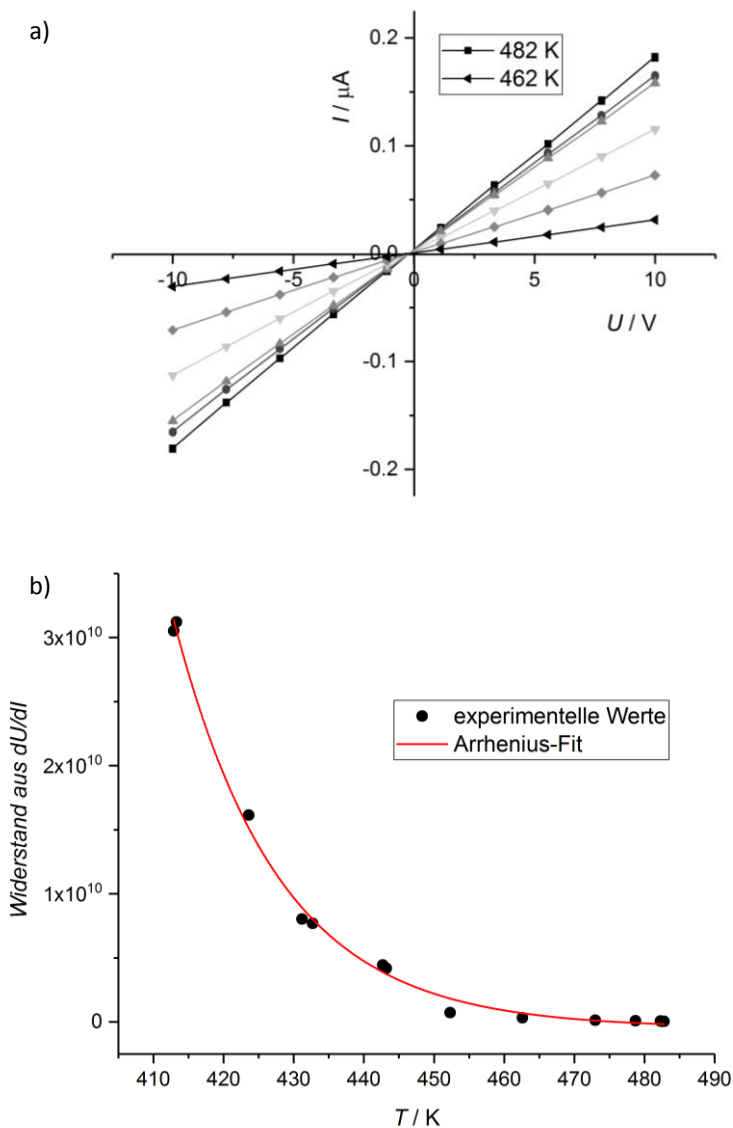


**Abbildung 79:** Temperaturabhängiges Röntgen-Pulverdiffraktogramm (PXRD) einer mikrokristallinen Probe des Koordinationspolymers. Bei 170 °C ist ein Übergang in eine zweite kristalline Phase erkennbar.

Die Substanz wurde in einer Quarzglaskapillare mit einer Heizrate von 50 K/min in 2 K Schritten erwärmt und nach jeweils acht Minuten ein Diffraktogramm aufgenommen. Bis zu einer Temperatur von 140 °C ist keine Veränderung der Reflexlage erkennbar. Danach verbreitern sich die Reflexe jedoch leicht und es kommt zu einer Ausdehnung der Zelle. Bei 170 °C ändert sich die Lage der Reflexpositionen. Nach dem Verlust der kokristallisierten Benzonitril-Moleküle entsteht eine zweite kristalline Phase. Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt bei etwa 235 °C ein zweiter Phasenübergang auf. Hier sind jedoch keine Reflexe mehr zu erkennen und es liegt ein amorphes Material vor. Die Probe wurde weiter bis auf 300 °C erhitzt, wobei ab 250 °C die Entstehung einer weiteren kristallinen Phase erkennbar ist, die vermutlich von Zersetzungsprodukten stammt. Reversibel durchgeführte Messungen bestätigen diese Vermutung. So konnte beim Abkühlen der amorphen Phase auf Temperaturen unter 220 °C kein erneuter Übergang in die kristalline Phase beobachtet werden.

Das aus der Kristallstruktur berechnete Pulverspektrum stimmt sehr gut mit dem experimentell erhaltenen Spektrum überein. Es zeigt demnach, dass in einem großen Temperaturbereich von 120 K bis 470 K keine strukturellen Änderungen auftreten.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in Kooperation mit der Universität Bonn von Herrn Prof. Dr. Beck und Herrn Norbert Wagner durchgeführt. Damit das eingelagerte Benzotrinitril nicht aus den Kristallen austreten kann, wurden die Messungen zunächst bei Temperaturen unter 130 °C durchgeführt. Allerdings zeigt die Substanz hier einen enormen Widerstand, mit stark schwankenden Werten. Weitere Messungen erfolgten daher nach Abspaltung des eingelagerten Lösungsmittels in einem Temperaturbereich zwischen 140 und 210 °C. Zusätzlich wurde auch die Vorgabespannung auf 12 V erhöht und die Schichtdicke zur Verringerung des Absolutwiderstands so gering wie möglich gehalten. Die nun erhaltenen Kurven zeigen charakteristisches Halbleiterverhalten (siehe Abbildung 80 b). Mit zunehmender Temperatur gehen die Widerstände zurück und die Leitfähigkeit nimmt zu.

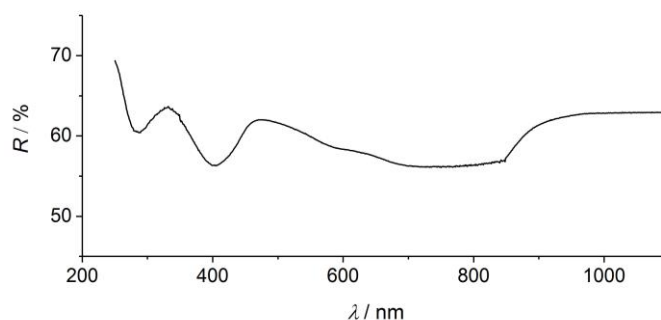


**Abbildung 80:** a) Die Strom-Spannungskurven für  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_n$  folgen nach Abspaltung der kristallisierten Lösungsmittelmoleküle bei Temperaturen im Bereich von 462 bis 482 K dem ohmschen Gesetz. b) Aus den Strom-Spannungskurven ermittelte Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands und mittels Arrhenius-Gleichung angepasster Kurvenverlauf.



Die absolute Leitfähigkeit des Polymers ist bei Temperaturen bis 130 °C nur sehr gering und die Verbindung ist dementsprechend entgegen den Erwartungen ein Isolator. Bei höheren Temperaturen, nach Abspaltung des kokristallisierten Lösungsmittels, zeigt die Verbindung jedoch Halbleitereigenschaften. Aus dem Arrhenius-Plot lässt sich die thermisch aktivierte Bandlücke zu 3.23 eV bestimmen. Diese liegt weit über der des analogen Iodid-verbrückten Polymers (von etwa 1 eV). Da diese Energie einer Wellenlänge von 384 nm entspricht, sollte die Substanz im violetten Bereich absorbieren und somit gelb erscheinen.

Nach der äußeren Erscheinung ist die Substanz jedoch sehr dunkel gefärbt. Ein UV/Vis-Spektrum des Festkörpers wurde durch diffuse Reflexion in einer BaSO<sub>4</sub>-Matrix aufgenommen (siehe Abbildung 81). Es sind zwei intensive Absorptionsbanden bei 286 und 405 nm zu erkennen. Der Übergang bei 405 nm stimmt in etwa mit der aus der Bandlücke bestimmten Wellenlänge überein. Im längerwelligen Bereich tritt zusätzlich eine breite, relativ schwache Absorption bei 712 nm auf, die für die dunkle Färbung des Polymers verantwortlich ist. Sie könnte durch d-d-Übergänge des zu geringen Anteilen besetzten paramagnetischen Kupfer(II)-Zustands oder durch eine Aktivierung von Metall-Ligand-Übergängen verursacht werden.



**Abbildung 81:** Festkörper UV/Vis-Spektrum des Koordinationspolymers  $\{[ttmgb(CuCl)_2](SbF_6)_2\}_n \cdot 2n PhCN$  gemessen in einer BaSO<sub>4</sub>-Matrix mittels diffuser Reflexion.

Im Kupferiodid-Polymer sind die höchsten besetzten Zustände des Valenzbandes zu einem großen Anteil an den Iod- und Kupferatomen zentriert und maßgeblich an der Elektronenübertragung beteiligt.<sup>[213]</sup> Aus diesen Orbitalen findet der Elektronenübergang in die unbesetzten ligandzentrierten  $\pi^*$ -Orbitale des Leitungsbandes statt. Die elektronische Leitfähigkeit kommt daher durch den Transfer der Elektronen über die Cu-I-Cu-Brücke zum aromatischen Gerüst des Polymers zustande. Die geringe Leitfähigkeit wird im vorliegenden Fall durch die Chlorido-Brücken verursacht. Im Gegensatz zum Iodido-verbrückten Polymer liegen die entsprechenden Orbitale aufgrund der höheren Elektronegativität der Chlorido-Liganden im Kupferchlorid-Polymer vermutlich energetisch viel tiefer. Sie sind daher nicht an den Elektronenübergängen beteiligt, wodurch die Bandlücke mit 3.23 eV stark vergrößert wird. Der Elektronentransfer entlang der Kupfer-GFA-Kette wird dementsprechend durch die

Chlorido-Brücken erschwert und im vorliegenden Koordinationspolymer sind nur lokalisierte Zustände vorhanden.

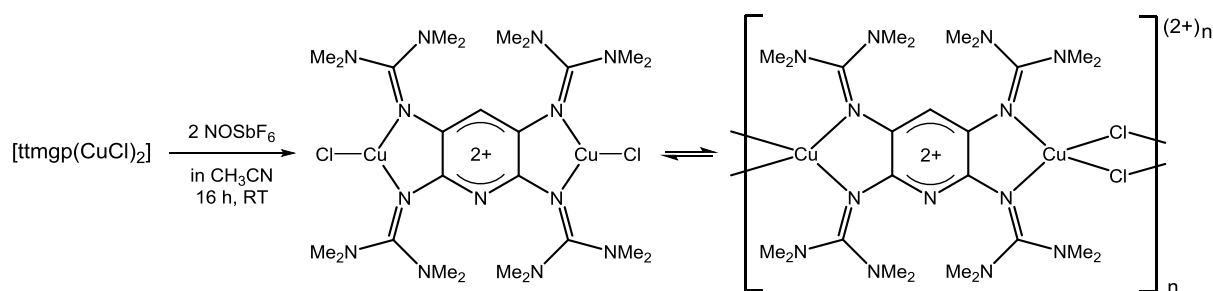
#### 3.5.5 Variation des GFA-Brückenliganden

Das Oxidationsverhalten der redoxaktiven GFA-Liganden wird maßgeblich durch das aromatische Rückgrat, welches als Elektronenreservoir dient, beeinflusst. Beim Ersatz einer CH-Gruppe im Benzolring des ttmgb durch ein N-Heteroatom im Falle des Pyridinderivats ändert sich das  $E_{1/2}$ -Potential für den ersten reversiblen Zwei-Elektronen-Prozess der Liganden kaum. Dennoch zeigen beide Liganden in komplexierter Form ein leicht unterschiedliches Verhalten was beim Vergleich der Kupfer(II)-chlorid-Komplexe deutlich wurde.<sup>[207]</sup> So konnten ausschließlich im Falle des Pyridinderivats zwei valenztautomere Formen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vorliegend gefunden werden. Beim Benzolderivat waren zwar beide elektronischen Strukturen zugänglich, allerdings sind diese nicht direkt durch einen äußeren Einfluss ineinander überführbar.

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, welche Auswirkungen eine Substitution des Brückenliganden in den zuvor diskutierten Komplexen  $[\text{GFA}(\text{CuCl})_2(\text{L})_2]^{2+}$  auf deren elektronische Struktur hat. Da der zweikernige Komplex  $[\text{ttmgp}(\text{CuCl})_2]$  bisher noch nicht in reiner Form erhalten werden konnte, erfolgte zunächst dessen Synthese in einer zur Darstellung von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  analogen Reaktion. Der Pyridinligand ttmgp wurde dazu in einer THF-Lösung mit unterstöchiometrischen Mengen des Metallsalzes versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Aus der Reaktionslösung kann nach kurzer Zeit die Bildung eines feinen pulverförmigen Feststoffs beobachtet werden. Nach Aufarbeitung durch Filtration und Waschen mit gekühltem THF wird die Zielverbindung schließlich als hellgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 55 % erhalten. Analog zum Benzolderivat ist es auch hier nicht gelungen für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle des Komplexes zu erhalten.

Die erfolgreiche Komplexierung kann jedoch anhand der Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen werden. So erfahren die aromatischen Protonen durch die Komplexierung eine leichte Hochfeldverschiebung im Vergleich zum unkomplexierten ttmgp von 5.87 auf 5.75 ppm. Dagegen sind die Methylprotonen von 2.64 auf 2.80 ppm zu tieferem Feld verschoben werden. Die Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie bestärkt den Verdacht, dass ein koordiniertes Ligandensystem vorliegt. Die für GFA typische CN-Valenzschwingungsbande erscheint in Folge der Komplexierung schon bei niedrigeren Wellenzahlen von  $1534\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich konnte der Komplex auch mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Das UV/Vis-Spektrum der hellgrünen Lösung des Komplexes in Acetonitril (siehe Abbildung 82) zeigt drei intensive Banden mit Absorptionsmaxima bei 226, 340 und 406 nm. Die Übergänge entsprechen denen des nichtkomplexierten Liganden und sind durch die Komplexbildung nur leicht bathochrom verschoben. Die schwache Absorptionsbande bei 513 nm ist auf eine beginnende Oxidation des Komplexes in Lösung zurückzuführen. Die Verbindung scheint sowohl in Lösung als auch im Festkörper relativ instabil zu sein und bei Kontakt mit Luftsauerstoff findet eine sofortige Oxidation statt, die durch einen Farbumschlag erkennbar ist.



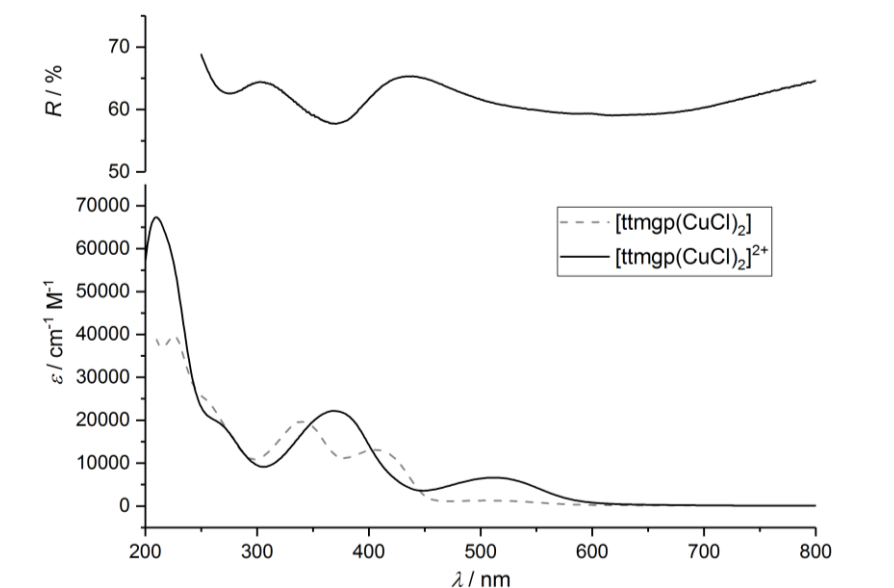
**Schema 60:** Die Oxidation des zweikernigen Komplexes findet im Gegensatz zum ttmgb-analogen Komplex nicht unter Koordination zusätzlicher Liganden statt und führt zur Ausbildung des monomeren Komplexes bzw. des Koordinationspolymers der Zusammensetzung  $\{[ttmgb(CuCl)_2](SbF_6)_2\}_n$ .

Die nachfolgende Oxidation des zweikernigen Komplexes zu den ttmgb-analogen Verbindungen  $[ttmgb(CuCl)_2(L)_2]^{2+}$  erfolgte erneut in Acetonitrillösung unter Verwendung von Nitrosyltetrafluoroborat als Oxidationsmittel. Sowohl das entstehende NO als auch das koordinierende Lösungsmittel sind dabei in der Lage als Ligand zu fungieren und durch Erhöhung der Koordinationszahl am trigonalen Kupferzentrum das durch die Oxidation entstehende elektronenarme System zu stabilisieren. Dadurch soll die Ausbildung eines Koordinationspolymers verhindert werden. Für die Synthese der monomeren oxidierten Komplexe wird zunächst der Neutralkomplex *in situ* dargestellt und mit dem Oxidationsmittel versetzt (siehe Schema 60). Bei Zugabe des Oxidationsmittels kann sofort ein Farbumschlag von gelb nach dunkelblau beobachtet werden. Dieser Farbverlauf ist erstaunlich, da das oxidierte Ligandensystem  $ttmgb^{2+}$  in den bisher bekannten Fällen eine tief rote Färbung aufweist,<sup>[82]</sup> kann jedoch vermutlich erneut auf die Bildung kurzlebiger Radikale durch die Anwesenheit von NO verursacht werden. Durch Quenchen mit Diethylether wird das Produkt in Form eines schwarzen Pulvers ausgefällt.

Die Charakterisierung der Verbindung wurde dadurch erschwert, dass neben den Lösungsmittelsignalen in den  $^1H$ -NMR-Spektren keine weitere Signatur erkennbar ist, was auf das Vorliegen paramagnetischer Strukturanteile hindeutet. Dieses Verhalten wurde auch in den bereits zuvor diskutierten Komplexen des ttmgb beobachtet. Die Verschiebung der für

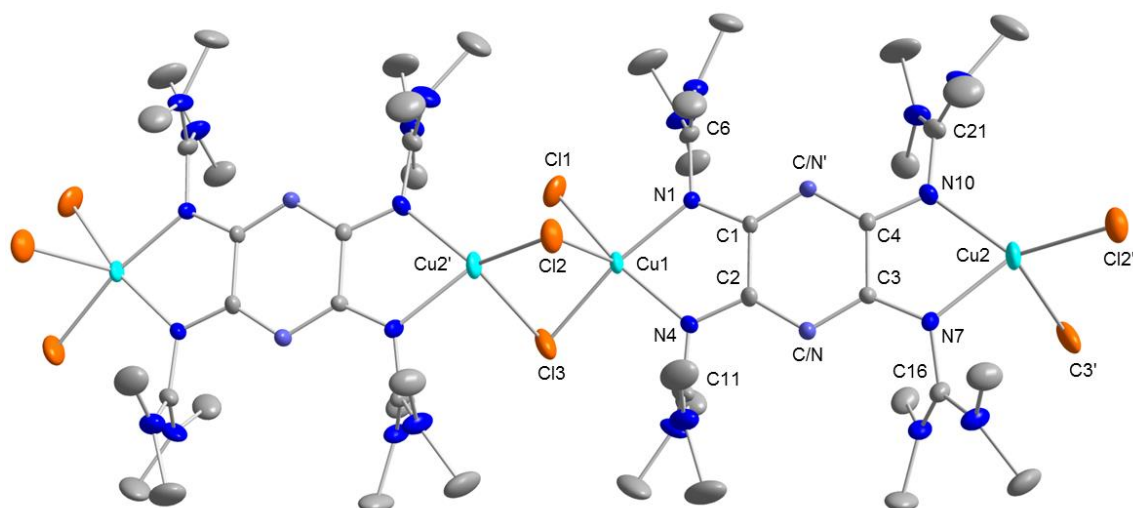
die GFA charakteristischen CN-Schwingungsbanden im IR-Spektrum gibt allerdings Hinweise auf eine erfolgreiche Oxidation des Ligandensystems. Die Valenzschwingungsbanden sind nach der Oxidation in einem Bereich von  $1626$  bis  $1395\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung sind diese zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die weitere Charakterisierung mittels Elementaranalyse und massenspektrometrischer Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Oxidation des Ligandensystems erfolgreich war, allerdings keine zusätzlichen Coliganden an der freien Koordinationsstelle der Kupferzentren vorhanden sind. Es liegt eine Verbindung der Zusammensetzung  $\{[\text{ttm}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_x$  vor, bei der es sich sowohl um den monomeren Komplex ( $x = 1$ ) als auch um ein Koordinationspolymer ( $x > 1$ ) handeln könnte.

In verdünnter Lösung zeigt die Verbindung schließlich die für das Vorliegen des oxidierten Ligandensystems  $\text{ttm}(\text{CuCl})_2^{2+}$  charakteristische rötliche Färbung. Das UV/Vis-Spektrum in Acetonitril ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung in Abbildung 82 dargestellt. Nach der Oxidation sind zwei breite Übergänge mit Absorptionsmaxima bei  $369$  und  $512\text{ nm}$  zu erkennen, die typisch für einen diamagnetischen Komplex der Struktur  $[\text{Cu}^I\text{-ttm}(\text{CuCl})_2^{2+}\text{-Cu}^I]$  sind.<sup>[212]</sup> Die Festkörpermessung mittels diffuser Reflexion in einer  $\text{BaSO}_4$ -Matrix zeigt neben den Übergängen bei  $275$  und  $369\text{ nm}$  eine sehr breite Bande im längerwelligen Bereich mit einem Maximum bei etwa  $620\text{ nm}$ . Diese ist für die dunkle Färbung des Komplexes im festen Zustand verantwortlich und kann durch die Aktivierung von Metall-Ligand-Übergängen verursacht werden. Diese wurden bereits zuvor in den Koordinationspolymeren des  $\text{ttm}(\text{CuCl})_2$  oder in Kupferhalogenid-verkappten Komplexen der Zusammensetzung  $[\text{ttm}(\text{CuCl})_2]_2(\text{CuCl})_2$  beobachtet.<sup>[212]</sup>



**Abbildung 82:** Vergleich der UV/Vis-Spektren der Verbindungen  $[\text{ttm}(\text{CuCl})_2]$  und  $\{[\text{ttm}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_n$  jeweils in Acetonitril. Zusätzlich ist das mittels diffuser Reflexion in einer  $\text{BaSO}_4$ -Matrix gemessene Festkörper UV/Vis-Spektrum von  $\{[\text{ttm}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}$  dargestellt.

Letztlich deuten die erhaltenen Daten darauf hin, dass in Lösung der monomere Komplex vorhanden ist, während im Festkörper durch intermolekulare Wechselwirkungen zumindest Anteile eines Chlorido-verbrückten Koordinationspolymers vorliegen. Durch die Kristallisation, die schließlich nach längerem Stehen aus gesättigter Acetonitrillösung erfolgte, konnte diese Annahme bestätigt werden. Die Lösung der Struktur lieferte nicht den gewünschten monomeren Komplex, sondern zeigt die Bildung eines Kupferchlorid-verbrückten Koordinationspolymers, dessen Struktur in Abbildung 83 dargestellt ist.



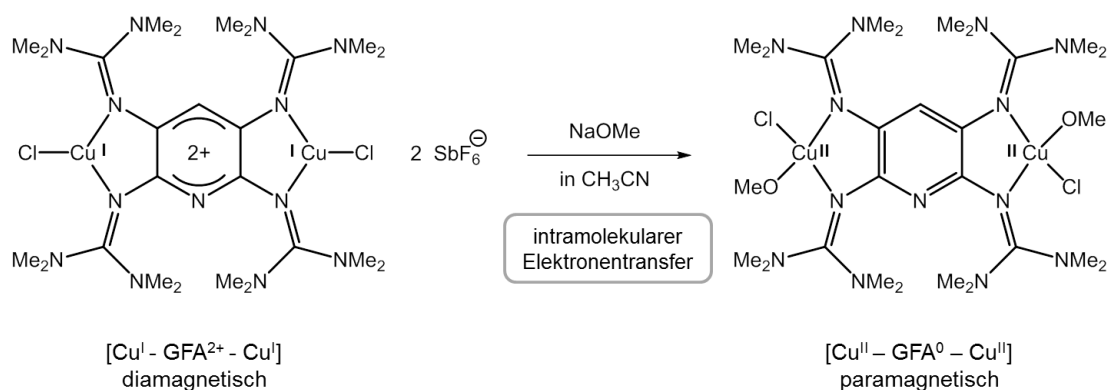
**Abbildung 83:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des gemischtvalenten Koordinationspolymers  $\{[ttmgp(CuCl_2)(CuCl)](SbF_6)_2\}_n \cdot 2n CH_3CN$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Gegenionen, kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sowie kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °): Cu1...Cu2 3.013(1), Cu1-Cl1 2.270(1), Cu1-Cl2 2.710(1), Cu1-Cl3 2.284(1), Cu1-N1 2.028(1), Cu1-N4 2.002(1) Cu2-Cl2 2.218(1), Cu2-Cl3 2.536(1), Cu2-N7 2.057(1), Cu2-N10 2.057(1), N1-C1 1.334(1), N1-C6 1.390(1), N4-C2 1.336(1), N4-C11 1.385(1), N7-C3 1.316(1), N7-C16 1.386(1), N10-C4 1.319(1), N10-C21 1.387(1), C1-C2 1.486(1), C1-C/N 1.361(1), C2-C/N 1.355(1), C3-C/N 1.372(1), C3-C4 1.492(1), C4-C/N 1.377(1), N1-Cu1-N4 79.25(1), Cl1-Cu1-Cl3 92.21(1), N7-Cu2-N10 77.80(1), Cl2-Cu2-Cl3 96.02(1).

Besonders auffällig ist dabei das Vorliegen zweier unterschiedlicher Kupferzentren. Im Zuge der Kristallisation findet an einem der Zentren eine Weiteroxidation unter Anlagerung eines zusätzlichen Chlorido-Coliganden statt, wodurch sich ein Polymer der Zusammensetzung  $\{[ttmgp(Cu^I Cl)(Cu^{II} Cl_2)](SbF_6)_2\}$  ausbildet. Die Kupferzentren liegen demnach in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor und weisen daher verschiedene Koordinationsmodi auf. Das Kupfer(I)-Zentrum Cu2 ist vierfach koordiniert und mit einem Diederwinkel von  $63.3^\circ$  liegt die Geometrie zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar wohingegen das Kupfer(II)-Zentrum Cu1 durch den zusätzlichen Chlorido-Liganden fünffach koordiniert ist und die Liganden in Form einer quadratischen Pyramide angeordnet sind. Die Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffdonoren des bidentaten GFA-Liganden entsprechen den Erwartungen und liegen am Kupfer(II)-Zentrum bei 2.028 und 2.002 Å, während sie zum

Kupfer(I)-Zentrum mit jeweils 2.057 Å etwas länger sind. Innerhalb der verbrückenden GFA-Liganden weisen die strukturellen Daten erneut auf eine allylische Struktur hin. Die Verknüpfung der monomeren Einheiten erfolgt über zwei unsymmetrische Cu-Cl-Cu-Brücken und der Abstand zwischen den Metallzentren ist mit 3.013 Å etwas länger als im Polymer  $\{[ttmgb(CuCl)_2](SbF_6)_2\}_n$ . Die GFA-Untereinheiten sind im Gegensatz zum Benzol-Polymer nicht gegeneinander verdreht, sondern parallel angeordnet und innerhalb der Kette stufenartig versetzt angeordnet.

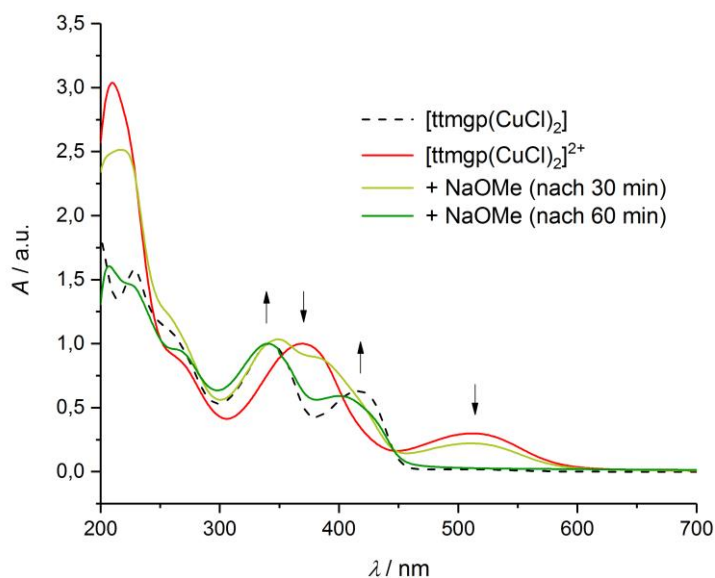
Obwohl die Liganden ttmgb und ttmgp sich in ihrem Oxidationsverhalten kaum unterscheiden, war es nicht gelungen einen zu  $[ttmgb(CuCl)_2(L)_2]^{2+}$  analogen Komplex des Liganden ttmgp zu synthetisieren. Die gemachten Beobachtungen zeigen zwar, dass eine Oxidation des zweikernigen Komplexes  $[ttmgp(CuCl)_2]$  stattgefunden hat, unklar bleibt allerdings in welcher Struktur das resultierende Oxidationsprodukt vorliegt. Die Vermutung liegt nahe, dass in Lösung der monomere Komplex  $[ttmgp(CuCl)_2]^{2+}$  mit trigonal planar koordinierten Metallzentren vorherrscht und eine Stabilisierung durch Polymerisation erst im Festkörper auftritt. Die Weiteroxidation zum gemischtvalenten Kristallisationsprodukt könnte durch einen Überschuss an Oxidationsmittel oder Eindiffundieren von Luftsauerstoff verursacht werden.

Um den vermutlich in Lösung vorliegenden, koordinativ ungesättigten Komplex  $[ttmgp(CuCl)_2]^{2+}$  nachzuweisen, wurden erste Versuche unternommen diesen durch stärker koordinierende anionische Liganden abzufangen (siehe Schema 61). Analog zu den zuvor gemachten Untersuchungen am Komplex  $[ttmgb(CuCl)_2(L)_2]^{2+}$ , könnten je nach Art des angebotenen Coliganden unterschiedliche elektronische Strukturen resultieren. Die Addition wurde zunächst mit einem leichten Überschuss an Natriummethanolat durchgeführt und der Ablauf der Reaktion im UV/Vis-Experiment verfolgt (siehe Abbildung 84).



**Schema 61:** Die Addition anionischer Coliganden an die freie Koordinationsstelle des Komplexes  $[ttmgp(CuCl)_2]^{2+}$  induziert einen intramolekularen Elektronentransfer vom Kupferzentrum auf das Ligandensystem unter Rearomatisierung und Wechsel des elektronischen Zustands.

Dazu wurde nach jedem Reaktionsschritt eine Probe für die UV/Vis-Messung direkt aus der Reaktionslösung entnommen. 30 Minuten nach Zugabe des Methanolats (hellgrüne Kurve) kann eine beginnende Aufspaltung des zuvor intensiven Übergangs bei 369 nm beobachtet werden und die Bildung von zwei separaten Absorptionsbanden bei 350 und 383 nm deutet sich an. Nach 60 Minuten (dunkelgrüne Kurve) ist sowohl diese Bande als auch der Übergang im längerwelligen Bereich, der ebenfalls durch das oxidierte System verursacht wurde, vollständig verschwunden und das UV/Vis-Spektrum zeigt durch zwei getrennte Banden bei 340 und 406 nm das Vorliegen des neutralen Ligandensystems.



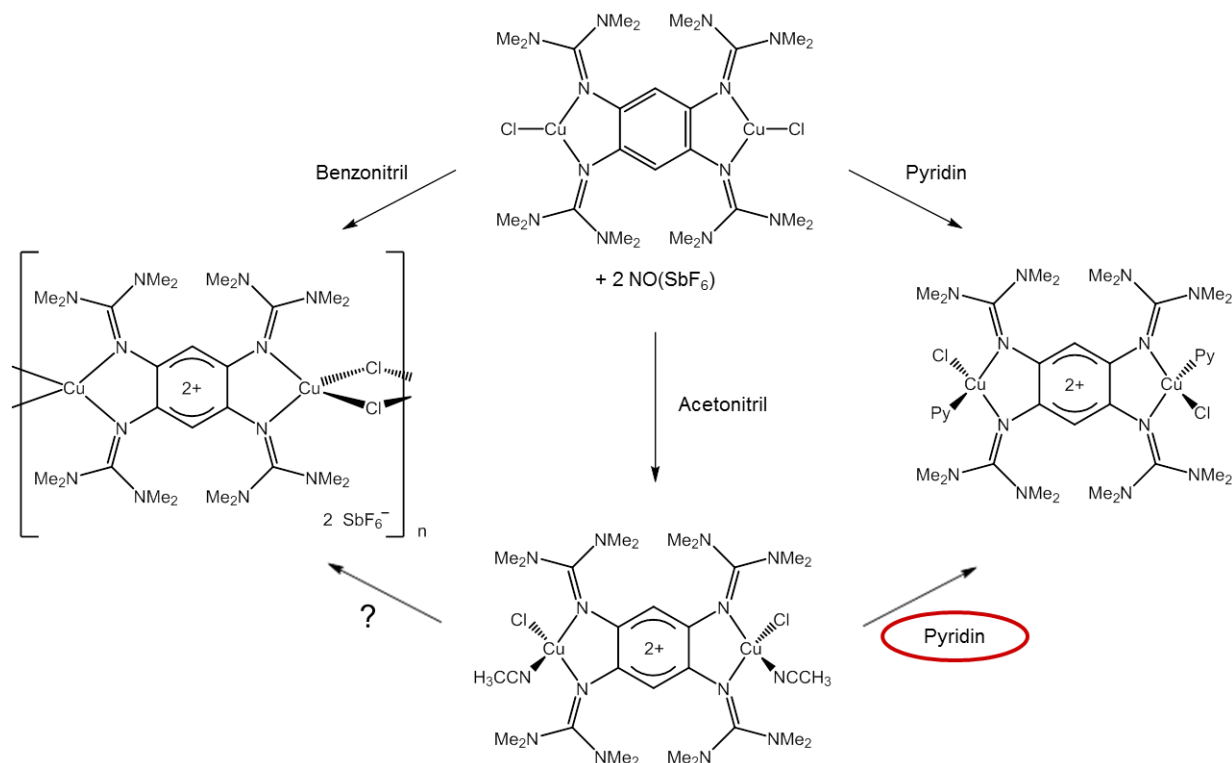
**Abbildung 84:** Qualitative UV/Vis-Spektren der Umsetzung des oxidierten Systems mit Methanolat in Acetonitril-Lösung. Die Messungen erfolgten im Abstand von 30 min und deuten auf einen durch Ligandenaddition verursachten Elektronentransfer hin.

Im Laufe der Reaktion kann die Bildung eines hellgrünen schwerlöslichen Niederschlags beobachtet werden. Dieser wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Dabei signalisiert die Verschiebung der charakteristischen C=N-Streckschwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen auf  $1535\text{ cm}^{-1}$  den erfolgreichen Elektronentransfer von Kupfer(I) unter Reduktion des GFA-Brückenliganden. Zudem ist im Produkt keine Schwingung der  $SbF_6^-$ -Ionen erkennbar, was wiederum Hinweise auf die Bildung eines Neutralkomplexes in Folge der Addition des Methanolats liefert. Zum Vergleich sind die IR-Spektren der einzelnen Reaktionsschritte in Abbildung 90 im Anhang gegenübergestellt.

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen demnach die Vermutung, dass in Lösung eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum des Komplex  $[ttmgp(CuCl)_2]^{2+}$  vorhanden ist bzw. stabilisierende Lösungsmittelmoleküle nur sehr schwach gebunden sind. Erste Versuche geben Hinweise darauf, dass durch die Addition anionischer Coliganden vermutlich ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen den elektronischen Zuständen

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgb}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgb}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  herbeigeführt werden kann. Die Versuche zeigen somit, dass die vorliegenden Verbindungen ein hohes Potential zur Synthese valenztaomerer Systeme aufweisen. Hier sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig. Im Rahmen der durchgeführten Versuche war es nicht möglich das vermeintliche Additionsprodukt von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]^{2+}$  mit Methanolat durch Kristallisation eindeutig nachzuweisen. Sowohl die Isolierung in reiner Form als auch die vollständige Charakterisierung stehen noch aus.

Durch die Oxidation des neutralen Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  in koordinierenden Lösungsmitteln ist es gelungen die freie Koordinationsstelle am trigonal planaren Kupferzentrum für die Koordination eines weiteren Liganden zugänglich zu machen (siehe Schema 62). Das bei der Oxidation entstehende Produkt ist dabei stark von der Elektronendonostärke des verwendeten Lösungsmittels abhängig. Lösungsmittel hoher Elektronendonorstärke führen zur Ausbildung der monomeren Komplexe, indem das Lösungsmittelmolekül als zusätzlicher Hilfsligand an das Metallzentrum koordiniert.



**Schema 62:** Die Oxidation des neutralen Kupfer(I)-chlorid Komplexes führt in Abhängigkeit des Lösungsmittels zur Ausbildung verschiedener Produkte. In Lösungsmitteln, die eine relativ schwache Lewis-Basizität aufweisen kommt es zur Ausbildung des Chlorido-verbrückten Koordinationspolymers. Lösungsmittel hoher Lewis-Basizität sind dagegen in der Lage selbst an das Metallzentrum zu koordinieren und unter Ausbildung vierfach koordinierter monomere Komplexe die Polymerisation zu verhindern. Die Substitution der schwach gebundenen Lösungsmittelmoleküle kann eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Komplexe zugänglich machen.



Für Acetonitril ist diese Bindung relativ schwach und so lässt sich dieses durch die Zugabe stärkerer Elektronendonoren leicht austauschen. Durch einen gezielten Austausch dieses Liganden kann eine genaue Steuerung der elektronischen Eigenschaften der Komplexe im Hinblick auf die Synthese valenztaomerer Systeme möglich werden.

Je nach Coligand liegen an den Metallzentren unterschiedliche molekulare sowie elektronische Strukturen vor. Für die Acetonitril- bzw. Pyridin-komplexierten Verbindungen weisen die bei Raumtemperatur gemessenen ESR-Spektren in Lösung auf eine starke Spin-Delokalisierung hin. Dies ist auf eine starke Wechselwirkung zwischen den einzelnen redoxaktiven Komponenten zurückzuführen. Ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen dem redoxaktiven Liganden und Metallzentrum ist nicht unwahrscheinlich. So ist im Falle der Acetonitril-Koordination die Energiebarriere zwischen den möglichen elektronischen Zuständen gering sowie deren energetische Lage ähnlich. In UV/Vis-Experimenten konnten daher beide Valenztaomere in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vorgefunden werden. Lösungsmittel geringerer Elektronendonorstärke, wie zum Beispiel Benzonitril, sind dagegen nicht in der Lage an die freie Koordinationsstelle zu binden. Die Stabilisierung des Oxidationsprodukts erfolgt hier durch Ausbildung eines Koordinationspolymers.

Beim Vergleich der Brückenliganden ttmgb und ttmgp in den zweikernigen Komplexen  $[GFA(CuCl)_2]$  legen die gemachten Beobachtungen nahe, dass im Falle von ttmgp keine Stabilisierung durch eine Koordination schwach gebundener Lösungsmittelmoleküle stattfindet. Zumindest konnten weder im Festkörper noch in Lösung Anzeichen für eine zusätzliche Koordination gefunden werden. Im Festkörper könnte analog zu den bisher bekannten Oxidationsprodukten der Komplexe  $[ttmgp(CuX)_2]$  ( $X = Br, I$ ) ebenfalls ein Koordinationspolymer vorliegen, in welchem die einzelnen Komplexeinheiten über Halogenid-Brücken miteinander verknüpft sind. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, da sich die Redox Eigenschaften der nichtkomplexierten Liganden nur geringfügig voneinander unterscheiden. So ist ttmgp im Vergleich zu ttmgb aufgrund des ringebundenen N-Heteroatoms ein etwas schwächerer Elektronendonator. Vermutlich reicht daher die Lewis-Basizität der Lösungsmittelmoleküle nicht aus um das elektronenarme Metallzentrum zu stabilisieren und die Erhöhung der Koordinationszahl erfolgt stattdessen durch Polymerisation. In weiterführenden Experimenten am System  $[ttmgp(CuCl)_2]$  sollte daher die Oxidation in Anwesenheit stärkerer neutraler Elektronendonoren wie z.B. Pyridin und Pyridinderivaten untersucht werden, die sich im Fall des Benzol-analogen Komplexes ebenfalls zur Koordination geeignet erwiesen.

## 4 Zusammenfassung

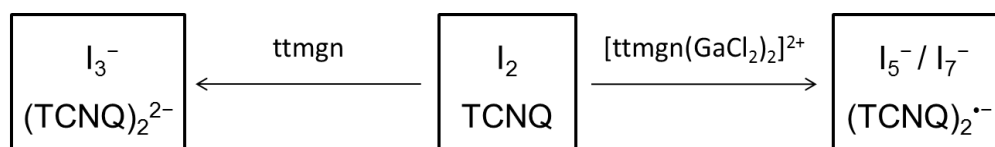
Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten zur Steuerung ihrer Redoxaktivität zeichnen sich guanidinofunktionalisierte Aromaten als eine besondere Klasse redoxaktiver Liganden aus. Sie sind in der Lage, in Kombination mit ebenfalls redoxaktiven Metallzentren, Koordinationsverbindungen einzugehen, die in mehreren valenztautomeren Zuständen vorliegen können. Damit Valenztautomerie in Komplexverbindungen auftreten kann, müssen die elektronischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten genau aufeinander abgestimmt werden. Neben den Modifikationen, die am redoxaktiven GFA-Liganden durchgeführt werden können, lassen sich die resultierenden elektronischen Strukturen der Komplexverbindungen außerdem durch Änderungen an den Metallzentren beeinflussen. Die Wahl der Coliganden spielt daher für die Entwicklung valenztautomerer Systeme ebenfalls eine entscheidende Rolle.

Durch die systematische Variation der Coliganden an den Metallzentren bildet die vorliegende Arbeit die Grundlage zur Steuerung der elektronischen Struktur in binuklearen Kupfer-GFA-Komplexen. Als redoxaktive Ligandensysteme wurden die GFA-4-Liganden 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn), 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) sowie 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmgp) herangezogen. Auf dem Weg von den anfänglichen Untersuchungen des Reduktionsvermögens der Liganden bis hin zur Steuerung der Valenztautomerie in Kupfer-GFA-Komplexen, ist es erstmals gelungen molekulare Systeme zu synthetisieren, in denen zwei Kupfer(I)-Zentren über einen zweifach positiv geladenen GFA-Liganden verbrückt vorliegen. Außerdem waren neuartige dikationische Komplexe zugänglich, an deren Metallzentren jeweils ein neutraler Coligand gebunden ist. Dieser ist in Folgereaktionen austauschbar und bietet somit einen Zugang zu einer Vielzahl neuer Komplexverbindungen mit gezielt steuerbaren elektronischen Eigenschaften.

Im ersten Teil der Arbeit wurde zunächst näher auf das Reduktionsvermögen des Naphthalinliganden ttmgn eingegangen. Dieser ist als sehr guter Elektronendonator in der Lage vier Elektronen in zwei reversiblen Zwei-Elektronenprozessen abzugeben ( $E_{1/2} = -0.62$  V bzw.  $E_{1/2} = 0.18$  V). So wurde die Umsetzung mit einer Vielzahl anorganischer und organischer Oxidationsmittel untersucht, mit dem Ziel stabile Systeme des oxidierten Ligandensystems  $(\text{ttmgn}^{2+})(\text{X}^-)_2$  zu synthetisieren, die in Folgereaktionen zur Komplexierung eingesetzt werden können. Trotz der starken Basizität, die ttmgn als doppelter Protonenschwamm aufweist und die in den meisten Fällen zur Bildung störender Protonierungsprodukte führte, ist es gelungen die Oxidation mittels Silber(I)-Salzen unter

Einführung von Hexafluorophosphat ( $X = \text{PF}_6$ ) als Gegenion durchzuführen. Das Oxidationsprodukt  $\text{ttmgn}(\text{PF}_6)_2$  konnte in kristalliner Form erhalten und charakterisiert werden, wohingegen seine Stabilität in Lösung sehr gering ist.

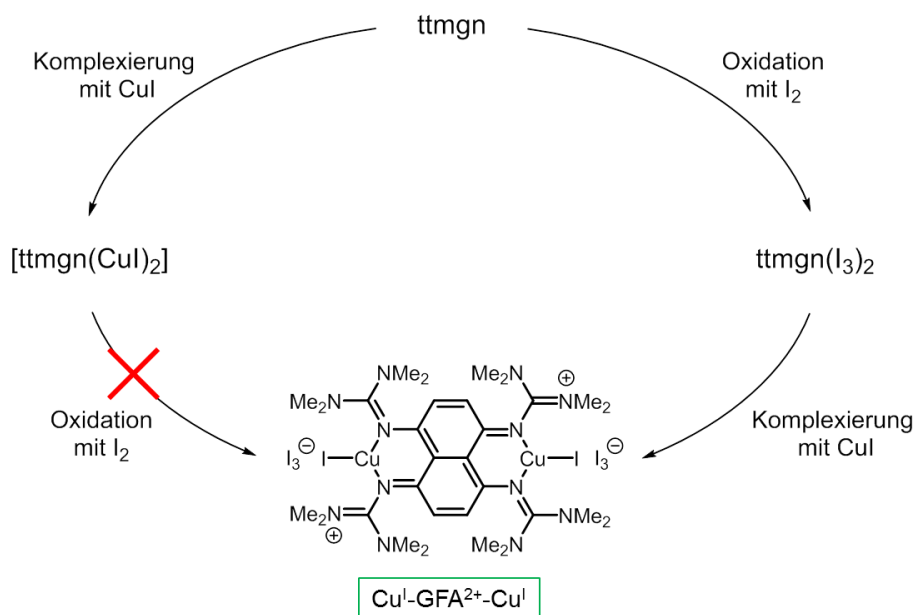
Die Redoxaktivität von  $\text{ttmgn}$  kann durch Komplexierung stark vermindert werden, wie bereits in vorangegangenen Arbeiten anhand des doppelten Diboroniumkations gezeigt wurde. In der vorliegenden Arbeit konnte durch die Koordination mit  $\text{GaCl}_3$  ein dikationischer Galliumkomplex  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  synthetisiert werden, der ebenfalls als sehr mildes Reduktionsmittel dienen kann. Bei dessen Oxidation mit Iod ist auf diese Weise die Synthese von Polyiodiden möglich. Zudem hat sich dieser Komplex als interessant für die Entwicklung neuer organischer Funktionsmaterialien erwiesen. Durch die Umsetzung mit dem starken organischen Elektronenakzeptor TCNQ kann die Donor-Akzeptor-Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$  erhalten werden. Dabei findet nur eine partielle Reduktion der TCNQ-Moleküle zu  $(\text{TCNQ})_4^{2-}$  statt (siehe Schema 63). Im Gegensatz dazu wird unter Verwendung nichtkomplexierter GFA die vollständige Reduktion zu  $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ -Anionen herbeigeführt. Diese liegen im Festkörper als isolierte Dimere vor. Im Falle des  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$  sind die Akzeptoreinheiten jedoch aus miteinander wechselwirkenden  $(\text{TCNQ})_2^{\bullet-}$ -Dimeren aufgebaut, welche innerhalb des Kristalls zu langen Stapeln aufgereiht sind. Entlang dieser Stapel ist ein Ladungstransport möglich. So zeigt die Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$  ein charakteristisches Halbleiterverhalten mit einer Bandlücke von 0.51 eV. Durch das Einbinden redoxaktiver Metallionen an die kationischen Donoreinheiten könnte es möglich sein, deren elektronische Eigenschaften zu verändern. Da diese bisher nicht am Ladungstransfer beteiligt sind, könnten dadurch weitere interessante Materialeigenschaften entwickelt werden.



**Schema 63:** Der Einfluss der Komplexierung auf das Reduktionsvermögen von  $\text{ttmgn}$  wird durch eine Gegenüberstellung der Reduktionsprodukte deutlich.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden ausgehend von  $\text{ttmgn}$  binukleare Komplexverbindungen mit redoxinerten Zink(II)-Salzen sowie redoxaktiven Kupfer(I)-Salzen hergestellt. Diese wurden im Anschluss mittels Cyclovoltammetrie hinsichtlich ihrer Oxidierbarkeit untersucht, mit der Intention die ersten monomeren zweikernigen GFA-Komplexe der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  zu synthetisieren. Durch eine direkte chemische Oxidation der neutralen Komplexe sind solche jedoch nicht zugänglich, da die Oxidation stets von einer Dekomplexierung des Metallzentrums begleitet wird. Ein Zugang

zur gewünschten Verbindung  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2](\text{I}_3)_2$  war schließlich durch die Komplexierung des zuvor oxidierten Ligandensystems mit Kupfer(I)-iodid möglich (siehe Schema 64).

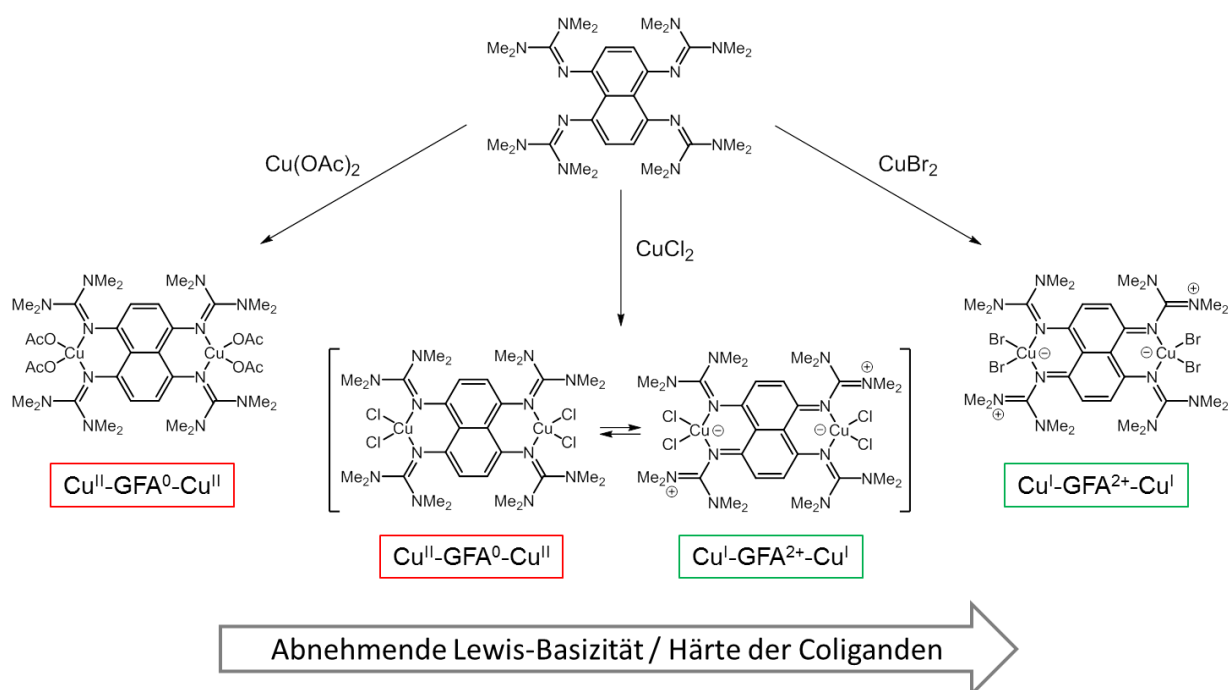


**Schema 64:** Der alternative Syntheseweg zu einem Komplex der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  führt über die Oxidation des Ligandensystems und dessen anschließende Komplexierung. Eine direkte Oxidation der neutralen zweikernigen Komplexe resultiert im Bruch der koordinativen Bindung.

Die am Kupferzentrum des Dikations  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2]^{2+}$  vorliegende trigonal planare Koordinationsgeometrie erlaubt die Addition eines weiteren Coliganden. Quantenchemischen Untersuchungen zufolge wirkt sich dieser zusätzliche Ligand L entscheidend auf die relative energetische Lage der möglichen elektronischen Zustände ( $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  und  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ ) des resultierenden Produkts  $[\text{ttmgn}(\text{CuI})_2(\text{L})_2]^{2+}$  aus. Die Bildung des Kupfer(II)-Zustands erfolgt hierbei in Folge eines intramolekularen Elektronentransfers. Die bei einer Addition bevorzugt gebildeten elektronischen Strukturen unterscheiden sich daher in Abhängigkeit der Coliganden voneinander.

Der Einfluss, den die Coliganden auf die elektronische Struktur ausüben, wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand der Umsetzung des neutralen Liganden ttmgn mit verschiedenen Kupfer(II)-Salzen untersucht. Es wurden Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{ttmgn}(\text{CuX}_2)_2]$  synthetisiert, die sich je nach Coligand in ihren elektronischen Strukturen voneinander unterscheiden (siehe Schema 65). Durch die Verwendung von Coliganden mit hartem Donorcharakter, wie im Falle des Acetato-Liganden, resultiert ein Komplex des neutralen Ligandensystems mit der elektronischen Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$ . Im Gegensatz dazu sind weiche Donorliganden in der Lage Kupfer(I)-Zentren zu stabilisieren. Daher findet im Zuge der Komplexierung des Bromido-Salzes, durch einen Elektronentransfer vom Ligand auf das Kupfer(II)-Zentrum, die Oxidation des Liganden unter Ausbildung der elektronischen

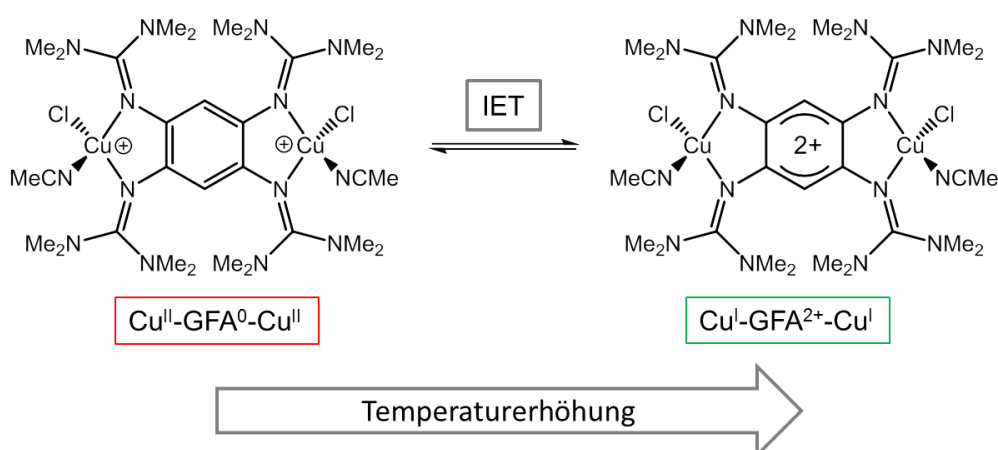
Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  statt. In beiden Fällen ( $X = \text{OAc}$  und  $\text{Br}$ ) ist eine lokalisierte Beschreibung der elektronischen Struktur möglich. Beide Zustände sind daher leicht voneinander unterscheidbar, da sie signifikante Unterschiede in ihren strukturellen, magnetischen und optischen Eigenschaften aufweisen. Die erhaltenen Ergebnisse sowie quantenchemische Untersuchungen legen die Vermutung nahe, dass unter Verwendung eines Coliganden mittlerer Härte ( $X = \text{Cl}$ ) beide elektronischen Zustände eine ähnliche energetische Lage aufweisen und somit in einem valenztautomeren Gleichgewicht koexistieren könnten. Tatsächlich liegt im Falle des Chlorido-Coliganden eine nicht eindeutige elektronische Situation vor, wodurch es nicht möglich ist, den resultierenden Komplex  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  durch eine bestimmte elektronische Struktur zu beschreiben.



**Schema 65:** Die resultierende elektronische Struktur zeigt eine starke Abhängigkeit von der Lewis-Basizität der Coliganden. Während mit harten bzw. weichen Coliganden eine eindeutige Beschreibung des elektronischen Zustands möglich ist, treten bei Coliganden mittlerer Härte beide Strukturen in Abhängigkeit der Umgebung auf.

Die Energiedifferenz zwischen beiden valenztautomeren Zuständen ist in diesem Fall vermutlich sehr gering, sodass in Abhängigkeit der Umgebung beide Zustände zu unterschiedlichen Anteilen besetzt sind. Bei der Untersuchung der elektronischen Strukturen zeigte sich, dass extrinsische Effekte hier eine wichtige Rolle spielen. So liegt im Festkörper hauptsächlich die paramagnetische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-ttmgn}^0\text{-Cu}^{\text{II}}]$  vor, während in polarer Lösung die diamagnetische Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  überwiegt. In Abhängigkeit äußerer Einwirkungen konnte kein intramolekularer Elektronentransfer beobachtet werden, was für das Vorliegen einer hohen Energiebarriere zwischen den Valenztautomeren spricht.

Weitere Modifikationen der redoxaktiven Komponenten waren also nötig, um die Energiebarriere zwischen den valenztautomeren Zuständen so einzustellen, dass der IET durch äußere physikalische Einflüsse herbeigeführt werden kann. Diese Modifikationen waren durch Änderung des redoxaktiven Ligandensystems sowie einer größeren Vielseitigkeit bei der Auswahl der Coliganden an den Metallzentren möglich. Im abschließenden Teil dieser Arbeit war es durch die Oxidation des neutralen Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2]$  in koordinierenden Lösungsmitteln gelungen einen weiteren Coliganden am koordinativ ungesättigten Metallzentrum einzuführen. So konnten erstmals Kupfer-GFA-Komplexe synthetisiert werden, die an den Metallzentren jeweils einen anionischen sowie einen neutralen Coliganden tragen. Die entstehenden Verbindungen sind stark von der Elektronendonorstärke des Lösungsmittels abhängig. Durch Oxidation in Acetonitril sowie Pyridin werden die monomeren Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{L})_2](\text{SbF}_6)_2$  erhalten, während dagegen in Anwesenheit der schwächeren Lewis-Base Benzonnitril das kationische Koordinationspolymer  $\{[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2](\text{SbF}_6)_2\}_n$  gebildet wird. Alle Verbindungen konnten strukturell charakterisiert werden. Die Bindungsparameter deuten jeweils auf das Vorliegen des diamagnetischen Singulett-Zustands  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ttmgn}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$  im Festkörper hin. Die Koordinationsgeometrie an den Metallzentren weicht jedoch in allen Fällen unterschiedlich stark von einer optimalen tetraedrischen Struktur ab. Dies ist auf  $\sigma$ - sowie  $\pi$ -Bindungsanteile der Guanidin-Kupferbindung zurückzuführen. Die strukturelle Anpassung der für Kupfer(I) bzw. Kupfer(II) erwarteten Koordinationsmodi führt zu einer Verringerung der Energiebarriere, die für die Umwandlung der Valenztautomere aufgebracht werden muss.



**Schema 66:** In Lösung sind beide Valenztautomere des Komplexes  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$  durch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zugänglich.

So konnte für den Acetonitril-kordinierten Komplex in Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen beiden Valenztautomeren gefunden werden (siehe Schema 66). Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die neutralen Coliganden im Komplex  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  nur schwach gebunden und daher leicht austauschbar sind. Durch

Substitution mit ausgewählten anionischen und neutralen Liganden besteht die Möglichkeit die Energiebarriere zwischen den Valenztautomeren weiter zu modifizieren.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass eine systematische Kontrolle des elektronischen Zustands in redoxaktiven Kupfer-Komplexen mit ausgewählten GFA-Liganden sowie ausgewählten Coliganden möglich ist. Dadurch können gezielt Systeme entwickelt werden, in denen ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen den Valenztautomeren herbeigeführt werden kann. Durch die Einführung substitutionslabiler Coliganden findet einerseits eine elektronische Stabilisierung der Kupferzentren statt. Andererseits eröffnet sich durch deren gezielten Austausch mit neutralen sowie anionischen Liganden ein neuer Syntheseweg zu einer Vielzahl redoxaktiver Koordinationsverbindungen. Aufgrund deren Fähigkeit leicht Elektronen zur Verfügung stellen zu können, stellen diese Komplexe zentrale Verbindungen zur Substrataktivierung in der Redoxkatalyse dar.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

### 5.1.1 Arbeitsmethoden

Alle hier aufgeführten Reaktionen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff mittels Standard-Schlenktechnik in einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Das verwendete Argon wurde zuvor durch einen beheizten Kupferkatalysator von Sauerstoff befreit und über eine Phosphorpentoxid-Säule getrocknet. Der Lösungsmitteltransfer erfolgte mittels Septum-Kanülen- beziehungsweise Spritzentechnik. Besonders luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien wurden unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox (*LABmaster DP MB20G* bzw. *LABstar MB10G* von MBraun) gelagert und von dort direkt in die Reaktionsgefäße eingewogen.

### 5.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden entweder von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell direkt von den entsprechenden Herstellerfirmen (abcr GmbH, Acros Organics Sigma-Aldrich Co. LLC. und Strem Chemicals Inc.) erworben. Verwendete Chemikalien wurden, sofern notwendig, unter Argonatmosphäre gelagert und in der Regel ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden nach den literaturbekannten Standardmethoden getrocknet oder direkt aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (*MB SPS 800* von MBraun) entnommen. Anschließend wurden sie durch mehrmaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und Evakuieren des überstehenden Gasraumes von restlichem Sauerstoff befreit und unter Schutzgasatmosphäre sowie über Molekularsieb entsprechender Porengröße (3 Å oder 4 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top bezogen. Diese wurden ebenfalls entgast und über geeignetem Molekularsieb unter Argonatmosphäre aufbewahrt.



### 5.1.3 Analytische Methoden

#### Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einem *EG&G Princeton 273* Potentiostat durchgeführt. Dabei wurde eine Glasfaserkohlenstoffelektrode (GCE) als Arbeitselektrode sowie ein Platinblech als Gegenelektrode verwendet. Als Referenzelektrode diente entweder eine Silber/Silberchloridelektrode (3.0 M in KCl von *Metrohm*) oder eine gesättigte Kalomelektrode (SCE). Die Konzentrationen der zu vermessenden Lösungen betragen etwa  $c = 10^{-3}$  M, als Leitsalz wurde  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$  (0.1 M) (electrochemical grade  $\geq 99.0$  % von Fluka) verwendet. Die Cyclovoltammogramme wurden jeweils bei Raumtemperatur aufgenommen, bei der Auswertung wurde zusätzlich extern gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) referenziert.

#### ESR-Spektroskopie

Die Messung der X-Band ESR-Spektren ( $\approx 9.6$  GHz) wurden an einem *ELEXSYS E500* ESR-Spektrometer der Firma Bruker mit einem Continuous Wave Dual-Mode-Resonator *ER 4116DM* durchgeführt. Bei den Tieftemperaturmessungen erfolgte die Regulation der Temperatur mittels des kryogenfreien Helium-Fluss VT-Systems *ER4112HV-CF42*. Die Proben wurden, wie bei den jeweiligen Spektren angegeben, als Lösung oder Pulver vermessen. Die Festkörpermessungen, ebenso wie die Messungen polarer Lösungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) bei Raumtemperatur, wurden in einer abgeschlossenen Kapillare ( $\varnothing \approx 1$  mm) durchgeführt. Bei den Tieftemperaturmessungen wurden die Lösungen der Substanzen direkt im Quarzglasröhrchen im gefrorenen Zustand vermessen.

#### Elementaranalysen

Elementaranalytische Messungen zur Bestimmung der C-,H-,N-Anteile der Produkte wurden von den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Messungen erfolgten an den Geräten *vario EL* und *vario MICRO cube* der Firma *Elementar Analysensysteme*. Sehr empfindliche Proben wurden durch eigene Einwaage in der Glovebox vorbereitet.

#### Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgte an einem *VARIAN Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer*. Die Quantenausbeute wurde einem *PTI Quantum Master 40* mit Ulbricht Kugel bestimmt.

## Kernresonanzspektroskopie

Die Messung der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren erfolgte an den Geräten BRUKER *Avance DPX* (200.13 MHz), BRUKER *Avance II* (399.89 MHz) und BRUKER *Avance III* (600.13 MHz). Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden an den Geräten BRUKER *Avance II* (100.55 MHz) und BRUKER *Avance III* (150.92 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm, die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben. Als interner Standard relativ zu TMS dienten sowohl bei den  $^1\text{H}$ -, als auch bei den  $^{13}\text{C}$ -Spektren die jeweiligen Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel:

LM	$\delta$ - $^1\text{H}$ (ppm)	$\delta$ - $^{13}\text{C}$ (ppm)
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5.32	53.8
$\text{CD}_3\text{CN}$	1.94	1.3, 118.2
$\text{DMSO-d}_6$	2.5	39.5
$\text{THF-d}_8$	1.73, 3.58	25.2, 67.4

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen. Informationen über die Multiplizität der  $^{13}\text{C}$ -Signale wurden aus  $135^\circ$ -DEPT-Spektren gewonnen. Weiter erfolgte die Zuordnung der Signale durch  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HSQC- und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HMBC-Experimente. Zur Beschreibung der Feinstruktur der Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, br = breites Signal.

## Kristallstrukturen

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschleife fixiert. Die Sammlung der Daten erfolgte mit einem *BRUKER AXS Kappa CCD* mittels monochromatischer Mo-K $\alpha$  Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). In einigen Fällen wurden die Kristalle von Herrn Prof. Dr. Wadepohl im Strukturanalytischen Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an einem Bruker AXS Smart 1000 CCD (Mo-K $\alpha$  Strahlung) bzw. einem *Agilent Technologies Supernova-E CCD* (Cu-K $\alpha$  bzw. Mo-K $\alpha$  Strahlung,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) vermessen. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software *Denzo-SMN* von *Nonius* verarbeitet.<sup>[214]</sup> Die Strukturen konnten durch direkte Methoden mit Hilfe des SHELXS-97 Programms gelöst sowie nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $F^2$  mittels SHELXL-97 verfeinert werden.<sup>[215-217]</sup> Die graphische Bearbeitung der Daten während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde mit *XPMA* durchgeführt.<sup>[218]</sup>

Die Auswertung und graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 3.2.<sup>[219]</sup> die dargestellten thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen dabei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. In Anhang B sind die erhaltenen kristallographischen Daten zusammengefasst. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten sind ebenso im Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) aufgeführt und können unter der entsprechenden CCDC-Nr. abgerufen werden.<sup>[220]</sup>

### Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der Substanzen wurden mit einem *Quantum Design MPMS-XL-5 (5T)* SQUID-Magnetometer untersucht. Dabei wurde die Abhängigkeit der molaren Suszeptibilität  $\chi_m$  sowohl von der Temperatur als auch der Feldstärke in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5 T gemessen. Die gepulverten Proben wurden in eine Gelatine- bzw. Polycarbonatkapsel eingepresst, um eine feldinduzierte Ausrichtung der Probe während der Messung zu vermeiden. Als Probenhalter für die Kapseln diente ein Kunststoffstrohhalm. Die aus den Messungen erhaltenen Daten wurden nachträglich um den diamagnetischen Beitrag der Kapsel und des Probenhalters korrigiert. Eine Korrektur des diamagnetischen Anteils der Probe erfolgte mit Hilfe der Pascal-Konstanten.<sup>[204]</sup> Zur graphischen Auswertung der Daten wurde das Programm JulX verwendet.<sup>[205]</sup>

### Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Messungen wurden in den MS-Abteilungen der anorganischen und organischen Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Messung der MALDI- und ESI<sup>+</sup>-Spektren erfolgte an den Geräten *BRUKER ApexQe hybrid 9.4T FT-ICR* sowie *FINNIGAN LCQ quadrupole ion trap*. Die FAB<sup>+</sup> und EI<sup>+</sup>-Messungen wurden auf einem *FINNIGAN MAT 8400* Spektrometer durchgeführt. Als Matrix für die FAB<sup>+</sup>-Spektren diente 3-Nitrobenzylalkohol (NBA).

### Thermogravimetrie

Die TG-Messung erfolgte mit einer Thermowaage der Firma *Metler Toledo TGA/DSC1* (STAR System) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

### Pulverdiffraktometrie

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

## Schwingungsspektroskopie

Die IR-Messungen erfolgten mit einem *Merlin Excalibur FT3000 FT-IR-Spektrometer* der Firma *BioRad*. Die Proben wurden als KBr- bzw. CsI-Presslinge in fester Phase vermessen. Die Angabe der Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  der Absorptionsbanden erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ . Folgende Abkürzungen wurden verwendet um die Signalstärken relativ zur Bande größter Intensität zu unterscheiden: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak.

## UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis- Spektren wurden mit einem *VARIAN Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer* erhalten. Die Messungen erfolgten in verdünnter Lösung ( $c \approx 10^{-5}$  mol/l) der jeweils angegebenen Lösungsmittel unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Young-Quarzglasküvette. Feststoffe wurden mittels diffuser Reflexion in einer  $\text{BaSO}_4$ -Matrix vermessen.

## Quantenchemische Untersuchungen

Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Programm *Turbomole 6.6*<sup>[221]</sup> bzw. dessen Vorgängerversionen durchgeführt. Es wurden die Basissätze *def2-SV(P)*<sup>[222,223]</sup> sowie *def2-TZVP*<sup>[224]</sup> in Kombination mit den Funktionalen *BP86*<sup>[225,226]</sup> und *B3LYP*<sup>[227,228]</sup> verwendet.

Ausgangspunkte für die Geometrieoptimierungen stellen jeweils die experimentell erhaltenen Kristallstrukturen oder die mittels *GausView* manuell erstellten Strukturen dar. Für die optimierten Strukturen wurde im Anschluss eine Frequenzanalyse auf dem Niveau der Geometrieoptimierung durchgeführt, um die entsprechenden Strukturen als Minima auf ihrer Energiepotentialhyperfläche charakterisieren zu können. Alle erhaltenen optimierten Strukturen stellen Energieminima dar und zeigen keine imaginären Frequenzen. In allen Untersuchungen wurden soweit möglich, RI-Näherungen<sup>[229]</sup> (engl. resolution of identity) in Verbindung mit den entsprechenden Hilfsbasissätzen<sup>[230-232]</sup> verwendet. Zusätzlich wurden für große Moleküle die multipolbeschleunigte (Multipole Accelerated) RI-Näherung (MARI-J)<sup>[233]</sup> angewandt. Bei fast allen Optimierungen wurden Dispersionseffekte durch das D3-Modell von Grimme berücksichtigt.<sup>[234,235]</sup>

Zur Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten wurde das *conductor-like screening model* (COSMO) verwendet.<sup>[236,237]</sup>

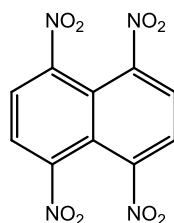
## 5.2 Synthesevorschriften

### 5.2.1 Synthese der Liganden

Die im Folgenden beschriebenen Synthesen der Tetrakisguanidino-Liganden wurden bereits zuvor im Arbeitskreis Himmel ausgearbeitet und sind literaturbekannt. Daher werden hier zur Charakterisierung nur die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum herangezogen. Weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.<sup>[70,73,82]</sup>

#### 5.2.1.1 Synthese von ttmgn

##### 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin<sup>[158]</sup>

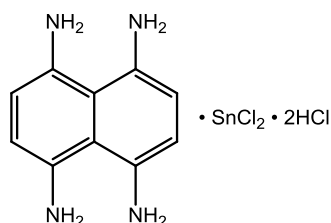


Unter Eiskühlung werden rauchende Salpetersäure (57 ml) und konzentrierte Schwefelsäure (51 ml) vorgelegt. Zu dieser Mischung wird 1,5-Dinitronaphthalin (20.00 mg, 91.7  $\mu\text{mol}$ ) unter starkem Rühren portionsweise zugegeben. Die orangefarbene Suspension wird anschließend auf 80 °C erhitzt und für 2 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser (500 ml) gegossen. Der entstehende hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethanol (150 ml) gewaschen. Nach wiederholtem Aufkochen in Ethanol (dreimal je 300 ml), Filtrieren und Trocknen im Vakuum wird 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 8.40 g (27.3  $\mu\text{mol}$ , 30 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

$\delta/\text{ppm} = 8.83$  (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ).

## 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin

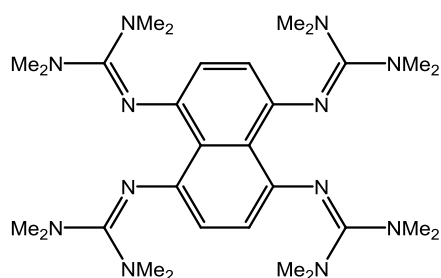


1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin (3.00 g, 9.7 mmol) wird in Ethanol (100 ml) suspendiert und unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von Zinn(II)-chlorid (36.90 g, 194.6 mmol) in konzentrierter Salzsäure (150 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2.5 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der hellgelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol (viermal je 30 ml) säurefrei gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in der Form 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin·SnCl<sub>2</sub>·2HCl als hellgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 2.58 g (5.7 mmol, 59 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ/ppm = 8.79 (br s, NH<sub>2</sub>), 7.14 (s, CH<sub>ar</sub>).

## 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin



Tetramethylharnstoff (3.4 ml, 28.3 mmol) wird in Chloroform (20 ml) vorgelegt und Oxalylchlorid (12.2 ml, 139.8 mmol) in einem Zeitraum von etwa 10 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Die gelbe Reaktionslösung wird auf 75 °C erhitzt und für 16 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der hellgelbe Rückstand mit Diethylether (zweimal je 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Tetramethylchloroformamidiniumchlorid wird als farbloser Feststoff erhalten.

Anschließend wird 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin·SnCl<sub>2</sub>·2HCl (2.5 g, 5.6 mmol) in Acetonitril (20 ml) vorgelegt, mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und mit Triethylamin (9.5 ml, 68.0 mmol)

versetzt. Eine Lösung des Chloroformamidiniumchlorids in Acetonitril (30 ml) wird über 30 min tropfenweise hinzugegeben und die braune Reaktionsmischung weiter bei 0 °C gerührt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand durch Zugabe von 10 %iger Salzsäure (20 ml) erneut in Lösung gebracht. Nach Deprotonierung mit 25 %iger Natronlauge (50 ml) wird das Produkt durch Extraktion in Diethylether (viermal je 60 ml) aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril kann 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)-naphthalin als gelber pulverförmiger Feststoff in einer Ausbeute von 1.1 g (1.9 mmol, 34 %) erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

δ/ppm = 6.07 (s, 4H, CH<sub>ar</sub>), 2.65 (s, 48H, CH<sub>3</sub>).

**Massenspektrum** (FAB<sup>+</sup> in Nitrobenzylalkohol)

m/z = 291.2 ([ttmgn+2H]<sup>2+</sup>, 30 %), 436.3 (13 %), 468.4 (20 %), 581.4 ([ttmgn+H]<sup>+</sup>, 100 %).

**Elementaranalyse** (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>N<sub>12</sub>, MW: 580.44, %)

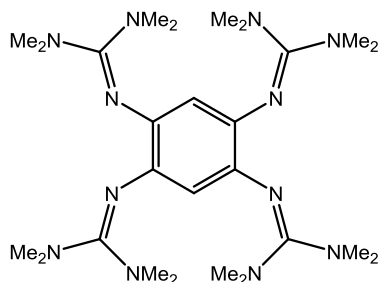
ber.: C: 62.04; H: 9.02; N: 28.94.

gef.: C: 61.78; H: 9.11; N: 29.35.

**UV/Vis-Spektrum** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c = 4.62·10<sup>-5</sup> mol/l, d = 1 cm)

λ<sub>max</sub>/nm (ε/M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 232 (53577), 392 (24253).

### 5.2.1.2 Synthese von ttmgb



Tetramethylharnstoff (3.3 ml, 27.46 mmol) wird in Chloroform (16 ml) vorgelegt und Oxalylchlorid (11.6 ml, 137.32 mmol) unter kräftigem Rühren über etwa 10 min zugetropft. Anschließend wird die gelbe Reaktionslösung auf 65 °C erhitzt und für 20 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der hellgelbe Rückstand mit Diethylether (zweimal je 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das so erhaltene Tetramethylchloroformamidiniumchlorid wird in Acetonitril (30 ml) gelöst und bei 0 °C zu einer Suspension von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid (1.5 g, 5.28 mmol) ebenfalls in Acetonitril (25 ml) gegeben. Anschließend wird langsam Triethylamin (10.3 ml, 73.95 mmol) zugetropft, wobei eine Farbänderung von grau nach orange beobachtet werden kann. Die Reaktionsmischung wird für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Der entstandene orangefarbene Feststoff wird in der Kälte abfiltriert, getrocknet und anschließend durch Zugabe von einprozentiger Salzsäure (25 ml) erneut in Lösung gebracht. Nach Deprotonierung mit 25 %iger Natronlauge (40 ml) wird das Produkt durch Extraktion in Diethylether (dreimal je 200 ml) aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus heißem Acetonitril wird 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol als weißer kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 1.5 g (2.83 mmol, 53 %) erhalten.

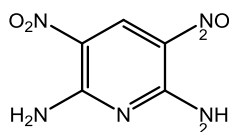
**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN)

δ/ppm = 5.54 (s, 2H, CH<sub>ar</sub>), 2.63 (s, 48, CH<sub>3</sub>).



### 5.2.1.3 Synthese von ttmgp

#### 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin<sup>[161]</sup>

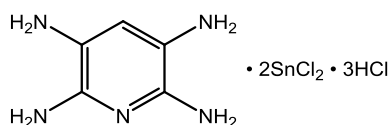


Oleum (22 ml, 20 %ig) wird vorgelegt und mit einem Eis-Wasser-Kältebad (mit Trockeneis und Viehsalz versetzt) auf  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. 2,6-Diaminopyridin (1.50 g, 13.77 mmol) wird unter kräftigem Rühren portionsweise zugegeben, sodass die Temperatur der Reaktionslösung  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigt. Die dunkle Suspension wird zunächst bei  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 2 h gerührt und anschließend wieder auf  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Rauchende Salpetersäure (4.0 ml) wird langsam zugetropft, erneut soll die Temperatur bei Zugabe  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigen. Nach weiteren 3 h Rühren bei  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird die rot gefärbte Reaktionsmischung auf Eiswasser (200 ml) gegossen. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Eiswasser (dreimal je 50 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 2.13 g (10.70 mmol, 78 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

$\delta/\text{ppm} = 9.00\text{ (s, 1H, }H_{ar}), 8.33\text{ (d, 4H, }NH_2)$ .

#### 2,3,5,6-Tetraaminopyridin

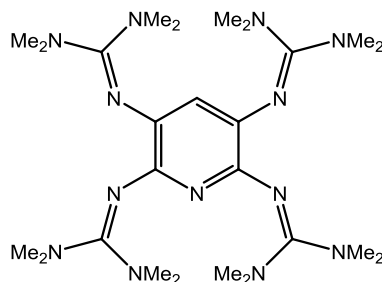


2,6-Diamino-3,5-dinitropyridin (1.10 mg, 5.52 mmol) wird unter kräftigem Rühren portionsweise zu einer Lösung von Zinn(II)-chlorid (20.94 g, 110.38 mmol) in konzentrierter Salzsäure (70 ml) und Ethanol (50 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit gekühltem Ethanol (dreimal je 50 ml) säurefrei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in der Form 2,3,5,6-Tetraaminopyridin-2SnCl<sub>2</sub>·3HCl als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 1.92 g (3.06 mmol, 55 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ/ppm = 7.34 (s, H<sub>ar</sub>).

### 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin



Tetramethylharnstoff (3.0 ml, 24.75 mmol) wird in Chloroform (15 ml) vorgelegt und Oxalylchlorid (10.8 ml, 123.75 mmol) unter kräftigem Rühren über etwa 10 min tropfenweise zugegeben. Anschließend wird die gelbe Reaktionslösung auf 65 °C erhitzt und für 16 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der hellgelbe Rückstand mit Diethylether (dreimal je 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

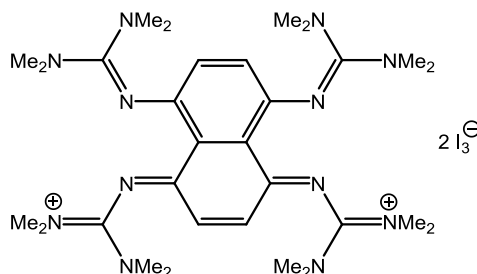
Das so erhaltene Tetramethylchloroformamidiniumchlorid wird in Acetonitril (25 ml) gelöst und bei 0 °C langsam zu einer Suspension von 2,3,5,6-Tetraaminopyridin (1.92 g, 3.06 mmol) ebenfalls in Acetonitril (20 ml) gegeben. Anschließend wird langsam Triethylamin (6.5 ml, 46.89 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 4 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der orangefarbene Rückstand durch Zugabe von 5 %iger Salzsäure (20 ml) erneut in Lösung gebracht. Nach Deprotonierung mit 25 %iger Natronlauge (20 ml) wird das Produkt durch Extraktion in Diethylether (sechsmal je 50 ml) aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit Diethylether (zweimal je 40 ml) in der Kälte und Trocknen im Vakuum wird das Produkt als gelb-grüner Feststoff in einer Ausbeute von 620 mg (1.17 mmol, 38 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, CD<sub>3</sub>CN)

δ/ppm = 5.87 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 2.64 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.63 (s, 24H, CH<sub>3</sub>).

## 5.2.2 Oxidation der Liganden

### 5.2.2.1 Oxidation von ttmgn mit Iod



ttmgn (210 mg, 0.361 mmol) und elementares Iod (275 mg, 1.083 mmol) werden vorgelegt und in Dichlormethan (15 ml) gelöst. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Diethylether (10 ml) überschichtet. Innerhalb 24 h kristallisiert das gewünschte Produkt in Form dunkelgrüner Nadeln. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit Diethylether (dreimal je 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 409 mg (0.305 mmol, 84 %) erhalten.

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

δ/ppm = 6.59 (s, 4H, *H<sub>ar</sub>*), 2.90 (s, 48H, *CH<sub>3</sub>*).

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

δ/ppm = 6.68 (s, 4H, *H<sub>ar</sub>*), 3.00 (s, 48H, *CH<sub>3</sub>*).

**Massenspektrum** (ESI<sup>+</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

*m/z* = 290.49 ([ttmgn]<sup>2+</sup>, 100%), 580.40 ([ttmgn]<sup>+</sup>, 34%).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3011 (w), 2931 (w), 2863 (w), 2796 (w), 1546 (s), 1507 (m), 1465 (m), 1457 (m), 1421 (m), 1399 (s), 1367 (vs), 1285 (w), 1228 (m), 1179 (s), 1160 (s), 1141 (m), 1071 (w), 1048 (w), 1024 (s), 922 (m), 907 (w), 895 (w), 827 (m), 757 (m), 699 (m), 644(w), 563 (m), 502 (w), 412 (w).

**Elementaranalyse** (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>I<sub>6</sub>N<sub>12</sub>, MW: 1342.20, %)

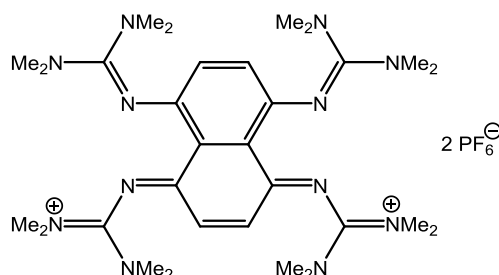
ber.: C: 26.85; H: 3.91; N: 12.52.

gef.: C: 27.01; H: 3.79; N: 12.80.

**UV/Vis-Spektrum** (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 1.19 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

$\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 245 (56187), 291 (114179), 360 (60888), 730 (8155).

### 5.2.2.2 Oxidation von ttmgn mit Silberhexafluorophosphat



ttmgn (74 mg, 0.127 mmol) wird in Dichlormethan (4 ml) vorgelegt und eine Lösung von Silberhexafluorophosphat (64 mg, 0.254 mmol) ebenfalls in Dichlormethan (4 ml) langsam zugetropft. Die grüne Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 1.5 h unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag von elementarem Silber durch Filtration abgetrennt und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird mit Diethylether (zweimal je 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in Form eines schwarzen Pulvers erhalten. Schwarze nadelförmige Kristalle des Oxidationsprodukts können aus konzentrierter Dichlormethanlösung durch Übersichten mit Diethylether gewonnen werden.

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

$\delta/\text{ppm} = 6.60$  (s, 4H, C<sub>ar</sub>H), 2.90 (s, 48H, CH<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse** (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>F<sub>12</sub>N<sub>12</sub>P<sub>2</sub>, MW: 870.76, %)

ber.: C: 41.38; H: 6.02; N: 19.30.

gef.: C: 40.11; H: 5.93; N: 18.57.

### 5.2.2.3 Verwendung weiterer Oxidationsmittel

ttmgn wird vorgelegt und mit einer Lösung bzw. Suspension des Oxidationsmittels im jeweiligen Lösungsmittel versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für die angegebene Zeit gerührt und anschließend aufgearbeitet.

Tabelle 5: Oxidation von ttmgn mit diversen anorganischen und organischen Oxidationsmitteln.

Oxidationsmittel	ttmgn	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Produktanteil <sup>a)</sup>
<b>AgCl</b> 23 mg (0.164 mmol)	50 mg	CH <sub>3</sub> CN (6 ml)	3 h	42 %
<b>AgBr</b> 29 mg (0.069 mmol)	50 mg	CH <sub>3</sub> CN (6 ml)	2.5 h	20 %
<b>AgCN</b> 46 mg (0.345 mmol)	50 mg	CH <sub>3</sub> CN (5 ml)	2 h	75 %
<b>FcPF<sub>6</sub></b> 49 mg (0.149 mmol)	39 mg	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3 ml)	5 min	90 %
<b>NOBF<sub>4</sub></b> 16 mg (0.138 mmol)	38 mg	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (4 ml)	1 h	44 %
<b>TCE</b> 18 mg (0.138 mmol)	40 mg	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3 ml)	1 h	-

<sup>a)</sup> Der Produktanteil bezieht sich auf den mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmten Anteil von oxidiertem zu protoniertem Liganden.

Im Falle von Ferroceniumhexafluorophosphat, Nitrosyltetrafluoroborat und Tetracyanoethylen wird das Produkt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt und durch Filtrieren von der überstehenden Lösung abgetrennt.

Bei der Verwendung von Silbersalzen wird das bei der Reaktion entstehende elementare Silber abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Anschließend wird der Rückstand mit Diethylether (dreimal je 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als grün-schwarzer Feststoff erhalten.

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

δ/ppm = 14.47, 6.60 (s, 4H, C<sub>ar</sub>H), 6.48, 2.90 (s, 48H, CH<sub>3</sub>), 2.83.

#### 5.2.2.4 Oxidation von ttmgb mit Ferroceniumhexafluorophosphat

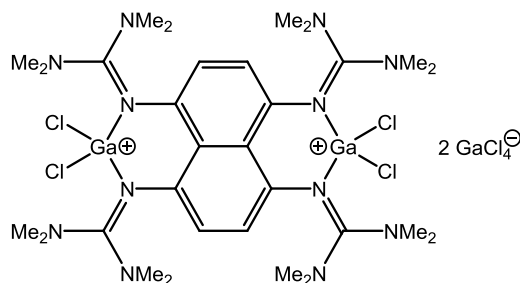
ttmgb (100 mg, 0.188 mmol) und Ferroceniumhexafluorophosphat (121 mg, 0.367 mmol) werden in Dichlormethan (7 ml) gelöst und die grüne Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Produkt durch Zugabe von Diethylether (12 ml) ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether (dreimal je 4 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als dunkelgrüner kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 132 mg (0.161 mmol, 85 %) erhalten.

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

δ/ppm = 5.16 (s, 2H, *H<sub>ar</sub>*), 2.87 (s, 48H, *CH<sub>3</sub>*).

## 5.2.3 Kationische Gallium-Komplexe als milde Reduktionsmittel

### 5.2.3.1 Synthese von $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$



ttmgn (100 mg, 0.172 mmol) wird in THF (7 ml) vorgelegt und mittels Aceton/Trockeneisbad auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von Gallium(III)-chlorid (152 mg, 0.863 mmol) in THF (5 ml) langsam zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird für eine Stunde in der Kälte gerührt, anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der gelb-grüne Rückstand wird mit Toluol (zweimal je 3 ml) und THF (dreimal je 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in Form eines hellgelben Pulvers in einer Ausbeute von 162 mg (0.126 mmol, 73 %) erhalten. Für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle können aus konzentrierter Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

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

$\delta/\text{ppm} = 6.75$  (s, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ), 3.04 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 2.84 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.55 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

$\delta/\text{ppm} = 163.71$  ( $\text{CN}_3$ ), 137.32 ( $C_{\text{ar}}$ ), 121.98 ( $C_{\text{ar}}$ ), 120.91 ( $C_{\text{ar}}\text{H}$ ), 41.15 ( $\text{CH}_3$ ), 40.37 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{71}\text{Ga-NMR}$  (121.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

$\delta/\text{ppm} = 251.32$  ( $\text{GaCl}_4^-$ ).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

$m/z = 360.15$  ( $[\text{ttmgn}+\text{GaCl}_2+\text{H}]^{2+}$ , 46 %), 421.10 (21 %), 431.08 ( $[\text{ttmgn}+2\text{GaCl}_2]^{2+}$ , 100 %), 441.10 (10 %), 540.21 (57 %), 721.30 ( $[\text{ttmgn}+\text{GaCl}_2]^+$ , 82 %), 879.17 (46 %), 1019.02 (24 %).

**Massenspektrum** (FAB<sup>+</sup> in Nitrobenzylalkohol)

$m/z = 721.6$  ( $[\text{ttmgn}+\text{GaCl}_2]^+$ , 100 %).

**IR-Spektrum** (CsI-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3047$  (w), 3013 (w), 2965 (w), 2941 (w), 2907 (w), 2806 (w), 1591 (vs), 1531 (s), 1518 (s), 1466 (m), 1425 (m), 1408 (vs), 1379 (vs), 1312 (m), 1287 (s), 1227 (m), 1190 (w), 1169 (m), 1144 (w), 1107 (w), 1063 (w), 970 (w), 901 (w), 885 (m), 856 (m), 843 (m), 824 (w), 773 (w), 716 (m), 677 (w), 633 (w), 546 (w), 503 (w), 480 (w).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Cl}_{12}\text{Ga}_4\text{N}_{12}$ ,  $MW: 1285.14$ , %)

ber.: C: 28.04; H: 4.08; N: 13.08.

gef.: C: 28.33; H: 4.20; N: 12.83.

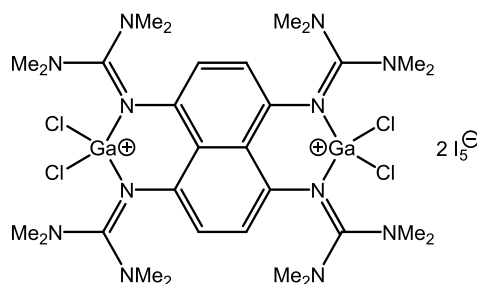
**UV/Vis-Spektrum** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.98 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 213 (37298), 231 (49430), 244 (56327), 290 (10756), 387 (22745), 406 (21041).

**Fluoreszenzspektrum** (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Anregungswellenlänge  $\lambda = 388$  nm)

$\lambda_{\text{Emission}}/\text{nm} = 451$ .

Stokes-Shift  $\Delta\lambda/\text{nm} = 63$ .

**5.2.3.2 Synthese von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{I}_5)_2$** 

Eine Lösung von  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  (105 mg, 0.082 mmol) in Acetonitril wird tropfenweise mit einer Iodlösung (124 mg, 0.489 mmol) ebenfalls in Acetonitril (4 ml) versetzt. Die dunkelbraun gefärbte Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Nach einer Woche können aus dieser Lösung dunkelgrüne metallisch glänzende Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{I}_5)_2$  erhalten werden. Diese werden von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit Acetonitril (zweimal je 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 24 mg (0.011 mmol, 14 %) erhalten.



**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

$\delta/\text{ppm} = 6.74$  (s, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ), 3.04 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 2.84 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150.91 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

$\delta/\text{ppm} = 163.61$  ( $\text{C}_{\text{guanidin}}$ ), 137.25 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.89 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 120.86 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 41.08 ( $\text{CH}_3$ ), 40.31 ( $\text{CH}_3$ ).

**Massenspektrum (MALDI $^+$ )**

$m/z = 436.29$  ( $[\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_9]^+$ , 6%), 521.37 (13%), 580.44 ( $[\text{ttmgn}]^+$ , 80%), 721.30 ( $[\text{ttmgn}+\text{GaCl}_2]^+$ , 75%), 813.24 ( $[\text{ttmgn}+\text{GaCl}+\text{I}]^+$ , 100%), 903.18 ( $[\text{ttmgn}+\text{GaI}_2]^+$ , 28%).

**Massenspektrum (MALDI $^-$ )**

$m/z = 300.73$  ( $[\text{GaCl}_3\text{I}]^-$ , 52%), 318.81 (14%), 392.67 ( $[\text{GaCl}_2\text{I}_2]^-$ , 100%), 484.60 ( $[\text{GaClI}_3]^-$ , 81%), 576.54 ( $[\text{GaI}_4]^-$ , 25%).

**Massenspektrum (ESI $^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )**

$m/z = 428.2$  ( $[\text{ttmgn}+2\text{GaCl}_2]^{2+}$ , 100%), 721.3 ( $[\text{ttmgn}+\text{GaCl}_2]^+$ , 23%), 987.5 ( $[\text{ttmgn}+2\text{GaCl}_2+\text{I}]^+$ , 11%).

**Massenspektrum (HR-ESI $^-$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )**

$m/z = 380.67$  ( $[\text{I}_3]^-$ , 100%), 450.72 (35%).

**IR-Spektrum (Csl-Pressling)**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3013$  (w), 2957 (w), 2932 (w), 2901 (w), 1591 (s), 1522 (s), 1460 (m), 1419 (m), 1404 (vs), 1375 (s), 1308 (m), 1285 (m), 1227 (w), 1186 (w), 1167 (m), 1059 (w), 970 (w), 887 (m), 843 (w), 712 (w), 669 (w), 633 (w).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{I}_{10}\text{N}_{12}$ , MW: 2131.12, %)

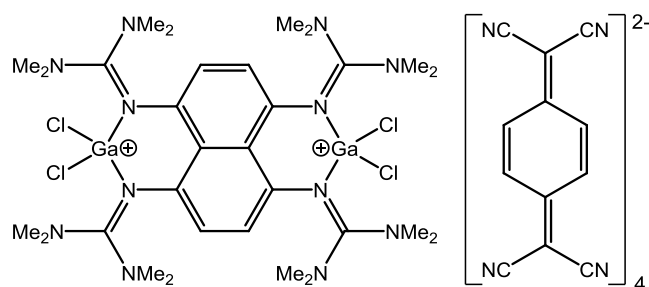
ber.: C: 16.91; H: 2.46; N: 7.89.

gef.: C: 16.58; H: 2.65; N: 7.63.

**UV/Vis-Spektrum** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.58 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 0.2$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 231 (58348), 244 (64239), 255 (60164), 291 (116552), 367 (70034), 406 (38082).

### 5.2.3.3 Reduktion von TCNQ mit $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$



Zu einer Lösung von Tetracyanochinodimethan (TCNQ) (25 mg, 0.125 mmol) in Acetonitril (8 ml) wird  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$  (80 mg, 0.062 mmol) im Argongegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur etwa 30 min gerührt bis alle Edukte vollständig gelöst sind. Nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur können aus dieser Lösung grün-schwarze nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$  erhalten werden. Diese werden von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit Acetonitril (dreimal je 0.5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Noch vorhandene Kristalle des Edukts werden anschließend manuell unter dem Mikroskop aussortiert. Das Produkt  $[\text{ttmgn}(\text{GaCl}_2)_2](\text{TCNQ})_4$  wird in einer Ausbeute von 6 mg (0.004 mmol, 12 % bezogen auf die eingesetzte Menge TCNQ) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

$\delta/\text{ppm} = 6.75$  (s, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ), 3.04 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 2.84 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

**IR-Spektrum** (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ )

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3059$  (w), 2963 (w), 2918 (w), 2850 (w), 2666 (w), 2201 (m), 2168 (vs), 1593 (m), 1578 (m), 1570 (m), 1560 (vs), 1541 (m), 1533 (m), 1522 (s), 1508 (m), 1465 (m), 1458 (m), 1437 (w), 1419 (m), 1406 (m), 1377 (m), 1312 (vs), 1236 (w), 1128 (s), 955 (w), 887 (w), 843 (w), 795 (w), 696 (m), 669 (m), 637 (w), 596 (m).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{78}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{N}_{28}$ ,  $MW: 1678.84$ , %)

ber.: C: 55.80; H: 4.08; N: 23.36.

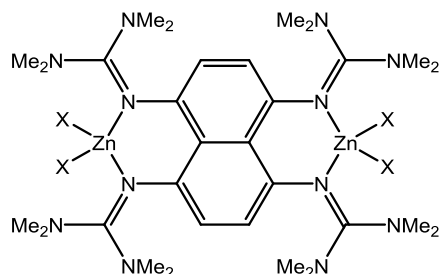
gef.: C: 55.68; H: 4.46; N: 23.44.

**UV/Vis-Spektrum** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1.18 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 0.5$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 238 (68891), 393 (209159), 650 (9690), 665 (15143), 680 (18170), 697 (17246), 727 (33692), 744 (52444), 761 (44960), 822 (67823), 842 (95629).

## 5.2.4 Zweikernige Zink-Komplexe von ttmgn

### 5.2.4.1 Umsetzung mit Zinkhalogeniden



Zu einer Suspension des Zink(II)-halogenids (0.172 mmol) in THF (5 ml) wird eine Lösung von ttmgn (50 mg, 0.086 mmol) ebenfalls in THF (2 ml) zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird anschließend von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit THF (zweimal je 2 ml) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wird in Form eines hellgelben Pulvers in einer Ausbeute von 50 mg (0.059 mmol, 68 % für X = Cl) bzw. 67 mg (0.065 mmol, 75 % für X = Br) erhalten. Im Falle des Zinkchlorids können für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle aus konzentrierter Dichlormethan-Lösung durch Eindiffundieren von Diethylether erhalten werden.

#### a) Zinkchlorid

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

δ/ppm = 6.21 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 2.88 (s, 48H, CH<sub>3</sub>).

#### Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN/MeOH)

m/z = 340.17 ([ttmgn+ZnCl+H]<sup>2+</sup>, 5 %), 390.11 ([ttmgn+ZnCl<sub>2</sub>+2MeOH]<sup>2+</sup>, 8 %), 717.31 ([([ttmgn+ZnCl<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>), 44 %), 817.20 ([ttmgn+ZnCl<sub>2</sub>+ZnCl]<sup>+</sup>, 100 %).

#### IR-Spektrum (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3006 (w), 2935 (m), 2886 (w), 2870 (w), 2790 (w), 1553 (vs), 1532 (s), 1515 (s), 1464 (m), 1419 (m), 1400 (s), 1374 (s), 1327 (m), 1285 (m), 1237 (w), 1192 (w), 1161 (s), 1108 (w), 1065 (w), 1046 (m), 953 (w), 912 (w), 889 (m), 862 (m), 817 (m), 789 (w), 771 (m), 718 (m), 628 (w), 560 (w), 473 (w).

#### Elementaranalyse (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>12</sub>Zn<sub>2</sub>, MW: 853.39, %)

ber.: C: 42.22; H: 6.14; N: 19.70.

gef.: C: 41.66; H: 6.27; N: 19.62.

**UV/Vis-Spektrum** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 2.39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ )

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 220 (44772), 252 (52126), 298 (8757), 400 (24124), 418 (22109).

b) Zinkbromid

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

$\delta/\text{ppm}$  = 6.20 (s, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ), 2.90 (br s, 48H,  $\text{CH}_3$ ).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

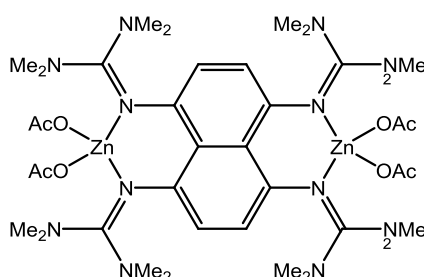
$m/z$  = 435.06 ( $[\text{ttmgn}+\text{ZnBr}_2+\text{Zn}]^{2+}$ , 8 %), 805.21 ( $[[\text{ttmgn}+\text{ZnBr}_2]^+$ , 15 %), 951.05 ( $[\text{ttmgn}+\text{ZnBr}_2+\text{ZnBr}]^+$ , 100 %).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Br}_4\text{N}_{12}\text{Zn}_2$ ,  $MW: 1031.21$ , %)

ber.: C: 34.94; H: 5.08; N: 16.30.

gef.: C: 34.92; H: 5.03; N: 16.43.

#### 5.2.4.2 Umsetzung mit Zinkacetat



Zinkacetat (35 mg, 0.191 mmol) wird in THF (6 ml) vorgelegt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von ttmgn (60 mg, 0.103 mmol) ebenfalls in THF (4 ml) tropfenweise zugegeben. Die hellgelbe Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit THF (zweimal je 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als hellgelbes Pulver mit einer Ausbeute von 53 mg (0.056 mmol, 56 %) erhalten. Für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle können aus konzentrierter Dichlormethan-Lösung durch Überschichten mit Diethylether gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

$\delta/\text{ppm}$  = 6.22 (s, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ), 2.79 (br s, 48H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100.55 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

$\delta/\text{ppm} = 176.29 (\text{CO}_2^-)$ , 165,03 ( $\text{C}_{\text{guanidin}}$ ), 141.50, 119.21 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 39.14 ( $\text{CH}_3$ ), 23.99 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ )

$m/z = 352.19$  ([ttmgn+ZnOAc+H]<sup>2+</sup>, 34 %), 581.45 ([ttmgn+H]<sup>+</sup>, 23 %), 703.38 ([ttmgn+ZnOAc]<sup>+</sup>, 100 %), 733.39 ([ttmgn+ZnOAc+MeOH-2H]<sup>+</sup>, 23 %), 739.36 (18 %), 749.39 (15 %), 763.40 ([ttmgn+Zn(OAc)<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 19 %), 887.33 ([ttmgn+Zn(OAc)<sub>2</sub>+ZnOAc]<sup>+</sup>, 9 %).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Zn}_2$ , *MW*: 947.77, %)

ber.: C: 48.16; H: 6.81; N: 17.73.

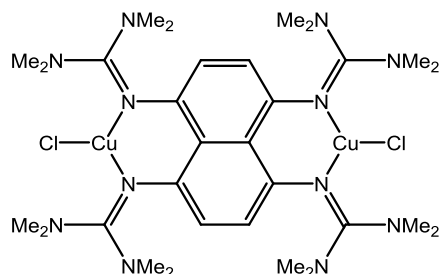
gef.: C: 48.84; H: 6.90; N: 17.88.

**UV/Vis-Spektrum** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 1.14 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 253 (56496), 303 (9021), 386 (23098), 399 (24927), 417 (22456).

## 5.2.5 Umsetzung von ttmgn mit Kupfer(I)-Salzen

### 5.2.5.1 Synthese von [ttmgn(CuCl)<sub>2</sub>]



Eine Lösung von ttmgn (185 mg, 0.318 mmol) und Kupfer(I)-chlorid (63 mg, 0.636 mmol) in Acetonitril (17 ml) wird bei 70 °C für 15 min gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein gelb-grüner Feststoff. Dieser wird von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit Diethylether (dreimal je 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex wird in einer Ausbeute von 172 mg (0.221 mmol, 69 %) erhalten. Gelbe nadelförmige Kristalle können bei -20 °C aus konzentrierter Acetonitril-Lösung erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

δ/ppm = 6.05 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 2.74 (s, 48H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (150.90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

δ/ppm = 163,05 (C<sub>guanidin</sub>), 141.72, 117.55 (C<sub>ar</sub>), 40.10 (CH<sub>3</sub>).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

m/z = 291.22 ([ttmgn+2H]<sup>2+</sup>, 30 %), 436.29 ([C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>N<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 534.19 ([C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>N<sub>9</sub>+CuCl]<sup>+</sup>, 92 %), 679.35 ([ttmgn+CuCl+H]<sup>+</sup>, 34 %), 777.24 (ttmgn+2CuCl+H)<sup>+</sup>, 4 %).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3026 (w), 3002 (w), 2931 (w), 2866 (w), 2786 (w), 1540 (m), 1517 (m), 1465 (m), 1416 (m), 1406 (m), 1392 (m), 1369 (m), 1321 (w), 1280 (m), 1237 (w), 1188 (m), 1156 (m), 1144 (s), 1108 (w), 1064 (m), 1039 (s), 957 (w), 941 (w), 930 (w), 915 (w), 884 (vs), 852 (m), 819 (m), 800 (m), 770 (m), 711 (vs), 685 (w), 677 (w), 637 (m), 619 (m), 556 (w), 523 (w).

**Elementaranalyse** (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>, MW: 778.82, %)

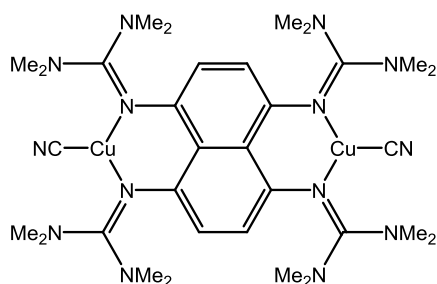
ber.: C: 46.27; H: 6.73; N: 21.58.

gef.: C: 46.10; H: 6.71; N: 21.89.

**UV/Vis-Spektrum** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 1.54 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 253 (49840), 304 (14616), 385 (14247), 426 (19415).

### 5.2.5.2 Synthese von [ttmgn(CuCN)<sub>2</sub>]



Eine Lösung von ttmgn (68 mg, 0.117 mmol) und Kupfer(I)-cyanid (21 mg, 0.234 mmol) in Acetonitril wird für eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene gelbe Feststoff von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit Acetonitril (zweimal je 2 ml) und Diethylether (zweimal je 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 64 mg (0.084 mmol, 71 %) erhalten. Gelbe plättchenförmige Kristalle können aus gesättigter Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur gezüchtet werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

$\delta/\text{ppm} = 6.01$  (s, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ),  $2.74$  (s, 48H,  $\text{CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150.90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

$\delta/\text{ppm} = 147.13, 140.85, 124.13, 116.71$  ( $C_{\text{ar}}$ ),  $39.84$  ( $\text{CH}_3$ ).

**Massenspektrum** (EI<sup>+</sup>)

$m/z = 580.6$  ([ttmgn]<sup>2+</sup>, 100 %).

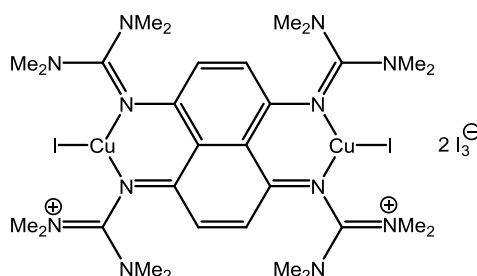
**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3029$  (w),  $3005$  (w),  $2930$  (w),  $2865$  (w),  $2788$  (w),  $2119$  (w),  $2094$  (m),  $1560$  (m),  $1535$  (vs),  $1514$  (s),  $1465$  (m),  $1438$  (w),  $1417$  (m),  $1405$  (m),  $1393$  (m),  $1370$  (s),  $1321$  (w),  $1280$  (m),  $1237$  (w),  $1188$  (w),  $1157$  (m),  $1145$  (m),  $1107$  (w),  $1063$  (w),  $1040$  (m),  $960$  (w),  $943$  (w),  $935$  (w),  $915$  (w),  $886$  (m),  $856$  (m),  $823$  (w),  $804$  (m),  $770$  (w),  $712$  (m),  $637$  (w),  $620$  (w).

**Elementaranalyse** ( $C_{32}H_{52}Cu_2N_{14}$ ,  $MW: 759.96$ , %)

ber.: C: 50.58; H: 6.90; N: 25.80.

gef.: C: 50.42; H: 7.20; N: 26.09.

**UV/Vis-Spektrum** ( $CH_2Cl_2$ ,  $c = 1.71 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm) $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ ) = 300 (14164), 389 (11352), 426 (12345), 753 (3183).**5.2.5.3 Synthese von  $[ttmgn(CuI)_2](I_3)_2$** 

Eine Lösung von Kupfer(I)-iodid (27 mg, 0.144 mmol) in Acetonitril (4 ml) wird langsam zu einer Lösung von  $ttmgn(I_3)_2$  (100 mg, 0.075 mmol) ebenfalls in Acetonitril (4 ml) zugegeben. Anschließend wird die dunkelgrüne Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde kann die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet werden. Dieser wird von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit Acetonitril (zweimal je 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als schwarzer pulverförmiger Feststoff in einer Ausbeute von 82 mg (0.047 mmol, 62 %) erhalten. Quaderförmige metallisch glänzende Kristalle können aus konzentrierter Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

 **$^1H$ -NMR** (600.13 MHz,  $CD_3CN$ ) $\delta/ppm = 6.73$  (s, 4H,  $H_{ar}$ ), 3.03 (s, 48H,  $CH_3$ ). **$^1H$ -NMR** (600.13 MHz,  $DMSO-d_6$ ) $\delta/ppm = 6.80$  (s, 4H,  $H_{ar}$ ), 2.98 (s, 48H,  $CH_3$ ). **$^{13}C$ -NMR** (150.90 MHz,  $CD_3CN$ ) $\delta/ppm = 133.03$  ( $CH_{ar}$ ), 41.83 ( $CH_3$ ). **$^{13}C$ -NMR** (150.90 MHz,  $DMSO-d_6$ ) $\delta/ppm = 163.15$ , 136.65, 131.26 ( $CH_{ar}$ ), 40.49 ( $CH_3$ ).



**Massenspektrum** (ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

$m/z = 290.22$  ([ttmgn]<sup>2+</sup>, 17 %),  $581.44$  ([ttmgn+H]<sup>+</sup>, 14 %),  $771.28$  ([ttmgn+CuI+H]<sup>+</sup>, 100 %),  $899.19$  (38 %),  $961.11$  ([ttmgn+2CuI+H]<sup>+</sup>, 42 %),  $1033.23$  (14 %).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3012$  (w), 2959 (m), 2928 (m), 2790 (w), 1585 (vs), 1506 (vs), 1462 (s), 1416 (s), 1397 (vs), 1368 (vs), 1311 (vs), 1282 (vs), 1205 (vs), 1183 (s), 1166 (s), 1135 (m), 1104 (w), 1061 (m), 1031 (vs), 936 (s), 894 (m), 846 (m), 821 (m), 808 (m), 786 (m), 699 (m), 691 (s), 649 (w), 592 (m), 567 (m), 531 (w), 419 (m).

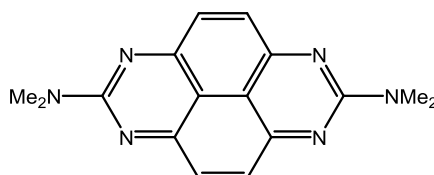
**Elementaranalyse** (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>I<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>, MW: 1723.16, %)

ber.: C: 20.91; H: 3.04; N: 9.75.

gef.: C: 20.95; H: 3.16; N: 9.78.

**UV/Vis-Spektrum** (CH<sub>3</sub>CN,  $c = 1.29 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 207 (126962), 244 (74352), 291 (106177), 361 (57471), 731 (7535).

**5.2.5.4 Synthese von 2,7-Bis(dimethylamino)-1,3,6,8-tetraazapyren**

ttmgn (110 mg, 0.19 mmol) und Kupfer(I)-bromid (55 mg, 0.38 mmol) werden in Acetonitril (15 ml) vorgelegt. In die grün gefärbte Reaktionsmischung wird unter kräftigem Rühren Sauerstoff (1 bar) eingeleitet. Nach 20 h Rühren unter Sauerstoffatmosphäre wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende braune Feststoff mit THF extrahiert. Die pink gefärbte THF-Lösung wird eingengt, auf Celite aufgezogen und anschließend säulenchromatographisch über Kieselgel aufgearbeitet (4 x 20 cm, Laufmittel PE/EE 5:1). Das Produkt wird als violette Pulver in einer Ausbeute von 9 mg (0.03 mmol, 16 %) erhalten. Rote nadelförmige Kristalle können aus Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.89 MHz, THF-d<sub>8</sub>)

$\delta/\text{ppm} = 8.00$  (s, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ),  $3.36$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150.90 MHz, THF- $d_8$ )

$\delta$  /ppm = 134.85 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 36.49 ( $\text{CH}_3$ ).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in THF/MeOH)

$m/z$  = 293.151 ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_6]^+$ , 100 %), 798.673 (16%).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3054 (w), 2929 (w), 2856 (w), 2781 (w), 1568 (vs), 1526 (m), 1483 (m), 1457 (m), 1437 (w), 1392 (s), 1315 (m), 1223 (m), 1107 (m), 1040 (m), 978 (w), 877 (m), 845 (m), 772 (w), 655 (m), 546 (m).

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6$ ,  $MW:292.35$ , %)

ber.: C: 65.74; H: 5.52; N: 28.75.

gef.: C: 65.47; H: 5.72; N: 27.94.

**UV/Vis-Spektrum** (THF,  $c = 2.60 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 0.5$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 279 (69795), 298 (25756), 318 (4118), 523 (2707), 558 (3023).

**Nebenprodukt:**

Das dimethylamino-substituierte Tetraazapyren wird aus der zweiten Fraktion der chromatographischen Aufarbeitung, nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, als orangefarbener Feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.13 MHz, THF- $d_8$ )

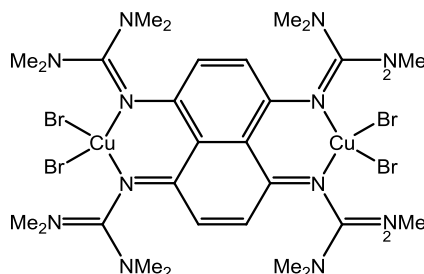
$\delta$ /ppm = 7.89 (d,  $^3J = 9.6$  Hz, 1H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.87 (d,  $^3J = 9.6$  Hz, 1H,  $H_{\text{ar}}$ ), 6.96 (s, 1H,  $H_{\text{ar}}$ ), 3.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.32 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**Massenspektrum** (ESI<sup>+</sup> in MeOH)

$m/z$  = 229.49 (11 %), 336.66 ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_7]^+$ , 100 %).

## 5.2.6 Umsetzung von ttmgn mit Kupfer(II)-Salzen

### 5.2.6.1 Synthese von [ttmgn(CuBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



ttmgn (72 mg, 0.124 mmol) und Kupfer(II)-bromid (57 mg, 0.255 mmol) werden vorgelegt und mit Acetonitril (8 ml) versetzt. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein schwarzer Feststoff bildet. Dieser wird anschließend durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Nach 24 h kristallisiert das Produkt aus der Reaktionslösung in Form schwarzer rechteckiger Kristalle. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Acetonitril (zweimal je 1 ml) und Diethylether (zweimal je 1 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 35 mg (0.034 mmol, 27 %) erhalten.

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

δ/ppm = 6.66 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 2.97 (s, 48H, CH<sub>3</sub>).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

m/z = 803.210 ([ttmgn+CuBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 947.059 ([ttmgn+CuBr<sub>2</sub>+CuBr]<sup>+</sup>, 41 %), 1027.977 ([ttmgn+2CuBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 5 %), 1090.907 (17 %).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3021 (w), 2923 (w), 2805 (w), 1573 (vs), 1507 (vs), 1457 (s), 1422 (s), 1397 (vs), 1363 (m), 1316 (s), 1285 (m), 1227 (w), 1196 (s), 1164 (m), 1144 (m), 1064 (m), 1033 (s), 933 (w), 902 (w), 847 (w), 802 (m), 709 (w), 684 (m), 662 (w), 589 (w), 566 (w), 532 (w), 412 (m).

**Elementaranalyse** (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>Br<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>, MW: 1027.54, %)

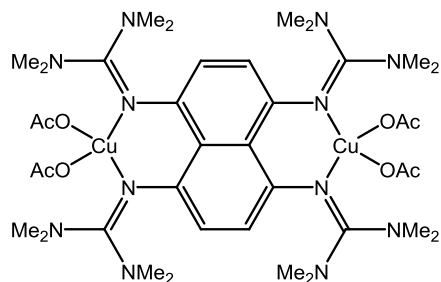
ber.: C: 35.07; H: 5.10; N: 16.36.

gef.: C: 34.90; H: 5.29; N: 16.57.

**UV/Vis-Spektrum** (CH<sub>3</sub>CN, c = 2.30·10<sup>-5</sup> mol/l, d = 1 cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 216 (99745), 297 (23058), 357 (14197), 745 (8764).

### 5.2.6.2 Synthese von [ttmgn(Cu(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



ttmgn (77 mg, 0.132 mmol) und Kupfer(II)-acetat (47 mg, 0.258 mmol) werden vorgelegt und mit abs. THF (8 ml) versetzt. Die blau-grüne Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein hellgrüner Feststoff bildet. Dieser wird von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit abs. THF (dreimal je 1 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in Form eines hellgrünen Pulvers in einer Ausbeute von 52 % (66 mg, 0.069 mmol) erhalten. Feine nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung [ttmgn(Cu(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>·4CH<sub>3</sub>CN können aus gesättigter Acetonitril-Lösung bei 4 °C erhalten werden.

#### Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

$m/z = 291.229$  ([ttmgn+2H]<sup>2+</sup>, 24 %),  $554.404$  (16 %),  $581.452$  ([ttmgn+H]<sup>+</sup>, 100 %),  $595.431$  (49 %),  $602.287$  ([ttmgn-NMe<sub>2</sub>+Cu+2H]<sup>+</sup>, 57 %),  $643.374$  ([ttmgn+Cu]<sup>+</sup>, 31 %),  $702.387$  ([ttmgn+CuOAc]<sup>+</sup>, 65 %),  $830.511$  (19 %),  $1060.426$  ([ttmgn+2CuOAc<sub>2</sub>+2OAc]<sup>+</sup>, 5 %).

#### IR-Spektrum (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3003$  (w), 2928 (m), 2891 (w), 2796 (w), 1606 (s), 1584 (s), 1560 (s), 1508 (m), 1457 (m), 1395 (s), 1380 (vs), 1320 (m), 1283 (m), 1233 (w), 1161 (m), 1144 (m), 1108 (w), 1064 (w), 1043 (w), 1013 (w), 947 (w), 912 (w), 895 (m), 830 (w), 788 (w), 775 (w), 708 (w), 669 (m), 643 (w), 617 (w).

#### Elementaranalyse (C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, MW: 944.10, %)

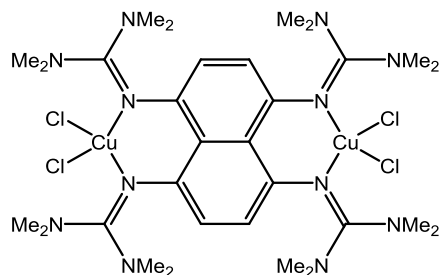
ber.: C: 48.34; H: 6.83; N: 17.80.

gef.: C: 47.74; H: 6.74; N: 17.65.

#### UV/Vis-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN, $c = 1.90 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 215 (42151), 249 (40469), 300 (14470), 392 (11109), 421 (13469), 614 (1549).

### 5.2.6.3 Synthese von [ttmgn(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



ttmgn (62 mg, 0.107 mmol) und Kupfer(II)-chlorid (28 mg, 0.208 mmol) werden vorgelegt und in THF (8 ml) aufgenommen. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit THF (3 ml) und Diethylether (zweimal 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex [ttmgn(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] wird als hellgrünes Pulver in einer Ausbeute von 78 mg (0.092 mmol, 86 %) erhalten. Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung konnten dunkelblaue nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung [ttmgn(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](CuCl<sub>2</sub>) erhalten werden.

#### Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

$m/z$  = 291.23 ([ttmgn+2H]<sup>2+</sup>, 9 %), 581.45 ([ttmgn+H]<sup>+</sup>, 10 %), 678.34 ([ttmgn+CuCl]<sup>+</sup>, 54 %), 715.31 ([ttmgn+CuCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 743.32 ([ttmgn+Cu<sub>2</sub>Cl+2H]<sup>+</sup>, 9 %), 813.21 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 19 %).

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

$\delta$ /ppm = 6.50 (s, 4H, *H*<sub>ar</sub>), 3.02 (s, 48H, CH<sub>3</sub>).

#### IR-Spektrum (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3021 (w), 2945 (m), 2925 (m), 2885 (m), 2867 (m), 2793 (w), 1566 (vs), 1506 (vs), 1462 (s), 1447 (s), 1397 (vs), 1383 (vs), 1309 (s), 1284 (s), 1261 (m), 1231 (m), 1215 (m), 1181 (m), 1161 (s), 1142 (m), 1106 (w), 1065 (m), 1043 (m), 1030 (m), 948 (m), 908 (m), 895 (m), 845 (m), 785 (m), 703 (m), 669 (w), 622 (w), 611 (w), 565 (w), 489 (w), 425 (w), 411 (w).

#### Elementaranalyse (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>, MW: 849.72, %)

ber.: C: 42.41; H: 6.17; N: 19.78.

gef.: C: 42.70; H: 6.21; N: 19.63.

#### UV/Vis-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN, $c = 2.15 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm)

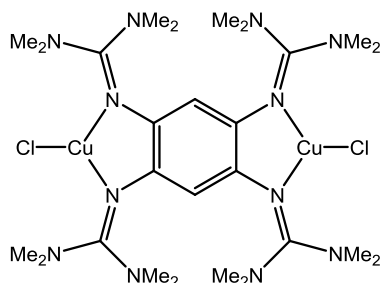
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 224 (57850), 360 (14398), 742 (9415).

**UV/Vis-Spektrum** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 2.24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ )

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 299 (24801), 362 (13425), 775 (7580).

## 5.2.7 Ligandenaustausch an zweikernigen Kupfer-GFA-Komplexen

### 5.2.7.1 Synthese von [ttmgb(CuCl)<sub>2</sub>]



ttmgb (45 mg, 0.085 mmol) und Kupfer(I)-chlorid (17 mg, 0.167 mmol) werden vorgelegt und mit THF (5 ml) versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Bereits nach 30 min kann die Bildung eines hellgelben Niederschlags beobachtet werden. Dieser wird von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit THF (3 ml) und Pentan (zweimal je 2 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als hellgelber pulverförmiger Feststoff mit einer Ausbeute von 49 mg (0.067 mmol, 79 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (199.87 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

δ/ppm = 5.46 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 2.78 (s, 48H, CH<sub>3</sub>).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

m/z = 265.21 ([ttmgb]<sup>2+</sup>, 10 %), 628.32 ([M-CuCl]<sup>+</sup>, 12 %), 665.29 ([ttmgb+CuCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 728.22 ([M]<sup>+</sup>, 13 %), 763.19 ([M+Cl]<sup>+</sup>, 62 %), 798.16 (11 %), 863.08 ([M+CuCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 24 %).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 2930 (w), 2864 (w), 2793 (w), 1535 (vs), 1481 (m), 1418 (m), 1406 (m), 1389 (m), 1273 (w), 1234 (w), 1173 (m), 1144 (m), 1109 (w), 1065 (w), 1020 (m), 891 (w), 868 (w), 799 (w), 710 (w), 575 (w).

**Elementaranalyse** (C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>, MW: 728.76, %)

ber.: C: 42.85; H: 6.92; N: 23.06.

gef.: C: 42.15; H: 7.34; N: 22.97.

**UV/Vis-Spektrum** (CH<sub>3</sub>CN, c = 3.21·10<sup>-5</sup> mol/l, d = 1 cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 230 (40997), 288 (23933), 331 (23858), 384 (12852).





**Elementaranalyse** ( $C_{30}H_{56}Cl_2Cu_2F_{12}N_{14}Sb_2$ , *MW*: 1282.37, %)

ber.: C: 28.10; H: 4.40; N: 15.29.

gef.: C: 28.11; H: 4.49; N: 15.67.

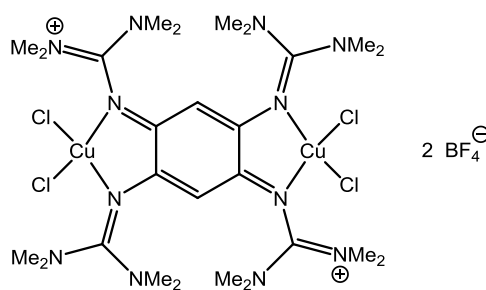
**UV/Vis-Spektrum** ( $CH_3CN$ ,  $c = 1.58 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

$\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ ) = 293 (18109), 425 (27417), 591 (1504).

**UV/Vis-Spektrum** (Festkörper-UV/Vis, in  $BaSO_4$ -Matrix mittels diffuser Reflexion)

$\lambda_{max}/nm = 284, 424, 645$ .

### 5.2.7.3 Synthese von $[ttmgb(CuCl_2)_2](BF_4)_2$



ttmgb (55 mg, 0.104 mmol) und Kupfer(I)-chlorid (20 mg, 0.202 mmol) werden in Acetonitril vorgelegt und unter Eiskühlung für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird Nitrosyl-tetrafluoroborat (50 mg, 0.428 mmol) als Feststoff zugegeben, mit Acetonitril (2 ml) nachgespült und die nun dunkelgrün gefärbte Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Wochen lagern bei 4 °C können aus konzentrierter Acetonitril-Lösung dunkelbraune nadelförmige Kristalle des Produkts in einer Ausbeute von 27 mg (0.027 mmol, 26 %) erhalten werden.

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in  $CH_3CN$ )

$m/z = 331.64$  ( $[ttmgb+CuCl_2]^{2+}$ , 4 %),  $565.13$  ( $[ttmgb+Cl]^+$ , 4 %),  $617.43$  ( $[ttmgb+BF_4]^+$ , 7 %),  $700.26$  ( $[ttmgb+CuCl_2+Cl]^+$ , 13 %),  $752.29$  ( $[ttmgb+CuCl_2+BF_4]^+$ , 100 %).  $798.16$  ( $[ttmgb+2CuCl_2]^+$ , 9 %).

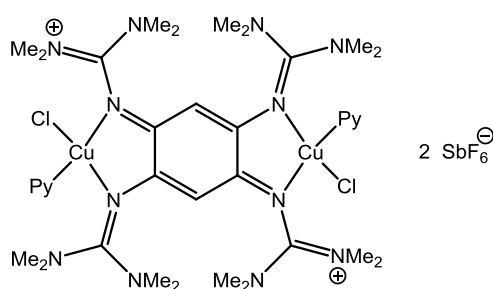
**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3026$  (w), 2981 (w), 2940 (w), 2810 (w), 1646 (vs), 1575 (m), 1536 (s), 1502 (vs), 1470 (s), 1458 (m), 1402 (vs), 1311 (vs), 1279 (m), 1226 (w), 1175 (m), 1049 (vs), 1037 (vs), 897 (m), 830 (m), 807 (m), 796 (m), 747 (w), 700 (w), 646 (w), 591 (m), 521 (m).

**Elementaranalyse** ( $C_{26}H_{50}B_2Cl_4Cu_2F_8N_{12}$ , MW: 973.27, %)

ber.: C: 32.09; H: 5.18; N: 17.27.

gef.: C: 31.95; H: 4.94; N: 17.64.

**UV/Vis-Spektrum** ( $CH_3CN$ ,  $c = 3.74 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm) $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ ) = 217 (49350), 270 (32068), 415 (35087), 436 (43946), 641 (800).**5.2.7.4 Synthese von  $[ttmgb(CuCl)_2(Py)_2](SbF_6)_2$** **Variante 1:**

ttmgb (55 mg, 0.104 mmol) und Kupfer(I)-chlorid (20 mg, 0.202 mmol) werden vorgelegt und in Pyridin (6 ml) aufgenommen. Die gelbe Reaktionsmischung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit einer Lösung von Nitrosylhexafluoroantimonat (54 mg, 0.202 mmol) in Pyridin (3 ml) versetzt. Die dunkelgrün gefärbte Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch Überschichten mit Diethylether (3 ml) können nach einer Woche schwarze quaderförmige Kristalle aus der Reaktionslösung erhalten werden. Diese werden von der Lösung abfiltriert, mit Diethylether (zweimal je 4 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als schwarzer Feststoff in einer Ausbeute von 49 mg (0.036 mmol, 35 %) erhalten.

**Variante 2:**

$[ttmgb(CuCl)_2(CH_3CN)_2](SbF_6)_2$  (26 mg, 0.020 mmol) wird in Pyridin (3 ml) gelöst und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Diethylether (1.5 ml) überschichtet. Nach 24 h bilden sich dunkelgrüne quaderförmige Kristalle. Diese werden von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit Diethylether (zweimal je 1 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 11 mg (0.009 mmol, 43 %) erhalten.

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

$m/z = 265.21$  ([ttmgb]<sup>2+</sup>, 13 %),  $643.41$  ([ttmgb+N<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 100 %),  $663.29$  ([ttmgb+CuCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15 %),  $741.31$  ([ttmgb+CuCl+N<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 12 %),  $765.32$  ([ttmgb+SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 70 %),  $776.28$  (30 %),  $780.27$  (11 %),  $854.29$  (9 %),  $1003.22$  ([ttmgb+2CuCl+CH<sub>3</sub>CN+SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 4 %).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3017$  (w), 2967 (w), 2937 (w), 1614 (m), 1598 (m), 1583 (m), 1550 (m), 1511 (m), 1496 (m), 1480 (m), 1458 (m), 1444 (m), 1418 (m), 1399 (m), 1311 (m), 1278 (w), 1229 (w), 1213 (w), 1174 (m), 1142 (w), 1069 (m), 1027 (m), 1010 (w), 945 (w), 889 (w), 806 (w), 780 (w), 767 (w), 733 (m), 710 (m), 658 (vs), 559 (m), 468 (w), 422 (w).

**Elementaranalyse** (C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>14</sub>Sb<sub>2</sub>, MW: 1358.47, %)

ber.: C: 31.83; H: 4.45; N: 14.44.

gef.: C: 32.07; H: 4.38; N: 15.10.

**UV/Vis-Spektrum** (Pyridin,  $c = 3.50 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 428 (27946), 598 (778).

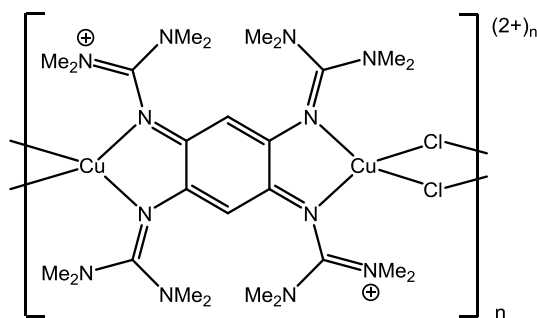
**UV/Vis-Spektrum** (Propionitril,  $c = 2.86 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $d = 1$  cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 292 (14171), 425 (21125), 590 (801).

**UV/Vis-Spektrum** (Festkörper-UV/Vis, in BaSO<sub>4</sub>-Matrix mittels diffuser Reflexion)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 286, 403, 853.$

### 5.2.7.5 Synthese des Koordinationspolymers $\{[\text{tmgb}(\text{CuCl})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2\text{PhCN}\}_n$



ttmgb (55 mg, 0.104 mmol) und Kupfer(I)-chlorid (20 mg, 0.202 mmol) werden vorgelegt und in Benzonitril (6 ml) aufgenommen. Die hellgelbe Reaktionsmischung wird 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung von Nitrosylhexafluoroantimonat (54 mg, 0.202 mmol) in Benzonitril (3 ml) versetzt. Die nun dunkelgrün gefärbte Reaktionslösung wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch Überschichten mit Diethylether (2.5 ml) können nach einer Woche schwarze quaderförmige Kristalle erhalten werden. Diese werden von der Lösung abfiltriert, mit Diethylether (zweimal je 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Polymer mit der Zusammensetzung  $\{[\text{tmgb}(\text{CuCl})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2\text{PhCN}\}_n$  wird als schwarzer kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 86 mg (0.061 mmol, 59 %) erhalten.

#### Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

$m/z = 265.21$  ( $[\text{ttmgb}]^{2+}$ , 24 %),  $643.41$  ( $[\text{ttmgb} + \text{N}_3\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ , 85 %),  $663.29$  ( $[\text{ttmgb} + \text{CuCl}_2]^+$ , 19 %),  $709.38$  (10 %),  $741.31$  ( $[\text{ttmgb} + \text{CuCl} + \text{N}_3\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ , 12 %),  $765.32$  ( $[\text{ttmgb} + \text{SbF}_6]^+$ , 100 %),  $819.32$  (12 %),  $1003.22$  ( $[\text{ttmgb} + 2\text{CuCl} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{SbF}_6]^+$ , 13 %).

#### IR-Spektrum (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2967$  (w),  $2936$  (w),  $2878$  (w),  $2230$  (m),  $1600$  (m),  $1562$  (m),  $1527$  (m),  $1507$  (m),  $1491$  (m),  $1457$  (m),  $1406$  (m),  $1387$  (m),  $1315$  (m),  $1230$  (w),  $1171$  (m),  $1134$  (w),  $1066$  (w),  $1030$  (m),  $948$  (w),  $900$  (w),  $829$  (w),  $793$  (m),  $762$  (m),  $740$  (m),  $690$  (m),  $659$  (vs),  $643$  (m),  $552$  (m).

#### Elementaranalyse (C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>14</sub>Sb<sub>2</sub>, MW: 1406,51, %)

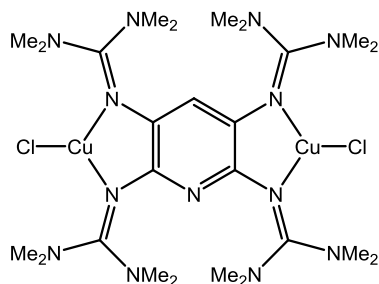
ber.: C: 34.16; H: 4.30; N: 13.94.

gef.: C: 34.24; H: 4.17; N: 14.32.

#### UV/Vis-Spektrum (Festkörper-UV/Vis, in BaSO<sub>4</sub>-Matrix mittels diffuser Reflexion)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 286, 405, 593, 712.$

### 5.2.7.6 Synthese von [ttm<sub>2</sub>gp(CuCl)<sub>2</sub>]



ttm<sub>2</sub>gp (40 mg, 0.075 mmol) und Kupfer(I)-chlorid (14 mg, 0.141 mmol) werden vorgelegt und mit THF (5 ml) versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit THF (zweimal je 1 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als hellgrünes Pulver in einer Ausbeute von 28 mg (0.039 mmol, 55 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (199.87 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

δ/ppm = 5.75 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 2.79 (s, 48H, CH<sub>3</sub>).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

m/z = 265.71 ([ttm<sub>2</sub>gp]<sup>2+</sup>, 29 %), 314.66 ([ttm<sub>2</sub>gp+CuCl]<sup>2+</sup>, 7 %), 478.32 (9 %), 664.29 ([ttm<sub>2</sub>gp+CuCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 692.26 ([ttm<sub>2</sub>gp+CuCl+Cu]<sup>+</sup>, 12 %), 709.38 (26 %), 764.18 ([ttm<sub>2</sub>gp+2CuCl+Cl]<sup>+</sup>, 41 %), 792.16 (11 %), 864.08 ([ttm<sub>2</sub>gp+3CuCl+Cl]<sup>+</sup>, 17 %).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 2999 (w), 2930 (m), 2872 (w), 2793 (w), 1533 (vs), 1468 (m), 1420 (s), 1400 (s), 1387 (s), 1333 (w), 1246 (m), 1229 (m), 1198 (w), 1148 (m), 1105 (w), 1063 (w), 1022 (m), 899 (w), 721 (w), 710 (w).

**Elementaranalyse** (C<sub>25</sub>H<sub>49</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>13</sub>, MW: 729.75, %)

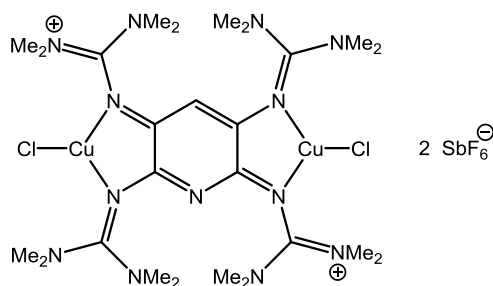
ber.: C: 41.15; H: 6.77; N: 24.95.

gef.: C: 40.87; H: 6.71; N: 25.19.

**UV/Vis-Spektrum** (CH<sub>3</sub>CN, c = 1.73·10<sup>-5</sup> mol/l, d = 1 cm)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 226 (39585), 256 (24445), 340 (19777), 406 (13163), 507 (1294).

### 5.2.7.7 Oxidation von [ttm<sub>2</sub>gp(CuCl)<sub>2</sub>] mit Nitrosylhexafluoroantimonat



ttm<sub>2</sub>gp (40 mg, 0.075 mmol) und Kupfer(I)-chlorid (14 mg, 0.141 mmol) werden vorgelegt und in Acetonitril (5 ml) suspensiert. Die gelbe Reaktionsmischung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung von Nitrosylhexafluoroantimonat (36 mg, 0.135 mmol) in Acetonitril (2 ml) versetzt. Die blau gefärbte Lösung wird weitere 16 h gerührt, anschließend mit Diethylether (10 ml) überschichtet und bei 4 °C gelagert. Innerhalb von zwei Tagen bildet sich ein schwarzer pulveriger Niederschlag. Dieser wird von der überstehenden Lösung abfiltriert, mit THF (zweimal je 1 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als schwarzer pulverförmiger Feststoff mit einer Ausbeute von 55 mg (0.046 mmol, 65 %) erhalten.

#### Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

$m/z = 265.71$  ([ttm<sub>2</sub>gp]<sup>2+</sup>, 67 %),  $275.10$  (12 %),  $433.43$  ([ttm<sub>2</sub>gp-C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 14 %),  $593.41$  (13 %),  $638.14$  (11 %),  $644.40$  (42 %),  $664.29$  ([ttm<sub>2</sub>gp+CuCl+Cl]<sup>+</sup>, 12 %),  $764.18$  ([ttm<sub>2</sub>gp+2CuCl+Cl]<sup>+</sup>, 100 %),  $864.21$  ([ttm<sub>2</sub>gp+CuCl+SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 5 %).

#### Massenspektrum (HR-ESI<sup>-</sup> in CH<sub>3</sub>CN)

$m/z = 234.89$  ([SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, 100 %).

#### IR-Spektrum (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3019$  (w),  $2943$  (w),  $2808$  (w),  $1626$  (m),  $1560$  (m),  $1514$  (m),  $1489$  (m),  $1472$  (m),  $1458$  (m),  $1408$  (m),  $1395$  (m),  $1306$  (m),  $1292$  (m),  $1229$  (w),  $1175$  (m),  $1140$  (w),  $1065$  (w),  $1032$  (w),  $895$  (w),  $802$  (w),  $795$  (w),  $775$  (w),  $760$  (w),  $660$  (vs),  $596$  (w).

#### Elementaranalyse (C<sub>25</sub>H<sub>49</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>13</sub>Sb<sub>2</sub>, MW: 1201.25, %)

ber.: C: 25.00; H: 4.11; N: 15.16.

gef.: C: 25.03; H: 4.10; N: 15.45.

**UV/Vis-Spektrum** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 2.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ )

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 210 (67307), 266 (19401), 369 (22160), 512 (6623).

**UV/Vis-Spektrum** (Festkörper-UV/Vis, in  $\text{BaSO}_4$ -Matrix mittels diffuser Reflexion)

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  = 274, 369, 620.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [2] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752–9765.
- [3] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- [4] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327*, 794–795.
- [5] A. L. Smith, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358–14360.
- [6] C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2740–2746.
- [7] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 275–288.
- [8] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [9] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1790–1791.
- [10] M. A. Ribeiro, D. E. Stasiw, P. Pattison, P. R. Raithby, D. A. Shultz, C. B. Pinheiro, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2385–2393.
- [11] C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3198–3200.
- [12] G. Poneti, M. Mannini, L. Sorace, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, J. Criginski Cezar, A. Dei, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1998–2001.
- [13] C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdagner, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2846–2852.
- [14] A. Caneschi, A. Dei, F. Fabrizi de Biani, P. Gütllich, V. Ksenofontov, G. Levchenko, A. Hofer, F. Renz, *Chem. – Eur. J.* **2001**, *7*, 3926–3930.
- [15] D. M. Dooley, M. A. McGuirl, D. E. Brown, P. N. Turowski, W. S. McIntire, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *349*, 262–264.
- [16] C. G. Pierpont, C. W. Lange, in *Prog. Inorg. Chem.* (Ed.: K.D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1994**, 331–442.
- [17] H.-J. Himmel, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940–1952.
- [18] B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1683–1696.
- [19] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, B. Eberle, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 6039–6050.
- [20] V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 14108–14116.
- [21] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151–177.
- [22] M. Göbel, T. M. Klapötke, *Chem. Commun.* **2007**, 3180–3182.
- [23] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 5651–5655.
- [24] T. L. Davis, R. C. Elderfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1499–1503.
- [25] N. F. Hall, M. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3469–3485.
- [26] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc. Resumed* **1951**, 2492–2494.



- [27] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 24. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig, **2004**.
- [28] D. A. Baldwin, L. Denner, T. J. Egan, A. J. Markwell, *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1197–1199.
- [29] P. Gund, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 100.
- [30] H. Dugas, C. Penney, *Bioorganic Chemistry*, Springer-Verlag, New York, **1981**.
- [31] A. Schatz, E. Bugle, S. A. Waksman, *Exp. Biol. Med.* **1944**, *55*, 66–69.
- [32] R. Pérez-Fernández, N. Fresno, P. Goya, J. Elguero, L. Menéndez-Taboada, S. García-Granda, C. Marco, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1780–1785.
- [33] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805–1820.
- [34] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117–120.
- [35] W.-X. Zhang, L. Xu, Z. Xi, *Chem. Commun.* **2014**, *51*, 254–265.
- [36] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3473–3479.
- [37] A. R. Katritzky, B. V. Rogovoy, *ARKIVOC* **2005**, (iv), 49–87.
- [38] K. Ramadas, N. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2841–2844.
- [39] K. S. Kim, L. Qian, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7677–7680.
- [40] A. Huhn, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2404–2414.
- [41] H. G. Khorana, *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 145–166.
- [42] B. Rathke, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297–309.
- [43] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278–2295.
- [44] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836–845.
- [45] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232–1245.
- [46] H. Xie, S. Zhang, H. Duan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2013–2015.
- [47] Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1704–1712.
- [48] J. Huang, A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 4027–4029.
- [49] S. Fang, L. Yang, J. Wang, H. Zhang, K. Tachibana, K. Kamijima, *J. Power Sources* **2009**, *191*, 619–622.
- [50] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, W. Kantele, J. Mezger, E. V. Stoyanov, O. Scherr, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 73–77.
- [51] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11–14.
- [52] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Für Naturforschung B* **1998**, *53*, 997–1003.
- [53] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295–298.
- [54] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651.
- [55] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964–6971.
- [56] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869.
- [57] S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorganica Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089–1095.

- [58] V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9559–9567.
- [59] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651–698.
- [60] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. a. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, *272*, 319–324.
- [61] M. H. M. Olsson, U. Ryde, B. O. Roos, K. Pierloot, *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, *3*, 109–125.
- [62] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 217–245.
- [63] E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8012–8025.
- [64] E. I. Solomon, R. G. Hadt, B. E. R. Snyder, *Isr. J. Chem.* **2016**, *56*, 649–659.
- [65] E. I. Solomon, R. G. Hadt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 774–789.
- [66] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, et al., *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 305–310.
- [67] A. Hoffmann, J. Stanek, B. Dicke, L. Peters, B. Grimm-Lebsanft, A. Wetzler, A. Jesser, M. Bauer, M. Gnida, W. Meyer-Klaucke, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4731–4743.
- [68] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. – Eur. J.* **2002**, *8*, 1682–1693.
- [69] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1302–1314.
- [70] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [71] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun. Lond.* **1968**, 723–724.
- [72] U. Wild, S. Federle, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 11971–11976.
- [73] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [74] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9876–9896.
- [75] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 8578–8590.
- [76] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 163–171.
- [77] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620–1631.
- [78] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3408–3412.
- [79] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [80] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [81] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1593–1604.
- [82] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833–4845.
- [83] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.

- [84] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 16187–16199.
- [85] D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 11636–11648.
- [86] B. Testa, *Grundlagen Der Organischen Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, **1983**.
- [87] G. N. Lewis, G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1886–1894.
- [88] T. Bally, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 165–166.
- [89] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951–4957.
- [90] A. Dei, L. Sorace, *Appl. Magn. Reson.* **2010**, *38*, 139–153.
- [91] F. F. Puschmann, J. Harmer, D. Stein, H. Rügger, B. de Bruin, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 385–389.
- [92] P. Gütlich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 839–879.
- [93] O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, *3*, 140–151.
- [94] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 275–290.
- [95] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.
- [96] P. Gütlich, A. Dei, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2734–2736.
- [97] J. S. Miller, K. S. Min, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 268–278.
- [98] A. M. Costero, C. Andreu, R. Martínez-Mañez, J. Soto, L. E. Ochando, J. Amigó, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8159–8170.
- [99] W. R. Cullen, J. Derek Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *39*, 1–30.
- [100] C. Rovira, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5289–5318.
- [101] T. Hirao, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 81–91.
- [102] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957–2971.
- [103] A. V. Vlček, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 207–228.
- [104] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45–87.
- [105] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*, 99–125.
- [106] D. A. Shultz, *Magnetism: Molecules to Materials II: Molecule-Based Materials*, J. S. Miller, M. Drillon (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [107] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221–8229.
- [108] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 880–882.
- [109] O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, Y. S. Sohn, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5875–5880.
- [110] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2229–2230.
- [111] O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, B. J. Conklin, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 19–24.
- [112] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827–835.
- [113] B. Sarkar, D. Schweinfurth, N. Deibel, F. Weisser, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293*, 250–262.
- [114] C. N. Verani, S. Gallert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Chem. Commun.* **1999**, 1747–1748.

- [115] X. Sun, H. Chun, K. Hildenbrand, E. Bothe, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wiegardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4295–4303.
- [116] S. Mukherjee, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, P. Chaudhuri, *Dalton Trans.* **2003**, 3483–3485.
- [117] H. Chun, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wiegardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2489–2492.
- [118] H. Chun, P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 790–795.
- [119] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213–2223.
- [120] H. Chun, C. N. Verani, P. Chaudhuri, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4157–4166.
- [121] K. S. Min, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *Dalton Trans.* **2004**, 178–186.
- [122] A. Y. Girgis, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2724–2727.
- [123] S. K. Larsen, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1827–1832.
- [124] A. Caneschi, A. Cornia, A. Dei, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3419–3421.
- [125] O. Cador, F. Chabre, A. Dei, C. Sangregorio, J. V. Slageren, M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6432–6440.
- [126] F. Thomas, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10866–10877.
- [127] O. Rotthaus, F. Thomas, O. Jarjayes, C. Philouze, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 6953–6962.
- [128] Y. Shimazaki, F. Tani, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10512–10513.
- [129] Y. Shimazaki, T. Yajima, F. Tani, S. Karasawa, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2559–2568.
- [130] T. Glaser, M. Heidemeier, R. Fröhlich, P. Hildebrandt, E. Bothe, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5467–5482.
- [131] D. Kiriya, K. Nakamura, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2009**, 4085–4087.
- [132] M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2041–2049.
- [133] G. A. Abakumov, G. A. Razuvaev, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 485–494.
- [134] C. W. Lange, M. Foldeaki, V. I. Nevodchikov, K. Cherkasov, G. A. Abakumov, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4220–4222.
- [135] A. S. Attia, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4427–4433.
- [136] N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R. J. Butcher, P. Banerjee, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5908–5918.
- [137] A. J. Simaan, M.-L. Boillot, R. Carrasco, J. Cano, J.-J. Girerd, T. A. Mattioli, J. Ensling, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 1779–1793.
- [138] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6461–6463.
- [139] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 3420–3426.
- [140] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edn. Wiley, New York, **1999**.
- [141] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47–64.
- [142] W. Kaim, *Dalton Trans.* **2003**, 761–768.

- [143] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43–60.
- [144] A. Bhagi-Damodaran, M. A. Michael, Q. Zhu, J. Reed, B. A. Sandoval, E. N. Mirts, S. Chakraborty, P. Moëne-Loccoz, Y. Zhang, Y. Lu, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 257–263.
- [145] G. A. Abakumov, A. V. Lobanov, V. K. Cherkasov, G. A. Razuvaev, *Inorganica Chim. Acta* **1981**, *49*, 135–138.
- [146] R. M. Buchanan, C. Wilson-Blumenberg, C. Trapp, S. K. Larsen, D. L. Greene, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3070–3076.
- [147] J. Rall, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2905–2908.
- [148] W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Záliš, *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *337*, 163–172.
- [149] G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, V. A. Kuropatov, G. T. Yee, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2434–2436.
- [150] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. – Eur. J.* **1999**, *5*, 2802–2809.
- [151] M. Albrecht, K. Hübler, S. Zalis, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4731–4734.
- [152] G. Speier, A. M. Whalen, J. Csihony, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1355–1360.
- [153] N. Kundu, M. Maity, P. B. Chatterjee, S. J. Teat, A. Endo, M. Chaudhury, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20104–20107.
- [154] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *676*, 36–51.
- [155] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *676*, 52–65.
- [156] H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 5520–5528.
- [157] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 10438–10445.
- [158] E. R. Ward, C. D. Johnson, L. A. Day, *J. Chem. Soc. Resumed* **1959**, 487–493.
- [159] V. I. Sorokin, V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 699–708.
- [160] W. Will, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 367–379.
- [161] Y. Wang, Z. Hu, X. Meng, J. Jing, Y. Song, C. Zhang, Y. Huang, *Molecules* **2009**, *14*, 1652–1659.
- [162] H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 271–274.
- [163] A. R. Cowley, A. J. Downs, H.-J. Himmel, S. Marchant, S. Parsons, J. A. Yeoman, *Dalton Trans.* **2005**, 1591–1597.
- [164] P. Pelletier, J. B. Caventou, *Ann. Chim. Phys.* **1819**, 142–177.
- [165] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [166] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- [167] D. Jérôme, H. J. Schulz, *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 293–479.
- [168] D. Jérôme, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5565–5592.
- [169] F. H. Herbstein, M. Kapon, *Crystallogr. Rev.* **2008**, *14*, 3–74.
- [170] R. Clérac, S. O’Kane, J. Cowen, X. Ouyang, R. Heintz, H. Zhao, Bazile Mervin J., K. R. Dunbar, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1840–1850.
- [171] M. Ballesteros-Rivas, A. Ota, E. Reinheimer, A. Prosvirin, J. Valdés-Martinez, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9877–9881.

- [172] L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3374–3387.
- [173] W. Kaim, M. Moscherosch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 157–193.
- [174] E. B. Vickers, I. D. Giles, J. S. Miller, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1667–1672.
- [175] H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie, A. F. Morpurgo, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 574–580.
- [176] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 1193–1199.
- [177] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442–2443.
- [178] A. Graja, *Low-Dimensional Organic Conductors*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **1992**.
- [179] H. T. Jonkman, J. Kommandeur, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 496–499.
- [180] Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 637–643.
- [181] J. Tanaka, M. Tanaka, T. Kawai, T. Takabe, O. Maki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2358–2373.
- [182] A. Bieber, J. J. Andre, *Chem. Phys.* **1975**, *7*, 137–142.
- [183] S. Terashita, K. Nakatsu, Y. Ozaki, S. Takagi, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3618–3628.
- [184] V. Ganesan, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2559–2571.
- [185] X. Qu, J. Lu, J. F. Boas, A. M. Bond, L. L. Martin, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 9350–9358.
- [186] D. B. Chesnut, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1002–1012.
- [187] D. B. Chesnut, P. Arthur, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2969–2975.
- [188] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *41*, 115–147.
- [189] M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4795–4808.
- [190] M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 83–90.
- [191] I. V. Nelson, R. T. Iwamoto, *J. Electroanal. Chem.* **1959** **1964**, *7*, 218–221.
- [192] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [193] S. Geib, S. C. Martens, U. Zschieschang, F. Lombeck, H. Wadepohl, H. Klauk, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6107–6116.
- [194] S. C. Martens, L. Hahn, F. Lombeck, A. Rybina, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5295–5302.
- [195] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2000**.
- [196] D. M. Dooley, M. A. McGuirl, D. E. Brown, P. N. Turowski, W. S. McIntire, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *349*, 262–264.
- [197] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [198] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1993**.
- [199] M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 99–128.
- [200] C. Yuste, J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, N. Marino, G. De Munno, S.-E. Stiriba, R. Ruiz-García, J. Cano, et al., *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 1984–1994.
- [201] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5–70.

- [202] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1912**, 25, 289–377.
- [203] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1913**, 29, 218–243.
- [204] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [205] E. Bill, *JulX v. 1.6 - Simulation of Molecular Magnetic Data*, Max-Planck Institut for Bioinorganic Chemistry, Mülheim/Ruhr, Germany, **n.d.**
- [206] K. Karakida, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 299–304.
- [207] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15828–15839.
- [208] A. Wagner, H.-J. Himmel, *J. Chem. Inf. Model.* **2017**, 57, 428–438.
- [209] W. Kabsch, *Acta Crystallogr. A* **1978**, 34, 827–828.
- [210] W. Kabsch, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 922–923.
- [211] L. Steuer, *Masterarbeit*, Universität Heidelberg, **2017**.
- [212] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21, 16494–16503.
- [213] C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröcker, M. Zharnikov, O. Hübner, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 3156–3167.
- [214] *DENZO-SMN, Data Processing Software*, Nonius, **1998**.
- [215] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [216] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [217] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, UK, **1974**.
- [218] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, University of Heidelberg, **1994**.
- [219] *Diamond*, Version 3.2, <http://www.crystalimpact.com/diamond/>.
- [220] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B* **2002**, B58, 380–388.
- [221] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, 4, 91–100.
- [222] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [223] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [224] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [225] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [226] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [227] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372–1377.
- [228] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [229] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4285–4291.
- [230] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–290.
- [231] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124.
- [232] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143–152.
- [233] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136–9148.
- [234] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.

- [235] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [236] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [237] A. Klamt, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699–709.



# 7 Anhang

## A Abkürzungsverzeichnis

2-AMP	2-(Aminomethyl)-pyridin
ber.	berechnet
BQ	Benzochinon
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
BPY	Bipyridin
Cat	Catechol
CT	<i>engl.</i> Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
DETC	Diethyldithiocarbamat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	(Dimethylamino)-pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	<i>engl.</i> Electron Spray Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	<i>lat.</i> und andere
exp.	experimentell
FAB	<i>engl.</i> Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocen
gef.	gefunden
GFA	Guanidinofunktionalisierter Aromat
h	<i>lat.</i> Stunde
<i>hs</i>	<i>engl.</i> high-spin
HSAB	<i>engl.</i> Hard Soft Acid Base
IET	Intramolekularer Elektronentransfer
IR	Infrarot
LE	ligand excitation
<i>ls</i>	<i>engl.</i> low-spin

m/z	Masse zu Ladungs Verhältnis
MALDI	Matrix–Assistierte Laser–Desorption–Ionisierung
min	Minuten
NMR	<i>engl.</i> Nuclear Magnetic Resonance
Py	Pyridin
RI	<i>engl.</i> Resolution of Identity
RIET	Redoxinduzierter Elektronentransfer
RT	Raumtemperatur
SCE	<i>engl.</i> Saturated Calomel Electrode
SQ	Semichinon
TAP	2,3,5,6-Tetraaminopyridin
TCE	Tetracyanoethylen
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMG	Tetramethylguanidin
tren	Tris(2-aminoethyl)amin
TTF	Tetrathiafulvalen
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
UV/Vis	Ultravioletter/sichtbarere Bereich

## B Kristallographische Daten

Verbindung	1,4,5-Tris(tetramethylguanidino)naphthalin	ttmgn(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Ansatznummer	az_150	az_133a
CCDC-Nr.	-	1414996
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>41</sub> N <sub>9</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>12</sub> P <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	467.67	953.69
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2(1)/n
<i>a</i> / Å	8.2720(17)	12.794(3)
<i>b</i> / Å	8.9700(18)	8.0020(16)
<i>c</i> / Å	17.975(4)	21.272(4)
α / °	83.25(3)	90
β / °	89.83(3)	96.49(3)
γ / °	86.58(3)	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1322.1(5)	2163.8(8)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.175	1.464
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	0.074	0.316 mm
<i>F</i> <sub>000</sub>	508	988
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.25 x 0.25	0.30 x 0.25 x 0.20
Kristallform	Würfel	Quader
Kristallfarbe	farblos	schwarz
Messbereich θ / °	2.28 bis 30.04	1.93 bis 30.02
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	14151	11460
Unabhängige Reflexe	7711 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0646]	6281 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0431]
Daten / Restraints / Parameter	7711 / 0 / 319	6281 / 0 / 288
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.981	1.021
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0578 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1217	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0581 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.14
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1405 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1513	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1113 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.16
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.267 und -0.280	0.476 und -0.417

Verbindung	[ttmgn(GaCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](GaCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[ttmgn(GaCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](I <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
Ansatznummer	az_73	az_74
CCDC-Nr.	930247	930248
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>12</sub> Ga <sub>4</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>10</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1285.12	2131.08
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	8.4310(17)	9.4540(19)
<i>b</i> / Å	22.991(5)	13.209(3)
<i>c</i> / Å	13.857(3)	13.723(3)
α / °	90	112.84(3)
β / °	103.88(3)	101.46(3)
γ / °	90	102.26(3)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2607.6(9)	1466.2(8)
Formeleinheit pro Zelle	2	1
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.637	2.413
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	2.696	6.399
<i>F</i> <sub>000</sub>	1288	976
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.49 x 0.45 x 0.44	0.50 x 0.48 x 0.45
Kristallform	Würfel	Quader
Kristallfarbe	hellgelb	schwarz
Messbereich θ / °	1.75 bis 32.13	2.32 bis 31.00
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	31993	17346
Unabhängige Reflexe	9110 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0403]	9100 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0351]
Daten / Restraints / Parameter	9110 / 0 / 270	9100 / 0 / 270
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.078	1.150
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0288 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0762	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0356 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0974
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0382 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0874	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0407 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1005
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.423 und -0.777	1.713 und -1.538

Verbindung	[ttmgn(GaCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](I <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>	[ttmgn(Br <sub>2.6</sub> )H <sub>2</sub> ](GaBr <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Ansatznummer	az_75	az_83
CCDC-Nr.	930249	930250
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>16</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>51.40</sub> Br <sub>10.60</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	2892.48	1566.72
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/n	<i>P</i> 2(1)/n
<i>a</i> / Å	12.534(3)	8.5110(17)
<i>b</i> / Å	14.475(3)	14.176(3)
<i>c</i> / Å	18.707(4)	20.558(4)
α / °	90	90
β / °	92.01(3)	93.03(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3391.9(13)	2476.9(9)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	2.832	2.101
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	8.267	9.674
<i>F</i> <sub>000</sub>	2588	1497
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.35 x 0.35	0.40 x 0.20 x 0.15
Kristallform	Quader	Nadeln
Kristallfarbe	schwarz	orangefarben
Messbereich θ / °	2.15 bis 32.00	2.45 bis 30.08
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gemessene Reflexe	42121	50811
Unabhängige Reflexe	11763 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0569]	7244 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0749]
Daten / Restraints / Parameter	11763 / 0 / 297	7244 / 0 / 261
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.020	1.027
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0353 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0809	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0454 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1036
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0574 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0906	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0834 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1172
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	2.380 und -3.459	1.069 und -1.413

Verbindung	[ttmgn(GaCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](TCNQ) <sub>4</sub>	[ttmgn(ZnCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Ansatznummer	az_78 (hi_az2)	az_182 (hi_az9)
CCDC-Nr.	930252	-
Summenformel	C <sub>78</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>28</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>12</sub> Zn <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1678.84	1023.22
Messtemperatur / K	115.01(10)	120(1)
λ / Å	1.5418	1.54184
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	7.81774(17)	10.9066(3)
<i>b</i> / Å	13.4129(3)	13.3505(3)
<i>c</i> / Å	19.1967(4)	16.5970(3)
α / °	93.9223(17)	75.4337(18)
β / °	90.9610(18)	75.8796(19)
γ / °	97.9577(17)	79.486(2)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1988.18(7)	2249.35(10)
Formeleinheit pro Zelle	1	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.402	1.511
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	2.577	6.001
F <sub>000</sub>	862	1056
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.2411 x 0.0710 x 0.0330	0.1960 x 0.0621 x 0.0533
Kristallform	Nadeln	Nadeln
Kristallfarbe	dunkegrün	gelb
Messbereich θ / °	3.919 bis 72.425 °	3.449 bis 70.972
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	44807	64316
Unabhängige Reflexe	7643 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0493]	8593 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0581]
Daten / Restraints / Parameter	7643 / 0 / 513	8593 / 0 / 503
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.215	1.040
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0492 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1124	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0443 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1094
R Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0522 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1137	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0483 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1122
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.817 und -0.552	3.145 und -1.903

Verbindung	[ttmgn(Zn(OAc) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	ttmgn(ZnBr <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Ansatznummer	az223	az_177
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>64</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Br <sub>8</sub> N <sub>12</sub> Zn <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	947.75	1350.86
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2/c	Cmc 2(1)
a / Å	20.729(4)	29.528(6)
b / Å	10.744(2)	19.322(4)
c / Å	20.153(4)	18.864(4)
α / °	90	90
β / °	103.17(3)	90
γ / °	90	90
Zellvolumen V / Å <sup>3</sup>	4370.3(15)	10763(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	8
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.440	1.667
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	1.162	6.863
F <sub>000</sub>	2000	5248
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.40 x 0.25	0.20 x 0.15 x 0.15
Kristallform	Quader	Nadeln
Kristallfarbe	gelb	rot
Messbereich θ / °	2.08 bis 31.05	2.32 bis 27.61
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 30 -15 ≤ k ≤ 15 -29 ≤ l ≤ 29	-38 ≤ h ≤ 38 -25 ≤ k ≤ 25 -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	24518	24137
Unabhängige Reflexe	6977 [R <sub>int</sub> = 0.0420]	12615 [R <sub>int</sub> = 0.0545]
Daten / Restraints / Parameter	6977 / 0 / 281	12615 / 1 / 495
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.068	0.979
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0367 wR <sub>2</sub> = 0.0934	R <sub>1</sub> = 0.0590 wR <sub>2</sub> = 0.1534
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0503 wR <sub>2</sub> = 0.0986	R <sub>1</sub> = 0.0822 wR <sub>2</sub> = 0.1669
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.837 und -0.551	2.389 und -1.585

Verbindung	[ttmgn(CuCl) <sub>2</sub> ]	[ttmgn(CuCN) <sub>2</sub> ]
Ansatznummer	az_pw16 (hi_az13)	az_188a
CCDC-Nr.		-
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>14</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	778.81	759.96
Messtemperatur / K	120(1)	100
λ / Å	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2(1)/n	P 2(1)/n
a / Å	12.18991(10)	12.219(2)
b / Å	10.68332(5)	10.729(2)
c / Å	14.48965(9)	14.439(3)
α / °	90	90
β / °	108.0609(8)	107.95(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen V / Å <sup>3</sup>	1793.99(2)	1800.8(6)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.442	1.402
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	3.147	1.226
F <sub>000</sub>	816	800
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.119 x 0.062 x 0.033	0.80 x 0.50 x 0.45
Kristallform	Plättchen	Quader
Kristallfarbe	gelb	hellgrün
Messbereich θ / °	4.155 bis 70.865	2.58 bis 30.00
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17 -15 ≤ k ≤ 15 -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	85631	10080
Unabhängige Reflexe	3442 [R <sub>int</sub> = 0.0353]	5218 [R <sub>int</sub> = 0.0167]
Daten / Restraints / Parameter	3442 / 0 / 216	5218 / 0 / 225
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.116	1.064
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0289 wR <sub>2</sub> = 0.0766	R <sub>1</sub> = 0.0297 wR <sub>2</sub> = 0.0835
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0300 wR <sub>2</sub> = 0.0773	R <sub>1</sub> = 0.0349 wR <sub>2</sub> = 0.0870
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.420 und -0.445	0.488 und -0.626



Verbindung	[ttmgn(CuI) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ansatznummer	az_117b
CCDC-Nr.	1413939
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>8</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1723.12
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)
<i>a</i> / Å	12.918(3)
<i>b</i> / Å	13.050(3)
<i>c</i> / Å	16.184(3)
α / °	90
β / °	112.66(3)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2517.6(9) Å <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	2.273
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	5.784
<i>F</i> <sub>000</sub>	1596
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.60 x 0.55 x 0.55
Kristallform	Quader
Kristallfarbe	metallisch schwarz
Messbereich θ / °	2.07 bis 30.99
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	29520
Unabhängige Reflexe	15877 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0283]
Daten / Restraints / Parameter	15877 / 1 / 485
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.038
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0246 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0551
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0271 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0561
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.576 und -1.410

Verbindung	2,7-Bis(dimethylamino)- 1,3,6,8-tetraazapyren	$[(C_{23}H_{34}N_9)Cu](I_3)$
Ansatznummer	az_117d (hi_az4)	az_tk15 (hi_az7)
CCDC-Nr.	1413940	1413938
Summenformel	$C_{16}H_{16}N_6$	$C_{23}H_{34}CuI_4N_9$
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	292.35	1007.73
Messtemperatur / K	110(1)	110(1)
$\lambda$ / Å	1.5418	1.5418
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2(1)/c$	$P nma$
$a$ / Å	10.2045(5)	12.27369(16)
$b$ / Å	4.3265(2)	12.65803(14)
$c$ / Å	15.5492(7)	20.9347(3)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	98.654(5)	90
$\gamma$ / °	90	90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	678.68(6)	3252.43(7)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte $\rho_{ber.}$ / $g \cdot cm^3$	1.431	2.058
Absorptionskoeff. $\mu$ / $mm^{-1}$	0.733	30.982
$F_{000}$	308	1904
Kristalldimension / $mm^3$	0.2669 x 0.0694 x 0.0300	0.2386 x 0.1494 x 0.1077
Kristallform	Nadeln	Nadeln
Kristallfarbe	rot	rotbraun
Messbereich $\vartheta$ / °	4.383 bis 70.912	4.081 bis 70.823
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-5 \leq k \leq 5$ $-19 \leq l \leq 19$	$-15 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	13964	84894
Unabhängige Reflexe	1306 [ $R_{int} = 0.0493$ ]	3277 [ $R_{int} = 0.180$ ]
Daten / Restraints / Parameter	1306 / 0 / 102	3277 / 0 / 186
Goodness-of-fit on $F^2$	1.035	1.060
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0881$ $wR_2 = 0.2313$	$R_1 = 0.0659$ $wR_2 = 0.1740$
R Indizes	$R_1 = 0.0936$ $wR_2 = 0.2414$	$R_1 = 0.0684$ $wR_2 = 0.1768$
Max. Restelektronendichte / $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.098 und -0.323	4.856 und -2.181

Verbindung	[Cu(4-DMAP) <sub>4</sub> I] <sub>2</sub> (I <sub>3</sub> )(I) · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[Cu(DETC) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
Ansatznummer	az_tw11a	az_tw23b
CCDC-Nr.	1413942	-
Summenformel	C <sub>57</sub> H <sub>82</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>6</sub> N <sub>16</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>8</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1950.77	720.12
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2(1)/n
<i>a</i> / Å	15.011(3)	9.6410(19)
<i>b</i> / Å	16.568(3)	10.528(2)
<i>c</i> / Å	17.477(4)	15.495(3)
α / °	102.67(3)	90
β / °	113.25(3)	101.60(3)
γ / °	94.99(3)	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3822.7(13)	1540.6(5)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.695	1.552
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	3.093	1.941
F <sub>000</sub>	1892	748
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.20 x 0.10	0.45 x 0.25 x 0.15
Kristallform	Nadeln	Plättchen
Kristallfarbe	schwarz	schwarz
Messbereich θ / °	1.94 bis 30.18	2.30 bis 30.10
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	40029	25930
Unabhängige Reflexe	22466 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0447]	4514 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0488]
Daten / Restraints / Parameter	22466 / 0 / 764	4514 / 0 / 158
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.066	1.035
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0543, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1578	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0320 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0694
R Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0935, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1725	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0462 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0749
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.908 und -1.970	0.479 und -0.560

Verbindung	[ttmgn(Cu(OAc) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	[ttmgn(CuBr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
Ansatznummer	az240	aztw24a
CCDC-Nr.	1413943	1413941
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>76</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>14</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1108.30	1109.66
Messtemperatur / K	120(1)	100
λ / Å	1.54184	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> / Å	12.3650(4)	12.416(3)
<i>b</i> / Å	12.5243(5)	15.494(3)
<i>c</i> / Å	20.2731(6)	12.116(2)
α / °	85.405(3)	90
β / °	78.567(3)	102.09(3)
γ / °	63.473(3)	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2753.2(2)	2279.1(8)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.337	1.617
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	1.476	4.481
<i>F</i> <sub>000</sub>	1172	1116
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.225 x 0.040 x 0.025	0.60 x 0.30 x 0.20
Kristallform	Nadeln	Quader
Kristallfarbe	grün	schwarz
Messbereich θ / °	3.945 bis 70.920	2.13 bis 30.10
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	156958	39633
Unabhängige Reflexe	12848 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.072]	6694 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0602]
Daten / Restraints / Parameter	12848 / 0 / 674	6694 / 0 / 253
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.973	1.091
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0410 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0966	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0390 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1010
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0519 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0992	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0587 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1094
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.503 und -0.666	1.017 und -1.289

Verbindung	[ttmgn(CuCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]CuCl <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[ttmgn(CuCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]CuCl <sub>2</sub> · 1.8 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Ansatznummer	az269	az280
CCDC-Nr.	-	-
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>31.80</sub> H <sub>55.60</sub> Cl <sub>9.60</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1069.08	1137.02
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	C 2/c
<i>a</i> / Å	13.103(3)	22.549(5)
<i>b</i> / Å	14.263(3)	15.920(3)
<i>c</i> / Å	14.570(3)	14.094(3)
α / °	117.03(3)	90
β / °	95.82(3)	99.57(3)
γ / °	105.75(3)	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2252.8(8)	4989(2)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.576	1.514
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	1.917	1.819
<i>F</i> <sub>000</sub>	1094	2322
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.45 x 0.25 x 0.10	0.40 x 0.35 x 0.35
Kristallform	Plättchen	Quader
Kristallfarbe	dunkelrot	dunkelblau
Messbereich θ / °	1.92 bis 30.12	1.83 bis 31.14
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	36906	51906
Unabhängige Reflexe	13188 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0855]	7956 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0507]
Daten / Restraints / Parameter	13188 / 0 / 508	7956 / 0 / 266
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.994	1.065
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0758 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1850	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0400 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1040
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1219 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2121	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0542 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1123
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.089 und -1.392	1.710 und -1.021

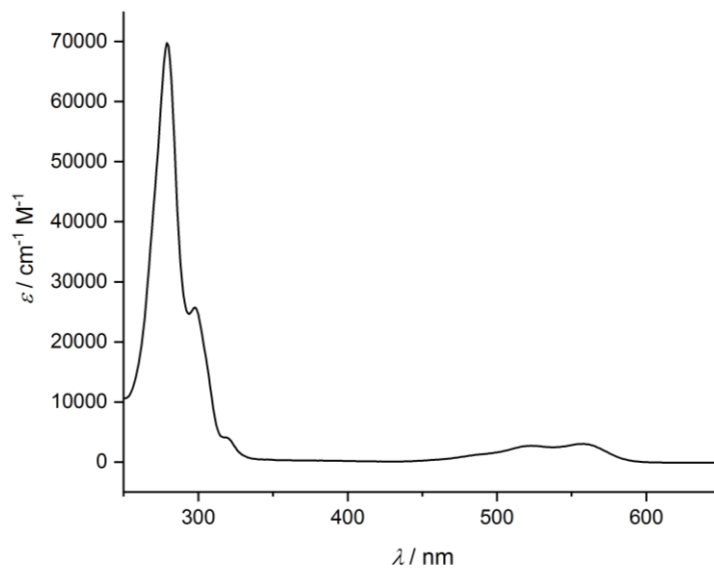
Verbindung	[ttmgb(CuCl) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] (SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[ttmgb(CuCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 CH <sub>3</sub> CN
Ansatznummer	az_316 (hi_az16)	az_324 (hi_az21)
CCDC-Nr.	1563141	-
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>14</sub> Sb <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>16</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1282.36	1137.49
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
λ / Å	0.71073	1.54184
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> bcn	<i>P</i> 1 2(1)/n 1
<i>a</i> / Å	16.08984(16)	10.93404(11)
<i>b</i> / Å	18.88601(13)	17.14625(15)
<i>c</i> / Å	15.90472(14)	14.85609(16)
α / °	90	90
β / °	90	111.0422(12)
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4833.01(7)	2599.46(5)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.762	1.453
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	2.171	3.526
<i>F</i> <sub>000</sub>	2544	1172
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.152 x 0.127 x 0.097	0.109 x 0.090 x 0.044
Kristallform	Quader	Plättchen
Kristallfarbe	schwarz	schwarz
Messbereich θ / °	3.036 bis 32.421	4.100 bis 71.107
Indexbereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	174732	85148
Unabhängige Reflexe	8562 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0497]	5010 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0322]
Daten / Restraints / Parameter	8562 / 154 / 292	5010 / 178 / 345
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.041	1.030
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0454, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1026	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0282 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0738
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0562, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1077	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0294 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0747
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	3.079 und -2.506	0.596 und -0.514

Verbindung	[ttmgb(CuCl) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[Cu(2-AMP) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> · 2-AMP · H <sub>2</sub> O
Ansatznummer	az_329a	az_336 (hi_az20)
CCDC-Nr.	1563140	1563143
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>14</sub> Sb <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>8</sub> O
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1358.46	585.03
Messtemperatur / K	120	120(1)
λ / Å	0.71073	1.54184
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/n	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	12.210(2)	10.6115(4)
<i>b</i> / Å	17.004(3)	11.2052(4)
<i>c</i> / Å	12.728(3)	12.3212(6)
α / °	90	69.734(4)
β / °	93.36(3)	89.956(3)
γ / °	90	82.315(3)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2638.0(9)	1360.36(10)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>3</sup>	1.710	1.428
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	1.994	3.208
F <sub>000</sub>	1352	610
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.35 x 0.20 x 0.20	0.057 x 0.035 x 0.035
Kristallform	Quader	Quader
Kristallfarbe	dunkelgrün	blau
Messbereich θ / °	2.00 bis 30.06	3.829 bis 71.646
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	44138	42653
Unabhängige Reflexe	7716 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0637]	5175 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0502]
Daten / Restraints / Parameter	7716 / 0 / 315	5175 / 51 / 326
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014	1.073
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0396 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0861	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0499 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1292
R Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0759 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1003	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0628 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1375
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.017 und -0.720	1.112 und -0.697

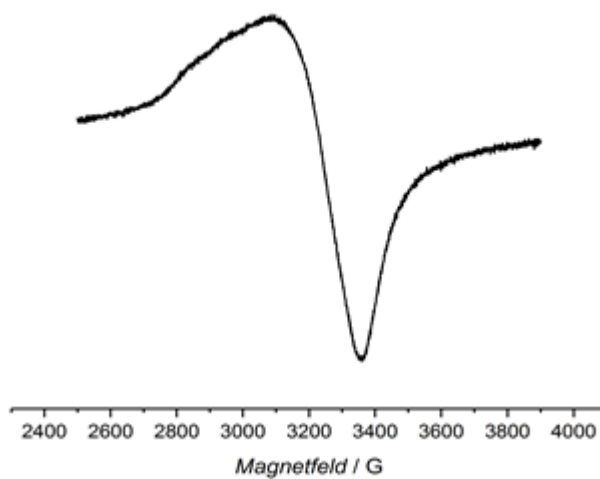
Verbindung	$\{[ttmgb(CuCl)_2](SbF_6)_2\}_n$ · 2n PhCN	$\{[ttmgp(CuCl)_2Cl](SbF_6)_2\}_n$ · 2n CH <sub>3</sub> CN
Ansatznummer	az_327 (hi_az19)	az_jo05 (hi_az15)
CCDC-Nr.	1563142	-
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>14</sub> Sb <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>55</sub> Cl <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>15</sub> Sb <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1406.50	1318.81
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> ccn	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	11.12549(13)	10.61336(9)
<i>b</i> / Å	22.2307(3)	14.07685(12)
<i>c</i> / Å	21.9849(3)	18.39103(12)
$\alpha$ / °	90	88.0067(6)
$\beta$ / °	90	78.8223(6)
$\gamma$ / °	90	68.2588(8)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	5437.48(11)	2501.74(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>3</sup>	1.718 Mg	1.751
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.938	2.152
<i>F</i> <sub>000</sub>	2800	1306
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.150 x 0.076 x 0.044	0.203 x 0.080 x 0.048
Kristallform	Plättchen	Nadeln
Kristallfarbe	schwarz	braun
Messbereich $\vartheta$ / °	2.605 bis 32.436	3.048 bis 30.537
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gemessene Reflexe	176887	141158
Unabhängige Reflexe	9622 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0706]	15281 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0528]
Daten / Restraints / Parameter	9622 / 144 / 334	15281 / 460 / 587
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.044	1.027
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0371 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0798	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0513 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1290
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0558 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0864	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0677 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1392
Max. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	1.009 und -0.696	3.063 und -1.550



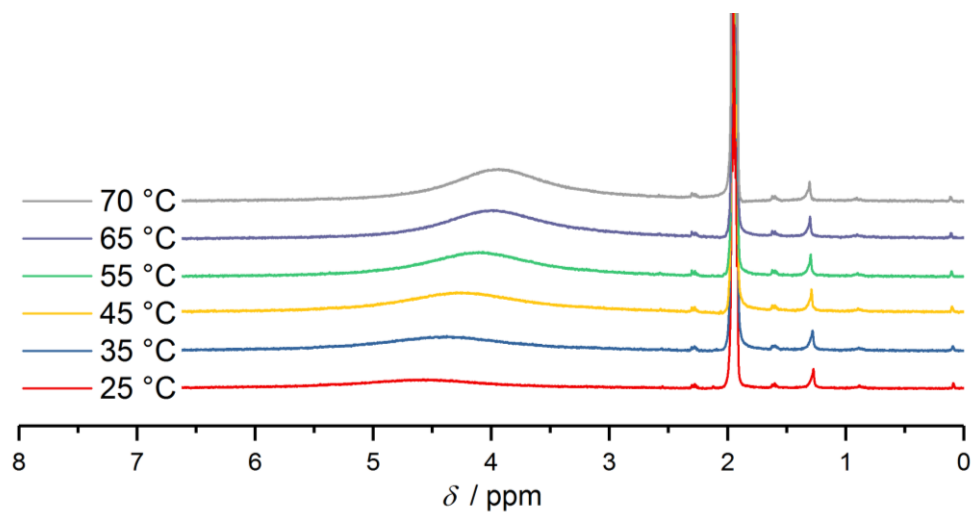
## C Spektren



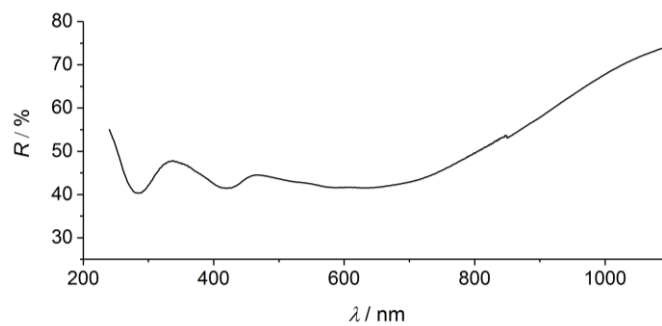
**Abbildung 85:** UV/Vis-Spektrum von 1,7-Bis(dimethylamino)-1,3,6,8-Tetraazapyren in THF.



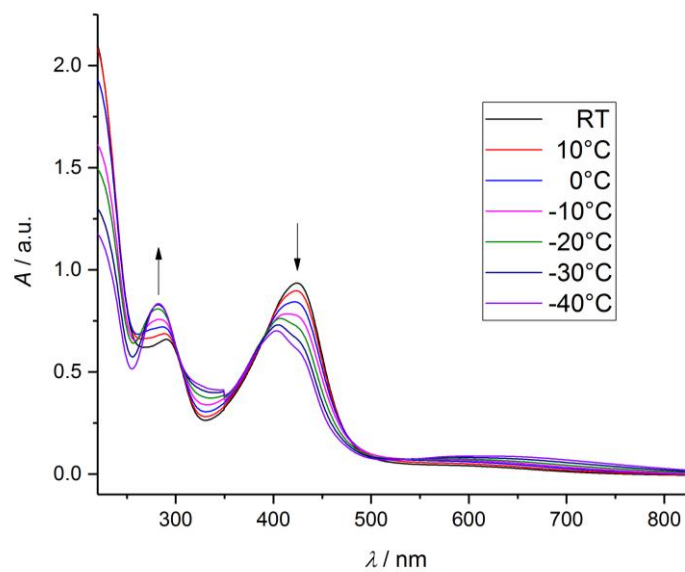
**Abbildung 86:** ESR-Spektrum von  $[\text{ttmgn}(\text{CuCl}_2)_2]$  in gefrorener Acetonitril-Lösung bei 35K.



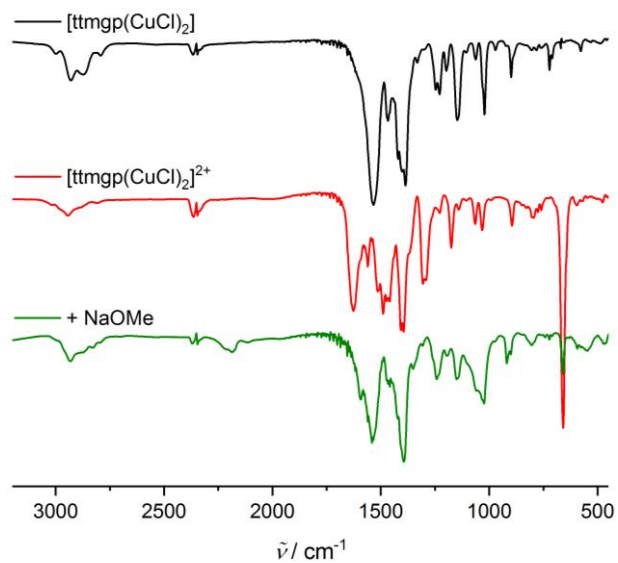
**Abbildung 87:** Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (199.87 MHz) von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$  in Acetonitril- $\text{d}_3$ .



**Abbildung 88:** Festkörper UV/Vis von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$  gemessen in einer  $\text{BaSO}_4$ -Matrix mittels diffuser Reflexion.



**Abbildung 89:** Tieftemperatur UV/Vis-Messung von  $[\text{ttmgb}(\text{CuCl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$  in Acetonitril.



**Abbildung 90:** Gegenüberstellung der IR-Spektren des Neutralkomplexes  $[\text{ttmgp}(\text{CuCl})_2]$ , des Oxidationsprodukts der Umsetzung mit  $\text{NOBF}_4$  und des anschließend durch Methanolzugabe erhaltenen Feststoffs.

# Liste wissenschaftlicher Beiträge

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht beziehungsweise auf nationalen Konferenzen und Tagungen in Form von Vorträgen vorgestellt.

## Publikationen

- „*A rational Approach to Binuclear Copper Complexes with Redox-active Bridging Guanidine Ligands having adjustable relative Energies between two Valence Tautomers*”  
A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Manuskript in Vorbereitung*.
- „*Counter-Ligand Control of the Electronic Structure in Dinuclear Copper-Tetrakisguanidine Complexes*”  
A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 19111-19125.
- „*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, 8578-8590.
- „*Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Reduction by Complexed Guanidiny-Functionalized Aromatic Compounds (GFAs)*”  
H. Herrmann, A. Ziesak, U. Wild, S. Leingang, D. Schrempp, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 351-365.
- „*4,4',5,5'-Tetrakis(guanidinyl)binaphthyls: Synthesis and Properties of Two New Redox-Active Ligands and Oxidative C-C Coupling to Perylene Derivatives*”  
S. Wiesner, A. Ziesak, M. Rein-muth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163-171.

## Vorträge auf Konferenzen und Tagungen

- *„Steuerung der elektronischen Struktur in Kupfer-Komplexen mit redoxaktiven GFA-Liganden“*  
Skilizium-Treffen 2017 in Andermatt, Schweiz
- *„Steuerung der elektronischen Struktur in zweikernigen Cu-GFA-Komplexen“*  
Skilizium-Treffen 2016 in Engelberg, Schweiz
- *„Steuerung der elektronischen Struktur zweikerniger Kupfer-GFA-Komplexe“*  
12. Koordinationschemietreffen 2016 in Kiel
- *„Guanidinofunktionalisierte Aromaten – Koordinationsverbindungen oxidierter GFA mit Kupfer(I)-Salzen“*  
Skilizium-Treffen 2015 in Champéry, Schweiz
- *„Guanidinofunktionalisierte Aromaten – Beeinflussung der Redoxaktivität durch Komplexierung“*  
Skilizium-Treffen 2014 in Flims, Schweiz
- *„Kationische GFA-Komplexe - Verwendung als milde Reduktionsmittel“*  
Skilizium-Treffen 2013 in St. Stephan, Schweiz

# Danksagung

Wer hätte das gedacht, aber auch diese Arbeit findet schließlich ein Ende! Und obwohl mir nun langsam die Worte ausgehen und die Satzbildung etwas schwer fällt, möchte ich mich an dieser Stelle bei all den Menschen bedanken, die mich in den Jahren meiner Doktorarbeit begleitet haben und ohne die diese Zeit nicht annähernd so schön und lehrreich gewesen wäre.

Auf wissenschaftlicher Seite gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel, sowohl für die Aufnahme in den Arbeitskreis, als auch für die interessante und herausfordernde Themenstellung, die Freiheiten bei der Ausführung der Arbeit sowie das entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Peter Comba danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Bei Herrn Prof. Dr. Johannes Beck und Herrn Norbert Wagner möchte ich mich für die Durchführung der Leitfähigkeitsuntersuchungen bedanken.

Ein Dank geht auch an die Mitarbeiter der Massen- und Elementaranalytischen Abteilungen des Instituts für die zahlreichen und zügigen Messungen meiner Proben. Und... ja, wir haben eine ganze Schublade winziger Schlenks! Außerdem danke ich den Mitarbeitern der Werkstätten für die schnelle Lösung so mancher kleiner oder größerer Probleme. Auch danke ich Peter Helm für den ein oder anderen netten Plausch zwischendurch, seinen guten Musikgeschmack und für die Zustellung meiner Post.

Ich danke dem X-Ray-Team Lizzy, Ute, Jana und Anna für die Messungen und Lösungen der vielen Kristallstrukturen. Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. Hubert Wadepohl und Heidrun Haungs, die sich des öfteren meiner Kristalle annehmen mussten, wenn schon fast keine Hoffnung mehr bestand. Für die Messungen der Pulverspektren bedanke ich mich beim neuen Pulverteam Hendrik und Thomas. Flo und besonders David danke ich für die Aufnahme der ESR-Spektren; sowie Christoph und Conrad für die Durchführung und Auswertung der SQUID-Messungen. Für die Unterstützung bei den quantenchemischen Untersuchungen danke ich Olaf und Ben. Simone Leingang, danke ich ganz besonders für den steten Nachschub an Liganden, falls diese mal wieder schneller ausgingen als erwartet.

Bei meinen Forschungspraktikanten Thomas, Tobi, Patrik, Julia und Daniel möchte ich mich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit bedanken

Ein besonderer Dank gilt außerdem allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die tolle Arbeitsatmosphäre, die netten Gespräche, den guten Zusammenhalt und die Hilfsbereitschaft. Abgesehen vom Unialltag danke ich euch für die vielen lustigen Abende bei so manchem guten Essen und dem ein oder anderen Fläschchen Bier.

Bei Karin möchte ich mich zusätzlich bedanken, zum einen für die Regelung der anfallenden organisatorischen Dinge, ganz besonders jedoch für ihre liebenswerte Art, ihr offenes Ohr und die immer wieder aufbauenden Worte.

Vielen Dank an Sven, Ben, Hendrik, David, Conrad und Lutz für das schnelle und kompetente Korrekturlesen dieser Arbeit.

Nicht jeder kann so ein Glück haben, denn was wäre eine Forschungsarbeit ohne das perfekte Labor!?! Daher möchte ich mich bei den besten Laborpartnern bedanken, die man sich wünschen kann: Arne und Hendrik. Danke für das tolle Arbeitsklima, die gute Verständigung, die hilfreichen Anmerkungen und konstruktiven Kritiken. Danke, dass ihr meine ständigen Fragen beantworten konntet und meine Launen sowie meinen Musikgeschmack ertragen habt. Besonders danke ich Hendrik, der es fast bis zum Ende mit mir durchgehalten hat. Danke für die seelische Unterstützung in den letzten Tagen dieser Arbeit. Auch meinem vorübergehenden Laborpartner Conrad danke ich ...ganz besonders für das tägliche Kaffeeangebot... außerdem dafür, dass er in den letzten Wochen so tapfer versucht hat mich immer wieder aufzubauen.

Und es gibt ja auch noch ein Leben abseits der Uni...

So danke ich Lena für die sportliche Ablenkung auf dem Tennisplatz und die „tiefgründigen“ Gespräche in den Fantapausen, obwohl da noch einige Geschmacksrichtungen ausstehen.

Martin und Dennis danke ich für die Beständigkeit meines „Semester“-Essens.

Ich danke meinen Mädels Anna, Simone und Uli, die seit Beginn des Studiums für mich da gewesen sind. Danke für die vielen Bohnanza- und Kickerrunden, Neckarwiesenbesuche oder einfach nur fürs Quatschen. Auch wenn meine Kommunikation in letzter Zeit etwas rar war... Danke für eure Freundschaft!

Außerdem danke ich Sandra, Kathrin und „Kathrins Freund“, ebenfalls für ihre Freundschaft. Für die vielen lustigen Abende, Konzerte und Festivals, fürs Zuhören und vor allem fürs Verstehen und Teilen zahlreicher Sorgen.

Mein allergrößter Dank gilt meinen Eltern, meiner Oma sowie meinem Bruder. Danke, für Eure stete Unterstützung, Euer Vertrauen und Euren Rückhalt. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danke dafür!

Zu guter Letzt danke ich meinem Freund Christian. Auch wenn du meine Probleme nicht immer nachvollziehen konntest, warst du doch in den letzten Wochen und Monaten immer für mich da, hast tapfer meine Launen ertragen und es immer wieder geschafft mich aufzumuntern und aufzubauen.

# Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Steuerung des Oxidationszustands redoxaktiver Guanidinliganden in Metallkomplexen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift (Alexandra Ziesak)